

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE XILANASE COMERCIAL
EM SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO
TOTALMENTE LIVRE DE CLORO (TCF) DE
POLPA KRAFT DE CONÍFERAS**

JOSÉ HILTON BERNARDINO DE ARAÚJO

Maringá, PR - Brasil
- 1997 -

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE XILANASE COMERCIAL
EM SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO
TOTALMENTE LIVRE DE CLORO (TCF) DE
POLPA KRAFT DE CONÍFERAS**

Por

JOSÉ HILTON BERNARDINO DE ARAÚJO
Engenheiro Químico, UFAL, 1994

Orientadora: Prof^a Dra. GISELLA MARIA ZANIN
Prof^a Titular do Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Maringá -UEM

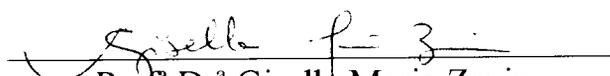
Dissertação de Mestrado
submetida à Fundação
Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos
requisitos necessários à
obtenção do Grau de **Mestre**
em Engenharia Química, área
de Desenvolvimento de
Processos

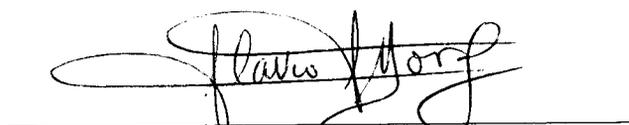
Maringá, PR - Brasil
- 1997 -

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por José Hilton Bernardino de Araújo, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 29 de abril de 1997.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^ª Dr^ª Gisella Maria Zanin
Orientadora


Prof. Flávio Faria de Moraes, Ph.D.
Membro


Prof^ª Dr^ª Aneli de Melo Barbosa
Membro

“Ainda que eu fale a língua dos homens
e dos anjos, se não tiver amor,
serei como o bronze que soa, ou como
o címbalo que retine.

Ainda que eu tenha o dom de profetizar
e conheça todos os mistérios e toda a ciência;
ainda que eu tenha tamanha fé a ponto
de transportar montanhas,
se não tiver amor nada serei.

Ainda que eu distribua todos os
meus bens entre os pobres
e ainda que entregue meu próprio
corpo para ser queimado,
se não tiver amor,
nada disso me aproveitará.”

Trecho da carta de São Paulo aos Coríntios
(13, 1-3)

Ao

meu pai, Antônio e à minha mãe, Josefa, que
foram o início de tudo

À

minha avó, Adelaide, pelo seu
carinho e incentivo

Aos

meus irmãos, irmãs, sobrinhos
e sobrinhas, pelo estímulo

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- À DEUS, pela vida
- À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, pela possibilidade do desenvolvimento dos estudos.
- À KLABIN FABRICADORA DE PAPEL E CELULOSE S.A., DIVISÃO PARANÁ, pela possibilidade do desenvolvimento dos experimentos em suas dependências.
- À COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES), pela bolsa de estudos.
- À Professora Dra. GISELLA MARIA ZANIN, pela orientação, ensinamentos, incentivo e confiança em mim depositados.
- Ao Engenheiro Químico RICARDO CORAIOLA, pelo apoio prestado.
- Ao Engenheiro Químico OSVALDO VIEIRA, por sua valiosa contribuição, orientação e apoio prestados durante a minha permanência na Klabin do Paraná.
- À Técnica em Papel e Celulose, SOLANGE MARILDA BORBA MARCONSIN FIALKOWISKI, pelos ensinamentos e apoio prestados durante a realização dos experimentos na Klabin do Paraná.
- Ao Engenheiro Químico GUARACY GUAIANAZES DE AZEVEDO, por sua valiosa contribuição e apoio prestados durante a minha permanência na Klabin do Paraná.
- Ao professor Dr. FLÁVIO FARIA DE MORAES, pelos ensinamentos e incentivo.
- À secretária da Assessoria de Controle e Qualidade da Klabin do Paraná, EDNA FÁTIMA GONÇALVES, pelo apoio e ajuda durante a minha permanência na empresa.
- À secretária do mestrado, MARILZA SADA KO KUABARA NERY, pelo apoio.
- Aos FUNCIONÁRIOS dos Laboratórios de Pesquisas Técnicas, de Testes Químicos e Testes Físicos da Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A., Divisão Paraná, em Telêmaco Borba, por toda a ajuda prestada durante todo o período experimental.
- Aos COLEGAS do mestrado pelos bons momentos.
- À todas as demais pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

UTILIZAÇÃO DE XILANASE COMERCIAL EM SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO TOTALMENTE LIVRE DE CLORO (TCF) DE POLPA KRAFT DE CONÍFERAS

AUTOR: JOSÉ HILTON BERNARDINO DE ARAÚJO

ORIENTADORA: PROF^a Dra. GISELLA MARIA ZANIN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 Sala 09; 87020-900, Maringá - PR, Brasil. Defendida em 29 de abril de 1997. 111p.
E-mail: gisellazanin@cybertelecom.com.br

RESUMO

Diversos testes foram realizados no Laboratório de Pesquisas Técnicas da Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A., Divisão Paraná, com o objetivo de verificar a atuação de xilanases comerciais em seqüências de branqueamento Totalmente Livre de Cloro de polpas kraft de coníferas não-branqueadas. O processo consistiu de um tratamento enzimático com Pulpzyme HC “X_p” (Novo Nordisk) ou Cartazyme NS-10 “X_c” (Sandoz/Clariant) combinado com uma deslignificação com oxigênio “O”, tratamento ácido “A”, quelação “Q” e uma extração oxidativa com peróxido “E_{OP}”.

A deslignificação das polpas kraft de coníferas no Laboratório, utilizando o tratamento com xilanase como uma etapa do branqueamento, antes ou após o estágio de deslignificação com oxigênio, apresentou vantagens em relação às seqüências sem o tratamento enzimático (redução do número Kappa, elevação da alvura e mínima degradação das fibras).

Observou-se que a polpa tratada com Cartazyme NS-10 apresentou melhores índices de alvura que a polpa tratada com Pulpzyme HC, para a maioria dos testes. Além de melhorar as características da polpa branqueada, o tratamento enzimático proporcionou uma redução de 20% na quantidade de reagentes utilizados na etapa de extração oxidativa com peróxido. Nesta etapa, as polpas branqueadas no Laboratório, utilizando enzima, apresentaram número Kappa: 5,1 (OX_pAE_{OP}), 5,2 (OX_cAE_{OP}), 5,5 (X_pOAE_{OP}) e 5,4 (X_cOAE_{OP}), enquanto a polpa branqueada sem a presença de enzima apresentou um número Kappa 5,6 (OAE_{OP}). Os valores de alvura obtidos foram: 69,0 %ISO (OX_pAE_{OP}), 68,8 %ISO (OX_cAE_{OP}), 67,8 %ISO (X_pOAE_{OP}), 68,4 %ISO (X_cOAE_{OP}) e 64,1 %ISO (OAE_{OP}). Para a viscosidade, os valores obtidos foram: 16,4 cp (OX_pAE_{OP}), 16,9 cp (OX_cAE_{OP}), 17,0 (X_pOAE_{OP}), 18,2 cp (X_cOAE_{OP}), e 17,4 cp para a polpa controle. As polpas branqueadas no Laboratório apresentaram uma alvura superior à da polpa branqueada na Fábrica pela seqüência CEH (63,6 %ISO).

APPLICATION OF COMMERCIAL XYLANASE ON TOTALLY CHLORINE FREE (TCF) BLEACHING SEQUENCES OF SOFTWOOD KRAFT PULP

AUTHOR: JOSÉ HILTON BERNARDINO DE ARAÚJO

ADVISOR: PROF^a Dra. GISELLA MARIA ZANIN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 Sala 09; 87020-900, Maringá - PR, Brasil. Defendida em 29 de abril de 1997. 111p.
E-mail: gisellazanin@cybertelecom.com.br

ABSTRACT

Several experiments have been performed at Technical Research Laboratory at Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A., Divisão Paraná, to verify the performance of commercial xylanases on Totally Chlorine Free bleaching sequences of unbleached softwood kraft pulps. Combinations of oxygen "O", Pulpzyme HC (Novo Nordisk) xylanase treatment "X_p", Cartazyme NS-10 (Sandoz/Clariant) xylanase treatment "X_c", acid treatment "A", quelation "Q", and oxidative peroxide extraction "E_{OP}" have been tested in a variety of sequences.

Softwood kraft pulps delignified at the Laboratory with xylanases in TCF bleaching sequences, before or after oxygen delignification, has shown advantages compared to the reference pulps (the Kappa number decreased, the brightness increased and there was minimal fiber degradation).

Softwood kraft pulps bleached with Cartazyme NS-10 xylanase showed more brightness than softwood kraft pulps bleached with Pulpzyme HC xylanase. In addition enzymatic bleaching provided 20% savings of chemicals in oxidative peroxide extraction stage, which produced the following Kappa numbers: 5.1 (OX_pAE_{OP}), 5.2 (OX_cAE_{OP}), 5.5 (X_pOAE_{OP}), and 5.4 (X_cOAE_{OP}), while kraft pulp bleached without the enzyme stage had Kappa number 5.6. The brightness values for these sequences were: 69.0 %ISO (OX_pAE_{OP}), 68.8 %ISO (OX_cAE_{OP}), 67.8 %ISO (X_pOAE_{OP}), 68.4 %ISO (X_cOAE_{OP}) and 64.1 %ISO (OAE_{OP}). Viscosity measurements gave: 16.4 cp (OX_pAE_{OP}), 16.9 cp (OX_cAE_{OP}), 17.0 (X_pOAE_{OP}), 18.2 cp (X_cOAE_{OP}), and 17.4 cp (sequence without the enzyme stage). Softwood kraft pulps bleached at Laboratory with xylanases had brightness increased when compared to kraft pulps bleached in Klabin-mill with CEH bleaching sequence (63.6 %ISO).

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvi
NOMENCLATURA	xviii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	56
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5 – CONCLUSÕES	98
6 – SUGESTÕES.....	100
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
8 – ANEXOS.....	107

ÍNDICE

	Página
1 – INTRODUÇÃO	01
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS.....	03
2.1.1 - Classificação das fibras	03
2.1.2 - Composição química dos materiais lignocelulósicos	04
2.1.2.1 – Introdução.....	04
2.1.2.2 - Celulose - Definição e Estrutura	04
2.1.2.3 – Hemiceluloses.....	06
a) Xilanas.....	08
b) Mananas	09
c) Galactanas	10
2.1.2.4 – Lignina	11
2.1.2.5 - Constituintes menores	15
a) Extrativos	16
b) Não-extrativos	16
2.2 - OPERAÇÕES DE PREPARAÇÃO DA MADEIRA ANTES DA POLPAÇÃO	17
2.3 - POLPAÇÃO QUÍMICA.....	17
2.3.1 - Classificação dos processos de polpação.....	17
2.3.2 - Polpação química alcalina	18
2.3.3 - Processo kraft ou sulfato	19
2.3.3.1 - Produção de pasta sulfato.....	20

2.3.3.2 – Recuperação	22
2.3.4 - Polpação química com sulfito.....	25
2.4 - POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO E SEMIQUÍMICA.....	26
2.4.1 - Pastas de alto rendimento	26
2.4.2 - Pasta mecânica	26
2.4.2.1 - Pasta mecânica de pedra	26
2.4.2.2 - Pasta quimimecânica de pedra	26
2.4.3 - Pasta termomecânica	26
2.4.4 - Pasta quimitermomecânica.....	27
2.4.5 - Pastas semiquímicas.....	27
2.5 - BRANQUEAMENTO DE PASTAS CELULÓSICAS.....	28
2.5.1 - Branqueamento de pastas de alto rendimento.....	28
2.5.2 - Branqueamento de pastas químicas	29
2.5.2.1 – Cloração.....	31
2.5.2.2 - Extração alcalina	31
2.5.2.3 - Branqueamento com hipoclorito.....	31
2.5.2.4 - Branqueamento com dióxido de cloro.....	32
2.5.2.5 - Deslignificação com oxigênio	32
a) Química das soluções de oxigênio	33
b) Seletividade e proteção da celulose	33
2.5.2.6 - Outros agentes oxidantes.....	33
2.5.2.7 - Tratamento ácido	34
2.5.2.8 - Branqueamento em multiestágios.....	34
2.6 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	34

2.6.1 - Materiais lignocelulósicos não-processados.....	35
2.6.2 - Pastas celulósicas não-branqueadas.....	35
2.6.2.1 - Número de permanganato.....	36
2.6.2.2 - Número Kappa.....	36
2.6.3 - Pastas celulósicas branqueadas.....	37
2.6.3.1 – Viscosidade	37
a) Viscosidade relativa (η_r).....	37
b) Viscosidade específica (η_{sp}).....	38
c) Viscosidade reduzida (η).....	38
d) Viscosidade intrínseca [η_i]	38
2.7 - UTILIZAÇÃO DA BIOTECNOLOGIA NO BRANQUEAMENTO DAS PASTAS CELULÓSICAS.....	39
2.7.1 - Branqueamento da polpa por via enzimática.....	40
2.7.1.1 - Branqueamento com enzimas ligninolíticas	40
2.7.1.2 - Branqueamento com enzimas hemicelulolíticas	42
a) O sistema degradador da xilana.....	42
b) Mecanismo de ação da xilanase.....	42
c) Branqueamento com xilanase	45
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1 – MATERIAIS.....	57
3.1.1 - Amostras de polpa.....	57
3.1.2 – Enzimas	57
3.2 – MÉTODOS	58
3.2.1 - Caracterização física e química das polpas kraft	58
3.2.1.1 - Número Kappa.....	58
3.2.1.2 – Alvura	58

3.2.1.3 – Viscosidade	58
3.2.2 - Condições de branqueamento utilizadas	59
3.2.2.1 - Ensaio com a enzima Pulpzyme HC	60
3.2.2.2 - Ensaio com as enzimas Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10	69
3.2.2.3 - Tratamento enzimático antes da sequência de branqueamento	73
3.2.2.4 - Branqueamento com redução de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido.....	75
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 - ENSAIOS COM A ENZIMA PULPZYME HC	79
4.1.1 – Resultados	79
4.1.2 – Discussão.....	81
4.2 - ENSAIOS COM AS ENZIMAS PULPZYME HC E CARTAZYME NS-10	83
4.2.1 – Resultados	83
4.2.2 – Discussão.....	85
4.3 - TRATAMENTO ENZIMÁTICO ANTES DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO	92
4.3.1 – Resultados	92
4.3.2 – Discussão.....	93
4.4 - BRANQUEAMENTO COM REDUÇÃO DE REAGENTES NA ETAPA DE EXTRAÇÃO OXIDATIVA COM PERÓXIDO	94
4.4.1 – Resultados	94
4.4.2 – Discussão.....	96
5 – CONCLUSÕES.....	98
6 – SUGESTÕES.....	100
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
8 – ANEXOS.....	107

8.1 - ANEXO I - IKPC	
INDÚSTRIAS KLABIN DE PAPEL E CELULOSE	107
8.1.1 - Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A. - Divisão Paraná	107
8.1.2 - Setor Industrial da Klabin do Paraná	108
8.1.3 - A Klabin do Paraná e o Projeto de Otimização da Produção (POP)	108

ÍNDICE DE TABELAS

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Classificação das fibras e exemplos típicos.....	03
2.2 - Composição química das madeiras	04
2.3 - Teores de lignina para algumas espécies	14
2.4 - Classificação dos processos de polpação com base no rendimento em polpa.....	18
2.5 - Classificação dos processos de polpação de acordo com o pH.....	18
2.6 - Estágios de branqueamento.....	30
2.7 - Associações técnicas na área de celulose e papel	35
2.8 - Aplicação de xilanases no branqueamento de polpas kraft.....	56

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Condições de branqueamento do tratamento com Pulpzyme HC.....	70
3.2 - Condições de branqueamento utilizadas na segunda etapa do experimento.....	71
3.3 - Condições de branqueamento da terceira fase do experimento	75
3.4 - Condições de branqueamento da quarta fase do experimento com redução de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido.....	77

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Resultados dos testes de deslignificação com oxigênio.....	80
4.2 - Características médias das polpas não-branqueadas e deslignificadas.....	81
4.3 - Características das polpas branqueadas	81
4.4 - Valores médios para cada seqüência de branqueamento	81
4.5 - Comparação das características da polpa branqueada com a deslignificada.....	83
4.6 - Testes de deslignificação com oxigênio.....	84

4.7 - Características médias das polpas deslignificadas com oxigênio.....	85
4.8 - Variação do pH para as polpas deslignificadas com oxigênio.....	85
4.9 - Resultados do tratamento enzimático na polpa kraft.....	85
4.10 - Resultados das seqüências de branqueamento com as enzimas Pulpzyme HC (X_P) e Cartazyme NS-10 (X_C)	86
4.11 - Valores médios para cada seqüência de branqueamento com as enzimas Pulpzyme HC (X_P) e Cartazyme NS-10 (X_C)	86
4.12 - Influência da temperatura na deslignificação com oxigênio.....	88
4.13 - Influência do tratamento enzimático com Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10 em relação à polpa deslignificada com oxigênio	90
4.14 - Comparação das características da polpa branqueada em relação à polpa deslignificada com oxigênio.....	90
4.15 - Comparação de algumas propriedades de polpas kraft branqueadas no Laboratório e na Fábrica.....	91
4.16 - Variação percentual das características da polpa branqueada no Laboratório e na Fábrica.....	92
4.17 - Comparação de algumas propriedades de polpas kraft branqueadas em Laboratório e na Fábrica	93
4.18 - Variação percentual das características da polpa branqueada com a presença de enzima em relação à polpa controle.....	94
4.19 - Variação percentual da alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica	95
4.20 - Características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica.....	96
4.21 - Variação percentual das características da polpa branqueada com a presença de enzima em relação à polpa controle.....	96
4.22 - Variação percentual da alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica	97

ÍNDICE DE FIGURAS

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fórmula da D-glucose	05
2.2 - Formação da molécula de celulose	06
2.3 - Açúcares que compõem as hemiceluloses.....	07
2.4 - Segmento da 0-acetil-4-0-metilglucouranoxilana de folhosas.....	08
2.5 - Segmento da arabino-4-0-metilglucouranoxilana de coníferas	09
2.6 - Segmento da estrutura da 0-acetilgalactoglucomanana.....	10
2.7 - Segmento da estrutura das galactanas da <i>Larix</i> sp.....	10
2.8 - Segmento da estrutura das galactanas de <i>Fagus</i> sp.....	11
2.9 - Precursores primários da lignina	12
2.10 - Produtos de oxidação da lignina com nitrobenzeno	13
2.11 - Modelo para lignina de coníferas, obtido por Glasser	14
2.12 - Modelo para lignina de folhosas, obtido por Nimz	15
2.13 - Fluxograma do processo de produção de pasta kraft de coníferas.....	21
2.14 - Fluxograma do processo de recuperação kraft para coníferas	22
2.15 - Possível estrutura do complexo lignina-carbohidrato em polpa kraft não-branqueada	44
2.16 - Possíveis rotas de deslignificação de polpa kraft de coníferas por hemicelulases.....	44
2.17 - Mecanismo proposto de branqueamento auxiliado por enzimas	45

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Reator utilizado no processo de branqueamento (vista frontal).....	63
3.2 - Reator utilizado nos testes de branqueamento (vista geral).....	64
3.3 - Fluxograma do tratamento da polpa kraft	65

3.4 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft.....	67
3.5 - Fluxograma do branqueamento utilizando Pulpzyme HC.....	69
3.6 - Fluxograma do branqueamento utilizando Pulpzyme HC na segunda fase do experimento.....	72
3.7 - Fluxograma do branqueamento utilizando Cartazyme NS-10	73
3.8 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft.....	74
3.9 - Fluxograma do tratamento enzimático antes da seqüência de branqueamento	75
3.10 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft.....	78
3.11 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft com tratamento enzimático antes da deslignificação com oxigênio	79

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Influência da temperatura nas características das polpas kraft de coníferas deslignificadas com oxigênio.....	89
4.2 - Variação do pH das polpas deslignificadas com oxigênio	89
4.3 - Comparação das características das polpas branqueadas na Fábrica e no Laboratório	92
4.4 - Comparação das características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica para a terceira fase do experimento	94
4.5 - Comparação das características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica para a quarta fase do experimento	97

6 - SUGESTÕES

6.1 - Adição de enzima no processo de branqueamento de polpa kraft de coníferas	101
---	-----

NOMENCLATURA

A - tratamento ácido

AOX - halogênios orgânicos adsorvíveis

C - cloração

C_D - cloração com dióxido de cloro

CED - cupraetilenodiamina

D - dioxidação

D_O - dioxidação oxidativa

DTPA - ácido dietileno triamino pentacético

E - extração alcalina

ECF - elementary chlorine free

EDTA - ácido etileno diamino tetracético

E_H - extração alcalina com hipoclorito

E_O - extração alcalina com oxigênio

E_{OP} - extração oxidativa com peróxido

E_P - extração alcalina com peróxido

EXU - unidade de xilanase

H - hipocloração

IKPC - Indústrias Klabin de Papel e Celulose S.A.

IU - unidade internacional

O - deslignificação com oxigênio

P - peroxidação

P_O - peroxidação oxidativa

Q - quelação

SCAN - Scandinavian Pulp, Paper and Board

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TCF - totally chlorine free

TOCl - organoclorados totais

U - unidade de xilanase

X - tratamento enzimático

X_C - tratamento enzimático com Cartazyme NS-10

X_P - tratamento enzimático com Pulpzyme HC

Y - viscosidade intrínseca medida em cm³/g

Z - viscosidade medida em centipoise

Z - ozonização

h - viscosidade reduzida

h₁ - viscosidade da solução

h_i - viscosidade intrínseca

h₀ - viscosidade do solvente

h_r - viscosidade relativa

h_{sp} - viscosidade específica

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente as organizações ambientais internacionais têm se preocupado com os resíduos gerados pelas indústrias de papel e celulose, por isso, muitos estudos estão sendo realizados para tentar minimizar os problemas causados pelos efluentes originados dos processos de branqueamento, principalmente os derivados do cloro. A tendência é reduzir o uso de cloro elementar pela substituição por dióxido de cloro (ECF), prevenindo assim a formação de dioxinas e minimizando a produção de outros compostos organoclorados. Além disso, alguns novos processos, como o TCF (branqueamento totalmente livre de cloro), estão sendo desenvolvidos para eliminar o uso de produtos químicos à base de cloro, utilizando substâncias como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Esses processos alternativos são mais caros e podem prejudicar algumas propriedades da polpa se usados em grande escala. Esta elevação dos custos, relativo ao branqueamento, pode ser compensada, parcialmente, pela utilização de fungos e enzimas, que são aplicados em dosagens muito baixas.

Os primeiros estudos de utilização de fungos no branqueamento de polpa de papel empregaram, principalmente fungos basidiomicetos, entre estes: *Phanerochaete*, *Coriolus* e *Pleurotus*; que atuam na degradação ou despolimerização da lignina (KIRK & YANG, 1979; PAICE et al., 1989; REID et al., 1990; ONYSKO, 1993).

A aplicação dos fungos nos processos de branqueamento, é economicamente inviável, principalmente devido à lentidão do processo, acrescido da dificuldade em se controlar o grau de degradação da celulose, e/ou ampliação de escala do processo. A fim de superar-se essas dificuldades, a aplicação de enzimas ligninolíticas (ligninases, lacases) e hemicelulolíticas (xilanases) tem sido estudada na literatura (BAJPAI & BAJPAI, 1992). No Canadá, Suécia e Estados Unidos algumas indústrias de papel e celulose já utilizam a xilanase em processos produtivos (JURASEK & PAICE, 1992; TURNER et al., 1992; TOLAN & SPENCE, 1995).

A xilanase remove seletivamente a xilana da superfície e dos poros da fibra. Isto facilita o branqueamento subsequente, reduzindo o nível de substâncias químicas requeridas para atingir o mesmo grau de deslignificação ou alvura. Como a xilanase não branqueia a polpa diretamente, ela é utilizada como um elevador do efeito de branqueamento (JURASEK et al., 1994).

Essa elevação do efeito de branqueamento pode proporcionar uma economia das substâncias químicas utilizadas no tratamento e na extração da ordem de 10-30%, além de poder aumentar também a alvura final. A elevação do efeito de branqueamento pode ser usada em todos os principais tipos de processos de branqueamento, envolvendo agentes branqueadores tais como cloro, dióxido de cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio. A elevação do efeito de branqueamento depende principalmente do tipo de polpa envolvida do que da seqüência de branqueamento subsequente (NOVO NORDISK, 1994; CLARIANT, 1996).

A Klabin do Paraná, onde este trabalho foi desenvolvido, é a maior unidade integrada de celulose e papel da América Latina, produzindo 570.000 toneladas anuais de papel, como pode ser observado pelo apresentado no Anexo I.

O atual processo de branqueamento utilizado na Klabin do Paraná consiste de uma seqüência de branqueamento CEH com cloro elementar (Cloração), uma Extração Alcalina com NaOH, e uma Hipocloração com hipoclorito de sódio. Com esta seqüência, atinge-se um índice de alvura em torno de 60 % ISO.

