

JULIANA CRISTINA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE ENZIMAS, EXTRAÇÃO E ADIÇÃO DE HEMICELULOSES
COMBINADAS COM ONDAS ULTRASSÔNICAS PARA
DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES DE PAPÉIS RECICLADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

JULIANA CRISTINA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE ENZIMAS, EXTRAÇÃO E ADIÇÃO DE HEMICELULOSES
COMBINADAS COM ONDAS ULTRASSÔNICAS PARA
DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES DE PAPÉIS RECICLADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de janeiro de 2011.

Prof. Adair José Regazzi

Prof. Andréia da Silva Magaton

Prof. Deusanilde de Jesus Silva

Prof. Maria Goreti de Almeida Oliveira

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

(Orientador)

À Deus.
À minha mãe.
Ao meu irmão e familiares.

*“O futuro pertence aqueles que acreditam na
beleza dos seus sonhos”
Eleanor Roosevelt*

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação é o resultado de quase três anos de minha permanência em Viçosa e de meus estudos no Laboratório de Celulose e Papel. E a realização deste trabalho somente foi possível graças à colaboração de várias pessoas as quais quero manifestar os meus mais sinceros agradecimentos:

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, agradeço pelos ensinamentos, confiança, motivação, orientação e disponibilidade manifestadas ao longo destes anos.

Aos professores, colegas e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel (em especial à Carla, Luiz, Jesus e Luciano), que muito contribuíram para meu aperfeiçoamento técnico e para a condução do trabalho.

À Lívia, amiga, que me auxiliou nas análises dos efluentes e que por muitas vezes me fez companhia até tarde no laboratório.

Às professoras Maria Goreti e Liliane Visôto e Mayara (BIOAGRO) pela gentil recepção e ajuda nas análises.

Ao professor Adair Regazzi pelo auxílio nas análises estatísticas.

Às empresas Verdartis e Buckman, pela disponibilidade e prontidão no fornecimento das enzimas empregadas neste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela excelente qualidade de ensino prestado.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro, que muito ajudou na minha permanência em Viçosa.

Finalmente, quero agradecer à minha mãe, familiares e amigos por estarem sempre presentes e acreditarem no meu potencial.

BIOGRAFIA

JULIANA CRISTINA DA SILVA, filha de José Domingos da Silva e Clélia Maria Faria da Silva, nasceu em 19 de agosto de 1983, na cidade de Mariana, estado de Minas Gerais.

Em 1998, concluiu o ensino fundamental na Escola Estadual Dom Helvécio, Mariana.

Realizou o ensino médio no Colégio Providência, em Mariana, onde concluiu em 2001.

Em 2003, ingressou na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, graduando-se em Engenharia Florestal em 2007.

Em 2007, iniciou o Programa de especialização Lato sensu em Tecnologia de Celulose e Papel, mudando, em 2008, para o programa de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em janeiro em 2011.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIACÕES	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1A Reciclagem de papéis	4
2.2Efeitos da reciclagem sobre a qualidade do papel	6
2.3Alternativas para recuperação das propriedades do papel	9
2.4.Refino em moinho PFI - Convencional	10
2.4.1Mecanismo de ação do refino mecânico em moinho PFI	10
2.5 Refino ultrassônico.....	15
2.5.1O ultrassom	15
2.5.2Uso do ultrassom na indústria de celulose e papel	17
2.5.3 Mecanismo de ação do refino ultrassônico	18
2.6 Refino enzimático	20
2.6.1As Enzimas	20
2.6.2O uso de enzimas na indústria de celulose e papel	21
2.6.3Mecanismo de ação enzimática	21
2.6.3.1 Formas de ação das celulasas	25
2.6.3.2 Formas de ação das hemicelulasas	26
2.6.4 Efeito dos ultrassons nas enzimas	27
2.6.5 Combinação do refino mecânico e tratamento enzimático	28
2.7 As hemiceluloses	29
2.7.1 Processo de isolamento e retenção das hemiceluloses	30
2.7.2Efeitos do teor de hemiceluloses na qualidade da polpa e papéis	33
2.8 Impactos no efluente.....	35
3. REFERÊNCIAS	38

CAPÍTULO 1

Efeitos dos tratamentos enzimáticos anteriores e posteriores ao refino na qualidade da polpa de papéis reciclados

42

1. RESUMO	42
2. INTRODUÇÃO	43
3. MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1Preparo da polpa	44
3.2Tratamento enzimático	45
3.3 Otimização do momento do tratamento enzimático em relação ao refino	45
3.4 Análises na polpa	46
3.4.1 Viscosidade	46
3.4.2 Produção de holocelulose	46
3.4.3 Índice de Retenção de Água – WRV (Water Retention Value)	46
3.4.4 Hornificação	47
3.4.5 Extrativos	47

3.4.6	<i>Morfologia</i>	48
3.5	<i>Análises no papel</i>	48
3.5.1	Testes físicos e mecânicos dos papéis	48
3.5.2	<i>Quantificação de micro e macro stickies</i>	49
3.6	<i>Análises estatísticas</i>	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	<i>Análise morfológica</i>	51
4.2	<i>Propriedades físicas e mecânicas da polpa e do papel</i>	52
4.2.1	<i>Resistência à drenagem</i>	53
4.2.2	<i>Resistência ao rasgo</i>	54
4.2.3	<i>Resistência à tração</i>	55
4.2.4	<i>Resistência ao Esmagamento do Anel</i>	56
4.2.5	<i>Resistência à compressão do corrugado</i>	57
4.2.6	<i>Hornificação e capacidade de retenção de água</i>	58
4.2.7	<i>Percentual de finos na polpa</i>	59
4.2.8	<i>Viscosidade</i>	60
4.2.9	<i>Remoção dos componentes formadores de micro e macro stickies</i>	61
4.3	<i>Efeito do momento de tratamento enzimático com relação ao refino em moinho PFI</i>	63
4.3.1	<i>Índice de tração</i>	64
4.3.2	<i>Índice de rasgo</i>	64
4.3.3	<i>Resistência à compressão</i>	65
4.3.4	<i>Volume específico aparente</i>	66
4.3.5	<i>Resistência à drenagem</i>	67
5.	CONCLUSÕES	69
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
	APÊNDICE	72

CAPÍTULO 2

Avaliação dos efeitos do tratamento ultrassônico sobre as fibras secundárias 74

1.	RESUMO	74
2.	INTRODUÇÃO	75
3.	MATERIAL E MÉTODOS	77
3.1	<i>Material</i>	77
3.2	<i>Métodos</i>	77
3.2.1	<i>Refino em moinho PFI</i>	78
3.2.2	<i>Refino ultrassônico</i>	78
3.2.3	<i>Combinação dos refinamentos mecânico e ultrassônico</i>	79
3.2.4	<i>Testes físicos e mecânicos</i>	79
3.2.5	<i>Índice de Retenção de Água</i>	80
3.2.6	<i>Morfologia</i>	81
3.2.7	<i>Consumo de energia</i>	81
3.2.8	<i>Análise estatística</i>	81
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	<i>Morfologia</i>	83
4.2	<i>Propriedades físicas e mecânicas da polpa e do papel</i>	84
4.2.1	<i>Resistência à drenagem</i>	84
4.2.2	<i>Resistência à tração</i>	86
4.2.3	<i>Resistência ao rasgo</i>	87

4.2.4 Resistência à compressão do corrugado	89
4.2.5 Resistência ao esmagamento do anel	90
4.2.6 Volume específico aparente	91
4.2.7 Índice de retenção de água	93
4.3 <i>Consumo de energia</i>	94
5. CONCLUSÕES	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

CAPÍTULO 3

Combinação dos tratamentos enzimáticos, mecânicos e ultrassônicos para desenvolvimento das propriedades das polpas e avaliação dos impactos nos efluentes gerados

1. RESUMO	99
2. INTRODUÇÃO	101
3. MATERIAL E MÉTODOS	102
3.1. Refino em moinho PFI	103
3.2. Refino ultrassônico	103
3.3. Tratamentos enzimáticos	104
3.4. Testes físicos e mecânicos	104
3.5. Análises no filtrado/efluente	105
3.5.1. Caracterização física e química do efluente	105
3.5.2. Análises de atividade enzimática	106
3.5.3. Análises de açúcares não-redutores	106
3.5.4. Análises de atividade lipásica	107
3.6. Análise estatística	107
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
4.1. <i>Propriedades físicas e mecânicas da polpa e do papel</i>	108
4.1.1. Resistência à drenagem	108
4.1.2. Resistência à tração	110
4.1.3. Resistência à compressão do corrugado	112
4.1.4. Resistência ao esmagamento do anel	114
4.1.5. Resistência ao rasgo	115
4.1.6. Resistência à passagem de ar	118
4.1.7. Volume específico aparente	119
4.2. <i>Recirculação do filtrado</i>	122
4.3. <i>Impactos no efluente</i>	125
5. CONCLUSÕES	130
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
APÊNDICE	134

CAPÍTULO 4

Efeitos da extração e da adição de hemiceluloses combinadas com os do refino mecânico e ultrassônico na qualidade de polpas de papéis reciclados

1. RESUMO	135
2. INTRODUÇÃO	137
3. MATERIAL E MÉTODOS	138
3.1. <i>Material</i>	138
3.2. <i>Métodos</i>	138
3.2.1. Refino em moinho PFI	138
3.2.2. Tratamento Ultrassônico	139
3.2.3. Extração e adição de hemiceluloses	140
3.2.4. Testes físicos e mecânicos	140
3.3. <i>Análise estatística</i>	141
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	142
4.1. <i>Efeito da dosagem de hemiceluloses</i>	142
4.1.1. Retenção	142
4.1.2. Eficiência de retenção de hemiceluloses pela polpa	143
4.1.3. Propriedades físicas e mecânicas do papel	144
4.1.3.1. Resistência à tração	144
4.1.3.2. Resistência à compressão do corrugado	146
4.1.3.3. Resistência ao esmagamento do anel	146
4.1.3.4. Resistência ao rasgo	147
4.1.3.5. Volume específico aparente	149
4.2. <i>Influência da refinação em PFI e da ultrassonificação</i>	150
4.2.1. Resistência à drenagem	150
4.2.2. Índice de tração	152
4.2.3. Resistência à compressão do corrugado	154
4.2.4. Resistência ao esmagamento do anel	155
4.2.5. Volume específico aparente	156
5. CONCLUSÕES	159
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
CONCLUSÃO	163

LISTA DE FIGURAS

p.

REVISÃO DE LITERATURA

1.	Taxa de recuperação de papéis recicláveis – Consumo de aparas sobre consumo aparente de papéis	05
2.	Composição do consumo de aparas por tipos em 2008	06
3.	Histerese: curvas de desorção (1) e absorção (2) do tipo sigmóide	08
4.	Moinho PFI	11
5.	Alteração morfológica das fibras no refinador	12
6.	Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose	14
7.	Esquema representando a ultrassonificação laboratorial da polpa	16
8.	Ciclos de compressão e rarefação	16
9.	Fibrilação provocada pela cavitação	19
10.	Modelo chave e fechadura	22
11.	Modelo do encaixe induzido	22
12.	Sítios de ativação das enzimas nas fibras	24
13.	Mecanismo de ação enzimática	26
14.	Monossacarídeos que formam as hemiceluloses	30

CAPÍTULO 1

1.	Fluxograma de ação	44
2.	Resultados para resistência à drenagem (°SR) após os tratamentos enzimáticos	53
3.	Resultados para resistência ao rasgo, expresso pelo índice de rasgo (IR) após os tratamentos enzimáticos	54
4.	Resultados para resistência à tração, expressos pelo índice de tração (IT), após tratamentos enzimáticos	55
5.	Resultados para resistência à compressão, expressa pela resistência ao esmagamento do anel (RCT) após os tratamentos enzimáticos	56
6.	Resultados para resistência à compressão, expressa pela resistência à compressão do corrugado (CMT) após tratamentos enzimáticos	57
7.	Resultados para índice de retenção de água (%) e hornificação (%) após tratamentos enzimáticos	58
8.	Teor de finos (%) após os tratamentos enzimáticos	59
9.	Viscosidade das polpas após tratamento enzimático	60
10.	Atividade lipásica das enzimas, expressa em unidades internacionais (UI)	61
11.	Porcentagem de extrativos solúveis em acetona das polpas após os tratamentos enzimáticos	62

CAPÍTULO 2

1.	Equipamentos usados para refino da polpa	77
2.	Fluxograma dos procedimentos realizados neste estudo	78
3.	Resultados obtidos para a resistência à drenagem em função do consumo de energia (CE)	85
4.	Resultados obtidos para a propriedade resistência à tração em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR)	86
5.	Resultados obtidos para o índice de rasgo em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR)	88
6.	Resultados obtidos para a resistência à compressão do corrugado em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR)	89

7.	Resultados obtidos para resistência ao esmagamento do anel em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR)	90
8.	Resultados obtidos para o volume específico aparente em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR)	91

CAPÍTULO 3

1.	Fluxograma de ação	101
2.	Resistência à drenagem da polpa (°SR). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	107
3.	Índice de tração (IT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.....	109
4.	Resistência à compressão do corrugado (CMT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	112
5.	Resistência ao esmagamento do anel (RCT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	113
6.	Índice de rasgo (IR). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	116
7.	Resistência à passagem de ar (RPA). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	117
8.	Volume específico aparente (VEA). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico	119
9.	Curva padrão de glicose	122
10.	Atividade enzimática apresentada pelas enzimas celulase, misturas 1 e 2 (em carboximetilcelulose) e hemicelulase (em xilana)	123
11.	Efeitos da recirculação dos filtrados sobre as propriedades do papel	123
12.	Sólidos suspensos totais nos efluentes e rendimento da polpa após os tratamentos enzimáticos	127
13.	Resultados de DBO ₅ e DQO para o efluente sem adição do filtrado oriundo dos tratamentos enzimáticos	128

CAPÍTULO 4

1.	Fluxograma de ação	138
2.	Retenção de hemiceluloses em função da dosagem para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	142
3.	Eficiência de retenção em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	143
4.	Índice de tração (IT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	144
5.	Resistência à compressão do corrugado (CMT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	145
6.	Resistência ao esmagamento do anel (RCT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	146

7.	Índice de rasgo (IR) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	147
8.	Volume específico aparente (VEA) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referências não refinadas, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos)	148
9.	Evolução da resistência à drenagem (°SR) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B)	150
10.	Evolução do índice de tração (IT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B)	152
11.	Evolução da resistência á compressão do corrugado (CMT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B)	153
12.	Evolução da resistência ao esmagamento do anel (RCT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B)	154
13.	Evolução do volume específico aparente (VEA) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B)	156

LISTA DE ABREVIÇÕES

°C: grau Celsius
°SR: grau Shopper Riegler
µL: microlitro
µm: micrômetro
µmol: micromol
µs: microsiemens
a.s.: absolutamente seco
Abs.: absorvância
adt: air dry ton
ANOVA: análise de variância
CCE: cold caustic extraction
CE: consumo de energia
CERH: Conselho Estadual de Recursos Hídricos
cm²: centímetro quadrado
cm³: centímetro cúbico
cmt: corrugated médium test (resistência à compressão do corrugado)
CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cont: controle
COPAM: Conselho Estadual de Política Ambiental
COT: carbono orgânico total
DBO: demanda biológica de oxigênio
DNS: dinitrosalicílico
DQO: demanda química de oxigênio
E: energia
Enz: enzima
G.L.: grau de liberdade
g: grama
h: hora
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
Hz: hertz
IR: índice de rasgo
IT: índice de tração

Kg: quilograma
KHz: quilohertz
Kw: quilowatts
KWh: quilowatts X hora
LiP: lignina peroxidase
m: metro
m: metro
m²: metro quadrado
MG: Minas Gerais
mg: miligrama
min: minuto
ml: mililitros
mm: milímetro
mM: milimolar
mm²: milímetro quadrado
MnP: manganês peroxidase
N: Newton
nm: nanômetro
OCC: old corrugated cardboard
P: potência
p: probabilidade
pH: potencial hidrogeniônico
PIB: Produto interno bruto
PS: peso seco
PU: peso úmido
QM: quadrado médio
R²: coeficiente de correlação
RCT: ring crush test (resistência ao esmagamento do anel)
Ref: referência
Rev: revoluções
RPM: rotações por minuto
s: segundo
SQ: soma dos quadrados
t: tempo

TAPPI: Technical Association of Pulp and Paper Industry

t: tonelada

UI: unidades internacionais

UNT: unidades nefoloméricas

VEA: volume específico aparente

w: watts

WRV: water retention value (índice de retenção de água)

RESUMO

SILVA, Juliana Cristina da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2011. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Co-orientador: Adair José Regazzi.

Objetivou-se com este estudo a avaliação da capacidade de recuperação das propriedades dos papéis formados a partir de aparas de papelão ondulado pós-consumo pela combinação de diferentes técnicas. Para tanto, avaliou-se os efeitos da ação de diferentes grupos de enzimas, da extração e adição de hemiceluloses, do refino em moinho PFI e ultrassônico e da combinação destas tecnologias sobre as propriedades dos papéis formados. A verificação das modificações do potencial papelero das polpas e dos papéis formados foi realizada através de análises morfológicas e de propriedades higroscópicas das polpas e através de testes físicos e mecânicos dos papéis formados após serem submetidos às tecnologias anteriormente citadas. Também se avaliou a capacidade de redução dos componentes dos micros e macros *stickies* através dos tratamentos enzimáticos e os efeitos destes tratamentos anterior e posteriormente ao refino em moinho PFI; o potencial das ondas ultrassônicas para recuperação das propriedades de papéis reciclados, sua possível utilização e operação conjunta ao processo de refino mecânico convencional e análise comparativa de consumo de energia entre as duas tecnologias de refino; a ultrassonificação da polpa combinada com a adição de hemiceluloses. Os resultados mostraram que o modo de ação diversificado dos diferentes tipos de enzimas refletiu em diferenças nas características das polpas analisadas e acarretaram ganhos nas propriedades de resistência físicas e mecânicas nas polpas sem a necessidade de combinação com outras técnicas. As enzimas apresentaram capacidade de redução de componentes indesejáveis e causadores de *stickies* que compõe a polpa oriunda das aparas pós-consumo, reduzindo assim o potencial dos *stickies*. O tratamento enzimático posteriormente ao refino mostrou ser mais eficiente na melhoria de recuperação de características de resistência dos papéis, apresentando de modo geral, maiores valores que o tratamento anteriormente ao refino. Os resultados mostraram também que a tecnologia de ultrassonificação foi capaz de desenvolver as propriedades do papel reciclado, apesar das propriedades dos papéis que relacionam diretamente com as ligações interfibras mostrarem ser mais desenvolvidas pelo refino em moinho PFI. O tempo de tratamento, o consumo de energia e a capacidade de

produção mostraram ser os maiores problemas da tecnologia ultrassônica para o caso dos equipamentos utilizados neste estudo. Ainda foram verificados que tanto a combinação do refino em moinho PFI com tratamentos enzimáticos quanto a combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos foram eficientes no desenvolvimento de propriedades de papéis avaliados. Os filtrados/efluentes, gerados a partir dos tratamentos enzimáticos, apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pela legislação para lançamento em corpos d'água, porém quando estes não são misturados aos demais efluentes do processo observou-se que os efluentes subsequentes apresentaram características químicas e físicas dentro dos valores permitidos por lei. A recirculação dos filtrados/efluentes não acarretou em redução das propriedades dos papéis quando comparados com papéis formados sem recirculação. Por fim, foi verificado que a deposição das hemiceluloses ocorreu tanto nas polpas submetidas ao refino PFI, ultrassônicos e sem refino sendo que o tratamento em moinho PFI proporcionou as melhores condições para a retenção das hemiceluloses dosadas. O tratamento ultrassônico seguido da adição de hemiceluloses demonstrou ser eficiente no desenvolvimento das propriedades de resistência mecânica do papel, promovendo o desenvolvimento das propriedades, porém, de forma menos pronunciada que ao observado quando a polpa foi refinada em PFI seguida da adição de hemiceluloses. A polpa com menor teor de hemiceluloses refina muito mais lentamente que a que contém maior teor de hemiceluloses.

ABSTRACT

SILVA, Juliana Cristina da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2010. **Enzymes application, extraction and addition of hemicelluloses combined with ultrasonic wavez to develop recycled paper properties.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisers: Adair José Regazzi.

The objective of this study was to evaluate the capacity recoverability of the properties of the papers formed from scraps of corrugated post-consumption by combining different techniques. Was studied the effects of the action of different enzymes, extraction and addition of hemicelluloses, refining in PFI mill and ultrasonic and combination of these technologies on the paper properties formed. The verification of the modifications of the potential papermaking and pulp was done through morphological analysis and hygroscopic properties of pulps and through physical and mechanical tests of the roles formed after undergoing the aforementioned technologies. Also was evaluated the capacity of reduction of components of micro and macro *stickies* through enzymatic treatments and the effects of these treatments before and after the refining in PFI mill; the potential of ultrasound waves to recover the properties of recycled papers, their possible use and operation in joint with the conventional mechanical refining to process and comparative analysis of energy consumption between the two refining technologies; ultrasonification of the pulp combined with the addition of hemicelluloses. The results showed that the mode of action of diverse types of enzymes reflected in differences in the characteristics of the pulps analyzed and led to gains in strength in the physical and mechanical properties of the pulps without the need for combination with other techniques. The enzymes were able to reduce unwanted components and causing of *stickies* that make up the pulp coming from post-consumer scraps, thus reducing so the potential of *stickies*. The enzymatic treatment after the refining was more effective in improving recovery of strength characteristics of papers, showing generally, higher values than the treatment prior to refining. The results also showed that technology of ultrasonification was able to develop the properties of recycled paper, although paper properties that relate directly to the links interfibers showed be more further developed by refining in PFI. The treatment time, energy consumption and production capacity appeared to be the major problems of ultrasonic technology in case of equipment used in this study. Still been verified that both the

combination of refining in mill PFI with enzymatic treatments as the combination of ultrasonic and enzymatic treatments were effective in the development of papers properties evaluated. The filtered / effluent generated from the enzymatic treatments had values exceeding the limits established by law for release in water bodies, but when they were not mixed with other effluents from the process it was observed that the subsequent effluents had chemical and physical characteristics within the range allowed by law. The recirculation of filtered / effluents did not result in reduction of paper properties when compared with papers formed without recirculation. Finally, it was found that deposition of hemicelluloses occurred in the pulps submitted to refining in mill PFI, ultrasound and without refining being that the treatment in PFI mill provided the best conditions for the retention of the hemicelluloses dosed. The ultrasonic treatment followed by the addition of hemicelluloses showed be efficient in the development of mechanical strength properties of paper, promoting the development of properties, however, less pronounced than that observed when the pulp was refined in mill PFI followed by the addition of hemicelluloses. The pulp with lower content of hemicelluloses refines much more slowly than the containing a higher content of hemicelluloses.

1-INTRODUÇÃO GERAL

A reciclagem de materiais apresenta vantagens para a indústria papelreira como baixo custo para produção, preservação dos recursos florestais e redução da contaminação ambiental representando uma economia de água e energia. Porém, a reciclagem do papel apresenta também algumas limitações técnicas que comprometem a qualidade dos produtos gerados por fibras que cumpriram um ciclo de utilização e sofreram transformações físicas e químicas em sua estrutura. Em geral, estas situações podem prejudicar a colocação no mercado dos produtos gerados a partir de fibras secundárias.

A mitigação dos efeitos negativos decorrentes da reciclagem sobre as fibras e a recuperação de propriedades dos papéis reciclados são de extrema importância para garantir cada vez mais a aceitação pelo mercado dos papéis oriundos de aparas. A adoção, desde os primeiros ciclos do processo, de tecnologias menos impactantes para as fibras permite aumentar a vida útil das mesmas e explorar de forma mais eficiente o grande potencial que as fibras secundárias apresentam.

Com vista neste cenário, este estudo dedicou uma atenção especial à recuperação de propriedades dos papéis formados a partir de fibras secundárias, oriundas de aparas de papelões ondulados pós-consumo. Os papelões ondulados contribuem significativamente com o seguimento de papéis, sendo responsáveis por 65% do total de aparas recuperadas para reciclagem e esta parcela representa 77% do total produzidos para este tipo de papel (BRACELPA, 2009).

Na indústria de reciclagem de papéis, uma das operações mais comuns para recuperar propriedades desses papéis, perdidas com os sucessivos ciclos, é a operação do refino. O refino mecânico 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, além da geração de finos. O refino de fibras secundárias requer um planejamento diferenciado, visto que estas fibras já passaram por operações de refinamento nos ciclos anteriores, o que diminui a intensidade necessária de tratamento e as tornam mais susceptíveis aos efeitos negativos do refino. Em geral, o refino de fibras secundárias é realizado de forma menos intensa do que o aplicado às fibras primárias. Mesmo assim essa operação com refinadores convencionais pode causar danos às

estruturas das fibras. Esses efeitos contribuem para a redução da integridade estrutural das fibras, podendo impactar negativamente a qualidade dos novos papéis formados.

Uma alternativa ao refino mecânico convencional é o refino ultrassônico, que pode ser utilizado em operação conjunta ou vir a substituir o refino mecânico das aparas, pois promovem de forma similar as modificações estruturais das fibras objetivadas pelo processo convencional, entretanto, sem danos exagerados à sua integridade estrutural. Essa substituição pode ser interessante pois permite alterar as propriedades do papel de forma mais seletiva, minimizando, ou até mesmo eliminando, alguns efeitos negativos observados quando comparado ao refino mecânico convencional. Dessa forma, a ativação de segmentos de fibras secundárias através da ultrassonificação pode resultar em melhores condições operacionais e qualidade do produto final. A tecnologia de ultrassom pode ser aplicada em diversos pontos do processo, como em tanques de estocagem ou em tubulações, etc. o que diminui o espaço físico necessário para esse tipo de tratamento das fibras.

O emprego de algumas substâncias pode facilitar a operação de refino, resultando numa necessidade menor de exposição da polpa a esta operação, assim, preservando melhor as fibras e reduzindo a energia requerida nesta operação. Exemplos dessas substâncias e que foram adotadas neste estudo são as enzimas e as hemiceluloses.

Enzimas são substâncias catalisadoras, de natureza protéica, e que não são consumidas durante as reações em que participam. O motivo para a aplicação de enzimas em alguns processos são as suas vantajosas características que incluem alta seletividade, eficiência e a necessidade de moderadas condições de reação. A característica das enzimas atuarem eficientemente sob condições operacionais moderadas é vantajosa para as indústrias por reduzir o capital de investimento e o consumo de energia (WONG e MANSFIELD, 1999).

Outra tecnologia adotada na tentativa da recuperação de qualidade dos papéis reciclados é a adição de hemiceluloses, já que se é vastamente conhecido que esses carboidratos influenciam significativamente nas propriedades do papel. Quando presentes na estrutura interna da parede celular auxiliam na hidratação das fibras facilitando o colapsamento. Quando presentes na superfície das fibras têm um importante papel de formação de ligações interfibras. As hemiceluloses diminuem a intensidade de refino necessária para se obter determinado valor de propriedade de resistência. A extração de hemiceluloses da própria polpa é o grande diferencial deste

trabalho e na prática, além de representar mais uma fonte de utilização de papéis reciclados pós-consumo, não demanda das fábricas a aquisição destes carboidratos de outras fontes fornecedoras.

Uma característica importante da polpa inicial utilizada neste estudo é a presença de lignina, pois esta desempenha um papel importante na acessibilidade de outros compostos aos demais componentes da fibra celulósica. Por isso a combinação dos refinamentos em moinho PFI e/ou ultrassônicos com tratamentos enzimáticos e adição de hemiceluloses tende a proporcionar melhores resultados dos efeitos das ações das enzimas e hemiceluloses, já que as operações de refino provocam aumento da porosidade das fibras e conseqüentemente maior acessibilidade às mesmas.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar técnicas alternativas para recuperação e desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados oriundos de aparas pós-consumo. O objetivo foi alcançado pelas seguintes estratégias: 1) aplicação de enzimas; 2) tratamento ultrassônico da polpa e refino convencional em moinho PFI; 3) adição de hemiceluloses nas polpas; 4) combinação das tecnologias anteriormente citadas.

A presente dissertação foi dividida em quatro capítulos, sendo que os capítulos iniciais (Capítulo 1 e 2) foram assim apresentados com o objetivo de preparar o leitor para a forma de ação e efeitos isolados da tecnologia enzimática e ultrassônica sobre a qualidade da polpa e do papel, facilitando assim a compreensão dos efeitos da combinação destas tecnologias (Capítulo 3). Assim, no Capítulo 1 foram discutidos os efeitos dos tratamentos enzimáticos sobre a polpa e avaliação do melhor momento de tratamento com relação ao refino (anterior e posterior); no Capítulo 2 foram discutidos os efeitos do tratamento ultrassônico sobre as fibras; no Capítulo 3 foram discutidas a combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos para modificação das propriedades das polpas e papel e a avaliação dos impactos nos efluentes gerados; e no Capítulo 4 foram discutidos os efeitos da adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados.

2-REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A RECICLAGEM DE PAPÉIS

A participação das indústrias de base florestal na economia brasileira vem aumentando ao longo dos anos, passando de US\$ 20 bilhões para US\$ 44,6 bilhões no período de 2003 a 2007, representando um crescimento de 123%. Em 2007 a contribuição para o PIB foi de 44,6 bilhões, representando uma participação significativa de 3,4% do PIB nacional. E entre os segmentos mais significativos com esta base se encontram as indústrias de celulose e papel (BRACELPA, 2010).

Em 2009, o Brasil ocupou o quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose, com 13,3 milhões de toneladas produzidas, e passou do 11º para 9º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo, com a marca de 9,4 milhões de toneladas (BRACELPA, 2010).

Neste cenário, a reciclagem de materiais tem sido um dos focos de desejo da indústria papelreira, pois além de ser um processo de custo competitivo para produção de papel, preserva os recursos florestais, reduz a contaminação ambiental, além ser uma fonte de geração de empregos.

A reciclagem é um processo industrial que converte o lixo descartado (matéria-prima secundária) em produto semelhante ao inicial ou outro (www.ambientebrasil.com.br, 2009). A reciclagem do papel é um procedimento que permite recuperar as fibras celulósicas de aparas pós-consumo e incorporá-las na fabricação de novo papel. Não é um processo isento da produção de resíduos, mas a produção de papel a partir de fibras primárias também não o é, e assim sempre se minimizam os problemas relacionados com a produção de matéria prima e com a deposição do papel velho (www.consciencia.net, 2009).

No Brasil, a disponibilidade de aparas de papel é atrativa do ponto de vista industrial e, mesmo assim, as indústrias precisam importar para abastecer o mercado interno. Com a escassez de celulose e o conseqüente aumento dos preços de reciclados, as indústrias recorrem à importação de aparas em busca de melhores preços. No entanto, quando há maior oferta de celulose no mercado, a demanda por aparas diminui, abalando fortemente a estrutura de coleta, que só volta a normalizar vagarosamente (WIKIPEDIA, 2009).

Há duas grandes fontes de matéria-prima para as indústrias de reciclagem: as aparas pré-consumo (recolhidas pelas próprias fábricas antes que o material passe ao mercado consumidor) e as aparas pós-consumo (geralmente recolhidas por catadores de ruas).

O Brasil recicla papéis há algum tempo e vem atingindo um grande desenvolvimento no setor, tendo em vista as oportunidades do mercado interno e as possibilidades cada vez maiores de expandir seus negócios em nível internacional (SILVA e OLIVEIRA, 2000). A taxa de recuperação de papéis para reciclagem, representada na Figura 1, foi de 46%, em 2009, no país.

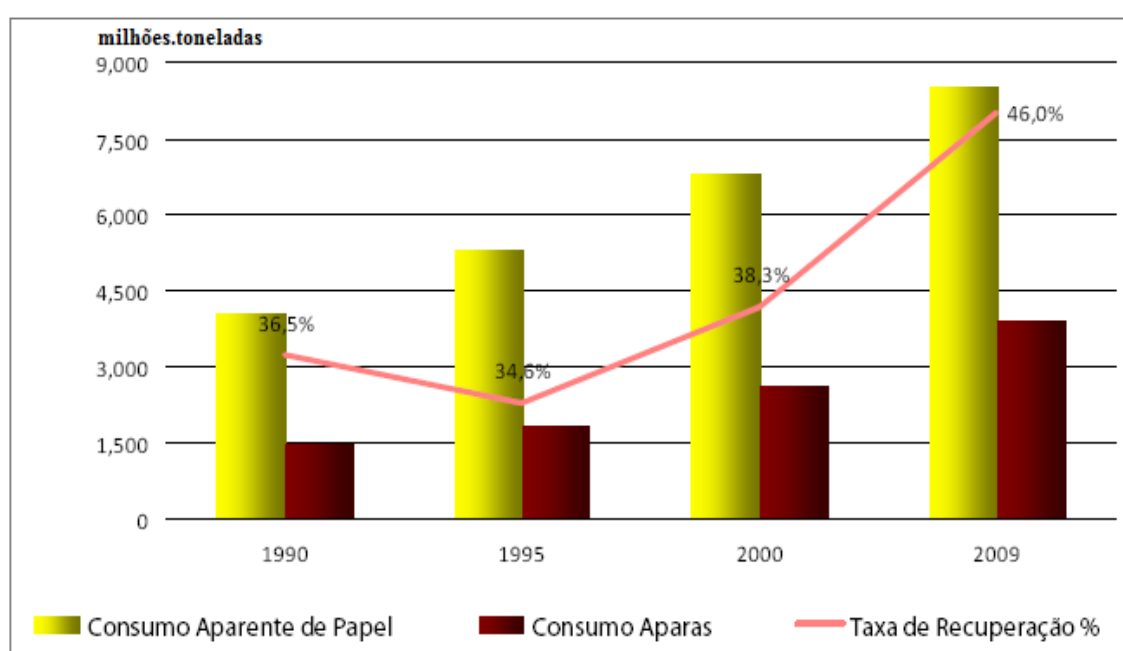


Figura 1. Taxa de recuperação de papéis recicláveis – Consumo de aparas sobre consumo aparente de papéis. Fonte: Bracelpa (2010).

Os papéis do tipo ondulados, também chamados de corrugados e papelões, se destacam por compor mais de 50% dos papéis produzidos no país (BRACELPA, 2010).

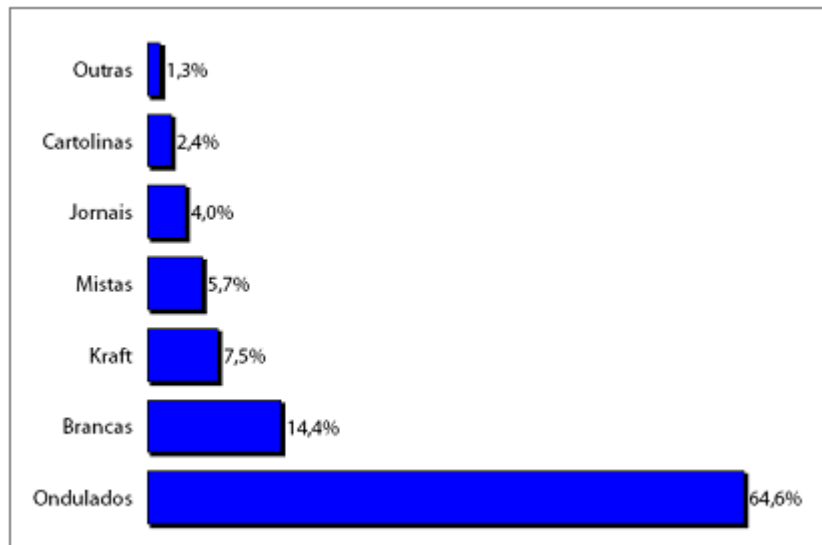


Figura 2. Composição do consumo de aparas por tipos em 2008. Fonte: Bracelpa (2010)

Porém, a reciclagem de papéis apresenta algumas limitações técnicas que comprometem a qualidade dos produtos gerados por fibras que cumpriram um ciclo de utilização e sofreram transformações físicas e químicas em sua estrutura. Em geral, estas situações podem prejudicar a colocação no mercado dos produtos gerados a partir de aparas recicladas. Estes fatos estão relacionados à perda da qualidade e propriedades finais do papel reciclado em relação ao produto original. Em decorrência destas perdas, geram-se limitações de qualidade das fibras celulósicas nos processos sucessivos de reciclagem. Para contornar esses problemas a indústria papelreira dispõe de vários artifícios técnicos que contribuem para complementar a demanda do potencial de ligações interfibrilares perdidas com o processo de reciclagem (SILVA e OLIVEIRA, 2000).

2.2. EFEITOS DA RECICLAGEM SOBRE A QUALIDADE DO PAPEL

As características iniciais das fibras exercem importantes funções na qualidade do papel. No entanto, durante o processo de fabricação do papel, inúmeras mudanças ocorrem até o final do produto acabado. Uma inter-relação entre as características físicas e químicas das fibras gera informações a respeito de várias mudanças que ocorrem no processo de reciclagem. As mudanças nas características das fibras tendem a ser irreversíveis e reduzem o potencial papelreiro das fibras secundárias, a menos que utilizem artifícios para que a formação de um papel melhor se restabeleça.

Os efeitos da reciclagem em papéis têm sido alvo de estudo de várias pesquisas. Ellis e Sedlachek (1994) relatam que as fibras, quando retornam ao processo de fabricação do papel, ou seja, quando são recicladas, estão sujeitas a várias operações unitárias que modificam suas propriedades, diminuindo a qualidade do produto final. Observa-se que as operações de polpação, branqueamento, destintamento e drenagem impactam as propriedades das fibras, causam mudanças nas dimensões, na morfologia e na distribuição das fibras durante a formação do papel. Howard (1991) destacou as operações do refino inicial, a prensagem úmida, a secagem e a calandragem do papel como as operações que causam maiores modificações na morfologia das fibras e que comprometem a viabilidade de reuso das fibras no processo de reciclagem. Bobalek e Chaturvedi (1989) atribuíram essas mudanças totalmente aos efeitos da secagem, enquanto Howarth et al. (1983) e Oliveira e Sabioni (1998) afirmaram que essas ocorrências predominantemente foram intensificadas na fase de secagem do papel, quando a razão fibra/água atinge valor próximo a 1. Existe um ponto crítico, durante a secagem do papel, em que ocorre aumento da plasticidade nas interfaces da parede da fibra. Esse ponto crítico é decorrente das tensões internas que causam a delaminação das camadas da parede, provocadas pela temperatura e também pela descontinuidade física nas paredes celulares. Esse aumento da plasticidade da fibra significa perda em elasticidade (OLIVEIRA e SABIONI, 1998).

Das etapas de todo processo, a secagem, em especial, contribui em grande parte para estas modificações. É consenso que o efeito da secagem age na perda da capacidade de inchamento das fibras, na flexibilidade e na plasticidade, tornando-se irreversíveis de acordo com a drasticidade e intensidade desta etapa do processo.

A secagem influencia profundamente a morfologia das fibras, por causa do colapso irreversível, que conduz a defeitos na sua estrutura e, conseqüentemente, gera potenciais porções cristalinas ao longo do polímero de celulose. Clark, citado por Mousa e Paszner (1994), em revisão de literatura a respeito dos motivos da perda da força de ligações das fibras secundárias, relatou que, no processo de secagem, superfícies de celulose e hemicelulose antes separadas, ou até mesmo suavemente ligadas, podem se ligar irreversivelmente através de fortes ligações de hidrogênio. Estas porções se orientam de tal maneira que formam regiões cristalinas, reduzindo a capacidade de intumescência da fibra. Tal fato causa reduções de ligações entre elas, o que normalmente torna o papel reciclado menos resistente.

Uma maior parte cristalina nas fibras restringe a flexibilidade, e quanto maior a superfície de enrijecimento menor será a superfície capaz de entrelaçamento entre fibras. Sabe-se que um bom entrelaçamento é fundamental para uma boa estruturação do papel. Durante a fabricação do papel, as eliminações da água dos espaços interfibrilares permitem à fibra estabelecer ligações inter e intrafibrilares por meio de ligações hidrogênio. Esse efeito provoca uma diminuição dos poros da parede fibrilar. O colapso das macromoléculas de polissacarídeos associados à grande formação de ligações hidrogênio intramolecular e direcionamento causado pela tensão da folha aumenta a cristalinidade da fibra (MINOR et al., 1993; HOWARD, 1991; BUGAJER, 1976; CULLINAN 1993, LUMIAINEM et al., 1992; CLARK, 1985; OLIVEIRA e SABIONI, 1998). Esse fenômeno é denominado “*hornification*”, resultando o efeito de histerese (Figura 3) que causa a perda em flexibilidade, permeabilidade e capacidade higroscópica da fibra. Esse fenômeno pode ser irreversível e a flexibilidade da fibra não é recuperada pela simples permanência na água.

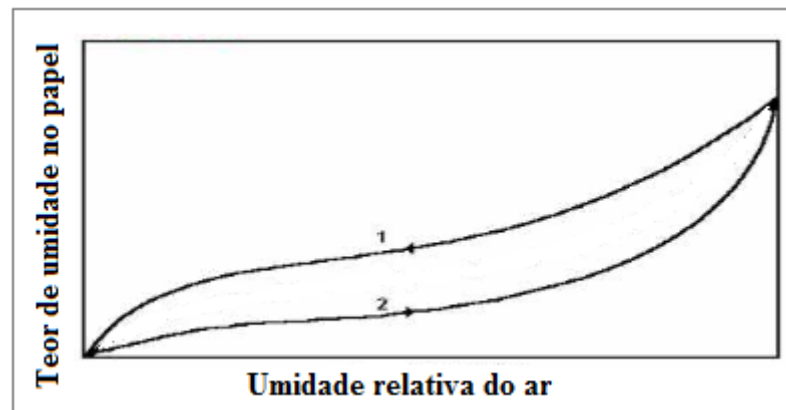


Figura 3. Histerese: curvas de desorção (1) e absorção (2) do tipo sigmóide. Fonte: Klock et al (2005)

A reciclagem reduz nas fibras a capacidade de intumescência e de estabelecer ligações (BHAT e HEITMANN, 1991; MINOR et al., 1993; MINOR et al., 1994; VAN WYK e GERISCHER, 1982). Segundo Szwaresztajn e Prsybysz, citados por Howard (1991), o efeito de “*hornification*” ocorre também com os finos e suas propriedades não são recuperadas com o refino. Esses finos passam a se comportar como uma carga, sem contribuir para as propriedades de resistência dos papéis reciclados. O fenômeno de “*hornification*” também é observado em fibras com alto teor de hemicelulose durante a etapa de secagem do papel (JAPPE, 1958).

De acordo com Back, citado por Howard (1991), os fatores que levam ao processo de “*hornification*” das fibras são: a queda de grau de polimerização das

cadeias celulósicas através da cisão hidrolítica das ligações covalentes que unem um monômero ao outro; a inativação da superfície da celulose pela deposição de estruturas olefínicas, como ácidos graxos migrados, do interior para a superfície da parede celular ou adicionadas durante a colagem; e as ligação entre moléculas vizinhas de polissacarídeos.

Além do aparecimento de regiões cristalinas na fibra, Thode et al (1955), citados por Mousa e Paszner (1994), atribuem a perda na capacidade de inchamento ao fechamento e à perda dos poros na parede das fibras de celulose após a secagem.

Para Cardwell e Alexander (1977), Van Wyk e Gerischer (1982) e Oliveira e Sabioni (1998), nos primeiros ciclos de reciclagem do papel observam-se as maiores perdas em suas propriedades, tendendo a se estabilizar no quarto ciclo. No entanto, as fibras recicladas, mesmo nessas circunstâncias, oferecem ainda grande potencial para recuperação de suas propriedades.

As principais modificações das características das fibras secundárias em relação às primárias são: queda no *freeness*; redução do comprimento médio da fibra; redução das propriedades de resistência do papel; aumento da opacidade dos papéis; menor capacidade de estabelecer ligações; menor capacidade de hidratação das fibras; menor flexibilidade das fibras; menor capacidade de reter água; presença de delaminação interna nas fibras; e redução de fibrilação (SPANGERBERG 1993). Conforme Cullinan (1993), outro fator que prejudica o potencial de ligação das fibras é a perda de hemicelulose da superfície das fibras durante o repolpeamento.

Embora ocorram desestruturações na fibra com o processo de reciclagem, é possível contornar o problema com o uso de técnicas alternativas que minimizam a perda de propriedades da fibra secundária e recuperaram características importantes como as técnicas de adição de fibras primárias, aplicação de aditivos diversos e a operação de refino.

2.3. ALTERNATIVAS PARA RECUPERAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO PAPEL

A capacidade de ligação entre fibras secundárias é inferior quando comparadas às fibras primárias e, normalmente, é compensada nos processos industriais, com intervenção química e física. O efeito prejudicial da reciclagem, até certo ponto, pode ser superado pelo efeito do refino, o qual, se mal aplicado, sua ação pode passar a ter um efeito prejudicial (OLIVEIRA e SABIONI, 1998). A tecnologia do refino é limitada

e traz consequências indesejáveis para algumas categorias de papel. Sua ação mecânica pode acarretar em modificações irreversíveis na fibra e essas intervenções são muito agressivas. Este recurso técnico apresenta vantagens quando se pensa em produção exclusiva com fibras virgens, porém, ao se pensar em reciclagem, é necessário preservar ao máximo a estrutura física da fibra, através de métodos menos danosos, para garantir a viabilidade das fibras por maiores números de ciclos.

2.4. *REFINO EM MOINHO PFI - CONVENCIONAL*

As fibras, em geral, devem ser submetidas a um tratamento que as modifique, permitindo uma melhor ligação entre elas durante a formação da folha de papel e conferindo propriedades mínimas necessárias às exigências de qualidade comercial de cada tipo de papel (MANFREDI, 1998).

O refino mecânico das fibras, uma operação vital para quase toda indústria papelreira, o qual consiste em tratar as fibras mecanicamente de forma que as mesmas adquiram algumas características que melhorem seu potencial no processo de formação do papel. Busnardo (1990) cita que o refino, em sua conceituação mais ampla, é o tratamento mecânico efetuado sobre fibras em suspensão, objetivando efetuar modificações estruturais, às quais são produzidas através de impactos sobre as fibras. A etapa de refino pode ser classificada como uma das mais importantes da fabricação do papel, e é caracterizada por um elevado consumo de energia.

2.4.1. *Mecanismo de ação do refino mecânico em moinho PFI*

O refinador PFI compreende de, basicamente, um rotor, um estator de refinação com tampa e um dispositivo para exercer uma pressão durante a refinação. O rotor e o estator giram sobre um eixo principal (ABTCP, 1996).

O rotor tem 33 barras, cada uma com um comprimento de 50 mm e largura de 5 mm. As barras são dispostas radialmente, paralelas ao eixo do rotor. O diâmetro do rotor é de 200 mm, medido através das barras, e a profundidade das cavidades entre as barras é de 30 mm. O rotor é movido por um motor de, aproximadamente, 1Kw, e a frequência rotacional é de $(24,3 \pm 0,5) s^{-1}$ quando nenhuma pressão é aplicada. O número de revoluções do rotor é indicado pelo contador (Figura 4. A) (ABTCP, 1996).

O estator de refinação, com um diâmetro interno de 250 mm é movido por um motor de 400 w. A velocidade do estator deve ser ajustada para que a diferença na

velocidade periférica de $(6,0 \pm 0,2)$ m/s entre os elementos de refinação seja obtida, com carga zero e uma frequência rotacional do rotor de $(24,3 \pm 0,5)$ s⁻¹ (Figura 4. A) (ABTCP, 1996).

A pressão de refinação é obtida por uma carga, aplicada por uma alavanca, que pressiona o rotor contra a parede do estator. O refinador possui um parafuso, o qual é usado para regular a distância entre o rotor e o estator quando se afia e condiciona o moinho. Os elementos de refinação são fabricados em aço inoxidável (ABTCP, 1996).

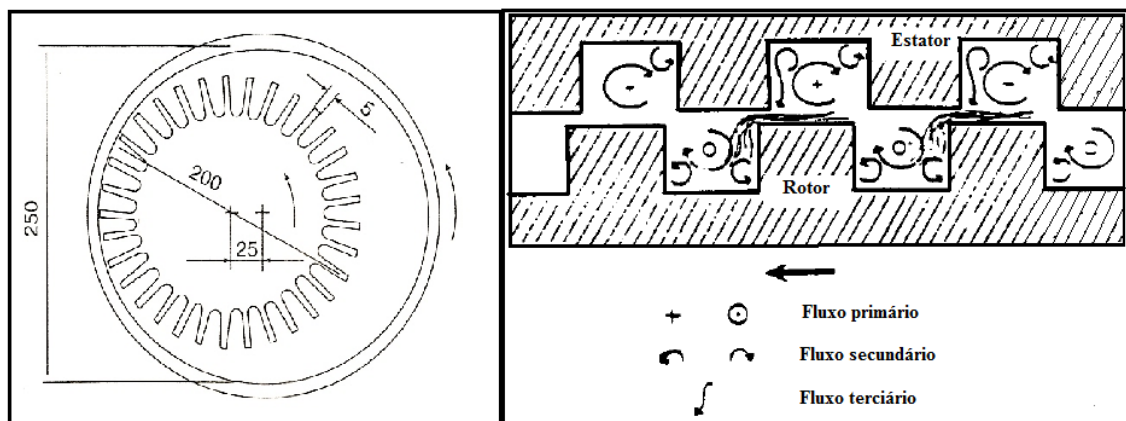


Figura 4. Moinho PFI. A) Dimensões dos discos de refinação (mm) B) Fluxos no interior dos canais. Fonte: ABTCP (1994 e 1996).

Na operação de refino, a polpa em suspensão, com consistência especificada, passa entre duas superfícies sobre as quais existem umas “lâminas ou facas”. Uma superfície fixa (estator), enquanto a outra se desloca com movimento perpendicular ao eixo das facas (rotor), de maneira que as fibras situadas entre ambas sofrem corte, esmagamento e fricção entre si e contra as guarnições do equipamento (ABTCP, 1994). Porém, ambos giram na mesma direção, mas com velocidades periféricas diferentes (Figura 4. B) (ABTCP, 1996).

Durante o refino, são desenvolvidas as propriedades que irão contribuir para caracterizar a qualidade final do papel, podendo direcioná-lo para aplicações específicas. Isso é possível devido às ações do refino que promovem fibrilamento externo, quebra de ligações internas e corte das fibras, além da produção de finos (Figura 5).

No início da refinação, para baixos valores da energia aplicada, completa-se a remoção da parede primária das fibras, caso tal não tenha ocorrido no cozimento, elimina-se parcialmente a camada S1 da parede secundária (a qual é, entretanto,

totalmente removida nos estágios mais avançados da operação) e as fibrilas das camadas S1 e S2 aparecem à superfície das fibras, fato designado por fibrilação externa. Como consequência, a parede da fibra torna-se mais porosa, o que permite o seu intumescimento. Por sua vez, com esta entrada de água, a continuidade da ação mecânica de fricção provoca a ruptura das ligações intermoleculares nas lamelas das camadas S2 e S3, com o aumento das zonas amorfas, a desorganização da estrutura microfibrilar e a separação das lamelas (delaminação) fibrilação interna. Estabelecem-se então ligações das hemiceluloses e das zonas amorfas da celulose com as moléculas de água (“água ligada”), embora haja também moléculas de água simplesmente adsorvidas à superfície das fibras, nos poros e no lúmen (“água livre”) (SANTOS, 2005).