O novo processo de branqueamento, a ser adotado a partir de julho de 1997, será isento de cloro (Totally Chlorine Free - TCF). Este novo processo consistirá de uma Deslignificação da polpa kraft com a utilização de Oxigênio (O), seguido de um pré-tratamento da polpa com agente Quelante (Q) ou com Ácido (A), uma Extração Oxidativa com Peróxido de Hidrogênio (E_{OP}), uma Ozonização (Z), e por último, um estágio de Peroxidação Pressurizada (P). Com este processo pretende-se atingir um índice de alvura em torno de 90 % ISO.

No processo de branqueamento a ser adotado pela Klabin não há, nessa fase, a previsão de utilização de enzimas.

Nesse sentido, com a finalidade de dar início aos estudos de emprego de enzimas no processo, objetivou-se neste trabalho aplicar xilanases comerciais em seqüências de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF) de polpas kraft de coníferas. Foram aplicadas as enzimas comerciais da Novo Nordisk (PULPZYME HC) e da Clariant (CARTAZYME NS-10), nas seguintes seqüências de tratamento:

- (i) $OXQE_{OP}$ - deslignificação com oxigênio (O), tratamento enzimático (X), quelação (Q), extração oxidativa com peróxido (E_{OP}).
- (ii) $OXAE_{OP}$ - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático, tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido.
- (iii) $XOAE_{OP}$ - tratamento enzimático, deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido.
- (iv) $OXAE_{OP}$ - com redução de 20% da quantidade de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido (quarta fase do trabalho).
- (v) $XOAE_{OP}$ - com redução de 20% da quantidade de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido (quarta fase do trabalho).

As propriedades da polpa tratada enzimaticamente (número Kappa, alvura ISO, e viscosidade) foram comparadas com aquelas da polpa não tratada com enzima.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - MATÉRIAS - PRIMAS FIBROSAS

2.1.1 - Classificação das fibras

A maioria das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertencem ao reino vegetal (Tabela 2.1). Atualmente, as de maior importância econômica são as fibras de madeira, de árvores do grupo das dicotiledôneas arbóreas (Angiospermae) e das coníferas (Gymnospermae). Essas madeiras são, também, conhecidas por folhosas - porosas, duras ou “hardwood”, e resinosas - não porosas, moles ou “softwood”, (KOGA, 1988).

Embora a maior parte das fibras seja proveniente do tronco das árvores (parte lenhosa), elas também podem vir das folhas, como o caso do sisal, e dos frutos, como o algodão. Para fins especiais são ainda utilizadas, isoladamente ou em conjunto com as de origem vegetal, fibras de origem mineral, animal e sintética (Tabela 2.1), (KOGA, 1988).

TABELA 2.1 - Classificação das fibras e exemplos típicos (KOGA, 1988)

FIBRA		QUANTO À ORIGEM	EXEMPLOS TÍPICOS
Vegetal	Fibras do fruto	-	Algodão (semente) e coco (endocarpo)
	Fibras do caule	Fibras de madeira (do lenho ou xilema) coníferas (Gymnospermae) folhosas (Angiospermae)	<i>Pinus</i> e araucária Eucalipto, bétula e acácia
		Fibras liberianas ou floemáticas	Linho, crotalária, juta e rami
		Feixes vasculares de monocotiledônias	Palha de cereais, bambu e bagaço de cana
	Fibras da folha	-	Sisal, “fórmio” e cânhamo de manila
Animal		-	Lã e seda
Mineral		-	Asbesto e fibra de vidro
Artificial		-	Celulose regenerada, poliamida e poliéster

2.1.2 - Composição química dos materiais lignocelulósicos

2.1.2.1 - Introdução

Os materiais lignocelulósicos são formados, basicamente, por **celulose, hemiceluloses, lignina e constituintes menores**.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a glucose.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta (D'ALMEIDA, 1988a).

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose.

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos (D'ALMEIDA, 1988a).

Dentre os materiais lignocelulósicos, as madeiras são a fonte de matéria-prima mais utilizada para a fabricação de pasta celulósica. Na Tabela 2.2 mostra-se a composição química aproximada das madeiras.

TABELA 2.2 - Composição química das madeiras (KOGA, 1988)

COMPONENTE	PRESENÇA (%)
Celulose	~ 50
Hemiceluloses	~ 20
Lignina	15 a 35
Constituintes menores	até ~ 10

2.1.2.2 - Celulose - Definição e Estrutura

A molécula de celulose pertence à função química dos carboidratos ou, mais corretamente, a dos glicídeos.

A característica química dos compostos pertencentes à classe dos glicídeos é o de conter um grupo alcoólico ligado a um átomo de carbono vizinho a um grupo carbonila aldeídico ou cetônico.

Pode-se classificar os glicídeos em:

- monossacarídeos (aldoses e cetoses);
- glicosídeos;
- polissacarídeos (oligossacarídeos, e polissacarídeos propriamente ditos).

Os **monossacarídeos**, também chamados de monoses ou açúcares simples, são os glicídeos que não podem ser hidrolisados. Dividem-se em aldoses (poli-hidroxi-aldeídos) e cetoses (poli-hidroxi-cetonas). Os **glicosídeos**, também chamados glicósidos, são compostos que podem ser hidrolisados e, pela hidrólise total, produzem monossacarídeos e substâncias pertencentes a outras classes de compostos químicos (D'ALMEIDA, 1988a).

Os **polissacarídeos** são glicídeos que podem ser hidrolisados e, pela hidrólise total, produzem exclusivamente monossacarídeos. Dividem-se em oligossacarídeos, aqueles que na hidrólise de uma molécula produzem poucas moléculas (duas, três ou quatro) de monossacarídeos, e em polissacarídeos propriamente ditos, aqueles que na hidrólise de uma molécula produzem muitas moléculas (centenas a milhares) de monossacarídeos (D'ALMEIDA, 1988a).

A **celulose** é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (D'ALMEIDA, 1988a). A Figura 2.1 mostra a fórmula da D-glucose.

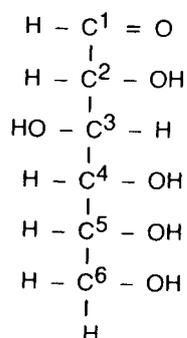


FIGURA 2.1 - Fórmula da D-glucose

Na formação da molécula de celulose, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D-glucoses, com hidroxilas do carbono 4 de outras β -D-glucoses, dando origem a um polímero linear formado exclusivamente por unidades de β -D-glucose (Figura 2.2), podendo conter mais de 3.000 moléculas desse monossacarídeo. Esta molécula é insolúvel em água.

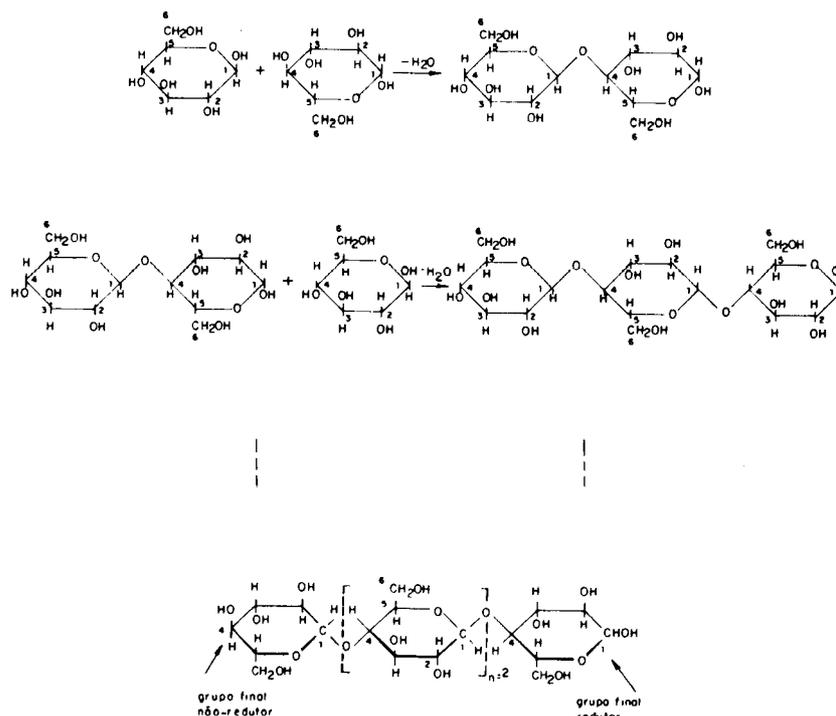


FIGURA 2.2 - Formação da molécula de celulose (KOGA, 1988)

Na molécula de celulose, cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6 respectivamente. Nesta molécula, os dois grupos terminais diferem entre si; um é **redutor**, devido ao grupo hemiacetal e outro é **não-redutor**.

As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (D'ALMEIDA, 1988a).

2.1.2.3 - Hemiceluloses

O termo hemiceluloses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a **celulose**, como substância química, contém exclusivamente a β -D-glucose como unidade fundamental, as **hemiceluloses** são polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucurônico, ácido β -D-galacturônico e ácido α -D-4-O-

metilglucurônico (D'ALMEIDA, 1988a). As fórmulas desses açúcares são mostradas na Figura 2.3.

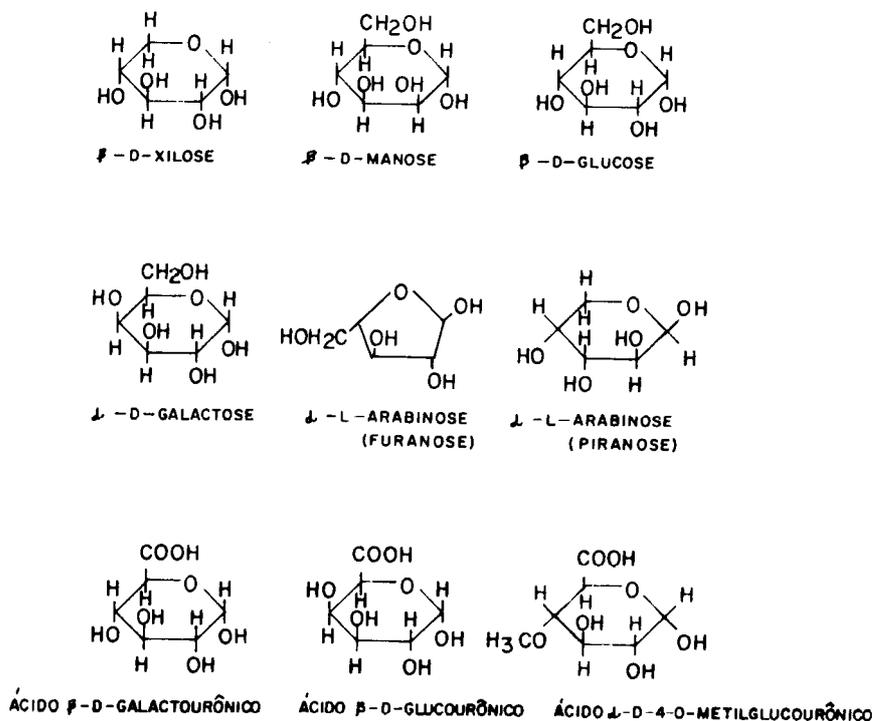


FIGURA 2.3 - Açúcares que compõem as hemiceluloses (FENGEL & WEGENER, 1989)

Algumas das unidades de açúcar possuem apenas cinco átomos de carbono, sendo, portanto, denominadas **pentoses** (xilose e arabinose); outras, porém, possuem seis átomos de carbono, sendo então denominadas **hexoses** (glucose, manose e galactose). Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados **pentosanas** e os formados por hexoses, **hexosanas**. Pentosanas e hexosanas são, portanto, anidridos poliméricos de pentoses e hexoses, com as fórmulas gerais $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, respectivamente, onde n é o grau de polimerização. Deste modo, uma pentosana que quando hidrolisada leva apenas à unidades de xilose é denominada **xilana** e uma que leva à unidades de arabinose, **arabinana**. Da mesma maneira, uma hexosana que quando hidrolisada leva apenas à unidades de manose é denominada **manana**, uma que leva à unidades de galactose, **galactana** e assim por diante. Já um polissacarídeo que quando hidrolisado leva tanto à unidades de arabinose como de galactose, estando esta última em maior quantidade, é denominado **arabinogalactana**; outro que leva à arabinose, ao ácido glucurônico e principalmente à xilose é denominado arabinoglucuranoxilana e assim por diante (D'ALMEIDA, 1988a).

As **hemiceluloses** são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Assim, as hemiceluloses isoladas das madeiras são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucuranoxilanas,

arabinoglucuranoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas (D'ALMEIDA, 1988a).

As coníferas e as folhosas diferem não apenas nas percentagens de hemiceluloses totais, mas também nas percentagens de hemiceluloses individuais e na composição das mesmas. Com relação às unidades não-glucósicas presentes nas madeiras, observa-se que as coníferas possuem uma maior proporção de manose e mais galactose do que as folhosas, e as folhosas possuem uma maior proporção de xilose e mais grupos acetila do que as coníferas (FENGEL & WEGENER, 1989).

a) Xilanas

As xilanas são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de xilose conectadas entre si através de ligações β -(1-4) glicosídicas.

No caso das folhosas, a cadeia de xilanas apresenta em intervalos irregulares grupos de ácido 4-0-metilglucurônico conectados a unidades de xilose, através de ligação α -(1-2) glicosídica. Muitos dos grupos hidroxilas dos carbonos C₂ e C₃ das unidades de xilose são substituídos por grupos 0-acetila (D'ALMEIDA, 1988a).

A Figura 2.4 mostra um segmento da 0-acetil-4-0-metilglucuranoxilana de folhosas.

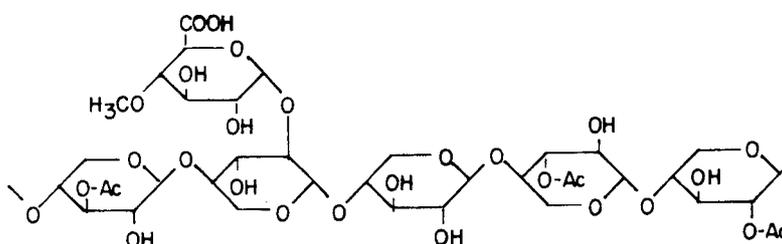


FIGURA 2.4 - Segmento da 0-acetil-4-0-metilglucuranoxilana de folhosas (FENGEL & WEGENER, 1989)

A maioria das xilanas isoladas de folhosas possui uma proporção média de dez unidades de xilose para uma de ácido glucurônico, isto é, em média, cada dez unidades de xilose está ligada a um grupo glucurônico. A proporção entre xilose e grupo acetila está, em média, entre 1,0:0,5 e 1,0:0,6.

O grau médio de polimerização do esqueleto de xilanas situa-se, para as folhosas, entre 100 e 200, dependendo da espécie de madeira e do modo de isolamento.

As xilanas de coníferas diferem daquelas das folhosas pela ausência de grupos acetila e pela presença de unidades de arabinofuranose conectadas ao esqueleto de

xilanas pela ligação glicosídica α -(1-3). Assim, as xilanas de coníferas são arabino-4-0-metilglucuranoxilanas (D'ALMEIDA, 1988a). A Figura 2.5 mostra um segmento desta molécula.

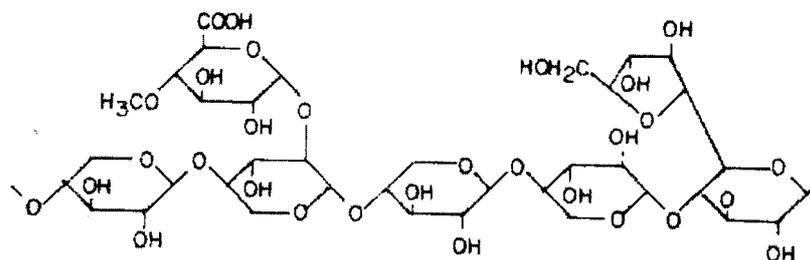


FIGURA 2.5 - Segmento da arabino-4-0-metilglucuranoxilana de coníferas (FENGEL & WEGENER, 1989)

As xilanas de coníferas têm uma porção maior de ácido 4-0-metilglucurônico do que as xilanas de folhosas. Em média, as xilanas de coníferas possuem uma proporção de cinco a seis unidades de xilose para uma de ácido glucurônico e de seis a dez unidades de xilose para uma de arabinose. Estas moléculas parecem ser mais curtas do que aquelas das folhosas. O grau médio de polimerização do esqueleto destas situa-se, entre 70 e 130 (D'ALMEIDA, 1988a).

b) Mananas

As mananas são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de manose e glucose conectadas entre si pelos carbonos 1 e 4, através de ligações β . As mananas de madeiras também são chamadas, de glucomananas (D'ALMEIDA, 1988a).

No caso de folhosas, as glucomananas formam cadeias muito ramificadas. Na maioria das madeiras estudadas, a proporção entre as unidades de manose e glucose é entre 1,5-2,0:1,0. Seu grau médio de polimerização, é entre 60 e 70 (D'ALMEIDA, 1988a).

No caso de coníferas, estão ligados ao esqueleto de glucomanana grupos acetila e galactose. A Figura 2.6 mostra um segmento da 0-acetilgalactoglucomanana. Nestas, a proporção entre as unidades de manose e glucose situa-se em torno de 3:1 e a proporção de unidades de galactose, conectadas por ligações α -(1-6) no esqueleto de glucomanana, difere entre as mananas isoladas por extração aquosa e as isoladas por extração alcalina (D'ALMEIDA, 1988a).

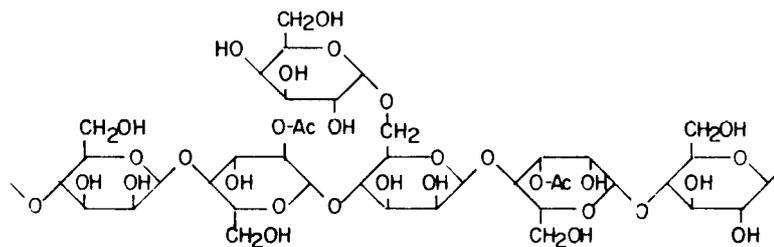


FIGURA 2.6 - Segmento da estrutura da O-acetilgalactoglucomanana (FENGEL & WEGENER, 1989)

c) Galactanas

As galactanas são polímeros bastante ramificados e solúveis em água. As galactanas possuem um esqueleto linear de unidades de galactose conectadas entre si, através de ligações β -(1-3) e de cadeias laterais de unidades de galactose, unidades de galactose e arabinose, somente unidades de arabinose e somente unidades de ácidos glucurônicos conectados através de ligações β -(1-6). A arabinose apresenta-se tanto, na forma piranosídica como furanosídica. As galactanas de folhosas se caracterizam também pelo aparecimento de unidades de raminose (D'ALMEIDA, 1988a).

As figuras 2.7 e 2.8 mostram, respectivamente, um segmento da estrutura das galactanas de *Larix* sp (coníferas) e de *Fagus* sp (folhosas).

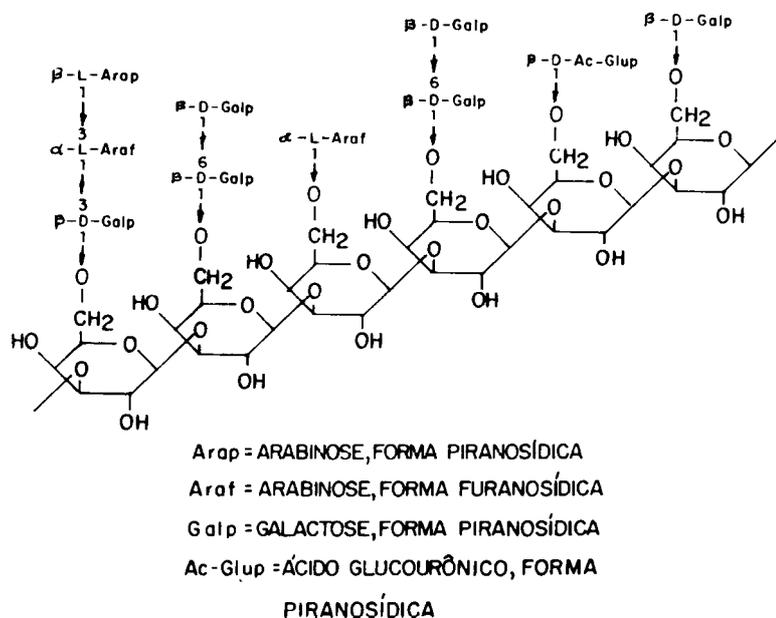


FIGURA 2.7 - Segmento da estrutura das galactanas da *Larix* sp (FENGEL & WEGENER, 1989)

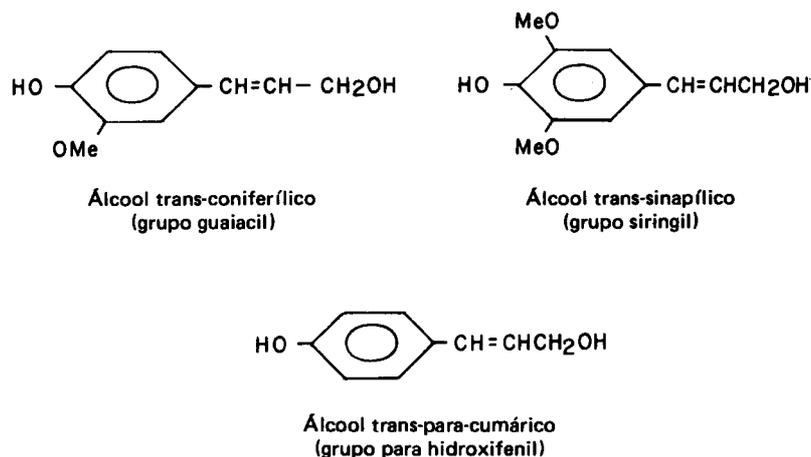


FIGURA 2.9 - Precursores primários da lignina (D'ALMEIDA, 1988a)

As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster. Estes ácidos, muito provavelmente, não são gerados dos três precursores primários no decorrer da polimerização dehidrogenativa (D'ALMEIDA, 1988a).

A lignina é encontrada em muitas plantas do reino vegetal; porém, sua constituição não é a mesma em todas elas. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de materiais correlatos.

A lignina pode ser classificada em (D'ALMEIDA, 1988a):

- **lignina das gymnospermas ou coníferas:** seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são, principalmente, vanilina e para-hidroxibenzaldeído (Figura 2.10);
- **lignina das angiospermas ou folhosas:** seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são aldeído siríngico e vanilina (Figura 2.10);
- **lignina das gramíneas:** seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são aldeído siríngico, vanilina e para-hidroxibenzaldeído (Figura 2.10).

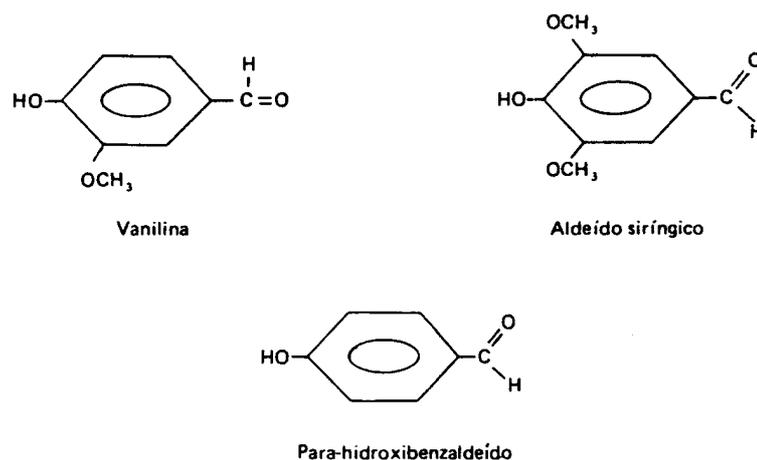


FIGURA 2.10 - Produtos de oxidação da lignina com nitrobenzeno (D'ALMEIDA, 1988a)

Essa classificação é de certa forma falha por não considerar as ligninas das angiospermas herbáceas, assim como as *Pteridophyta*. Uma classificação melhor é a que divide as ligninas em duas classes principais: as **ligninas guaiacil** e as **ligninas guaiacil-siringil**. A primeira classe inclui as ligninas presentes na maioria das coníferas e a segunda classe, todas as ligninas de angiospermas (arbóreas e herbáceas), incluindo as gramíneas. Nas ligninas **guaiacil**, a reação de Mäule (onde a lignina é tratada sucessivamente com soluções de permanganato, de ácido clorídrico e de amônia. Se a lignina ficar com uma cor rosa-avermelhada intensa, o resultado é considerado positivo; caso contrário, é considerado negativo) é negativa e a oxidação com nitrobenzeno leva a uma pequena quantidade de aldeído siríngico, enquanto nas ligninas **guaiacil-siringil**, a reação de Mäule é positiva e a oxidação com nitrobenzeno leva a quantidades significativas de aldeído siríngico (D'ALMEIDA, 1988a).

A macromolécula de lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso da celulose e das hemiceluloses (D'ALMEIDA, 1988a).

FENGEL & WEGENER (1989) afirmam que o primeiro modelo de lignina foi desenhado por Freudenberg para lignina de coníferas. Este modelo foi baseado no conceito de polimerização dehidrogenativa e satisfazia todos os dados analíticos disponíveis na época. Segundo estes autores, Adler em 1977 concebeu um modelo para coníferas, apoiando-se nos resultados de experiências de degradações oxidativas e foi seguido depois por Sakakibara em 1980. Todos esses modelos apresentavam falhas, além de representar apenas uma fração de unidades de uma macromolécula que possuía, em seu estado nativo, muito mais unidades.

Para FENGEL & WEGENER (1989), o maior modelo estrutural para ligninas de coníferas foi desenvolvido através de simulação em computador por Glasser & Glasser em 1974. Baseava-se principalmente na simulação de reações de copulação de radicais dos álcoois p-hidroxicinamil. Em 1981, este modelo foi aumentado e melhorado pelo seu

próprio idealizador (Figura 2.11). Os autores mostram que estudos sobre a lignina de folhosas foram realizados por Larsson & Miksche em 1971, baseando-se em experimentos de oxidação e por Nimz em 1971, baseando-se em tiocetolizes. A Figura 2.12 mostra o modelo obtido por este último. Na Tabela 2.3 apresenta-se os teores de lignina observados em algumas espécies.

TABELA 2.3 - Teores de lignina para algumas espécies (D'ALMEIDA, 1988a)

ESPÉCIE	(%)
Coníferas	24 - 34
Samambaias	15 - 30
Folhosas de zona temperada	16 - 24
Folhosas de zona tropical	25 - 33
Gramíneas	17 - 23

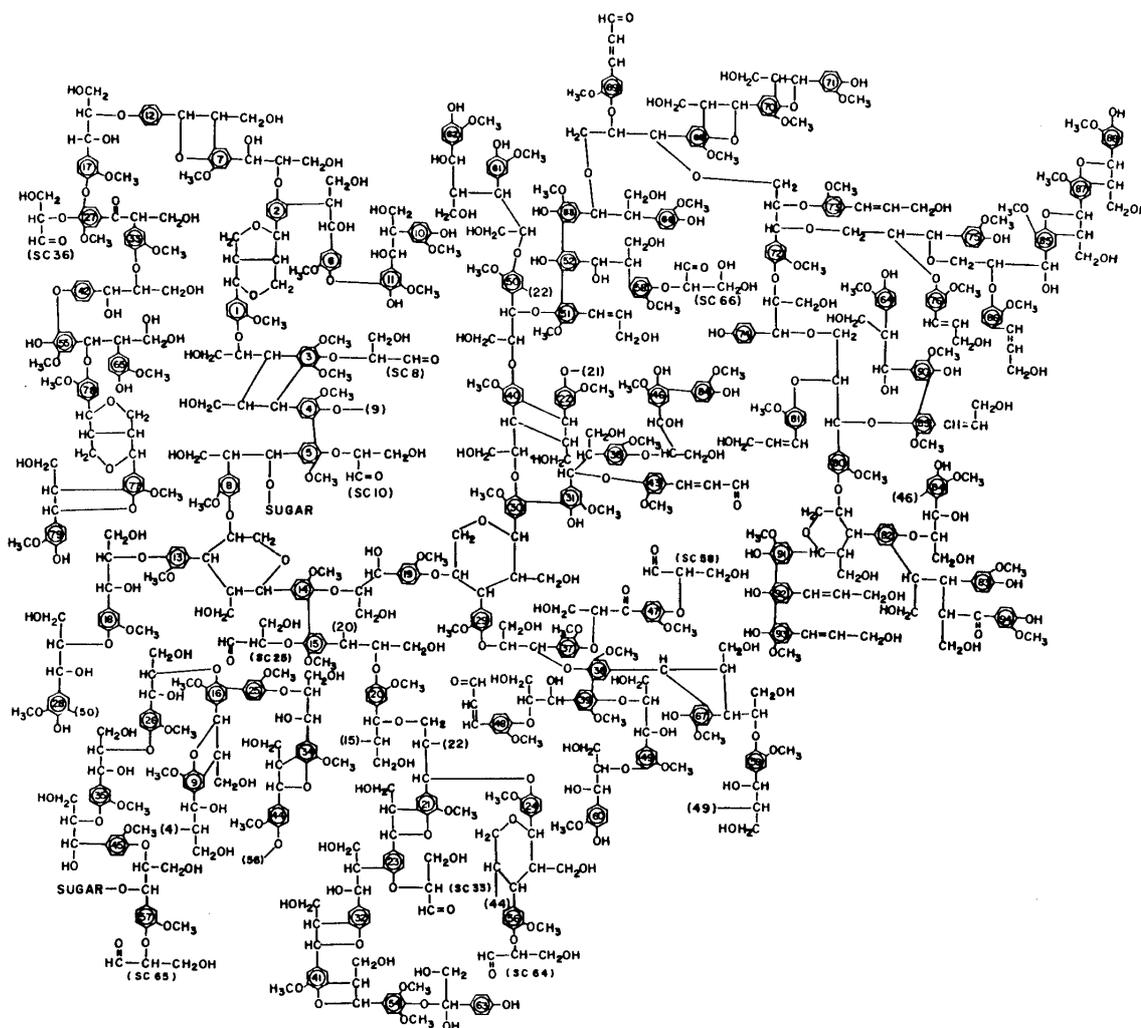


FIGURA 2.11 - Modelo para lignina de coníferas, obtido por Glasser (FENGEL & WEGENER, 1989)

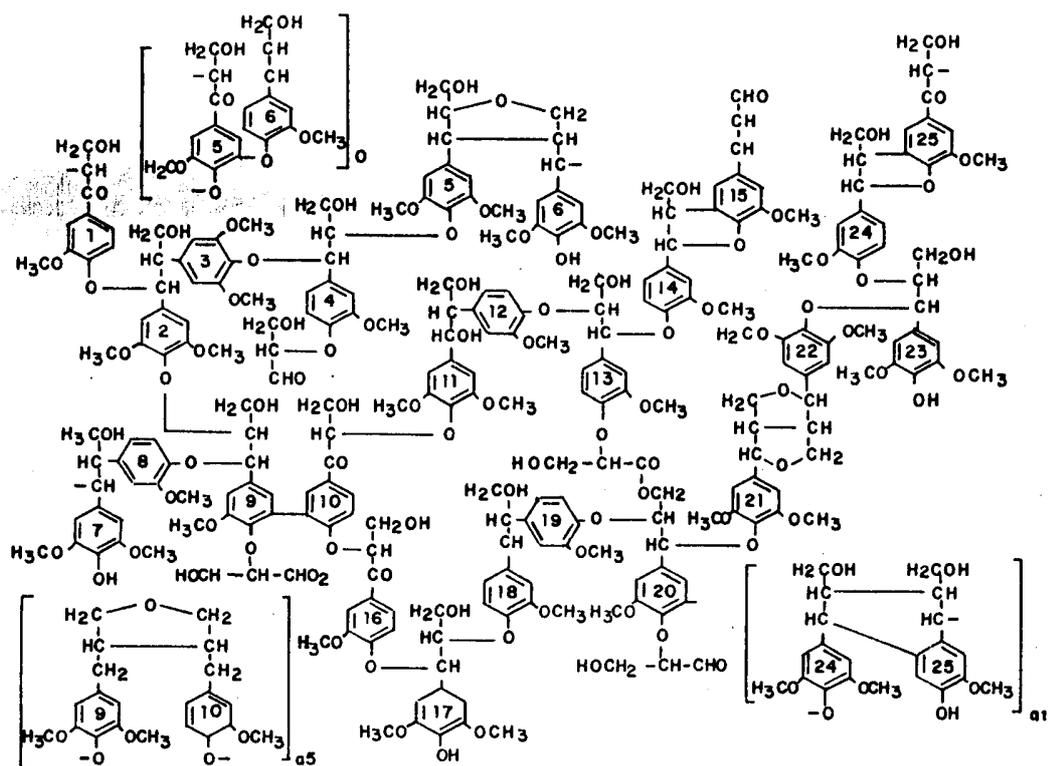


FIGURA 2.12 - Modelo para lignina de folhosas, obtido por Nimz (D'ALMEIDA, 1988a)

2.1.2.5 - Constituintes menores

Todas as espécies de madeira contêm, além da celulose, das hemiceluloses e da lignina, quantidades variáveis de outras substâncias, sumariamente citadas como constituintes menores.

Esses **constituintes menores** incluem os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que nenhuma espécie de planta contém todos os compostos possíveis, ou mesmo todas as diferentes classes de compostos. A presença relativa destes é governada por uma série de fatores, entre os quais merecem maior destaque os de significado genético e ecológico (D'ALMEIDA, 1988a).

Os **constituintes menores** não residem na parede celular da planta e dividem-se, basicamente, em duas classes. A **primeira classe** engloba materiais conhecidos como **extrativos** por serem extraíveis com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. A **segunda classe** engloba materiais que **não** são **extraíveis** comumente com os agentes mencionados, como, por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécticas (D'ALMEIDA, 1988a).

Esses constituintes menores são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, odor, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade da planta e região da ocorrência (D'ALMEIDA, 1988a).

Aproximadamente, de 3 a 10% da madeira seca é constituída de extrativos, sendo que, geralmente, para as madeiras de coníferas, esse teor fica na faixa de 5 a 8% e para as de folhosas, na faixa de 2 a 4% (D'ALMEIDA, 1988a).

a) Extrativos

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais, embora freqüentemente ocorra sobreposição na classificação, devido à natureza multifuncional associada com alguns compostos.

É comum a denominação de resina para uma determinada classe de extrativos. Este termo, no entanto, caracteriza mais a condição física do que designa compostos químicos. Chama-se de resina uma série de compostos diferentes, que inibem a cristalização. Deste modo, os seguintes compostos podem ser componentes da resina: terpenos, lignanas, estilbenos, flavonóides e outros aromáticos (D'ALMEIDA, 1988a).

Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos de elevada massa molecular (D'ALMEIDA, 1988a).

b) Não-extrativos

Os materiais não-extrativos podem ser agrupados em: compostos inorgânicos e pectinas.

Os **compostos inorgânicos** estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%. São constituídos, principalmente, de sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio; porém, além dos mencionados, pode-se encontrar um grande número de elementos, em quantidades muito pequenas. A maioria dos compostos inorgânicos está combinada com substâncias orgânicas e possui funções fisiológicas, exercendo, assim, papel importante no metabolismo da planta (D'ALMEIDA, 1988a).

As **pectinas** são, essencialmente, polímeros de ácido galactourônico não-extraíveis em solventes orgânicos neutros (D'ALMEIDA, 1988a).

2.2 - OPERAÇÕES DE PREPARAÇÃO DA MADEIRA ANTES DA POLPAÇÃO

A madeira é a principal fonte de celulose para a fabricação de papel. As fábricas usam também algodão, trapos e papel velho, além de várias fibras, cuja principal fonte são as cordoarias e os rejeitos grossos das indústrias têxteis.

Antes da madeira ser levada para a polpação, ela deve sofrer algumas operações de preparação, **descascamento** e **picagem**.

A madeira a ser utilizada para a produção de celulose geralmente é **descascada**, pois a casca, além de possuir fibras utilizáveis em uma quantidade relativamente pequena, consome maior quantidade de reagente na polpação e no branqueamento, diminui o rendimento em celulose (produtividade por carga de digestor), torna mais difícil a lavagem e peneiração, além de afetar negativamente as propriedades físicas do produto e aumentar o teor de sujeira na pasta (LIMA et al., 1988).

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a remoção de cascas e, portanto, deram origem a diversos tipos de equipamentos descascadores. Os equipamentos mais comuns são os descascadores de: tambor, bolsa, anel, corte, hidráulico e de faca.

O propósito da **picagem** é reduzir toras a fragmentos, cujo tamanho facilite a penetração do licor de cozimento dos processos químicos e semiquímicos. Concomitantemente, os cavacos de madeira constituem um material de fácil transporte (por correias ou pneumáticamente). Existem basicamente dois tipos de picadores: de discos com múltiplas facas e de tambor (LIMA et al., 1988).

2.3 - POLPAÇÃO QUÍMICA

2.3.1 - Classificação dos processos de polpação

Como a madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante, a separação dessas fibras que são unidas por forças coesivas intermoleculares necessita de uma certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. Deste modo, pode-se definir o processo de **polpação** como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa (Tabela 2.4) ou quanto ao pH utilizado (Tabela 2.5), (ASSUMPCÃO et al., 1988).

TABELA 2.4 - Classificação dos processos de polpação com base no rendimento em polpa (ASSUMPÇÃO et al., 1988)

PROCESSO	RENDIMENTO SOBRE MADEIRA (%)
Mecânico	95 - 98
Termomecânico e Quimimecânico	85 - 95
Semiquímico	65 - 85
Químico de alto rendimento	50 - 65
Químico	40 - 50
Químico para polpa solúvel	30 - 40

TABELA 2.5 - Classificação dos processos de polpação de acordo com o pH (ASSUMPÇÃO et al., 1988)

PROCESSO	pH
Ácido	1,0 - 3,0
Bissulfito	4,5
Neutro	6,0 - 8,0
Alcalino	11,0 - 14,0

O **processo mecânico clássico** é resultante da aplicação à madeira (geralmente em toras) de intensas forças de cisalhamento, que rompem as ligações entre as fibras. Como resultado, obtém-se um rendimento elevado, pois o material perdido é constituído, geralmente, de finos e de solúveis em água. A pasta resultante é composta de fibras intactas, feixes de fibras e fibras danificadas. Nos **processos semiquímico e quimimecânico**, com rendimentos situados entre 60 e 85%, observa-se alguma remoção de lignina e de hemiceluloses. Em consequência da menor influência mecânica, as fibras apresentam-se melhor separadas e menos danificadas do que no processo mecânico convencional. Quando se utilizam somente **reagentes químicos** e condições de processo mais enérgicas, ocorre uma alta taxa de deslignificação e de solubilização de hemiceluloses, acompanhada de alguma degradação da celulose. A soma destes efeitos explica o baixo rendimento do processo (30 a 50%) (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

2.3.2 - Polpação química alcalina

O termo polpação alcalina inclui todos os métodos de produção de pasta celulósica, nos quais os vegetais contendo fibras de celulose são tratados com soluções alcalinas aquosas. Dentre esses vegetais, pode-se destacar os seguintes (ASSUMPÇÃO et al., 1988):

- algodão, linho ou trapos que contêm pouca lignina;
- palha, bagaço de cana, bambu que contêm entre 11 e 20% de lignina;
- madeiras de fibra curta (folhosas) que contêm entre 16 e 24% de lignina;
- madeiras de fibra longa (coníferas) que contêm entre 27 e 33% de lignina.

Os dois principais **processos alcalinos** na produção de pastas químicas são: o **processo soda** e o **processo kraft** ou **sulfato**. No **processo soda**, o principal reagente é o hidróxido de sódio, enquanto no **processo sulfato** usa-se, além do hidróxido de sódio, o sulfeto de sódio (ASSUMPCÃO et al., 1988).

Atualmente quase toda a pasta química é preparada a partir da madeira por meio do processo kraft ou sulfato.

Os dois processos são similares, diferindo na aplicação do sulfato de sódio (processo kraft ou sulfato), ao invés de carbonato de sódio (processo soda), para cobrir as perdas do ciclo de recuperação dos reagentes do cozimento. Durante o ciclo de recuperação do processo kraft, o sulfato é reduzido a sulfeto. O sulfeto de sódio promove um considerável aumento da velocidade de polpação e da qualidade da pasta (ASSUMPCÃO et al., 1988).

2.3.3 - Processo kraft ou sulfato

A denominação de processo sulfato não é conveniente, pois faz pensar que o agente ativo de cozimento seja o sulfato, quando, na realidade, são o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. As principais **vantagens** desse processo sobre os demais são (ASSUMPCÃO et al., 1988):

- grande flexibilidade com relação às espécies de madeira (qualquer espécie pode ser utilizada, até mesmo madeira deteriorada);
- ciclos de cozimento mais curtos que processos sulfato ácido;
- a pasta pode ser branqueada a altos níveis de alvura (embora com custo maior que as pastas sulfato);
- pode ser usado para madeiras resinosas;
- produção de pastas de alta resistência;
- produção de valiosos subprodutos como “tall-oil” e terebintina, no caso de cozimento de madeiras resinosas;
- a recuperação do licor utilizado é economicamente viável.

Suas principais **desvantagens** são:

- alto custo de investimento na construção da fábrica;
- problema de odor dos gases produzidos;
- baixa alvura da pasta não branqueada; comparada com pastas sulfito;
- baixo rendimento de polpação;
- alto custo de branqueamento.

2.3.3.1 - Produção de pasta sulfato

Os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão (digestor) com licor de cozimento consistindo, principalmente, de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. A razão entre a madeira e licor, bem como a concentração do licor, a umidade dos cavacos e outras variáveis são cuidadosamente controladas (ASSUMPCÃO et al., 1988).

Além do hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, outros sais de sódio estão freqüentemente presentes no licor de cozimento, em quantidades relativamente pequenas, sem afetar as reações. Estes sais incluem carbonato de sódio, tiosulfato de sódio, sulfito de sódio e silicato de sódio. Pequenas quantidades de íons polissulfeto também estão presentes quando o enxofre elementar é adicionado ao licor branco para manter a sulfidez alta (ASSUMPCÃO et al., 1988).

O licor de cozimento é feito a partir do licor branco, onde se encontra a parte principal dos reagentes ativos, e do licor de um cozimento anterior contendo constituintes de madeira dissolvidos, ao lado de reagentes de cozimento não consumidos. Este licor negro é usado como diluente para assegurar sua boa circulação, sem introduzir uma quantidade extra de água (ASSUMPCÃO et al., 1988).

No processo de cozimento “batch” ou descontínuo, o aquecimento é feito de acordo com um programa pré-determinado, no qual a temperatura é elevada, gradualmente, durante 50 a 90 minutos até atingir um valor, geralmente próximo de 170°C, o qual é mantido durante um certo período de tempo (ASSUMPCÃO et al., 1988).

No processo contínuo, os cavacos e o licor são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperatura crescentes até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante. O período de cozimento é determinado pelo tempo que os cavacos atravessam a zona até serem descarregados, continuamente, do digestor. No processo descontínuo, após o período de cozimento, uma válvula no fundo do digestor é aberta e a pressão empurra os cavacos cozidos para um tanque, onde sob a força de alívio na descarga os cavacos desdobram-se em fibras individuais, formando a pasta (ASSUMPCÃO et al., 1988).

espuma, sendo vendido como subproduto. Para o caso de eucalipto e outras madeiras folhosas não há separação de ‘tall-oil’. O licor é, a seguir, concentrado em evaporador de contato direto, até uma consistência de 60 a 70%. A massa negra viscosa resultante não apresenta todos os componentes inorgânicos originais do licor branco, devido às perdas mecânicas e à impossibilidade de se retirar todos os íons inorgânicos na lavagem. Portanto, há necessidade de se compensar a perda pela adição de produtos químicos. Geralmente o sulfato de sódio é adicionado em quantidade equivalente à perdida. A mistura é feita antes da fornalha, onde os compostos orgânicos são queimados, liberando calor e produzindo dióxido de carbono, que é absorvido pelo resíduo de caráter alcalino, formando carbonato de sódio. O calor da fornalha pode ser utilizado para gerar vapor superaquecido para turbinas geradoras de energia, como também vapor para o processo (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

Na fornalha, a lignina e outros constituintes da madeira presentes no licor negro concentrado mantêm a combustão, enquanto os compostos de enxofre passam por uma série de reações. As reações mais importantes realizadas na fornalha são a conversão dos compostos orgânicos de sódio em carbonato de sódio e a redução do sulfato a sulfeto. Assim, a massa fundida formada é composta, principalmente, de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, contendo impurezas em pequenas quantidades (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

O fundido da fornalha de recuperação é dissolvido em um licor branco fraco. Esta solução, denominada licor verde, contém também sulfetos de sódio e de ferro. O sulfeto de ferro está presente na forma coloidal e confere cor verde ao licor.

A seguir o licor verde é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio para caustificar o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, produzindo o licor branco a ser usado no cozimento (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

O cálcio precipita na forma de carbonato de cálcio. Esta reação é dada por:



Como esta reação é reversível, não se consegue, mesmo sob as condições mais favoráveis, uma conversão maior do que 85 a 90%. A reação incompleta decorre do aumento da solubilidade do carbonato de cálcio com o da quantidade de íons hidroxila na solução e do fato da reação ocorrer na superfície das partículas da cal em suspensão, as quais perdem sua reatividade à medida em que ficam cobertas com uma camada de carbonato de cálcio (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

O carbonato de cálcio precipitado (Equação 2.1) é queimado em um forno rotativo para regenerar óxido de cálcio:



O óxido de cálcio (cal virgem) assim formado é apagado com água, fornecendo o hidróxido de cálcio usado em seguida na caustificação do licor verde, como mostra a Equação (2.3).

O hidróxido de cálcio é formado de acordo com a equação:



Portanto, o hidróxido de cálcio perdido no processo pode ser compensado, tanto por reposição de óxido de cálcio, como de carbonato de cálcio (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

O hidróxido de sódio formado, como mostra a Equação 2.1, é enviado aos digestores como licor de cozimento, completando, deste modo, o ciclo de recuperação. Esta solução de hidróxido de sódio (licor branco) contém, também, o sulfeto de sódio formado na fornalha de recuperação. O licor branco produzido pelo sistema de recuperação é misturado nos digestores com parte do licor negro, visando atingir a relação licor/madeira apropriada, sem precisar adicionar água. Isto resulta em um aumento na concentração de materiais orgânicos no licor negro que vai para os evaporadores (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

Embora o processo kraft possa ser empregado para todas as espécies e tipos de madeiras, existem diferenças nas velocidades com que as diversas madeiras são transformadas em pasta. As folhosas são mais fáceis de cozinhar que as coníferas, não apenas devido ao seu menor teor de lignina, mas também pelo fato de que seus vasos permitem a penetração de líquido e do fluxo para o interior do cavaco (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

No cozimento kraft cerca de 20% da celulose é perdida. As hemiceluloses contendo manoses são facilmente degradadas, enquanto as compostas por xiloses são mais resistentes, embora passem por modificações. Em cozimentos com coníferas, mais de 70% dos polímeros contendo manoses são removidos, enquanto nas pastas de folhosas apenas traços de manoses são encontrados (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

A retenção de grandes quantidades de xilanas em pasta kraft convencional é atribuída a dois motivos:

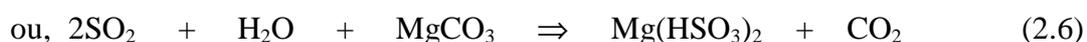
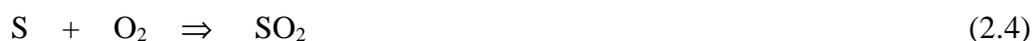
- à sua estabilidade, relativamente maior em álcali;
- ao fato de sua solubilidade no licor de cozimento tornar-se menor pela queda da alcalinidade durante o cozimento, e pela remoção de parte dos ácidos urônicos.

As coníferas contêm menos xilanas que as folhosas, possuindo, em seu lugar, polímeros de manose, a maioria dos quais são polímeros mistos com glucose ou com glucose e galactose. As glucomanas são relativamente estáveis à hidrólise ácida e continuam presentes nas pastas kraft pré-hidrolisadas e nas sulfito. As galactoglucomanas são menos estáveis e acabam sendo destruídas (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

2.3.4 - Polpação química com sulfito

A quantidade de polpa feita por este processo diminui continuamente, apesar de sua qualidade superior, devido aos problemas de poluição de água que este processo provoca. A madeira é descorticada, limpa e cortada; os cavacos resultantes têm cerca de 1,5 cm, e são transportados para silos de estocagem, acima dos digestores, aguardando a ocasião do cozimento. A química da digestão dos materiais celulósicos pelo sulfito não é tão conhecida quanto a do processo sulfato. A quantidade de energia é elevada. O processo ao sulfito mais comum consiste na digestão da madeira numa solução aquosa contendo bissulfito de cálcio e um excesso de dióxido de enxofre. O processo sulfito envolve dois tipos principais de reações, que são possivelmente concorrentes: (1) sulfonação e solubilização da lignina pelo bissulfito, e (2) decomposição hidrolítica do complexo celulose-lignina. As hemiceluloses são também hidrolisadas a compostos mais simples, e os componentes estranhos da madeira são modificados. Uma vez que o rejeito dos licores (mais da metade da matéria-prima que entra no processo aparece como sólidos orgânicos dissolvidos) cria um grave problema de poluição, foi dirigida uma séria consideração sobre os meios da sua remoção ou utilização. Em lugar de cal, foi usado o leite de magnésio, pois assim se propicia a recuperação química e térmica, e se resolve um problema da colocação das soluções usadas. De maneira limitada, o sódio e o amônio foram usados como substitutos do cálcio, como base do polpeamento. Os licores do processo ao sulfito de cálcio não podem ter as substâncias dissolvidas recuperadas, pois o sulfito de cálcio não se decompõe a dióxido de enxofre, ao passo que o sulfito de magnésio se decompõe. O CaSO_4 é formado e perdido. Por isso, o processo ao sulfito mais moderno e mais tecnicamente aceitável é o processo ao sulfito baseado no bissulfito de magnésio, em lugar do composto de cálcio usado antigamente; o resultado é uma concentração maior e um número mais elevado de dióxido de enxofre ativo combinado, sem que haja o perigo de precipitação, além de separação e solubilização mais rápidas dos constituintes não celulósicos da madeira (lignina e hemicelulose), (AUSTIN, 1984).