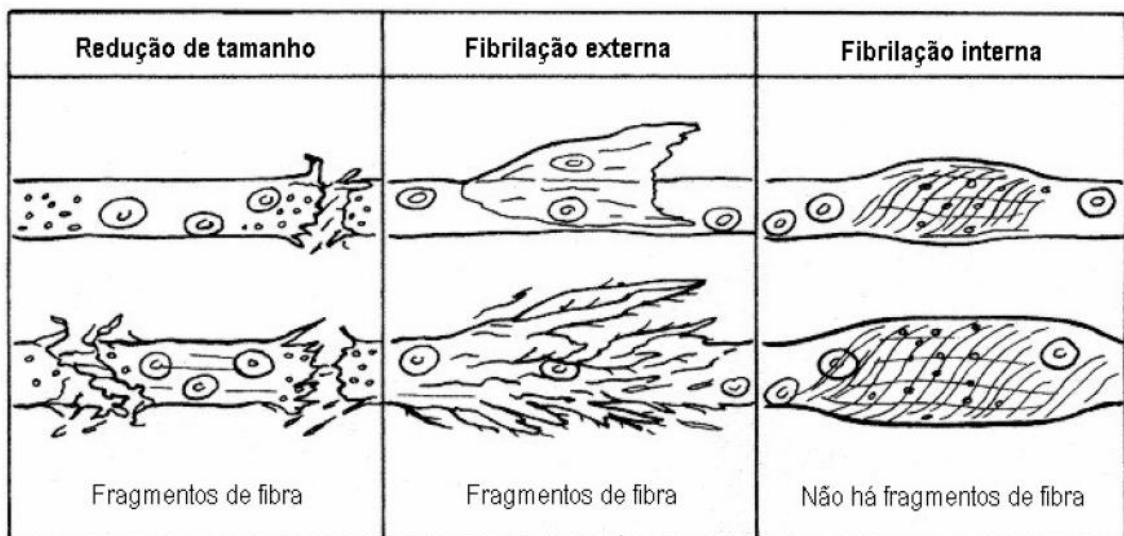


Figura 5. Alteração morfológica das fibras no refinador.

Fonte: CLARK (1985).

As fibrilações, externa e interna, são acompanhadas por um terceiro efeito, o do corte das fibras. Enquanto para a fibrilação interna é determinante a entrada de água nas fibras, para a fibrilação externa e para o corte é a ação mecânica exercida sobre estas que condiciona a sua extensão (em função da consistência à qual se realiza a operação). Além disso, o intumescimento ocorre apenas no início da refinação e não aumenta com a progressão desta, pelo que, a partir de certa altura, a energia é então principalmente consumida na fibrilação externa e no corte (SANTOS, 2005).

Ainda, segundo Santos (2005), dos três efeitos primários da refinação, a fibrilação externa é frequentemente considerado o efeito mais importante do ponto de vista da influência no desenvolvimento da aptidão papelreira das fibras, embora outros autores considerem ser a fibrilação interna, por ter um papel mais importante no

aumento da flexibilidade das fibras. Seja como for, quanto maior a extensão tanto da fibrilação interna quanto da externa mais benéfica é a ação da refinação, desde que a resistência das fibras não seja excessivamente afetada ao ponto de o seu efeito se sobrepor ao do incremento da ligação entre elas no desenvolvimento das resistências mecânicas; já o corte das fibras, tendo em conta a influência do comprimento nas propriedades papeleiras, é prejudicial para estas resistências, não obstante ter um efeito positivo na consolidação da folha e na sua uniformidade, parcialmente no caso particular de fibra longa.

Os efeitos secundários da operação de refino são muitos, e dentre eles podem-se citar: aumento da colapsabilidade da fibra, aumento da área disponível de ligação fibra – fibra, aumento da conformabilidade da fibra, aumento da flexibilidade, aumento da intensidade das ligações, aumento da capacidade de intumescimento das fibras.

A intensidade das ações do refino pode ser manipulada através de alterações nas condições operacionais (consistência, velocidade de disco, etc.) ou pelo tipo de equipamento empregado. Dessa forma, a operação de refino permite produzir a partir de uma mesma celulose papéis com propriedades distintas. As alterações operacionais do refino permitem modificar a intensidade de cada uma das consequências desta operação que permite a sobreposição do efeito da cristalinidade e do fechamento dos poros.

Segundo Milanez et al. (1982), o fenômeno de maior absorção de água pela polpa refinada é mais facilmente explicado pelo fato do refino ‘abrir’ uma grande parte da estrutura interna das fibras, as quais avidamente absorvem moléculas de água, devido à hidroflicidade da celulose e das hemiceluloses (Figura 6).

O aumento da resistência do papel se dá, na maior parte, pelo aumento das superfícies de contato das fibras quando refinadas. As fibras se achatam, desfibrilam e se rompem, aumentando os seus pontos de contato e as áreas superficiais, o que favorece a ligação por coesão.

Dentre estes constituintes da fibra, destacam-se as hemiceluloses como importantes causadoras de efeitos superficiais de ligações interfibras, além de providenciarem um auxílio nos processos de inchamento das fibras e de refino da polpa.

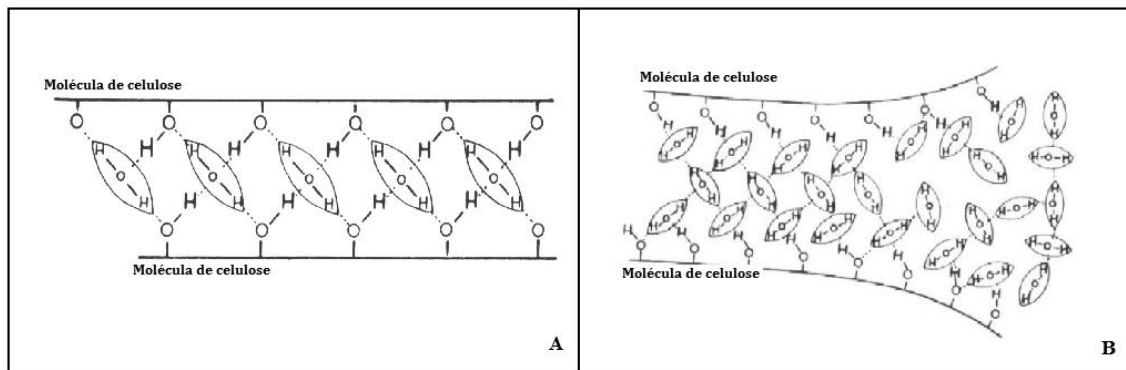


Figura 6. Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose. A) sem o efeito do refino. B) posteriormente ao refino

A teoria mais aceita atualmente é a de que a resistência do papel é o resultado de interações do tipo ligações de hidrogênio entre as fibras. A frequência dessas ligações pode ser intensificada se for ampliada a área de contato entre as fibras, tornando-as mais flexíveis, pelo aumento da superfície da fibra, devido ao maior potencial de colapso, ou por meio de seu desfibrilamento (CARVALHO, 1997).

Quando se estuda refino, existem alguns aspectos importantes a serem considerados. Esta operação envolve um conjunto de variáveis que influenciam na operação, com reflexos diretos no resultado final. Variáveis como material de origem, consistência, viscosidade e pH, assim como potência aplicada, área refinadora relativa aos elementos refinadores e velocidade de refinação geralmente estão associadas ao consumo de energia na operação de refino, ou seja, uma maior facilidade ou não da ação dos elementos refinadores sobre as fibras, que, associados aos processos de hidratação, inchamento, formação de flocos, desfibrilamento e corte das fibras, promovem o desenvolvimento de propriedades do papel (CARVALHO, 1997).

Hoje é aceito que o processo de refino envolve, principalmente, o tratamento de agregados (flocos) e não de fibras isoladas como partículas independentes, pois é difícil imaginar como as fibras poderiam suportar individualmente as altas pressões existentes entre as lâminas de um refinador sem serem completamente esmagadas. Ao contrário, se o espaço estiver cheio de flocos, constituídos por muitas fibras, as tensões podem ser distribuídas, evitando o esmagamento dos agregados fibrosos, os quais controlam indiretamente a ação entre as superfícies de moagem (CARVALHO, 1997).

A influência das operações de cozimento e branqueamento sobre o refino estará condicionada à extensão com que tenham sido eliminadas a lignina e as hemiceluloses, e a degradação sofrida pelos carboidratos que permanecem na polpa. Em primeiro lugar, a lignina não se hidrata e, em segundo lugar, inibe a penetração de água até as zonas

internas da fibra, onde se encontram os carboidratos, estando unidas de alguma maneira as hemiceluloses. De um modo geral, pode-se dizer que um alto teor de lignina, como é o caso das polpas kraft não branqueadas, faz com que as fibras sejam mais rígidas, proporcionando um refino mais difícil. Numa polpa sulfato, com conteúdo em lignina superior ao da polpa sulfito, a possibilidade de hidratação é menor e, portanto, o refino se realiza com maior dificuldade, apesar das polpas sulfato refinarem mais lentamente que as polpas sulfito, produzindo, entretanto, polpas mais resistentes (COELHO e ANDRIONI, 1999).

2.5. *REFINO ULTRASSÔNICO*

2.5.1. *O ultrassom*

Ultrassom é um som a uma frequência superior àquela que o ouvido do ser humano pode perceber, aproximadamente, 20.000 Hz.

Os sons, ou simplesmente vibração, são produzidos por estruturas que vibram com amplitude e frequência que irão determinar o seu alcance. O nível mais baixo de vibração proporciona alcance mais baixo, enquanto o nível mais alto proporciona um alcance maior. Quando esta taxa de vibração, ou ciclo, é expressa por unidade de tempo (segundos), é denominada frequência (SILVA, 2002).

As ondas ultrassônicas são geradas em aparelhos denominados transdutores. De modo geral, um transdutor é um dispositivo que converte um tipo de energia em outro. Os transdutores ultrassônicos convertem energia elétrica em energia mecânica. Devido ao acoplamento com o ar, essa energia mecânica dá origem a vibrações no meio, as quais transformam-se em vibrações sônicas ou ultrassônicas.

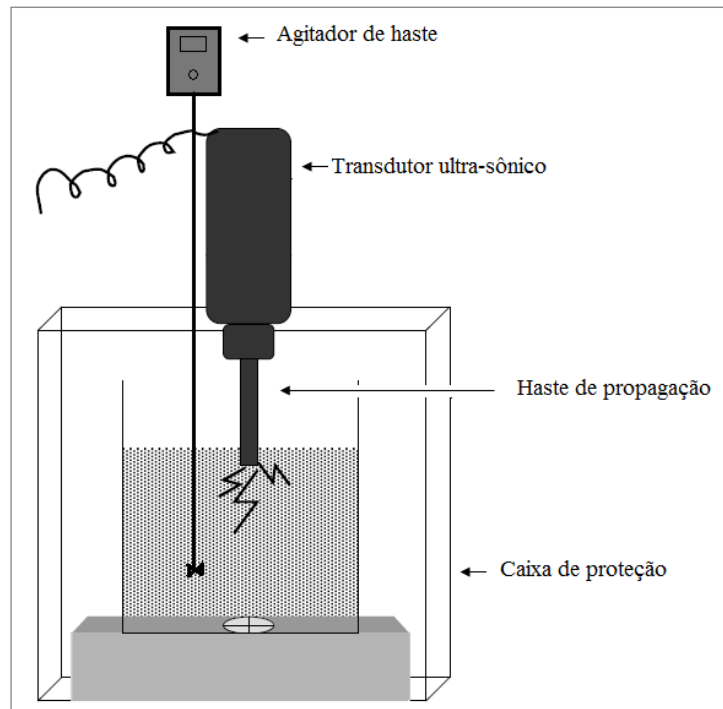


Figura 7. Esquema representando a ultrassonificação laboratorial da polpa

A onda ultrassônica, como todas as ondas sônicas, consiste em ciclos de compressão e expansão ou rarefação (Figura 7). Os ciclos de compressão exercem uma pressão positiva no líquido, havendo uma aproximação entre as moléculas; por sua vez os ciclos de rarefação exercem uma pressão negativa afastando as moléculas umas das outras. Durante o ciclo de expansão, a onda de som com intensidade suficiente pode provocar a formação de cavidades (SUSLICK, 1989).

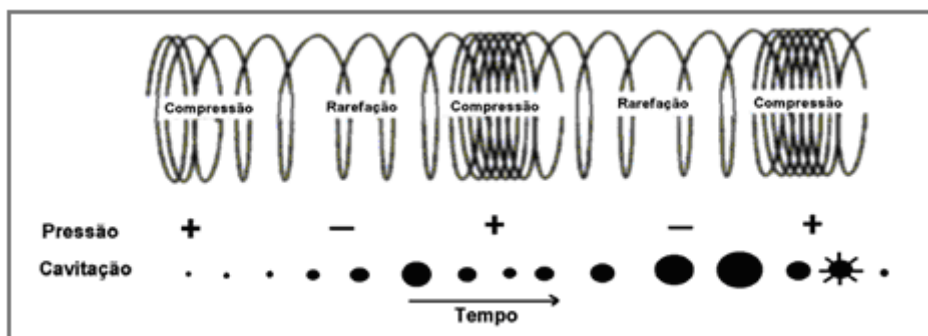


Figura 8. Ciclos de compressão e rarefação.

A cavitação é definida como o fenômeno de formação, crescimento e subsequente colapso de microbolhas ou cavidades que ocorrem em intervalos de tempo muito reduzidos (milissegundos), libertando elevadas quantidades de energia (SUSLICK, 1990).

A alternância dos ciclos da onda, a compressão e a rarefação resultam em várias fases da cavitação, como a formação da bolha/cavidade, a fase de crescimento e a fase de colapso, libertando-se uma elevada quantidade de energia, gerando temperaturas e pressões mais elevadas (SUSLICK, 1990).

A formação da bolha ocorre na fase de rarefação sob pressão negativa e reduz o seu tamanho durante o ciclo de compressão. O seu tamanho diminui e aumenta alternadamente de uma forma cíclica até atingir um tamanho crítico instável, verificando-se o colapso das bolhas no seguimento do ciclo de compressão. O crescimento a bolha e a implosão num líquido irradiado com ultrassons é o fenómeno físico responsável pela maioria dos fenómenos sonoquímicos (SUSLICK, 1989).

Os fenómenos da cavitação ocorrem simultaneamente em pequenas regiões do reator, sendo difícil quantificar o número de cavidades que ocorrem num determinado período de tempo. Estas poderão ser estimadas pelas equações teóricas de dinâmica das bolhas desenvolvidas (NAIDER et al., 1994).

A sonificação do líquido origina dois efeitos, nomeadamente a cavitação e o aquecimento do líquido. Quando as bolhas microscópicas colapsam na superfície do substrato sólido, geram poderosas ondas de choque que provocam a agitação e a aproximação da “camada” de líquido ao substrato (YACHMANEV, 2004). Assim, o súbito colapso das bolhas origina um fenómeno de libertação de quantidades enormes de energia e formação de radicais livres que são capazes de aumentar um conjunto de processos físicos e químicos com um grande potencial nos processos industriais (KAMEL, 2005; SUSLICK e GRINSTAFF, 1990).

2.5.2. *Uso do ultrassom na indústria de celulose e papel*

A utilização, na indústria de celulose e papel, de ondas ultrassônicas foi abordada com mais ênfase entre os anos de 1960 e 1990, como possibilidade de desenvolvimento de propriedades físicas e mecânicas do papel. Essas propriedades podem diferir, consideravelmente, daquelas que provêm de uma celulose submetida ao refino mecânico convencional, devido principalmente ao seu modo de ação (SILVA, 2002).

Simpson e Mason (1950) aplicaram ondas de alta frequência em uma suspensão fibrosa e observaram modificações em algumas propriedades do papel, bem como um decréscimo em *freeness*.

Outro estudo apresentado sem muito aprofundamento, Laine e Goring (1977) demonstraram a possibilidade de utilização de ondas ultrassônicas como agente de auxílio na impregnação e penetração do licor nos cavacos e no processo de polpação de madeiras. Segundo os autores, há um aumento na impregnação e difusão dos agentes químicos devido à ação das ondas e uma lixiviação da lignina mais intensa devido a um aumento no diâmetro das pontuações da fibra. A deslignificação utilizando esta tecnologia apresentou ser mais rápida a uma temperatura menor de cozimento.

Boskova, citado por Laine et al (1977), mostra a possibilidade da utilização das ondas ultrassônicas no branqueamento da celulose. O tratamento ultrassônico, durante o branqueamento com 4% de cloro ativo a um pH entre 2,2 e 2,4 provocou um aumento no consumo do reagente, embora um maior teor de lignina tenha sido extraído, além da ocorrência de um aumento de alvura em cerca de 2% após a cloração.

2.5.3. Mecanismo de ação do refino ultrassônico

Sabe-se que os efeitos das ondas de alta frequência causam reações, tais como rompimento de ligações químicas no interior das fibras pela ação direta da ressonância e vibração de ondas e, indiretamente, pelo choque de alta pressão causado pela cavitação. Assim, os resultados indicam que estes dois fenômenos são os principais responsáveis pelas alterações nas propriedades da polpa.

As alterações nas propriedades físicas e mecânicas do papel comportam-se de maneira similar, quando submetidas ao refino mecânico convencional. As propriedades que dependem tanto da fibrilação interna, da colapsabilidade e flexibilidade da fibra quanto da fibrilação externa, obtiveram tendências similares àquelas do refino convencional. Em vista disso, a irradiação ultrassônica deve agir de modo a quebrar as ligações de hidrogênio na região amorfa da fibra, permitindo o acesso, bem como acelerando a penetração das moléculas de água nesta região. Esta facilidade de acesso torna as fibrilas de hemiceluloses mais hidrofílicas, ligando-se rapidamente à água e promovendo o inchamento da fibra. A formação de íons reativos em virtude da decomposição da água em OH^- e H^+ , interagindo com os grupos OH, resultante da quebra das ligações fibrilares, intensifica ainda mais o inchamento da fibra (SILVA, 2002).

Devido à força interna de inchamento e aos efeitos da cavitação e vibração agindo externamente na fibra, as superfícies ficam mais expostas, ocorrendo também fibrilações externas.

A fibra é passível de entrar em regime de tensão e compressão, devido às zonas de alta e baixa pressão ocasionadas na suspensão. Este fenômeno causa uma maior desestruturação nas camadas mais externas da fibra e é denominado efeito de ação direta. Já a desestruturação interna e quebra de ligações originam-se pela ação da cavitação em meios de consistência mais baixa, sendo, então, forças que operam indiretamente na fibra.

A estrutura morfológica das fibras pode ser alterada através de tratamento com ultrassons. Remoção da camada S1, deslocamento da camada S2, inchamento da camada S2 e posterior fibrilação da camada S2 são efeitos do tratamento que podem ser observados nas fibras. Todos os efeitos contribuem para uma melhor conformabilidade, flexibilidade e consolidação das fibras durante a formação do papel (AIMIN et al., 2005). Uma representação da fibrilação pode ser vista na Figura 8.

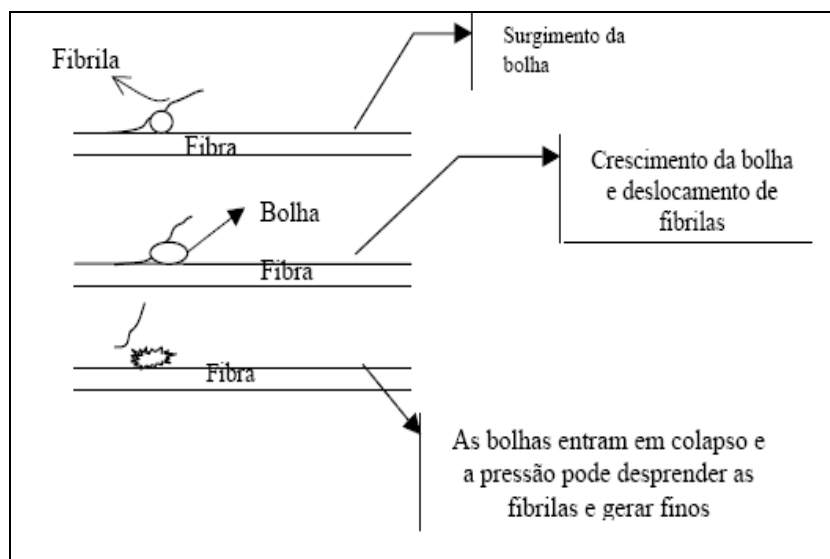


Figura 9. Fibrilação provocada pela cavitação.

Fonte: SILVA (2002)

Alterações morfológicas, por ultrassom, podem contribuir para a acessibilidade das fibras. A análise do índice de retenção de água (WRV) pode ser usada para avaliar essa acessibilidade. Segundo Aimin et al. (2005), o valor do WRV aumenta com o acréscimo do tempo de ultrassonificação. Isto pode ser explicado pelo fato de que diferentes níveis estruturais da fibra contribuem para sua acessibilidade e reatividade.

Laine e Goring (1977), citado por Silva (2002), mostraram que, para um mesmo grau de refino, a polpa de celulose ultrassonificada produz um papel com melhores propriedades de opacidade, bulk e rasgo, no entanto, apresentou decréscimo em propriedades de estouro.

Silva (2002) observou que as características papeleiras (índice de rasgo, índice de tração, módulo de elasticidade específico, dentre outras) foram desenvolvidas de maneira otimizada quando se aplicaram as ondas de ultrassom por trinta minutos na potência máxima do aparelho, 190 W, a uma consistência de massa de 3%. Nessa consistência verificou-se um incremento de índice de tração de 117% em relação à polpa não ultrassonificada.

Segundo Silva (2002), o refino da celulose com vibrações ultrassônicas acontece em três fases principais e distintas:

- a) Deslocamento de parede e quebra de ligações internas;
- b) Inchamento;
- c) Fibrilação.

Todas estas fases colaboram para melhor conformabilidade, flexibilidade e consolidação das fibras durante a formação do papel

2.6. *REFINO ENZIMÁTICO*

2.6.1. *As Enzimas*

Enzimas são catalisadores efetivos nos processos biológicos, e atuam diminuindo a energia de ativação das reações, fazendo com que elas ocorram mais rapidamente; atuam em pequenas quantidades e permanecem inalteradas no final da reação. De um modo geral, essas macromoléculas são altamente específicas e catalisam a reação em somente uma direção das várias possíveis. A ação das enzimas, devido à sua natureza protéica, depende da conservação de sua estrutura terciária, pois sua desnaturação suprime as suas propriedades biológicas. Sua atividade está extremamente relacionada com o pH (as enzimas alcançam uma eficácia máxima num determinado valor de pH – pH ótimo), podendo ser, em alguns casos, inibidas por substâncias que geralmente bloqueiam o substrato (inibição competitiva) (EUSSE, 2006).

As enzimas são classificadas de acordo com as reações que elas catalisam, com base num acordo internacional que permite descrever as propriedades das enzimas, considerando sua classe, sua subclasse e outras características (VIEIRA, 2007).

2.6.2. O uso de enzimas na indústria de celulose e papel

Até recentemente, o uso de enzimas na indústria de celulose e papel não era considerado uma técnica e economicamente viável. 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, particularmente do ponto de vista ambiental. Adicionalmente, o significativo aumento na produção de papel observado nos últimos anos justifica os investimentos realizados no setor.

A aplicação de enzimas na produção de papel a partir de pasta primária ou secundária tem-se revelado bastante interessante (POMMIER et al., 1989, 1990; BHAT et al., 1991; JACKSON et al., 1993; RYAN et al., 1998; MANSFIELD et al., 1999). Além desta, são conhecidas aplicações na indústria da pasta e do papel em etapas como: preservação da madeira, desfibrilação, deslignificação, branqueamento, remoção de materiais resinosos, remoção seletiva de xilanas nas polpas solúveis, prevenção de formação de depósitos de microorganismos e destintagem. Estas aplicações implicam o recurso a um conjunto variado de enzimas, selecionadas de acordo com a especificidade pretendida: conhece-se a eficiência da aplicação de lacases na deslignificação; peroxidases, na deslignificação e branqueamento hemicelulases e celulases na modificação das fibras, na drenabilidade, branqueamento e na destintagem; pectinases na destintagem e no descasque, amilases na destintagem e drenabilidade, entre outros.

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, lípase e protease (SOUSA, 2002).

2.6.3. Mecanismo de ação enzimática

Emil Fischer propôs, em 1894, que as enzimas se ajustam como o modelo “chave e fechadura”, isto é, eram estruturalmente complementares em tamanho, forma e natureza química dos seus substratos (Figura 10).

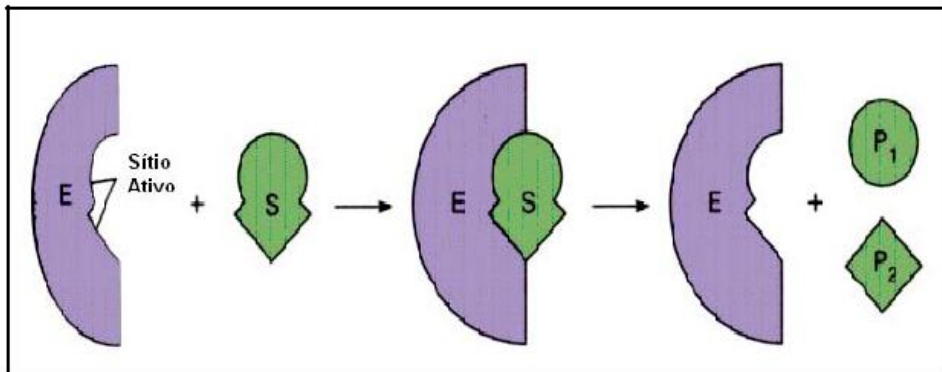


Figura 10. Modelo chave e fechadura. E=enzima; S=substrato; P₁=produto 1; P₂= produto 2.

Uma enzima totalmente complementar ao seu substrato seria pouco eficiente. A aproximação e a ligação do substrato à enzima altera o balanço de forças responsáveis pela manutenção da estrutura tridimensional da enzima, moldando sua forma à forma do substrato e fazendo-a adquirir uma nova conformação, ideal para a catálise – modelo do encaixe induzido (KOSHLAND, 1958). A conformação dos substratos também é tensionada e distorcida, aproximando-se da conformação do estado de transição (Figura 11). É esse conjunto de mecanismos que torna a catálise enzimática tão eficiente.

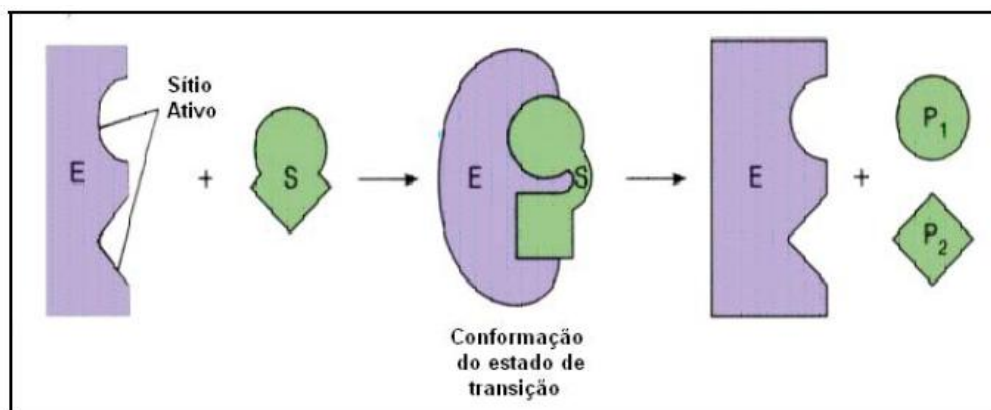


Figura 11. Modelo do encaixe induzido. E=enzima; S=substrato; P₁=produto 1; P₂= produto 2.

A ação das enzimas celulasas e hemicelulasas sobre as fibras podem resultar no aumento da resistência do papel. Essas alterações são geralmente consideradas como consequência de uma melhor ligação entre fibras e da diminuição das interações

fibra/água. O conhecimento dos mecanismos responsáveis por essas modificações é essencial à aplicação correta das enzimas, em função dos benefícios pretendidos.

Pommier et al. (1989) descreveram o mecanismo de ação enzimática como um efeito de descascamento. Os autores sugerem que as enzimas promovem a desfibrilação da superfície das fibras, removendo material com elevada área superficial específica e elevada afinidade pela água, mas que pouco contribui para o potencial de ligações das fibras. A modificação das interações água/fibra favorece a drenabilidade sem afetar as propriedades mecânicas do papel. A perda de resistência e de drenabilidade só ocorrem quando as fibras são danificadas em resultado de ação enzimática extensa: as polpas modificam-se, verificando-se a redução do tamanho médio das fibras e o aumento da percentagem de finos em suspensão.

Jackson et al. (1993) sugeriram que as enzimas podem atuar como coadjuvantes de floculação ou hidrolisar os finos e os componentes celulósicos e hemicelulósicos acessíveis nas regiões expostas no exterior das fibras, limpando a sua superfície. De acordo com esses autores, a floculação enzimática ocorre quando a dosagem de enzima aplicada é baixa: os finos e fibras de pequenas dimensões em suspensão e melhorando a capacidade de drenagem. Quando a concentração de enzima aumenta, o mecanismo de floculação é menos significativo e a fragmentação das fibras tende a predominar.

Esta teoria não é aplicável a todas as situações. De fato, a especificidade das enzimas deve ser considerada, podendo em alguns casos conduzir a alterações substanciais nas propriedades de resistência do papel, mesmo quando a concentração de enzimas é reduzida (SOUSA, 2002).

O tratamento enzimático pode ser feito de várias maneiras, onde necessariamente devem ser respeitadas as melhores condições para a ação da enzima em questão. De forma geral, as enzimas atuam sob condições amenas, o que torna menos dispendiosa a sua aplicação. A maior dificuldade encontrada no uso de muitas enzimas é o elevado tempo de tratamento, que não pode ser muito elevado devido a questões operacionais. Tempos muito longos demandariam infraestrutura dispendiosa e maior espaço físico. Com isso, os estudos são realizados sabendo que o tratamento tem que ser relativamente rápido para ser viável.

Outra questão que torna o uso de enzimas menos eficiente é a relativa dificuldade de acesso das enzimas aos componentes da fibra. As enzimas são moléculas

relativamente grandes, o que limita seu acesso aos componentes no interior da parede celular. Os principais sítios de ativação das enzimas nas fibras de madeiras, segundo Tamminen (2007), são indicados na Figura 12.

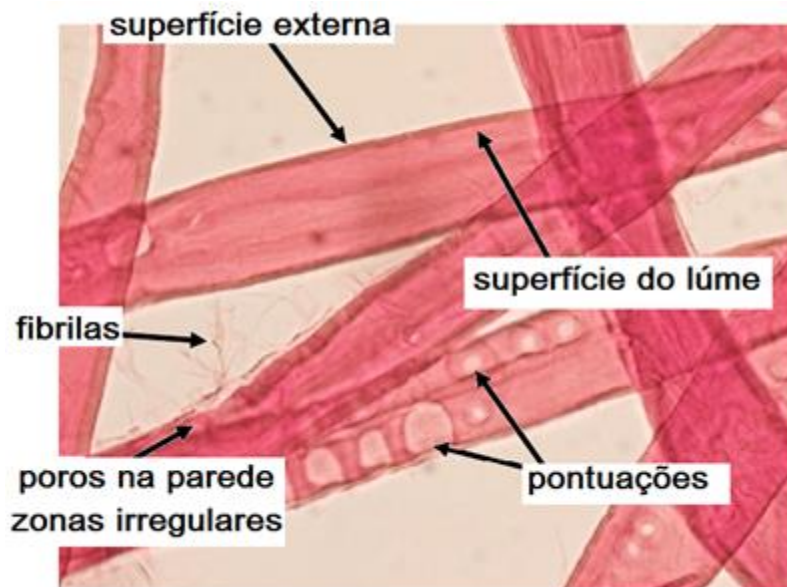


Figura 12. Sítios de ativação das enzimas nas fibras. Fonte: Tamminen (2007). Modificado.

Por isso, as combinações dos tratamentos enzimáticos com tratamentos mecânicos, que promovam o aumento da porosidade das fibras são de fundamental importância para a acessibilidade das enzimas às fibras e garantindo assim uma maior modificação estrutural das fibras.

Outro aspecto importante para garantir maior sucesso da ação enzimática é a presença ou não da lignina. A lignina desempenha um papel importante na taxa e no rendimento da hidrólise enzimática. Todos os resultados reportados na literatura têm mostrado que a ação sobre a celulose aumenta com a remoção da lignina (CHANG e HOLTZAPPLE, 2000; DRAUDE et al., 2001; GHARPURAY et al., 1983, THOMPSON e CHEN, 1992). O principal papel inibitório da lignina foi atribuído à adsorção inespecífica da enzima na lignina (OOSHIMA et al., 1990; SEWALT et al., 1997) e à inacessibilidade à celulose, devido ao impedimento estérico (MOONEY et al. 1998).

2.6.3.1. Formas de ação das celulases

Para a degradação completa da celulose são necessárias as atuações sinérgicas de quatro tipos de celulases. As endoglucanases (1,4- β -D-glicana-4-glicanohidrolase) hidrolisam ligações β -(1 \rightarrow 4) internas da celulose (LYND, et al, 2002). Essas enzimas são inativas sobre celulose cristalina como algodão, mas elas hidrolisam celulose amorfa e substratos solúveis como carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose. A atividade das endoglucanases é caracterizada por hidrólise aleatória de ligações β -glicosídicas, resultando em uma rápida diminuição da viscosidade acompanhada da taxa de aumento de grupos redutores. Os produtos incluem glicose, celobiose e celodextrinas de vários tamanhos.

O segundo grupo de enzimas são as exoglicoidrolases (1,4- β -D-glicana-celobiohidrolase), que são exocelulases. Este grupo age sobre a celulose amorfa por remoção consecutiva de celobiose dos terminais não redutores do polissacarídeo. Em relação às endoglicanases, as celobiohidrolases apresentam uma maior capacidade de redução da viscosidade. Celobiohidrolases e endoglicanases atuam sinérgicamente para degradação completa da celulose cristalina.

O terceiro grupo de enzimas são as exoglicoidrolases (1,4- β -D-glicana-glicobiohidrolase), que hidrolisam consecutivamente a remoção de unidades de glicose de terminais não redutores de celodextrinas. A taxa de hidrólise diminui proporcionalmente à diminuição do tamanho da cadeia.

O quarto grupo de enzimas são as β -glicosidases (β -D-glicosideoglicohidrolase) que clivam celobiose em glicose e removem glicose de terminais não redutores de pequenas celodextrinas. Ao contrário das exoglicanases, a taxa de hidrólise das celobiasas aumenta proporcionalmente à diminuição do tamanho do substrato. As β -glicosidases e as exoglicohidrolases têm em comum os substratos de cadeias de glicose de 2 até 6 unidades. Elas podem ser distinguidas baseadas nas suas atividades relativas sobre os dois substratos celobiose e celohexose. As β -glicosidases hidrolisam muito mais rapidamente a celobiose do que as celobiohexoses, enquanto o oposto ocorre com as exoglicohidrolases (WHITAKER, 1994).

As β -glicosidases têm papel fundamental para a degradação de materiais lignocelulósicos.

2.6.3.2. Formas de ação das hemicelulases

A ação das enzimas sobre as hemiceluloses ocorre de forma semelhante à celulose, porém requer um conjunto de enzimas extracelulares mais complexas. Isso ocorre devido às suas estruturas de heteropolissacarídeo ramificado (SUNNA e ANTRANIKIAN, 1997).

Por exemplo, a ação completa das enzimas sobre a xilana requer a ação combinada de diferentes enzimas (Figura 13). Assim, as endo- β -1,4-D xilanases rompem ligações glicosídicas ao acaso produzindo grandes quantidades de xilo-oligossacarídeos substituídos e não-substituídos de diversos tamanhos. As exo- β -1,4-D xilanases rompem somente unidades de xilose a partir das extremidades da cadeia de xilana. As β -xilosidades hidrolisam sacarídeos como xilobiose e xilo-oligossacarídeos maiores até xilose. Entre as enzimas que participam da quebra das cadeias laterais destacam-se as α -L-arabinofuranosídes e as α -D-glucuronídes, além das esterases que participam na liberação dos substituintes acetil, cumaril e feruloil, que atuam sinergicamente com as endo-xilanases e as β -xilosidades (ERIKSSON, 1990; COUGHLAN e HAZLEWOOD, 1993).

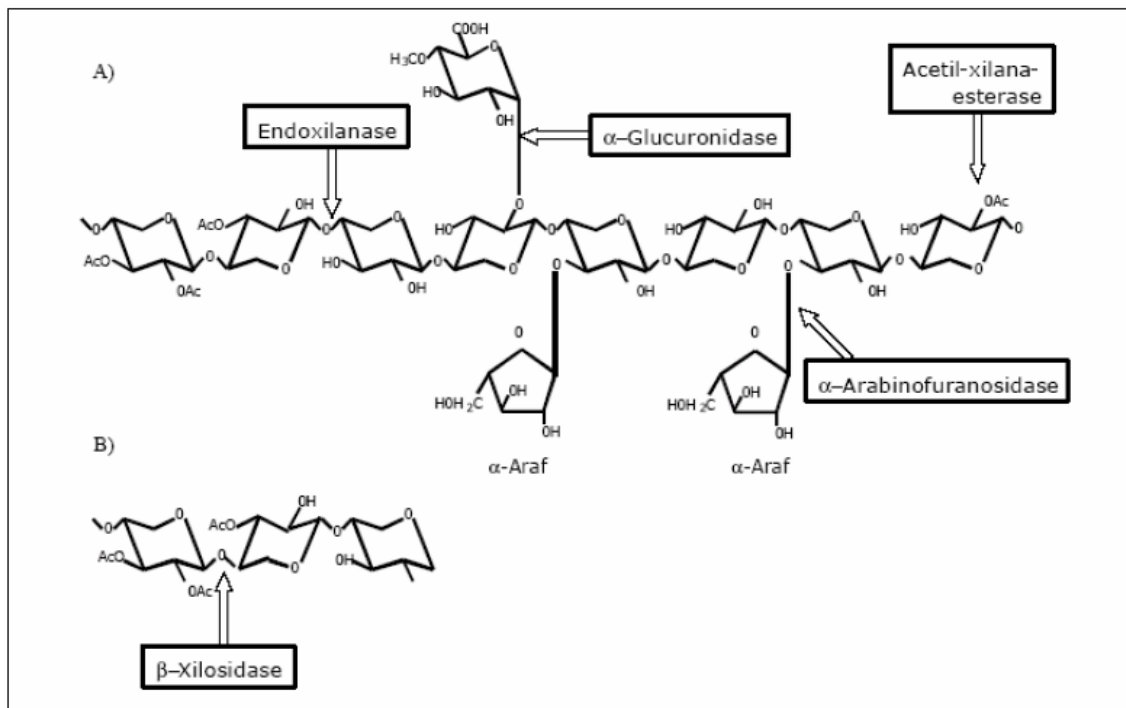


Figura 13. Mecanismo de ação enzimática. A) Enzimas xilanolíticas envolvidas na degradação da xilana. Ac: grupo acetil; α -Araf: α -arabinofuranose. B) Hidrólise de xilooligossacarídeos pela β -xilosidade.

Uma maneira de classificar as xilanases as dividem em quatro grupos. Dois capazes de hidrolisar pontos de ramificação, diferindo nos produtos finais formados. Assim, o primeiro produz xilobiose e xilose e o segundo produz xilo-oligossacarídeos de tamanho intermediário. Os outros grupos não são capazes de hidrolisar ramificações. Um deles produz xilo-oligossacarídeos maiores que a xilobiose e o outro produz principalmente xilobiose e xilose (KULKARNI et al., 1999).

As manases atuam sobre ligações glicosídicas entre moléculas de manose e as glucoronidases sobre ligações de ácidos urônicos com moléculas de açúcares.

2.6.4. Efeito dos ultrassons nas enzimas

Os efeitos dos ultrassons sobre as enzimas não são muito conhecidos e observam-se resultados contraditórios quando estas são tratadas em intensidades elevadas. Diferentes estudos sobre a influência das diferentes intensidades de tratamento ultrassônico nas enzimas, verificando-se que em altas intensidades ocorre uma diminuição na atividade de muitas enzimas “*in vitro*”, sendo esta a possibilidade que se atribui à mudança na estrutura das moléculas biológicas. Em baixa intensidade dos ultrassons em alguns casos pode aumentar a atividade de enzimas livres (ENTEZARI e PÉTRIER, 2003).

Guzey et al. (2005) relatam que somente algumas enzimas são desativadas por aplicação de sistemas de ultrassons em intensidades elevadas, visto que a sonificação não desnatura todas as proteínas, contrariamente à desnaturação pelo calor, podendo explicar as contradições no que diz respeito à desativação das enzimas por sonificação (GUZEY et al., 2005). Por exemplo, o tratamento a 20 kHz e várias potências (50, 100 e 120 W) não altera o “caráter” e a seletividade da protease alcalina da *B. Subtilis* no processo de transesterificação em solventes não aquosos (XIAO et al., 2005). Entretanto, contrariamente, foi verificado um decréscimo significativo na atividade proteolítica após tratamento com ultrassons a 26,4 kHz de frequência e 26 W/cm² de intensidade (OVSIANKO et al., 2005). Por sua vez, De Gennaro et al., (1999) verificaram que a desativação da “horseradish” peroxidase é muito pequena com o aumento da intensidade dos ultrassons.

Segundo Basto (2006), os radicais formados pela cavitação são muito reativos e promovem várias reações físicas e químicas. As reações promovidas por estes, conjuntamente com o calor gerado, interferem seriamente com a atividade e estabilidade

da enzima lacase. O tempo de meia-vida desta decresceu cerca de 80 % quando tratada com ultrassons a 20 kHz/50 W e 500 kHz/47 W.

O sistema de ultrassom, sozinho ou em combinação, é usado para aumentar uma grande variedade de processos químicos e físicos, principalmente devido ao fenômeno tão conhecido da cavitação no meio líquido, que é o crescimento e colapso explosivo das bolhas microscópicas. Estas “hot spot” localizadas dão origem a locais de alta temperatura e pressão, capazes de decompor a água a radicais hidroxílicos, atuando em diferentes reações químicas (SUSLICK e PRINCE, 1999).

2.6.5. Combinação do refino mecânico e tratamento enzimático

O refino enzimático consiste no uso de enzimas onde reações bioquímicas ocorrem promovendo alterações na estrutura da fibra durante o refino mecânico. Com isso, diminui a intensidade do refino mecânico e conseqüentemente o consumo de energia nessa operação.

A operação de refino utilizando enzimas, as quais trazem aumento na resistência do papel, facilidade na operação e melhorias na drenagem da polpa, além de não afetar a segurança e saúde dos trabalhadores, do meio ambiente e pode ser mais efetivamente econômica que os tratamentos convencionais. As enzimas mais comuns para esta atividade são as celulases, as quais modificam a celulose, aumentando a delaminação das fibras, e também as xilanases.

Estudos realizados com celulose de fibra longa demonstraram que o tratamento com celulases resultou no aumento da densidade e da lisura da folha formada. Os resultados mostraram que houve redução na resistência medida pelo método de zero-spam, por outro lado, a resistência ao arrebentamento e a tração foram fortalecidas pelo tratamento enzimático. (MANSFIELD & DICKSON, 2001). O que sugere que o tratamento enzimático promove melhor ligação entre as fibras.

Todas essas modificações nas propriedades das fibras dependem de diversos fatores. Os diferentes tipos de fibras, enzimas e tratamentos utilizados podem gerar resultados bem diversificados. Estudos de tratamento com hemicelulases em fibra longa não branqueada, fibra de bambu e uma mistura de fibras, constatou que a maioria das enzimas testadas não afetou a resistência da polpa (BHARDWAJ, BAJPAI e BAJPAI, 1996). Avaliação do efeito de enzimas no tratamento de polpa reciclada de fibra longa branqueada demonstrou que a ação de endoglucanases promoveu ligeira redução de

resistência mecânica (OKSANEN et al., 2000). Em outro estudo, foi realizado teste com refino piloto de fibra Kraft branqueada de eucalipto e conseguiu aumentar em até 20% (refino de 140 kWh/adt) a resistência mecânica das fibras, exceto resistência ao rasgo, com o tratamento enzimático (TAOUAI, SACON e RODRIGUES, 2008).

Em avaliação da degradação da polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* causados pelos tratamentos com celulasas e beta-glucanase, resultados demonstraram que não houve degradação significativa das fibras (máxima de 1,1%), e que a celulase promoveu mais degradação que a hemicelulase. Para comprovar que a ação enzimática causou pouca degradação das fibras, foi avaliado o comprimento médio das fibras. Novamente comprovou que as enzimas tiveram participação pouco significativa na degradação das fibras. O observado foi um aumento na fibrilação externa causada pelas enzimas, responsável pela evolução da coesão interna. O tratamento enzimático apresentou pequeno ganho na resistência à tração das fibras com graus refino menor. Com a refinação e o aumento da dosagem de enzimas essas propriedades foram pioradas mesmo sem ter ocorrido degradação considerável das fibras (GIL et al, 2007).

Estudo sobre o uso de celulasas e hemicelulasas em fibras secundárias constatou que os tratamentos enzimáticos podem resultar no aumento do *freeness* da polpa devido ao ataque preferencial nos finos com insignificante ou nenhuma perda de resistência mecânica. A aplicação dessas enzimas, em determinadas condições (baixa concentração de enzimas e tempo curto de reação), não afeta significativamente o comprimento médio das fibras, mesmo ocorrendo hidrólises. Quando o tratamento foi feito apenas com celulasas as fibras se apresentaram fragmentadas. As superfícies das fibras foram mais afetadas do que quando o tratamento foi feito apenas com hemicelulasas, isso porque as hemicelulasas não causaram hidrólises como observadas no tratamento com celulasas (JACKSON, 1993).

2.7. AS HEMICELULOSES

As hemiceluloses são polissacarídeos que se diferem da celulose por conterem vários tipos de unidades de açúcar na sua composição (D-xilose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, etc.). São polímeros ramificados (amorfo) e de cadeias mais curtas (grau de polimerização até 200 unidades de açúcar) quando comparados com a celulose. As hemiceluloses estão intimamente associadas à celulose e à lignina e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas (FENGEL e WEGENER,

1989; SALMÉN et al, 1998). A estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses é mostrada na Figura 14. Estas diferentes unidades de açúcares são compostas por hexoses, as quais compreendem a glicose, manose e galactose; e pentoses as quais compreendem a xilose e a arabinose, podendo ainda apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e desoxi-hexoses em alguns tipos de vegetais.

As hemiceluloses apresentam-se na forma de homopolímeros (exemplo: xilana, formado por xilose) ou heteropolímeros (exemplo: glucomanana formado por glicose e manose). As madeiras de coníferas apresentam maior proporção de galactoglucomananas do que de xilanas, enquanto as madeiras de folhosas são ricas em xilanas. O teor de polioses em diferentes tipos de vegetal é bastante variável, com um valor médio de 20% (FENGEL e WEGENER, 1989).

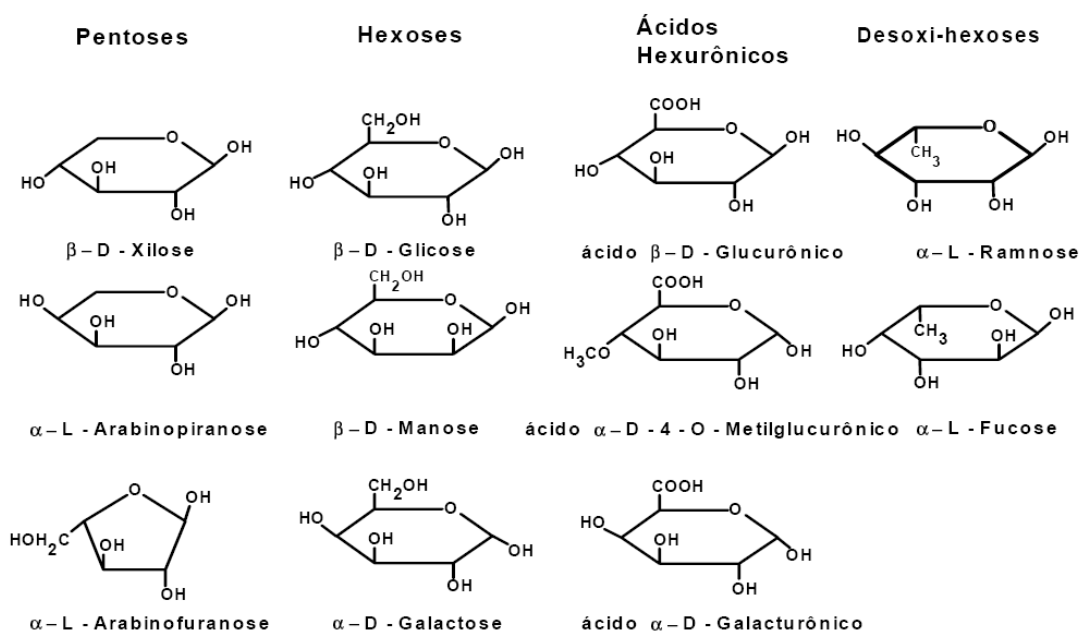


Figura 14. Monossacarídeos que formam as hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.7.1. Processo de isolamento e retenção das hemiceluloses

Diversos estudos já foram realizados mostrando os processos de obtenção de hemiceluloses (YLLNER e ENSTRÖM, 1956; YLLNER e ENSTRÖM, 1957; AURELL, 1965; HANSON e HARTLER, 1969; HENRIKSSON e GATENHOLM, 2001; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; LINDER *et al.*, 2003; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; DANIELSSON, 2007; KÖHNKE e GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MUGUET, 2009) e a relação entre os teores de hemiceluloses das polpas e as propriedades dos papéis (MILANEZ *et al.*, 1982; SCHÖNBERG *et al.*,

2001; MOLIN e TEDER, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON e LINDSTRÖM, 2005; KÖHNKE e GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008, MUGUET, 2009; MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

Pesquisas para avaliação dos efeitos dos diferentes teores de hemiceluloses na polpa são realizadas variando a drasticidade dos processos de polpação e de branqueamento. Mais recentemente, pesquisas estão sendo realizadas adicionando esses carboidratos na polpa, sendo necessária a remoção das hemiceluloses de uma determinada polpa e a introdução das mesmas em outra. O grande empecilho dessa estratégia é a dificuldade de se obter hemiceluloses de forma economicamente viável (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

Geralmente, as hemiceluloses são solúveis em álcalis e facilmente hidrolisadas por ácidos, por causa da sua estrutura amorfa e do baixo peso molecular. A hidrólise de seus grupos acetila leva à formação de ácido acético, que são neutralizados em álcali, como durante a polpação pelo do licor de cozimento (MOKFIENSKI, 2004). Excepcionalmente, as arabinogalactanas podem ser removidas facilmente por água fria ou quente e neste caso, estas hemiceluloses aparecem mais como extrativos (COLODETTE, 2007).

No caso de madeira de fibra curta, pode-se remover grande quantidade de hemicelulose sem deslignificação prévia, enquanto no caso das madeiras de fibra longa é necessária a deslignificação para se melhor isolar as hemiceluloses. Sabe-se que hemiceluloses e lignina se mantêm unidas por ligações fracas (COLODETTE, 2007).

A deslignificação da madeira produz a holocelulose, que é a mistura de seus carboidratos. A extração alcalina remove a maior parte das hemiceluloses. As xilanas são facilmente removíveis por álcali fraco enquanto as glicomananas precisam de soluções alcalinas mais fortes. Alguns componentes, principalmente parte das glicomananas são extraíveis somente quando se adiciona borato de álcali (efeito de solvatação), visto que isso favorece a formação de um complexo que é facilmente removido por acidificação (COLODETTE, 2007).

De uma maneira geral, a retenção de hemiceluloses à polpa é favorecida pelo emprego de condições mais severas de tratamento como tempo, temperatura e pH (HENRIKSSON e GATENHOLM, 2001; HANNUKSELA *et al.*, 2002; KÖHNKE *et al.*, 2008; MUGUET, 2009).

Segundo Henriksson e Gatenholm (2001), o tempo e a temperatura de tratamento são os maiores responsáveis pela retenção das hemiceluloses à polpa, sendo o pH pouco

influenciável neste processo. Hannuksela *et al.*, (2002) observaram que o efeito da temperatura pode ser diferente dependendo do tipo de hemicelulose a ser adsorvida.