As reações essenciais envolvidas na preparação do licor de cozimento são bastante simples, (AUSTIN, 1984):



2.4 - POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO E SEMIQUÍMICA

2.4.1 - Pastas de alto rendimento

O significado do termo **pasta mecânica** foi ampliado, de modo a representar não só a pasta mecânica convencional ou de pedra (SGWP), mas também suas demais variantes. Surgiu, então, a denominação **processos de alto rendimento** para caracterizar os processos cujo rendimento na transformação da matéria-prima (madeira e outros materiais) em pasta fosse superior a 80% (NEVES, 1988).

2.4.2 - Pasta mecânica

2.4.2.1 - Pasta mecânica de pedra

A pasta mecânica convencional tem várias denominações equivalentes, tais como pasta mecânica de mó, de rebole ou de pedra. Na literatura internacional, sua designação consagrada é “stone groundwood pulp” (SGWP) ou simplesmente “groundwood pulp” (GWP). A característica principal deste processo é o desfibramento da madeira (descascada e cortada em forma de toras roliças) em mó à pressão atmosférica. O rendimento deste processo fica entre 95 e 97% (NEVES, 1988).

A meta deste processo é obter pasta de alto rendimento com valor superior quanto às propriedades mecânicas, permitindo assim, reduzir a parte relativa à pasta química na confecção de papel para impressão.

2.4.2.2 - Pasta quimimecânica de pedra

Consiste no desfibramento em pedra, sob pressão atmosférica, de madeira roliça, prévia e levemente tratada com reagentes químicos a quente. O rendimento em polpa fica entre 91 e 93% (NEVES, 1988).

2.4.3 - Pasta termomecânica

O processo termomecânico convencional, compõe-se geralmente de dois estágios. No primeiro, os cavacos são aquecidos em presença de vapor saturado a pressões de 0,098 a 0,294 MPa (1 a 3 atm), correspondendo a temperaturas de 120 a 145°C, durante 1 a 3 minutos. Em seguida, os cavacos já amolecidos pelo calor e pela umidade do vapor são desagregados em desfibradores (NEVES, 1988).

No processo termomecânico, o desfibramento dos cavacos é feito sob as mesmas condições em que se efetuou o seu aquecimento, ou seja, pressurizado. Entretanto, este

desfibramento também pode ser realizado sob pressão mais reduzida, até mesmo sob pressão atmosférica.

O segundo estágio do processo consiste em um desfibramento complementar da pasta. Esse tratamento final, onde estilhas são reduzidas a fibras, é efetuado em desfibradores despressurizados. Este estágio do processo tradicional também apresenta alternativas, como no caso do processo Tandem, onde o desfibramento posterior da pasta é, neste caso, também realizado sob pressão (NEVES, 1988).

2.4.4 - Pasta quimiotermodinâmica

Pastas quimiotermodinâmicas são produzidas amolecendo-se primeiro a estrutura lenhosa da madeira por um ligeiro pré-tratamento químico seguido da separação das fibras, sob pressão, em um desfibrador de disco.

O amolecimento químico é menor do que o verificado nas pastas semiquímicas, razão pela qual é necessário um tratamento mecânico mais intenso durante o desfibramento. Em consequência, a pasta apresenta um teor relativamente elevado de finos, o que a faz, em muitos aspectos, similar à pasta mecânica de pedra (NEVES, 1988).

Análogo ao processo termodinâmico, na produção de pastas quimiotermodinâmicas, também, nota-se a influência da faixa de transição vítrea da lignina no modo em que são separadas as fibras.

O processo quimiotermodinâmico foi desenvolvido, principalmente, para o processamento de folhosas, cuja madeira é mais fácil de se impregnar; em muitos casos apresenta pastas amarronzadas quando submetidas ao calor, como é o caso do eucalipto.

2.4.5 - Pastas semiquímicas

A fabricação de pastas pelos processos semiquímicos ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, os cavacos são tratados quimicamente de modo a remover parcialmente as hemiceluloses e a lignina. No segundo estágio, os cavacos ligeiramente amolecidos são submetidos a um tratamento mecânico para separação das fibras (NEVES, 1988).

Os processos semiquímicos são intermediários entre os processos químicos e os quimiotermodinâmicos, de onde resulta a sua denominação.

2.5 - BRANQUEAMENTO DE PASTAS CELULÓSICAS

A cor das pastas celulósicas provém, principalmente, dos lignoderivados presentes na madeira ou formados durante a polpação, bem como de íons metálicos, resinas ou outras impurezas. Essa cor, de acordo com o processo de produção, varia desde marrom escuro (processo sulfato) até amarelo claro (processos mecânicos e semiquímicos). Seja qual for a finalidade do papel produzido, a alvura representa um fator relevante em sua comercialização, já que o consumidor prefere o produto mais branco ou mais claro (DANILAS, 1981).

A tecnologia de branqueamento, atualmente bastante desenvolvida, dispõe de numerosos reagentes que podem ser empregados conforme as características desejadas. Esses reagentes, na maioria, são compostos oxidantes que conferem à pasta alvura mais estável. Além disso, há processos que apenas alteram quimicamente os compostos coloridos da pasta, não afetando o rendimento. Entretanto, para produção de papel de qualidade superior e alvura elevada, é necessária uma remoção da lignina e de outras impurezas. Neste caso o branqueamento torna-se um processo de purificação, afetando mais diretamente outras propriedades da pasta celulósica (viscosidade, teor de hemiceluloses e propriedades físico-mecânicas em geral), (DANILAS, 1981).

A estabilidade da alvura é outra característica comercialmente importante. A reversão é acelerada pela luz, calor e umidade elevada, dependendo, ainda, do tipo de pasta e do processo de branqueamento usado. A alvura é menos estável quando se emprega um agente redutor, pois a longo prazo o oxigênio do ar vai oxidando as formas reduzidas dos compostos coloridos derivados da lignina. Em pastas de alvura elevada, branqueada em multiestágios, as causas de reversão estão associadas aos carboidratos e resinas (DANILAS, 1981).

O branqueamento é responsável pelo consumo de cerca de 50% de toda a água utilizada em instalações convencionais para a produção de pastas químicas branqueadas. Os efluentes, por sua vez, são tóxicos e muito coloridos, necessitando de tratamento antes de serem despejados ou reutilizados. Tentando minimizar o efeito desses problemas, tem-se aumentado a reciclagem, com a diminuição do consumo de água fresca. Outras opções são o emprego de reagentes não poluentes e equipamentos projetados para garantir reações mais rápidas e homogêneas (DANILAS, 1981).

São numerosas as pesquisas na área de branqueamento objetivando a redução substancial do volume de efluentes gerados, o emprego de reagentes menos poluentes e a substituição das instalações, atualmente gigantescas, por sistemas compactos com menor consumo de energia (DANILAS, 1981).

2.5.1 - Branqueamento de pastas de alto rendimento

As pastas celulósicas de alto rendimento são branqueadas por reagentes que alteram quimicamente os cromóforos presentes na lignina sem removê-los, ou seja, não há perda de material durante o branqueamento (DANILAS, 1988).

As pastas de alto rendimento são usadas para produtos de baixo custo (papel-imprensa, embalagens) e, portanto, o seu branqueamento deve ser realizado com a maior economia possível. A alvura final obtida atinge cerca de 70 %ISO, e os principais reagentes classificam-se em dois tipos: **redutores** e **oxidantes**, sendo os principais descritos a seguir (DANILAS, 1988).

- **Redutores:** bissulfito de sódio (NaHSO_3), ditionito de zinco (ZnS_2O_4), ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); borohidreto de sódio ou tetrahidroborato de sódio (NaBH_4).

- **Oxidantes:** peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e peróxido de sódio (Na_2O_2).

A ação dos agentes redutores consiste na adição de hidrogênio aos cromóforos insaturados, com formação de compostos que não absorvem luz na região visível (incolors).

Os agentes oxidantes normalmente utilizados no branqueamento são o peróxido de hidrogênio e o peróxido de sódio.

É reconhecido o conceito de que o íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido, conforme a reação:



O aumento do pH favorece o branqueamento, mas também acelera a decomposição do peróxido em água e oxigênio:



Esta reação é catalisada por íons metálicos, que possuem diversos níveis de oxidação, como cobre, manganês, ferro e também por enzimas provenientes de bactérias presentes na madeira. Assim, para que se obtenha bons resultados com o peróxido, deve-se evitar a perda do oxidante por meio de um agente estabilizador de alcalinidade e pela quelatação dos íons metálicos (DANILAS, 1988).

2.5.2 - Branqueamento de pastas químicas

A polpação química é, basicamente, uma deslignificação da madeira por meio de reagentes químicos não-oxidantes, tais como soda, sulfato, sulfito, sulfeto, sendo acelerada por temperatura e pressões elevadas. Entretanto, o processo não é seletivo e com a remoção da lignina pode ocorrer solubilização e degradação de celulose e hemiceluloses, com conseqüente perda de rendimento e deterioração das propriedades físicas da pasta celulósica produzida (DANILAS, 1988).

Esse inconveniente é contornado quando se interrompe a polpação antes de se completar a deslignificação, prosseguindo com reagentes mais seletivos e sob condições

de trabalho mais brandas. O branqueamento de pastas químicas é visto como um processo de purificação, que visa a remoção de impurezas, tais como íons metálicos, resinas e grande parte da lignina residual. No processo de polpação kraft, a lignina remanescente na polpa sofre uma forte modificação e sua persistência provavelmente se deva à ligação covalente com as hemiceluloses. A coloração marrom se deve à várias estruturas conjugadas tais como quinonas, catecóis complexados, calconas e estilbenos, que absorvem a luz visível. Como na prática a remoção total dessa lignina torna-se extremamente dispendiosa, empregam-se, também, substâncias oxidantes que modificam os grupos cromóforos, dando origem a derivados não-coloridos (DANILAS, 1988).

Ambas as etapas, polpação e branqueamento, estão intimamente ligadas, pois uma pasta bastante deslignificada requer uma quantidade menor de reagentes no branqueamento (com maior economia). Mas, por outro lado, as propriedades físicas do produto final estarão comprometidas, em virtude da maior degradação dos carboidratos durante a polpação (DANILAS, 1988).

Resumindo, o objetivo do branqueamento de pastas químicas é a obtenção de um grau de alvura elevada e estável nas pastas, com o custo mínimo dos reagentes e equipamentos utilizados, sem comprometer as características físicas do produto. Este objetivo é mais facilmente atingido quando se utiliza uma combinação de reagentes em vários estágios, alternando-se, por exemplo, processos oxidativos com processos de solubilização em álcalis.

Exemplificando melhor, o **branqueamento** representado por **CEHD** consiste nos seguintes estágios: **cloração**, **extração alcalina**, **hipocloração** e **dioxidação**, com lavagem da pasta entre os estágios. A representação de estágios **C/H** significa que entre a **cloração** e **hipocloração** não há lavagem. Quando em um único estágio são usados dois ou mais reagentes, estes devem ser assim identificados: **C_D** é um estágio de cloração com dióxido de cloro e **E_O** é uma extração alcalina com oxigênio (DANILAS, 1988).

Apresenta-se a seguir uma tabela com a simbologia dos principais agentes branqueadores utilizados na polpa (Tabela 2.6).

TABELA 2.6 - Estágios de branqueamento (DANILAS, 1988)

Reagente	Fórmula	Código	Estágio
Cloro	Cl ₂	C	Cloração
Hidróxido de sódio	NaOH	E	Extração alcalina
Hipoclorito de sódio	NaOCl	H	Hipocloração
Hipoclorito de cálcio	Ca(ClO) ₂	H	Hipocloração
Dióxido de cloro	ClO ₂	D	Dioxidação
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	P	Peroxidação
Peróxido de sódio	Na ₂ O ₂	P	Peroxidação
Oxigênio	O ₂	O	Oxigênio
Dióxido de enxofre	SO ₂	A	Tratamento ácido
Ozônio	O ₃	Z	Ozonização

2.5.2.1 - Cloração

A cloração é geralmente o primeiro estágio das seqüências de branqueamento, sendo sua função principal a deslignificação da pasta celulósica e não a redução da cor. O cloro reage rapidamente com a lignina formando a **clorolignina**, uma substância colorida, parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcali. O amplo emprego do cloro como agente de branqueamento é devido ao seu baixo custo em relação às outras substâncias de ação similar, tais como o dióxido de cloro (DANILAS, 1988).

2.5.2.2 - Extração alcalina

A extração alcalina visa remover os componentes coloridos da pasta celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcalis após o tratamento oxidante. Em processos de branqueamento que empregam compostos clorados, aplica-se, geralmente, mais de uma extração alcalina. Neste estágio, consegue-se uma substancial remoção da lignina clorada e oxidada e, como conseqüência, o grau de alvura atingido nos estágios subsequentes é mais estável, havendo menor consumo de reagentes (DANILAS, 1988).

A extração alcalina pode ser considerada como um estágio de branqueamento não-oxidante, pois não provoca degradação oxidativa das fibras. Entretanto, pode ocorrer solubilização das hemiceluloses, sendo necessário um controle de temperatura e concentração da soda cáustica, de forma a limitar o problema. Resumindo, algumas vantagens em se incluir um estágio de extração alcalina são (DANILAS, 1988):

- melhor reação da pasta celulósica quando se deseja atingir alvuras elevadas;
- maior estabilidade da alvura;
- economia de outros reagentes de branqueamento;
- melhores propriedades físicas da pasta branqueada.

2.5.2.3 - Branqueamento com hipoclorito

A oxidação com hipoclorito foi, inicialmente, usada como estágio único de branqueamento, apesar de que resultados discretos foram obtidos para pastas provenientes de cozimentos alcalinos.

Este processo, conduzido inicialmente em consistência baixa, foi sendo melhorado, gradualmente, pelo aumento da consistência e divisão da carga do reagente em dois estágios. Com o emprego do cloro líquido e a introdução da extração alcalina, o tratamento único com hipoclorito deixou de ser aplicado para pastas químicas, sendo empregado, ainda, em alguns casos para pastas mecânicas e semiquímicas. O

hipoclorito, atualmente, é usado em estágios intermediários ou finais das seqüências de branqueamento. No estágio final pode prejudicar algumas propriedades da pasta branqueada, dando-se preferência ao dióxido de cloro, um reagente mais suave e seletivo (DANILAS, 1988).

2.5.2.4 - Branqueamento com dióxido de cloro

Um agente de branqueamento é considerado ideal, quando é capaz de reagir seletivamente com a lignina e extrativos, causando pouco ou nenhum dano aos carboidratos. Além disso, o processo de produção deste reagente deve ser econômico. Outras características que também pesam na escolha são, por exemplo, a estabilidade da alvura, a solubilidade em água, a velocidade da reação e o efeito sobre o ambiente.

O dióxido de cloro teve seu emprego generalizado para a maioria das pastas celulósicas em que alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Seu custo de produção ainda é mais elevado que o do hipoclorito; entretanto, melhores resultados muitas vezes justificam um maior custo (DANILAS, 1988).

2.5.2.5 - Deslignificação com oxigênio

A deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio deve seu desenvolvimento, principalmente, ao controle ambiental mais rigoroso a partir da década de 70 nos países desenvolvidos (DANILAS, 1988).

Quando se remove cerca de 50% da lignina em um estágio com oxigênio, há uma grande redução da carga de poluentes, indicada, principalmente, pela diminuição global da cor e menor demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos efluentes.

O material orgânico dissolvido no tratamento com oxigênio pode ser enviado para o ciclo de recuperação, onde se transforma em energia em lugar de poluente, como é o caso dos derivados clorados. Ainda, sob o aspecto energético, a fabricação de oxigênio requer apenas a oitava parte da energia necessária para a preparação da quantidade equivalente de cloro, o que torna o oxigênio um reagente mais barato do que os compostos clorados aos quais substitui. O estágio de deslignificação com oxigênio precedendo uma seqüência de branqueamento, por exemplo, antes do estágio de cloração, proporciona uma deslignificação equivalente a uma redução de 30 a 50% do número Kappa da pasta não-branqueada. É evidente que as seqüências iniciadas por um estágio com oxigênio apresentarão um consumo bastante inferior de substâncias utilizadas no branqueamento (DANILAS, 1988).

a) Química das soluções de oxigênio

O oxigênio é uma molécula que contém dois elétrons desemparelhados, e, portanto, tem tendência a reagir dando origem a radicais livres. Os radicais resultantes, sendo extremamente reativos, tendem a reagir com a primeira molécula que encontram, seja lignina ou carboidrato (DANILAS, 1988).

Dessa forma, ocorre simultaneamente a deslignificação e uma degradação indesejada dos carboidratos, que não pode ser completamente suprimida.

O processo com oxigênio tem-se tornado mais aceito à medida em que se consegue minimizar essa degradação.

No processo de deslignificação com oxigênio, o meio alcalino é importante, pois favorece a formação de grupos OH fenólicos da lignina e o ânion hidroperóxido (OOH^-) que contribui para o processo de degradação da lignina.

b) Seletividade e proteção da celulose

Define-se como **seletividade** a relação entre o ataque preferencial do oxidante à lignina e aos carboidratos. Este é geralmente quantificado pela medida da **viscosidade da pasta** ou a perda em rendimento, enquanto a **quantidade de lignina** é medida pelo **número Kappa** (DANILAS, 1988).

O fator predominante que governa a seletividade no branqueamento com oxigênio é a quantidade de metais de transição presentes na pasta, que catalisam a formação de radicais livres que vão acelerar a degradação dos carboidratos. Os íons metálicos de maior efeito degradativo são o ferro, o cobre e o cobalto.

Uma forma de resolver o problema é remover os metais por lavagem com ácido antes do estágio com oxigênio. Outra é adicionar, à pasta, compostos que inibam a degradação dos carboidratos, chamados de protetores. O íon magnésio é o protetor mais eficiente e econômico. Supõe-se que, em meio alcalino, forme um precipitado de hidróxido de magnésio, que adsorve os íons metálicos, tornando-os inativos como catalisadores da decomposição do peróxido (DANILAS, 1988).

2.5.2.6 - Outros agentes oxidantes

Alguns agentes que têm sido investigados e podem fazer parte de seqüências de branqueamento são: ácido peracético, ozônio e perboratos. Como sempre, o aspecto econômico, aliado ao desenvolvimento de equipamentos eficientes, é que decidirá sua aceitação ou não (DANILAS, 1988).

2.5.2.7 - Tratamento ácido

O tratamento ácido, no final da seqüência de branqueamento, é feito com o intuito de remover os **íons metálicos**, destruir o agente branqueador residual e criar condições de pH favoráveis à estabilidade da alvura (DANILAS, 1988).

Os íons metálicos presentes nas fibras são provenientes da madeira, água, equipamentos e impurezas dos reagentes. Ao final do branqueamento, parte desses íons terá sido removida pelas sucessivas lavagens, mas parte ainda permanecerá no interior das fibras, ligada quimicamente a grupos carboxílicos de carboidratos, ou apenas como precipitado (DANILAS, 1988).

O SO₂ é o reagente mais empregado por ser de fácil manipulação e aliar propriedades redutoras ao seu efeito ácido. Para uma redução eficiente do teor de cinza e, conseqüentemente, dos metais, é necessário um pH entre 2,5 e 3,5, sendo suficiente a adição de 1% de SO₂. Este tratamento dispensa o aquecimento e produz um aumento de até 3 pontos na alvura, sendo preferível sua execução em consistência baixa (2%), antes da secagem da pasta (DANILAS, 1988).

2.5.2.8 - Branqueamento em multiestágios

A aplicação seqüencial dos reagentes de branqueamento, aliada a extrações e lavagens intermediárias, permite que se obtenha pastas branqueadas de propriedades físicas excelentes a custos moderados.

Como existem vários reagentes que podem ser empregados, o número de combinações é amplo e varia para cada indústria. A seleção de uma seqüência de branqueamento é determinada pela matéria-prima adotada (tipo de madeira, ou de outro material fibroso), processo de polpação (ácido ou alcalino) e finalidade da pasta celulósica produzida (papel ou celulose para dissolução). Além desses fatores, devem ser consideradas as condições específicas de cada fábrica, tais como capacidade de produção, flexibilidade requerida (por exemplo, fornecimento de matérias-primas de diferentes tipos) e, indiscutivelmente, a economia do processo. Por este motivo, seqüências com mais de 6 estágios raramente são empregados (DANILAS, 1988).

2.6 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Como as propriedades dos materiais lignocelulósicos e dos produtos com eles formados dependem da presença e do teor relativo dos seus diversos constituintes, a identificação e avaliação quantitativa destes é de grande importância. Por isto há uma preocupação contínua em desenvolver e aperfeiçoar os procedimentos analíticos para a sua determinação, sendo a maioria dos métodos que demonstram aplicabilidade apresentada na forma de Norma.

A Tabela 2.7 cita algumas associações técnicas na área de celulose e papel, sob cujo patrocínio são editadas normas. Praticamente, todas as normas existentes referem-se às madeiras, porém são freqüentemente utilizadas para outros materiais lignocelulósicos, tais como bambu, bagaço de cana, rami, juta e sisal.

TABELA 2.7 - Associações técnicas na área de celulose e papel (D'ALMEIDA, 1988b)

ASSOCIAÇÃO	SIGLA	PAÍS
Associação Brasileira de Celulose e Papel	ABCP	Brasil
Technical Association of the Pulp and Paper Industry	TAPPI	USA
Scandinavian Pulp, Paper and Board	SCAN	Suécia
Bristish Pulp and Board Makers Association	BPBMA	Inglaterra
Australian Pulp and Paper Industry Techinal Association	APPITA	Austrália
Canadian Pulp and Paper Association	CPPA	Canadá
Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry	JIS	Japão
Verein der Zellstoff und Papier-Chemiker und Ingenieure	ZELLCHEMING	Alemanha

A seguir são citados alguns métodos mais comuns, normalizados ou não, usados na identificação dos vários componentes presentes nos materiais lignocelulósicos. Esses métodos podem ser divididos em dois grandes grupos:

- métodos destinados aos materiais lignocelulósicos não-processados;
- métodos destinados às pastas celulósicas branqueadas (deslignificadas) e não-branqueadas (não ou parcialmente deslignificadas).

2.6.1 - Materiais lignocelulósicos não-processados

Nestes materiais lignocelulósicos comumente determina-se o teor de **lignina**. O método clássico mais utilizado é o da **Lignina Klason**, que consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico 72%. O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina. Neste tratamento, uma pequena parte da lignina pode se solubilizar. A determinação da quantidade de **lignina solúvel** pode ser efetuada através da medida da absorbância do filtrado ácido, no comprimento de onda de 205 nm (D'ALMEIDA, 1988b).

2.6.2 - Pastas celulósicas não-branqueadas

Nas pastas celulósicas não-branqueadas, a lignina remanescente, normalmente é determinada a partir do **número de permanganato** e do **número Kappa**.

2.6.2.1 - Número de permanganato

A lignina em pastas não-branqueadas é prontamente oxidada por permanganato de potássio, enquanto a celulose é muito pouco atacada.

O consumo, sob condições fixas, de permanganato de potássio por uma pasta celulósica não branqueada, fornece uma idéia do teor de lignina ainda presente na pasta e, conseqüentemente, do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento.

O **número de permanganato**, também chamado **número K**, consiste no número de mL da solução de permanganato de potássio (concentração 0,1N), consumida por um grama de pasta celulósica absolutamente seca (D'ALMEIDA, 1988b).

O **número de permanganato** de potássio de uma pasta celulósica é fortemente influenciado pela quantidade e concentração da solução de permanganato utilizada no ensaio, e pela quantidade de permanganato remanescente no final da reação. Temperatura e tempo de reação também possuem efeitos consideráveis, de modo que condições padrões devem ser fixadas e observadas (D'ALMEIDA, 1988b).

2.6.2.2 - Número Kappa

O procedimento da determinação do **número de permanganato** tem sofrido críticas frequentes, devido à sua inaplicabilidade para pastas de alto rendimento e devido à variação que ocorre na quantidade de permanganato remanescente no final da reação, quando pastas com teores diferentes de lignina são analisadas (D'ALMEIDA, 1988b).

Variando a quantidade de amostra e efetuando uma correção no cálculo final, baseada em valores determinados experimentalmente, é possível obter um **número de permanganato** correspondente àquele com um excesso definido de permanganato no final da reação. O resultado experimental é expresso como **número Kappa**, definido como o número de mL de solução de permanganato de potássio 0,1N, consumido por um grama de pasta absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de 50% de permanganato (D'ALMEIDA, 1988b).

Tanto para pastas sulfito como para pastas sulfato, o **número Kappa** é proporcional à concentração de **lignina Klason**, até um nível de 22% de lignina em coníferas e até 15% de lignina em folhosas. Embora a proporcionalidade existente seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de polpação, a seguinte relação aproximada é válida (D'ALMEIDA, 1988b):

$$(\text{número Kappa} \times 0,15 = \% \text{ lignina Klason}) \quad (2.11)$$

2.6.3 - Pastas celulósicas branqueadas

A propriedade usualmente determinada nas pastas celulósicas branqueadas, é a viscosidade, pois fornece informações relativas à qualidade da pasta.

2.6.3.1 - Viscosidade

Para sua determinação, a pasta celulósica é dissolvida em um solvente apropriado e é medida a viscosidade da solução. A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o tamanho, com a configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molecular média da amostra (D'ALMEIDA, 1988b).

Os métodos de viscosidade são simples e rápidos, sendo largamente empregados para a caracterização da celulose e de outros polissacarídeos. A viscosidade consiste em uma maneira sensível de detectar a degradação da celulose resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes (D'ALMEIDA, 1988b).

Os solventes mais empregados para a celulose são aqueles baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cupraetilenodiamina (TAPPI-T230-om-89). Eles possuem a desvantagem de que a celulose dissolvida em soluções de cobre fortemente alcalina é sensível à degradação pelo oxigênio atmosférico. Os complexos de cádmio-amina (solvente, cadoxen) e tartarato de sódio férrico (MERKBLATT IV/50/69) foram desenvolvidos mais recentemente como solventes, e nas suas soluções a celulose é mais estável e menos sujeita à degradação (D'ALMEIDA, 1988b).

A unidade comum de viscosidade é o **poise** (p) ou sua fração centesimal, o **centipoise** (cp). São definidas, a seguir, as viscosidades: relativa, específica, reduzida e intrínseca.

a) Viscosidade relativa (η_r)

É a viscosidade da solução relativa à do solvente:

$$\eta_r = \frac{\eta_1}{\eta_0} \quad (2.12)$$

onde: η_1 = viscosidade da solução;
 η_0 = viscosidade do solvente.

Normalmente, a viscosidade relativa pode ser calculada através da razão dos tempos de escoamento da solução e do solvente em um dado viscosímetro (D'ALMEIDA, 1988b).

b) Viscosidade específica (η_{sp})

É expressa como a diferença entre a viscosidade da solução e a do solvente em relação à viscosidade do solvente.

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_1 - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (2.13)$$

c) Viscosidade reduzida (η)

É definida como a relação entre a viscosidade específica e a concentração do soluto.

$$\eta = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (2.14)$$

onde: C = concentração do soluto.

d) Viscosidade intrínseca [η_i]

Também designada pelo símbolo \mathbf{i} , é encontrada pela extrapolação da curva de viscosidade em função da concentração, (C).

A viscosidade intrínseca é expressa em mL/g, quando a concentração da solução do polímero é indicada em g/L. É uma função usada para relacionar medidas de viscosidade e massa molecular do polímero dissolvido:

$$[\eta_i] = K.M \quad (2.15)$$

onde: K = constante de proporcionalidade;
M = massa molecular.

2.7 - UTILIZAÇÃO DA BIOTECNOLOGIA NO BRANQUEAMENTO DAS PASTAS CELULÓSICAS

A luta por efluentes menos tóxicos nas fábricas de polpa e papel, fez com que diversas pesquisas fossem realizadas para se encontrar alternativas aos processos de branqueamento.

A substituição do cloro por dióxido de cloro no branqueamento (**processo ECF**), foi uma das primeiras alternativas, com isso, melhorou-se a cor dos efluentes, diminuindo-se a quantidade de organoclorados e dioxinas presentes. No entanto, o uso do dióxido de cloro ainda gera efluentes que afetam o meio-ambiente. DURÁN (1996) cita Worster & Bugajer (1990), os quais afirmaram que a formação de cloratos foi proporcional à quantidade de dióxidos de cloro utilizados e que estes são um algicida poderoso, particularmente para as algas pardas.

Outra tendência atual, é a utilização de seqüências de **branqueamento totalmente livres de cloro (TCF)**, onde o oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio e outras substâncias não-cloradas podem ser utilizadas.

A aplicação da biotecnologia para o branqueamento da polpa é uma metodologia nova que está ganhando destaque em todo mundo.

KIRKPATRICK (1991) afirmou que é importante fazer uma distinção entre **biobranqueamento** e **deslignificação biológica**. **Biobranqueamento** é o processo que produz um acréscimo na alvura da polpa de madeira durante o tratamento biológico. **Deslignificação biológica** é o processo que produz uma diminuição na concentração da lignina durante o tratamento biológico. Embora o biobranqueamento e a deslignificação biológica estejam ligados, não é possível calcular o aumento na alvura resultante da modificação da lignina (diferentemente de quando se remove a lignina). Portanto, o biobranqueamento e a biodeslignificação não podem ser facilmente relacionados. Entretanto, quando se dispõe de dados, é possível comparar o consumo de determinados agentes de branqueamento quando se realiza um biobranqueamento ou uma deslignificação biológica.

As primeiras aplicações da biotecnologia no branqueamento de polpa de papel ocorreram com a utilização de fungos lignolíticos que degradam ou despolimerizam a lignina. Muitos fungos basidiomicetos (fungos da podridão branca) foram utilizados para este propósito, como *Phanerochaete*, *Coriolus*, *Pleurotus*, entre outros (KIRK & YANG, 1979; PAICE et al., 1989; REID et al., 1990; ONYSKO, 1993).

KIRK & YANG (1979) utilizaram uma suspensão de esporos de *Phanerochaete chrysosporium*, numa deslignificação de polpa kraft de coníferas durante 6 a 8 dias, e conseguiram uma redução de 50 a 75% do número Kappa, no entanto, ocorreu uma degradação de 50% da celulose. Também utilizaram outros fungos, mas nenhum deles foi mais eficiente que o *P. chrysosporium*. Realizaram um processo de branqueamento CEDED (Tabela 2.6) na polpa tratada com o fungo e conseguiram reduzir em 27% o consumo de cloro, obtendo uma alvura de 85 % ISO.

PAICE et al. (1989) testaram nove cepas de fungos, conhecidos pela sua capacidade em branquear diretamente a polpa kraft sob condições aeróbias e agitadas (*Coriolus versicolor* No. 52 ATCC 20869; *Phellinus pini* No. 170; *Pleurotus eryngii* No. 358; *Phanerochaete chrysosporium* No. 383 ATCC 24725; *Pleurotus sajor-caju* No. 405; *Lentinus edodes* No. 406; *P. chrysosporium* No. 431 mutante isenta de celulase; *P. chrysosporium* No. 432 mutante isenta de celulase; e *Aureobasidium pullulans* No. 434). O fungo que apresentou melhores resultados em 5 dias de tratamento foi o *Coriolus versicolor*, que aumentou a alvura de 33,5 para 48 %ISO, em relação à polpa de controle, diminuindo o número Kappa de 11,6 para 7,9. A viscosidade da polpa diminuiu apreciavelmente, indicando um ataque à celulose. Realizando um branqueamento com a seqüência DED após o tratamento fúngico, eles obtiveram uma polpa com alvura 82,3 %ISO, enquanto o branqueamento convencional CEDED resultou numa alvura de 88,1 %ISO.

REID et al. (1990) utilizaram o *Trametes (Coriolus) versicolor*, para deslignificar uma polpa kraft não-branqueada de coníferas. Depois de 14 dias de tratamento fúngico seguido por uma extração alcalina e uma seqüência de branqueamento DED, conseguiram obter uma polpa com um número Kappa 8,5 e uma alvura 61 %ISO. Sem a utilização do tratamento fúngico, a polpa branqueada pela seqüência convencional apresentou um número Kappa 24 e uma alvura 33 %ISO. Além disso, o micélio do fungo imobilizado em espuma de poliuretano, também foi capaz de deslignificar a polpa.

De acordo com BAJPAI & BAJPAI (1992), a lentidão dos processos fúngicos, os inviabilizam totalmente na indústria papeleira. Isto se deve principalmente pelos seguintes aspectos: o controle da degradação da celulose, os aspectos técnicos de se projetar esse processo em “scale up” e, o problema em evitar-se a fase lag inicial.

Segundo DURÁN (1996), estudos de otimização e de seleção de novas cepas devem ser feitos de maneira a reduzir esses períodos de ação e, conseqüentemente, verificar a viabilidade técnica e econômica. Para superar tal dificuldade, a estratégia lógica é o uso da tecnologia enzimática. Desta forma, não se esperariam, nem o tempo necessário para os fenômenos de transporte de nutrientes, nem a entrada de cada fração micelial no devido metabolismo secundário produtor das enzimas adequadas.

2.7.1 - Branqueamento da polpa por via enzimática

As enzimas que degradam a lignina foram as primeiras a serem experimentadas com vistas à diminuição do uso de produtos químicos e de energia na produção de polpas de papel.

2.7.1.1 - Branqueamento com enzimas ligninolíticas

Segundo ONYSKO (1993), os sistemas enzimáticos usados pelos fungos da podridão branca (*white-rot fungi*) para degradar a lignina são extremamente complexos e não são completamente conhecidos. Segundo o pesquisador, desde a descoberta em

1983, de uma enzima degradadora da lignina, chamada ligninase (lignina peroxidase), obtida a partir do fungo *Phanerochaete chrysosporium*, tem existido muito interesse em usar-se sistemas enzimáticos com células livres de *white-rot fungi* para branquear a polpa. Os sistemas enzimáticos com células livres seriam mais fáceis de se operar, teriam períodos de contato mais curtos e teriam um custo efetivo bem melhor do que os das culturas fúngicas.

O mecanismo catalítico básico da ligninase é a oxidação do núcleo aromático da lignina, formando radicais catiônicos instáveis que se decompõem por meio de diferentes reações. A enzima não é específica com relação aos substratos que ataca e sua ação leva à formação de uma grande variedade de produtos (BAJPAI & BAJPAI, 1992).

KIRKPATRICK (1991) comentou que, a evidência do papel da lignina peroxidase no biobranqueamento, até agora não foi completamente convincente.

Diversas enzimas ligninolíticas foram estudadas com vista à sua aplicação no biobranqueamento da polpa, como a manganese peroxidase, lacase e celobiose:quinona oxidoredutase (REID, 1994; JURASEK et al., 1994; PAICE et al., 1995).

BOURBONNAIS & PAICE (1990) mostraram pela primeira vez que, sob certas condições, isto é, na presença de substratos primários (ABTS e Remazol Brilliant Blue), a lacase é capaz de quebrar oxidativamente a ligação C_α-C_β num dímero não-fenólico β-1 da lignina, e oxidar o álcool veratrílico à veratraldeído. Como os fenóis estão provavelmente presentes durante a degradação da madeira, os autores propuseram que a lacase desempenha um importante papel na despolimerização da lignina e que este papel não é limitado às sub-unidades fenólicas.

BOURBONNAIS & PAICE (1992), utilizaram lacase obtida a partir do *Trametes versicolor* para deslignificar e desmetilar uma polpa kraft de folhosas, obtendo uma polpa com uma redução de 24% do número Kappa após 5 dias de tratamento.

Segundo REID (1994) as evidências experimentais de que a CBQase aumenta a degradação da lignina num sistema enzimático ou fúngico ainda devem ser comprovadas.

As polpas kraft podem ser deslignificadas por enzimas obtidas do *Trametes versicolor* (lacases e peroxidases), apenas se mediadores com baixo peso molecular, e ativados pelas enzimas, estão presentes no meio (íons Mn (II), agente quelante, ABTS, HBT, H₂O₂, O₂, ou outros substratos), pois, verificou-se que as enzimas não podem interagir com a lignina diretamente devido ao seu tamanho (JURASEK et al., 1994; PAICE et al., 1995).

A aplicação comercial de lacases requer uma fonte de enzimas e mediador com baixos custos. Para o branqueamento com manganese peroxidase, a sensibilidade da enzima ao H₂O₂ é uma barreira tecnológica (PAICE et al., 1995).

Embora algumas das enzimas fúngicas responsáveis pela degradação da lignina já estejam identificadas, outras permanecem desconhecidas ou indefinidas. Quando ocorre o branqueamento com enzimas ligninolíticas, provavelmente ele se dá com misturas

contendo algumas enzimas diferentes, onde cada uma atua com uma função específica (ONYSKO, 1993).

2.7.1.2 - Branqueamento com enzimas hemicelulolíticas

Como as hemiceluloses estão covalentemente ligadas à lignina na polpa, proporcionando uma barreira física entre a lignina e as substâncias químicas utilizadas no branqueamento, uma alternativa para o branqueamento biológico é o uso de enzimas hemicelulolíticas.

A hidrólise parcial das hemiceluloses por enzimas hemicelulolíticas facilita a remoção da lignina nos estágios subsequentes do processo. Diferentemente do branqueamento com enzimas ligninolíticas, o uso isolado de enzimas hemicelulolíticas não aumenta a alvura ou diminui o número Kappa significativamente. O efeito de branqueamento se torna aparente apenas depois dos estágios de branqueamento (ONYSKO, 1993).

a) O sistema degradador da xilana

A xilana é a hemicelulose predominante na polpa de madeiras de folhosas (90%) e é um componente significativo da hemicelulose da polpa de madeiras de coníferas (50%). Nas folhosas, a ligação entre a lignina e a hemicelulose se dá principalmente entre a lignina e a xilana, possivelmente através das cadeias laterais da arabinose. Esta ligação pode ser removida pela xilanase. Esta é a razão que leva a xilanase a ser a hemicelulase mais estudada (BAJPAI & BAJPAI, 1992; ONYSKO, 1993).

Como a xilana é um heteropolissacarídeo constituído por unidades de xilose ligadas por ligações glicosídicas, que pode ter grupos substituintes, tais como arabinofuranosil, acetil e ou metil glucurônico, sua hidrólise completa requer a ação combinada de endoxilanases, β -xilosidase e enzimas que quebram as cadeias laterais, tais como α -arabinofuranosidase, metil-glucuronidase e acetil esterase. No biobranqueamento de polpas de papel, apenas o uso de endoxilanases parece ser efetivo (KLUEPFEL et al., 1993).

b) Mecanismo de ação da xilanase

De acordo com YANG et al. (1992), os mecanismos enzimáticos envolvidos na degradação de hemiceluloses na madeira são relativamente bem conhecidos; entretanto, o efeito do tratamento enzimático nas fibras da polpa ainda não está claro. Portanto é necessário um melhor conhecimento desses efeitos para facilitar a otimização dos tratamentos enzimáticos empregados no branqueamento da polpa.

O conhecimento das modificações químicas das hemiceluloses durante o processo de polpeamento, é da maior importância na elucidação do mecanismo da ação enzimática no substrato ligado às fibras (VIIKARI et al., 1994). Ocorrem modificações extensivas nas hemiceluloses durante o processo de produção de polpa através do cozimento kraft. As hemiceluloses residuais passam por mudanças drásticas, e a maioria de seus grupos substituintes são degradados.

Embora a remoção dos grupos substituintes facilitem a hidrólise das hemiceluloses remanescentes nas fibras da polpa, a hidrólise completa é muito difícil de ser atingida apenas pelo uso de enzimas. Uma razão para isto, de acordo com YANG et al. (1993), é que novas ligações são formadas entre as hemiceluloses e a lignina durante o processo de cozimento kraft. Alternativamente, a interação estrutural entre hemiceluloses, celulose e lignina na fibra matriz, podem ter um papel importante. Estes polímeros podem restringir a acessibilidade às hemiceluloses remanescentes nas fibras da polpa, limitando a penetração das enzimas nas fibras.

DANEULT et al. (1994) em sua revisão, comentaram os prováveis mecanismos de ação da xilanase no branqueamento da polpa kraft. Segundo os autores, as xilanases, como as endoxilanases são enzimas específicas que atuam na xilana. Elas catalisam a hidrólise das ligações xilose-xilose na cadeia de xilana e solubilizam apenas uma fração da xilana total presente, entretanto, o mecanismo enzimático no branqueamento, ainda não está bem compreendido. Os autores afirmaram que Senior & Hamilton em 1992, explicaram um dos possíveis mecanismos de ação da xilanase no branqueamento, afirmando que, a quebra da cadeia de xilana pela xilanase, parece interromper as ligações lignina-carboidrato (Fig.2.15), aumentando a acessibilidade das substâncias branqueadoras até as polpas, facilitando a remoção da lignina solubilizada no branqueamento. Os autores citaram também que Yllner et al. em 1957 e Clayton et al. em 1963, propuseram outra possível explicação sobre o papel da xilana redepositada, afirmando que partes da xilana inicialmente dissolvida no licor de cozimento kraft, pode ser reabsorvida ou reprecipitada nas fibras da polpa ou no seu interior. A xilana redepositada pode fisicamente proteger a lignina residual das substâncias utilizadas no branqueamento. A xilanase hidrolisa parte da xilana redepositada (Fig. 2.16), melhorando o acesso das substâncias branqueadoras até a lignina residual, facilitando a extração de lignina das fibras da polpa. Esta teoria ainda não é conclusiva.

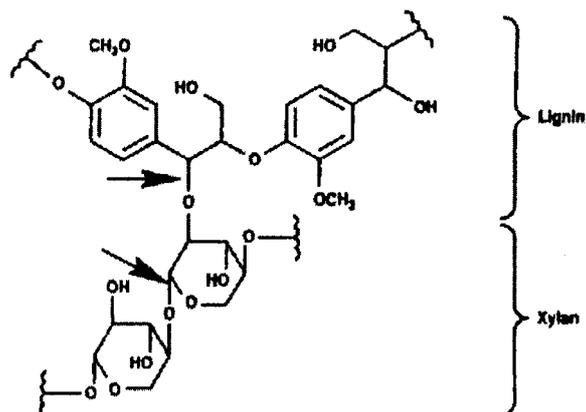


FIGURA 2.15 - Possível estrutura do complexo lignina-carboidrato em polpa kraft não-branqueada. As setas mostram os possíveis sítios de hidrólise da xilanase (DANEULT et al., 1994)

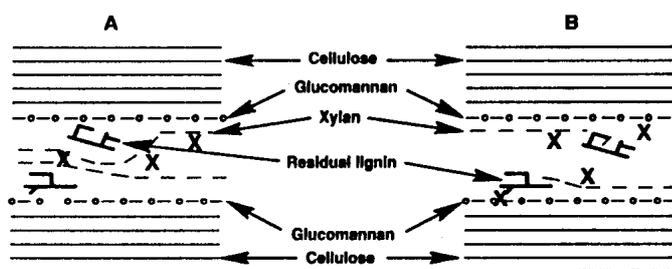


FIGURA 2.16 - Possíveis rotas de deslignificação de polpa kraft de coníferas por hemicelulases. Os sítios de hidrólise enzimática são representados por “X”. A parte **A** indica a hidrólise de xilanas adsorvidas, que expõem a lignina residual aos agentes do branqueamento. A parte **B** mostra a quebra das ligações lignina-hemicelulose em xilanas e galactomananas (DANEULT et al., 1994).

VIKARI et al. (1994) afirmaram que dois tipos de fenômenos estão envolvidos no pré-tratamento enzimático da polpa kraft, resultando numa melhoria da deslignificação. A hidrólise da xilana reprecipitada torna a polpa mais permeável, facilitando assim a remoção da lignina residual. A hidrólise da xilana localizada nas camadas internas e possivelmente ligada à lignina, pode afetar também a deslignificação, assim, as enzimas que quebram os grupos laterais nesta conexão, podem ser importantes, no mínimo, para o caso das coníferas. Os autores mostram o mecanismo proposto do branqueamento auxiliado pela enzima através da Figura 2.17.

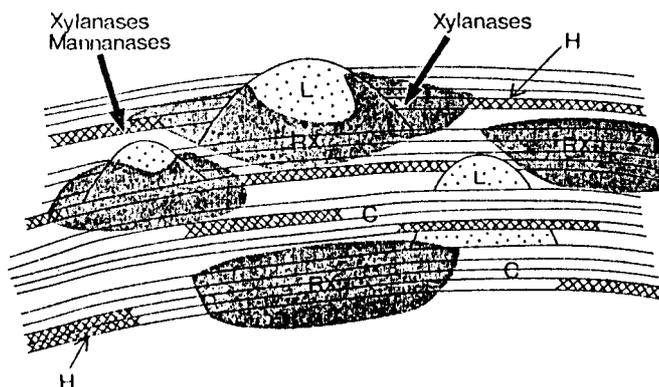


FIGURA 2.17 - Mecanismo proposto de branqueamento auxiliado por enzimas. **L**, lignina; **H**, hemiceluloses; **RX**, xilana reprecipitada; **C**, celulose. (VIKARI et al., 1994).

Apesar da predominância da xilana em polpas kraft, somente cerca de 20-25% da xilana pode ser hidrolisada pela xilanase (ONYSKO, 1993). SENIOR et al. (1991) e ONYSKO (1993) relataram que Clark et al. em 1990 sugeriram que as limitações difusionais relacionadas ao grande tamanho da xilanase podem ser responsáveis por este fator. Tendo sido sugerido também que, uma distribuição irregular de hemicelulose pode limitar a acessibilidade da enzima até a xilana. Esses pesquisadores citaram Dekker (1983), Poutanen et al. (1987, 1988), Poutanen (1988) e Wood et al. (1986), indicando outras possíveis razões para essas limitações, como a limitada capacidade de hidrólise da xilana devido à sua natureza ramificada, instabilidade térmica da enzima e inibição pelos produtos finais da enzima. SENIOR et al. (1991) citaram também Paice et al. (1988) que afirmaram que outra limitação se deve à influência da ligação lignina-carbohidrato na hidrólise da xilana. Além disso, os efeitos de inibição e adsorção poderiam limitar a ação da xilanase pela redução das concentrações efetivas de enzima e também limitar seu potencial de reciclabilidade.

c) Branqueamento com xilanase

As xilanases são produzidas por uma grande variedade de microrganismos, incluindo bactérias e fungos (COUGHLAN & HAZLEWOOD, 1993).

A xilanase é aplicada freqüentemente no pré-branqueamento ou ajudando no branqueamento pois a sua principal função é aumentar o efeito de substâncias químicas no branqueamento ao invés de remover a lignina diretamente. A enzima não ataca os cromóforos da lignina mas sim a cadeia de xilana na qual as partículas da lignina residual estão envolvidas e presas. Uma hidrólise limitada da cadeia de xilana é freqüentemente suficiente para facilitar o subsequente ataque químico na lignina com várias substâncias químicas, sem sacrificar o rendimento. O pré-tratamento usualmente resulta numa economia de 10-20% de substâncias químicas com uma simultânea redução da emissão de poluentes, se cloro ou derivados do cloro são usados (JURASEK et al., 1994).

As primeiras utilizações de xilanase se deram através de sua inclusão em uma das etapas da seqüência de branqueamento com utilização de cloro ou dióxido de cloro.

BAJPAI & BAJPAI (1992) comentaram que Viikari et al., em 1986, realizaram os primeiros trabalhos sobre branqueamento com xilanase, relatando a obtenção de uma redução de 25% no consumo de cloro ativo em polpa kraft de pinho pré-tratada com xilanase. Também relataram uma significativa redução no consumo de dióxido de cloro numa polpa kraft de pinho tratada com hemicelulase, quando esta polpa foi subsequentemente branqueada até uma alvura de 89-90 %ISO através de uma seqüência (D_c) EDED. As propriedades do papel produzido a partir da polpa tratada com hemicelulase foram similares àquelas da polpa normal. Finalmente Viikari et al. observaram que as polpas kraft de pinho e faia não-branqueadas, tiveram os seus números Kappa reduzidos a 50% dos valores originais quando essas polpas foram tratadas com hemicelulase e em seguida, com peróxido, observando-se assim, um aumento na alvura à medida que ocorria uma redução no número Kappa. O sistema hemicelulolítico usado por Viikari et al. foi formado por endoxilanasas e xilosidasas. Segundo esta mesma revisão, Bernier et al., em 1983 e em 1987, produziram clones de *E. coli* que secretaram endoxilanasas e β -xilosidasas sem a presença de celulase. Paice et al. em 1988 e Jurasek & Paice em 1988, usaram essas enzimas puras para remover a lignina da polpa kraft, concluindo que o tratamento enzimático resultou num aumento da taxa de remoção de lignina da polpa, devido às observações no número Kappa e na alvura encontrados na polpa tratada. A viscosidade da polpa não foi apenas conservada mas também sofreu um acréscimo, provavelmente devido à remoção parcial de hemicelulose. Para determinar se o efeito de intensificação do branqueamento da xilanase é conservado depois de um ciclo de branqueamento químico convencional, eles submeteram a polpa tratada com xilanase a um branqueamento CED. A polpa obtida pelo pré-tratamento enzimático combinado com o branqueamento CED demonstrou uma melhora na viscosidade, no valor do número Kappa e na alvura, quando comparada com o branqueamento convencional (três estágios) da polpa kraft e com aqueles obtidos por Viikari et al., que utilizaram um tratamento enzimático combinado com um tratamento com peróxido. Encontraram que o tratamento da polpa branqueada pela seqüência CED, seguida pelo tratamento enzimático com xilanase, não produziu nenhum efeito de branqueamento quando comparado com o pré-tratamento enzimático seguido pela seqüência CED. A pequena quantidade de lignina remanescente depois da seqüência CED, evidentemente não foi susceptível ao tratamento com xilanase. As propriedades das folhas de papel obtidas a partir da polpa tratada com enzima, demonstraram estar dentro dos padrões aceitáveis, indicando que restou hemicelulose suficiente para promover a ligação entre as fibras.