Durante o tempo em que as fibras estão em contato com as hemiceluloses, alguns desses polímeros penetram na estrutura fibrilar se alojando nos poros da parede e na superfície interna das fibras, ocorrendo também a adsorção das hemiceluloses. Quando em contato com as fibras, as cadeias de hemiceluloses formam ligações de hidrogênio com os sítios de ligação presente na superfície fibrilar aumentando assim a superfície específica das fibras (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

A quantidade de hemiceluloses adicionada e a consistência da suspensão fibrosa afetam o resultado do tratamento. Quanto menor for a dosagem de hemiceluloses, mais rapidamente ocorrerá a adsorção máxima (KÖHNKE e GATENHOLM, 2007). Entretanto, quanto maior for a dosagem, mais hemiceluloses tendem a serem retida na polpa (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

A estrutura das hemiceluloses também afeta a sua adsorção às fibras. Alguns grupos laterais presentes no polímero diminuem a sua afinidade com a celulose. Dessa forma, a presença desses grupos reduz a adsorção das hemiceluloses (HANNUKSELA *et al.*, 2002; LINDER *et al.*, 2003; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; KABEL *et al.*, 2007; KABEL *et al.*, 2007; WESTBYE *et al.*, 2007 KÖHNKE *et al.*, 2008).

Segundo Linder *et al.* (2003), a adsorção está ligada principalmente com a formação de agregados de hemiceluloses. Esses polímeros estão presentes na suspensão fibrosa tanto como moléculas isoladas quanto em agregados. Segundo o autor, algumas cadeias podem estar ligadas com resíduos de lignina o que conferem caráter hidrofóbico à molécula induzindo-as a formarem agregados em meio aquoso. Com o aumento do tamanho do agregado, a estrutura se torna menos solúvel no meio favorecendo assim sua deposição na superfície da fibra. Uma vez depositadas na superfície fibrilar ocorre a formação de interações químicas entre as fibras e as hemiceluloses.

De acordo com Henriksson e Gatenholm (2001), o mecanismo de adsorção é governado pela afinidade entre as moléculas de hemiceluloses e de celulose. De acordo com os autores, assim como a celulose, as hemiceluloses possuem numerosos sítios de ligação aptos a formarem ligações de hidrogênio com outras moléculas. Uma vez em contato com a superfície da fibra, as hemiceluloses se ligam quimicamente às cadeias de celulose, ficando assim retidas nas fibras.

2.7.2. Efeitos do teor de hemiceluloses na qualidade da polpa e papéis

O teor de hemiceluloses é de fundamental importância nos processos de fabricação de papel visto que nenhum outro componente químico das polpas influencia mais as propriedades do papel, desde que as cadeias de celulose não estejam muito danificadas ou degradadas (FOELKEL, 2007).

As polpas com teores de hemiceluloses reduzidos, como as polpas recicladas, são mais difíceis de serem refinadas e apresentam menores e mais fracas ligações entre fibras quando comparadas com polpas com teores de hemiceluloses mais elevados.

O refino melhora a flexibilidade das fibras úmidas, aumentando as ligações entre elas e, conseqüentemente, a resistência à tração do papel. O refino em polpas que já passaram por processos de secagem requer maior consumo de energia do que quando realizado em polpas nunca secas. A adsorção de hemiceluloses faz aumentar a refinabilidade das polpas que já passaram pelo processo de secagem (BRISTOW; KOLSETH, 1986; OLIVEIRA, 2004; FOELKEL, 2009). E isso se deve à remoção de hemiceluloses durante a secagem, agravando o fenômeno de hornificação. O mecanismo de prevenção deste fenômeno pelas hemiceluloses pode ser formulado da seguinte maneira: as hemiceluloses impedem a formação de agregados de microfibrilas durante a secagem da polpa e favorecem a re-humidificação das polpas secas, melhorando assim suas refinabilidade e propriedades mecânicas (SANTOS, 2005).

As hemiceluloses são compostos bastante hidrofílicos. A presença de hemiceluloses na polpa auxilia a habilidade das mesmas em atrair e em reter água na parede celular. Esse fenômeno melhora o inchamento das fibras, enfraquece as ligações entre as microfibrilas na parede celular e colabora para um refino da polpa mais fácil.

As hemiceluloses são responsáveis por grande parte das ligações interfibras e interferem diretamente as propriedades influenciadas por estas ligações (LEOPOLD & MCINTOSH, 1961; PETTERSSON & RYDHOLM, 1961; SPIEGELBERG, 1966; KETTUNEM *et al.*, 1982; OSTERBERG *et al.*, 2001; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; KÖHNKE *et al.*, 2008).

Em estudo realizado por Wang (2006), constatou-se que a adsorção das xilanas leva ao aumento das cargas iônicas negativas da polpa, o qual tem relação direta com a força de tração do papel a ser produzido, pois cargas negativas promovem aumento do inchamento e, conseqüentemente, a aumento da flexibilidade da fibra.

As fibras contendo maiores teores de hemiceluloses são aptas a produzir papéis com maiores resistências, melhores ligações entre fibras, melhor lisura superficial, mas menores volume específico aparente e porosidade.

Quanto maior é o teor de hemiceluloses, maior é a flexibilidade da fibra úmida, e conseqüentemente, melhor é a ligação entre fibras. As paredes das fibras se tornam mais plásticas e flexíveis. Como resultado, para um mesmo nível de “*coarseness*” e de refinação, as polpas com mais hemiceluloses formam folhas de papel mais densas e menos porosas, com maiores dificuldades do ar se deslocar na direção Z do papel. A maciez da folha é negativamente afetada. Embora as hemiceluloses sejam substâncias hidrofílicas, como elas cooperam para a redução da porosidade e do volume específico das folhas de papel, elas estão também colaborando para redução da absorção de água pela folha desse papel. O papel mais denso e compactado tem maiores dificuldades de absorver e reter água. Comportamento curioso: quimicamente é favorável, mas fisicamente não (FOELKEL, 2007).

Em estudo realizado por Schönberg *et al.* (2001), foi observado que a propriedade *Scott Bond* é mais positivamente afetada com aumento do teor de hemiceluloses na superfície das fibras, enquanto que a resistência à tração se eleva principalmente com o incremento do teor total de hemiceluloses da fibra. A propriedade *Scott Bond* é um bom indicativo da capacidade de ligações interfibras (SCHÖNBERG *et al.*, 2001).

Segundo Milanez *et al.* (1982), o teor de hemiceluloses influencia mais drasticamente nas resistências ao estouro e comprimento de autoruptura do que na resistência ao rasgo. Resultados como esse são muito encontrados na literatura sugerindo que o principal mecanismo de ação das hemiceluloses é a formação de ligações interfibras.

Para um mesmo grau de refino (revoluções em PFI), polpas com maiores teores de hemiceluloses formam papel com maior densidade, maior resistência à drenagem e maior resistência à tração (ANJOS *et al.*, 2005). De fato, as hemiceluloses favorecem a hidratação da parede celular intensificando o colapsamento das fibras para um mesmo grau de refino.

As propriedades de tração da polpa e do papel podem ser melhoradas pelo aumento da quantidade de hemiceluloses na polpa, que tornam as fibras mais flexíveis pela elevada capacidade de absorver água (RYDHOLM, 1965), porém, quando as hemiceluloses são parcialmente removidas, o peso individual de cada fibra é até certo

ponto reduzido. Logo, o número de fibras por grama é aumentado e com isso, aumenta a população fibrosa. Uma indicação relativa do efeito: uma redução de 2.5 % no teor de hemiceluloses de uma polpa pode representar reduções de até 10% na resistência à tração, com melhorias imediatas na porosidade, absorção, maciez e volume específico aparente do papel (FOELKEL, 2007). Köhnke & Gatenholm (2007) obtiveram ganhos de até 35% na resistência à tração decorrente do enriquecimento da polpa com hemiceluloses. Segundo os autores, para uma mesma densidade, o teor de hemiceluloses não afetou a resistência à tração, sugerindo que os polímeros atuam principalmente facilitando o colapsamento das fibras.

2.8. *IMPACTOS NO EFLUENTE*

As indústrias de celulose e papel, por utilizarem grandes volumes de água, geram também grandes quantidades de efluentes contendo forte coloração e substâncias muitas vezes tóxicas. Essa coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios, provocando alterações na biota aquática principalmente nas imediações circundante à descarga (ALABASTER, 1991).

As águas residuárias da fabricação do papel possuem menor carga poluidora do que as águas residuárias provenientes da fábrica de celulose. A carga poluidora contida nos despejos procedentes dos processos de produção de polpa e papel, varia de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de polpação, qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado (GRIECO, 1995).

Os despejos líquidos das fábricas de papel contêm fragmentos de fibras, cola ou amido, material de enchimento (carga), tinta, corante, graxa, óleo, cloro residual procedente da torre de branqueamento e outros materiais. Geralmente, esses materiais contidos no despejo passam completamente através das grades de separação de sólidos, coletores, filtros da máquina de papel, misturadores, tanques de agitação e regulagem e peneiras, devido ao alto consumo de água no processo produtivo, resultando em elevada diluição das águas residuárias. Normalmente, quanto mais finas são as classes de papel, maior é o consumo de água e, conseqüentemente, maior é a diluição dos despejos industriais (FONSECA, J.A.V.M. et al, 2003; BRAILE, P.M. et al, 1993).

Observa-se que atualmente as indústrias vêm buscando adequar-se às exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente, por meio de ações modificadoras do processo, para redução de geração de substâncias tóxicas, e pelo desenvolvimento de

tecnologias para tratamento do efluente como, por exemplo, lagoas aeradas, lodos ativados, dentre outros.

O tratamento de seus efluentes não é o único dever das indústrias, é preciso também verificar se, após o tratamento, o efluente atende aos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 e em outras normas aplicáveis. No caso de emissões hídricas dentro do Estado de Minas Gerais, os efluentes devem atender também às condições estabelecidas pela Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG nº01/2008.

Para tal verificação é necessário um monitoramento contínuo da qualidade do efluente, sendo que os parâmetros empregados neste monitoramento estão relacionados com as características do efluente.

Alguns dos parâmetros físico-químicos empregados para avaliação da qualidade de efluentes de indústrias de celulose são: pH, temperatura, turbidez, condutividade elétrica, cor real, alcalinidade, dureza, cloretos, sólidos.

E neste contexto, a prática de recirculação é muito importante, pois resulta na diminuição dos despejos industriais. Em certas condições, a redução do volume dos despejos também reduz simultaneamente a quantidade do material poluente, e o despejo estando concentrado torna mais viável o seu tratamento e, conseqüentemente, o custo da operação e construção da unidade de tratamento é relativamente reduzido. A redução dos despejos pode ser feita pela supervisão do processo produtivo e através de práticas internas de controle de poluição. Normalmente a quantidade de água fresca de reposição requerida pode ser sensivelmente reduzida empregando práticas de reutilização de água.

Os efeitos sobre a influência do tratamento enzimático sobre a polpa no efluente ainda foram poucos estudados.

Sênior e Hamilton (1991), em estudos sobre o uso de enzimas no pré-branqueamento da polpa mostraram que a DBO do filtrado após o tratamento com xilanase foi quase duas vezes maior em comparação com uma referência. Da mesma forma, a DQO e o COT também aumentaram. Segundo Borges et al (2010), o pré-branqueamento enzimático representou um aumento substancial do teor de matéria orgânica (DQO) no filtrado. Também, a concentração da DQO encontrados foi três vezes superior ao de referência quando as dosagens de enzimas de 25 g por tonelada de polpa a.s., em pH 7 foi aplicado, e cinco vezes maior para as dosagens de enzimas de 200 g por tonelada de polpa a.s, em pH 7. Apesar do aumento da carga de DQO na fase de pré-branqueamento enzimático os filtrados/ efluentes gerados são tratados de forma

eficiente em biorreatores aeróbicos. A remoção de DQO foi sempre superior a 85%, similar ao de referência (BORGES, M. T. et al, 2010).

Os produtos à base de enzimas atuam diretamente na quebra de cadeias carbônicas de gorduras, óleos, graxas, proteínas e carboidratos, promovendo assim a limpeza dos equipamentos e o aumento da sua vida útil. O processo faz com que os resíduos se desprendam da superfície com mais facilidade, colaborando inclusive com o tratamento do efluente gerado dentro do próprio processo produtivo, contribuam com um aumento significativo de produção, e reduzam o tempo de parada para limpeza. A reciclagem do efluente que contém essas enzimas evita problemas de incrustações nas máquinas, porém esse efeito só será observado se as enzimas permanecerem ativas e forem específicas para tal função.

3. REFERÊNCIAS

(www.ambientebrasil.com.br, 2009).

(www.consciencia.net, 2009).

(www.wikipedia.org, 2009).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP). Apostila do curso Técnicas de fabricação de papéis e cartões para embalagem. São Paulo (1994)

ALABASTER, G.P.; Mills, S. W.; Osebe, A. S.; Thitai, W.N.; Pearson, H. W.; Mara, D. D. e Muiruri, P. Wat. Sci. Tech. 24: (1) 43 (1991).

BHAT, G. R.; HEITMANN, J. L. Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 74, n. 9, p. 151-157, setembro, (1991)

BOBALEK, J. F.; CHATURVEDI, M. The effects of recycling on the physical properties of handsheets with respect to specific wood species. **TAPPI Journal**, v. 72, n. 6, p. 123-125 (1989)

BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E., “Celulose e Papel”. In: BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E., *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, capítulo 12, CETESB, São Paulo. (1993)

BUGAJER, S. O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papel kraft. **O Papel**, v. 37, n. 12, p. 108-112, (1976).

CARDWELL, R. D.; ALEXANDER, S. D. Effects of recycling on softwood aft pulp properties. **APPITA**, v. 30, n. 4, p. 327-333, (1977).

CLARK, J.D’A. **Pulp technology and treatment for paper**. São Francisco: Miller Freeman Publications. 615 p. (1985)

CULLINAN, H. T. A distribuição de idade da fibra reciclada. **O Papel**, v. 54, n. 1, p. 53-56, (1993).

D’ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel, v. 2. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. p. 561-964.

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Disponível em: < <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>> Acessado em: 05 de novembro de 2010.

ELLIS, R.L.; SEDLACHEK, K. Recycled versus virgin fiber characteristics: a comparison. **Tappi**, Atlanta, v.76, n2, p143-146 (1994)

FOELKEL, C.; **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na cellulose kraft para a fabricação de papel.**
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf

FONSECA, J.A.V.M. et al, Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose. In: III Fórum de Estudos Contábeis. Santa Maria/ RS (2003)
Grieco, V. M., “Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais”, de São Paulo. (1995)

HIGUCHI, T. Mechanisms of lignin degradation by lignin peroxidase and laccase of white-rot fungi. In.: LEWIS, N. G.; PAICE, M. G. (Ed.). Biogenesis and biodegradation of plant cell polymers. Washington: American Chemical Society, p. 482-502. (ACS Symposium Series, 399) (1989)

HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Paper technology**, v. 32, n. 4, p. 20-25, (1991).

HOWARTH, P.; SKERRY, A.M.; MANN, S. The affects of paper making on cellulose fibres. **Paper Technology and Industry**, v. 24, n. 4, p. 126-134, (1983).

JACKSON, L. S.; HEITMANN, J. A.; JOYCE, T. W. Enzymatic modification of secondary fiber. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 76, n. 3, p. 147-154, março. (1993).

JAPPE, N. A. Hypochlorite as the this stage in bleaching aspen neutral sulphite semi-chemical pulp. **TAPPI Journal**, v. 41, n. 5, p. 224-231, (1958).

KAMEL M M, EL-SHISHTAWY REDA M, YUSSEF B M, MASHALY H. Ultrasonic assisted dyeing III. Dyeing of wool with lac as a natural dye. *Dyes and Pigments* 65: 103-110. (2005)

KLOCK, U. et al. Química da madeira – 3ª edição revisada. Universidade Federal do Paraná, Curitiba – (2005).

KOSHLAND D. E.. "Application of a Theory of Enzyme Specificity to Protein Synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **44** (2): 98–104. (1958)

LIMA, R.M.R., FILHO, E.R.; A Reciclagem de Materiais e suas Aplicações no Desenvolvimento de Novos Produtos: Um Estudo de Caso. In.: 3º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de produto. Florianópolis, SC. Setembro (2001)

LUMIAINEM, J. et al. Do recycled fibres need refining? **Paperi Ja Puu Paper and Timber**, v. 74, n. 4, p. 319-322, (1992).

LYND, L.R. et al, Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews.* 66 (3): 506-577 (2002)

MANFREDI, V. O Refino da Celulose. In: Curso de Especialização em Papel. Disc.: Preparação de Massa, Mucuri.Anais...Mucuri: ABTCP, 42p. [EV-0497; TP-15/98; português]. (1998).

MANSFIELD, S. D.; DICKSON, A. R. The effect of selective cellulolytic treatments of softwood kraft pulp on sheet consolidation. **Appita Journal**, Victoria, v. 54, n. 2, p. 239-244, março. (2001).

MASON, C.F. Decomposição. São Paulo, Universidade de São Paulo. 63p. (1980)

MINOR, J. L.; ATALLA, R. H.; HARIEN, T. M. Improving interfibre bonding of recycled fibres. **JPPS**, v. 19, n. 4, p. j152-j155, (1993).

MINOR, J. L.; SCOTT, C. T.; ATALLA, R. H. Restoring bonding strength to recycled fiber. **Recycling Symposium**, 379-385 p. (1993)

MOUSA, M.; PASZNER, L. Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi Journal*. Atlanta. V.77, n9, p171-179, (1994)

NAIDER PRASED D. V., RAJAN R., KUNAR R., GANDHI K. S., ARAKERI V. H. Modelling of a batch sonochemical reactor. *Chemical Engineering Science* 49:877-888. (1994)

OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. Impacto de variáveis de refino e da adição de fibras virgens na recuperação da qualidade de papéis de eucalipto decorrentes da reciclagem. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA PAPELEIRA, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo:. 75-88 p. (1998)

POMMIER, J. C.; GOMA, G.; FUENTES, J. L.; ROUSSET, C. Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 2: Industrial applications. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 73, n. 12, p. 197-202, dezembro, (1990).

RAMOS, L. P., et al. The effect of *Trichoderma* cellulases on the fine structure of a bleached softwood Kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology*, Ed. 24, p. 371–380 (1999);

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**, v. 40, n. 228, p. 176-195, (1993).

Relatório Estatístico Anual 2008/2009 – Bracelpa. Acesso em: 02 maio 2010. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>

SANTANA, L. C.; **As variáveis do refino**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa para obtenção do título de Especialista, Viçosa – MG (2005)

SANTOS, F. R., **Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. globulus na sua tendência para a hornificação**. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro. Portugal, (2005)

SENIOR, D. J. & HAMILTON, J., "Use of xylanases for the reduction of AOX in Kraft pulp bleaching", CPPA Environmental Conference, Quebec, ICI CANADA INC, p. 310 – 314 (1991).

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)

SILVA, R.P.; OLIVEIRA, R.C.; Efeitos da Ação do Refino e da Reciclagem nas Propriedades de Papéis de Pinus e Eucalipto. Revista *Árvore*, Viçosa/MG. V.24, n.3, p349-360 (2000)

SIMPSON, F.W., MASON S. G.; Note on the treatment of cellulose fibers with ultrasonic waves. *Pulp and Paper Magazine of Canada*. 51 (7), (1950)

SOUSA, H. M. P. D, Aplicação de celulasas e xilanases na reciclagem de fibras de papel. Dissertação apresentada à Universidade do Minho. Braga, Portugal (2002)

SPANGERBERG, R. J. **Secondary fiber recycling**. Atlanta: TAPPI Press,. 268 p. (1993)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a.ed.,(1998).

SUSLICK K. S., The chemical effects of ultrasound. *Scientific American* 80-86. (1989).

STORK, G.; PULS, J.; **Changes in Properties of Different Recycled Pulps by Endoglucanase Treatment**. In: *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Recent Advances in Applied and Fundamental Research*, Srebotnik, E. and K. Mesner (Eds.). Vol. 1. Facultas-Universitätsverlag, Vienna, pp: 145-150. (1996)

SUSLICK K. S., Sonochemistry. *Science* 247: 1439-1446. (1990).

SUSLICK K. S., GRINSTAFF M. W., Protein microencapsulation of nonaqueous liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 112: 7807-7809. (1990).

TAMMINEN, T. The state-of-the-art of biotechnology applied to the pulp and paper industry. In: *SEMINÁRIO SOBRE CELULOSE E PAPEL: Biorefinaria e Biotecnologia e seus Impactos na Indústria de Celulose*, 3., 2008, Viçosa. UFV/LCP. Viçosa. CD-ROM

VAN WYK & GERISCHER. The influence of recycling on strength properties of machine made paper. **Paeri Ja Puu**, v. 64, n. 9, p. 529-533, (1982).

VIEIRA, D.S., **Estrutura, termoestabilidade e atividade de xilanases: um estudo via simulação molecular**. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto/ SP (2007)

YACHMANEV V. G., BLANCHARD E. J., LAMBERT A. L.; Use of ultrasonics energy for intensification for the bio-preparation of greige cotton. *Ultrasonics* 42: 87-91. (2004).

CAPÍTULO 1

EFEITOS DOS TRATAMENTOS ENZIMÁTICOS NA QUALIDADE DA POLPA DE PAPÉIS RECICLADOS

1. RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar diferentes grupos de enzimas (Celulase, Hemicelulase, Mistura 1 e Mistura 2, conforme condições específicas de aplicações) como agentes de recuperação de propriedades de papéis provenientes de fibras secundárias, assim como observar as modificações que elas causam na morfologia das fibras e suas capacidades de redução dos componentes causadores dos micros e macros *stickies*. Também se objetivou avaliar os efeitos dos tratamentos enzimáticos anterior e posteriormente ao refino. A avaliação baseou-se em análises morfológicas de fibras, de propriedades físicas e mecânicas, de higroscopicidade e de hornificação das polpas. Os resultados mostraram que o modo de ação diversificado dos diferentes tipos de enzimas refletiu em diferenças nas características das polpas analisadas. As ações isoladas da Celulase e Hemicelulase em relação às misturas enzimáticas, de modo geral, acarretaram maiores ganhos nas propriedades de resistência física e mecânica nas polpas, sendo mais eficientes para recuperação de propriedades sem a necessidade de combinação com outras técnicas. As enzimas apresentaram capacidade de redução de componentes indesejáveis e causadores de *stickies* que compõe a polpa oriunda das aparas pós-consumo, reduzindo assim o potencial de formação de *stickies*. O tratamento enzimático posteriormente ao refino mostrou ser mais eficiente na melhoria de

recuperação de características de resistência dos papéis, apresentando de modo geral, maiores valores que o tratamento anteriormente ao refino.

2. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, grandes avanços vêm sendo observados na área da biotecnologia e sua aplicação nas indústrias de celulose e papel. Muitos estudos foram desenvolvidos com a finalidade de utilizar enzimas nas diversas operações dessas indústrias.

Enzimas são substâncias catalisadoras, de natureza protéica, e que não são consumidas durante as reações em que participam. No entanto, as enzimas perdem eficiência quando submetidas a determinadas condições, por exemplo, altas temperaturas, ou podem reagir com algumas substâncias se degradando ou se tornando inativa.

O motivo para a aplicação de enzimas em alguns processos são suas vantajosas características que incluem alta seletividade, eficiência e moderadas condições de reação. As características de seletividade, velocidade e eficiência de reação permitem distinguir enzimas com relação a sua origem, como bactérias e fungos. A característica das enzimas atuarem eficientemente sob condições operacionais moderadas é vantajosa para as indústrias por permitir a redução do capital de investimento e do consumo de energia (WONG e MANSFIELD, 1999).

Na indústria papelreira, 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 física das fibras, sendo reportadas melhorias na hidratação, fibrilação e delaminação. Na indústria de papéis reciclados, as enzimas apresentam ainda a função de remoção de tintas, pitch, componentes formadores de *stickies* e aumentam a afinidade das fibras com a água o que gera modificações favoráveis das propriedades da polpa.

Assim, o objetivo desse estudo foi analisar a atuação de diferentes grupos de enzimas como agentes de recuperação de propriedades do papel oriundos de fibras secundárias e verificar as modificações que elas causam na morfologia das fibras, bem como verificar suas capacidades de redução dos componentes causadores dos micros e macros *stickies*; e analisar os efeitos dos tratamentos anteriores e posteriores ao refino.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para realização deste estudo, foram utilizadas fibras secundárias, oriundas de aparas pós-consumo de papelão (OCC- *Baled Old Corrugated Cardboard*).

As enzimas aplicadas foram doadas por empresas, totalizando 4 formulações, pertencentes à 3 tipos: celulase, hemicelulase e misturas. A composição das misturas não foi informada pelos fabricantes, porém nas análises de atividades enzimáticas foi possível constatar que a Mistura 1 apresenta atividade celulásica e lipásica e a Mistura 2 atividade celulásica.

Uma descrição simplificada do procedimento realizado foi representada na Figura 1.

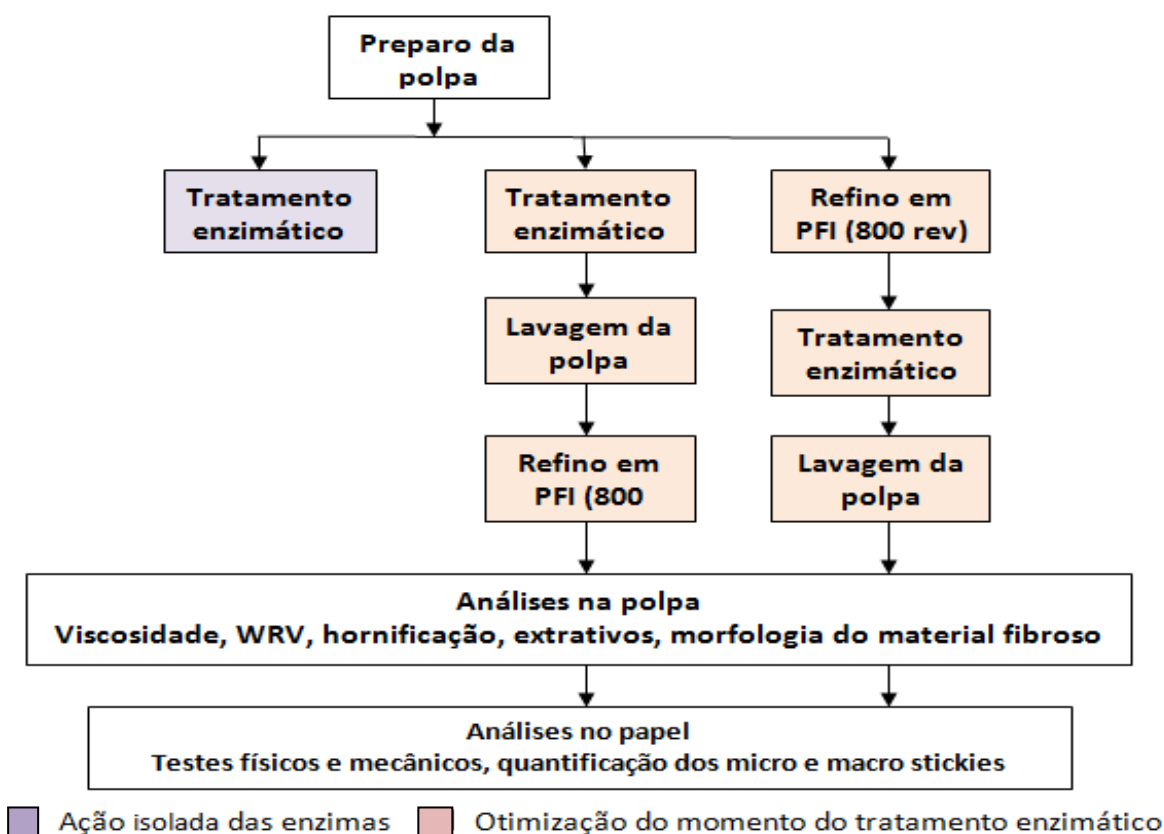


Figura 1. Fluxograma de ação

3.1. PREPARO DA POLPA

Inicialmente, as aparas foram hidratadas por 4 horas em quantidade suficiente para realização de todos os tratamentos determinados, sendo em seguida desagregadas

em *hidrapulper*. A polpa foi homogeneizada, à úmido, em tambor. Em seguida, a polpa foi centrifugada para retirada do excesso de água, despastilhada, armazenada em sacos plásticos e acondicionada sob refrigeração (4°C).

3.2. TRATAMENTO ENZIMÁTICO

O tratamento enzimático foi realizado com enzimas comerciais, tendo como referência o controle através da manutenção das condições operacionais sem a adição das enzimas (referência).

Em cada repetição, foram utilizados 30 g (a.s.) de polpa. Os tratamentos enzimáticos foram realizados em banho-maria, sob constante agitação, e as condições operacionais estão relacionadas na Tabela 1, com base na recomendação dos fabricantes.

Tabela 1. Condições operacionais dos tratamentos com as enzimas comerciais

Enzimas	pH	Temperatura (°C)	Tempo de reação (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	6,5-7,0	50	1	0,25	3

Posteriormente a polpa foi lavada com 9 litros de água destilada.

Neste estudo é importante ressaltar que não foi utilizado nenhum tipo de tampão durante o tratamento enzimático, pois nos estudos realizados por Gonçalves e Oliveira (1995), este artifício não apresentou nenhuma vantagem na recuperação das enzimas.

3.3. OTIMIZAÇÃO DO MOMENTO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO EM RELAÇÃO AO REFINO

Para verificação dos efeitos do momento do tratamento enzimático, este foi realizado anterior e posterior ao refino, em refinador laboratorial do tipo moinho PFI com uma amostra de polpa equivalente a 30g a.s. e consistência de 10%, conforme representado na Figura 1. O número de revoluções empregado no refino foi fixado em 800 revoluções, baseado em testes preliminares onde foram variadas as intensidades de refino.

3.4. ANÁLISES NA POLPA

3.4.1. *Viscosidade*

Para avaliação dos efeitos e possíveis degradações dos diferentes grupos de enzimas sobre a polpa, foram realizados testes de viscosidade, segundo a norma Tappi Methods – T230 om-94.

Por se tratar de uma polpa com elevado número Kappa, optou-se por determinar a viscosidade a partir da holocelulose das polpas tratadas enzimaticamente.

3.4.2. *Produção de holocelulose*

Em um erlenmeyer de 250ml foram colocados 3g a.s. de polpa. Em seguida, foram adicionados 110ml de água destilada, 21,5ml de acetato de sódio 20%, 11ml de clorito de sódio 30% e 3ml de ácido acético glacial. A mistura foi homogeneizada, tampada e levada a banho-maria à 75°C por 10 min, misturando frequentemente. Para parar a reação, foi adicionado água em temperatura ambiente. A polpa foi lavada abundantemente e seca à 23°C por no mínimo 15h.

3.4.3. *Índice de Retenção de Água – WRV (Water Retention Value)*

A medição do índice de retenção de água (WRV) foi realizada com base na norma interna do Laboratório de Celulose e Papel 01 pp-96 UFV.

Para determinação desta propriedade, inicialmente hidrataram-se 5g absolutamente seca de cada amostra por 24 horas após serem submetidas aos tratamentos enzimáticos. Esta análise também foi realizada na polpa referência.

Posteriormente, as amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, adicionando 2 litros de água (consistência aproximadamente de 0,25 %), e então tiveram suas consistências corrigidas para 10 %.

De cada amostra foram transferidos 8,62 g (úmido) para quatro recipientes de polietileno com uma tela no fundo. Uniformizou-se a superfície com o auxílio de um bastão provido de borracha na extremidade. A pressão sobre a manta para uniformização da superfície não deve permitir a passagem de água das telas do recipiente.

Os recipientes foram centrifugados por 30 minutos. Foi registrado o peso úmido de cada amostra e secado em estufa, à 105 °C, por 12 horas. Depois de esfriar em dessecador, o peso seco das amostras foi registrado.

O índice de retenção de água foi determinado segundo a equação:

$$WRV = \frac{(PU-PS)*100}{PS}$$

Onde:

WRV= Índice de retenção de água

PU = Peso úmido da polpa

PS = Peso absolutamente seco da polpa

3.4.4. *Hornificação*

A análise de hornificação das fibras foi baseada nos estudos realizados por Weise e Paulapuro (1998). A análise consiste na correlação do índice de retenção de água (conforme item 3.4.3) nas polpas que não sofreu secagem e das polpas após serem submetidas à secagem (105 °C, 24 horas).

A hornificação das fibras foi determinada segundo a equação:

$$\% H = \frac{(WRV 0 - WRV 1) * 100}{WRV 0}$$

Onde:

% H= percentual de hornificação

WRV0 = índice de retenção de água da polpa que não sofreu secagem

WRV1=índice de retenção de água da polpa que sofreu secagem.

3.4.5. *Extrativos*

Para avaliar a capacidade de remoção de grupos com potencial de formação dos *stickies* das enzimas, foram realizadas análises de extrativos em polpa submetidos à cada grupo de enzimas.

Segundo norma padronizada pela Tappi T 204 cm- 97 (1997), amostras de 10 g de polpa de cada tratamento foram submetidas à extração em acetona em aparelho tipo Soxhlet, por 6 h. Os balões foram levados á estufa, à 105 °C, e quando apresentaram peso constante, foram resfriados em dessecador. Os resíduos obtidos foram pesados para determinação do teor de extrativos.

3.4.6. Morfologia

As análises morfológicas nas fibras foram realizadas nas polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos. Para avaliação do efeito das enzimas na morfologia das fibras também realizou-se a análise numa polpa sem tratamento enzimático, a referência.

Com o auxílio da microscopia ótica, foram realizadas análises dimensionais nas fibras. Foram mensuradas as larguras da fibra, o diâmetro do lúmen e a espessura de parede celular. As polpas foram hidratadas por, no mínimo, 24 horas, sendo em seguida, submetidas à agitação para completa individualização das fibras. Com auxílio de um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagem), foram mensuradas 100 fibras para cada amostra, dentro de cada classe.

Determinações em conjunto com comprimento médio do material fibroso nas amostras e de *coarseness* e o teor de finos foram feitas, preparando-se amostras de suspensões da polpa em água deionizada na consistência de 0,001% e dispersante (2% base polpa seca). A análise foi desenvolvida em aparelho GALAI CIS-100 e o processamento dos resultados com o *software WShape*. Para cálculo do comprimento médio das fibras, foram considerados todos os elementos maiores que 0,07 mm e menores que 3,0 mm, enquanto que para os finos foram considerados todos aqueles com dimensões iguais ou menores que 0,07 mm.

3.5. ANÁLISES NO PAPEL

3.5.1. Testes físicos e mecânicos dos papéis

Para realização dos testes físicos e mecânicos das polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI. Foram formadas 5 folhas de 120g/m² para realização dos testes de compressão. Com o restante da suspensão foi determinado a resistência a drenagem (TAPPI T 248 cm-85) e formado folhas de 60g/m² (TAPPI 205 om-81). As folhas formadas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°C.

Para avaliação dos efeitos do momento do tratamento enzimático (anterior e posterior ao refino), os mesmos procedimentos acima citados foram realizados, porém anterior ou posterior ao refino em moinho PFI (800 revoluções).

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 2.

Tabela 2. Procedimentos analíticos para análise das polpas

Teste	Norma
Resistência à drenagem (⁰ SR)	TAPPI 200 sp-01
Índice de rasgo (IR)	TAPPI T 414 om-98
Resistência à compressão – Ring Crush Test (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão – Corrugate Medium Test (CMT)	TAPPI 809 om-93
Índice de tração (IT)	TAPPI 494 om-01
Volume específico aparente (VEA)	TAPPI 220 sp-01

3.5.2. Quantificação de micros e macros *stickies*

Para a determinação dos micros e macros *stickies* no papel foram selecionados 10 folhas para cada polpa submetida aos diferentes grupos de enzimas, conforme TAPPI T537 om-96 (modificada). A análise foi realizada no lado áspero das folhas. *Stickies* considerados grandes, com diâmetros entre 1,5 e 5,0 mm, foram mensurados na área total da folha (0,0201 m²). Os *stickies* considerados médios (com diâmetro entre 0,08 e 1,0mm) foram mensurados em ¼ da área total das folhas. Já os *stickies* considerados pequenos (com diâmetro entre 0,02 e 0,07mm) foram mensurados em 1/16 da área total de folha.

Os métodos tradicionais de contagem de partículas (por exemplo, pelas normas TAPPI: T 213 om-89, T 437 om-90 e T 537 om-96) demonstram falhas pela falta de especificidade por alguns parâmetros óticos na quantificação e caracterização dos contaminantes (partículas de tinta, gomas, colas, etc.) e pelo caráter fastidioso e subjetivo associados aos métodos. A baixa precisão dos métodos normatizados está associada à variação dos critérios utilizados por diferentes operadores, na avaliação das amostras: comparação do aspecto visual das manchas presentes no papel e as apresentadas numa carta normalizada (SOUZA, 2002).

3.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos das polpas submetidas aos tratamentos com diferentes enzimas e a influência do momento de tratamento enzimático foram realizadas utilizando o *software SAS – Statistical Analysis System*.

Para avaliação dos efeitos isolados das enzimas (delineamento inteiramente casualizado) os resultados obtidos para cada propriedade foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando constatado a existência de diferença significativa entre tratamentos, as médias foram comparadas pelo teste Tukey, adotando-se o nível de significância de 5%.

Para avaliação do melhor momento de realização dos tratamentos enzimáticos e da melhor enzima em cada momento, os resultados obtidos para cada propriedade foram analisados estatisticamente considerando o delineamento inteiramente casualizado com oito tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram considerados num esquema fatorial 4x2, sendo quatro enzimas (Celulase, Hemicelulase, Mistura 1 e Mistura 2) e dois momentos (anterior e posterior). Constatando a presença de interação significativa, as médias das enzimas dentro de cada momento, foram comparadas pelo teste Tukey e, a comparação dos dois momentos dentro de cada enzima foi feita pelo teste F. O nível de significância adotado foi 5%.

4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos enzimáticos provocaram alterações no comportamento da polpa que refletiram em termos de resistência mecânica dos papéis formados, resistência à drenagem, capacidade de retenção de água, hornificação, redução de componentes indesejáveis da polpa causadores de *stickies* conforme serão mostrados e discutidos separadamente a seguir. Também observaram-se diferenças nas propriedades das polpas quando os tratamentos enzimáticos são combinados com a operação do refino variando o momento o qual o tratamento enzimático foi realizado.

4.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA

As características das fibras afetam significativamente as propriedades do papel. Os parâmetros anatômicos e dimensionais das fibras estão relacionados com as propriedades físicas e mecânicas e com as características superficiais do produto final (BRISTOW e KOLSETH, 1986).

Na Tabela 3 são mostrados os efeitos das enzimas sobre os elementos morfológicos e anatômicos das fibras.

Tabela 3. Análises morfológicas das fibras após os tratamentos enzimáticos

Tratamentos	Coarseness (mg/100m)	Nº de material fibroso/grama (milhões)	Comprimento médio ponderado (mm)	Diâmetro médio ponderada (µm)
Celulase	8,43	15,25	0,78	26,56
Hemicelulase	10,92	11,04	0,83	26,88
Mistura 1	11,56	10,50	0,84	27,15
Mistura 2	12,59	9,13	0,87	27,61
Referência	15,54	6,95	0,93	28,37

De acordo com a Tabela 3, os tratamentos enzimáticos interferiram nos valores de *coarseness* das fibras, expresso como peso em miligramas de polpa por 100 m de comprimento de fibras. Segundo Sousa (2002), devido ao efeito de descascamento causado pelas enzimas nas fibras há a redução da espessura da parede das fibras (pela desagregação da estrutura) e do *coarseness*, causando aumento da elasticidade das fibras. Observa-se que o tratamento com Celulase causou a maior variação no *coarseness* com relação à referência.

Como as camadas superficiais externas são parcialmente removidas pelos tratamentos enzimáticos, o peso individual de cada fibra é reduzido. Logo, o número de fibras por grama é aumentado e, com isso, aumenta a população fibrosa, o que é comprovado pelos resultados obtidos na Tabela 3. De acordo com Loures et al. (2004), o número de fibras por grama pode ser afetado tanto pelo material de origem, quanto pelo processo de fabricação da polpa e do papel. Como as fibras sofrem diversas alterações durante o processo, espera-se que, com o decorrer do mesmo, o número de fibras aumente. Como era de se esperar, o tratamento com a enzima Celulase foi a que apresentou maiores incrementos com relação à referência.

Na literatura existem diversos relatos da influência das enzimas sobre as dimensões das fibras, verificando-se a redução do tamanho médio das mesmas e o aumento da percentagem de finos em suspensão. (LEE et al, 1983; OLTUS et al, 1987; POMMIER et al, 1989). Somente quando a hidrólise enzimática é pouco extensa, não se detectam variações no tamanho das fibras de pequenas dimensões (SOUSA, 2002).

4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA POLPA E DO PAPEL

Os resultados da análise de variância para cada propriedade do papel analisado estão apresentados no APÊNDICE e os resultados obtidos pelo teste Tukey estão apresentados, em resumo, na Tabela 4.

Tabela 4. Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros analisados em folhas de papel formadas após os tratamentos enzimáticos

Parâmetros	Enzimas				
	Celulase	Hemicelulase	Mistura 1	Mistura 2	Referência
°SR	40	41	41	31	23
CMT (N)	126,72 ^a	123,27 ^a	123,30 ^a	109,97 ^b	103,69 ^c
RCT (N/m)	1022,0 ^a	974,0 ^a	962,0 ^a	957,8 ^a	770,0 ^b
IT (N.m/g)	33,88 ^a	32,33 ^a	28,29 ^b	26,36 ^b	21,82 ^c
IR (m.N)	8,46 ^b	8,98 ^b	11,36 ^a	8,11 ^{bc}	6,87 ^c

Resistência à drenagem (°SR); resistência à compressão do corrugado (CMT); resistência ao esmagamento do anel (RCT); índice de tração (IT); índice de rasgo (IR).

*Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, em cada linha, não diferem entre si pelo teste Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

Para o entendimento das características e das resistências que o papel apresenta, devem-se ter sempre em mente três fatores primários que são determinantes para as propriedades, que são o número de ligações interfibras, a força dessas ligações e a resistência intrínseca da fibra. Aliado à esses fatores deve-se considerar os fatores

secundários como teor de finos, intensidade de colapsamento, flexibilidade, etc. Por isso, os resultados obtidos serão discutidos separadamente bem como os possíveis fatores modificados somente pela ação das enzimas que levaram a uma determinada variação em valores de propriedades do papel e da polpa.

4.2.1. Resistência à drenagem

A ação isolada dos tratamentos enzimáticos permitiu um aumento na resistência à drenagem da polpa ($^{\circ}\text{SR}$), conforme pode ser visto na Figura 2. Como não houve diferença entre os valores observados entre repetições em um mesmo tratamento (enzimas), não foi possível aplicar testes de análise estatística no parâmetro resistência à drenagem.

As polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos com Hemicelulase e Mistura 1 apresentaram os maiores valores de resistência à drenagem. Observa-se que somente com a adição das enzimas Hemicelulase e Mistura 1, por exemplo, houve um aumento de 78, 26% no $^{\circ}\text{SR}$ quando comparados à polpa não tratada enzimaticamente.

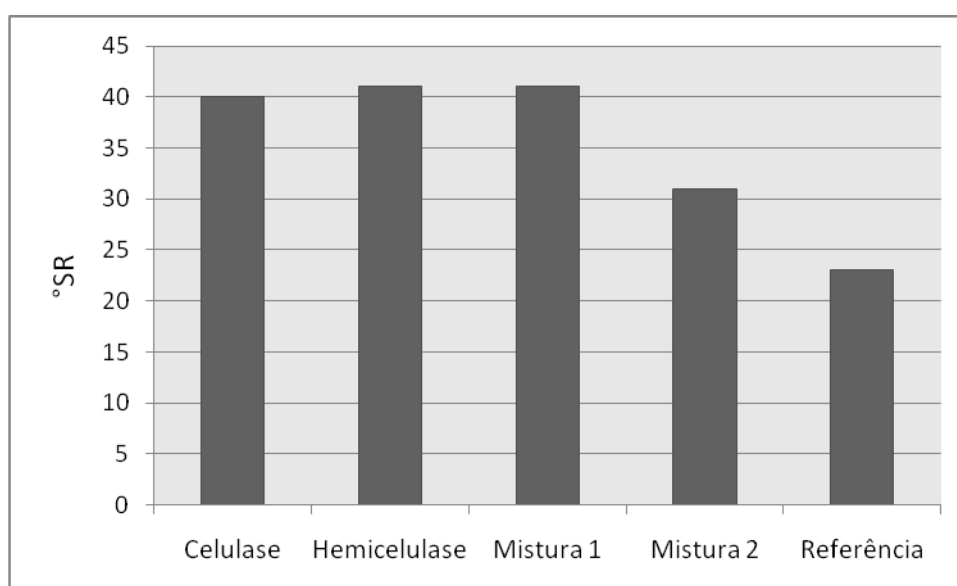


Figura 2. Resultados para resistência à drenagem ($^{\circ}\text{SR}$) após os tratamentos enzimáticos.

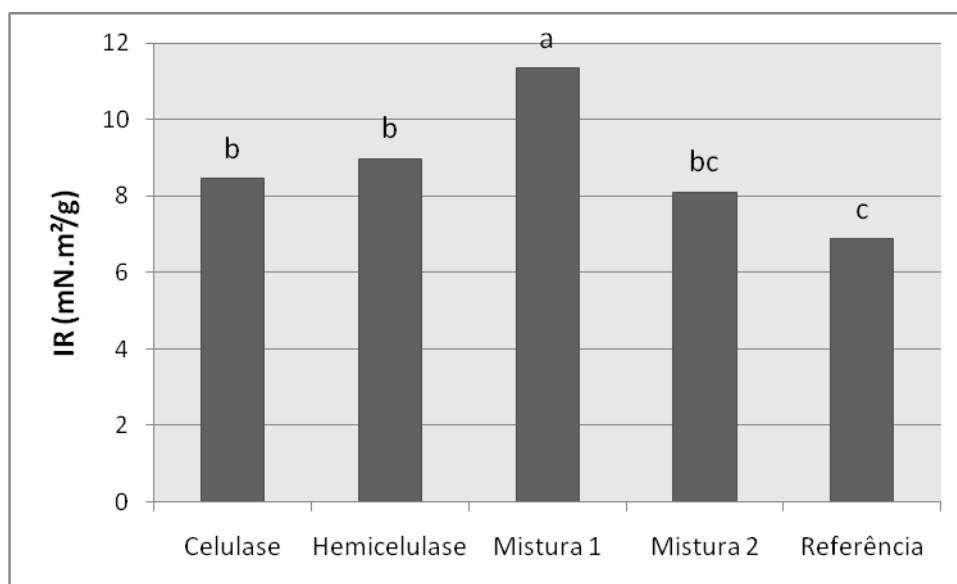
Segundo Foelkel (2007), os finos afetam dramaticamente a drenagem da folha úmida e assim, pode-se concluir que o aumento observado na resistência à drenagem da polpa está relacionado diretamente com o aumento no percentual de finos gerados a partir dos tratamentos enzimáticos conforme mostrado na Figura 8, item 3.2.9.

O efeito das ações enzimáticas sobre a drenagem da polpa não segue uma tendência, sendo encontrados resultados contrários na literatura. Segundo Eriksson et al

(1998), o tratamento de fibras recicladas com celulases pode aumentar a drenagem e reduzir o comprimento médio das fibras. Oksanen et al (2000) e Gil et al (2009), utilizando uma mistura de celulase e hemicelulase, também verificaram o aumento da drenagem da polpa. Taourai et al (2008) realizaram testes laboratoriais e industriais aplicando 2 tipos de enzimas em polpa Kraft de eucalipto e observaram que uma das enzimas aumentou a resistência a drenagem enquanto a outra não promoveu nenhuma modificação neste parâmetro. Ryan et al (1998a, 1998b) detectou a redução da drenabilidade da polpa com observado aumento no *coarseness* e na resistência intrínseca da fibra.

4.2.2. Resistência ao rasgo

Com base nos resultados dos testes mecânicos (Figura 3) realizados nos papéis formados após os tratamentos enzimáticos, pode-se observar que estes possivelmente não causaram redução na resistência individual da fibra e provavelmente causaram aumento no número de ligações interfibrilares.



*Os resultados seguidos de pelo menos uma mesma letra não se diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 3. Resultados para resistência ao rasgo, expresso pelo índice de rasgo (IR) após os tratamentos enzimáticos

Conforme pode ser observado nos valores referentes ao índice de rasgo, onde devido à forma e ao ponto de aplicação da força, os fatores de maior impacto são a resistência individual e comprimento das fibras, pode-se concluir que os tratamentos

enzimáticos não afetaram a resistência das fibras e que o incremento observado nos papéis com relação à referência pode estar ligado ao aumento nas ligações interfibras.

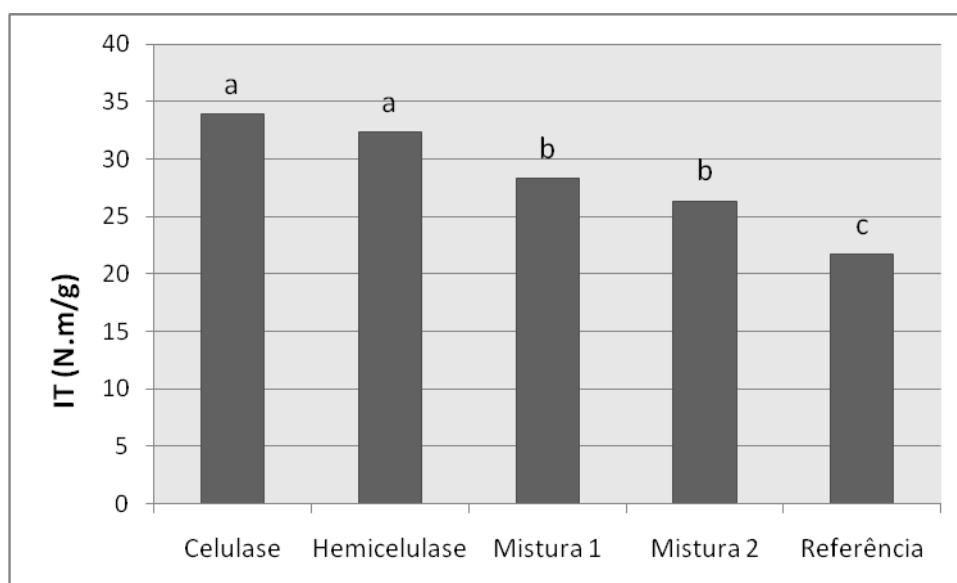
Os resultados do teste Tukey mostraram que o papel formado com a polpa submetida ao tratamento com a Mistura 1 proporcionou maiores resultados médios ($P < 0,05$) quando comparado com os demais tratamentos. Esta mesma polpa, quando comparada com a referência (sem tratamento enzimático), em termos de índice de rasgo, apresentou um aumento de 65,36%.

No entanto, Taleb et al (2002), utilizando uma mistura de celulases e hemicelulases obtidas de *Trichoderma longibrachiatum*, observaram decréscimos nos índices de rasgo encontrados e concluiu que esta propriedade se manteve linearmente inversa ao tempo de tratamento. Oksanen et al (2000) também observaram uma ligeira perda na resistência da fibra quando submetida ao tratamento com endoglucanase. Ainda neste estudo, Oksanen et al (2000) verificaram que a utilização de manase combinada com endoglucanase intensificou a redução na resistência ao rasgo e já a combinação de xilanase com endoglucanase não acarretou em aumento no impacto causado somente pela ação da endoglucanase. Ainda que seja possível manter ou aumentar a resistência do papel (pelo aumento do número de ligações entre as fibras), a resistência intrínseca das fibras é muitas vezes afetada (LUMME et al, 1998; MANSFIELD et al, 1998, 1999).