Ainda a revisão de BAJPAI & BAJPAI (1992), relata que na patente européia de número 373.107, de 1990, há a descrição de um processo no qual a polpa poderia ser branqueada por um tratamento com um sistema enzimático contendo hemicelulase do fungo *Aureobasidium pullulans*. A suspensão de polpa kraft de madeira de folhosas branqueada com 100 unidades de endoxilanasas (do *A. pullulans*) exibiu um número Kappa de 7,8, enquanto o número Kappa da polpa kraft não branqueada foi de 12,3.

ZAMOST et al. (1992) citaram Pedersen (1989) o qual relatou que a primeira xilanase comercialmente disponível para uso no biobranqueamento de polpas de madeira

foi a Pulpzyme HA (Novo Nordisk A/S), que é uma hemicelulase (β -1,4-D-xilanase) contendo enzima produzida por uma cepa de *Trichoderma reesei*, capaz de diminuir a dosagem de cloro ativo no primeiro estágio de branqueamento. O uso industrial de Pulpzyme HA apresentou alguns problemas. Primeiro, a temperatura da polpa situa-se em torno de 70 °C, que é acima da faixa de utilização da enzima. Segundo, o pH da polpa está na faixa alcalina necessitando ser ajustado em torno de 7,0. O tempo de tratamento de 3h pode contribuir também para a inativação da enzima, especialmente se a polpa estiver muito quente, além desse tempo ser muito longo para ser praticado industrialmente.

BAJPAI & BAJPAI (1992) também citaram essa mesma enzima, afirmando que a Novo alegou que o pré-tratamento de uma polpa com consistência de 10% numa temperatura de 50 °C com 750 unidades de Pulpzyme HA por kg de polpa seca, resulta numa redução de 35% do cloro necessário para o estágio de branqueamento C/D e provoca um acréscimo de 2 pontos na alvura, sem nenhum efeito adverso na resistência da polpa. Segundo a Novo, esta enzima catalisa a hidrólise parcial das ligações endoxilose-xilose na cadeia da xilana (abrindo a estrutura da hemicelulose contida na polpa), facilitando a remoção da lignina residual durante os estágios de branqueamento subsequentes.

PAICE et al. (1992), realizaram um tratamento enzimático em polpas de abeto e choupou durante um período que variou entre 24 a 48 horas, utilizando xilanase comercial (Pulpzyme HA), mananase comercial (da Novo Nordisk) e uma xilanase preparada a partir de culturas de *Schizophyllum commune*, seguido por um branqueamento convencional com a seqüência CED. Verificaram que os melhores resultados, utilizando-se a polpa de abeto, foram obtidos quando empregaram xilanase comercial, alcançando uma alvura de 82,5 %ISO e um número Kappa 2,8, enquanto que, utilizando a xilanase do *S. commune*, obtiveram uma alvura 82,4 e número Kappa 3,7. Para a mananase, obtiveram uma alvura 78,8 e número Kappa 4,2, enquanto a polpa controle apresentou alvura 74,9 e Kappa 4,8. Para a polpa de folhosas (choupou), os resultados foram semelhantes, sendo melhores quando utilizaram as xilanases.

Segundo JURASEK & PAICE (1992), a aplicação de xilanase numa fábrica é muito simples - apenas uma pequena bomba de laboratório é necessária para liberar a solução enzimática numa taxa de fluxo de aproximadamente 1 litro por minuto no sistema contendo a polpa. É necessário ajustar o pH da polpa para uma faixa compatível com a atividade enzimática. As estimativas de custo para a liberação de enzima e ajuste de pH variam de Can\$ 10.000 a Can\$ 100.000. Os autores relataram que a Genencor International conseguiu realizar um branqueamento utilizando um tratamento com xilanase seguido de uma seqüência com oxigênio e duas extrações alcalinas com peróxido, conseguindo elevar a alvura de uma polpa de 2 a 4 pontos, sem nenhum prejuízo para as suas características. Esses mesmos autores mostraram que diversas fábricas testaram a utilização de xilanases, sendo 45 na Europa, 24 no Canadá, 15 nos EUA, e 1 no Japão, sendo que, 15 utilizaram polpa de folhosas e 70, polpa de coníferas. O uso comercial foi realizado em 6 fábricas da Europa e 4 do Canadá.

SCOTT et al. (1992) conduziram um experimento através do Pulp and Paper Research Institute of Canada numa fábrica do Canadá, utilizando uma xilanase comercial (Albazyme 10), da Genencor International. A enzima era adicionada na torre de

armazenamento de polpa kraft de coníferas não-branqueada antes de uma seqüência de branqueamento $D_{100}E_{OP}DED$. Nesta experiência, comprovaram uma redução do uso de cloro ativo de 28,3% para obter a polpa branqueada. Além disso, conseguiram uma redução de 15% no consumo de ClO_2 total, que foi acompanhada por uma redução da carga de halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) no efluente.

SINNER & PRESELMAYR (1992) informaram que, a University of Graz, a Technical University of Graz, a Biotechnologische Forschungsgesellschaft (btF) e a Voest-Alpine Industrieanlagenbau (VAI) produziram uma xilanase isenta de celulase, e a utilizaram em um pré-tratamento de uma polpa de folhosas em escala industrial na fábrica Bukoza, em Vranov, ex-Tchecoslováquia. A enzima foi adicionada antes da torre de armazenamento de polpa não-branqueada, tendo seu pH corrigido anteriormente, permanecendo durante 3 horas nesta torre numa temperatura controlada entre 60-65 °C. Esta polpa foi em seguida branqueada através de uma seqüência $C/DEDE_HD$. Na experiência, conseguiram reduzir o consumo de cloro e hipoclorito em 30% e 38% (valores médios), respectivamente, conseguindo manter o mesmo índice de alvura, quando comparada com a polpa controle, além de manter as características mecânicas da polpa inalteradas.

SENIOR & HAMILTON (1992) realizaram um pré-tratamento em polpas de folhosas e coníferas utilizando uma xilanase obtida a partir do *Streptomyces lividans*. A polpa de coníferas, após o tratamento enzimático, foi branqueada através da seqüência $(C + D)E_PDED$, substituindo 20% do Cl_2 por ClO_2 . A polpa de folhosas sofreu o mesmo processo de branqueamento, no entanto, substituíram 40% de Cl_2 por ClO_2 , e não adicionaram peróxido na primeira extração alcalina. Os pesquisadores obtiveram o mesmo índice de alvura para a polpa de coníferas quando comparada com a polpa controle, além de reduzir em 26% o uso de cloro e observar-se uma diminuição da carga de AOX. Para a polpa de folhosas, observaram uma diminuição da carga de cloro de 35 a 45%, mantendo os mesmos índices de alvura que a polpa controle, além de reduzir a toxicidade dos efluentes e os níveis de AOX.

SENIOR et al. (1992) utilizaram uma xilanase obtida a partir do *Streptomyces lividans* em um tratamento enzimático de uma polpa kraft de folhosas, seguido por um branqueamento com seqüência $(CD)EDED$, em diversos níveis de substituição de Cl_2 por ClO_2 , além de analisar também, o efeito da branqueabilidade da polpa ao variarem a ordem de adição do Cl_2 e ClO_2 . Eles verificaram que a polpa branqueada tratada com xilanase, precisou de quase 80% menos Cl_2 e 5% menos ClO_2 em relação à polpa controle, para atingir uma alvura de 90 %ISO. Os resultados obtidos sugeriram que, se as fábricas usassem xilanase, elas poderiam operar sob condições equivalentes a 80% de substituição de Cl_2 por ClO_2 , empregando no mínimo, 33% menos ClO_2 . A ordem de adição de Cl_2 e ClO_2 durante o primeiro estágio de branqueamento foi importante quando trataram as polpas com xilanase, verificando que, a adição de Cl_2 antes ou simultaneamente com ClO_2 no estágio de cloração, com uma substituição de 40% de ClO_2 no lugar de Cl_2 , foi mais efetivo do que a adição do ClO_2 antes do Cl_2 .

TURNER et al. (1992) realizaram um experimento na fábrica Scott Paper Co., em Miranda de Ebro, Espanha, utilizando a xilanase comercial Cartazyme HS da Sandoz Chemicals Corp., aplicada numa polpa kraft de eucalipto da torre de estocagem de polpa, para ser branqueada em seguida através da seqüência $(E_{OP})D(E_P)D$. Obtiveram uma

polpa com 88% ISO de alvura, utilizando altas doses de ClO_2 e H_2O_2 . Sem o tratamento enzimático, a polpa apresentou uma alvura de 81,5 %ISO.

YANG et al. (1992) utilizaram uma xilanase obtida do *A. pullulans*, em testes de branqueamento de polpas kraft não-branqueadas e deslignificadas com oxigênio, seguido de diversas seqüências de branqueamento, envolvendo combinações com oxigênio (O), tratamento enzimático (X), peróxido de hidrogênio (P), extração alcalina com peróxido (E_p) e dióxido de cloro (D), comparando os resultados obtidos, com uma polpa controle, branqueada através da seqüência OC/DED. Os autores observaram que os valores de viscosidade e alvura obtidos para a polpa kraft de folhosas branqueadas no laboratório, pelas seqüências OXDP, OXDE_pP e OXE_pDP , foram iguais ou melhores do que aqueles das polpas branqueadas pela seqüência OC/DED. Em particular, a seqüência OXDP produziu uma polpa superior em termos de viscosidade (17,5 mPa.s) e alvura (87,7 %ISO), enquanto a polpa branqueada pela seqüência OC/DED, apresentou uma viscosidade de 16,6 mPa.s e alvura 86,8 %ISO. Para a polpa kraft de coníferas, branqueada através da seqüência OXPDP, atingiram uma alvura de 88,6% e uma viscosidade de 16,3 mPa.s. Sem o tratamento enzimático, essa polpa kraft de coníferas apresentou uma alvura de 84,5% e viscosidade 14,9 mPa.s. Além disso, os valores para a polpa de coníferas branqueada pela seqüência OC/DED, apresentaram uma alvura de 85,6 %ISO e viscosidade 17,8 mPa.s.

BAJPAI & BAJPAI (1992) e ONYSKO (1993), citaram que a fábrica Enso-Gutzeit Oy, na Finlândia, realizou testes de branqueamento enzimático numa escala de 1.000 m³, reduzindo o consumo de cloro em cerca de 25-30%.

RAGAUSKAS et al. (1993) realizaram um pré-tratamento enzimático com xilanase, em polpas kraft de folhosas e coníferas, seguido de um branqueamento com dimetildioxirano, e uma extração alcalina. Para a polpa kraft de folhosas, obtiveram uma boa deslignificação, elevando a alvura em relação à polpa controle, mantendo bons valores para a viscosidade. Para a polpa de coníferas, os resultados não foram tão significativos quanto para as polpas de folhosas, no entanto, observaram uma pequena elevação dos valores de viscosidade e uma alvura praticamente igual à da polpa controle.

LAHTINEN et al. (1993) utilizaram a xilanase Ecopulp da Alko Ltd. Biotechnology, numa polpa kraft de coníferas deslignificadas com oxigênio, sendo em seguida branqueada através das seqüências $D_0(E_0)D_1$ ou $D_0(E_0)D_1ED$. A polpa tratada enzimaticamente na faixa de temperatura 50-55 °C, apresentou uma elevação de 3 unidades ISO na alvura em relação à polpa controle, branqueada através da seqüência $D_0(E_0)D_1$. Para a faixa de temperatura de 60 °C, a elevação da alvura foi de 2 unidades. Utilizando o tratamento enzimático em pH 6 e temperatura de 55 °C, seguido da seqüência $D_0(E_0)D_1ED$, conseguiram obter praticamente os mesmos valores de alvura e viscosidade que a polpa controle, além de utilizar 16% menos cloro ativo.

SHOHAM et al. (1993) utilizando, uma xilanase obtida a partir do *Bacillus stearothermophilus*, conseguiram deslignificar parcialmente uma polpa kraft de coníferas deslignificada com oxigênio, em pH 9,0 a 65 °C.

ONYSKO (1993) comentou que a Crestbrook Forest Industries em Skookumchuck, British Columbia, está usando um pré-tratamento com xilanase em grande escala e reduziu o consumo de cloro em 11%.

YANG et al. (1993) utilizaram uma xilanase obtida a partir do *Aureobasidium pullulans* numa polpa kraft de eucalipto não-branqueada ou deslignificada com oxigênio, seguido por um tratamento com ozônio (Z), e uma peroxidação. As polpas deslignificadas com oxigênio e tratadas com enzima, sofreram uma elevação da alvura de 2,4 pontos ISO, uma elevação da viscosidade de 2,0 mPa.s, e uma redução do número Kappa de 0,9. Um efeito similar do tratamento com xilanase nas polpas de eucalipto não-branqueadas também foi obtido. Os autores verificaram que o uso do agente quelante DTPA no pré-tratamento da polpa antes da peroxidação, foi significativamente mais efetivo do que o ácido utilizado. A polpa branqueada pela seqüência OXZP, apresentou uma alvura de 80,5 %ISO, número Kappa 1,4 e viscosidade 10,9 mPa.s, enquanto, pela seqüência OXZAP, obtiveram uma alvura de 82,2 %ISO, número Kappa 1,3 e viscosidade 9,8 mPa.s. A polpa branqueada pela seqüência OXZQP apresentou uma alvura de 83,4 %ISO, número Kappa 1,2 e viscosidade 10,9 mPa.s. Com a seqüência OXP obtiveram uma alvura de 64,8 %ISO, número Kappa 5,4 e viscosidade 21,7 mPa.s, enquanto, pela seqüência OXAP, a alvura foi de 71,5 %ISO, número Kappa 5,1 e viscosidade 20,1 mPa.s. Para a seqüência OXQP, a alvura foi de 73,4 %ISO, número Kappa 4,7 e viscosidade 22,0 mPa.s. Esses resultados foram melhores do que os obtidos para os tratamentos sem a utilização da enzima. Os autores também verificaram que a polpa branqueada pela seqüência OXZP, apresentou uma alvura maior que as polpas branqueadas pelas seqüências OXPZ e OXZPZ, utilizando o mesmo nível de ozônio.

TREMBLAY & ARCHIBALD (1993), realizaram um tratamento enzimático com xilanase obtida a partir do *Bacillus cereus* em polpas kraft de folhosas e coníferas. Essas polpas foram branqueadas através de uma cloração, seguida por uma extração alcalina. Os autores verificaram que o efeito do pré-tratamento enzimático foi maior na polpa de folhosas. As polpas não sofreram alterações em suas propriedades físicas, ocorrendo uma elevação da viscosidade da polpa de folhosas, como também, uma diminuição de 50% na produção de AOX nos efluentes após o branqueamento e uma elevação dos valores da alvura.

SENIOR & HAMILTON (1993) pesquisaram como o grau de substituição de Cl₂ por ClO₂, numa seqüência de branqueamento tradicional, afeta o sucesso global do tratamento de polpas kraft de coníferas, com uma xilanase obtida a partir do *Streptomyces lividans*. A seqüência de branqueamento utilizada foi (CD)EDED, onde o percentual de substituição variou de 20 a 100%. Os autores verificaram que o grau de substituição do Cl₂ por ClO₂ e a alvura final desejada, são os fatores principais que afetam o sucesso do tratamento com xilanase no branqueamento de polpa de coníferas. Quando a alvura desejada foi 90 %ISO, observaram uma redução das substâncias químicas necessárias ao branqueamento (comparando com a polpa controle), utilizando graus de substituição de 20, 50 ou 70%, com uma pequena redução dos níveis de AOX. Entretanto, uma redução significativa dessas substâncias foi atingida quando utilizaram a polpa pré-tratada com xilanase seguida pelo branqueamento com 100% de substituição do Cl₂ por ClO₂, além de uma redução de cerca de 40% do nível de AOX.

DURÁN et al. (1994) utilizaram uma xilanase obtida a partir do *Aspergillus sp.*, denominada Asperzyme 2M1, numa polpa kraft não-branqueada de *pinus radiata*, seguido por um branqueamento com oxigênio e peróxido. Os autores conseguiram reduzir em 20% o valor do número Kappa, com uma alta proteção das fibras, e uma menor redução da viscosidade em relação à polpa branqueada apenas com oxigênio e peróxido.

JEAN et al. (1994) realizaram um tratamento com a xilanase Ecopulp X-100 numa fábrica de polpa kraft de coníferas (Donohue St. Félicien, Canadá), seguido por uma seqüência de branqueamento DE₀DE_PD. Os resultados demonstraram uma redução do fator Kappa, mantendo-se a alvura desejada de 91%, além de conseguirem uma redução do uso de ClO₂ em cerca de 0,5% (5 kg de ClO₂ por ton. de polpa), e uma redução dos níveis de AOX.

RÄTTO et al. (1994) avaliaram os efeitos de uma xilanase obtida a partir do *Dictyoglomus sp.* na branqueabilidade de uma polpa kraft de *pinus*. Após o tratamento enzimático, as polpas sofreram uma quelação, seguido por uma peroxidação alcalina. Os autores observaram uma redução do número Kappa e uma elevação da alvura (2 unidades ISO) nas polpas tratadas com enzima, quando comparado com a polpa de referência.

BAJPAI et al. (1994) utilizaram as xilanases comerciais Novozyme 473 (Novo Nordisk A/S), Cartazyme HS-10 (Sandoz Chemicals) e VAI Xylanase (Voest Alpine), no pré-tratamento de polpa kraft de eucalipto, seguido por um branqueamento através das seqüências CEHH ou CEH. Os autores verificaram que os pré-tratamentos com a Novozyme 473 e com a VAI Xylanase resultaram numa redução de 31% no consumo de cloro, com uma correspondente redução de organoclorados totais (TOCl), mantendo os mesmos valores de alvura, além de apresentar uma viscosidade mais elevada em relação à polpa controle, provavelmente devido à remoção das xilanas de baixo grau de polimerização. O pré-tratamento com Cartazyme HS-10 reduziu o consumo de cloro em 31% e o de TOCl em 30%, elevando a alvura em 2,5 pontos com relação à polpa controle, no entanto, ocorreu uma pequena redução da viscosidade, provavelmente devido à dissolução da hemicelulose. A maior elevação da alvura (4,9 pontos) deu-se quando utilizaram a Cartazyme HS-10, seguido pela seqüência de branqueamento CEH. Quando utilizaram a seqüência CEHH, a elevação da alvura foi de 3,8 pontos em relação à polpa controle. Para a enzima Novozyme 473, obtiveram uma elevação da alvura de 3,0 pontos após a seqüência CEHH em relação à polpa controle. Para a enzima VAI Xylanase, a elevação da alvura foi de 2,1 pontos com a seqüência CEHH em relação ao controle.

LUDGREN et al. (1994) utilizaram a xilanase T6 obtida a partir do *Bacillus stearothermophilus*, em escala industrial, para produção de uma polpa kraft de coníferas TCF, utilizando a seqüência (OO)BQQPP, onde B representa a enzima. Os resultados da experiência na fábrica, mostraram que a polpa TCF obtida apresentou uma alvura de 78% ISO, com uma economia de 20% de peróxido de hidrogênio.

YANG et al. (1994) utilizaram uma xilanase obtida a partir do *Aureobasidium pullulans* em polpas kraft de coníferas não-branqueadas, em polpas deslignificadas com oxigênio e em polpas de coníferas que sofreram um cozimento prolongado. A polpa kraft deslignificada com oxigênio e tratada com enzima, sofreu uma redução no número

Kappa, de 12,0 para 11,2, uma elevação da alvura, de 33,6 para 37,6 %ISO, e uma elevação da viscosidade, de 18,4 para 18,8 mPa.s. Após a seqüência OXE_PZP, a polpa não-branqueada apresentou uma alvura maior do que a branqueada sem a presença da enzima, atingindo 92 %ISO. Após a seqüência de branqueamento XE_PZP, a polpa kraft que sofreu um cozimento prolongado, atingiu uma alvura de 86 %ISO, apresentando uma viscosidade de 5,4 mPa.s, enquanto a polpa controle (E_PZP) apresentou uma viscosidade de 5,0 mPa.s para o mesmo índice de alvura.

SILVA et al. (1994) utilizaram xilanases obtidas a partir do *Humicola sp.* em tratamentos de polpas kraft de eucalipto não-branqueada, e branqueadas através da seqüência CE_PHDH. Os autores observaram que a polpa kraft branqueada e tratada com xilanase sem a presença de celulase, apresentou uma alvura maior do que a polpa controle, além de uma elevação da viscosidade. Com a xilanase contaminada por celulase, o valor da viscosidade sofreu uma redução. Ao utilizarem a polpa não-branqueada, seguida por um tratamento enzimático, uma cloração com ClO₂ e uma extração alcalina, verificaram uma elevação da alvura, uma redução do número Kappa, além de uma redução de 30% do ClO₂, no entanto, ocorreu uma leve redução dos valores da viscosidade.

RAGAUSKAS et al. (1994) utilizaram uma endo-xilanase obtida a partir do *Streptomyces lividans* num pré-tratamento de uma polpa kraft de coníferas, seguido por um branqueamento com ácido perfórmico, ácido peracético, ozônio ou com Oxone (nome comercial de um sal triplo de KOSO₄.KHSO₄.K₂SO₄). Os autores verificaram que o tratamento enzimático seguido pelo branqueamento com ácido perfórmico e uma extração alcalina não apresentou efeitos benéficos. O tratamento enzimático seguido pela utilização do Oxone e uma extração alcalina, resultou num melhoramento global da deslignificação da polpa em 7% em relação à polpa não tratada com enzima, no entanto, os valores da alvura e viscosidade não sofreram grandes melhorias. A utilização do ácido peracético seguido por uma extração alcalina, após o tratamento enzimático, apresentou bons resultados, com uma boa deslignificação da polpa, e uma elevação da alvura em relação à polpa controle, preservando os valores da viscosidade. A utilização do ozônio, em diversas concentrações, seguido de uma extração alcalina, após o tratamento enzimático, apresentou os melhores resultados, com uma deslignificação 17% maior que a polpa controle, além de uma elevação da alvura e da viscosidade.

VIKARI et al. (1994) citaram diferentes exemplos de utilizações de xilanase e os resultados obtidos em algumas seqüências de branqueamento. Na seqüência X(C/D)EDED, há redução do consumo de cloro elementar e redução dos níveis de AOX. Na seqüência XDEDED há redução do consumo de cloro; XD(EP)DED proporciona uma redução do nível de AOX; OXQPP proporciona uma elevação da alvura; na seqüência OXQPZP, ocorre uma redução do consumo de substâncias químicas. Os autores afirmaram que em seqüências de branqueamento TCF, a adição de enzimas aumenta os valores finais da alvura, que é o principal parâmetro no marketing das polpas TCF. Além disso, a redução das substâncias utilizadas no branqueamento TCF é importante com relação aos custos e às propriedades mecânicas da polpa.

GRANT (1994) citou um produto desenvolvido pela Alko, contendo xilanase e mananase, que foi utilizado numa polpa kraft seguido por um branqueamento TCF, obtendo uma alvura de 86 %ISO, sendo 2,5 pontos maior do que a polpa tratada sem o produto.

BROWN et al. (1994) utilizaram as xilanases comerciais Irgazyme 40s (obtida a partir do *Trichoderma longibrachiatum*) e Irgazyme 10s em tratamentos de polpas kraft de coníferas deslignificadas com oxigênio. Com a seqüência OXZE, os autores verificaram que após o tratamento enzimático, a polpa sofreu uma elevação da alvura de 4-6 pontos em relação à polpa tratada sem as enzimas para as cargas de ozônio utilizadas, além de ocorrer uma redução do número Kappa. A polpa branqueada pela seqüência OXZE_{OP}, apresentou uma alvura 54,5 %ISO, número Kappa 6,0 e viscosidade 9,0 cp, enquanto a polpa controle (OZE_{OP}), apresentou alvura 50,7 %ISO, número Kappa 7,2 e viscosidade 9,0 cp. Após o branqueamento pela seqüência OXZED, obteve-se uma elevação de 3 pontos na alvura em relação à polpa controle, elevando-se a dosagem enzimática, a alvura elevou-se 6 pontos a mais que o controle, obtendo-se uma alvura máxima de 86 %ISO.

RYYNÄNEN et al. (1995) utilizaram diferentes xilanases em polpas kraft de eucalipto não-branqueadas, que sofreram um cozimento convencional ou prolongado, e posteriormente foram deslignificadas com oxigênio. Na seqüência OXZ, a polpa obtida, apresentou maiores elevações da alvura (cerca de 2 %ISO), enquanto pela seqüência OXZQ(PO), a elevação foi menor. As polpas kraft convencionais de eucalipto, foram branqueadas até cerca de 86 %ISO, sem redução das propriedades mecânicas da polpa. As polpas kraft que sofreram um cozimento prolongado (alta deslignificação), foram branqueadas até 89,5-90,5 %ISO, mas a resistência ao rasgo sofreu uma redução.