4.2.3. Resistência à tração

Outra propriedade que fortaleceu a idéia de aumento das ligações interfibras é a resistência à tração, expressa pelo índice de tração. Nesta propriedade, é de fundamental importância as ligações interfibrilares ocorridas na formação do papel. Conforme pode ser observado na Figura 4, o índice de tração das polpas tratadas com todas as enzimas apresentou ganhos nesta propriedade quando comparado com a referência. Um destaque deve ser dado à polpa tratada com Celulase, que aumentou em 55,99% a resistência com relação à polpa não tratada enzimaticamente.

Com base no teste Tukey, após os tratamentos enzimáticos, foi possível dividir os resultados da ação das enzimas em três grupos com diferenças significativas entre si ($P < 0,05$), sendo que a Celulase e a Hemicelulase compõem o grupo que proporcionaram os maiores ganhos nesta propriedade, seguido pela Mistura 1 e pela Mistura 2 e logo depois a referência, respectivamente.



*Os resultados seguidos de pelo menos uma mesma letra não se diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

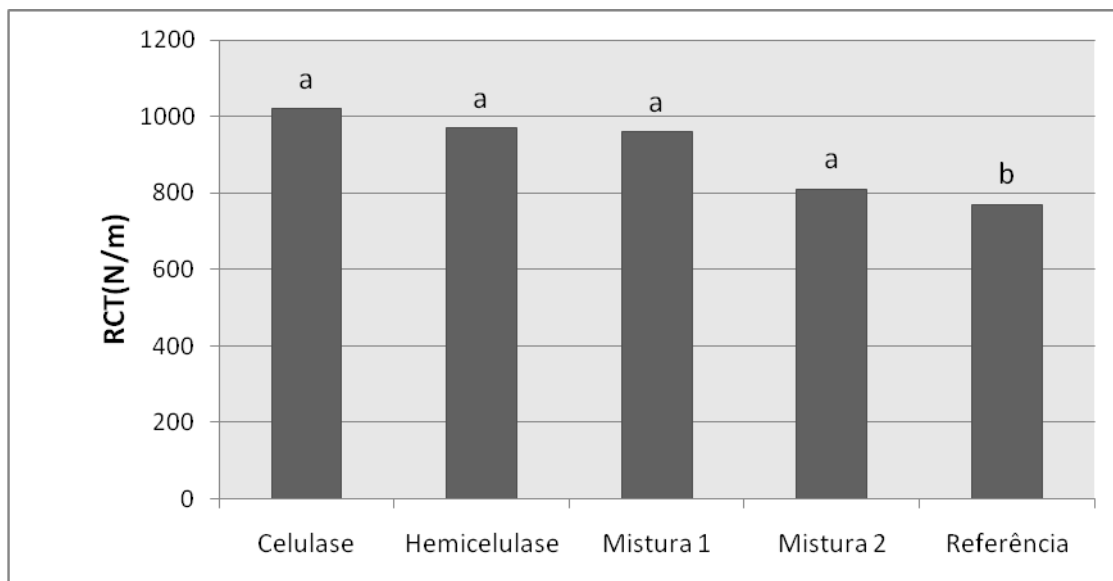
Figura 4. Resultados para resistência à tração, expressos pelo índice de tração (IT), após tratamentos enzimáticos.

Mansfield e Dickson (2001) concluíram que a celulase utilizada em estudos produziu folhas com maiores densidades aparente, mais resistente a forças de tração. Os autores observaram ainda que o tratamento enzimático diminuiu a densidade de carga das fibras (deixou-as menos iônicas), com isso, a força de ligação entre elas foi menor. Dessa forma, o que gera maiores resistência, segundo os autores, é a maior quantidade de ligações entre fibras devido à maior área superficial nas folhas formadas.

Segundo Dickson e Mansfield (1998) citado por Wong e Mansfield (1999), observaram um ganho na resistência à tração, para uma mesma densidade com o tratamento da polpa Kraft sobre determinadas condições. Os estudos realizados por eles mostraram que os tratamentos enzimáticos causaram uma desorganização da camada exterior da parede celular, favorecendo a flexibilidade da fibra. O que novamente sugere que o tratamento enzimático aumenta o número das ligações entre as fibras, aumentando o número de pontos de ligação entre elas.

4.2.4. Resistência ao Esmagamento do Anel – RCT

Na Figura 5 pode-se visualizar o efeito da adição das diferentes enzimas sobre a propriedade RCT dos papéis.



*Os resultados seguidos de pelo menos uma mesma letra não se diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 5. Resultados para resistência à compressão, expressa pela resistência ao esmagamento do anel (RCT) após os tratamentos enzimáticos.

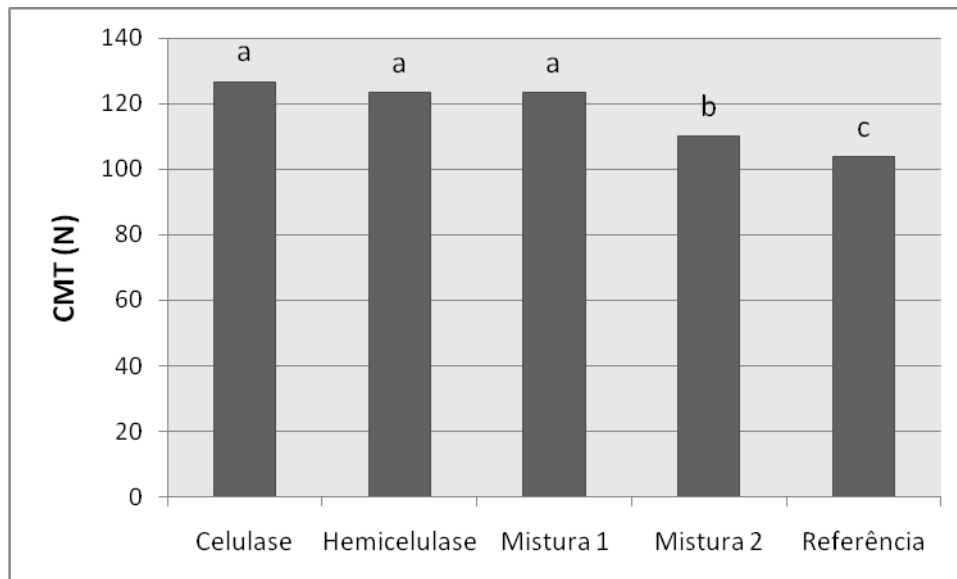
Observa-se que somente com a adição das enzimas houve um aumento significativo nos valores médios observados para este parâmetro, sendo que todas as enzimas aplicadas apresentaram incrementos com relação à referência. A partir do tratamento com a enzima Celulase, observou-se um aumento de 32,47% nesta propriedade, trazendo para muito próximo ao valor obtido dos valores desejados pelas indústrias, nesta gramatura (120 g/m²), que é de 1200N/m para uso na capa ou forro de caixas de papelão ondulado (www.klabin.com.br).

Devido ao modo de aplicação da força para realização deste teste, a resistência individual da fibra é uma das características que mais influenciam nos resultados observados. O que novamente leva-se a concluir que os tratamentos enzimáticos não provocaram perdas nas resistências individuais das fibras.

Os estudos sobre a influência dos tratamentos enzimáticos sobre a resistência à compressão dos papéis são poucos relatados, o que dificulta uma análise comparativa dos resultados encontrados e apresentados neste trabalho.

4.2.5. Resistência à compressão do corrugado - CMT

Na Figura 6 pode-se visualizar o efeito da adição das diferentes enzimas sobre a resistência à compressão dos papéis corrugados.



*Os resultados seguidos de pelo menos uma mesma letra não se diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 6. Resultados para resistência à compressão, expressa pela resistência à compressão do corrugado (CMT) após tratamentos enzimáticos.

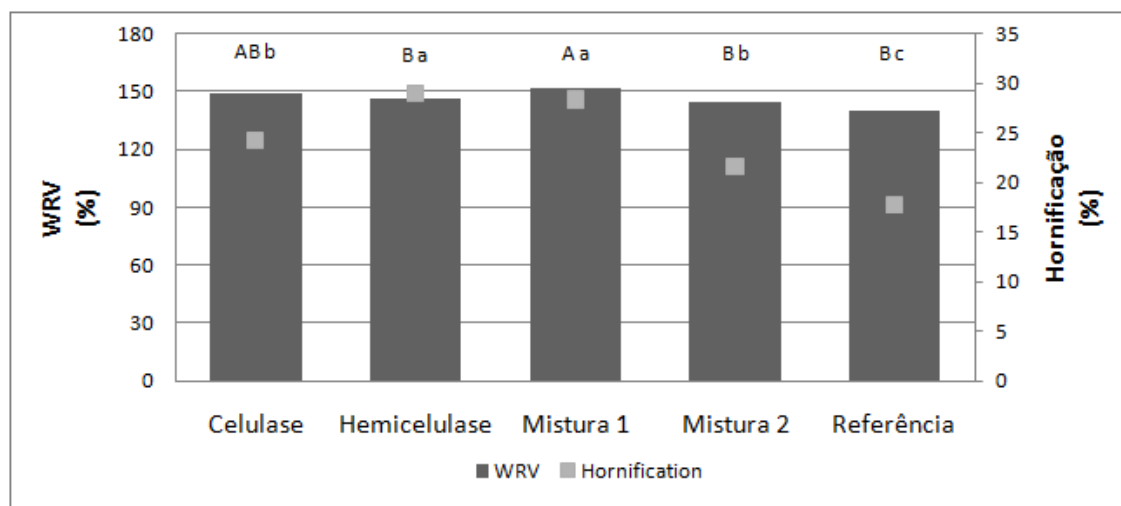
Observa-se que somente com a adição das enzimas houve um aumento significativo nos valores médios observados para este parâmetro, sendo a Celulase, Hemicelulase e Mistura 1 as enzimas que apresentaram maiores incrementos com relação à Referência.

Segundo Razzolini (1994), a resistência à compressão do corrugado se relaciona positivamente com a rigidez e o módulo de elasticidade das fibras. Pelos resultados observados nos testes apresentados anteriormente, viu-se que a rigidez das fibras não foi comprometida através da redução do *coarseness* e da largura das fibras (Tabela 2). Pode-se inferir que este tratamento pode ter causado aumento na elasticidade das mesmas, justificando um aumento nos valores observados para esta propriedade.

4.2.6. *Hornificação e capacidade de retenção de água*

A hornificação, resultado do efeito de histerese, causa a perda em flexibilidade (aumento no enrijecimento), permeabilidade e capacidade higroscópica da fibra secundária. O índice de retenção de água (Water Retention Value - WRV) é usado para avaliar a capacidade das fibras (parede celular e lúmen) de reter água quando submetida a uma forte ação centrífuga (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000), sendo uma medida do entumescimento e da afinidade da polpa pela água (LINDSTRÖM e CARLSSO, 1980).

Conforme apresentado a seguir (Figura 7), pode-se concluir que as enzimas também causam efeitos nas propriedades higroscópicas das polpas (WRV e hornificação).



*Os resultados seguidos de pelo menos uma mesma letra não se diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. Letras em maiúsculo representam resultado de teste para WRV e em minúsculo para hornificação.

Figura 7. Resultados para índice de retenção de água (%) e hornificação (%) após tratamentos enzimáticos.

Os resultados das análises de WRV e da hornificação mostraram o aumento destas propriedades causadas pelo efeito dos tratamentos enzimáticos e permitiram a divisão das polpas avaliadas pelo WRV e hornificação em três grupos distintos.

Além da ação enzimática, os finos gerados pela mesma se caracterizam como material de preenchimento da rede fibrosa que tendem a entumecerem mais do que as fibras (LAIVINS e SCALLAN, 1996; LUUKKO e MALONEY, 1999). Assim, postulamos que o aumento no WRV e hornificação das polpas estão relacionados ao aumento no percentual de finos gerados a partir dos tratamentos enzimáticos.

4.2.7. Percentual de finos na polpa

O percentual de finos é muito relevante para o desempenho de uma polpa, pois aumenta a possibilidade de ligação entre fibras. Uma polpa sem finos tem habilidade para ligações pobre e menores resistências físicas e mecânicas. Entretanto, um excesso de finos traz problemas na drenagem na seção úmida da máquina de papel, no desaguamento, na prensagem a úmido, e colabora com um aumento da densidade da folha de papel final (FOELKEL, 2007).

Conforme pode ser visto (Figura 8), os tratamentos enzimáticos aumentaram o percentual de finos na polpa, característica esta que pode resultar principalmente em aumento da porosidade e da área superficial específica da fibra (SANTANA, 2005), o que pode facilitar a ação das enzimas. A polpa tratada com hemicelulase apresentou um aumento de 20 % no conteúdo de finos quando comparado com a polpa referência.

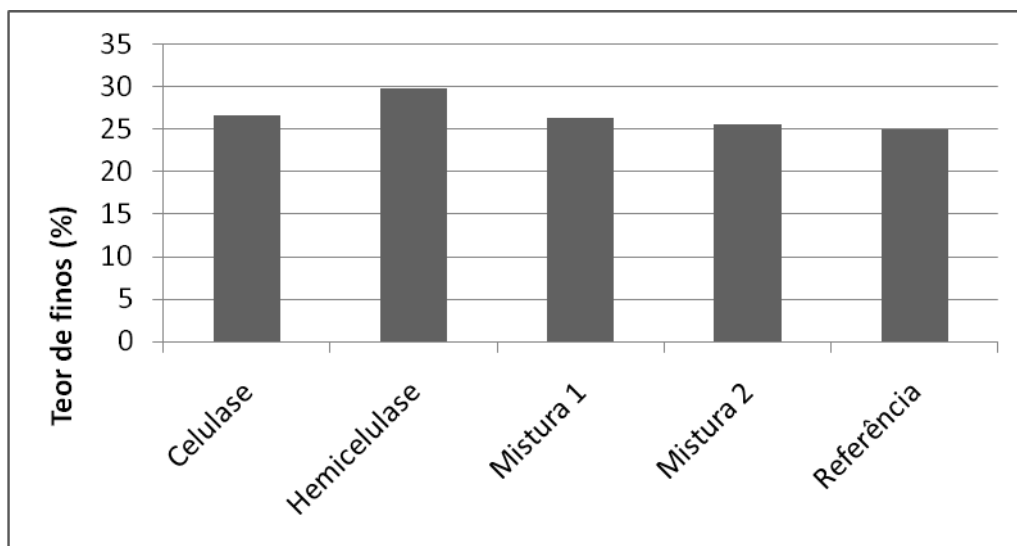


Figura 8. Teor de finos (%) após os tratamentos enzimáticos.

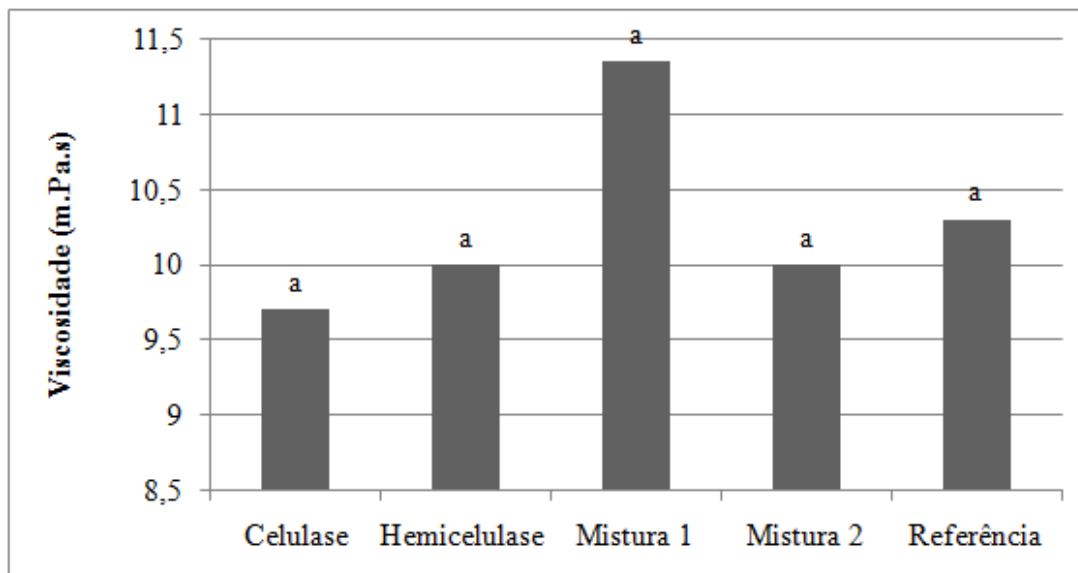
As enzimas têm um mecanismo de ação que resulta num efeito de descascamento. Autores sugerem que as enzimas promovem o desfibrilamento da superfície das fibras, removendo material com elevada área superficial. Quando a ação enzimática é extensa há modificação das polpas, resultando em redução do tamanho médio das fibras e o aumento da percentagem de finos em suspensão (LEE et al, 1983; OLTUS et al, 1987; POMMIER et al, 1989). Esta premissa está de acordo com os resultados encontrados neste estudo.

4.2.8. Viscosidade

A viscosidade permite ter uma relação quase que direta com as mudanças ocorridas nas propriedades finais da polpa (SILVA e OLIVEIRA, 1998). O efeito mais importante na degradação dos carboidratos é o decréscimo na viscosidade da polpa, em virtude da quebra de suas cadeias. Porém, a queda na viscosidade, para resultar em perda de propriedade do papel, dependerá da intensidade da degradação ocorrida.

Após os tratamentos com as enzimas, não foi observado nenhuma diferença significativa estatisticamente quando comparados com a referência, ou seja, não foi

detectada nenhuma alteração substancial nas viscosidades das fibras (Figura 9). Resultado semelhante foi observado por Ramos (1999) ao estudar os efeitos de diferentes enzimas sobre as fibras.



*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 9. Viscosidade das polpas após tratamento enzimático.

Já Pere et al. (1995) relataram uma diminuição significativa da viscosidade da polpa após o tratamento com endoglucanase, pois consideraram valores de hidrólise superiores à 3 % inaceitáveis. Além disso, esses autores relacionaram 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.

4.2.9. Remoção dos componentes formadores de micro e macro stickies

O uso de enzimas pelas indústrias de papel para remoção de *stickies* já vem sendo empregado há algum tempo, porém nenhum dos métodos utilizados tem uma ação 100% satisfatória (PHILLIPS, 2009). Os *stickies* têm característica pegajosa e hidrofóbica e tem origem, além dos extrativos que compõe a madeira, nas colas, adesivos e produtos de revestimento dos processos de produção de papel. A presença dos *stickies*, além de reduzir a qualidade dos papéis formados, pode causar entupimento em diversos pontos das máquinas, como em tubulações e malhas.

Assim sempre que uma técnica for capaz de reduzir a quantidade dos compostos formadores dos *stickies* é vantajoso para a fábrica e o que foi observado é que algumas

enzimas utilizadas neste trabalho foram capazes de reduzir a área total de micro e macro *stickies* observados em comparação com as folhas da polpa referência.

Através do teste colorimétrico realizado nas enzimas, constatou-se que somente a Mistura 1 apresentou atividade lipásica, com 4,633 Unidades Internacionais (UI), (Figura 10), característica importante por agir diretamente na redução de componentes como ácidos graxos que podem compor os *stickies*.

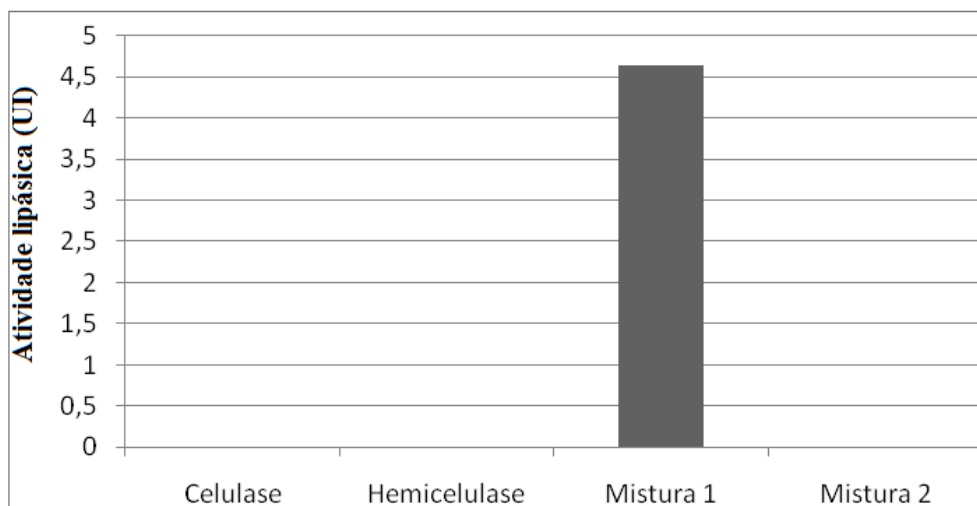


Figura 10. Atividade lipásica das enzimas, expressa em unidades internacionais (UI).

Observou-se também que as polpas tratadas com as enzimas Hemicelulase, Celulase, Mistura 1 e Mistura 2 apresentaram um teor de componentes extraíveis em acetona de 28,4%, 30,0%, 16,0% e 32,1%, respectivamente, menores que a referência, conforme Figura 11. Essas características mostram que as enzimas aplicadas atuam efetivamente nos componentes que podem causar *stickies* nos papéis e incrustações nas tubulações da fábrica.

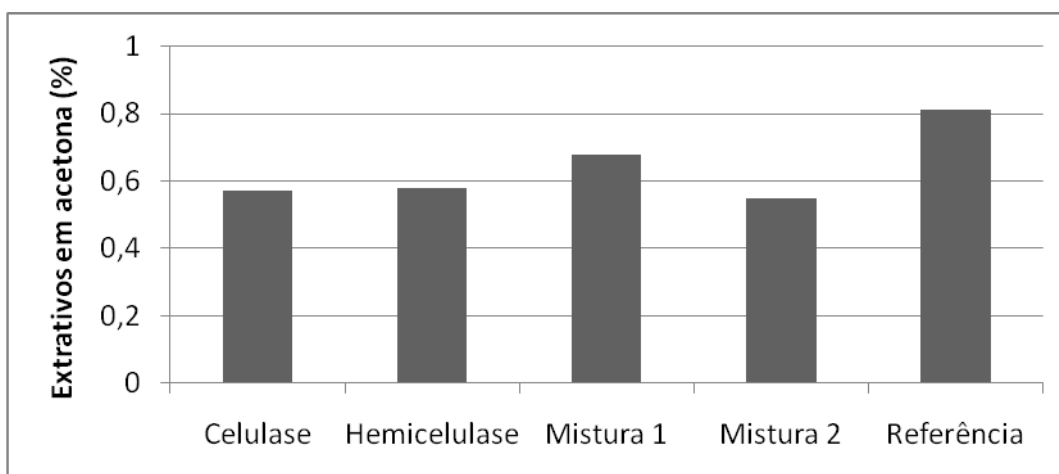


Figura 11. Percentagem de extrativos solúveis em acetona das polpas após os tratamentos enzimáticos.

A Tabela 5 mostra a média da área dos *stickies* nos papéis produzidos com polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos. Conforme pode ser visto, a Mistura 1 apresentou os melhores resultados em se tratando da remoção dos componentes dos *stickies*. Isso se deve, em parte, à atividade lipásica apresentada, somente, por essa enzima.

Tabela 5- Eficiência na remoção dos componentes dos *stickies*

Tratamento	Grande* Média dos <i>stickies</i> (mm²)	Média* Média dos <i>stickies</i> (mm²)	Pequena* Média dos <i>stickies</i> (mm²)	Área total** mm²/m²
Referência	57,50	29,24	1,94	1022,582 ^a
Celulase	52,30	32,71	1,93	1009,769 ^a
Hemicelulase	61,56	29,33	1,89	1040,57 ^a
Mistura 1	39,41	13,20	0,09	465,6951 ^c
Mistura 2	47,78	28,02	1,87	944,3691 ^b

* A definição de grande, média, pequena e área total é apresentada em Material e Métodos

** Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

A Mistura 2 também apresentou-se eficiente na remoção dos componentes causadores dos *stickies*, porém não se pode assegurar os motivos desta ação, pois não se sabe a composição desta mistura. O que se observa é que esta enzima foi mais eficiente na remoção de compostos solúveis em acetona.

4.3. EFEITO DO MOMENTO DE TRATAMENTO ENZIMÁTICO COM RELAÇÃO AO REFINO EM MOINHO PFI

Conforme mostra a análise de variância, a interação entre enzima e período de tratamento foi significativa a 1% de probabilidade para as propriedades índice de rasgo, índice de tração, resistência à compressão do corrugado, resistência ao esmagamento do anel e volume específico aparente, significando que existe dependência entre os fatores enzima e o momento do tratamento enzimático (anterior ou posterior). Os resultados das análises de variância constatados a presença de interação, efetuou-se uma análise de variância para cada momento do tratamento enzimático, considerando agora 5 tratamentos (4 enzimas e referência). Nos casos em que o resultado do teste F foi significativo, as médias foram comparadas pelo teste Tukey.

4.3.1. Índice de tração

O teste F mostrou que para as enzimas Celulase e Hemicelulase e o momento de tratamento é estatisticamente indiferente, sendo que para a Mistura 1 o tratamento enzimático posterior ao refino apresentou-se como melhor momento para sua realização e para a Mistura 2 o melhor momento para o tratamento é anterior ao refino.

Conforme a Tabela 6, ao se comparar o efeito das enzimas dentro do momento anterior ao refino juntamente com a referência, através do teste F constatou-se que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre elas. Com base no teste Tukey pode-se dividir os valores observados para os tratamentos em três grupos. Já comparando o efeito de enzimas dentro do momento posterior ao refino juntamente com a referência, através do teste F constatou-se que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre elas, entretanto, ao avaliar os valores médios através do teste Tukey observou-se que não houve diferença significativa entre as médias comparadas duas a duas para o índice de tração.

Tabela 6. Resultados obtidos para o índice de tração (IT) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino e resumo dos dados estatísticos obtidos através dos testes F e Tukey, a 95% de probabilidade

Enzima	IT (N.m/g)	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	41,37 a A	39,64 a A
Hemicelulase	36,46 a B	37,35 a A
Mistura 1	36,34 b B	39,51 a A
Mistura 2	41,10 a A	35,44 b A
Referência	39,70 AB	39,70 A

*Em letra minúscula: $a > b$ pelo teste F, a 5% de probabilidade ($p < 0,05$) numa mesma linha.

*Em letra maiúscula: médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

4.3.2. Índice de rasgo

Conforme mostrado na Tabela 7, não houve diferença estatisticamente significativa entre os momentos de tratamento anterior e posterior ao refino para os papéis cujas polpas foram submetidas aos tratamentos com as enzimas Celulase e Hemicelulase. Já para Mistura 1 e Mistura 2, o tratamento enzimático anterior ao refino apresentou-se como o mais eficiente.

Ao se comparar o efeito das enzimas dentro do momento anterior ao refino juntamente com a referência, através do teste F constatou-se que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre elas e assim, o teste Tukey mostrou que a Mistura 1 foi a que

proporcionou os maiores valores para o índice de rasgo. As demais enzimas não apresentaram resultados significativamente diferentes entre si. Já comparando o efeito das enzimas dentro do momento posterior ao refino juntamente com a referência, através do teste F constatou-se que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre elas. Ao avaliar os valores médios através do teste Tukey observou-se que a polpa não tratada enzimaticamente (referência) apresentou os maiores valores para o índice de rasgo.

Tabela 7. Resultados obtidos para o índice de rasgo (IR) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino e resumo dos dados estatísticos obtidos através dos testes F e Tukey, a 5% de probabilidade

Enzima	IR (mN.m ² /g)	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	8,10 a B	7,88 a B
Hemicelulase	8,93 a B	8,31 a B
Mistura 1	10,98 a A	8,45 b B
Mistura 2	8,56 a B	7,84 b B
Referência	8,82 B	8,82 A

*Em letra minúscula: a>b pelo teste F, a 5% de probabilidade ($p < 0,05$) numa mesma linha.

*Em letra maiúscula: médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

4.3.3. Resistência à compressão

A resistência à compressão dos papéis foi avaliada através das propriedades de resistência à compressão do corrugado (CMT) e resistência ao esmagamento do anel (RCT).

Conforme pode ser visto na Tabela 8, os papéis formados com polpas submetidas ao tratamento com as enzimas Celulase e Hemicelulase posterior ao refino apresentaram melhores médias que o tratamento enzimático anterior ao tratamento mecânico para a resistência à compressão do corrugado. Já para as enzimas Mistura 1 e Mistura 2, estatisticamente não houve diferença entre os períodos de tratamento.

Ao se comparar o efeito das enzimas dentro do momento cada enzima com a referência, através do teste F ($p < 0,05$) constatou-se que não há diferença significativa entre elas. Já comparando o efeito das médias do período posterior para cada enzima juntamente com a referência, através do teste F ($p < 0,05$) constatou-se que há diferença significativa entre elas. Através do teste Tukey ($p < 0,05$) é possível dividir os valores encontrados para cada tratamento em quatro grupos distintos.

Tabela 8. Resultados obtidos para a resistência à compressão do corrugado (CMT) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino e resumo dos dados estatísticos obtidos através dos testes F e Tukey, a 5% de probabilidade

Enzima	CMT (N)	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	150,05 b A	171,24 a A
Hemicelulase	141,43 b A	154,36 a BC
Mistura 1	150,82 a A	160,32 a AB
Mistura 2	156,17 a A	145,40 a C
Referência	149,73 A	149,73 C

*Em letra minúscula: a>b pelo teste F, a 5% de probabilidade ($p<0,05$) numa mesma linha.

*Em letra maiúscula: médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade ($p>0,05$).

Tabela 9. Resultados obtidos para a resistência ao esmagamento do anel (RCT) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino e resumo dos dados estatísticos obtidos através dos testes F e Tukey, a 5% de probabilidade

Enzima	RCT (N/m)	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	1250,0 b A	1710,0 a A
Hemicelulase	1062,0 b A	1490,0 a B
Mistura 1	1184,0 b A	1474,0 a B
Mistura 2	1190,0 b A	1356,0 a B
Referência	1100,0 A	1100,0 C

*Em letra minúscula: a>b pelo teste F, a 5% de probabilidade ($p<0,05$) numa mesma linha.

*Em letra maiúscula: médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade ($p>0,05$).

Conforme mostrado na Tabela 9, os papéis formados a partir de polpa tratada enzimaticamente após o refino apresentaram-se superior àquelas tratadas anteriormente e isso foi observado em todas as enzimas para a resistência ao esmagamento do anel. Ao se comparar o efeito do momento anterior para cada enzima juntamente com a referência, através do teste F ($p<0,05$) constatou-se que não há diferença significativa entre elas. Já comparando o efeito de cada enzima dentro do momento posterior com a referência, através do teste F ($p<0,05$) constatou-se que há diferença significativa entre elas. A polpa tratada com a Celulase apresentou os maiores valores para os papéis formados e mostrando um ganho de 55,45% quando se comparado com a referência.

4.3.4. Volume específico aparente

Conforme pode ser visto através do teste F, para as enzimas Celulase e Hemicelulase, o tratamento enzimático anterior ao refino apresentou-se como o melhor

momento para desenvolvimento do volume específico aparente. Já para Mistura 1 e Mistura 2, o tratamento enzimático posterior ao refino apresentou-se como o mais eficiente.

Ao se comparar o efeito de cada enzima aplicada anteriormente ao refino com a referência, através do teste F ($p < 0,05$) constatou-se que houve diferença significativa entre elas e o teste Tukey ($p < 0,05$) possibilitou dividir os resultados a partir dos tratamentos enzimáticos em três grupos. Já comparando o efeito de cada enzima aplicada posteriormente ao refino com a referência, através do teste F ($p < 0,05$) constatou-se que pelo menos um dos possíveis contrastes foi diferente de zero. Os papéis formados com polpas tratadas posteriormente ao refino com as enzimas Mistura 1 e Mistura 2 apresentaram resultados que não as diferem estatisticamente da referência, apresentando valores superiores aos demais tratamentos, comprovados pelo teste Tukey ($p < 0,05$) (Tabela 10).

Tabela 10. Resultados obtidos para o volume específico aparente (VEA) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino e resumo dos dados estatísticos obtidos através dos testes F e Tukey, a 5% de probabilidade

Enzima	VEA (cm ³ /g)	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	1,804 a B	1,604 b C
Hemicelulase	1,930 a A	1,790 b B
Mistura 1	1,832 b B	1,926 a A
Mistura 2	1,850 b AB	2,052 a A
Referência	1,930 A	1,930 A

*Em letra minúscula: $a > b$ pelo teste F, a 5% de probabilidade ($p < 0,05$) numa mesma linha.

*Em letra maiúscula: médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

4.3.5. Resistência à drenagem

Para a resistência à drenagem ($^{\circ}$ SR) não foi observado diferença entre os valores entre repetições em um mesmo tratamento (enzimas), por isso não foi possível aplicar testes de hipóteses para esta propriedade.

Ao observar a tendência dos resultados, o tratamento enzimático posterior ao refino apresentou as maiores médias com relação à resistência à drenagem (Tabela 11).

Resultados contrários foram encontrados por Stork e Puls (1996) e Cardoso (2009), onde o tratamento enzimático com celulase após o refino de fibras primárias e secundárias apresentou aumento nas taxas de drenagem das polpas, ou seja redução no

°SR. Stork e Puls concluem que as celulases atacam e hidrolisam preferencialmente os finos gerados durante a operação de refino e, portanto, ao removê-los há uma melhoria na propriedade de drenagem da polpa. Segundo Gil et al. (2007), o pré-tratamento enzimático, em especial com as celulases, permite uma melhoria no comportamento da polpa em termos de resistência à drenagem. Esses autores observaram um aumento evidente do °SR para as polpas submetidas ao tratamento enzimático anteriormente ao refino com relação à referência e este ganho foi especialmente visível quando as polpas foram refinadas à 1500 revoluções, onde se verificou um aumento de 80%.

Tabela 11. Resultados obtidos para a resistência à drenagem (°SR) para os tratamentos enzimáticos anterior e posterior ao refino

Enzima	°SR	
	Anterior ao refino	Posterior ao refino
Celulase	47	57
Hemicelulase	49	55
Mistura 1	52	57
Mistura 2	46	49

Em nosso estudo, observou-se que o teor de finos gerados a partir dos tratamentos enzimáticos aumentou, e provavelmente a operação de refino facilitou ainda mais a geração destes e por isso atribuímos os resultados de resistência à drenagem posteriormente à esta operação mais acentuada.

O uso de enzimas pode ser comprometido ou ser menos eficiente devido a relativa dificuldade de acesso das enzimas com os componentes da fibra. As enzimas são moléculas relativamente grandes, o que limita seu acesso aos componentes no interior da parede celular (TAMMINEN, 2007). Outro aspecto importante a ser considerado sobre o tratamento enzimático nesta polpa é a presença de lignina que além de apresentar caráter inibitório devido à adsorção inespecífica da enzima à lignina (OOSHIMA et al., 1990; SEWALT et al., 1997) prejudica acessibilidade à celulose, devido ao impedimento espacial (estérico) (MOONEY et al. 1998).

Já era de se esperar que os resultados dos tratamentos enzimáticos após o refino, em geral, apresentassem os melhores resultados para as propriedades de resistência mecânica visto que devido ao modo de ação do refinador há um aumento da porosidade das fibras e da área superficial externa que são de fundamental importância para a acessibilidade das enzimas às fibras e assim garantir uma maior modificação estrutural das mesmas.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível concluir que:

- ✓ O modo de ação diversificado dos diferentes tipos de enzimas refletiu em diferenças nas características das polpas analisadas.
- ✓ Todos os tratamentos enzimáticos causaram elevação nas propriedades físicas e mecânicas do papel quando comparado com a referência.
- ✓ As ações isoladas da Celulase e Hemicelulase em relação às misturas enzimáticas, de modo geral, acarretaram maiores ganhos nas propriedades de resistência físicas e mecânicas nas polpas, sendo essas mais eficientes para recuperação de propriedades sem a necessidade de combinação com outras técnicas.
- ✓ As enzimas causam modificações nas propriedades higroscópicas das polpas, elevando de modo geral, tanto o WRV quanto a hornificação.
- ✓ As enzimas apresentaram capacidade de redução de componentes indesejáveis e causadores de *stickies* que compõe a polpa oriunda das aparas pós-consumo, reduzindo assim o potencial dos *stickies*.
- ✓ O tratamento enzimático posteriormente ao refino (800 revoluções) demonstrou-se mais eficiente na melhoria de recuperação de características de resistência dos papéis, apresentando de modo geral, incrementos mais significativos que o tratamento anteriormente (800 revoluções) ao refino.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRISTOW, J. A.; KOLSETH, P. **Paper: structure and properties.** Vol. 8, International Fiber Science and Technology Series, 1986.

ERIKSONN, L. A.; HEITMANN, J. A. Applications of Enzyme Technology in the Paper Industry. In: PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1998, Montreal. **Anais...** Montreal: Tappi, 1998. p. 1301-1312.

FOELKEL, C.; **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel (2007).** Disponível em: http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf. Acessado em: 21 de agosto de 2010

GIL, N.; GIL, C.; AMARAL, M. E.; COSTA, A. P.; DUARTE, A. P. Biorefinação: Uso de enzimas no melhoramento da refinamento de uma pasta Kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*. In: ENCONTRO NACIONAL TECNICELPA, 20, 2007, Tomar. **Anais...** Tomar. Tecnicelpa, 2007. p. Acesso: 31/05/2008. Disponível em: http://www.tecnicepa.com/artigos_zoom.php?identif=99&lang=PT

Klabin. Disponível em: <http://www.klabin.com.br/pt-br/produtos/categoria.aspx?id=23> Acessado em: 21 de novembro de 2010. (2010)

LEE, SB et al; Structural properties of cellulose and cellulose reaction mechanism. *Biotechnology and Bioengineering*. XXV: 33-51 (1983)

LOURES, A. P.; GOMES, C. M.; MIELI, J. C. **Determinação de comprimento médio do material fibroso, número de fibras/grama, "coarseness" e teor de finos.** Relatório de aula prática da disciplina: Propriedades do Papel, Viçosa-MG, 2004.

OKSANEN, T.; PERE, J.; PAAVILAINEN, J.; BUCHERT, L.; VIKARI, L. Treatment of recycled kraft pulps with *Trichoderma reesei* hemicellulases and cellulases. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 78, n. 1 , p. 39-48, fevereiro, 2000.

OLTUS, E et al Enzymatic hydrolysis of waste paper. *Cellulose Chemistry and Technology*. 21 (6): 663672 (1987)

POMMIER, J. C.; GOMA, G.; FUENTES, J. L.; ROUSSET, C. Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 2: Industrial applications. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 73, n. 12, p. 197-202, dezembro, 1990.

RYAN, S. E. **The potential of hydrolytic enzymes to modify Douglas-fir derived bleached mechanical pulps.** Carbohydrases from *Trichoderma reesei* and Other Microorganisms – Structures, Biochemistry, Genetics and Applications. Marc Claeysens, Wim Netrinckx e Kartheleen Piens (ed) Royal Society of Chemistry, Cambridge. P 215-226 (1998b)

RYAN, S.E. et al. **Enzymatic modification of pre-treated Douglas-fir refiner pulp.** VII International Conference on Biotechnology Pulp and paper Industry. C: C147-C150. (1998a)

SOUSA, H. M. P. D, Aplicação de celulases e xilanases na reciclagem de fibras de papel. Dissertação apresentada à Universidade do Minho. Braga, Portugal (2002)

TAMMINEN, T. The state-of-the-art of biotechnology applied to the pulp and paper industry. In: SEMINÁRIO SOBRE CELULOSE E PAPEL: Biorefinaria e Biotecnologia e seus Impactos na Indústria de Celulose, 3., 2008, Viçosa. UFV/LCP. Viçosa. CD-ROM

TAOUAI, H.; SACON, V. M.; RODRIGUES, M. S. da. O uso de enzimas no refino de polpa kraft branqueada de eucalipto. In: SEMINÁRIO SOBRE CELULOSE E PAPEL: Biorefinaria e Biotecnologia e seus Impactos na Indústria de Celulose, 3., 2008, Viçosa. UFV/LCP. Viçosa. CD-ROM

WONG, K. K. Y.; MANSFIELD, S. D. Enzymatic processing for pulp and paper manufacture: a review. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 52, n. 6, p. 409-418, novembro. 1999.

APÊNDICE

Análises de variância para os parâmetros analisados somente sob a ação das enzimas

ANOVA: CMT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	4	1996,86	499,22	47,44**	<0.0001
Resíduo	20	210,47	10,52		
Total	24	2207,34			

**significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: RCT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	4	187702,56	46925,64	6,17**	0,0021
Resíduo	20	152196,80	7609,84		
Total	24	339899,36			

**significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: IT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	4	464,63	116,16	67,04**	<0.0001
Resíduo	20	34,65	1,73		
Total	24	499,28			

**significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: IR					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	4	54,65	13,66	28,63**	<0.0001
Resíduo	20	9,54	0,48		
Total	24	64,20			

**significativo a 1% de probabilidade

Análises de variância do experimento fatorial (4 enzimas VS 2 momentos) para cada parâmetro analisado

ANOVA: IR					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	7	36,168	5,167	18,07	<0,0001
Enzima (E)	3	17,676	5,892	20,61	<0,0001
Momento (M)	1	10,496	10,496	36,71	<0,0001
E*M	3	7,996	2,665	9,32**	0,0001
Resíduo	32	9,150	0,286		
Total	39	45,318			

** significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: IT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	7	183,944	26,278	5,76	0,0002
Enzima (E)	3	69,149	23,050	5,05	0,0056
Momento (M)	1	6,931	6,930	1,02	0,2268
E*M	3	107,864	107,864	7,88**	0,0004
Resíduo	32	146,064	146,064		
Total	39	330,009			

** significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: CMT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	7	2995,715	427,959	5,65	0,0003
Enzima (E)	3	939,536	313,179	4,14	0,0138
Momento (M)	1	674,452	674,452	8,91	0,0054
E*M	3	1381,727	460,576	6,08**	0,0021
Resíduo	32	2422,955	75,717		
Total	39	5418,670			

** significativo a 1% de probabilidade

ANOVA: RCT					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	7	1549150,000	221307,143	21,11	<0,0001
Enzima (E)	3	283050,000	94350,000	9,00	0,0002
Momento (M)	1	1128960,000	1128960,000	107,70	<0,0001
E*M	3	13140,000	45713,333	4,36*	0,0110
Resíduo	32	335440,000	10482,500		
Total	39	1884590,000			

* significativo a 5% de probabilidade

ANOVA: VEA					
Fonte de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	Pr>F
Tratamentos	7	0,59759	0,08537	21,66	<0,0001
Enzima (E)	3	0,32449	0,10816	27,44	<0,0001
Momento (M)	1	0,00121	0,00121	0,31	0,5834
E*M	3	0,27189	0,09063	23,00**	<0,0001
Resíduo	32	0,12612	0,00394		
Total	39	0,72371			

** significativo a 1% de probabilidade

CAPÍTULO 2

EFEITOS DOS REFINOS MECÂNICOS E ULTRASSÔNICOS NAS FIBRAS E NA QUALIDADE DA POLPA DE PAPÉIS RECICLADOS

1.RESUMO

Neste estudo foi avaliado o potencial das ondas ultrassônicas para recuperação das propriedades de papéis reciclados, sua possível utilização e operação conjunta ao processo de refino mecânico convencional. Foi realizada também análise comparativa do consumo de energia entre as duas tecnologias de refino. As polpas utilizadas neste estudo foram originadas de aparas de papelão ondulado pós-consumo e após serem submetidas à refinação em moinho PFI (0, 400, 800 e 1200 revoluções), à ultrassonificação (0, 10, 20 e 30 minutos) e à combinação do refino em moinho PFI (400 revoluções) seguidas de ultrassonificação (0, 10, 20 e 30 minutos), respectivamente. Foram confeccionadas folhas de papéis para as avaliações de suas propriedades físicas e mecânicas. A análise morfológica e de índice de retenção de água foi realizada apenas nas polpas refinadas à 1200 revoluções, à 30 minutos de ultrassonificação e nas combinações de 400 revoluções em PFI seguidos de 30 minutos no ultrassom. Os resultados mostraram que a tecnologia de ultrassonificação foi capaz de desenvolver as propriedades do papel reciclado, apesar das propriedades dos papéis que relacionam diretamente com as ligações interfibras mostrarem ser mais desenvolvidas pelo refino em moinho PFI. O tempo de tratamento, o consumo de energia e a capacidade de produção mostraram serem os maiores desafios da tecnologia ultrassônica para o caso dos equipamentos utilizados neste estudo.

2. INTRODUÇÃO

A reciclabilidade das fibras secundárias é afetada devido às alterações físicas e químicas que ocorrem na superfície da parede celular, acarretando em geral, perdas na qualidade dos papéis reciclados.

Na tentativa de recuperação desta qualidade, o refino da polpa é uma alternativa usada pela indústria para recuperar características relevantes das fibras, porém pode trazer danos à integridade das mesmas. Com o aumento da intensidade de refino pode-se observar aumento nas propriedades de resistência mecânica dos papéis de um modo geral, porém também acarreta em aumento no percentual de finos na polpa e perda na resistência intrínseca das fibras, principalmente para fibras longas, com significativa redução na resistência ao rasgo. Outros efeitos do refino nas características estruturais do papel também são observadas como redução do volume específico aparente e maciez, o que torna o refino limitado para categorias de papéis que requeiram essas características, por exemplo os papéis do tipo Tissue.

Em se tratando de reciclagem, o ideal é adotar, desde os primeiros ciclos do processo, tecnologias menos impactantes para as fibras que permitam aumentar a vida útil das mesmas.

Nesse cenário, o tratamento ultrassônico apresenta-se como uma alternativa para ser utilizado em operação conjunta ou vir a substituir o refino mecânico das aparas, pois promovem de forma similar as modificações estruturais das fibras objetivadas pelo processo convencional, entretanto, sem danos exagerados à sua integridade estrutural. Essa substituição pode ser interessante por permitir alterar as propriedades do papel de forma mais seletiva, minimizando, ou até mesmo eliminando, alguns efeitos negativos observados quando comparado ao refino mecânico convencional. Dessa forma, a ativação de segmentos de fibras secundárias através da ultrassonificação pode resultar em melhores condições operacionais e qualidade do produto final.

A tecnologia de ultrassom pode ser aplicada em diversos pontos do processo, como em tanques de estocagem ou em tubulações, etc. o que diminui o espaço físico necessário para esse tipo de tratamento das fibras. Outra vantagem do tratamento ultrassônico é talvez permitir melhor controle operacional, adequando-se de forma mais fácil aos diferentes tipos de aparas.

Assim, neste estudo, objetivou-se a avaliação da aplicação de ondas ultrassônicas como alternativa de recuperação das propriedades de papéis e sua possível

utilização e operação conjunta ao processo de refino mecânico convencional, realizando inclusive análise comparativa de consumo de energia entre as duas tecnologias de refino.

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

Para realização deste estudo, foram utilizadas fibras secundárias, oriundas de aparas pós-consumo de papelão (OCC- Baled Old Corrugated Cardboard) preparadas conforme descrito no item Preparo da polpa, no Capítulo 1.

O refino convencional da polpa foi realizado em moinho PFI, modelo MARK VI, da Hamar Norway (Figura 1). Já o equipamento utilizado para geração de ondas ultrassônicas corresponde ao modelo VIRSONIC 475, com frequência de 20 KHz e 10 níveis de potência nominal passíveis de seleção e potência máxima de 475Watts (Figura 1).

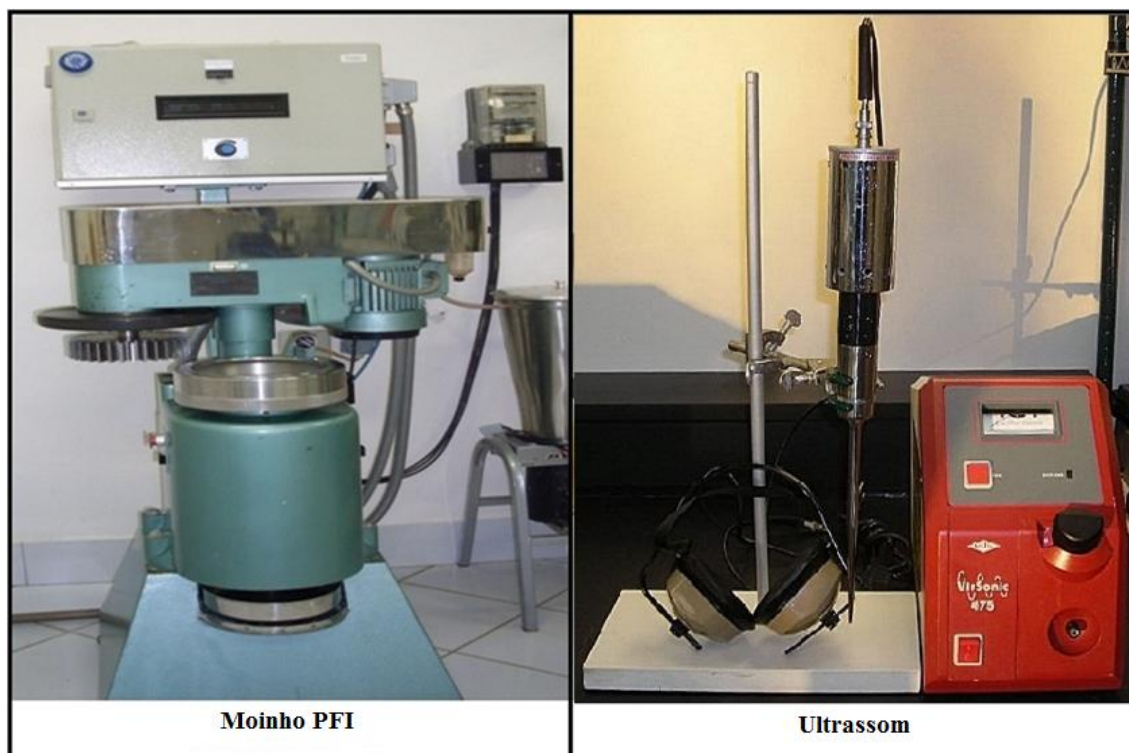


Figura 1. Equipamentos usados para refino da polpa. A) Moinho PFI. B) Ultrassom

3.2. MÉTODOS

Uma descrição simplificada do procedimento realizado foi representada na Figura 2.

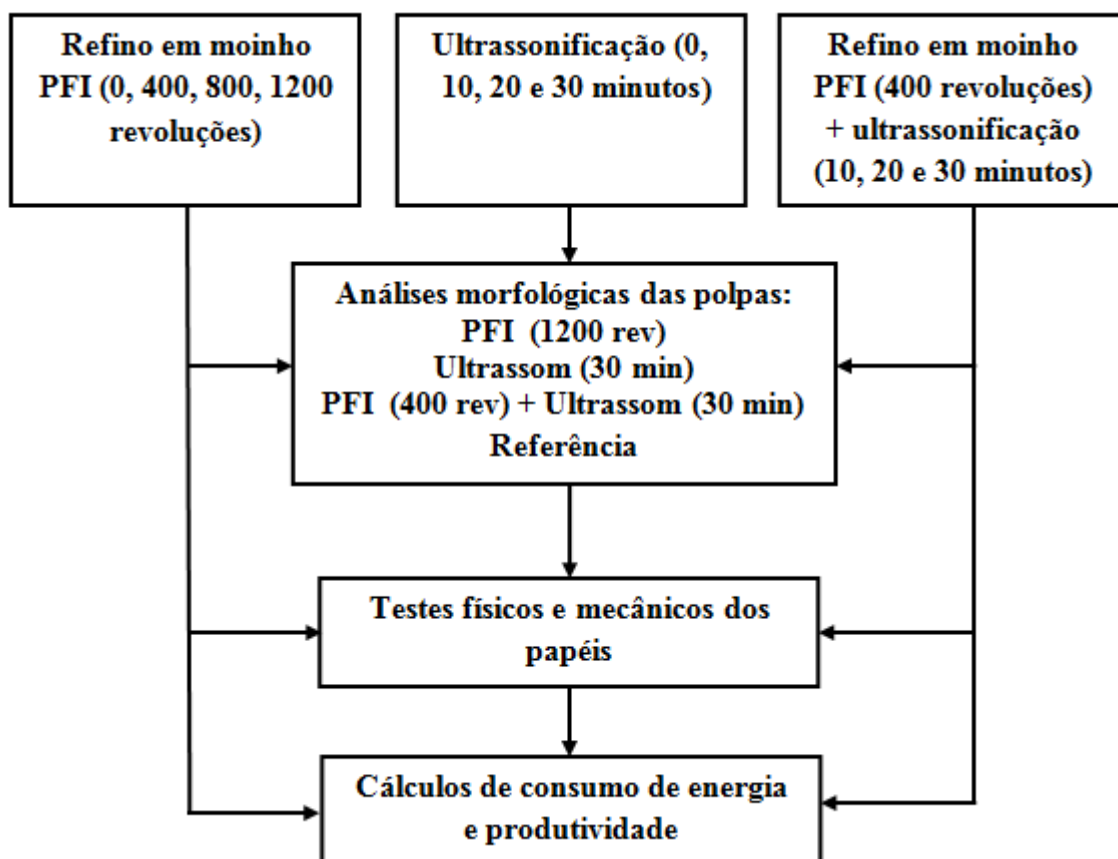


Figura 2. Fluxograma dos procedimentos realizados neste estudo.

3.2.1. Refino em moinho PFI

O refino convencional foi realizado com uma amostra de polpa equivalente a 30g a.s., que foi desagregada a 3000 revoluções em consistência aproximada de 0,8% em desagregador laboratorial do tipo Regmed. Depois, a massa foi preparada a uma consistência de 10% e levada para o moinho PFI. O número de revoluções empregado no refino foi estimado, objetivando um °SR máximo próximo de 55 e respectivamente comparado ao refino alternativo proposto. A intensidade de refino foi de 0, 400, 800 e 1200 revoluções.

3.2.2. Refino ultrassônico

A ultrassonificação da polpa foi realizada conforme sugestão do fabricante, que descreve no manual do instrumento que o nível ideal de geração de energia a ser trabalhada represente 40% do valor máximo do aparelho (475 Watts), sendo, portanto, a energia diretamente aplicada na amostra de 190 Watts (potência nominal).

Assim, 30g a.s. de polpa, foi desagregada em água destilada por 3000 revoluções. Posteriormente, foi confeccionado uma panqueca da respectiva polpa e esta transferida para um béquer de 2 litros. A consistência foi ajustada para 3%, pois com base nos estudos realizados por Silva (2002), a esta consistência os efeitos do ultrassom são mais eficazes no desenvolvimento das propriedades do papel, que dependem em sua maior parte de maior fibrilação externa.

Um agitador mecânico foi utilizado para manter a polpa continuamente em movimento, objetivando uniformizar a ultrassonificação em todos os tratamentos a serem realizados. A polpa foi submetida à 0, 10, 20 e 30 minutos de ultrassonificação, tempos estes pré-determinados, objetivando um °SR máximo próximo de 55.

3.2.3. Combinação dos refinamentos mecânico e ultrassônico

A combinação dos tratamentos foi baseada em dados de literatura (SILVA, 2002) onde foi demonstrado que o refino em moinho PFI seguido pelo tratamento ultrassônico é mais eficiente para desenvolvimento das propriedades dos papéis do que o tratamento em ultrassom seguido pelo refino em moinho PFI. Assim, foi realizado o refino em moinho PFI, conforme descrito no 3.2.1, utilizando apenas o número de revoluções de 400. Posteriormente as polpas seguiram para o tratamento ultrassônico conforme descrito no item 3.2.2, durante 0, 10, 20 e 30 minutos.

3.2.4. Testes físicos e mecânicos

Para realização dos testes físicos e mecânicos das polpas foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI. Para cada nível de refino foram formadas 5 folhas de 120g/m² para realização dos testes de compressão. Com o restante da suspensão foi determinado a resistência a drenagem (TAPPI T 248 cm-85) e formado folhas de 60g/m² (TAPPI 205 om-81). As folhas formadas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°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 1.

Tabela 1. Procedimentos analíticos para análise das polpas.

Teste	Norma
Resistência à drenagem (°SR)	TAPPI 200 sp-01
Resistência ao rasgo (IR)	TAPPI T 414 om-98
Resistência à compressão – Ring Crush Test (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão – Corrugated Medium Test (CMT)	TAPPI 809 om-93
Resistência à tração (IT)	TAPPI 494 om-01
Volume específico aparente (VEA)	TAPPI 220 sp-01

3.2.5. Índice de Retenção de Água – WRV (Water Retention Value)

A medição do índice de retenção de água (WRV) foi realizada com base na norma interna do Laboratório de Celulose e Papel 01 pp-96 UFV.

Para determinação desta propriedade, inicialmente hidrataram-se 5g absolutamente seca de cada amostra por 24 horas após serem submetidas à refinação em moinho PFI (1200 revoluções), à ultrassonificação (30 minutos) e à combinação do refino em moinho PFI (400 revoluções) seguidos de ultrassonificação (30 minutos), respectivamente.

Posteriormente, as amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, adicionando 2 litros de água (consistência aproximadamente de 0,25 %), e então tiveram suas consistências corrigidas para 10 %.

De cada amostra foram transferidos 8,62 g (úmido) para quatro recipientes de polietileno com uma tela no fundo. Uniformizou-se a superfície com o auxílio de um bastão provido de borracha na extremidade. A pressão sobre a manta para uniformização da superfície não deve permitir a passagem de água das telas do recipiente.

Os recipientes foram centrifugados por 30 minutos. Foi registrado o peso úmido de cada amostra e secado em estufa, à 105 °C, por 12 horas. Depois de esfriar em dessecador, o peso seco das amostras foi registrado.

O Índice de Retenção de Água foi determinado segundo a equação:

$$WRV = \frac{(PU-PS)*100}{PS}$$

Onde:

WRV= Índice de retenção de água

PU = Peso úmido da polpa

PS = Peso absolutamente seco da polpa

3.2.6. Morfologia

As análises morfológicas foram realizadas apenas nas polpas refinadas à 1200 revoluções, 30 minutos de ultrassonificação e para as combinações de 400 revoluções em PFI seguidos de 30 minutos no ultrassom.

Inicialmente foi mensurada a espessura de parede celular das fibras com o auxílio da microscopia ótica. As polpas foram hidratadas por 24 horas, sendo em seguida, submetidas à agitação para completa individualização das fibras. Com auxílio de um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagem), foram mensuradas as espessuras de parede de 100 fibras para cada amostra.

Em seguida, as determinações em conjunto de comprimento médio do material fibroso nas amostras, *coarseness* e o teor de finos foram feitas, preparando-se amostras de suspensões da polpa em água deionizada na consistência de 0,001% e dispersante (2% base polpa seca). A análise foi desenvolvida em aparelho GALAI CIS-100 e o processamento dos resultados com o *software WShape*. Para cálculo de comprimento médio das fibras, foram considerados todos os elementos maiores que 0,07 mm e menores que 3,0 mm, enquanto para os finos foram considerados todos aqueles com dimensões iguais ou menores que 0,07 mm.

3.2.7. Consumo de energia

A energia requerida durante o refino em moinho PFI e ultrassônico foi calculado segundo a seguinte Equação:

$$E = P \times t$$

Onde:

E = Energia (kWh)

P = Potência do aparelho (W)

t = Tempo (h)

O consumo estimado de energia foi determinado assumindo o uso dos equipamentos 30 dias por mês, durante 24 horas por dia, num período de 30 dias de operação.

3.2.8. Análise estatística

Para análise dos resultados dos testes físico-mecânicos das polpas submetidas à refinação em moinho PFI (0,400, 800 e 1200 revoluções), à ultrassonificação (0, 10, 20 e 30 minutos) e à combinação do refino em moinho PFI (400 revoluções) seguidos de ultrassonificação (0, 10, 20 e 30 minutos), respectivamente, foi utilizado o *software SAS (Statistical Analysis System)*. Os resultados obtidos com a realização dos tratamentos foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares.

As equações foram comparadas, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, não foram testadas quais se diferiam. As hipóteses testadas foram: H0: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e H1: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

O potencial da ultrassonificação para desenvolver as propriedades do papel já foi reportado por alguns pesquisadores (LAINE *et al.*, 1977; LAINE e GORING, 1977; WON e LEE, 1996; BRODEUR e GERHARDSTEIN, 1998; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003).

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as polpas submetidas ao tratamento com vibrações ultrassônicas desenvolveram propriedades físicas e mecânicas do papel e causaram modificações na morfologia das fibras. Assim, são apresentados os resultados obtidos a partir dos tratamentos de refinação em moinho PFI, dos tratamentos ultrassônicos, da combinação do refino em moinho PFI com a ultrassonificação e suas respectivas comparações.

4.1. MORFOLOGIA

As propriedades do papel sofrem influência direta das características que se relacionam com a morfologia das fibras, principalmente de sua resistência individual, de comprimento, de *coarseness* e outros apresentados na Tabela 2. Estas características são responsáveis pela flexibilidade e facilidade que as fibras terão em se conformabilizar, e por sua vez, desempenham um papel essencial na capacidade de ligações entre as fibras consideradas fundamentais para uma boa formação e resistência do papel (PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003; PEDRAZZI, 2009). As modificações causadas pelo tratamento ultrassônico e pelo moinho PFI com relação à referência são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de morfologia de fibras submetidas ao refino mecânico em PFI, ultrassonificação, combinação dos refinamentos em PFI e ultrassonificação e da respectiva referência

Tratamentos	Coarseness (mg/100m)	Nº de material fibroso/grama (milhões)	Comprimento médio ponderado (mm)	Diâmetro médio ponderado (µm)	Teor de finos (%)	Espessura da parede (µm)
PFI	8,28	16,82	0,72	27,09	27,71	5,61
Ultrassom	10,20	11,89	0,83	27,35	31,99	5,78
PFI + Ultrassom	10,01	12,64	0,80	27,16	33,23	5,72
Referência	15,54	6,95	0,93	28,37	24,90	5,63

Observa-se que o ultrassom causou um aumento na espessura da parede o que leva a inferir que houve uma relativa desestruturação interna entre as diversas camadas das paredes que compõem a estrutura fibrilar, o que facilita o inchamento da fibra em água.

Esta possível desestruturação pode ter sido ocasionada pelo rompimento das ligações de hidrogênio que mantêm as fibrilas de celulose e/ou hemicelulose ligadas umas às outras, devido, principalmente, à ação direta das ondas ultrassônicas. Este fenômeno ocasiona maior mobilidade de água dentro da região amorfa e possibilitou maiores ligações entre as moléculas e um posterior inchamento (PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003).

Além da ação direta das vibrações ultrassônicas sobre as fibras, o deslocamento estrutural e o rompimento das ligações nas estruturas podem ser acarretados, indiretamente, pela cavitação do meio. A implosão das microbolhas geradas causa uma pressão capaz de deslocar as paredes e romper ligações de hidrogênio, tanto das moléculas de água quanto da estrutura da fibra celulósica. Assim, os grupos reativos formados estarão aptos a se ligarem, levando a um inchamento da fibra até que, na formação do papel, a água seja drenada e as ligações entre as microfibrilas se refaçam (PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003).

O *coarseness* é uma variável que deriva do número de fibras por grama, do comprimento e da espessura de parede das fibras, implicando em densidade linear expressa em grama (MANFREDI, 1998). Como pode ser observado, o tratamento ultrassônico acarretou possivelmente numa redução da densidade da parede da fibra, visto que houve uma redução no *coarseness* observado e uma elevação na espessura da parede, isso implica numa menor massa em uma área maior. Esse efeito é extremamente benéfico para as propriedades do papel visto que aumenta a capacidade de flexibilidade das fibras sem redução do volume específico aparente. Testes que submetem às fibras à regime de compressão, a manutenção do volume das fibras é de extrema importância, visto que uma polpa com as mesmas resistência à tração suporta uma maior carga de compressão quando o volume específico aparente é maior.

4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA POLPA E DO PAPEL

4.2.1. Resistência à drenagem

A resistência a drenagem, expresso pelo grau Schopper Riegler ($^{\circ}$ SR), é afetada principalmente pelo grau de colapsamento e entrelaçamento das fibras e pelo teor de finos na formação do papel (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

Como pode ser visto, apesar do tratamento ultrassônico resultar numa maior produção de finos, quando comparado ao tratamento da polpa em moinho PFI, observa-se que a resistência à drenagem da polpa ultrassonificada apresentou menores incrementos com o aumento da energia requerida pelo processo (Figura 3). Isso indica que o grau de entrelaçamento e colapsamento das fibras tratadas em moinho PFI foram maiores e mais expressivas nessa propriedade comparadas com as que foram ultrassonificadas. Diversos autores discorrem que a ultrassonificação não é tão eficiente quanto o refino em PFI para promover o colapsamento das fibras. Entretanto, o tratamento ultrassônico atua na superfície das fibras promovendo o desfibrilamento externo, desprendendo materiais das fibras, elevando o teor de finos da massa e favorecendo ligações interfibras na formação do papel (LAINE *et al.*, 1977; LAINE e GORING, 1977; WON e LEE, 1996; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003).

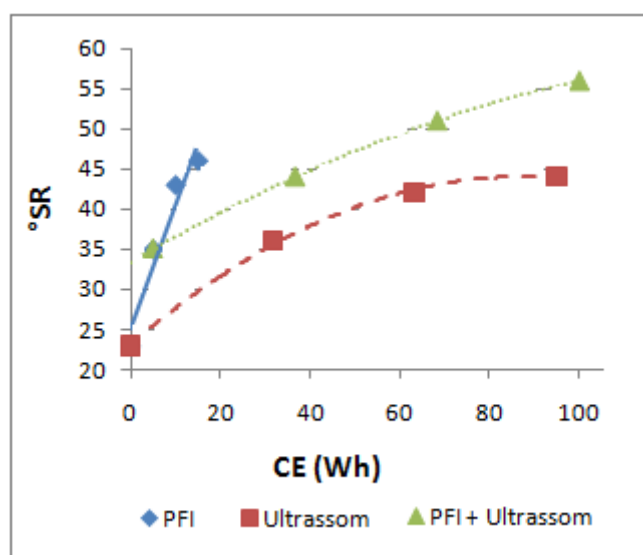


Figura 3. Resultados obtidos para a resistência à drenagem em função do consumo de energia (CE)

As equações de regressão ajustadas para a resistência à drenagem em função do consumo de energia para as polpas submetidas aos tratamentos estão apresentadas na Tabela 3. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Tabela 3. Equações de regressão ajustadas para resistência à drenagem (°SR), em função do consumo de energia (Wh)

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
PFI	$\hat{y} = 1,54x + 25,2$	93,59
Ultrassom	$\hat{y} = -0,0027x^2 + 0,4784x + 23,15$	99,83
PFI + Ultrassom	$\hat{y} = -x^2 + 12x + 24$	98,39

4.2.2. Resistência à tração

Conforme é mostrado na Figura 3, as modificações das fibras em moinho PFI são mais imediatas, demandando um menor consumo de energia para alcançar os mesmos resultados. Porém a ultrassonificação também se apresentou eficiente em desenvolvimento desta propriedade. O índice de tração é influenciado principalmente pelas ligações interfibras. Ao analisar os resultados obtidos para resistência à tração, fica evidente que para um mesmo consumo de energia, o refino em PFI promove maior capacidade de ligações interfibras, elevando mais o índice de tração do que a ultrassonificação. A combinação do refino em moinho PFI e ultrassom permitiu alcançar índices tão altos nesta propriedade quanto o moinho PFI, porém requerendo um maior consumo de energia. A combinação do refino em moinho PFI e ultrassonificação apresentou valores para índice de tração tão elevados quanto os níveis de refinação mais intensos no PFI, porém apresentado mais alta resistência à drenagem (Figura 4). Esse efeito pode ser justificado pelo aumento no teor de finos que com a tecnologia ultrassônica acarreta, sendo este efeito mais intenso que no moinho PFI.

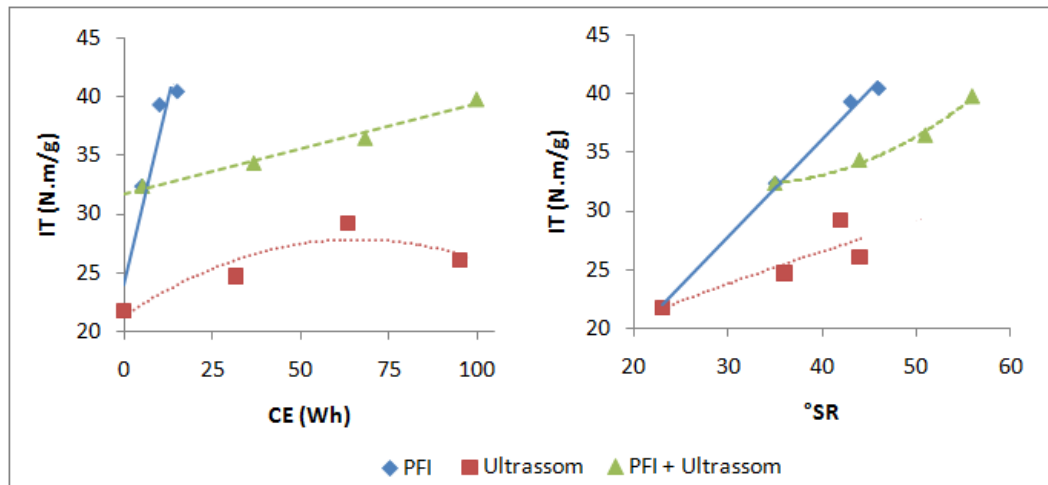


Figura 4. Resultados obtidos para a propriedade resistência à tração em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR).

Como o tratamento ultrassônico pouco afeta o colapso das fibras e consequentemente a conformabilidade das mesmas umas sobre as outras (PEIXOTO e OLIVEIRA, 2003) a possível maior capacidade de ligações interfibras observadas na combinação dos tratamentos (PFI e ultrassom) se deve provavelmente pela ação de desfibrilamento e aumento das ligações interfibras obtidas durante a refinação em

moinho PFI e à maior área de contato por colapsamento das fibras causada por esta ação.

As equações de regressão ajustadas para a resistência à tração, expressa pelo índice de tração, em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR) para as polpas avaliadas são apresentadas na Tabela 4. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos, tanto em função do consumo de energia quanto da resistência à drenagem.

Tabela 4. Equações de regressão ajustadas para Resistência à tração (N.m/g), em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR)

Tratamentos	X=Wh		X=°SR	
	Equações ajustadas	R ² (%)	Equações ajustadas	R ² (%)
PFI	$\hat{y} = 1,2642x + 23,981$	89,77	$\hat{y} = 0,8361x + 2,7372$	99,49
Ultrassom	$\hat{y} = -0,0015x^2 + 0,2003x + 21,258$	85,38	$\hat{y} = -0,0014x^2 + 0,3733x + 13,861$	73,84
PFI + Ultrassom	$\hat{y} = 0,1279x + 31,516$	98,89	$\hat{y} = 0,0135x^2 - 0,8811x + 46,756$	99,18

4.2.3. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é uma propriedade que pode ser negativamente afetada pela ação de intenso refino mecânico, causando danos à estrutura das fibras, o que pode reduzir o seu comprimento e também contribuir para a redução da resistência ao rasgo do papel (HARTLER, 1997; SILVA e OLIVEIRA, 2000).

A resistência individual das fibras, relacionada à espessura da parede celular, também se mostra atuante no desenvolvimento de resistência ao rasgo, sendo que estas características são mais significativas em fibras longas. Propriedades que dependem da resistência das fibras, tal como a resistência ao rasgo, são favorecidas por fibras mais rígidas, com maior espessura de parede e um menor diâmetro de lúmen (CARVALHO et al., 1998).

A Figura 5 apresenta o comportamento do índice de rasgo, quando as polpas foram submetidas aos diferentes tipos de tratamentos. De forma geral, o tratamento ultrassônico gera menos danos à estrutura fibrilar, possivelmente, não afetando assim de forma relevante a resistência intrínseca das fibras. Percebe-se que somente quando é intensificado o tratamento ultrassônico que ocorrem maiores desestruturações na morfologia das fibras. Esta mesma propensão à perda também acontece com o refino

mecânico convencional, porém de forma mais imediata, já que a resistência da fibra passa a ser comprometida.

Silva (2002) observou uma tendência de estabilização para o índice de rasgo quando as consistências das polpas ultrassonificadas são superiores à 0,5 % e a partir de 30 minutos de ultrassonificação, porém tendência à queda foi observada quando a intensidade do tratamento foi superior a 60 minutos.

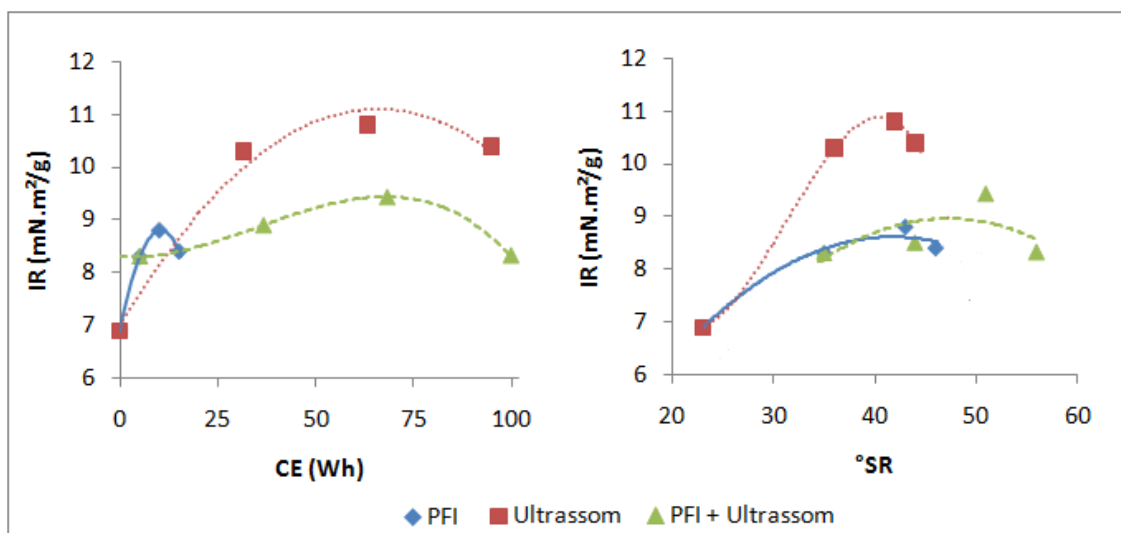


Figura 5. Resultados obtidos para o índice de rasgo em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR).

As equações de regressão ajustadas para a resistência ao rasgo, expressa pelo índice de rasgo, em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR) para as polpas avaliadas são apresentadas na Tabela 5. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos, tanto em função da energia consumida quanto em função da resistência à drenagem.

Tabela 5. Equações de regressão ajustadas para Resistência ao rasgo (Mn.m²/g), em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR)

Tratamento	X=Wh		X=°SR	
	Equação ajustada	R ² (%)	Equação ajustada	R ² (%)
PFI	$\hat{y} = -0,018x^2 + 0,37x + 6,9$	98,32	$\hat{y} = -0,0049x^2 + 0,411x + 0,0342$	97,02
Ultrassom	$\hat{y} = -0,0009x^2 + 0,1247x + 7$	97,97	$\hat{y} = -0,0012x^3 + 0,1158x^2 - 3,2841x + 36,237$	98,23
PFI + Ultrassom	$\hat{y} = -8E-06x^3 + 0,0009x^2 - 0,0053x + 8,305$	99,54	$\hat{y} = -0,0078x^2 + 0,724x - 7,5347$	70,10

4.2.4. Resistência à compressão do corrugado

Os resultados obtidos para a resistência à compressão do corrugado são mostrados na Figura 6.

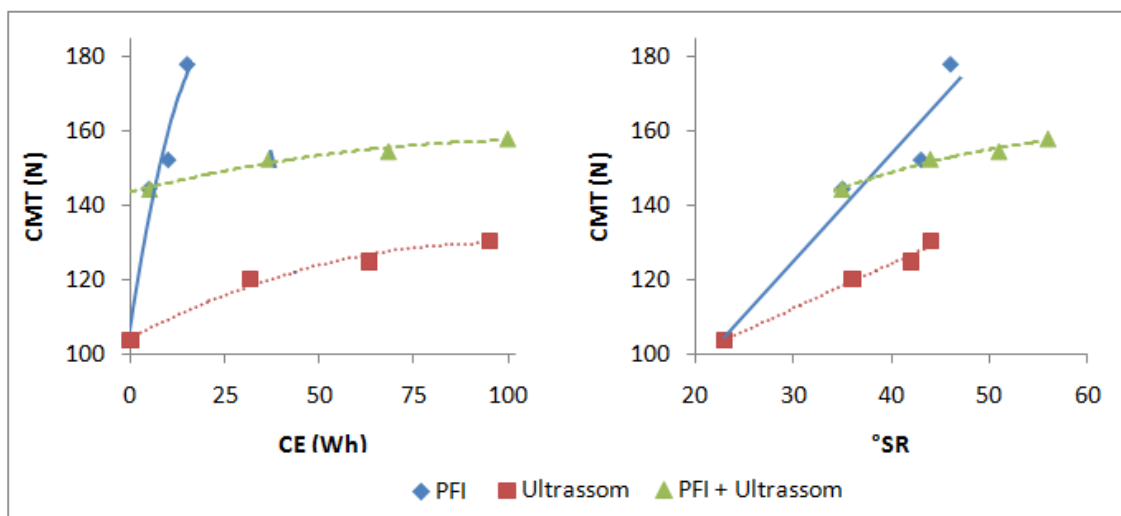


Figura 6. Resultados obtidos para a resistência à compressão do corrugado em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR).

As equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado em função da energia consumida (Wh) e da resistência à drenagem (°SR) para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos estão apresentadas na Tabela 6. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos em função da resistência à drenagem.

Tabela 6. Equações de regressão ajustadas para Resistência à compressão do corrugado (N), em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR)

Tratamento	X=Wh		X=°SR	
	Equação ajustada	R ² (%)	Equação ajustada	R ² (%)
PFI	$\hat{y} = -0,1501x^2 + 6,8749x + 106,24$	95,45	$\hat{y} = 2,9084x + 37,785$	93,74
Ultrassom	$\hat{y} = -0,0027x^2 + 0,5288x + 104,34$	97,88	$\hat{y} = -0,0007x^2 + 1,2555x + 75,242$	98,53
PFI + Ultrassom	$\hat{y} = -0,0012x^2 + 0,255x + 143,63$	97,21	$\hat{y} = -0,0147x^2 + 1,9459x + 94,625$	97,99
Comum	$\hat{y} = -0,0047x^2 + 0,5746x + 130,25$	08,23		

H0=as três equações são idênticas; F=11,97**; e P=0,0001

**Significativo a 1% de probabilidade (P<0,01)

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das três equações em função do consumo de energia foi rejeitada, podendo-se concluir que existe diferença significativa (P<0,01) entre as três equações.

Observa-se que o refino das polpas em moinho PFI desenvolveu melhor resistência à compressão do corrugado, apesar dos tratamentos em que foram empregadas as ondas ultrassônicas também apresentaram incrementos para essa

propriedade. Resultados semelhantes foram obtidos por Manfredi e Oliveira (2010), onde para esta mesma propriedade concluiu que em pHs mais elevados e em maiores consistências há uma melhor resposta da polpa para esta propriedade.

4.2.5. Resistência ao esmagamento do anel

Quando comparado com o refino em PFI, a ultrassonificação foi menos eficiente para desenvolver a resistência ao esmagamento do anel, em função do consumo de energia (Figura 7). A combinação do moinho PFI e ultrassom permitiu alcançar maiores índices para esta propriedade, porém requerendo um maior consumo de energia e apresentando maiores valores de resistência à drenagem.

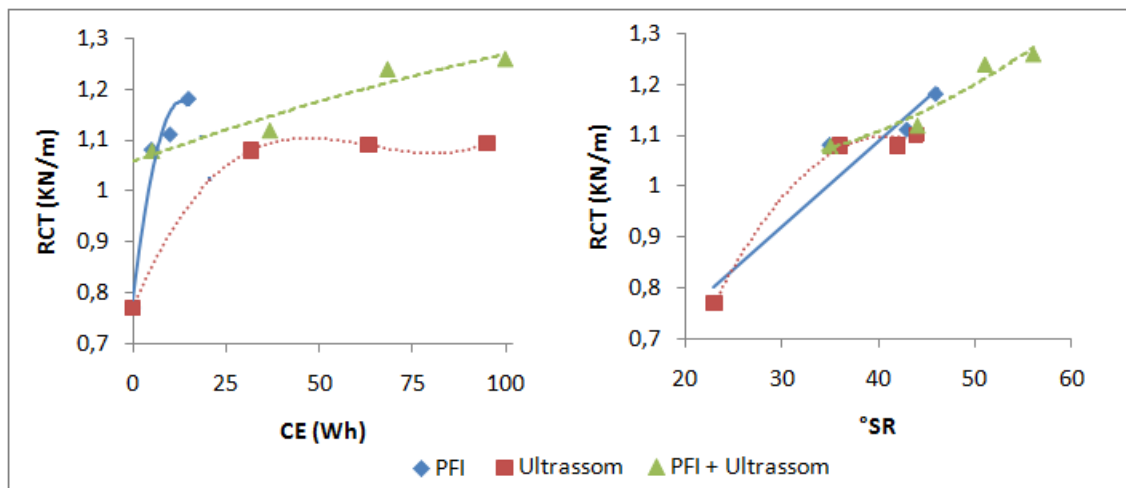


Figura 7. Resultados obtidos para resistência ao esmagamento do anel em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR).

As equações de regressão ajustadas para a resistência ao esmagamento do anel em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR) para as polpas submetidas aos tratamentos analisados são apresentadas na Tabela 7. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Tabela 7. Equações de regressão ajustadas para Resistência ao esmagamento do anel (KN/m), em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR)

Tratamento	X=Wh		X=°SR	
	Equação ajustada	R ² (%)	Equação ajustada	R ² (%)
PFI	$\hat{y} = -0,0024x^2 + 0,0612x + 0,786$	94,82	$\hat{y} = 0,017x + 0,4114$	92,22
Ultrassom	$\hat{y} = 2E-06x^3 - 0,0003x^2 + 0,0182x + 0,77$	99,21	$\hat{y} = -0,001x^2 + 0,0836x - 0,6122$	99,39
PFI + Ultrassom	$\hat{y} = -5E-06x^2 + 0,0026x + 1,0581$	93,10	$\hat{y} = 0,0002x^2 - 0,0062x + 1,0823$	93,94

4.2.6. Volume específico aparente

Os resultados obtidos para o volume específico aparente mostraram que enquanto o incremento na intensidade de refinação afeta de forma inversa, o refino ultrassônico foi pouco afetado, apresentado ligeiro incremento com o aumento da intensidade de refino (Figura 8). Resultados semelhantes foram obtidos por Laine *et al.* (1977), Peixoto e Oliveira (2003) e Tatsumi *et al.* (2000).

O incremento na elevação do volume específico aparente observado nos tratamentos oriundos da combinação de refino convencional com o tratamento ultrassônico foi mais intenso que o aumento observado somente pela ação do ultrassom, porém ao intensificar a ultrassonificação, há uma redução no VEA.

Como o VEA está diretamente ligado ao grau de colapsamento das fibras e da conformabilidade da rede fibrosa, concluiu-se que o refino em moinho PFI, por promover o colapsamento das fibras, que afeta diretamente a flexibilidade das mesmas, aumenta a superfície de contato entre as fibras permitindo que assim haja um maior número de ligações interfibrilares. Tomando como referência o VEA, o tratamento ultrassônico não causa modificação no colapsamento das fibras.

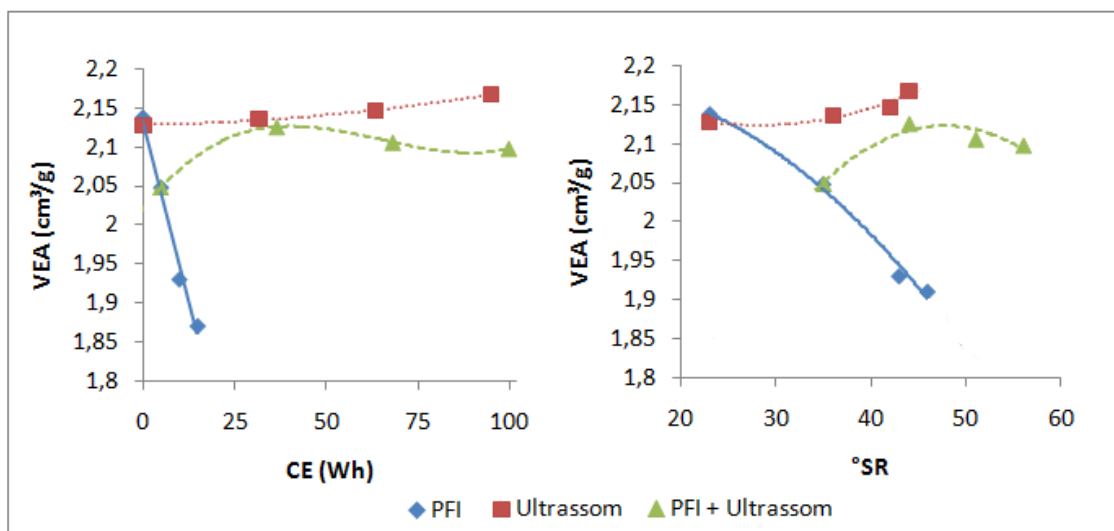


Figura 8. Resultados obtidos para o volume específico aparente em função do consumo de energia (Wh) e da resistência à drenagem (°SR).

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente em função da resistência à drenagem para as polpas submetidas aos tratamentos são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia (Wh) e resistência à drenagem (°SR)

Tratamento	X=Wh		X=°SR	
	Equação ajustada	R ² (%)	Equação ajustada	R ² (%)
PFI	$\hat{Y} = -0,0148x + 2,1228$	89,91	$\hat{Y} = -0,0001x^2 - 0,002x + 2,2446$	97,44
Ultrassom	$\hat{Y} = 6E-06x^2 - 0,0003x + 2,138$	100	$\hat{Y} = 0,0002x^2 - 0,009x + 2,2508$	89,85
PFI + Ultrassom	$\hat{Y} = 6E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,0062x + 2,0195$	100	$\hat{Y} = -0,0004x^2 + 0,0428x + 1,1004$	91,76

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das três equações foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P<0,01) entre as três equações, tanto em função do consumo de energia quanto da resistência à drenagem.

Apesar de não ter apresentado os maiores resultados com relação a todas as propriedades avaliadas, observa-se que as fibras adquirem melhor característica para consolidação e formação do papel quando o tratamento ultrassônico é feito de forma complementar ao refino em moinho PFI. Os efeitos primários do refino são complementados pela cavitação e fricção das ondas, que causam um maior inchamento e fibrilação, tanto interno quanto externo das fibras. Segundo Peixoto e Oliveira (2003), as ligações ainda não rompidas pela ação das lâminas do refinador são mais facilmente atingidas pela pressão gerada no momento da implosão das microbolhas geradas pela cavitação, promovendo maior penetração e ligação com as moléculas de água.

Durante o tratamento ultrassônico foi observado elevação na temperatura da suspensão fibrosa até 70 °C (30 minutos de tratamento), e conseqüentemente isso acarreta uma diminuição da viscosidade (maior fluidez) do meio. Este efeito permite maior formação das bolhas de cavitação, um aumento na força de implosão das mesmas e uma velocidade de propagação de energia maior.

Na prática, a combinação do tratamento ultrassônico com o refino convencional poderá permitir menor tempo de retenção no moinho ou no refinador, quando houver maior necessidade de refinação, aumentando assim, o fluxo de massa e, conseqüentemente, a produção diária. Espera-se que a combinação destas tecnologias possa apresentar como melhor alternativa para desenvolvimento de propriedades do

papel quando forem tomados como partida polpas que já foram submetidas à uma maior intensidade de refino em moinho PFI, como é o caso de fibras recicladas.

4.2.7. Índice de retenção de água

O índice de retenção de água (WRV) é usado para avaliar a capacidade das fibras (parede celular e lúmen) reterem água quando submetida a uma forte ação centrífuga.

Os resultados de testes de WRV permitiram a divisão das polpas em três grupos distintos, conforme mostrado à seguir (Tabela 9).

Tabela 9. Resultados da avaliação do índice de retenção de água - WRV

Tratamento	WRV
PFI (1200 revoluções)	172,13 a
Ultrassom (30 minutos)	161,76 b
PFI (1200 revoluções) + ultrassom (30 minutos)	175,87 a
Referência	140,11 c

*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os resultados mostram um aumento de 22,85% e 15,45% quando comparados à referência, para as polpas refinadas em moinho PFI (1200 revoluções) e ultrassonificada (30 minutos). Estudos comprovam que o WRV aumenta com a ação do refino e reduz com a secagem das fibras. O refino mecânico pode, portanto, recuperar a capacidade de hidratação da parede celular por aumento do volume vazio na parede e acessibilidade à água (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000). Alterações morfológicas nas fibras causadas pelo ultrassom podem contribuir para a acessibilidade à água nas fibras. Segundo Aimin et al. (2005) o valor do WRV aumenta com o acréscimo do tempo de ultrassonificação. Isto pode ser explicado pelo fato de que diferentes níveis de modificações estruturais nas fibras contribuem para sua reatividade e acessibilidade à água.

De acordo com os resultados apresentados por alguns autores, os valores observados para o WRV parece variar coerentemente com a resistência à drenagem das polpas, expressa pelo °Schopper-Riegler (STORK et al., 1995; VIDAL et al., 1998), quando se comparam polpas da mesma natureza. A evolução do WRV (e, conseqüentemente, a sua relação com a flexibilidade das fibras), depende do mecanismo que controla a retenção da água nas fibras durante o escoamento (ABITZ e LUNER, 1995).

4.3. CONSUMO DE ENERGIA

Ao observar o consumo de energia requerida durante as operações de refino, tanto a convencional quanto a ultrassônica, observa-se que a energia consumida para o refino ultrassônico foi superior (Figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8) ao consumo de energia do refino em moinho PFI quando observado em valores semelhantes das respectivas propriedades avaliadas. Porém, sob o ponto de vista industrial (Tabela 10), simulando o funcionamento intermitente da produção, o consumo de energia em moinho convencional é superior. Esta diferença se dá pelo tempo necessário para que as operações se realizem e a diferença de potencia de cada equipamento.

Tabela 10. Consumo de energia: Moinho PFI X ultrassom

Equipamento	Tempo de monitoramento (h)	Potencia (W)	Consumo (KWh)		Produtividade (kWh/t)
			Medido	Estimado*	
Moinho PFI	1	1060	1,059	761,8	169,3
Ultrassom	1	190	0,19	136,8	31.666,6

*O consumo estimado é determinado admitindo-se a utilização dos equipamentos em 30 dias por mês, durante 24 horas.

Não se pode deixar de frisar que, considerando o funcionamento da fábrica em 24h/dia, a quantidade de polpa refinada em processo de refino convencional seria superior a refinada através de ondas ultrassônicas, pois para refinar 30 g de polpa a.s. com o moinho PFI (1200 revoluções) são necessários 17 segundos e para a mesma quantidade de polpa, para o refino ultrassônico são necessários 30 minutos. Pelo refino convencional é possível refinar 0,15 t/dia de polpa, enquanto que pelo refino ultrassônico é possível refinar apenas $1,44 \times 10^{-3}$ t/dia, assim, para uma tonelada de polpa refinada em moinho PFI e ultrassom são requeridas 169,3kWh e 31.666,6 kWh de energia, respectivamente.

Os resultados obtidos a partir dos tratamentos ultrassônicos e combinação do tratamento ultrassônico com o refino convencional demonstraram que as ondas ultrassônicas são capazes de causar modificações de forma positiva na estrutura das fibras, acarretando em ganhos em propriedades de resistência mecânica das fibras sem afetar de forma significativa a resistência individual das mesmas. Porém vê-se a necessidade do desenvolvimento de um equipamento específico para o tratamento de fibras celulósicas, que apresente uma potência maior e assim as modificações possam acontecer de forma mais imediata, reduzindo o tempo necessário para que elas ocorram

e conseqüentemente a redução na energia requerida por operação, que demonstra ser o grande gargalo desta tecnologia. Também são necessários mais pesquisas sobre a influência de mais fontes de variação do processo, por exemplo, a frequência das ondas sobre a polpa.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível concluir que:

- ✓ A tecnologia de ultrassonificação avaliada mostrou ser capaz de desenvolver as propriedades do papel reciclado;
- ✓ As propriedades dos papéis que se relacionam diretamente com as ligações interfibras demonstraram ser mais desenvolvidas pelo refino em moinho PFI;
- ✓ Para que a operação conjunta entre moinho PFI e ultrassonificação seja mais eficiente é necessário que se inicie a ultrassonificação em polpas previamente submetidas ao refino mais intenso;
- ✓ A substituição do refino convencional pelo tratamento ultrassônico potencialmente resultaria na produção de papel reciclado com maior resistência mecânica para um mesmo valor de volume específico aparente;
- ✓ O tempo de tratamento, o consumo de energia e a capacidade de produção mostraram serem os maiores desafios da tecnologia ultrassônica para o caso dos equipamentos utilizados neste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIMIN, T.; HONGWEI, Z.; GANG, C.; GUOHUI, X.; WENZHI, L. **Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v.12, p.467–472, 2005.

BRODEUR, P. H.; GERHARDSTEIN, J. P. **Overview of applications of ultrasonics in pulp and paper industry.** In: *Ultrasonics Symposium*, 1998, Senday. Disponível em: <www.ieeexplore.ieee.org>. Acesso em: 18 de ago. 2010.

CARVALHO, H. G. ; OLIVEIRA, R. C. **Efeito da Idade de Corte da Madeira e de Variáveis de Refino nas Propriedades da Celulose Kraft Branqueada de Eucalipto.** In: 31º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, 1998

CASTANHO, C. G. ; OLIVEIRA, R. C. . **Estudos de Aproveitamento de Rejeito Fibroso Industrial da Polpação Kraft de Eucalipto na Produção de Papéis Reciclados.** In: 33º Congresso da ABTCP-TAPPI, 2000, São Paulo-SP.

HARTLER, N. Present and future of kraft pulping. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 12, n. 2, p. 115-118, 1997.

LAINE, J. E. & GORING, D. A. I. Influence of ultrasonic irradiation on the properties of cellulosic fibres. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 11, n. 5, p. 561-567, 1977.

LAINE, J. E.; MACLEOD, J. M.; BOLKER, H. I.; GORING, D. A. I. Application of ultrasound in pulp and paper technology. **Paper Ja Puu: Paper och Trä, Specialnummer**, Helsinki, v. 59, p. 235-247, 1977.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C. **Aplicação de tratamento ultrassônico da polpa e adição de xilanas na indústria de fibras secundárias.** In XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP. Lisboa, Portugal (2010).

MANFREDI, V. **O Refino da Celulose.** In: Curso de Especialização em Papel. Disc.: Preparação de Massa, Mucuri.Anais...Mucuri: ABTCP, 42p. [EV-0497; TP-15/98; português]. (1998).

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis.** Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa para obtenção do título de *Doctor Scientiae*. Viçosa (2009)

PEIXOTO, R. S. e OLIVEIRA, R. C. O efeito da refinação na recuperação das propriedades físico-mecânicas de papeis reciclados de pinus. **O Papel**, São Paulo, v. 64, n. 8, p. 87-99, 2003.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**, v. 40, n. 228, p. 176-195, (1993).

SILVA, R. P. ; OLIVEIRA, R. C. . **Vibrações Ultra-Sônicas: uma Alternativa Tecnológica ao Refino da Celulose Kraft de Eucalipto/Ultrasonic Vibrations: an**

Alternative Technology to the Refining of the Bleached Kraft Cellulose of Eucalyptus..
In: 35° Congresso e Exposição Anual da ABTCP, 2002, São Paulo.

SILVA, R. P. Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose Kraft de eucalipto. (Tese mestrado) UFV, Viçosa – MG, 2002

STORK, G. PULS, J. (1995). **Change in properties of different recycled pulps by endoglucanase treatment.** In 6th international conference on biotechnology in the pulp and paper industry pp. (145–150).

TATSUMI, D.; TAKASHI, H.; KAWAMURA, S.; MATSUMOTO, T. Ultrasonic treatment to improve the quality of recycled pulp fiber. **Journal of Wood Science**, Japan, v. 46, n. 5, p. 405-409. 2000.

WON, J-M; LEE, M-K. Effect of ultrasonic treatment on the pulp properties. **Journal of Korea Tappi**, v. 28, n.2, 1996.

CAPÍTULO 3

COMBINAÇÃO DOS TRATAMENTOS ENZIMÁTICOS, MECÂNICOS E ULTRASSÔNICOS PARA DESENVOLVIMENTO DAS PROPRIEDADES DAS POLPAS E AVALIAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS

1. RESUMO

Este estudo avaliou a capacidade de recuperação das propriedades dos papéis formados a partir de fibras secundárias pela combinação de diferentes técnicas. Para tanto, polpas preparadas a partir de aparas oriundas de papelão pós-consumo foram submetidas à variadas intensidades de refino em moinho PFI (0, 400, 800 e 1200 revoluções) e ultrassom (0, 10, 20 e 30 minutos), respectivamente, seguidos pelos tratamentos enzimáticos com enzimas Celulase, Hemicelulase, Mistura 1 e Mistura 2. O potencial papeleiro das polpas foi avaliado a partir de testes físicos e mecânicos realizados em papéis formados pelas polpas submetidas aos tratamentos em questão. Também verificou-se a estabilidade das enzimas utilizadas pelas análises de atividades enzimáticas nos filtrados/efluentes gerados; a possibilidade de reutilização das enzimas carregadas e ainda ativas no filtrado e os possíveis efeitos da recirculação do mesmo na qualidade dos papéis formados. Os impactos dos filtrados/efluentes, sob o ponto de vista ambiental, foi avaliado e verificados seus enquadramentos dentro da legislação estadual (Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG n°01/2008) e federal (Resolução CONAMA N°357/2005) vigentes. Foram verificados que tanto a combinação do refino

em moinho PFI com tratamentos enzimáticos quanto a combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos foram eficientes no desenvolvimento de propriedades de papéis avaliados e que as propriedades relacionadas às ligações interfibras como índice de tração, resistência à compressão do corrugado e resistência à passagem de ar apresentaram maiores incrementos com relação à polpa inicial em polpas oriundas da combinação do refino em moinho PFI com tratamentos enzimáticos. As propriedades relacionadas à resistência intrínseca da fibra apresentaram maiores incrementos em polpas oriundas da combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos. Os filtrados/efluentes, gerados a partir dos tratamentos enzimáticos, apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pela legislação para lançamento em corpos d'água, porém quando estes não são misturados aos demais efluentes do processo observou-se que os efluentes subsequentes apresentaram características químicas e físicas dentro dos valores permitidos por lei. A recirculação dos filtrados/efluentes não acarretou em redução das propriedades dos papéis quando comparados com papéis formados sem recirculação.

2. INTRODUÇÃO

O aumento do seguimento de reciclagem de papéis mostra a crescente importância deste tipo de atividade na economia e a mudança do ponto de vista da sociedade, que a cada dia aceita mais os produtos reciclados.

Com objetivos de aumentar cada vez mais a produção e melhorar a qualidade dos produtos lançados ao mercado, as indústrias e institutos de pesquisa têm investido bastante no desenvolvimento de novas tecnologias, visando suprir parcialmente ou totalmente os efeitos negativos advindos de ciclos anteriores de produção.

O tratamento enzimático das fibras tem demonstrado ser capaz de causar modificações nas características das mesmas, sendo reportadas melhorias nas propriedades de resistência mecânica dos papéis formados. Já as tecnologias utilizando ondas ultrassônicas apontam novas perspectivas com relação à recuperação de propriedades de papéis reciclados. Sendo assim, a combinação destas tecnologias aponta-se como uma alternativa ao processo produtivo convencional, explorando o grande potencial que as fibras secundárias apresentam.

Assim, neste estudo, avaliou-se a capacidade de tratamentos enzimáticos realizados com diferentes tipos de enzimas combinados com o refino mecânico convencional e o tratamento ultrassônico como alternativa de recuperação das propriedades de papéis. Também se verificou a estabilidade das enzimas utilizadas, a possibilidade de reutilização das mesmas e seus impactos no filtrado/efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para realização deste estudo, foram utilizadas fibras secundárias, oriundas de aparas pós-consumo de papelão (OCC- Baled Old Corrugated Cardboard) preparadas conforme descrito no item Preparo da polpa, no Capítulo 1.

A combinação dos tratamentos enzimáticos com o refino em moinho PFI e tratamento ultrassônico foi baseado nos resultados observados no Capítulo 1, onde o tratamento enzimático posterior ao refino mecânico e ultrassônico mostrou-se mais eficiente para o desenvolvimento das propriedades e portanto, adotado neste capítulo dos estudos.

Uma descrição simplificada do procedimento realizado foi representada na Figura 1.

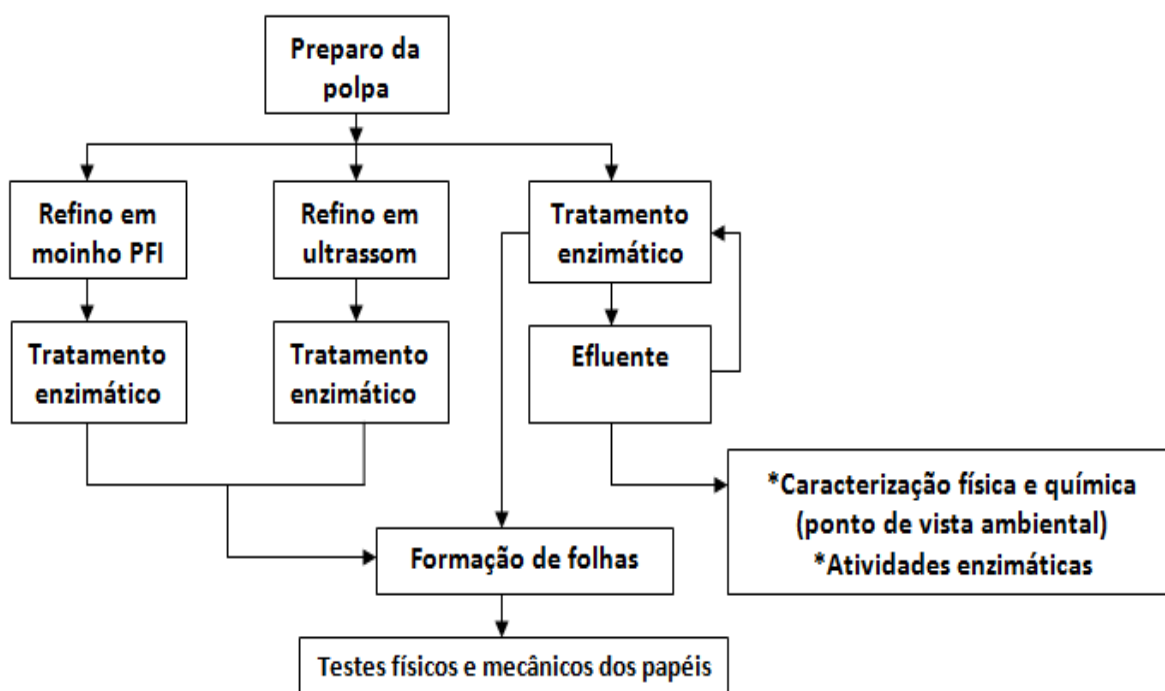


Figura 1. Fluxograma de ação

Os papéis produzidos a partir das polpas submetidas ao refino em moinho PFI, à ultrassonificação, à combinação do refino em moinho PFI com os tratamentos enzimáticos e à combinação da ultrassonificação com os tratamentos enzimáticos foram

avaliados quanto às suas propriedades físico-mecânicas. Realizou-se caracterização quanto aos aspectos físicos e químicos dos filtrados/efluentes gerados a partir dos tratamentos enzimáticos e também dos efluentes sequenciais aos tratamentos enzimáticos sem a adição dos filtrados/efluentes.