PAICE et al. (1995) citaram Lavielle (1992), que utilizou a xilanase num branqueamento TCF pelo processo Lignox (deslignificação com oxigênio, quelação e peroxidação com peróxido de hidrogênio, OQP), mostrou uma pequena melhoria na alvura, de 75-79 %ISO em relação à polpa tratada sem a enzima, cuja alvura atingiu cerca de 73-75 %ISO.

Informações fornecidas pela Clariant (1996) mostraram a obtenção de uma alvura 89,9 %ISO para uma polpa kraft de folhosas branqueada pela seqüência XCED, utilizando 1,0lb de Cartazyme NS-10/ton de polpa seca, enquanto a polpa controle, apresentou uma alvura 87,2 %ISO (elevação de 2,7 pontos). Para a seqüência XDE_PD obtiveram uma alvura 85,0 %ISO. Para a polpa controle a alvura obtida foi 83,0 %ISO (elevação de 2,0 pontos).

Ainda a Clariant em 1996, utilizando 0,5lb de Cartazyme NS-10/ton de polpa seca em uma polpa kraft de coníferas branqueada pela seqüência XDED, obteve uma alvura 59,9 %ISO, e para a polpa controle, 55,5 %ISO de alvura (elevação de 4,4 pontos). Utilizando uma polpa kraft de coníferas tratada com 0,5g de Cartazyme NS-10/kg de polpa seca em pH 8,0, na seqüência XD_OE_ODED, alcançaram uma alvura 86,4 %ISO, com uma redução de 11% no consumo de cloro ativo. Para a polpa controle a alvura obtida foi 85,1 %ISO (elevação de 1,3 pontos).

Deve-se tomar certos cuidados sobre qual a melhor forma de utilização da xilanase na indústria, como o ajuste do pH, temperatura e forma de mistura (DUNLOP-JONES & GRÖNBERG, 1995). Esses autores mostraram alguns resultados que se obtém para algumas alternativas adotadas nos branqueamentos ECF e TCF. Segundo estes, a substituição do Cl₂ por ClO₂, diminui a produção de AOX, mas eleva os custos

do branqueamento; a deslignificação com oxigênio para reduzir o número Kappa antes do branqueamento, também diminui a carga de AOX e os custos do branqueamento, no entanto, os investimentos são elevados; a substituição das substâncias cloradas por peróxido de hidrogênio diminui a carga de AOX, mas eleva os custos do branqueamento, e pode afetar a viscosidade e as propriedades mecânicas da polpa; a utilização de ozônio no lugar das substâncias cloradas diminui o nível de AOX, mas eleva os investimentos, e pode afetar a viscosidade e as propriedades mecânicas da polpa; o cozimento prolongado da polpa para reduzir o número Kappa antes do branqueamento, diminui o nível de AOX e baixa os custos do branqueamento, mas eleva os investimentos; a utilização de enzimas reduz o nível de AOX dos efluentes, diminui o uso de substâncias branqueadoras, com um custo mínimo, além de elevar a alvura e as propriedades mecânicas da polpa.

Cerca de 8% da polpa kraft branqueada em fábricas do Canadá usam xilanase para melhorar o branqueamento (TOLAN & SPENCE, 1995, citando Tolan et al., 1995). Segundo os autores, o tratamento enzimático é executado na linha de polpa marrom antes do branqueamento, e a atuação da enzima se dá na torre de estocagem de polpa marrom. A polpa tratada prossegue para a planta de branqueamento. Segundo os pesquisadores, algumas fábricas têm mencionado dificuldades em manter um tempo de retenção adequado da enzima na polpa, para atingir os benefícios desejados. Por isso, os autores analisaram a utilização de um sistema que facilita o estudo do tempo de retenção da polpa e seu movimento na torre de armazenamento, trazendo certas vantagens, como determinar a melhor estratégia de aplicação da enzima, melhorando os benefícios do tratamento enzimático nas fábricas, pela correção de alguns parâmetros. Quando o tempo de retenção é muito baixo, pode-se modificá-lo pela elevação do nível da torre, elevação da consistência da polpa, ou ajuste da dosagem da enzima.

De acordo com ONYSKO (1993), o uso de xilanase como um auxiliar no branqueamento é atualmente, a única tecnologia de branqueamento biológico a ser aplicada em escala comercial. Muitas fábricas estão fazendo testes e poucas estão usando xilanase em grande escala. O que faz esta opção atrativa é que a xilanase pode ser usada economicamente num curto período de tempo com o equipamento existente.

DANEAULT et al. (1994) afirmaram que as enzimas são proteínas com propriedades catalíticas específicas, cada uma requer condições especiais de reação para funcionar. Os principais fatores que afetam a eficiência do tratamento com a xilanase são o pH, temperatura, dispersão e dosagem enzimática, consistência e tempo de reação. O pH ótimo para o tratamento com xilanase varia entre as enzimas. Geralmente, as xilanases derivadas de cepas de origem bacteriana são mais efetivas entre pH 6 e 9, enquanto que, aquelas derivadas de cepas de origem fúngica, devem ser usadas dentro da faixa de pH 4 a 6. A faixa de temperatura ótima situa-se entre 35 a 60 °C. Para se obter os melhores resultados com o uso da enzima, a dosagem enzimática deve ser otimizada em cada caso. Em geral, a dosagem ótima situa-se na faixa de 2 a 5 Unidades Internacionais (IU) por grama de polpa seca. Além disso, a consistência da polpa deve ser otimizada para obter-se uma dispersão efetiva da enzima e melhorar a eficiência do tratamento enzimático. A maioria dos efeitos benéficos do branqueamento é obtido apenas depois de uma hora de tratamento, usualmente, o tempo de reação é estabelecido em 2 horas.

Para melhor visualização dos estudos sobre a aplicação de xilanases no branqueamento de polpas kraft, mostra-se na Tabela 2.8 um resumo da revisão apresentada a partir do item 2.7.1.2.c.

Do apresentado neste capítulo pode-se inferir, que de um modo geral, a utilização de enzimas xilanases no processo de branqueamento de polpas kraft de coníferas e folhosas têm demonstrado melhorar as qualidades da polpa (redução do número Kappa e elevação da alvura ISO), levando ainda a uma redução do consumo de cloro utilizado no processo.

TABELA 2.8 - Aplicação de xilanases no branqueamento de polpas kraft

TIPO POLPA	SEQÜÊNCIA	ENZIMA (ORIGEM)	No. KAPPA	ALVURA %ISO	VISC. mPa.s	REF.
Abeto	XCED	Pulpzyme HÁ	4,8 * 2,8	74,9 * 82,5	-	PAICE et al. (1992)
Abeto	XCED	<i>Schizophyllum commune</i>	4,8 * 3,7	74,9 * 82,4	-	PAICE et al. (1992)
Eucalipto	X(E _{OP})D(E _P)D	Cartazyme HS	-	81,5 * 88,0	-	TURNER et al. (1992)
Coníferas	OXDPD	<i>A. pullulans</i>	-	84,5 * 88,6	14,9 * 16,3	YANG et al. (1992)
Eucalipto	OXZP	<i>A. pullulans</i>	1,4	80,5	10,9	YANG et al. (1993)
Eucalipto	OXZAP	<i>A. pullulans</i>	1,3	82,2	9,8	YANG et al. (1993)
Eucalipto	OXZQP	<i>A. pullulans</i>	1,2	83,4	10,9	YANG et al. (1993)
Eucalipto	OXP	<i>A. pullulans</i>	5,4	64,8	21,7	YANG et al. (1993)
Eucalipto	OXAP	<i>A. pullulans</i>	5,1	71,5	20,1	YANG et al. (1993)
Eucalipto	OXQP	<i>A. pullulans</i>	4,7	73,4	22,0	YANG et al. (1993)
Coníferas	OX	<i>A. pullulans</i>	12,0 * 11,2	33,6 * 37,6	18,4 * 18,8	YANG et al. (1994)
Coníferas	XE _P ZP	<i>A. pullulans</i>	-	86,0* 86,0	5,0 * 5,4	YANG et al. (1994)
Coníferas	OXZE _{OP}	Irgazyme	7,2 * 6,0	50,7 * 54,5	9,0 * 9,0	BROWN et al. (1994)
Folhosas	XCED	Cartazyme NS-10 1,0lb/ton	-	87,2 * 89,9	-	Clariant (1996)
Folhosas	XDE _P D	Cartazyme NS-10 1,0lb/ton	-	83,0 * 85,0	-	Clariant (1996)
Coníferas	XDED	Cartazyme NS-10 0,5lb/ton	-	55,5 * 59,9	-	Clariant (1996)
Coníferas	XD _O E _O DED	Cartazyme NS-10 0,5g/kg; pH 8,0	-	85,1 * 86,4	-	Clariant (1996)

* Polpa controle; X = tratamento enzimático; C = cloração; E = extração alcalina; D = dioxidação; P = peroxidação; E_P = extração com peróxido; Z = ozonização; Q = quelação; A = tratamento ácido; E_{OP} = extração oxidativa com peróxido; D_O = dioxidação oxidativa; E_O = extração oxidativa.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo desta pesquisa foi verificar a possibilidade de utilização de xilanases comerciais em seqüências de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF) de polpas kraft de coníferas da Klabin do Paraná.

Antes da realização desta pesquisa, o Laboratório de Pesquisas Técnicas da Klabin, já havia realizado testes de branqueamento com a nova seqüência de branqueamento, verificando as melhores condições de aplicação das etapas, tendo observado que, o agente quelante utilizado no pré-tratamento da polpa antes da extração oxidativa com peróxido, não proporcionou resultados satisfatórios, por isso, testou a substituição deste quelante pelo ácido sulfúrico, pois além de alcançar bons resultados nas características da polpa branqueada, o ácido apresenta um custo relativamente menor que o quelante, conforme informações da Klabin.

Nos testes experimentais, utilizou-se as condições de operação adotadas pela Klabin do Paraná, modificando-se apenas os parâmetros necessários, visando alcançar-se os melhores resultados.

Como não se dispunha de um aparelho ozonizador para ser utilizado nos testes, realizou-se apenas os três primeiros estágios da seqüência de branqueamento, sem comprometimento dos resultados, pois a atuação da enzima pode ser verificada subseqüentemente após um estágio de branqueamento, neste caso, uma extração oxidativa com peróxido. Foram realizadas as seguintes seqüências de branqueamento:

- **OQE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), quelação (Q), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **OAE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **OX_PQE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), tratamento enzimático com Pulpzyme HC (X_P), quelação (Q), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **OX_CQE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), tratamento enzimático com Cartazyme NS-10 (X_C), quelação (Q), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **OX_PAE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), tratamento enzimático com Pulpzyme HC (X_P), tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **OX_CAE_{OP}** = deslignificação com oxigênio (O), tratamento enzimático com Cartazyme NS-10 (X_C), tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});
- **X_POAE_{OP}** = tratamento enzimático com Pulpzyme HC (X_P), deslignificação com oxigênio (O), tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido (E_{OP});

- X_cOAE_{OP} = tratamento enzimático com Cartazyme NS-10 (X_c), deslignificação com oxigênio (O), tratamento ácido (A), extração oxidativa com peróxido (E_{OP}).

Todos os testes experimentais foram realizados nas dependências da Klabin do Paraná, Telêmaco Borba - PR. As polpas kraft de coníferas, os equipamentos, reagentes e materiais utilizados durante os testes foram gentilmente cedidos pela indústria. Nenhuma das substâncias químicas utilizadas sofreu qualquer processo prévio de purificação.

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Amostras de polpa

Utilizou-se polpas kraft de coníferas não-branqueadas, coletadas na área de depuração, antes do branqueamento, num total de três amostragens. Uma outra amostragem foi realizada na torre de estocagem de polpa marrom não-branqueada, no entanto, esta amostra de polpa foi posteriormente depurada no Laboratório de Pesquisas Técnicas, através de um depurador.

3.1.2 - Enzimas

As xilanases comerciais utilizadas foram a PULPZYME HC, gentilmente cedida pela Novo Nordisk Bioindustrials Inc., Denmark, e a CARTAZYME NS-10, gentilmente cedida pela Clariant S.A. Papel e Celulose, São Paulo, Brasil. O uso destas enzimas obedeceu as especificações de cada fornecedor.

A PULPZYME HC foi fornecida na forma de um concentrado com uma especificação de 500 U de xilanase/g de produto. De acordo com o prospecto do fornecedor, esta enzima é de origem bacteriana, contendo endo-1,4-beta-D-xilanase, produzida através de fermentação submersa de uma cepa selecionada de *Bacillus*. As condições experimentais recomendadas são: temperatura, 60 °C; tratamento, 60 minutos ou mais; pH, 6-9,5 (ajustado com ácido sulfúrico); consistência, 10%; dosagem enzimática, 250-500 EXU/kg polpa seca (NOVO NORDISK, 1994).

A CARTAZYME NS-10 foi fornecida na forma de concentrado. De acordo com o prospecto fornecido, este produto contém endo-1,4-beta-D-xilanase. As condições experimentais recomendadas são: temperatura, 38-66 °C; tratamento, 30 minutos ou mais; pH, 6-9,5; consistência, 3-15%; dosagem enzimática de 0,5g de produto/kg de polpa seca, (CLARIANT, 1996).

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Caracterização física e química das polpas kraft

As polpas foram analisadas após cada ensaio, através de normas próprias da empresa. Determinou-se o número Kappa, a alvura e a viscosidade intrínseca da polpa com a metodologia descrita a seguir.

3.2.1.1 - Número Kappa

O número Kappa foi determinado pela titulação da polpa utilizando KMnO_4 seguindo a norma técnica (PCQ/KPR, CÓDIGO AQ.02.01-2), tendo como referência o método da TAPPI T-236 cm-85.

3.2.1.2 - Alvura

Os valores da alvura foram medidos seguindo a norma técnica (PCQ/KPR, CÓDIGO EF.02.17-2), com referências dos métodos da TAPPI (T 452 om-92) e ISO 302.

3.2.1.3 - Viscosidade

A viscosidade da polpa foi medida empregando-se um viscosímetro capilar de acordo com a norma técnica (PCQ/KPR, CÓDIGO EF.02.13-2), tendo como referência o método SCAN-C 15:62, e como método correlato o da TAPPI, T 230 om-89. Vale ressaltar que o método de determinação da viscosidade utilizado pela Klabin do Paraná, fornece o valor da viscosidade intrínseca da celulose em cm^3/g . O método SCAN-C 15:62 além de dar a determinação da viscosidade intrínseca da polpa, também apresenta um quadro que permite correlacionar essa viscosidade com a da norma TAPPI 206 m, dada em centipoise, por isso, além de se apresentar os valores da viscosidade baseados na solução de cupraetilenodiamina (CED), apresenta-se os valores também em centipoise, que foram correlacionados pela Equação 3.1:

$$(3.1) \quad Z = 2,6249 \cdot [\exp(0,0034644 \cdot Y)]$$

Onde Z é o valor da viscosidade em cp, e Y é a viscosidade intrínseca encontrada pela norma utilizada. O coeficiente de correlação encontrado para esta equação foi 0,9993.

3.2.2 - Condições de branqueamento utilizadas

Os testes de branqueamento foram realizados em etapas:

a) Enzima Pulpzyme HC nas seqüências de branqueamento:

- i) OQE_{OP} - deslignificação com oxigênio, quelação, extração oxidativa com peróxido;
- ii) OAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- iii) OX_PQE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Pulpzyme HC, quelação, extração oxidativa com peróxido;
- iv) OX_PAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Pulpzyme HC, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido.

b) Enzimas Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10:

- i) OQE_{OP} - deslignificação com oxigênio, quelação, extração oxidativa com peróxido;
- ii) OAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- iii) OX_PQE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Pulpzyme HC, quelação, extração oxidativa com peróxido;
- iv) OX_PAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Pulpzyme HC, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- v) OX_CQE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Cartazyme NS-10, quelação, extração oxidativa com peróxido;
- vi) OX_CAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Cartazyme NS-10, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido.

c) Tratamento enzimático antes das seqüências de branqueamento:

- i) OAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;

- ii) $X_P OAE_{OP}$ - tratamento enzimático com Pulpzyme HC, deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- iii) $X_C OAE_{OP}$ - tratamento enzimático com Cartazyme NS-10, deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido.

d) Branqueamento com redução de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido:

- i) OAE_{OP} - deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- ii) $OX_P AE_{OP}$ - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Pulpzyme HC, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- iii) $OX_C AE_{OP}$ - deslignificação com oxigênio, tratamento enzimático com Cartazyme NS-10, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- iv) $X_P OAE_{OP}$ - tratamento enzimático com Pulpzyme HC, deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido;
- v) $X_C OAE_{OP}$ - tratamento enzimático com Cartazyme NS-10, deslignificação com oxigênio, tratamento ácido, extração oxidativa com peróxido.

A metodologia empregada está descrita a seguir.

3.2.2.1 - Ensaio com a enzima Pulpzyme HC

Nestes ensaios foram realizadas as seguintes seqüências de branqueamento: OQE_{OP} ; OAE_{OP} ; $OX_P QE_{OP}$ e $OX_P AE_{OP}$.

Coletou-se cerca de 80kg de polpa kraft de coníferas não-branqueada e depurada, com uma consistência em torno de 10%. Posteriormente esta foi lavada no laboratório, com água corrente à temperatura ambiente. Em seguida a polpa foi centrifugada até cerca de 30% de consistência, sendo logo após desfibrada manualmente, e estocada em sacos plásticos. Em cada saco, foi adicionado um papel de filtro embebido com formol para evitar-se a ação de microrganismos na polpa. Foi coletada uma amostra de cada saco para análise e determinação do valor médio das características da polpa (consistência, número Kappa, alvura e viscosidade). Esta polpa foi estocada à temperatura ambiente, para ser utilizada posteriormente nos testes de branqueamento.

Toda a polpa coletada foi submetida a uma deslignificação com oxigênio, num total de 22 testes. Antes de cada teste, adicionava-se à polpa, os reagentes necessários à

estabilização da reação, NaOH (25g/kg de polpa seca) e MgSO₄.7H₂O (10g/kg de polpa seca), na forma de solução. A polpa em seguida, teve a sua consistência ajustada para 10% com água corrente previamente aquecida a 40 ± 5 °C, subtraindo-se o volume de água adicionado junto com os reagentes. Essa polpa foi homogeneizada manualmente após a adição de cada componente, tendo seu pH medido no final.

A polpa foi em seguida, adicionada num reator pré-aquecido (através de resistência elétrica), dotado de um motor elétrico que acionava um mecanismo rotatório, proporcionando a agitação da polpa durante o teste. Esse reator foi vedado com o auxílio de um anel de papel recoberto com Teflon, sendo em seguida pressurizado com oxigênio, que foi injetado no reator por meio de uma válvula, que após atingir a pressão de 7,0 kgf/cm², foi fechada. Essa reação se processava durante um período de 90 minutos. A temperatura do reator foi controlada através de um mecanismo analógico, que registrava a variação de temperatura durante o intervalo de reação. Durante os testes de deslignificação, as faixas médias de temperatura variaram de 114 a 130 °C. Após cada teste, abria-se uma válvula de alívio para expulsar os gases contidos no reator, em seguida, recolhia-se a polpa em peneiras, coletando-se uma amostra do licor proveniente da reação para uma posterior leitura do pH. A polpa foi submetida a uma lavagem com água corrente à temperatura ambiente, sendo em seguida centrifugada, recolhendo-se uma amostra do filtrado para efetuar-se uma nova leitura do pH. A polpa foi então desfibrada manualmente e armazenada em sacos plásticos para análise de suas características e posterior utilização nos testes de branqueamento. A Figura 3.1 apresenta o reator utilizado nos testes de deslignificação com oxigênio e extração oxidativa com peróxido (vista frontal). A Figura 3.2 apresenta este mesmo reator numa visão geral.

Todas as polpas deslignificadas com oxigênio nos 22 testes, foram reunidas, lavadas com água corrente, centrifugadas, desfibradas manualmente, e armazenadas em sacos plásticos. De cada saco, foi retirada uma amostra para análise das seguintes características: consistência, número Kappa, alvura e viscosidade. Um fluxograma esquemático deste processo é mostrado na Figura 3.3.

Uma parte da polpa foi utilizada para a realização dos testes de branqueamento de acordo com as seqüências OQE_{OP}, e OAE_{OP}.

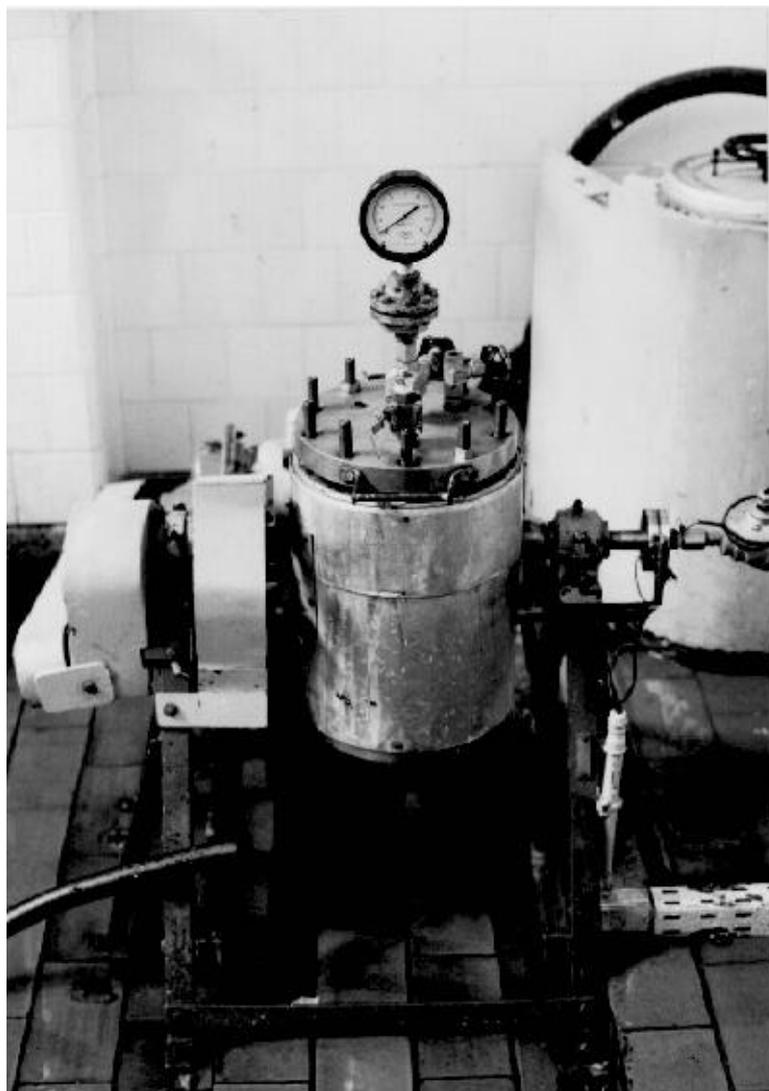


FIGURA 3.1 - Reator utilizado no processo de branqueamento (vista frontal)



FIGURA 3.2 - Reator utilizado nos testes de branqueamento (vista geral)

Na etapa de **quelação** da polpa, foi utilizado o agente quelante ácido dietileno triamino pentacético (DTPA). Antes da adição do agente quelante, a polpa teve seu pH corrigido para 6,0 com o auxílio de ácido sulfúrico diluído, logo em seguida, foi adicionado 5,0g de DTPA/kg de polpa seca diluído em água destilada. A consistência da polpa foi corrigida para 10% com o auxílio de água corrente pré-aquecida a 40 ± 5 °C. A polpa foi homogeneizada manualmente em baldes plásticos e colocada em duplo saco de polietileno, sendo em seguida, lacrada e colocada em um banho-maria, durante 60 minutos com temperatura de 90 ± 5 °C. As condições de operação da etapa de quelação foram idênticas às adotadas por PEREIRA et al (1995), com exceção da temperatura de reação, e também às adotadas por ALLISON & MCGROUTHER (1995), e ALLISON et al. (1995). Todos esses autores utilizaram EDTA como agente quelante. Após o tratamento, a polpa foi lavada com água corrente à temperatura ambiente, sendo em seguida, centrifugada, desfibrada, e armazenada para os posteriores testes de branqueamento.

O tratamento ácido foi realizado com ácido sulfúrico 1N, diluído em água corrente. Este ácido foi adicionado à polpa até atingir-se um pH em torno de 2,0. Após a adição do ácido, a polpa tinha sua consistência corrigida para 10%, com o auxílio de água corrente aquecida a 40 ± 5 °C. Após a correção da consistência, a polpa foi homogeneizada manualmente em um balde plástico e em seguida, colocada em duplo saco de polietileno, sendo lacrado e colocado em um banho-maria, com temperatura controlada em 90 ± 5 °C durante 60 minutos. Após o tratamento, a polpa foi lavada com água corrente à temperatura ambiente, sendo em seguida, centrifugada, desfibrada, e armazenada para os posteriores testes de branqueamento.