Uma descrição simplificada do procedimento realizado foi representada na Figura 1.

3.1. Refino em moinho PFI

O refino convencional foi realizado com uma amostra de polpa equivalente a 30g a.s., que foi desagregada a 3000 revoluções em consistência aproximada de 0,8% em desagregador laboratorial do tipo Regmed. Depois, a massa foi preparada a uma consistência de 10% e refinada em moinho PFI. O número de revoluções empregado no refino foi estimado, objetivando um °SR máximo próximo de 55 e devidamente comparado ao refino alternativo proposto com ultrassonificação. A intensidade de refino foi de 0, 400, 800 e 1200 revoluções. Posteriormente ao refino a polpa foi encaminhada para realização dos tratamentos enzimáticos.

3.2. Refino ultrassônico

A ultrassonificação da polpa foi realizada conforme sugestão do fabricante, que descreve no manual do instrumento que o nível ideal de geração de energia a ser trabalhada representa 40% do valor máximo do aparelho (475 Watts), sendo, portanto, a energia diretamente aplicada na amostra de 190 Watts (potência nominal).

Assim, 30g a.s. de polpa, foi desagregada em água destilada por 3000 revoluções. Posteriormente, foi confeccionada uma panqueca da respectiva polpa e esta transferida para um béquer de 2 litros. A consistência foi ajustada para 3%, pois com base nos estudos realizados por Silva (2002), a esta consistência os fenômenos da ultrassonificação são mais eficazes no desenvolvimento das propriedades do papel, que dependem em sua maior parte de maior fibrilação externa.

Procurou-se trabalhar com um volume de massa próximo a um litro, para que a intensidade de energia (W/cm^3) fosse aplicada na mesma quantidade de amostra em todas as etapas do experimento. Um agitador mecânico foi utilizado para manter a polpa continuamente em movimento, objetivando uniformizar a ultrassonificação em todos os tratamentos a serem realizados. A polpa foi submetida à 0, 10, 20 e 30 minutos de

ultrassonificação, tempos estes determinados, objetivando um °SR máximo próximo de 55. Posteriormente à ultrassonificação, as polpas foram encaminhadas aos tratamentos enzimáticos.

3.3. *Tratamentos enzimáticos*

Os tratamentos enzimáticos foram realizados conforme descrito no Capítulo 1, porém, depois das realizações dos tratamentos, verteram-se suspensão fibrosa em sacos de polietileno, recolhendo-se os filtrados/efluentes para caracterização quanto aos seus aspectos físicos e químicos e para determinação das atividades enzimáticas.

3.4. *Testes físicos e mecânicos*

Para realização dos testes físicos e mecânicos das polpas foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), seguindo a metodologia estabelecida pela TAPPI. Em cada nível de refino foram formadas 5 folhas de 120g/m² para realização dos testes de compressão. Com o restante da suspensão foi determinado a resistência a drenagem (TAPPI T 248 cm-85) e formado folhas de 60g/m² para realização dos demais testes (TAPPI 205 om-81). As folhas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°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 1.

Tabela 1: Procedimentos analíticos para análise das polpas.

Teste	Norma
Resistência à drenagem*	TAPPI 200 sp-01
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência à compressão – Ring Crush Test (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão – Corrugated Medium Test (CMT)	TAPPI 809 om-93
Resistência à passagem de ar	TAPPI 460 om-02
Volume específico aparente - VEA	TAPPI 220 sp-01

**O filtrado decorrente do teste de resistência à drenagem, retirado da saída lateral do aparelho de Shopper-Rigler, foi recolhido das polpas tratadas enzimaticamente para posterior análise das características físicas e químicas do filtrado sequencial ao tratamento enzimático, sem a adição dos filtrados/efluentes.*

3.5. ANÁLISES NO FILTRADO/EFLUENTE

3.5.1. Caracterização física e química do efluente

Os tratamentos enzimáticos foram realizados em triplicata, conforme descrito no item 3.3, para geração de efluente em volume necessário para as análises. Os filtrados/efluentes foram misturados e retirados alíquotas de acordo com cada método.

Para a realização das análises de caracterização física e química do filtrado/efluente seguiu-se normas internas do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Procedimentos analíticos para análise do filtrado/efluente

Análise	Norma interna do Laboratório de Celulose e Papel*
pH	01/06
Condutividade	03/06
Turbidez em águas e efluentes	05/06
Sólidos Suspensos Totais	10/06
Demanda Química de Oxigênio – DQO	13/06
Demanda Bioquímica de oxigênio – DBO ₅	14/06

*Os procedimentos estão de acordo com Standard Methods for the Examination of Waste e Wastewater.

3.5.2. Análises de atividade enzimática

A atividade enzimática foi determinada pela quantificação de açúcares redutores liberados a partir das reações com os substratos, através do método ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), descrito por Müller (1959).

Para estas análises, novo tratamento enzimático foi realizado e desta vez o filtrado/efluente foi recolhido e retornado à uma nova amostra de polpa juntamente com a dosagem de enzima recomendado pelo fabricante. A viabilidade de reutilização das enzimas remanescentes no filtrado foi determinada através de nova determinação de atividade enzimática.

Com base nos valores de referência, gerados a partir de uma curva padrão de glicose, a qual relaciona absorbância VS concentração (μmol de glicose), foi possível determinar a concentração do açúcar formado, já que a absorbância é proporcional à espessura da cubeta da amostra e a concentração da substância nesta.

Para obtenção da curva padrão de glicose primeiramente, foram preparadas soluções de glicose à 1mg/mL e de acetato de sódio 100mM, pH 5,0 (tampão). O

reagente DNS também foi preparado conforme procedimento descrito por Müller (1959).

Os ensaios foram realizados em triplicata, para cada uma das nove amostragens, em recipientes do tipo eppendorf, com dosagens dos reagentes relacionados na Tabela 3. O preparo do branco foi realizado dosando 250 μL do reagente DNS em 250 μL de água destilada.

Tabela 3. Dosagens dos reagentes para análise de atividade enzimática

Amostragem	Glicose (μL)	Tampão (μL)	Água (μL)	DNS (μL)
1	0	125	125	250
2	20	125	105	250
3	30	125	95	250
4	40	125	85	250
5	50	125	75	250
6	60	125	65	250
7	70	125	55	250
8	80	125	45	250
9	90	125	35	250

Os recipientes foram levados à banho-maria, à 100°C, durante 5 minutos. E então foram dosados mais 500 μL de água destilada. Após 10 minutos, tempo necessário para o esfriamento da solução, foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro, à 540 nm. O aparelho foi calibrado com o branco.

3.5.3. Análises de açúcares não-redutores

Primeiramente foram preparadas as soluções tampão de acetato de sódio (pH 5,0; 100mM) e os substratos xilana (1%) e carboximetilcelulose (1%). Para preparo do branco, 250 μL de água destilada foram levados à banho-maria, à 37°C, por 30 minutos. Foram adicionados 250 μL do reagente DNS e levado ao banho fervente por cinco minutos. 500 μL de água foram adicionados e quando atingiu a temperatura ambiente, foi calibrado o espectrofotômetro, a 540nm.

Os testes, propriamente ditos, de açúcares não redutores foram realizados em triplicata. Tanto os substratos (carboximetilcelulose para a Celulase e Misturas 1 e 2; xilana para a hemicelulase) quanto os extratos (filtrados/efluentes contendo enzimas) foram deixados em banho-maria, por 5 minutos, à 37°C. Em cada recipiente eppendorf, foram adicionados 162 μL da solução tampão e 63 μL do substrato referente à cada enzima. Foram acrescentado 25 μL do extrato enzimático e imediatamente levado à

banho-maria, por 30 minutos, à 37°C. Logo em seguida, foram adicionados 250 µL de reagente DNS e levado à banho fervente por cinco minutos. Adicionou-se 500 µL de água e depois de frio, foi realizada a leitura da absorbância, à 540nm.

3.5.4. Análises de atividade lipásica

A verificação da possível presença de enzima do tipo lipase, foi realizada através de teste colorimétrico, em duplicata, nas enzimas Mistura 1 e Mistura 2. O teste não foi realizado nas enzimas Celulase e Hemicelulase por considerar que estas apresentam atuam sobre os substratos que celulose e hemicelulose, respectivamente. Para tanto, foi utilizado um kit Lipase- K025, da Bioclin.

Primeiramente, dois recipientes eppendorfs por enzima foram identificados como controle e amostra, respectivamente. Em cada eppendorf, foram adicionados 200 µL de tampão e 50 µL de amostra do filtrado/efluente. A adição do inibidor enzimático somente foi realizada nos eppendorfs contendo amostra e foi feito na dosagem de 10 µL. Logo em seguida, foi adicionado 20 µL do reagente de cor.

Os recipientes eppendorfs foram colocados em banho-maria, a 37°C, por 2 minutos para equilibrar a temperatura. Em seguida, foram adicionados 200 µL de substrato somente na amostra. Logo após, homogeneizou-se e incubou-se o controle e a amostra, a 37 °C, por exatamente 30 minutos e em seguida foram adicionados 100 µL de acetona tanto no controle quanto na amostra. Homogeneizou-se bem e foram deixados em repouso por 3 minutos. Transferiu-se os conteúdos dos recipientes eppendorfs controle e amostra para 2 tubos de centrifugação. Centrifugou-se a 3.500 RPM por 5 minutos. Transferiram-se os sobrenadantes lípidos para cubetas secas do espectrofotômetro e determinou-se as absorbâncias (abs.) do controle e amostra, a 410 nm, acertando o zero com água destilada. A determinação da atividade enzimática lipásica (UI) foi realizada conforme a Equação a seguir:

$$\text{Lipase (UI)} = \frac{\text{abs.da amostra} - \text{abs.do controle} \times 1000}{7}$$

3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas conforme metodologia descrita no Capítulo 2, no item 3.2.8.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento da fibra secundária é por vezes imprevisível, já que mais do que a polpa primária, as características da polpa reciclada são altamente variáveis, dependendo das etapas dos processamentos anteriores. Os resultados apresentados a seguir mostram que a combinação dos tratamentos em moinho PFI e ultrassônicos com os tratamentos enzimáticos provocaram modificações nas propriedades das polpas refletindo em desenvolvimento das propriedades dos papéis formados. Também são mostrados os efeitos desses tratamentos nos filtrados/efluentes gerados, a viabilidade de reciclo do filtrado e seus possíveis impactos na qualidade dos papéis formados.

4.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA POLPA E DO PAPEL

4.1.1. Resistência à drenagem

A resistência à drenagem da polpa é quantificada neste estudo pelo método de Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$). Os resultados fornecem uma medida de escoamento a que pode ser removida a água de uma suspensão fibrosa, expressa pelo $^{\circ}\text{Schopper-Riegler}$ - $^{\circ}\text{SR}$ (SOUSA, 2002).

Como não houve diferença entre os valores observados entre as repetições em um mesmo tratamento (enzimas), não foi possível aplicar nenhum teste de análise estatística na propriedade resistência à drenagem.

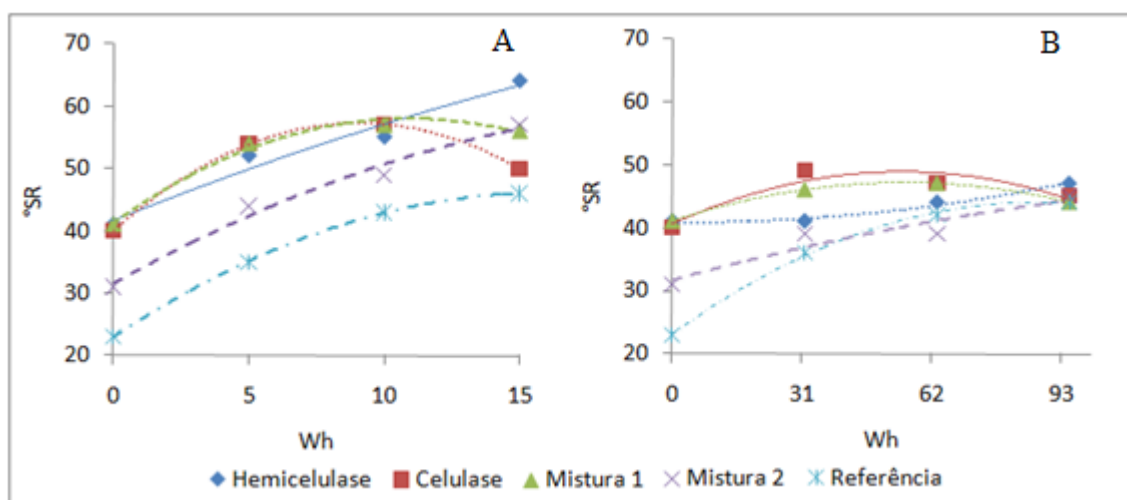


Figura 2. Resistência à drenagem da polpa ($^{\circ}\text{SR}$). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

Conforme apresentado na Figura 2, a combinação do refino mecânico em PFI com os tratamentos enzimáticos apresentou os maiores resultados para a resistência à drenagem em relação à polpa inicial. Esta propriedade, por estar relacionada diretamente com o teor de finos, flexibilidade e ligação interfibras, indica que a combinação tratamentos enzimáticos com ultrassonificação atuam de forma mais suave que a combinação tratamentos enzimáticos com o refino em moinho PFI.

Especula-se que o tratamento enzimático após o refino atua na superfície da fibra produzindo um “peeling” (desprendimento de fibras) nos permitindo inferir que o uso de enzimas pode reverter a diminuição prejudicial nas propriedades de drenagem inerente à fibra reciclada. Estudiosos constataram um aumento no *freeness* (e conseqüentemente redução na resistência à drenagem) durante o tempo de reação do tratamento enzimático sem perdas significativas das propriedades mecânicas (CARDOSO, 2009; POMMIER, 1990).

Observa-se que em intensidades mais elevadas (para as polpas refinadas em PFI a partir de 10Wh e em ultrassom a partir de 60 Wh) as polpas submetidas ao tratamento com Celulase e Mistura 1 apresentaram quedas na resistência à drenagem. Uma possível explicação para este fato é que os finos desprendidos da parede das fibras e gerados com o aumento da intensificação dos refinados começam a hidrolisar sobre o efeito da ação das enzimas e assim deixam de participar como material de preenchimento que auxilia no aumento da resistência à drenagem. Assim, postula-se que o aumento do número de ligações interfibras não foi suficiente para compensar a hidrólise dos finos.

Diversos autores observaram a redução da resistência à drenagem após o tratamento das fibras com enzimas (POMMIER et al, 1989; STORK et al, 1995; SOUSA, 2002; GIL et al, 2007) e associam este evento à hidrólise dos finos, visto seus elevados conteúdos amorfos.

É curioso observar que as modificações nas polpas que refletiram na redução da resistência à drenagem, devido à redução do teor de finos não acarretaram na redução das demais propriedades avaliadas. A relação entre as propriedades físicas e a presença de finos depende do tipo de polpa em questão (SOUSA, 2002). Mohlin (1977, 1980) estudou esta relação e verificou que a proporção ótima de finos depende da propriedade que se pretende avaliar, no entanto, ela varia geralmente entre um valor mínimo que permite o aumento das resistências e um valor máximo, a partir do qual a melhoria das propriedades é mínima.

4.1.2. Resistência à tração

Neste estudo, a resistência à tração é expressa pelo índice de tração que é calculado com base na força necessária para causar ruptura da amostra, em relação à sua gramatura. De acordo com diversos autores (CLARK, 1985; KARNIS, 1994; SETH, 1999; SOUSA, 2002), a melhoria dos índices de tração resulta do aumento da área superficial (causado pela fibrilação externa e pelo entumescimento das fibras) e da flexibilidade das fibras, que favorecem as suas interligações.

A Figura 3 representa os resultados obtidos para esta propriedade quando os tratamentos enzimáticos foram realizados posterior ao refino em moinho PFI e ultrassônico.

Conforme discutido no Capítulo 2, o tratamento ultrassônico resultou em menores incrementos em relação à polpa referência inicial¹ quando comparado com o moinho PFI, porém quando este tratamento é combinado com o tratamento enzimático, resulta em maiores incrementos, indicando que a pequena desorganização interna causada pelo tratamento ultrassônico facilita a ação das enzimas.

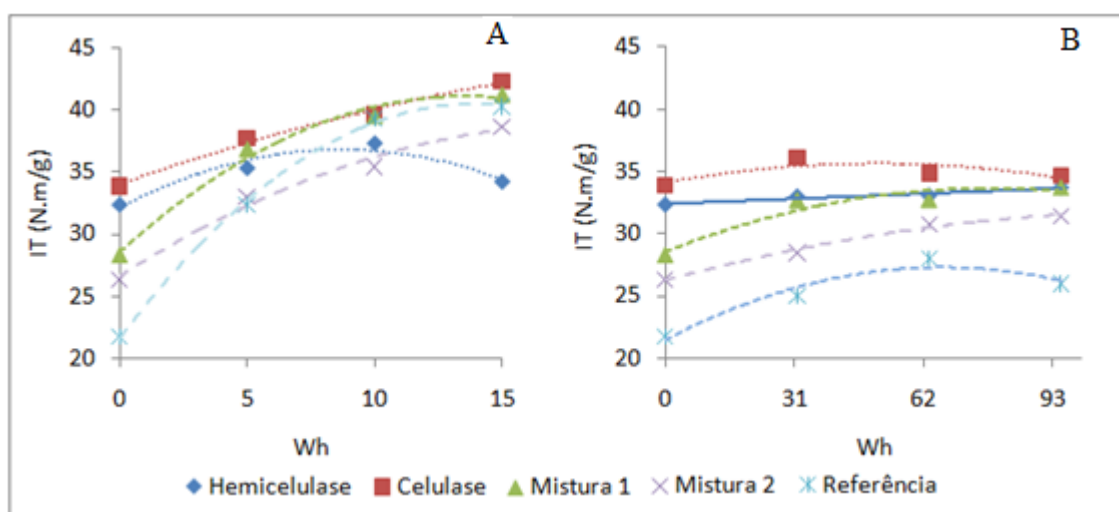


Figura 3. Índice de tração (IT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para a resistência à tração em função do consumo de energia para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos após refino em moinho PFI e ultrassonificação, respectivamente, são apresentadas na Tabela 4.

¹ Polpa referência inicial: refere-se a polpa sem qualquer tratamento dos refinamentos e/ou enzimáticos.

Tabela 4. Equações de regressão ajustadas para resistência à tração (N.m/g), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassom, respectivamente, seguido de tratamento enzimático

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = -0,0117x^2 + 0,7205x + 34,018$	99,00	$\hat{y} = -0,0006x^2 + 0,0612x + 34,107$	59,88
Hemicelulase	$\hat{y} = -0,0612x^2 + 1,0712x + 32,131$	91,37	$\hat{y} = -2E-08x^2 + 0,0132x + 32,398$	92,85
Mistura 1	$\hat{y} = -0,0684x^2 + 1,8548x + 28,534$	98,79	$\hat{y} = -0,0008x^2 + 0,1309x + 28,556$	71,82
Mistura 2	$\hat{y} = -0,0345x^2 + 1,3033x + 26,612$	78,45	$\hat{y} = -0,0004x^2 + 0,0898x + 26,272$	89,05
Referência	$\hat{y} = -0,0969x^2 + 2,7057x + 21,599$	99,87	$\hat{y} = -0,0013x^2 + 0,1751x + 21,484$	93,60
Comum	$\hat{y} = -0,0552x^2 + 1,54x + 28,582$	59,61	$\hat{y} = -0,0006x^2 + 0,0953x + 28,554$	11,98

F = 794**; e valor P=0,001

F = 831**; e valor P=0,001

H0= as cinco equações são idênticas;

**Significativo a 1% de probabilidade (P<0,01)

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações foi rejeitada, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P<0,01) entre as cinco equações e as equações comuns apresentadas não podem representá-las.

A combinação do refino em moinho PFI com o tratamento enzimático empregando a Celulase resultou em um aumento máximo com relação à polpa referência inicial de 73,76%. Já a combinação do tratamento ultrassônico com o tratamento enzimático resultou num aumento máximo de 66,30% com relação à polpa referência inicial, quando tratada com a mesma enzima.

O tratamento com Hemicelulase posterior ao refino em PFI acarretou num aumento de até 71,96% com relação à polpa referência inicial, porém, em consumo de energia superior a 10Wh observa-se que há uma queda nesta propriedade, tendo uma redução de 17,65% quando comparado a polpa somente submetida ao refino na mesma intensidade. Isso pode estar associado ao enfraquecimento das fibras causado pelo aumento da intensidade de refino em moinho PFI.

Os efeitos do tratamento enzimático são mais notórios quando é combinado com refino mecânico e ultrassônico em menores intensidades. Nesses casos a resistência à tração tende a aumentar, a estabilizar e a reduzir com o aumento da intensidade dos refinamentos. Essa redução pode estar associada à ocorrência de fragilidade das fibras. As observações apresentadas estão coerentes com outros estudos.

Taouari et al (2008) realizou teste com refino piloto de fibra Kraft branqueada de eucalipto e conseguiu aumentar em até 20% (refino de 140 kWh/tonelada seca ao ar) a resistência à tração dos papéis com o tratamento enzimático posterior ao refino.

Estudos realizados por Spiridon et al (2003) citado por Gil et al. (2007), demonstraram que o tratamento de fibras de *Pinus pinaster* com xilanases aumentam a flexibilidade das fibras com conseqüente melhoria na capacidade de ligação interfibras. Segundo Mansfield e Dickson (2001), o tratamento de polpa kraft de fibra longa com celulases aumentou a flexibilidade e a colapsabilidade das fibras, e como conseqüência há melhor formação da folha. O aumento da colapsabilidade das fibras também foi observado por Wong e Mansfieds (1999) quando realizaram tratamento com xilanases e endoglucanases.

Em seu estudo, Silva e Oliveira (2002) concluíram que para as propriedades que dependem mais intensamente das ligações interfibras, os papéis produzidos a partir da polpa ultrassonificada apresentaram valores, a um mesmo índice de tração, em média 13,5% mais baixos que aqueles obtidos com polpa refinada convencionalmente.

Com base nos resultados obtidos neste estudo e os apresentados pela literatura, pode-se concluir que os tratamentos enzimáticos promovem melhor ligação interfibras, sendo seu potencial aumentado quando combinado com o refino mecânico e/ou ultrassonificação.

4.1.3. Resistência à compressão do corrugado

A resistência à compressão dos papéis é uma das mais importantes propriedades de papéis que serão submetidos à compressão e empilhamento, em estrutura como as de chapas de papelão ondulado que são posteriormente transformados em caixa.

A resistência à compressão do corrugado (Corrugated Medium Test - CMT) foi determinada pela compressão de amostras de papel, após serem submetidas a um ondulador em altas temperaturas para formação das ondas, posicionadas entre duas barras com determinada aspereza. A velocidade de compressão foi mantida constante até o colapso da amostra. O valor de resistência à compressão do corrugado foi expresso em função da força aplicada durante a realização do teste.

Conforme se pode observar na Figura 4, tanto a combinação dos tratamentos enzimáticos com o refino mecânico quanto com a ultrassonificação foram capazes de proporcionar incrementos com relação às referências. Provavelmente este incremento está relacionado ao aumento do número de ligações interfibrilares e à melhor conformabilidade da rede fibrosa proporcionada pela ação enzimática.

As polpas submetidas ao tratamento com a enzima Celulase apresentaram os maiores incrementos com relação a polpa inicial referência, atingindo, em geral, um aumento máximo de 72,53% e 59,61% quando combinados com o refino em moinho PFI e tratamento ultrassônico, respectivamente.

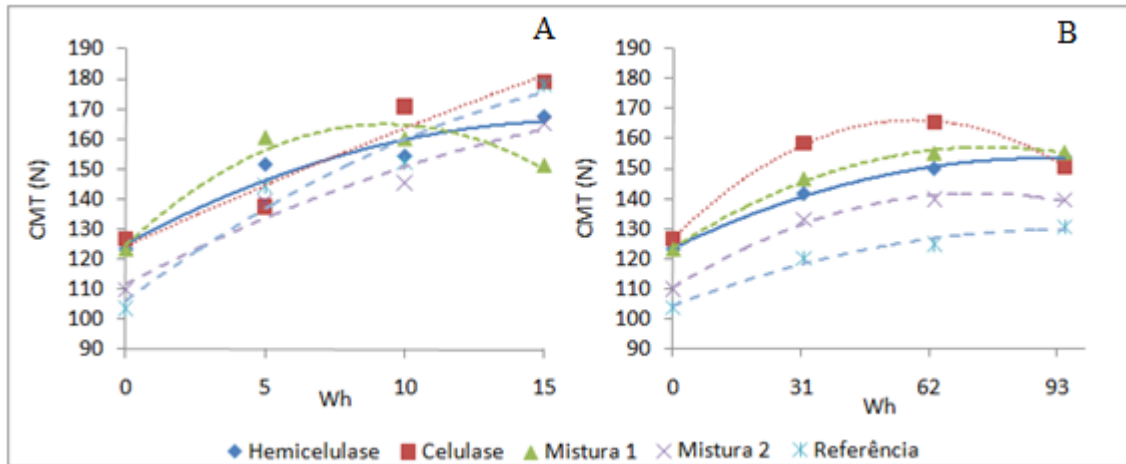


Figura 4. Resistência à compressão do corrugado (CMT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado em função do consumo de energia para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos posteriormente ao refino em moinho PFI e ultrassônico são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Equações de regressão ajustadas para resistência à compressão do corrugado (CMT), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassônico, respectivamente, seguido de tratamentos enzimáticos

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = -0,0268x^2 + 4,1988x + 124,33$	75,06	$\hat{y} = -0,0116x^2 + 1,3484x + 126,85$	91,64
Hemicelulase	$\hat{y} = -0,1513x^2 + 4,9853x + 125,07$	93,82	$\hat{y} = -0,0036x^2 + 0,6578x + 123,55$	94,19
Mistura 1	$\hat{y} = -0,463x^2 + 8,623x + 124,77$	95,39	$\hat{y} = -0,0057x^2 + 0,8782x + 123,63$	84,13
Mistura 2	$\hat{y} = -0,0943x^2 + 4,8483x + 111,78$	95,80	$\hat{y} = -0,0058x^2 + 0,8541x + 110,43$	93,33
Referência	$\hat{y} = -0,1501x^2 + 6,8749x + 106,24$	95,45	$\hat{y} = -0,0027x^2 + 0,5288x + 104,34$	97,88
Comum	$\hat{y} = -0,181x^2 + 5,9005x + 118,44$	63,91	$\hat{y} = -0,0059x^2 + 0,8535x + 117,76$	49,45

F = 896,7**; e valor P = 0,001

F = 201,6**; e valor P = 0,001

H0 = as quatro equações são idênticas;

** Significativo a 1% de probabilidade (P < 0,01).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações foi rejeitada, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto ultrassonificadas, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P < 0,01) entre as cinco equações e as

equações comuns mostradas não podem representar todas as equações em cada equipamento.

4.1.4. Resistência ao esmagamento do anel

A resistência ao esmagamento do anel (Ring Crush Test-RCT) foi determinada pela compressão de uma amostra de papel em forma de anel ajustado em um suporte circular apropriado. A velocidade de compressão foi mantida constante até o colapso da amostra. O valor de resistência ao esmagamento do anel foi expresso em função da relação matemática entre a carga máxima de compressão pelo comprimento total de circunferência da amostra (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Esta propriedade, assim como o rasgo, é dependente não só da resistência da parede da fibra, mas também dos números de ligações interfibras formadas na estrutura do papel. Estes fenômenos geram um efeito sinérgico atribuindo maior estabilidade da coluna sob compressão (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

A Figura 5 apresenta as curvas encontradas para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos posteriormente ao refino mecânico e ao tratamento ultrassônico em função do consumo de energia.

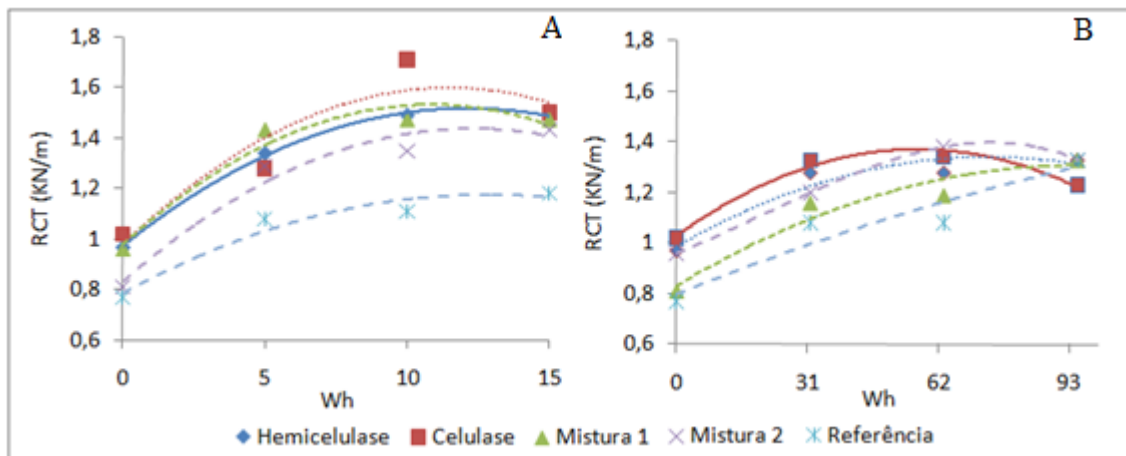


Figura 5. Resistência ao esmagamento do anel (RCT). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para a resistência ao esmagamento do anel em função do consumo de energia para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassonificação, respectivamente, seguidos pelos tratamentos enzimáticos são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Equações de regressão ajustadas para resistência ao esmagamento do anel (KN/m), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassonificação, respectivamente, seguidos de tratamentos enzimáticos

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = -0,0047x^2 + 0,1079x + 0,9795$	47,52	$\hat{y} = -0,1022x^2 + 11,711x + 1030,9$	80,04
Hemicelulase	$\hat{y} = -0,0037x^2 + 0,0897x + 0,9735$	86,86	$\hat{y} = -0,0638x^2 + 9,4601x + 992,6$	60,81
Mistura 1	$\hat{y} = -0,0047x^2 + 0,1019x + 0,9795$	92,97	$\hat{y} = -0,0623x^2 + 10,323x + 954,9$	91,42
Mistura 2	$\hat{y} = -0,004x^2 + 0,0984x + 0,832$	85,86	$\hat{y} = -5E-05x^2 + 0,01x + 0,8315$	63,70
Referência	$\hat{y} = -0,0024x^2 + 0,0612x + 0,786$	94,82	$\hat{y} = -1E-05x^2 + 0,0067x + 0,798$	82,01
Comum	$\hat{y} = -2,3644x^2 + 74,292x + 945,98$	28,99	$\hat{y} = -0,0676x^2 + 9,5714x + 946,24$	52,93

F = 512,0***; e valor P = 0,001

F = 207,3***; e valor P = 0,001

H0 = as quatro equações são idênticas;

** Significativo a 1% de probabilidade (P < 0,01).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações foi rejeitada, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P < 0,01) entre as cinco equações e as equações comuns apresentadas não podem representar todas as equações em cada equipamento.

Conforme concluído para o índice de rasgo, a combinação do refino em moinho PFI com os tratamentos enzimáticos e ultrassonificação com os tratamentos enzimáticos resultam numa redução na resistência intrínseca das fibras. Logo, pode-se concluir que as melhorias obtidas para esta propriedade estão relacionadas a um aumento do número de ligações interfibras.

Apesar dos testes resistência ao rasgo e resistência ao esmagamento do anel serem influenciados pelas mesmas características das fibras, eles podem apresentar resultados diferentes devido ao modo e ao ponto de aplicação da força serem diferenciados entre ambos.

Observa-se que as polpas submetidas ao tratamento com a enzima Celulase apresentaram os maiores incrementos com relação a polpa referência sem refino, atingindo um aumento máximo de 122,08% e 74,03% quando combinados com o refino em moinho PFI e tratamento ultrassônico, respectivamente.

4.1.5. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é por definição o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial previamente

realizado nas amostras. A força necessária para rasgar a amostra sob condição de teste é obtida da divisão do valor do trabalho executado pela distância total de rasgo na qual a força é aplicada (SABIONI e OLIVEIRA, 1998; SILVA e OLIVEIRA, 2000).

Neste estudo, a resistência ao rasgo foi expressa na forma de índice de rasgo, que é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela gramatura da amostra.

A Figura 5 apresenta as curvas obtidas para o índice de rasgo para os papéis produzidos, em função do consumo de energia das polpas tratadas enzimaticamente após o refino mecânico e ultrassonificação.

Conforme discutido anteriormente, tanto os tratamentos enzimáticos (Capítulo 1) quanto o refino mecânico e a ultrassonificação (Capítulo 2) são tecnologias que promovem a redução no comprimento médio das fibras e como esta dimensão é importante no desenvolvimento do rasgo, é de se esperar que a combinação destas tecnologias resulte numa redução desta propriedade.

Também a resistência ao rasgo é influenciada pela resistência individual das fibras, pela sua integridade estrutural e pela resistência das ligações interfibras da folha de papel (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000).

Pelo o que pode ser observado, a combinação do refino em moinho PFI com os tratamentos enzimáticos resultaram na redução da resistência intrínseca das fibras, sendo que a combinação destas tecnologias fragilizou ainda mais a estrutura fibrilar. Na polpa tratada com Hemicelulase observou-se a maior redução quando comparada com a referência que foi de 13,29%. Apesar dos valores obtidos com a combinação das tecnologias apresentarem índices superiores ao da polpa inicial, o maior número de ligações não assegurou a manutenção desta propriedade sendo assim demonstrado que a resistência individual das fibras é reduzida na medida em que se aumenta a energia consumida.

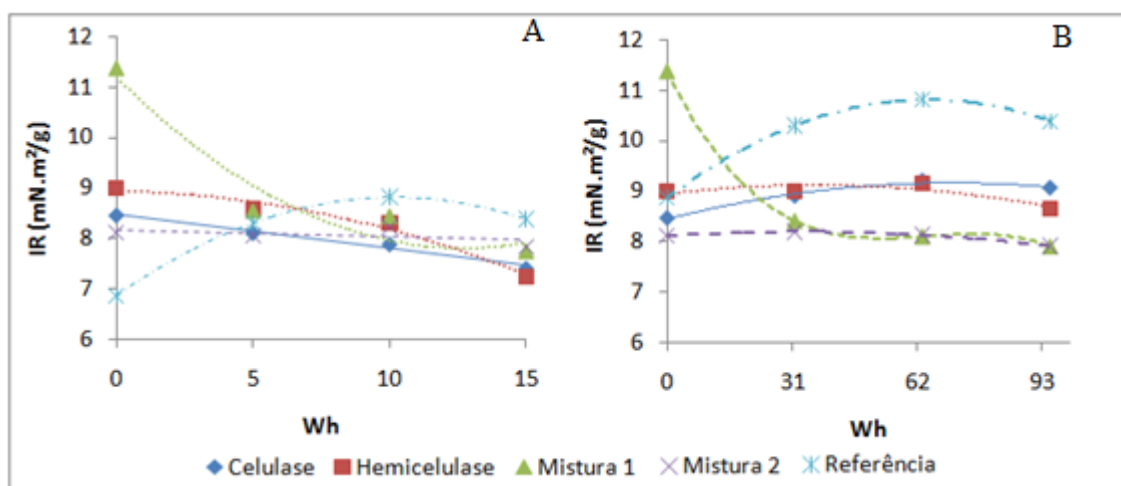


Figura 6. Índice de rasgo (IR). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino em moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo em função do consumo de energia para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos após o refino em moinho PFI (Figura 6.A) e ultrassom (Figura 6.B), respectivamente, são apresentadas na Tabela 7. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as cinco condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os cinco tratamentos, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas.

Tabela 7. Equações de regressão ajustadas para resistência ao rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassonificação seguidas de tratamento enzimático

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = -0,0674x + 8,473$	97,96	$\hat{y} = -0,0001x^2 + 0,0204x + 8,445$	98,54
Hemicelulase	$\hat{y} = -0,0067x^2 - 0,0094x + 8,9408$	97,54	$\hat{y} = -0,0001x^2 + 0,0093x + 8,9505$	76,74
Mistura 1	$\hat{y} = 0,0212x^2 - 0,5368x + 11,203$	92,96	$\hat{y} = -2E-05x^3 + 0,0036x^2 - 0,1985x + 11,365$	99,32
Mistura 2	$\hat{y} = -0,0034x^2 + 0,0382x + 8,071$	61,88	$\hat{y} = -8E-05x^2 + 0,0052x + 8,1105$	99,99
Referência	$\hat{y} = -0,0187x^2 + 0,3815x + 6,8667$	99,90	$\hat{y} = -0,0005x^2 + 0,0602x + 8,8667$	96,40

Observou-se também que a combinação do tratamento ultrassônico com os tratamentos enzimáticos resultaram na redução dos índices de resistência ao rasgo. A quase estabilização dos resultados para esta propriedade à medida que se intensifica o tratamento ultrassônico reforça a idéia, discutida no Capítulo 2, de que este tratamento não reduz a resistência intrínseca das fibras. A redução nesta propriedade está diretamente relacionada com o mecanismo de ação das enzimas.

Jackson et al. (1993), apesar de obter incrementos nas resistências de tração das fibras a partir do tratamento enzimático, observaram uma redução de até 12% na resistência ao rasgo das folhas formadas a partir de fibras secundárias Kraft branqueadas. Stork e Puls (1994) também observaram redução dos índices de rasgo e

comprimento das fibras em seu experimento. Mansfield et al. (2001), apresentaram uma diminuição acentuada no índice de rasgo, chegando até 75% utilizando endoglucanases.

4.1.6. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através de uma folha de papel e é dependente do número, do tamanho, da forma e da distribuição dos poros no material (SABIONI e OLIVEIRA, 1998).

Com a perda na habilidade de se ligarem entre si, por causa da reciclagem, as fibras não se distribuem de maneira uniforme e condensada na formação do papel e, portanto, são gerados espaços vazios, reduzindo consideravelmente a resistência à passagem de ar (SABIONI e OLIVEIRA, 1998).

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para a resistência à passagem de ar das polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos posteriormente ao refino mecânico e à ultrassonificação das polpas em função do consumo de energia.

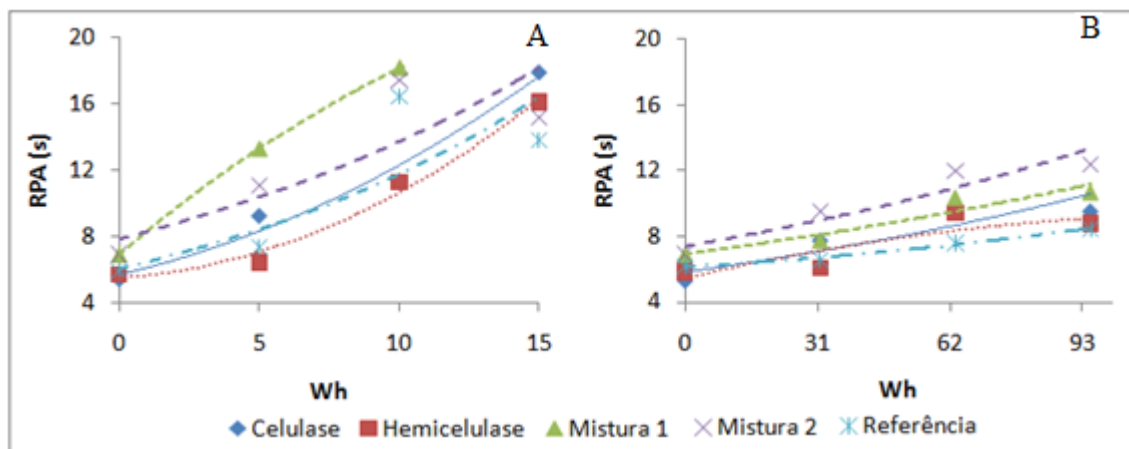


Figura 7. Resistência à passagem de ar (RPA). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para a resistência à passagem de ar em função do consumo de energia para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassonificação, respectivamente, e seguidos pelos tratamentos enzimáticos são apresentadas na Tabela 8. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as cinco condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os cinco tratamentos, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas.

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para Resistência à Passagem de Ar (s), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI seguido de tratamento enzimático

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = 0,0274x^2 + 0,3846x + 5,708$	97,71	$\hat{y} = 5,8336e^{0,0063x}$	82,38
Hemicelulase	$\hat{y} = 0,0408x^2 + 0,1084x + 5,5069$	92,11	$\hat{y} = -0,0001x^2 + 0,0518x + 5,4049$	75,86
Mistura 1	$\hat{y} = -0,03x^2 + 1,428x + 6,92$	99,31	$\hat{y} = 6,9234e^{0,0051x}$	92,10
Mistura 2	$\hat{y} = 7,8369e^{0,0562x}$	78,34	$\hat{y} = 7,3932e^{0,0062x}$	90,07
Referência	$\hat{y} = 6,0343e^{0,067x}$	77,43	$\hat{y} = 0,0001x^2 + 0,0141x + 6,1605$	99,01

Os resultados observados já eram esperados visto que os efeitos modificadores desta propriedade foram observados e discutidos anteriormente.

Os aumentos no percentual de finos, que passam a ocupar os espaços entre as fibras, e também no número de fibrilas na superfície das fibras podem justificar os aumentos nas resistências à passagem de ar observada, visto que tanto os tratamentos enzimáticos quanto o refino mecânico e ultrassônico causam esses incrementos.

Foram observados aumento máximo de 207,43% para esta propriedade quando se comparado com a polpa inicial para a combinação do tratamento enzimático com o refino em moinho PFI, com polpas tratadas com a Mistura 1; e aumento de 108,95% para as polpas onde foram combinadas o tratamento ultrassônico e em seguida o tratamento com a enzima Mistura 2.

Os resultados apresentados para a combinação dos tratamentos enzimáticos com o refino em moinho PFI reforçam a hipótese sobre as alterações causadas nas fibras descritas anteriormente por essa combinação: aumento da flexibilidade (e colapsidade) e da área superficial da fibra, favorecendo as ligações interfibras, e reduzindo a porosidade das folhas (melhorando a conformabilidade da rede fibrosa) e melhoram a resistência de forma mais acentuada que a combinação dos tratamentos enzimáticos e ultrassônicos.

4.1.7. Volume específico aparente

O volume específico aparente, também conhecido como bulk, é obtido dividindo-se a espessura do papel por sua gramatura. As características estruturais das fibras também influenciam a determinação dessa propriedade (HOWARD e BICHARD, 1992).

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para o volume específico aparente das polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos posteriormente ao refino mecânico e à ultrassonificação das polpas em função do consumo de energia.

Para a combinação do tratamento enzimático com refino em moinho PFI parece provável que as fibras tenham sido afetadas pela ação das enzimas, de modo a colapsarem sob a ação da pressão, durante o processo de formação das folhas. O volume específico aparente apresentou reduções com o aumento da intensidade do refino, devido ao colapsamento das fibras, à redução da resistência individual das fibras e à maior produção de finos. Foi observada redução máxima no volume específico aparente de 28,97% quando a polpa foi tratada com a enzima Celulase.

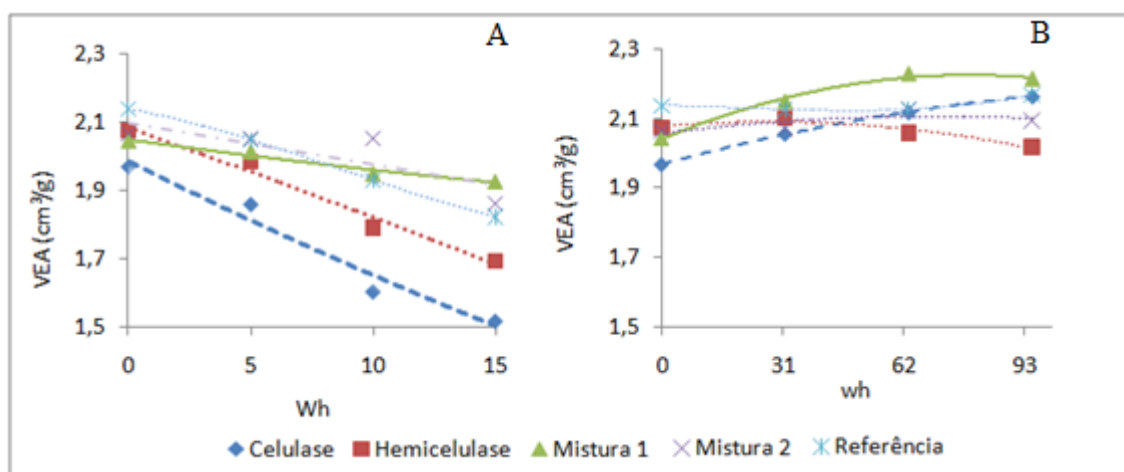


Figura 8. Volume específico aparente (VEA). A) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente em função do consumo de energia para as polpas submetidas aos tratamentos enzimáticos, respectivamente, posteriormente ao refino em moinho PFI e ultrassonificação estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia (Wh) para as polpas submetidas ao refino em moinho PFI e ultrassonificação, respectivamente, seguidos de tratamentos enzimáticos

Enzimas	Equações ajustadas (moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassom)	R ² (%)
Celulase	$\hat{y} = -0,0321x + 1,9776$	90,04	$\hat{y} = -1E-05x^2 + 0,003x + 1,9685$	52,60
Hemicelulase	$\hat{y} = -0,0267x + 2,0856$	85,02	$\hat{y} = -2E-05x^2 + 0,0009x + 2,0778$	62,17
Mistura 1	$\hat{y} = -0,0084x + 2,0452$	76,37	$\hat{y} = -5E-05x^2 + 0,0064x + 2,0498$	42,09
Mistura 2	$\hat{y} = -0,0122x + 2,0988$	64,78	$\hat{y} = -1E-05x^2 + 0,0014x + 2,0574$	42,25
Referência	$\hat{y} = -0,0213x + 2,1444$	61,67	$\hat{y} = -3E-05x^2 + 0,0058x + 1,8649$	95,27
Comum	$\hat{y} = -0,0189x + 2,0692$	41,07	$\hat{y} = -2E-05x^2 + 0,0036x + 2,0014$	22,60

F = 407,2**; e valor P = 0,001

F = 321,7**; e valor P = 0,001

H0 = as cinco equações são idênticas;

** Significativo a 1% de probabilidade (P < 0,01).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações foi rejeitada, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, podendo-se concluir que existem diferenças significativas ($P < 0,01$) entre as cinco equações e as equações comuns não podem representar todas as equações para cada equipamento.

Conforme mostrado no Capítulo 2, o tratamento ultrassônico resulta de forma negativa o volume específico aparente do papel somente quando é realizado intensamente, aumentando o teor de finos na polpa. Em condições menos intensas de tratamento, o volume específico aparente é aumentado pela ação do ultrassom, conforme pode ser observado nos resultados obtidos. Foi observado um aumento máximo de 4,21% no volume específico aparente quando a polpa foi tratada com a enzima Mistura 1.

Dados apresentados por Silva e Oliveira (2002) mostraram que, em menores consistências, as ondas ultrassônicas acarretam numa redução no volume específico aparente, porém em consistência de 3%, como o realizado neste estudo, foi observado um aumento de 1,12% nesta propriedade. A redução da potência nominal empregada também afetou esta propriedade, sendo observado um aumento de até 3,96%.

O aumento no volume específico aparente observado neste estudo e por Silva e Oliveira (2002) pode estar relacionado à cavitação. Um aumento na viscosidade reduz a possibilidade de formação das bolhas de cavitação e retardam a propagação da energia de suas implosões, portanto pode-se concluir que uma suspensão com maior consistência deve sofrer menor efeito da cavitação, o que aparentemente compromete o inchamento das fibras, ao passo que, no caso de uma suspensão com viscosidade mais baixa, o efeito indireto das ondas sobre as fibras parece ser, neste aspecto, mais eficiente. A redução da potência nominal do aparelho está diretamente relacionada com a amplitude das ondas ultrassônicas, que por sua vez interferem na forma como as bolhas da cavitação são formadas.

A manutenção do volume específico aparente, além objetivo de alguns tipos de papel, como os tissue, é interessante sob o ponto de vista de resistência à compressão. Para polpas que resultem numa mesma resistência à tração, a polpa que resultar em papéis com maiores valores para volume específico aparente certamente suportará uma maior carga em regime de compressão.

Os resultados obtidos neste trabalho levam a acreditar que tanto a combinação do refino em moinho PFI com os tratamentos enzimáticos quanto a combinação entre o

tratamento ultrassônico com os tratamentos enzimáticos são capazes de desenvolver as propriedades dos papéis reciclados.

A combinação dos tratamentos enzimáticos com o refino em moinho PFI causa modificações nas estruturas fibrilares de forma mais intensa promovendo maiores aumentos da flexibilidade, na colapsidade, e na área superficial das fibras, reduzindo a porosidade das folhas, melhorando a conformabilidade da rede fibrosa. Conseqüentemente essa combinação proporciona maiores incrementos nas propriedades dependentes das ligações interfibras com relação à combinação dos tratamentos enzimáticos com o ultrassom, que por sua vez garante incrementos com relação à polpa inicial e ganhos em propriedades dependentes de resistência intrínseca das fibras superiores à primeira combinação.

Podem-se estabelecer duas situações quando se trata da combinação do uso de enzimas com o refino em moinho PFI ou com o tratamento ultrassônico. Na primeira, pode-se refinar a um nível constante (mantendo o consumo de energia aplicada), e assim se ganhar em termos de resistências físicas e mecânicas do papel.

Já na segunda situação, podem-se manter as especificações do papel constantes, o que conduz a uma redução na energia requerida pelas operações.

As duas situações levam à vantagens importantes, a primeira proporciona uma melhora na qualidade do produto final, enquanto que a segunda opção acarreta uma vantagem clara que é a redução dos custos de produção. Outro aspecto a ser levado em conta é que alcançando um bom desenvolvimento durante o refino convencional e/ou ultrassônico, o uso de enzimas pode reduzir a demanda de aditivos, tais como o amido.

Apesar da enzima Mistura 2 ter apresentado incrementos com relação à referência, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, esta enzima apresentou um desempenho, de modo geral, inferior às demais enzimas testadas. Este efeito pode estar associado ao tempo de tratamento ao quais as fibras foram submetidas com esta enzima (metade do tempo utilizado pelas demais enzimas).

4.2. RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO

Uma das premissas da ação enzimática é que, depois que a reação se completa, a enzima fica intacta e disponível para iniciar outra reação. Em princípio, isso pode

continuar indefinidamente, mas na prática a maioria das enzimas perde a estabilidade e a capacidade de catalisar novas reações. A inoperação das enzimas pode ocorrer através da desnaturação, ligação a inibidores e perda da própria enzima durante o processo.

A determinação da concentração dos açúcares redutores formados foi calculada a partir da curva padrão de glicose (Figura 9), a qual relaciona absorvância VS concentração (μmol de glicose), com base nos valores de referência.

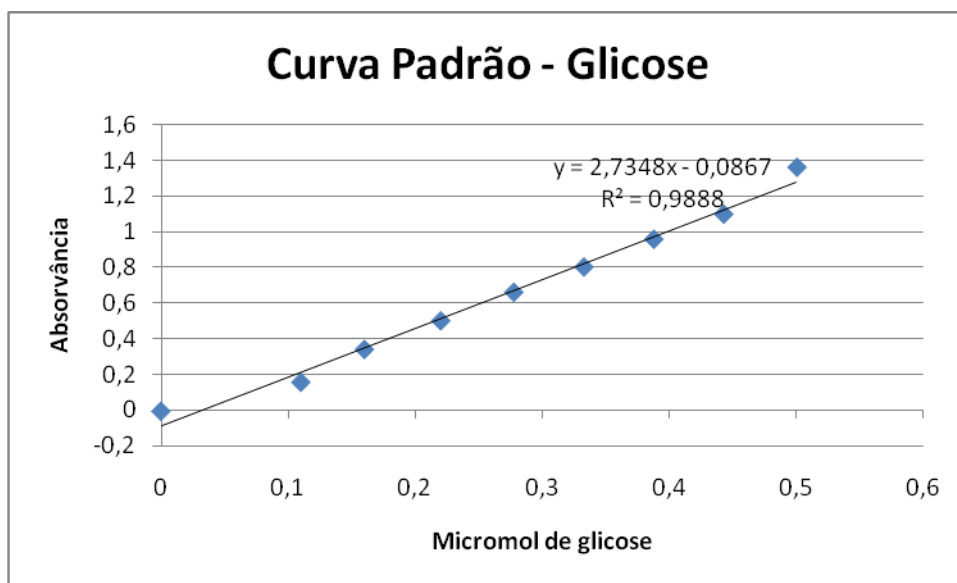


Figura 9. Curva padrão de glicose.

Ao analisar o comportamento de duas enzimas durante o branqueamento, Gonçalves et. al (2002) observaram a recuperação de 2% de uma enzima e 20% da outra. Assim, neste trabalho observou-se que a recirculação dos filtrados apresentou-se viável, sob o ponto de vista de aproveitamento das enzimas, visto que os filtrados continham atividades enzimáticas conforme apresentado pela Figura 10.

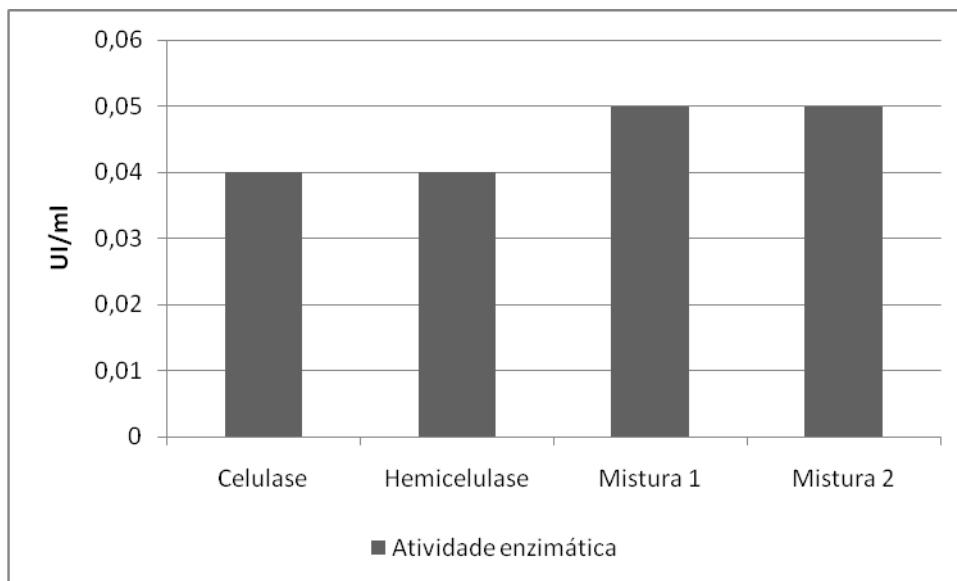


Figura 10. Atividade enzimática apresentada pelas enzimas celulase, misturas 1 e 2 (em carboximetilcelulose) e hemicelulase (em xilana).

Ao se analisar os possíveis efeitos da recirculação do filtrado sobre as propriedades do papel, observou-se que não houve diferença significativa ($P > 0,05$), segundo o teste F, conforme mostrado na Figura 11.

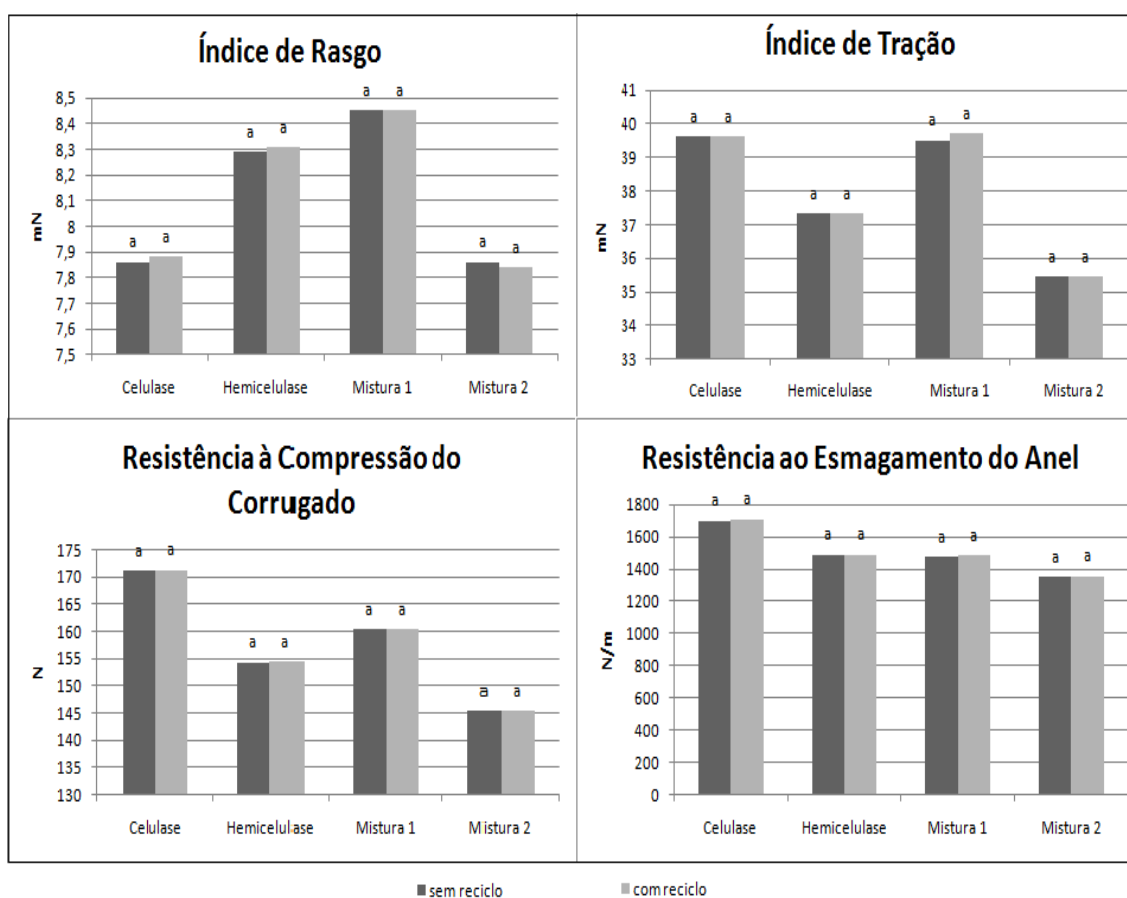


Figura 11. Efeitos da recirculação dos filtrados sobre as propriedades do papel.
* $a > b$ pelo teste F ($p < 0,05$)

Sendo assim, a recirculação do filtrado passa a ser interessante sob o ponto de vista econômico, visto que possibilita o aproveitamento das enzimas carreadas e ainda ativas no filtrado, não acarreta em danos às propriedades dos papéis formados e ainda reduz a carga orgânica que seria enviada à estação de tratamento de efluentes da fábrica.

4.3. IMPACTOS NO EFLUENTE

Sabe-se que nenhum circuito de efluentes é 100% fechado e apesar da viabilidade de reciclo do filtrado haverá um limite para o retorno do mesmo ao processo. Os resultados obtidos a partir de análises físicas e químicas do filtrado/efluente se resumem nas Tabelas 10 e 11. De modo geral, os tratamentos enzimáticos levaram a um aumento nos parâmetros analisados quando comparados com a referência. Sênior e Hamilton (1991) e Borges et al. (2010) também relataram este aumento nos parâmetros analisados após tratamentos enzimáticos das polpas.

Tabela 10. Caracterização do filtrado

Enzima	pH	Turbidez (UNT)	Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Sólidos (mg/L)
Celulase	8,13	1030,67	157,4	0,683
Hemicelulase	7,76	858,00	156,9	0,400
Mistura 1	7,72	877,67	167,5	0,936
Mistura 2	7,73	524,33	208,0	0,417
Referência	7,34	735,00	153,9	0,213

Segundo a Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG n°01/2008, para o lançamento de efluente de qualquer fonte poluidora, direta ou indiretamente, nos corpos de água, o pH do mesmo deve estar entre 6,0 a 9,0. Conforme pode ser observado na Tabela 10, todos os valores de pH ao final de cada tratamento enzimático está dentro da faixa permitida pela legislação.

Em se tratando de turbidez, não é estabelecido limite específico para efluentes, no entanto, a Resolução CONAMA n°357/2005, determina que para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Assim a turbidez de

um rio que pertencer à classe² 1 não pode ser maior que 40 UNT, e para um rio que pertencer à classe 2, 3 ou 4, a turbidez não pode ser maior que 100 UNT após a zona de mistura com o efluente. Portanto, os efluentes como tais (Tabela 18) não estão dentro dos padrões estabelecidos na legislação.

O aumento nos valores de turbidez é facilmente explicado pelo aumento dos teores de sólidos observados já que a turbidez é determinada pelo grau de atenuação da intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma amostra. Esta redução se dá por absorção e/ou espalhamento, desde que as partículas em suspensão sejam maiores que o comprimento de onda da luz branca.

A condutividade é a expressão numérica da capacidade de uma amostra conduzir corrente elétrica. Observa-se que os tratamentos enzimáticos acarretaram num aumento da condutividade dos filtrados e apesar de não avaliado, acredita-se que o aumento da condutividade esteja relacionado ao aumento de sólidos dissolvidos no meio.

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 e EDDY, 2003).

Tabela 11. Caracterização química do efluente após vários tratamentos enzimáticos

Enzima	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO (%)
Celulase	1479	238	16,10
Hemicelulase	1193	182	15,26
Mistura 1	923	191	20,69
Mistura 2	701	170	24,25
Referência	664	126	18,98

Isto acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável. A relação DBO₅/DQO (%) encontrados nos

² Classe de qualidade de rios: conjunto de condições e padrões de qualidade de água e de condições de ambientes aquáticos necessários, respectivamente, ao atendimento dos usos preponderantes e à integridade ecológica, atuais ou futuros (Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG n°01/08).

filtrados a partir dos tratamentos com a Celulase, Hemicelulase, Mistura 1, Mistura 2 e Referência foram relacionados na Tabela 11. 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 et al, 2004).

Uma das possíveis explicações para o tratamento com hemicelulase e celulase terem apresentado o maior percentual de recalcitrância é que a enzima, ao hidrolisar as ligações disponibiliza a hemicelulose e conseqüentemente 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. A recalcitrância da lignina no ambiente está relacionada principalmente com um tipo de ligação química que une os blocos de fenil propano da molécula, são as do tipo carbono-carbono, extremamente resistentes à degradação química (MASON, 1980).

O fato das enzimas Mistura 1 e Mistura 2 terem reduzido a recalcitrância do efluente pode estar ligado às suas composições. Suas composições não foram informadas pelos fabricantes, mas podem ser formadas também por enzimas que agem sobre a lignina. Essas enzimas formam um complexo que consiste de lignina peroxidase, manganês peroxidase e lacases que podem ser definidas como fenoloxidasas. As enzimas lignina (LiP) e manganês peroxidase (MnP) pertencem a classe das peroxidases e oxidam seus substratos pela redução de um elétron com a formação de um radical catiônico. A MnP atua exclusivamente como fenoloxidase em substratos fenólicos utilizando Mn^{2+}/Mn^{3+} como par redox intermediário. As lacases são consideradas verdadeiras fenoloxidasas e oxidam fenóis e estruturas ligninolíticas fenólicas pela abstração de um elétron com formação de radicais que podem repolimerizar ou levar a despolimerização (HIGUCHI, 1989).

O aumento do teor de matéria orgânica nos filtrados reflete numa maior necessidade de aeração e demanda de energia na estação de tratamento. A caracterização do efluente demonstrou que os tratamentos enzimáticos acarretam em perda de rendimento da polpa, visto que parte dela é perdida juntamente com o filtrado, conforme demonstrado na Figura 12.

A maior perda em rendimento (3,5%) foi observada para as polpas tratadas com a Mistura 1 e isso pode ser comprovado pelo aumento do percentual de sólidos carregados no efluente e também pelo aumento no teor de finos de 5,86% com relação à Referência.

Diversos autores observaram queda no rendimento e consideraram esta queda uma desvantagem dos tratamentos enzimáticos (RUEGGER e TAUK, 2002; HART e HARRY, 2005; HART e HARRY, 2006; BORGES et al, 2010).

O mais indicado para tratamento nesses casos é um tratamento primário, para remoção dos sólidos suspensos e seguido de um tratamento físico-químico com coagulante (à exemplo o sulfato de alumínio) ou um tratamento terciário avançado.

Com relação aos efluentes gerados a partir dos tratamentos enzimáticos, vale ressaltar que os valores reais de lançamento da fábrica podem variar com os apresentados aqui, pois esse efluente pode ser diluído e/ou misturado a efluentes oriundos de outros pontos de origem dentro do processo.

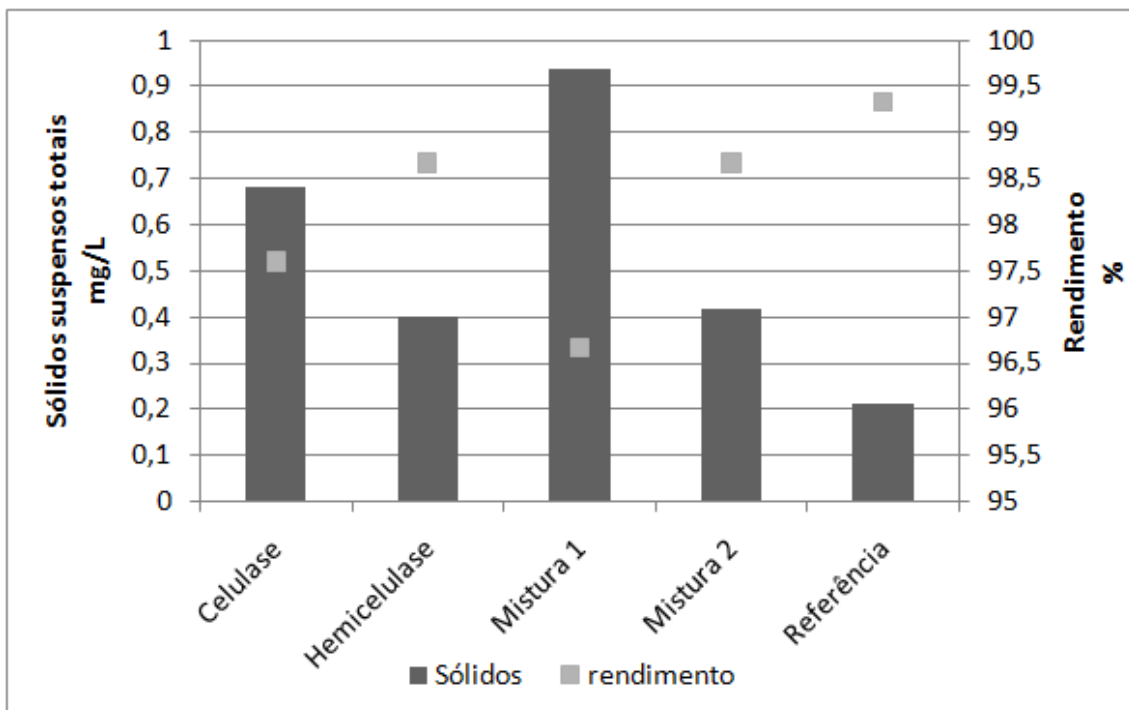


Figura 12. Sólidos suspensos totais nos efluentes e rendimento da polpa após os tratamentos enzimáticos

É evidente que se o filtrado/efluente não for despejado juntamente com os demais efluentes, os filtrados dos processos subsequentes apresentarão uma menor carga de matéria orgânica.

Os resultados das demandas químicas de oxigênio e das demandas biológicas de oxigênio foram apresentados pela Figura 13.

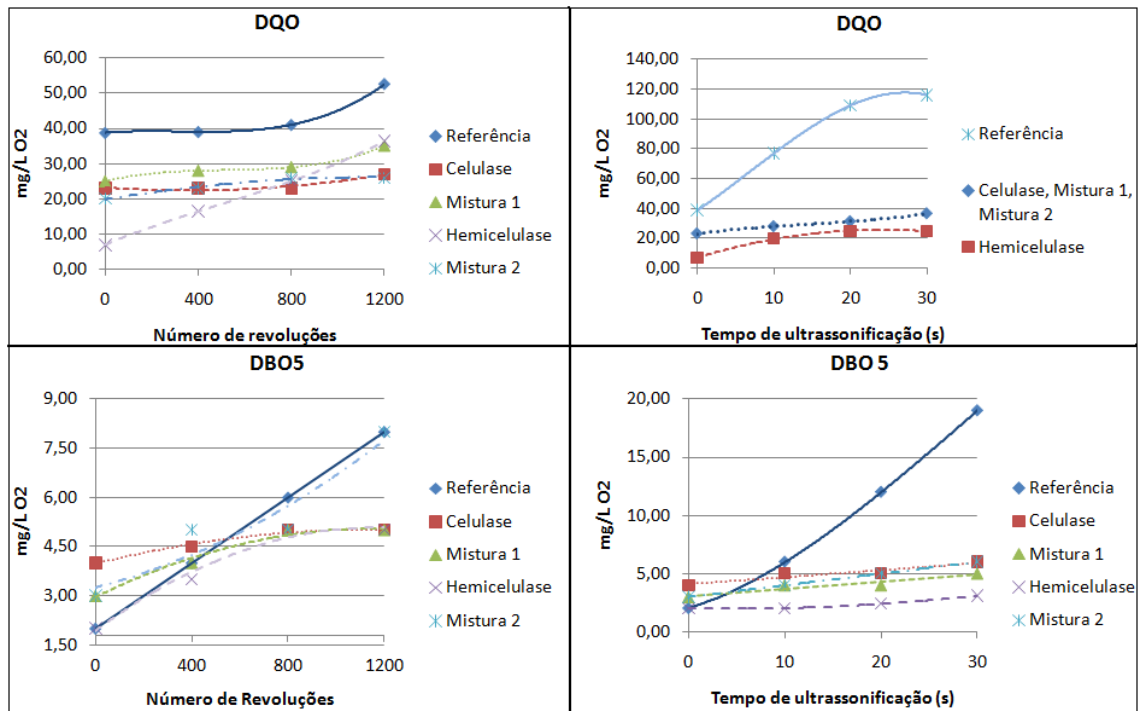


Figura 13. Resultados de DBO₅ e DQO para o efluente sem adição do filtrado oriundo dos tratamentos enzimáticos.

Os resultados obtidos a partir das análises realizadas nos efluente gerados numa etapa posterior ao tratamento enzimático demonstraram uma redução nos valores de DBO e DQO também com relação à Referência. Esses resultados se apresentam abaixo dos valores máximos de DBO₅ e DQO para lançamento de um efluente num corpo d'água estabelecidos pela legislação do estado de Minas Gerais, através da Deliberação Normativa COPAM n°01/2008, que é respectivamente de 60mg/L e 90mg/L.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através deste estudo, foi possível concluir que:

- ✓ Tanto a combinação do refino em moinho PFI com tratamentos enzimáticos quanto a combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos foram eficientes no desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados oriundos de aparas pós-consumo;
- ✓ Propriedades relacionadas às ligações interfibras como índice de tração, resistência à compressão do corrugado e resistência à passagem de ar apresentaram maiores incrementos com relação à polpa inicial em polpas oriundas da combinação do refino em moinho PFI com tratamentos enzimáticos;
- ✓ A combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos atuam de forma mais suave do que a combinação dos tratamentos em moinho PFI e enzimáticos;
- ✓ Propriedades relacionadas à resistência intrínseca da fibra, como o índice de rasgo e volume específico aparente apresentaram maiores incrementos em polpas oriundas da combinação dos tratamentos ultrassônicos e enzimáticos;
- ✓ De modo geral, a enzima Celulase se apresentou como mais eficiente para desenvolvimento das propriedades;
- ✓ Os filtrados/efluentes, gerados a partir dos tratamentos enzimáticos, apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pela legislação para lançamento em corpos d'água. Porém os efluentes subsequentes ao tratamento enzimático, sem a adição dos filtrados/efluentes, apresentaram características químicas e físicas dentro das normas estabelecidas pela legislação;
- ✓ A recirculação dos filtrados/efluentes não acarretou em redução das propriedades dos papéis quando comparados com papéis formados sem recirculação;
- ✓ As enzimas utilizadas foram carregadas para os filtrados/efluentes e se mantiveram viáveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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)

CASTANHO, C. G. ; OLIVEIRA, R. C. . **Estudos de Aproveitamento de Rejeito Fibroso Industrial da Polpação Kraft de Eucalipto na Produção de Papéis Reciclados**. In: 33º Congresso da ABTCP-TAPPI, São Paulo-SP. (2000)

CLARK, J.D'A. **Pulp technology and treatment for paper**. São Francisco: Miller Freeman Publications. 615 p. (1985)

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Disponível em: < <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>> Acessado em: 05 de novembro de 2010.

GIL, N.; GIL, C.; AMARAL, M. E.; COSTA, A. P.; DUARTE, A. P. **Biorefinação: Uso de enzimas no melhoramento da refinamento de uma pasta Kraft branqueada de *Eucalyptus globulus***. In: ENCONTRO NACIONAL TECNICELPA, 20, 2007, Tomar. **Anais...** Tomar. Tecnicelpa, 2007. p. Acesso: 31/05/2008. Disponível em: http://www.tecnicepa.com/artigos_zoom.php?identif=99&lang=PT

Hart P. W. & Harry S.F., “Statistical determination of the effects of enzymes on bleached pulp yield.”, **Tappi journal Source**, Vol. 4, No 8, p. 3-6, (2005)

HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Paper technology**, v. 32, n. 4, p. 20-25, (1991).

JACKSON, L. S.; HEITMANN, J. A.; JOYCE, T. W. Enzymatic modification of secondary fiber. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 76, n. 3, p. 147-154, março. 1993.

MANSFIELD, S. D.; DICKSON, A. R. The effect of selective cellulolytic treatments of softwood kraft pulp on sheet consolidation. **Appita Journal**, Victoria, v. 54, n. 2, p. 239-244, março. (2001).

MANSFIELD, S. D.; DICKSON, A. R. The effect of selective cellulolytic treatments of softwood kraft pulp on sheet consolidation. **Appita Journal**, Victoria, v. 54, n. 2, p. 239-244, março. (2001).

MOHLIN, U. B. Mechanical pulp properties – the importance of fines retention. **Svensk Papperstidning**. 80 (3): 84-88

MOHLIN, U. B. Properties of TMP fractions and their importance for the quality of printing papers – Part 1. Large variations in properties within fractions are observed. **Svensk Papperstidning**. 83 (18): 513-519.

MÜLLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, p. 426-428 (1959)

OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. Recuperação da Qualidade de Papéis de Eucalipto no Processo de Reciclagem. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v. 26, n. 1, p. 107-119, 2002.

POMMIER, J. C.; GOMA, G.; FUENTES, J. L.; ROUSSET, C. Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 2: Industrial applications. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 73, n. 12, p. 197-202, dezembro, (1990).

Resolução CONAMA nº357/2005. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acessado em: 23 de setembro de 2010.

Senior, D. J. & Hamilton, J., **Use of xylanases for the reduction of AOX in Kraft pulp bleaching**. CPPA Environmental Conference, Quebec, ICI CANADA INC, p. 310 – 314 (1991).

SILVA, R. P. ; OLIVEIRA, R. C. . **Vibrações Ultra-Sônicas: uma Alternativa Tecnológica ao Refino da Celulose Kraft de Eucalipto/Ultrasonic Vibrations: an Alternative Technology to the Refining of the Bleached Kraft Cellulose of Eucalyptus..** In: 35º Congresso e Exposição Anual da ABTCP, 2002, São Paulo.

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)

SILVA, R.P.; OLIVEIRA, R.C.; Efeitos da Ação do Refino e da Reciclagem nas Propriedades de Papéis de Pinus e Eucalipto. *Revista Árvore*, Viçosa/MG. V.24, n.3, p349-360 (2000)

SOUSA, H. M. P. D, **Aplicação de celulasas e xilanases na reciclagem de fibras de papel**. Dissertação apresentada à Universidade do Minho. Braga, Portugal (2002)

SPIRIDON, I.; DUARTE, A. P. **Some preliminary data on enzymatic hydrolysis of pinus pinaster kraft pulp**. Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, CIADICYP, 2. Campinas, São Paulo (2002)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20ª.ed.,(1998).

STORK, G. PULS, J. (1995). **Change in properties of different recycled pulps by endoglucanase treatment**. In 6th international conference on biotechnology in the pulp and paper industry pp. (145–150).

TAOUAI, H.; SACON, V. M.; RODRIGUES, M. S. da. **O uso de enzimas no refino de polpa kraft branqueada de eucalipto**. In: SEMINÁRIO SOBRE CELULOSE E PAPEL: Biorrefinaria e Biotecnologia e seus Impactos na Indústria de Celulose, 3., 2008, Viçosa. UFV/LCP. Viçosa. CD-ROM

WONG, K. K. Y.; MANSFIELD, S. D. Enzymatic processing for pulp and paper manufacture: a review. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 52, n. 6, p. 409-418, novembro. 1999.

AMOSTRA	DQO(mg/L)	Turbidez(UNT)	Cor(mg/L)	pH	Condutividade(µs/cm)	Sólidos(mg/L)	DBO(mg/L)
enzC10	27,84	89,63	20,12	7,01	16,87	0,075	5
enzC20	31,17	95,03	28,86	6,96	15,31	0,01	5
enzC30	36,43	91,3	46,33	6,98	16,9	0,04	6
enzG10	26,66	81,93	3,89	6,99	17,81	0,055	4
enzG20	29,02	87,2	13,88	6,89	21,9	0,055	4
enzG30	30,84	102,1	5,14	7,16	21,2	0,085	5
enzV10	30,31	91,73	22,61	7,61	18,24	0,115	4
enzV20	29,23	104,83	41,34	7,13	18,53	0,07	5
enzV30	31,38	103,73	40,09	7,12	20	0,07	6
enzE10	19,63	87	0,14	7,16	17,98	0,08	2
enzE20	24,72	100,37	12,63	7,3	19,8	0,085	2
enzE30	26,87	114,33	12,63	7,26	19,29	0,065	2
REF0*	38,79	117,67	3,89	7,12	28,7	0,105	2
REF10	77,00	126,67	6,38	9,1	26,8	0,09	6
REF20	109,00	150,67	17,62	8,78	28,2	0,11	12
REF30	116,00	160,33	12,63	8,49	31,3	0,011	19
enzC0	23,00	89,97	11,38	8,60	20,3	0,07	4
enzC400	23,00	93,6	7,63	7,92	14,41	0,081	4
enzC800	23,00	119,67	17,62	7,96	14,74	0,093	5
enzC1200	27,00	117	15,12	7,71	20,8	0,093	5
enzG0	25,00	107	0,14	8,87	22,3	0,09	3
enzG400	28,00	80,23	2,64	8,76	21	0,067	4
enzG800	29,00	109,67	0,2	8,25	22,6	0,098	5
enzG1200	35,00	115,67	0,14	7,88	29,9	0,081	3
enzV0	20,00	66,73	0,03	7,74	19,98	0,061	3
enzV400	17,00	89,03	0,03	7,7	18,74	0,072	5
enzV800	26,00	90,33	0,14	8,05	18,91	0,085	5
enzV1200	20,00	113,33	7,63	7,97	21,4	0,09	8
enzE0	6,90	74,2	3,89	7,5	17,11	0,063	2
enzE400	16,45	83,6	5,14	7,61	17,63	0,065	2
enzE800	25,04	94,03	7,63	7,88	18,3	0,075	5
enzE1200	36,43	145,33	7,63	7,53	19,14	0,128	4
CONT0*	38,79	117,67	3,89	7,12	28,7	0,105	2
CONT400	34,07	130,33	2,64	7,22	21,1	0,07	4
CONT800	41,05	159,33	1,39	7,2	21,8	0,04	6
CONT1200	52,54	203,33	3,89	7,24	25,8	0,115	8
Filtrado C	1479,00	1030,67	102,51	8,13	157,4	0,683	238
Filtrado G	923,00	877,67	136,22	7,72	167,5	0,936	191
Filtrado V	701	524,33	164,94	7,73	208	0,417	170
Filtrado E	1193	858	93,78	7,76	147,9	0,4	182
Filtrado ref*	664,00	735	115	7,34	153,9	0,213	126

CAPÍTULO 4

EFEITOS DA EXTRAÇÃO E DA ADIÇÃO DE HEMICELULOSES COMBINADAS COM OS DO REFINO MECÂNICO E ULTRASSÔNICO NA QUALIDADE DE POLPAS DE PAPÉIS RECICLADOS

1. RESUMO

Objetivou-se com este estudo a recuperação da qualidade do papel reciclado através da ultrassonificação da polpa combinada com a adição de hemiceluloses, como uma alternativa para produção de polpas com características diferenciadas, de forma a ampliar as possibilidades mercadológicas de aplicação das mesmas. Os equipamentos utilizados foram o ultrassom modelo Virsonic 475, trabalhando com potencia nominal de 190 Watts e frequência de ondas de 20 kHz e moinho laboratorial tipo PFI. As polpas utilizadas neste estudo foram originadas de aparas de papelão ondulado pós-consumo. As hemiceluloses adicionadas nas polpas foram extraídas da própria polpa referência através do processo CCE (*Cold Caustic Extraction*), aplicando-se 240 g de hidróxido de sódio em 300 g de polpa, à 10 % de consistência e à 25 °C, durante 30 minutos. Essencialmente, este estudo foi realizado em três etapas. Inicialmente, foram avaliados os efeitos das dosagens de hemiceluloses (0; 1; 2,5; 5 e 10%) nas propriedades dos papéis, porém mantendo-se fixas as intensidades de refinação em moinho PFI (800 revoluções) e de ultrassonificação (30 minutos), respectivamente, aplicados anteriormente à adição das hemiceluloses. Posteriormente foram avaliadas as influências do refino em moinho PFI variando as intensidades destes tratamentos em 400, 800 e 1200 revoluções e da ultrassonificação 10, 20 e 30 minutos, respectivamente, e então feita a adição das hemiceluloses em dosagem fixa de 10% base polpa seca. Finalmente, em uma última etapa deste estudo avaliou-se a qualidade extraída de hemiceluloses, refinadas em moinho PFI (0, 400, 800 e 1200 revoluções) e

ultrassonificadas (0, 10, 20 e 30 minutos). O tratamento ultrassônico seguido da adição de hemiceluloses demonstrou ser eficiente no desenvolvimento das propriedades de resistência mecânica do papel, promovendo o desenvolvimento das propriedades, porém, de forma menos pronunciada que ao observado quando a polpa foi refinada em PFI seguida da adição de hemiceluloses. A resistência à drenagem e as propriedades influenciadas diretamente pelas ligações interfibras, tais como o índice de tração, resistência à compressão do corrugado, resistência ao esmagamento do anel e resistência ao rasgo, aumentaram com o incremento do teor de hemiceluloses, em qualquer que fosse o número de revoluções e tempo de ultrassonificação. O aumento do teor de hemiceluloses na polpa gerou folhas com menores volumes específicos aparentes e conseqüentemente mais densas. A extração e adição de hemiceluloses, em relação à referência permitiram a obtenção de duas polpas com comportamentos distintos: a polpa extraída de hemiceluloses apresentou resistências mecânicas inferiores em relação à referência, sugerindo sua aplicação apenas para a produção de papel miolo (*Fluting* diferenciado). A polpa com adição de hemiceluloses apresentou propriedades de resistências mais elevadas em relação à referência e requerendo menos energia durante a operação de refino e pode ser recomendada, por exemplo, para a produção de capas do papelão ondulado (*Testliner* diferenciado).

2. INTRODUÇÃO

O aumento da utilização de fibras recicladas e a demanda cada vez maior de papel têm estimulado o desenvolvimento de processos para a melhoria da qualidade de fibras secundárias. Apesar da reciclagem ser uma atividade promissora, existem desafios de ordem técnica com o produto no final do processo, o que exigem intensivos estudos para o desenvolvimento de soluções viáveis. Esses fatos estão relacionados à perda de qualidade nas propriedades finais do papel reciclado, em relação ao produto original.

As principais modificações das características das fibras secundárias em relação às primárias são: queda no *freeness*; redução do comprimento médio da fibra; redução das propriedades de resistência do papel; aumento da opacidade dos papéis; menor capacidade de estabelecer ligações; menor capacidade de hidratação das fibras; menor flexibilidade das fibras; menor capacidade de reter água; presença de delaminação interna nas fibras; e redução de fibrilação (SPANGERBERG, 1993).

Assim, a utilização de ondas ultrassônicas aponta-se como uma alternativa para resgatar as características necessárias nas fibras perdidas em processos sucessivos de reciclagem para produção de papéis com propriedades de resistência mais elevadas. Alterações morfológicas e estruturais causados pelas ondas ultrassônicas podem colaborar para uma melhor conformabilidade, flexibilidade e consolidação das fibras durante a formação do papel (SILVA, 2002).

Outra tecnologia que pode ser aplicada na tentativa de recuperação de qualidade dos papéis reciclados é a adição de hemiceluloses, já que se é vastamente conhecido que esses carboidratos influenciam significativamente nas propriedades do papel. Quando presentes na estrutura interna da parede celular auxiliam na hidratação das fibras facilitando o colapsamento. Quando presentes na superfície das fibras têm um importante papel de formação de ligações interfibras. As hemiceluloses diminuem a intensidade de refino necessária para se obter determinado valor de propriedade de resistência. A extração de hemiceluloses da própria polpa reciclada é o grande diferencial neste trabalho e, na prática, além de representar mais uma fonte de utilização de papéis reciclados pós-consumo, não demanda das fábricas a aquisição destes carboidratos de outras fontes fornecedoras.

Neste estudo, objetivou-se avaliar o potencial de duas tecnologias alternativas, o tratamento ultrassônico e a adição de hemiceluloses, no desenvolvimento de propriedades dos papéis reciclados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

Para realização deste estudo, foram utilizadas fibras secundárias, oriundas de aparas pós-consumo de papelão (OCC- Baled Old Corrugated Cardboard) preparadas conforme descrito no item Preparo da polpa, no Capítulo 1. As hemiceluloses utilizadas para aplicação neste estudo foram extraídas da própria polpa inicial (referência) através de um processo CCE (*Cold Caustic Extraction*) descrito no item 3.2.3.

Dois equipamentos foram utilizados para promover os efeitos de refino, ou seja, o moinho laboratorial PFI e o equipamento ultrassônico Virsonic 457 laboratorial. As polpas avaliadas foram: polpa inicial e considerada polpa referência; polpa adicionada de hemiceluloses e finalmente polpa extraída de hemiceluloses.

3.2. MÉTODOS

Uma descrição simplificada do procedimento realizado foi representada na Figura 2.

3.2.1. Refino em moinho PFI

O refino foi realizado em equipamento laboratorial tipo PFI, seguindo a norma TAPPI 248 sp-00, conforme descrito no item 3.2.1, do Capítulo 2.

Este estudo foi realizado em três etapas. Inicialmente foram avaliados os efeitos das dosagens de hemiceluloses (0; 1; 2,5; 5 e 10%) sobre as propriedades dos papéis, mantendo-se fixas as intensidades de refinação (800 revoluções).

Posteriormente avaliou-se a influência da intensidade de refino na retenção das hemiceluloses e nas propriedades de papel. Para esta etapa manteve-se fixa a dosagem de hemiceluloses em 10% base polpa seca e variou-se a intensidade do refino (0, 400, 800 e 1200 revoluções). Finalmente, também foram analisadas as propriedades dos

papéis produzidos com a polpa extraída de hemiceluloses variando a intensidade de refinação em 0, 400, 800 e 1200 revoluções.

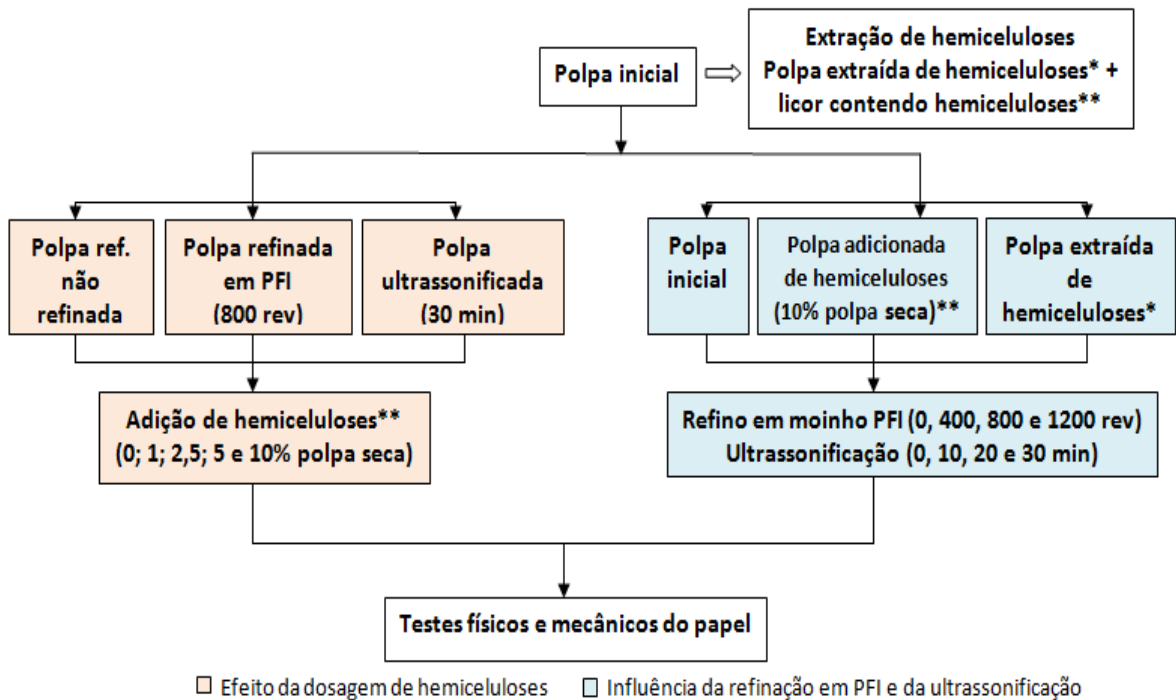


Figura 1. Fluxograma de ação

3.2.2. Tratamento Ultrassônico

O tratamento ultrassônico foi realizado utilizando o equipamento ultrassônico Virsonic 475, trabalhando com potência de 190 Watts e frequência de ondas de 20kHz, conforme descrito no item 3.2.2, no Capítulo 2.

Inicialmente foram avaliados os efeitos das dosagens de hemiceluloses (0; 1; 2,5; 5 e 10%) sobre as propriedades dos papéis, mantendo-se fixo o tempo de ultrassonificação (30 minutos).

Posteriormente, para a avaliação da influência do tempo de ultrassonificação na retenção das hemiceluloses e nas propriedades de papel, manteve-se fixa a dosagem de hemiceluloses em 10% base polpa seca e variou-se o tempo de ultrassonificação (0, 10, 20 e 30 minutos). Finalmente, foram analisadas as propriedades dos papéis produzidos com a polpa extraída de hemiceluloses variando o tempo de ultrassonificação também em 0, 10, 20 e 30 minutos.

3.2.3. *Extração e adição de hemiceluloses*

A extração das hemiceluloses foi realizada através do processo CCE (Cold Caustic Extraction), onde em 300g da polpa referência, à consistência de 10%, foram adicionados 240g de hidróxido de sódio, à temperatura de 25°C. Após 30 minutos foi feita coleta do licor rico em hemiceluloses.

O licor teve seu teor de hemiceluloses quantificado de forma indireta (7,80g por litro de licor) através de diferenças no teor de carboidratos presentes na polpa inicial e final (após a extração das hemiceluloses) através de análise de espectroscopia realizada em equipamento HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), conforme Wallis et al. (1996). O licor foi armazenado sob baixas temperatura sem correção de pH, que era de 13,5.

A adição de hemiceluloses foi realizada sempre após o refino ou após o tratamento ultrassônico. A adição de hemiceluloses na polpa se deu através da mistura do licor proveniente do CCE à suspensão fibrosa presente em um béquer, sob condições que favoreçam a adsorção desses carboidratos às fibras. Com base em informações de literatura (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010), adotou-se a temperatura de 60°C, pH 7,5, e 60 minutos de tratamento. Trabalhou-se com consistência de massa de 3%, sempre mantida sob leve agitação. As dosagens de hemiceluloses testadas foram de 1%, 2,5%, 5% e 10% base peso seco de polpa.

3.2.4. *Testes físicos e mecânicos*

Para realização dos testes físicos e mecânicos das polpas referência, polpa adicionada de hemiceluloses e polpa extraída de hemiceluloses foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI. Para cada nível de refino foram formadas folhas de 120g/m² para realização dos testes de compressão. Com o restante da suspensão de cada polpa foi determinado a resistência a drenagem e formado folhas de 60g/m² para realização dos demais testes. As folhas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°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 1.

Tabela 1: Procedimentos analíticos para análise das polpas.

Teste	Norma
Resistência à drenagem* ($^{\circ}$ SR)	TAPPI 200 sp-01
Resistência ao rasgo (IR)	TAPPI T 414 om-98
Resistência à compressão – Ring Crush Test (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão – Corrugated Medium Test (CMT)	TAPPI 809 om-93
Resistência à tração (IT)	TAPPI 494 om-01
Volume específico aparente (VEA)	TAPPI 220 sp-01

3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas conforme metodologia descrita no item 3.2.8, do Capítulo 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EFEITO DA DOSAGEM DE HEMICELULOSES

4.1.1. Retenção

A deposição das hemiceluloses ocorreu em todos os casos, em maior ou menor extensão, conforme pode ser observado na Figura 1.

A retenção, expressa neste estudo como o diferencial entre os teores de hemiceluloses nas polpas após o tratamento e a polpa inicial (sem adição de hemicelulose), mostrou que as polpas refinadas em PFI (800 revoluções) e as ultrassonificadas (30 minutos) retiveram mais hemiceluloses do que a polpa referência. Este fato pode ser justificado porque quando submetida à ultrassonificação ou ao refino em PFI, as fibras sofrem modificações em suas superfícies externas aumentando o desfibrilamento e, conseqüentemente, as suas áreas superficiais, o que aumenta os sítios de reação nas fibras (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

Como em todas as situações, observou-se que a retenção de hemiceluloses foi aumentando à medida que foram aumentando as dosagens e, portanto, pode-se concluir que não se atingiu o ponto de saturação das fibras (caso isso ocorresse, a retenção se manteria constante).

Ainda em relação à Figura 2, pode-se inferir que o tratamento em moinho PFI proporcionou as melhores condições para a retenção das hemiceluloses e que para melhor retenção é necessário submeter as polpas a um tratamento prévio (refino em PFI ou ultrassonificação).

O aumento da concentração de hemiceluloses em meio aquoso intensifica a formação de agregados de hemiceluloses (LINDER et al, 2003). A formação de agregados de hemiceluloses favorece a adsorção desses polímeros nas fibras (HENRIKSSON e GATENHOLM, 2001; HANNUKSELA et al, 2002; LINDER et al, 2003; KABEL et al, 2007; KÖHNKE et al, 2008).

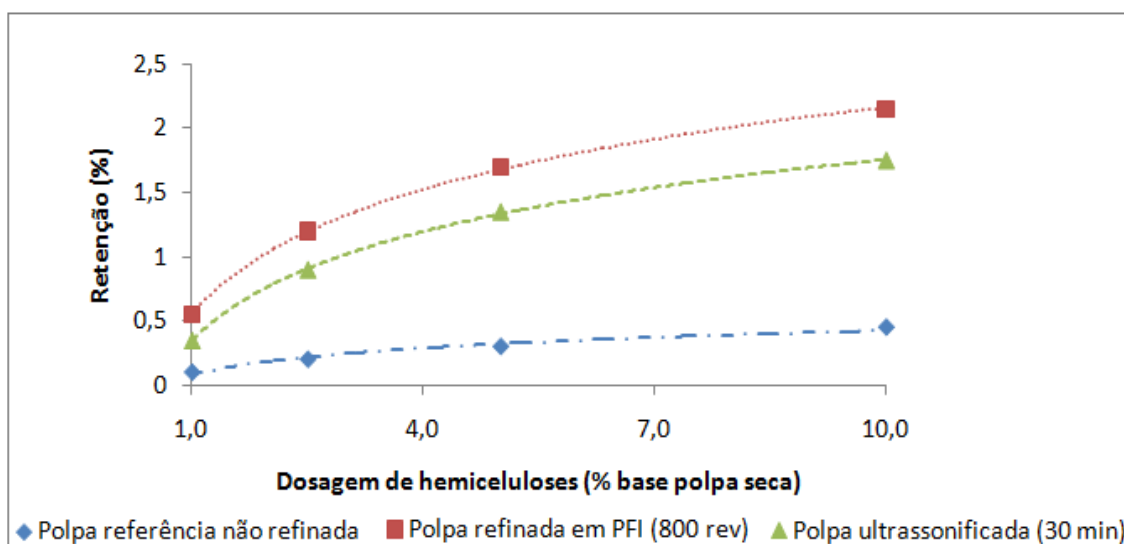


Figura 2. Retenção de hemiceluloses em função da dosagem para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonicadas (30 minutos).

Os resultados das análises mais detalhadas (Tabela 2) mostraram que dentre as hemiceluloses retidas nas polpas, as que sofreram incrementos mais expressivos com o tratamento foram as xilanas.

Tabela 2. Análises de carboidratos das fibras após diferentes dosagens de hemiceluloses

	Dosagem de hemiceluloses (% base polpa seca)	Xilanas (%)	Galactanas (%)	Mananas (%)	Arabinanas (%)	Hemiceluloses* (%)
Polpa referência	0	8,9	0,7	5,4	0,7	15,7
	1	9,15	0,8	5,25	0,6	15,8
	2,5	9,35	0,85	5,25	0,45	15,9
	5	9,45	0,85	5,2	0,5	16,0
	10	9,55	0,8	5,35	0,45	16,15
Polpa refinada em PFI (800 rev.)	0	8,7	0,7	5,4	0,6	15,4
	1	9,75	0,8	4,8	0,6	15,95
	2,5	10	0,8	5,1	0,45	16,35
	5	10,65	0,85	5,2	0,5	17,2
	10	10,95	0,8	5,35	0,45	17,55
Polpa tratada com ultrassom (30min.)	0	8,8	0,7	5,4	0,6	15,5
	1	9,7	0,8	4,9	0,45	15,85
	2,5	10,3	0,8	5,1	0,45	16,65
	5	10,65	0,9	5,3	0,5	17,35
	10	11,1	0,9	5,1	0,4	17,5

*O teor de hemiceluloses foi representado pelo somatório dos teores de xilanas, galactanas, arabinanas, mananas, não tendo sido considerados os monômeros de glicose das hemiceluloses, que foram incluídos nas glucanas, uma vez que pela técnica de HPLC não é possível separá-los dos monômeros provenientes da celulose.

4.1.2. Eficiência de retenção de hemiceluloses pela polpa

A eficiência de retenção (Figura 3) foi expressa neste estudo pelo percentual de

hemiceluloses retido na polpa final em relação ao que foi adicionado à polpa inicial.

Apesar do aumento da retenção observada na Figura 2, a Figura 3 mostra que a eficiência da retenção foi decrescendo à medida que foi se aumentando a dosagem de hemiceluloses. Em todas as situações, as menores dosagens foram as que apresentaram os melhores potenciais de absorção de hemiceluloses, sendo assim necessária uma análise mais profunda sobre a viabilidade do aumento desta dosagem com relação à retenção e aos ganhos em propriedades de resistência do papel.

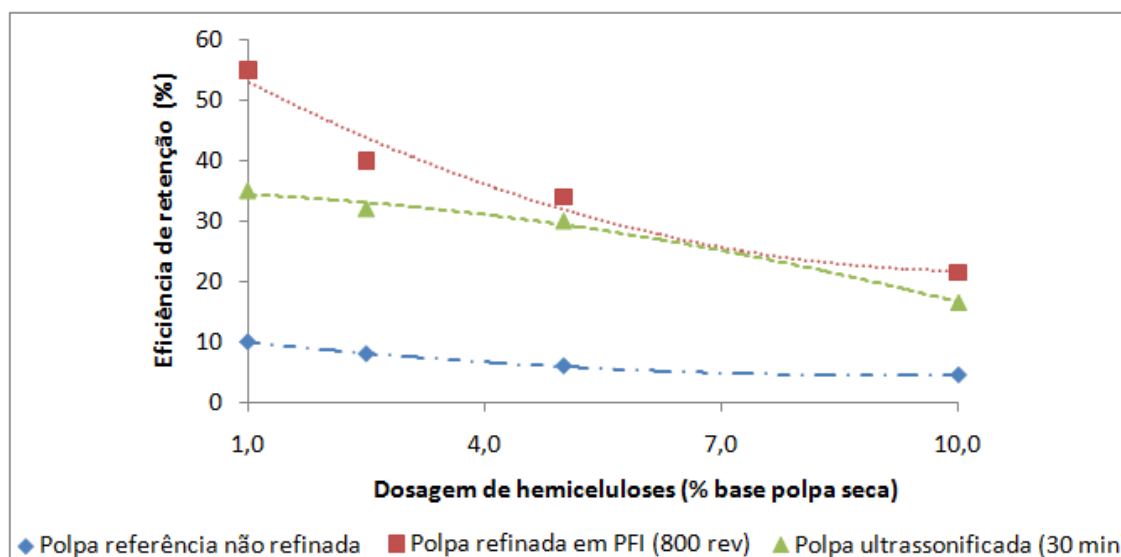


Figura 3. Eficiência de retenção em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

4.1.3. Propriedades físicas e mecânicas do papel

4.1.3.1. Resistência à tração

O efeito da adição de hemiceluloses sobre a resistência à tração é amplamente reportado na literatura (SCHÖNBERG *et al.*, 2001; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON e LINDSTRÖM, 2005; SHIN e STROMBERG, 2006; KÖNHKE e GATENHOLM, 2007; KÖNHKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008; MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

A Figura 4 mostra o efeito da adição das hemiceluloses na resistência à tração dos papéis. Conforme pode ser observado, à medida que se aumenta a dosagem destes carboidratos aumenta-se a resistência à tração.

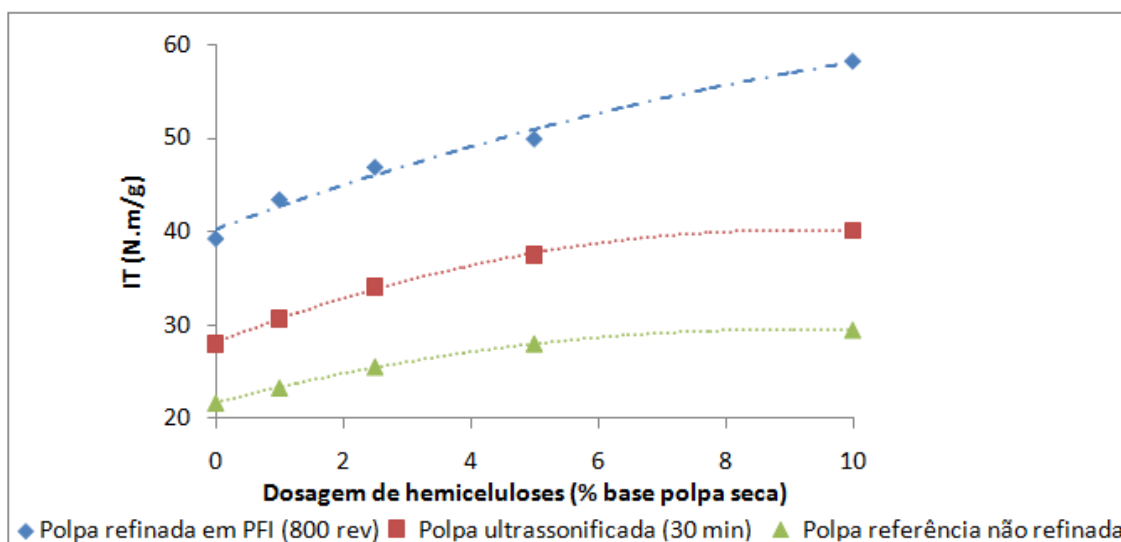


Figura 4. Índice de tração (IT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração (N.m/g) em função da dosagem de hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Equações de regressão ajustadas para o índice de tração (IT) em função da dosagem (%) de hemiceluloses

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
Moinho PFI (800 revoluções)	$y = -0,0711x^2 + 2,4973x + 40,259$	98,37
Ultrassom (30 minutos)	$y = -0,1463x^2 + 2,654x + 28,134$	99,86
Sem refino (referência)	$y = -0,0979x^2 + 1,7481x + 21,721$	99,99

As hemiceluloses contribuem fortemente para as ligações intra e interfibras, resultando em papéis refinados mais resistentes à tração (MILANEZ *et al.*, 1982), o que também pode ser observado claramente neste estudo.

Recentemente, tem sido demonstrado que o aumento na resistência à tração da folha devido a adição de xilana pode ser plenamente explicado pelo mais alto teor de xilana na superfície da fibra, pois as xilanas situadas na parte interna da fibra não influenciariam nem na resistência à tração nem resistência ao rasgo (SJÖBERG *et al.*, 2004).

Neste estudo, o desenvolvimento máximo do índice de tração foi alcançado com a dosagem de 10% base polpa seca em todas as situações. Observa-se um incremento de 49,98%, com esta mesma dosagem, para a polpa submetida ao refino em PFI. Também foi observado um aumento de 43,14% para a polpa submetida à ultrassonificação e de 35,45% para polpa referência não refinada. Esses resultados mostraram a influência do

percentual de retenção das hemiceluloses no incremento do índice de tração e no fortalecimento das ligações interfibras.

4.1.3.2. Resistência à compressão do corrugado (Corrugated Medium Test – CMT)

A resistência à compressão do corrugado foi beneficiada pela adição de hemiceluloses, conforme mostrado na Figura 5. A polpa refinada em PFI foi a que mais desenvolveu a propriedade, apresentando um incremento de 35,56%. A polpa ultrassonificada e a polpa referência não refinada apresentaram um incremento máximo de 35,92% e 47,89%, respectivamente.

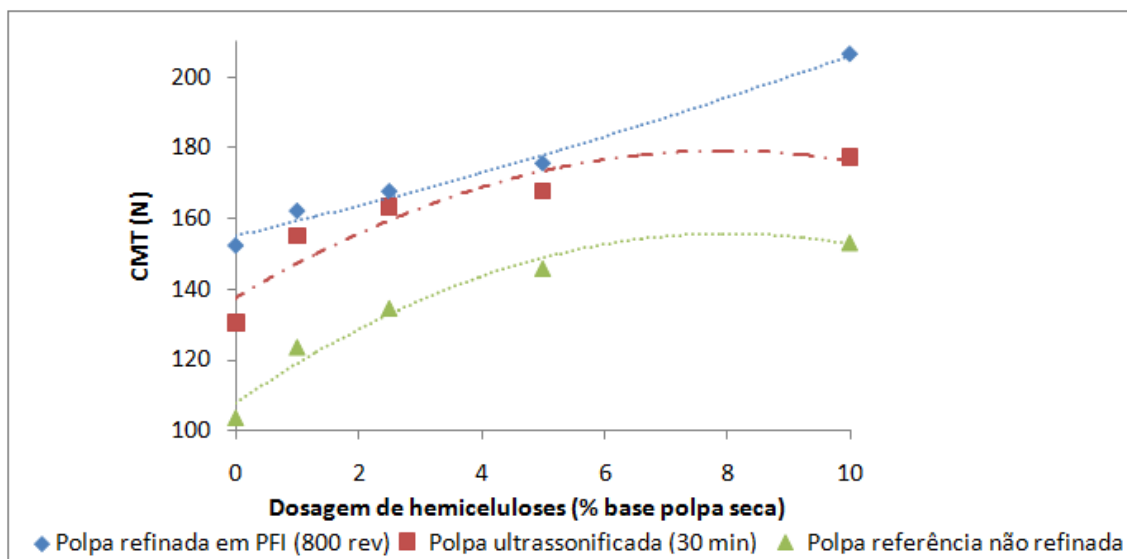


Figura 5. Resistência à compressão do corrugado (CMT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

As equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado em função da dosagem de hemiceluloses são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado (N) em função da dosagem (%) de hemiceluloses

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
Moinho PFI (800 revoluções)	$y = 0,1035x^2 + 4,0624x + 155,08$	98,54
Ultrassom (30 minutos)	$y = -0,6602x^2 + 10,487x + 137,49$	87,78
Sem refino (referência)	$y = -0,7491x^2 + 11,993x + 107,74$	96,67

4.1.3.3. Resistência ao esmagamento do anel

A resistência ao esmagamento do anel foi beneficiada pela adição de hemiceluloses, conforme mostrado na Figura 6. A polpa refinada em PFI foi a que mais

desenvolveu a propriedade, apresentando um incremento de 49,55%. A polpa ultrassonificada e a polpa referência não refinada apresentaram um incremento máximo de 25,94% e 68,83%, respectivamente.

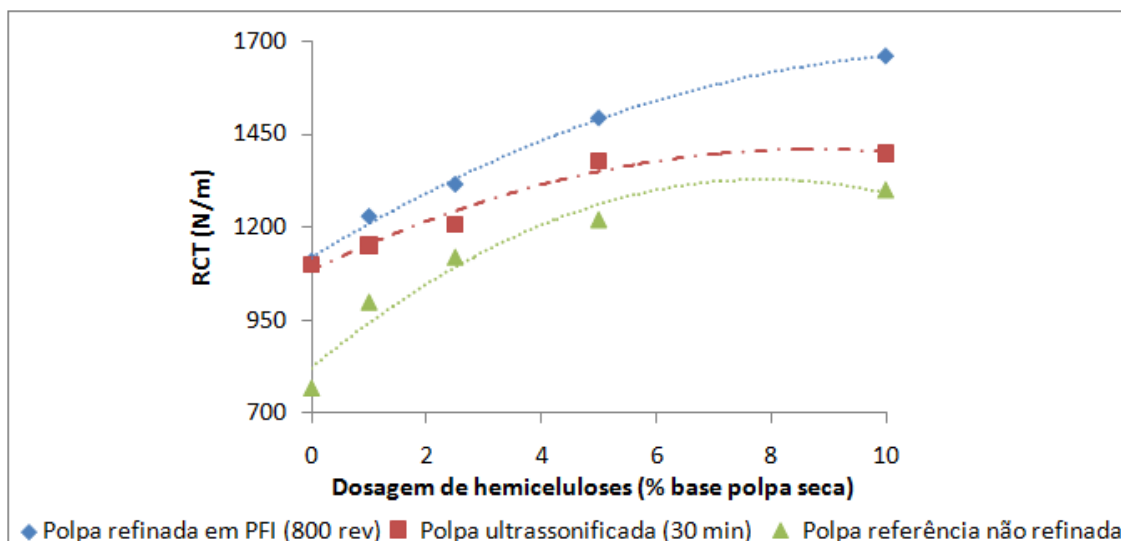


Figura 6. Resistência ao esmagamento do anel (RCT) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

As equações de regressão ajustadas para a resistência ao esmagamento do anel em função da dosagem de hemiceluloses são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Equações de regressão ajustadas para a resistência ao esmagamento do anel (N/m) em função da dosagem (%) de hemiceluloses

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
Moinho PFI (800 revoluções)	$y = -4,0374x^2 + 94,461x + 1119,3$	99,62
Ultrassom (30 minutos)	$y = -4,2573x^2 + 74,386x + 1084,6$	96,76
Sem refino (referência)	$y = -8,1766x^2 + 128,79x + 821,76$	95,05

4.1.3.4. Resistência ao rasgo

A Figura 7 apresenta curvas para o índice de rasgo para os papéis produzidos em função das variações nas dosagens de hemiceluloses. Observa-se que os maiores valores de índice de rasgo foram encontrados para os papéis que receberam dosagem maior de hemiceluloses.

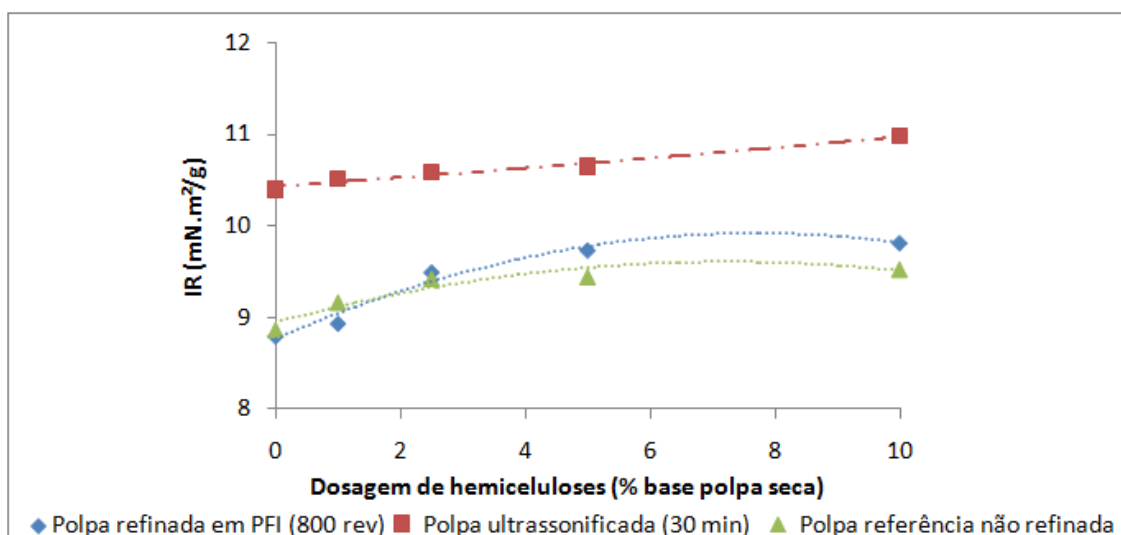


Figura 7. Índice de rasgo (IR) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referência não refinada, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

O desenvolvimento máximo foi alcançado com a dosagem de 10% base polpa seca em todas as situações. Observa-se um incremento de 11,60%, com esta mesma dosagem, para a polpa submetida ao refino em PFI. Também foi observado um aumento de 5,58% para a polpa submetida à ultrassonificação e de 7,44% para polpa referência não refinada. Esses resultados mostram a influência do percentual de retenção das hemiceluloses no incremento do índice de tração e no fortalecimento das ligações interfibras.

Salomão (2001) observou a mesma tendência em polpas refinadas de eucalipto e pinus e afirmou que as hemiceluloses melhoram a ação do refino, mas, ao mesmo tempo, diminuiu a relação índice tração *versus* índice de rasgo, devido à diminuição no conteúdo proporcional de celulose.

Molin e Teder (2002) não observaram mudanças na resistência da fibra com diferentes percentuais de hemiceluloses. Eles não observaram aumento do índice de rasgo, embora o índice de tração da polpa tenha aumentado.

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração em função da dosagem de hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo em função da dosagem de hemiceluloses

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
Moinho PFI (800 revoluções)	$y = -0,0197x^2 + 0,3018x + 8,7634$	97,09
Ultrassom (30 minutos)	$y = 0,0007x^2 + 0,0471x + 10,434$	97,66
Sem refino (referência)	$y = -0,0127x^2 + 0,1834x + 8,9468$	90,08

4.1.3.5. Volume específico aparente

A Figura 8 apresenta curvas de volume específico aparente (VEA) para os papéis produzidos em função das variações nas dosagens de hemiceluloses. Os mais altos valores de volume específico aparente (VEA) foram obtidos nos papéis com menores conteúdos de hemiceluloses.

Observa-se que após o refino em moinho PFI a adição de hemiceluloses proporcionou uma redução de até 9,04% no VEA, enquanto que nas polpas ultrassonificadas a redução máxima foi de 10,71% e na polpa referência observou-se uma redução de até 12,63%. Menor percentual de redução observado para as polpas refinadas em moinho PFI pode estar relacionado ao limite de colapsamento das fibras, visto que esta operação pode acarretar este efeito nas fibras. A redução do VEA das polpas ultrassonificadas, apesar da maior retenção de hemiceluloses com relação à referência, ocorreu em menor intensidade que esta, podendo ser justificado pelo efeito de aumento no diâmetro das fibras quando submetidas à ondas ultrassônicas, conforme descrito no Capítulo 2.

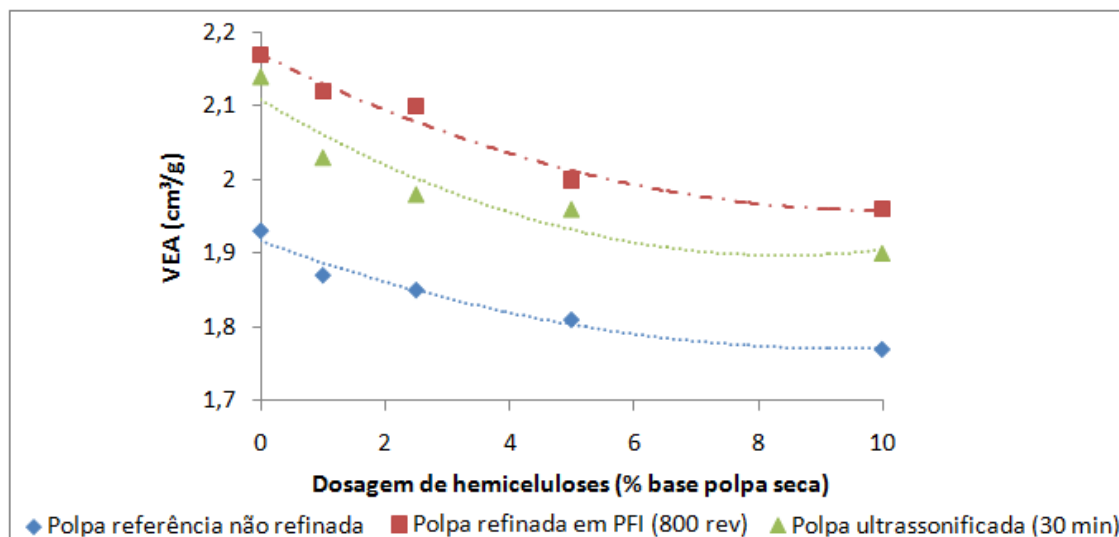


Figura 8. Volume específico aparente (VEA) em função da dosagem de hemiceluloses para as polpas referências não refinadas, refinadas em moinho PFI (800 revoluções) e ultrassonificadas (30 minutos).

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente em função da dosagem de hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g) em função da dosagem (%) de hemiceluloses

Tratamentos	Equações ajustadas	R ² (%)
Moinho PFI (800 revoluções)	$y = 0,0016x^2 - 0,0309x + 1,9171$	96,40
Ultrassom (30 minutos)	$y = 0,0021x^2 - 0,042x + 2,1705$	97,59
Sem refino (referência)	$y = 0,003x^2 - 0,0503x + 2,109$	90,02

Fibras ricas em hemiceluloses tendem a produzir papel de alta densidade e menor volume, o que não é interessante para produtos tissue. Por outro lado, papéis de imprimir e escrever precisam de força de tração e podem ser beneficiados por fibras com elevado conteúdo de hemicelulose (SCHÖNBERG et al., 2001; ANJOS et al., 2005; MOLINA et al., 2008). Pedrazzi (2009) também observou que polpas com menores teores de hemiceluloses apresentaram alto bulk enquanto à medida que os teores foram aumentados o bulk foi reduzindo.

4.2. INFLUÊNCIA DA REFINAÇÃO EM PFI E DA ULTRASSONIFICAÇÃO

A avaliação dos efeitos da intensidade de refino em moinho PFI e ultrassonificação nas polpas referência, adicionada de hemiceluloses e a extraída de hemiceluloses foi realizada aplicando previamente 0, 400, 800 e 1200 revoluções e 0, 10, 20 e 30 minutos, respectivamente, e em seguida procedeu-se a adição de hemiceluloses fixando-se a dosagem em 10% base polpa seca. O potencial papelero destas polpas foi avaliado através das resistências físicas e mecânicas do papel.

4.2.1. Resistência à drenagem

Como era de se esperar, a resistência à drenagem em função da energia consumida no refino em moinho PFI e ultrassom foi alcançada em maiores intensidades nas polpas onde a adição de hemiceluloses foi realizada conforme mostrado na Figura 9. Observa-se que as polpas com menores teores de hemiceluloses refinaram mais lentamente do que as que continham maior teor de hemiceluloses.

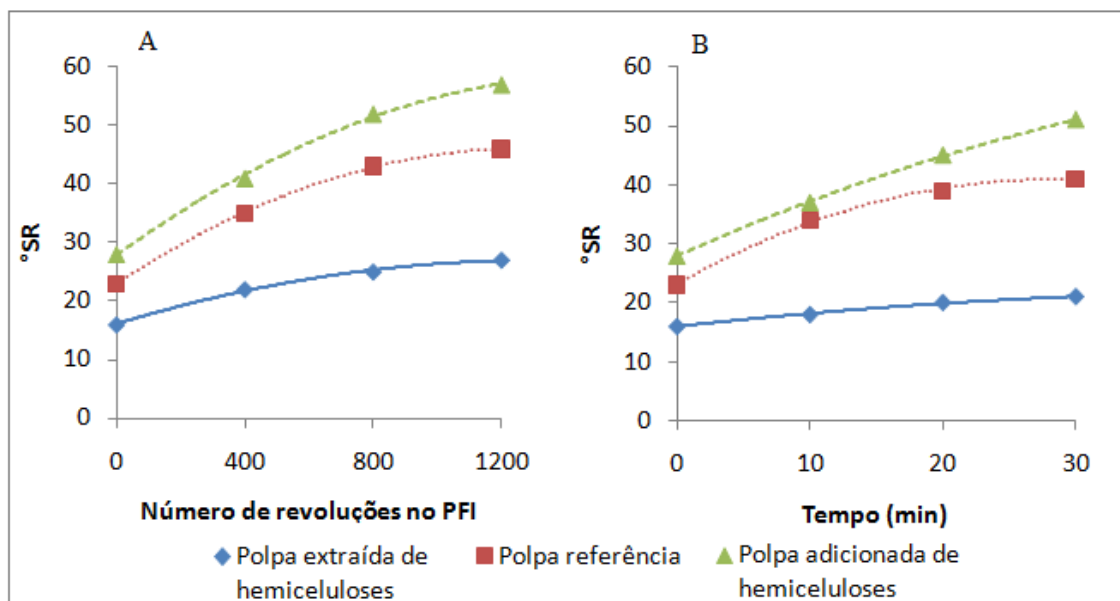


Figura 9. Evolução da resistência à drenagem (°SR) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B).

Segundo Foelkel (2007), o alto teor de hemiceluloses, associado à uma numerosa população fibrosa e fibras degradadas (baixa viscosidade), conduz a polpas com altos índices de retenção de água e muito difíceis de drenar e desaguar na máquina de papel.

As polpas, mesmo quando não refinadas ou ultrassonificadas, possuíram alto grau Schopper Riegler, mostrando que a drenabilidade é dificultada com a adição de hemiceluloses. Conforme pode ser visto, somente com a adição de hemiceluloses houve um aumento de 21,74% na resistência à drenagem das polpas quando comparada com a polpa referência inicial.

A intensificação na resistência à drenagem foi observada quando as polpas foram previamente refinadas em moinho PFI ou ultrassonificadas. Observa-se que as polpas refinadas em moinho PFI respondem mais rapidamente à resistência à drenagem que aquelas ultrassonificadas e isso é justificado pelo modo de ação de cada tecnologia.

Para um mesmo incremento no número de revoluções, as polpas refinadas em moinho PFI e que receberam hemiceluloses tiveram um acréscimo máximo de 103,57% na resistência à drenagem, consumindo 15Wh de energia, enquanto a polpa referência apresentou um aumento de 100% na resistência à drenagem consumindo a mesma energia. Já a polpa extraída de hemiceluloses apresentou um aumento de 68,75% na resistência à drenagem, consumindo 51Wh de energia. As polpas ultrassonificadas que

receberam hemiceluloses tiveram um acréscimo de 82,14% na resistência à drenagem da polpa, enquanto a polpa referência apresentou um aumento de 78,26% e a polpa extraída de hemiceluloses apresentou um aumento de 31,25% para um mesmo tempo de ultrassonificação e energia requerida.

4.2.2. Índice de tração

Na Figura 10 é apresentado o efeito do número de revoluções e tempo de ultrassonificação, respectivamente, das polpas referência, das adicionadas de hemiceluloses e das extraídas de hemiceluloses. Os resultados mostraram que quando se realiza a adição de hemiceluloses, se torna menor a necessidade de refino e ultrassonificação para se obter maiores resultados para o índice de tração.

Nota-se que a extração das hemiceluloses resultou em uma polpa com redução de 54,59% no índice de tração quando comparado à polpa referência e um acréscimo de 68,78% na mesma propriedade para a polpa adicionada com hemiceluloses. Observa-se ainda que há influência do conteúdo das hemiceluloses nos incrementos observados. A polpa de onde foram extraídas as hemiceluloses apresentou uma variação máxima de 64,89%, a referência 85,35% e a polpa adicionada de hemiceluloses apresentou um incremento de 128,08% com evolução do refino em moinho PFI. A evolução nos incrementos observados para as polpas ultrassonificadas foram menos intensos, mas foi também notória a influência das hemiceluloses. A polpa extraída apresentou um incremento máximo de 48,83%, a referência 28,91% e a adicionada com hemiceluloses 19,07% no índice de tração.

Acredita-se que as hemiceluloses influenciam positivamente a resistência à tração do papel, pois promovem maior ligação entre as fibras (AXELSSON et al., 1962). Devido à maior afinidade com a água, as hemiceluloses favorecem o inchamento da fibra, tornando-a mais flexível. Isto aumenta a conformação das fibras durante a formação da folha de papel, melhorando e facilitando as ligações entre elas, produzindo papel de maior resistência (CHRISTIERMIN; HENRIKSSON, 2003).

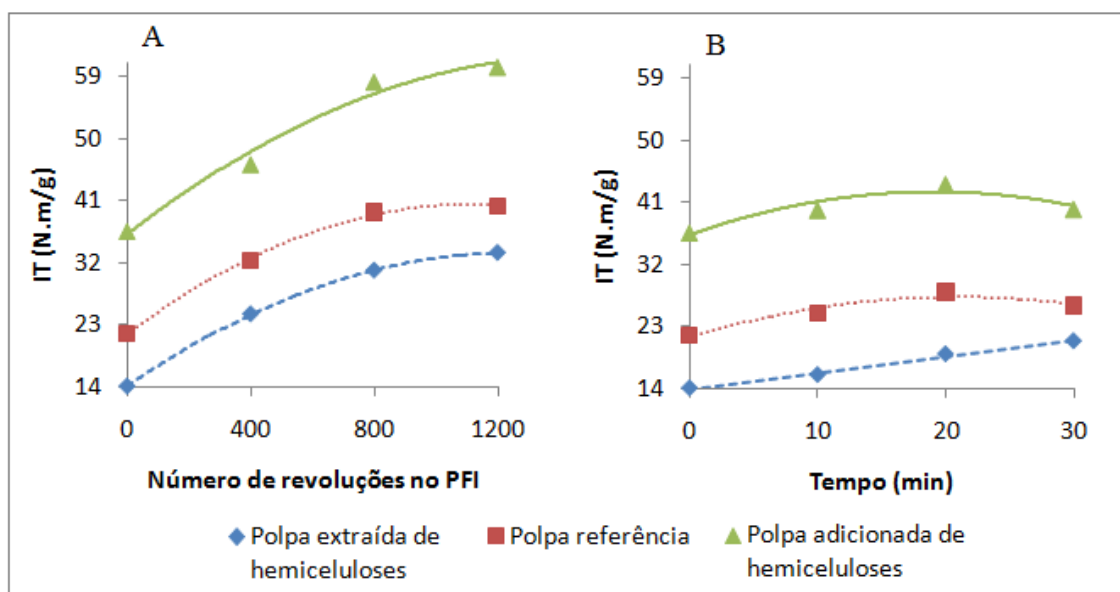


Figura 10. Evolução do índice de tração (IT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B).

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e em função do tempo para as polpas ultrassonificadas respectivamente, são apresentadas na Tabela 8.

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das três equações das polpas refinadas em moinho PFI foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas ($P < 0,01$) entre as três equações e a equação comum, embora apresentada na Tabela 8, não pode representar todas elas. No entanto, para as polpas ultrassonificadas, o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições avaliadas, portanto, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e do tempo (min) para as polpas ultrassonificadas

Tratamentos	Equações ajustadas (refino em moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassonificação)	R ² (%)
Extraídas de hemicelulose	$\hat{Y} = -1E-05x^2 + 0,031x + 14,068$	100,00	$\hat{Y} = 0,236x + 13,95$	99,14
Referência	$\hat{Y} = -2E-05x^2 + 0,0338x + 21,599$	99,87	$\hat{Y} = -0,0132x^2 + 0,5544x + 21,484$	94,6
Adicionadas de hemicelulose	$\hat{Y} = -1E-05x^2 + 0,035x + 36,056$	98,02	$\hat{Y} = -0,0172x^2 + 0,6541x + 36,276$	87,94
Comum	$\hat{Y} = -1E-05x^2 + 0,0333x + 23,907$	37,83		

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 123,98**; e valor P = 0,0001.

** Significativo a 1% de probabilidade ($P < 0,01$).

4.2.3. Resistência à compressão do corrugado (Corrugated Medium Test – CMT)

A Figura 11, representa os resultados obtidos para a resistência à compressão do corrugado. A polpa de onde foram extraídas as hemiceluloses apresentou uma resistência à compressão do corrugado máxima de 108,08N, enquanto a polpa adicionada com hemiceluloses (100g/kg polpa) apresentou uma resistência à compressão máxima de 212,21N, quando refinadas à 1200 revoluções, apresentando uma diferença de 96,35% entre elas. Já para as polpas previamente ultrassonificadas por 30 minutos, a polpa extraídas de hemiceluloses apresentou uma resistência à compressão do corrugado máxima de 92,67N, enquanto a polpa adicionada com hemiceluloses (10% base polpa seca) apresentou uma resistência à compressão máxima de 177,42N, apresentando uma variação de 91,45% entre elas.

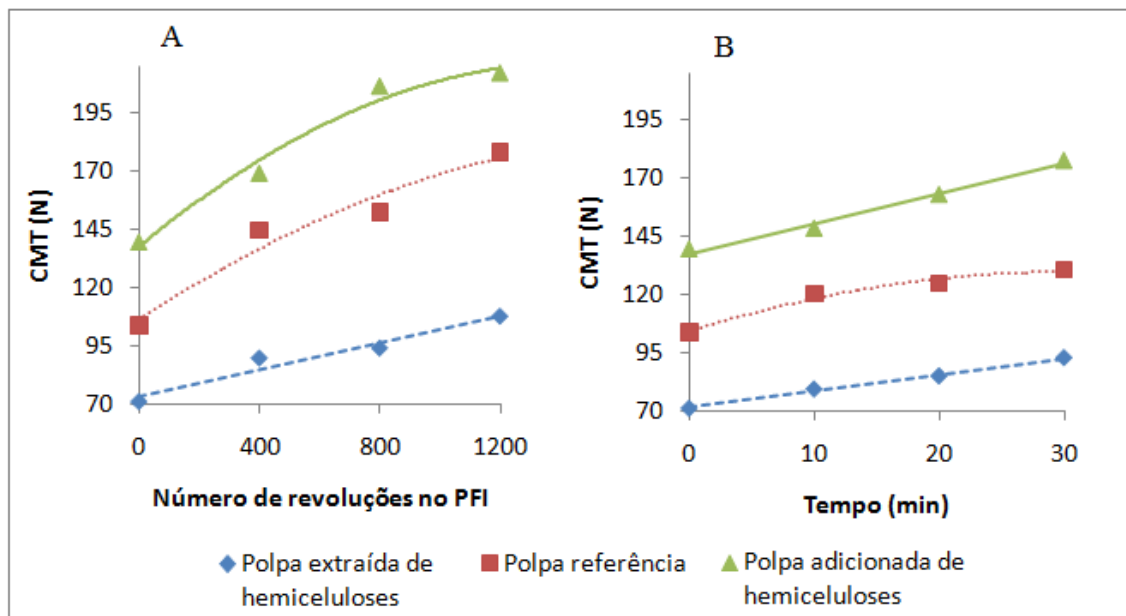


Figura 11. Evolução da resistência á compressão do corrugado (CMT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B).

As equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e em função do tempo para as polpas ultrassonificadas respectivamente, são apresentadas na Tabela 9.

Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Tabela 9. Equações de regressão ajustadas para resistência à compressão do corrugado (N), em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e do tempo (min) para as ultrassonificadas

Tratamentos	Equações ajustadas (refino em moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassonificação)	R ² (%)
Extraídas de hemicelulose	$\hat{Y} = 0,0288x + 73,567$	94,93	$\hat{Y} = 0,7028x + 71,453$	99,48
Referência	$\hat{Y} = -2E-05x^2 + 0,0859x + 106,24$	95,45	$\hat{Y} = -0,0275x^2 + 1,6747x + 104,34$	97,88
Adicionadas de hemicelulose	$\hat{Y} = -4E-05x^2 + 0,1089x + 137,35$	97,75	$\hat{Y} = 1,2878x + 137,61$	98,83

4.2.4. Resistência ao esmagamento do anel (Ring Crush Test – RCT)

A Figura 12 apresenta os efeitos do refino em PFI e da ultrassonificação, respectivamente, na resistência ao esmagamento do anel nas polpas avaliadas.

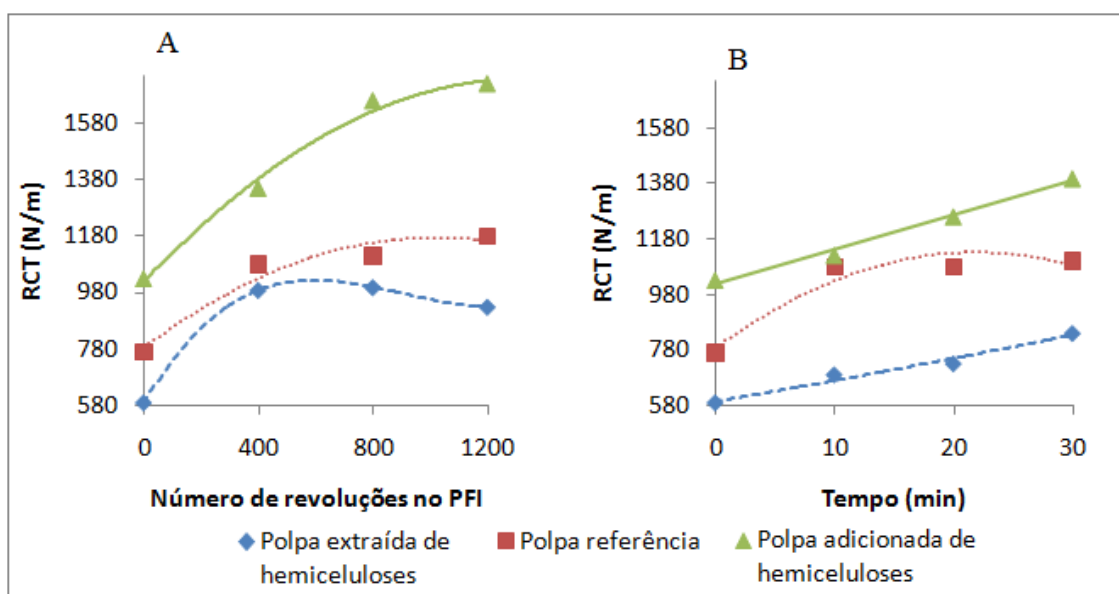


Figura 12. Evolução da resistência ao esmagamento do anel (RCT) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B).

Nota-se que apenas com a adição de hemiceluloses houve maior desenvolvimento na resistência ao esmagamento do anel do que quando foi realizado apenas o refino em PFI ou o tratamento ultrassônico. Enquanto que apenas com a adição de hemiceluloses obteve-se um aumento de 33,77% na resistência ao esmagamento do anel, a remoção das hemiceluloses acarretou na redução de 30,95% nesta mesma propriedade.

As equações de regressão ajustadas para a resistência ao esmagamento do anel em função do número de revoluções do em moinho PFI e do tempo para a ultrassonificação respectivamente, seguidos dos tratamentos enzimáticos são apresentadas na Tabela 10.

Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Tabela 10. Equações de regressão ajustadas para resistência ao esmagamento do anel (N/m), em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e do tempo para as polpas ultrassonificadas

Tratamentos	Equações ajustadas (refino em moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassonificação)	R ² (%)
Extraídas de hemicelulose	$\hat{Y} = 8E-07x^3 - 0,0022x^2 + 1,755x + 588$	100	$\hat{Y} = 0,02x^2 + 7,36x + 594,6$	97,32
Referência	$\hat{Y} = -0,0004x^2 + 0,765x + 786$	94,82	$\hat{Y} = -0,725x^2 + 31,65x + 786,5$	92,79
Adicionadas de hemicelulose	$\hat{Y} = -0,0004x^2 + 1,0825x + 1018$	99,05	$\hat{Y} = 12,44x + 1015,4$	99,09

É curioso observar que as polpas com reduzido teor de hemiceluloses (polpa extraída de hemiceluloses) ainda apresenta aumentos nas resistências físicas e mecânicas dos papéis. Fiserová et al (1987) estudaram a extração química de hemiceluloses, tendo verificado que a resistência é favorecida pela remoção das cadeias pequenas, com grau de organização reduzido, uma vez que as cadeias que permanecem, de maior grau de polimerização, estão mais fortemente consolidadas na estrutura fibrosa e permitem uma melhor ligação entre as fibras. Porém estes mesmo autores ressaltam que a remoção de hemiceluloses deve ser controlada.

4.2.5. Volume específico aparente

A Figura 13 mostra os resultados obtidos para o volume específico aparente. Conforme pode ser observado, em geral, as polpas que foram adicionadas hemiceluloses apresentaram menores valores nos volumes quando se comparado às polpas que não foram adicionadas as hemiceluloses (polpa referência) e a polpa de onde foram extraídos esses carboidratos. Este resultado já era esperado, e está de acordo com o encontrado na literatura (SCHÖNBERG et al., 2001; ANJOS et al., 2005; MOLINA et al., 2008; PEDRAZZI, 2009) e como o observado no item 4.1.3.5, onde foi mostrado

que os mais altos valores de volume específico aparente (VEA) foram obtidos nos papéis com menores conteúdos de hemiceluloses.

Nota-se o efeito da refinação em moinho PFI na redução no volume específico aparente de 13,89% para as folhas formadas a partir das polpas extraídas de hemiceluloses, de 14,95% para a referência e de 13,90% para as folhas formadas a partir da polpa adicionada com hemiceluloses. Já a ultrassonificação acarretou um aumento de 3,70% para as folhas formadas a partir das polpas extraídas de hemiceluloses e também um aumento de 1,40% para a referência. Esse aumento se deve à forma ação das ondas ultrassônicas sobre as fibras, conforme observado no Capítulo 2, que leva a um aumento no diâmetro fibrilar. A polpa adicionada com hemiceluloses apresentou uma redução de 7,55% no volume específico aparente demonstrando que esse efeito está diretamente relacionado com o teor de hemiceluloses na polpa.

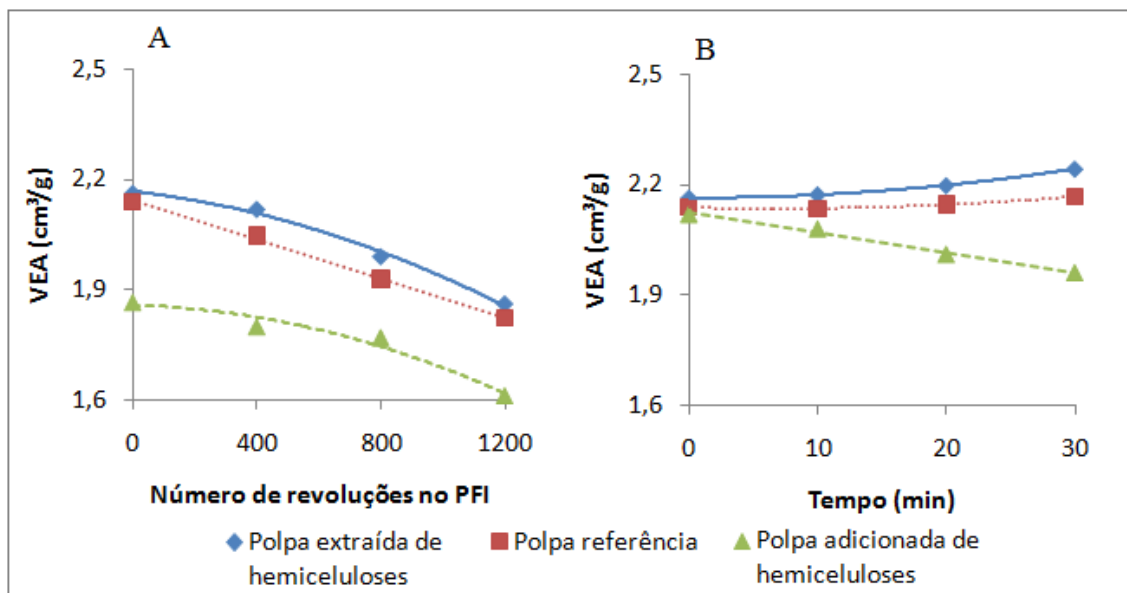


Figura 13. Evolução do volume específico aparente (VEA) das polpas em função da refinação (A) e ultrassonificação (B).

As equações de regressão ajustadas para a resistência à compressão do corrugado em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e em função do tempo para as polpas ultrassonificadas respectivamente, seguidos dos tratamentos enzimáticos estão apresentadas na Tabela 11.

Como o modelo estatístico não é o mesmo para as três condições, tanto para as polpas refinadas em moinho PFI quanto para as ultrassonificadas, pode-se concluir que existem diferenças entre os três tratamentos.

Os resultados apresentados nesse capítulo estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente, nos Capítulos 2 e 3, onde as propriedades físicas e mecânicas analisadas influenciadas principalmente pela ligação interfibras são mais desenvolvidas pelo refino em moinho PFI do que em ultrassom. Observou-se também que o teor de hemiceluloses na polpa influenciou as propriedades dos papéis de forma que os incrementos decorridos da adição desses carboidratos foram mais significativos nas polpas refinadas previamente em moinho PFI, visto que o tratamento ultrassônico possibilitou uma menor retenção das hemiceluloses.

Tabela 11. Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do número de revoluções para as polpas refinadas em moinho PFI e do tempo (min) para as polpas ultrassonificadas

Tratamentos	Equações ajustadas (refino em moinho PFI)	R ² (%)	Equações ajustadas (ultrassonificação)	R ² (%)
Extraídas de hemicelulose	$\hat{Y} = -1E-07x^2 - 1E-04x + 2,1683$	99,35	$\hat{Y} = 9E-05x^2 - 8E-05x + 2,1642$	99,98
Referência	$\hat{Y} = -0,0003x + 2,1444$	99,73	$\hat{Y} = 6E-05x^2 - 0,0008x + 2,138$	100
Adicionadas de hemicelulose	$\hat{Y} = -1E-07x^2 - 3E-05x + 1,8587$	96,09	$\hat{Y} = -0,0055x + 2,125$	99,02

Para alguns tipos de papéis, os altos teores de hemiceluloses podem não ser desejados: papéis *tissue*, papéis decorativos, papéis-filtro, papéis base impregnação, etc. (FOELKEL, 2007), sendo a remoção de hemiceluloses uma possível alternativa para melhor adequação da polpa às características que esses papéis requerem. Assim, a remoção de hemiceluloses de uma polpa e a adição destas em outra proporciona a obtenção de duas polpas com características distintas e que podem ser empregadas na fabricação de papéis que requeiram características e aplicações diferentes.

A primeira apresentou resistências físicas e mecânicas inferiores à polpa referência, porém demonstrou ser suscetível ao desenvolvimento de propriedades tanto com o refino em moinho PFI quanto com as ondas ultrassônicas. Esta polpa gerou papéis com maiores volumes específicos aparentes e pode ser utilizada, puramente ou em mistura com outras polpas para produção como, por exemplo, de papéis miolo (Fluting diferenciado). A segunda apresentou aumento nas propriedades de resistência dos papéis, e demonstrou requerer menos energia durante a operação de refino podendo ser utilizada, por exemplo, para confecção da capa do papelão ondulado (Testliner diferenciado).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados expostos anteriormente é possível concluir que:

- ✓ A deposição das hemiceluloses ocorreu tanto nas polpas submetidas ao refino PFI, ultrassônicos e sem refino sendo que o tratamento em moinho PFI proporcionou as melhores condições para a retenção das hemiceluloses dosadas.
- ✓ Tanto a combinação do refino em moinho PFI e ultrassônico, respectivamente, com a adição de hemiceluloses foram eficientes no desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados oriundos de aparas pós-consumo.
- ✓ A resistência à drenagem, e as propriedades influenciadas diretamente pelas ligações interfibras, como índice de tração, resistência à compressão do corrugado, resistência ao esmagamento do anel e resistência ao rasgo, aumentaram com o incremento do teor de hemiceluloses, qualquer que seja o número de revoluções no PFI e tempo de ultrassonificação considerado.
- ✓ A polpa com menor teor de hemiceluloses refina muito mais lentamente que a que contém maior teor de hemiceluloses. A resistência à drenagem, a densidade e o índice de tração aumentam com o incremento do teor de hemiceluloses, qualquer que seja o número de revoluções no PFI considerado.
- ✓ O aumento do teor de hemiceluloses na polpa gera folhas com menores volumes específicos aparentes e conseqüentemente mais densas.
- ✓ A ultrassonificação da polpa promoveu ganhos de propriedade do papel de forma semelhante aos observado quando o papel é refinado em moinho PFI, embora de forma menos expressiva.
- ✓ Os ganhos decorrentes da adição de hemiceluloses foram menos expressivos na polpa ultrassonificada embora os efeitos da adição de hemiceluloses tornam-se mais evidentes conforme se intensifica o tratamento de ultrassonificação prévio da polpa.

- ✓ Os incrementos observados a partir da combinação do refino em moinho PFI e do tratamento ultrassônico, respectivamente, com a adição de hemiceluloses permitem refinar ou ultrassonificar a um nível constante (mantendo o consumo de energia aplicada), e assim ganhar em termos de resistências físicas e mecânicas do papel ou manter as especificações do papel constantes, o que leva a redução de energia requerida pelas operações.

- ✓ As hemiceluloses extraídas da própria polpa reciclada e dosadas na polpa inicial foram capazes de desenvolver as propriedades de resistência física e mecânica dos papéis formados e representam mais uma fonte de utilização de papéis reciclados pós-consumo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto In: Congresso Florestal Nacional, 5, 2005, Portugal. **Actas das comunicações**. Viseu: SPCF, 2005. Disponível em: <www.esac.pt/cernas/cfn5/tema4.htm>. Acesso em: 15 dez. 2009.
- AXELSSON, S.; CROON, I.; ENSTRÖN, B. Dissolution of hemicelluloses during sulphate pulping. Part 1, **Svensk Papperstidning**. Arg. 65, n. 18, p. 693-697, 1962.
- CRHISTIERNIN, M.; HENRIKSSON, G. **Structure of hemicelluloses Pine kraft cooking liquors**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 8., Helsinki, june 6-9, Stockholm, 2003.
- DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. E. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 20, n. 4, p. 436-441, 2005. Disponível em: <<http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2008/27.pdf>>. Acesso: 17 mar. 2010.
- FOELKEL, C. E. B. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel**. Eucalyptus Online Book & Newsletter (2007).
- HANNUKSELA T, TENKANEN M, HOLMBOM B (2002) Sorption of dissolved galactoglucomannans and galactomannans to bleached kraft pulp. **Cellulose**, v. 9, n. 3-4, p. 251-261, set. 2002.
- HENRIKSSON, Å.; & GATENHOLM, P. Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, n. 5, p. 494-502, 2001.
- KABEL, M. A.; BORNE, H.; VINCKEN, J. P.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 1, p. 94-105, mai. 2007.
- KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 22, n. 4, p. 508-515, 2007.
- KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 22, n. 4, p. 508-515, 2007.
- KÖHNKE, T.; PUJOLRAS, C.; ROUBROEKS, J. P.; GATENHOLM. The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 537-546, ago. 2008.
- LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir**, v. 19, n. 12, p. 5072-5077, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0341355>>. Acesso em: 4 de setembro. 2010.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C. **Aplicação de tratamento ultrassônico da polpa e adição de xilanas na indústria de fibras secundárias.** In XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP. Lisboa, Portugal (2010).

MILANEZ, A. F.; BARTH, P. P. O.; PINHO, N. C.; VESZ, J. B. V. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 15, 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 155-170. 1982.

MOLIN, U. e TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 17, n. 1, p. 14-19, 2002.

MOLINA, E. M. A.; MOGOLLÓN, G. ; COLODETTE, J. L. Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucalyptus spp.. In: CONGRESO IBEROAMERICANO de INVESTIGACIÓN en CELULOSA y PAPEL, 2008, Guadalajara. **Anais...** CIADICYP, 2008.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis.** Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa obtenção do título de *Doctor Scientiae*. Viçosa (2009)

SALOMÃO, K. G. **Características e branqueabilidade de polpas kraft/ polissulfeto de eucalyptus e de pinus.** 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, n. 6, p. 639-644, 2001.

SHIN, N. & STROMBERG, B. Xylan's impact on eucalyptus pulp yield and strength – Myth or reality? In: WORKSHOP ON CHEMICAL PULPING PROCESS, 1, 2006, Karlstand. **Proceedings...**, 2006.

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)

SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O.; JANSSON, U.B.; LARSSON, P. O. Effect of acidic xylan on the kraft pulp fiber surfaces. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY. **Proceedings...** Yokohama, Japan, 2004. p. 301-304.

SPANGERBERG, R. J. **Secondary fiber recycling.** Atlanta: TAPPI Press,. 268 p. (1993)

CONCLUSÃO GERAL

Com base nos resultados obtidos neste estudo foi possível concluir que as técnicas adotadas de utilização de enzimas, refino mecânico convencional, ultrassonificação e adição de hemiceluloses e a combinação destas tecnologias foram capazes de recuperar as propriedades dos papéis formados a partir de fibras secundárias, oriundas de aparas de papelões ondulados pós-consumo. Estas técnicas apresentaram resultados nas propriedades dos papéis mostrando que são efetivas em suas ações porém, apresentaram resultados diferenciados indicando que sua aplicação e modo de operação é dependente das características do produto final desejado e das condições operacionais disponíveis.

Os tratamentos enzimáticos causaram elevação nas propriedades físicas e mecânicas do papel quando comparado com a polpa referência, porém, devido ao modo de ação dos diferentes tipos de enzimas as polpas submetidas aos diferentes tratamentos apresentaram diferenças entre si. As enzimas causaram modificações nas propriedades higroscópicas das polpas, elevando de modo geral, tanto o WRV quanto a hornificação e apresentaram capacidade de redução de componentes indesejáveis e causadores de *stickies* que compõe a polpa oriunda das aparas pós-consumo, reduzindo assim o potencial dos *stickies*. As ações isoladas da Celulase e Hemicelulase em relação às misturas enzimáticas, de modo geral, acarretaram maiores ganhos nas propriedades de resistência físicas e mecânicas nas polpas, sendo essas mais eficientes para recuperação de propriedades sem a necessidade de combinação com outras técnicas. O tratamento enzimático posteriormente ao refino mostrou-se mais eficiente na melhoria de recuperação de características de resistência dos papéis, apresentando de modo geral, incrementos mais significativos que o tratamento anteriormente ao refino.

A tecnologia de ultrassonificação avaliada mostrou ser capaz de desenvolver as propriedades do papel reciclado. Em comparação ao refino mecânico em PFI, a ultrassonificação mostrou preservar mais a integridade das fibras, sendo que as propriedades dependentes da resistência individual das fibras foram conservadas durante as variações nas intensidades de tratamento. Para que a operação conjunta entre moinho PFI e ultrassonificação seja mais eficiente é necessário que se inicie a ultrassonificação em polpas previamente submetidas ao refino mais intenso. A substituição do refino convencional pelo tratamento ultrassônico potencialmente

resultaria na produção de papel reciclado com maior resistência mecânica para um mesmo valor de volume específico aparente. O tempo de tratamento, o consumo de energia e a capacidade de produção mostraram serem os maiores desafios da tecnologia ultrassônica para o caso dos equipamentos utilizados neste estudo.

Os filtrados/efluentes, gerados a partir dos tratamentos enzimáticos, apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pela legislação para lançamento em corpos d'água. Porém os efluentes subsequentes ao tratamento enzimático, sem a adição dos filtrados/efluentes, apresentaram características químicas e físicas dentro das normas estabelecidas pela legislação. As enzimas carreadas se mantiveram viáveis e a recirculação dos filtrados/efluentes não acarretou em redução das propriedades dos papéis quando comparados com papéis formados sem recirculação. Assim mostrou-se que a recirculação do filtrado/efluente é interessante do ponto de vista ambiental, econômico e tecnológico.

A deposição das hemiceluloses ocorreu tanto nas polpas submetidas ao refino PFI, ultrassônicos e sem refino sendo que o tratamento em moinho PFI proporcionou as melhores condições para a retenção das hemiceluloses dosadas. A resistência à drenagem, e as propriedades influenciadas diretamente pelas ligações interfibras, como índice de tração, resistência à compressão do corrugado, resistência ao esmagamento do anel e resistência ao rasgo, aumentaram com o incremento do teor de hemiceluloses, qualquer que seja o número de revoluções no PFI e tempo de ultrassonificação considerado. O aumento do teor de hemiceluloses na polpa gera folhas com menores volumes específicos aparentes e conseqüentemente mais densas. Os ganhos decorrentes da adição de hemiceluloses foram menos expressivos na polpa ultrassonificada embora os efeitos da adição de hemiceluloses tornam-se mais evidentes conforme se intensifica o tratamento de ultrassonificação prévio da polpa. Os incrementos observados a partir da combinação do refino em moinho PFI e do tratamento ultrassônico, respectivamente, com a adição de hemiceluloses permitem refinar ou ultrassonificar a um nível constante (mantendo o consumo de energia aplicada), e assim ganhar em termos de resistências físicas e mecânicas do papel ou manter as especificações do papel constantes, o que leva a redução de energia requerida pelas operações. As hemiceluloses extraídas da própria polpa reciclada e dosadas na polpa inicial foram capazes de desenvolver as propriedades de resistência física e mecânica dos papéis formados e representam mais uma fonte de utilização de papéis reciclados pós-consumo.