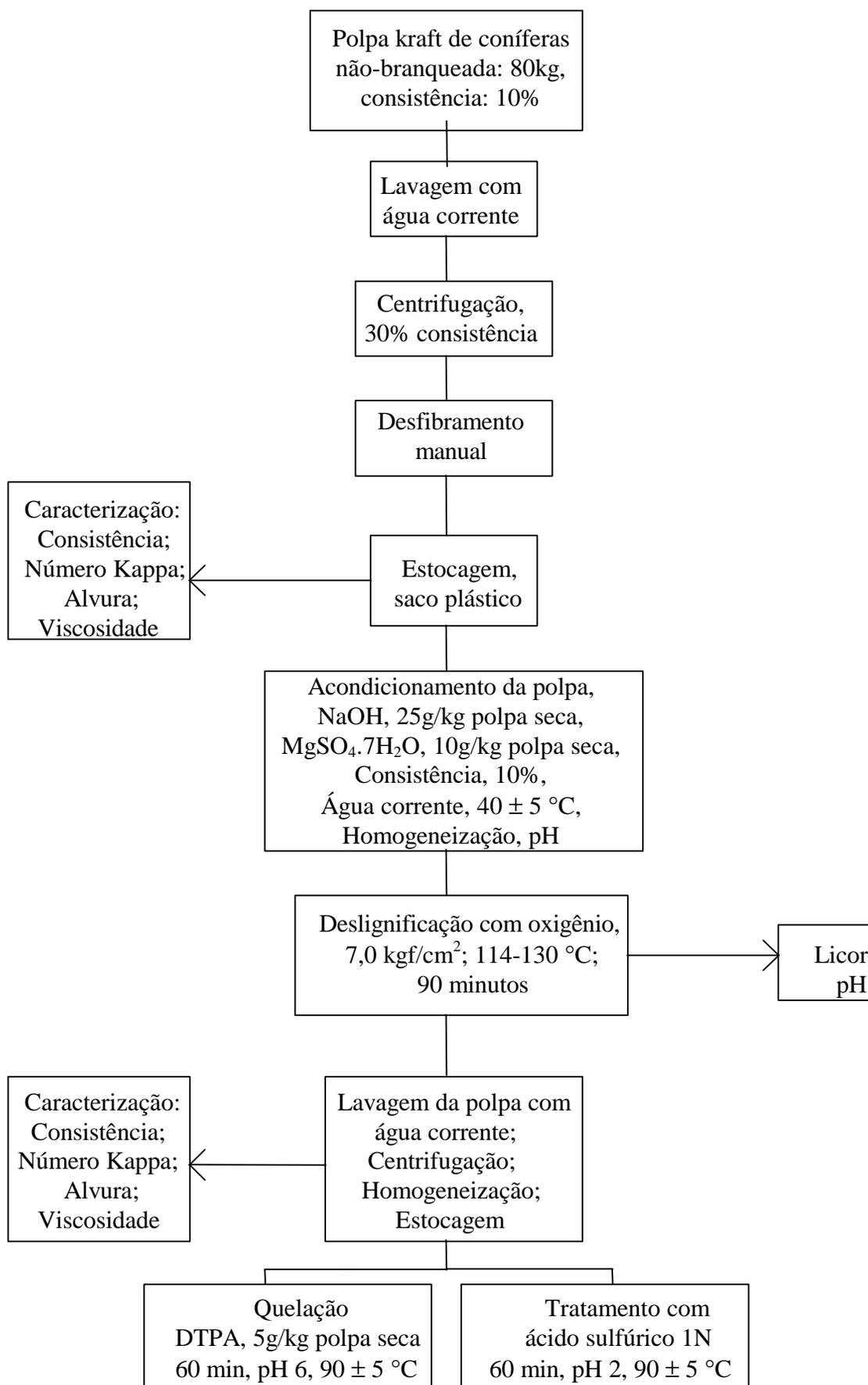


FIGURA 3.3 - Fluxograma do tratamento da polpa kraft

As polpas que sofreram o pré-tratamento com agente quelante ou com ácido, foram posteriormente **branqueadas** através de uma extração oxidativa com peróxido. Nesta etapa, os reagentes estabilizadores foram adicionados em etapas, primeiramente, foi adicionado 5,0g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15,0g de NaOH, 0,5g de DTPA, e por último, 25,0g de H_2O_2 (base kg de polpa seca). Os reagentes foram adicionados na forma de solução, dissolvidos em água destilada, com exceção do peróxido. A cada adição, homogeneizou-se manualmente a polpa. Após todas as adições, a consistência da polpa foi corrigida para 10% (p/p) com auxílio de água corrente aquecida a 40 ± 5 °C, mediu-se em seguida, o seu pH. A polpa foi então colocada no mesmo reator pré-aquecido utilizado nos testes de deslignificação com oxigênio, sendo vedada com Teflon. Após atingida a temperatura desejada, injetou-se oxigênio no reator por meio de uma válvula, até uma pressão de 5,0 kgf/cm^2 . A reação com oxigênio ocorreu durante 30 minutos. Após esse período, desligou-se o sistema de agitação rotatória e abriu-se a válvula de alívio de gases do reator, depois da pressão retornar ao normal, fechou-se a válvula, acionou-se o sistema de agitação e a reação foi continuada por mais 150 minutos, controlando-se a temperatura na faixa desejada. A temperatura média durante os testes (2 testes com a seqüência OQE_{OP} e 3 testes com a seqüência OAE_{OP}) foi variada de 102 a 104,5 °C, no entanto, durante o período de reação com oxigênio, a temperatura média situou-se entre 100 e 108 °C. Após a reação, abriu-se novamente a válvula de alívio de gases, colocou-se a polpa em peneiras, coletando-se uma amostra do licor para medir-se o pH. A polpa foi lavada com água corrente à temperatura ambiente e centrifugada, tendo sido recolhida uma amostra do filtrado centrifugado para medição do pH, em seguida, a polpa foi desfibrada manualmente e armazenada em saco de polietileno para uma posterior análise de suas características. A Figura 3.4 apresenta um esquema deste processo.

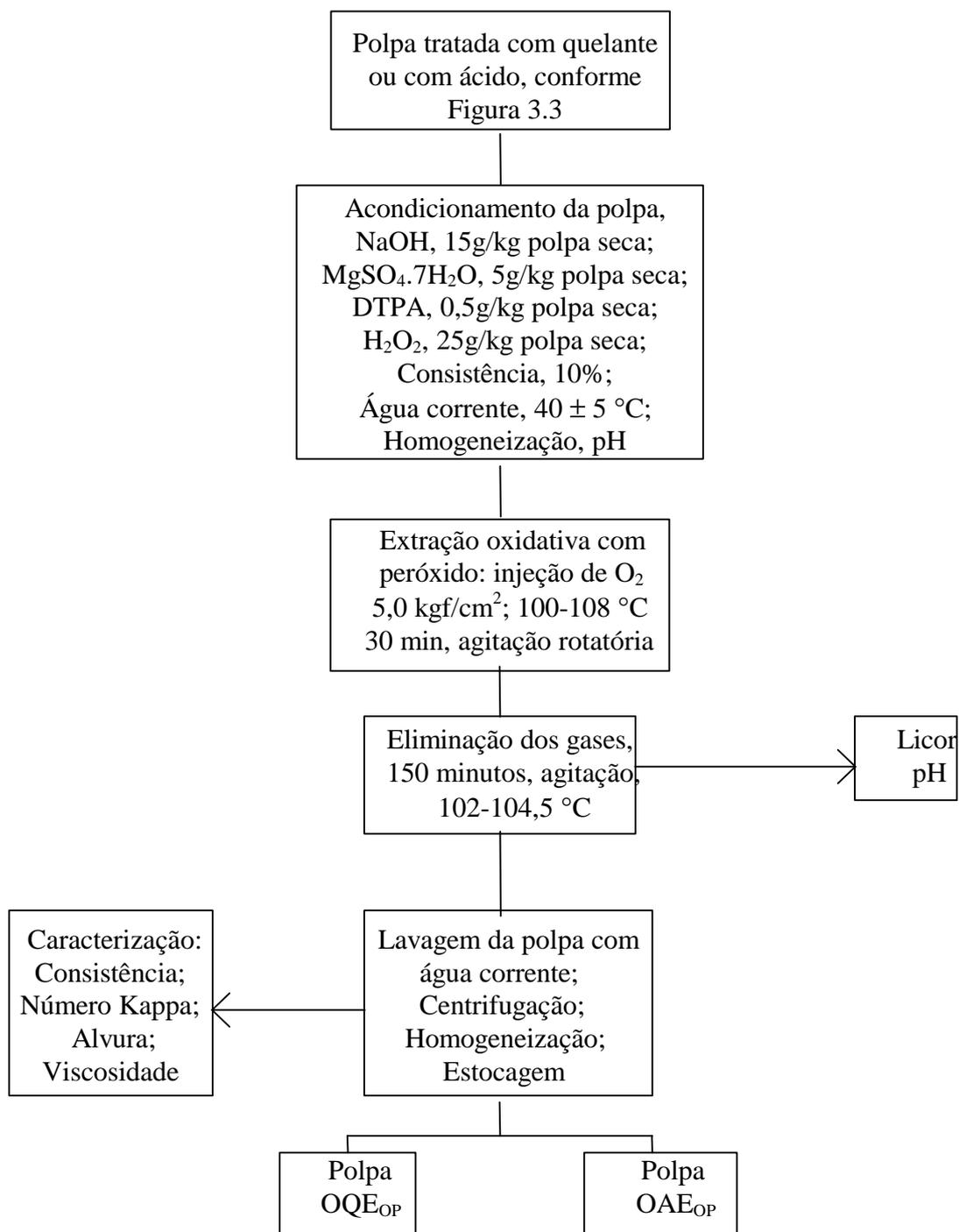


FIGURA 3.4 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft

Outra parte da polpa deslignificada com oxigênio foi utilizada para a realização dos testes enzimáticos com Pulpzyme HC seguindo as seqüências OX_PQE_{OP} e OX_PAE_{OP} .

Uma parte do preparado enzimático (Pulpzyme HC) fornecido pela Novo Nordisk, previamente pesado em balança analítica, foi dissolvido em água destilada à temperatura ambiente e armazenado em vidro escuro, e mantido resfriado à 4 °C em refrigerador. A solução foi preparada antes de sua utilização nos testes enzimáticos. Esses testes foram realizados em polpas deslignificadas com oxigênio com pH corrigido em torno de 8,0, com auxílio de ácido sulfúrico 0,1N. A polpa foi então homogeneizada, tendo sido adicionado um equivalente a 400 U de enzima/kg de polpa seca. A consistência da polpa foi corrigida para 10% com auxílio de água corrente aquecida a 40 ± 5 °C, tendo sido novamente homogeneizada em um balde plástico e colocada em duplo saco de polietileno, que foram depois lacrados com barbante e foram colocados em banho-maria à temperatura controlada entre 70 ± 5 °C. Este tratamento foi efetuado durante 120 minutos. Após cada teste enzimático, a polpa foi colocada em peneiras, lavada com água corrente, centrifugada, desfibrada manualmente e armazenada em sacos de polietileno para ser utilizada posteriormente nos testes de branqueamento.

Uma parte da polpa tratada enzimaticamente, foi pré-tratada com agente quelante obedecendo as mesmas condições adotadas nos testes anteriores (Figuras 3.3 e 3.4). A polpa foi em seguida branqueada através de uma extração oxidativa com peróxido, obedecendo as mesmas condições adotadas para o branqueamento sem a presença da enzima (Figura 3.4), no entanto, neste caso, o tempo de reação foi reduzido de 180 para 120 minutos (já incluído o tempo de reação com a presença de oxigênio, 30 minutos). Foi realizado apenas um teste utilizando a seqüência OX_PQE_{OP} . Após o teste, foram analisadas as características da polpa branqueada.

Outra parte da polpa deslignificada com oxigênio e tratada enzimaticamente com Pulpzyme HC, foi pré-tratada com ácido sulfúrico 1,0 N, obedecendo-se as mesmas condições utilizadas anteriormente (Figura 3.3), tendo sido em seguida branqueada através de uma extração oxidativa com peróxido, obedecendo as mesmas condições adotadas para o branqueamento sem a presença da enzima, no entanto, o tempo de reação durante esta etapa, foi reduzido de 180 para 120 minutos, permanecendo o mesmo tempo de reação com oxigênio, ou seja, 30 minutos. Foram realizados 3 testes utilizando-se a seqüência OX_PAE_{OP} . Após cada teste foram analisadas as características da polpa branqueada.

Nas extrações oxidativas com peróxido com seqüências utilizando enzima, a temperatura média durante o período de reação com oxigênio foi variada entre 102 e 106 °C, e a temperatura média durante todo o período de reação foi variada entre 100 e 103 °C. Um esquema desse tratamento é mostrado na Figura 3.5.

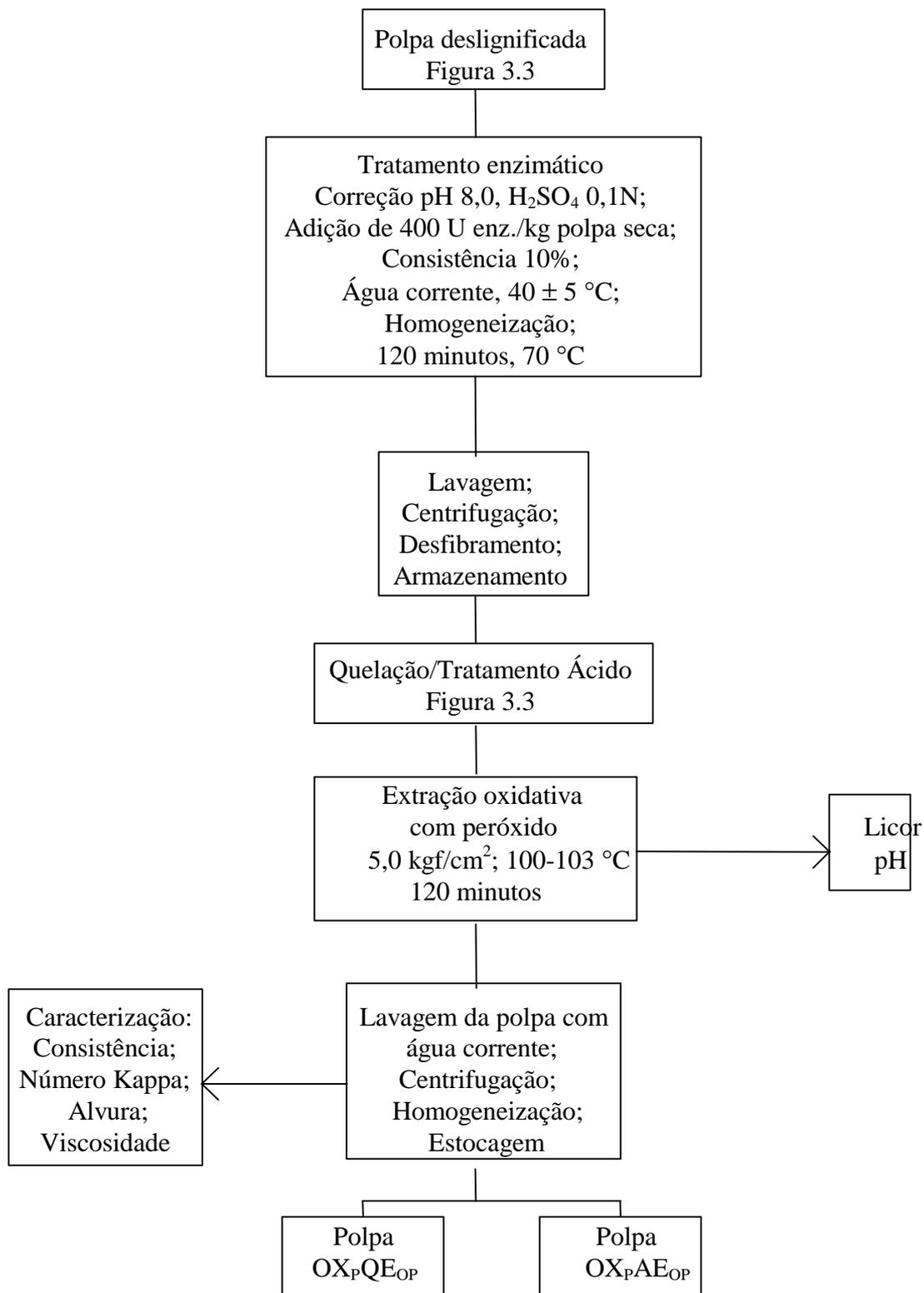


FIGURA 3.5 - Fluxograma do branqueamento utilizando Pulzyme HC

Mostra-se na Tabela 3.1 as condições adotadas durante esta primeira fase do experimento.

TABELA 3.1 - Condições de branqueamento do tratamento com Pulpzyme HC

Condições	O	X _P	Q	A	E _{OP}
consistência da polpa, %	10	10	10	10	10
tempo de reação: seqüência sem enzima, min	90	-	60	60	180
tempo de reação: seqüência com enzima, min	90	120	60	60	120
temperatura média: seqüência sem enzima, °C	114,5-130	-	90	90	102-104,5
temperatura média: seqüência com enzima, °C	114,5-130	70	90	90	100-103
pressão, kgf/cm ²	7,0	-	-	-	5,0
pH	> 11,0	8,0	6,0	2,0	> 11,0

3.2.2.2 - Ensaio com as enzimas Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10

Nesta fase do experimento foram realizadas as seqüências de branqueamento: OQ_{EOP}; OAE_{OP}; OX_PQ_{EOP}; OX_PAE_{OP}; OX_CQ_{EOP} e OX_CAE_{OP}.

Para a segunda fase do experimento, coletou-se 40kg de polpa kraft de coníferas não-branqueada e depurada. Após sua lavagem, centrifugação e desfibramento no Laboratório, analisou-se a consistência, o número Kappa, a alvura e a viscosidade. Essa polpa sofreu o mesmo processo de deslignificação com oxigênio que a polpa utilizada na primeira fase (Figura 3.3), no entanto, elevou-se a quantidade de NaOH utilizada, passando de 25 para 27g/kg de polpa seca. Esta elevação objetivou elevar o pH da polpa, melhorando assim a atuação do oxigênio. Toda a polpa foi deslignificada em 7 testes. Após cada teste, media-se o pH do licor obtido após a reação, e o pH do filtrado após a centrifugação da polpa deslignificada.

As polpas deslignificadas nos 7 testes foram reunidas, lavadas com água corrente, centrifugadas, desfibradas, analisadas e armazenadas em sacos de polietileno para serem utilizadas nos testes subsequentes de branqueamento.

Uma parte dessa polpa foi branqueada através da seqüência OAE_{OP} (2 testes), obedecendo as mesmas condições utilizadas na primeira fase do experimento. Outra parte da polpa foi branqueada através da seqüência OQ_{EOP} (1 teste), obedecendo também as mesmas condições utilizadas na primeira fase do experimento (Figura 3.4).

Os ensaios enzimáticos foram realizados utilizando-se 500 U/kg de polpa seca (1,0g de Pulpzyme HC/kg de polpa seca) ou 0,5 g/kg de polpa seca (Cartazyme NS-10), diluídos em água destilada. Essa solução foi preparada antes da realização dos testes

enzimáticos e conservada a 4 °C em refrigerador. A solução foi então, adicionada à polpa com pH 8,0, previamente ajustado com H₂SO₄ 0,1N. Logo em seguida, adicionou-se água corrente pré-aquecida a 40 ± 5 °C, obtendo-se uma consistência final de 10%. A polpa foi homogeneizada manualmente em um balde plástico, foi colocada em saco plástico duplo, o qual foi em seguida vedado. Esses sacos permaneceram em banho-maria durante 3 horas, numa faixa de temperatura entre 60-65 °C. Após o ensaio, a polpa sofreu uma lavagem com água corrente, sendo em seguida centrifugada, desfibrada manualmente e armazenada, para posterior utilização nos testes de branqueamento. Após cada teste enzimático, as características da polpa foram analisadas.

A polpa que sofreu o tratamento enzimático com Pulpzyme HC, foi branqueada através das seqüências OX_PAE_{OP} (2 testes) e OX_PQE_{OP} (1 teste). Na etapa de extração oxidativa com peróxido utilizou-se as mesmas condições dos testes de branqueamento sem a presença da enzima, com o mesmo tempo de reação, 180 minutos (Figura 3.6).

A outra parte da polpa designificada com oxigênio e tratada enzimaticamente com Cartazyme NS-10, foi branqueada através das seqüências OX_CAE_{OP} (2 testes) e OX_CQE_{OP} (1 teste), como mostrado na Figura 3.7.

As condições de operação utilizadas nesta fase do experimento são mostrados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Condições de branqueamento utilizadas na segunda etapa do experimento

Condições	O	X_P	X_C	A	Q	E_{OP}
consistência, %	10	10	10	10	10	10
tempo de reação, min	90	180	180	60	60	180
temp. média: seqüência sem enzima, °C	102-108	-	-	90	90	101-103
temp. média: seqüência com enzima, °C	102-108	60-65	60-65	90	90	101-105
pressão, kgf/cm ²	7,0	-	-	-	-	5,0
pH	> 11,0	8,0	8,0	2,0	6,0	> 11,0

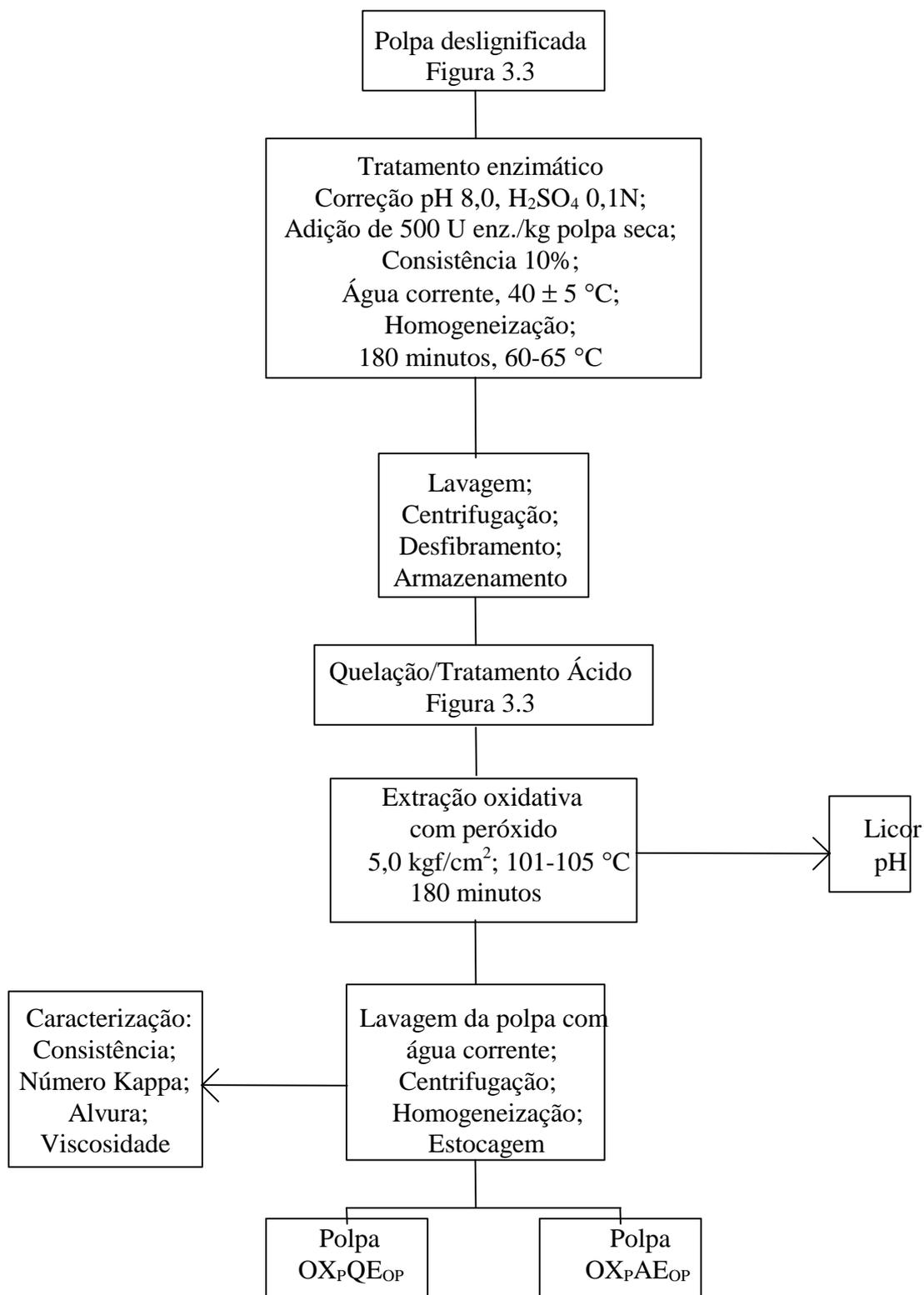


FIGURA 3.6 - Fluxograma do branqueamento utilizando Pulpzyme HC na segunda fase do experimento

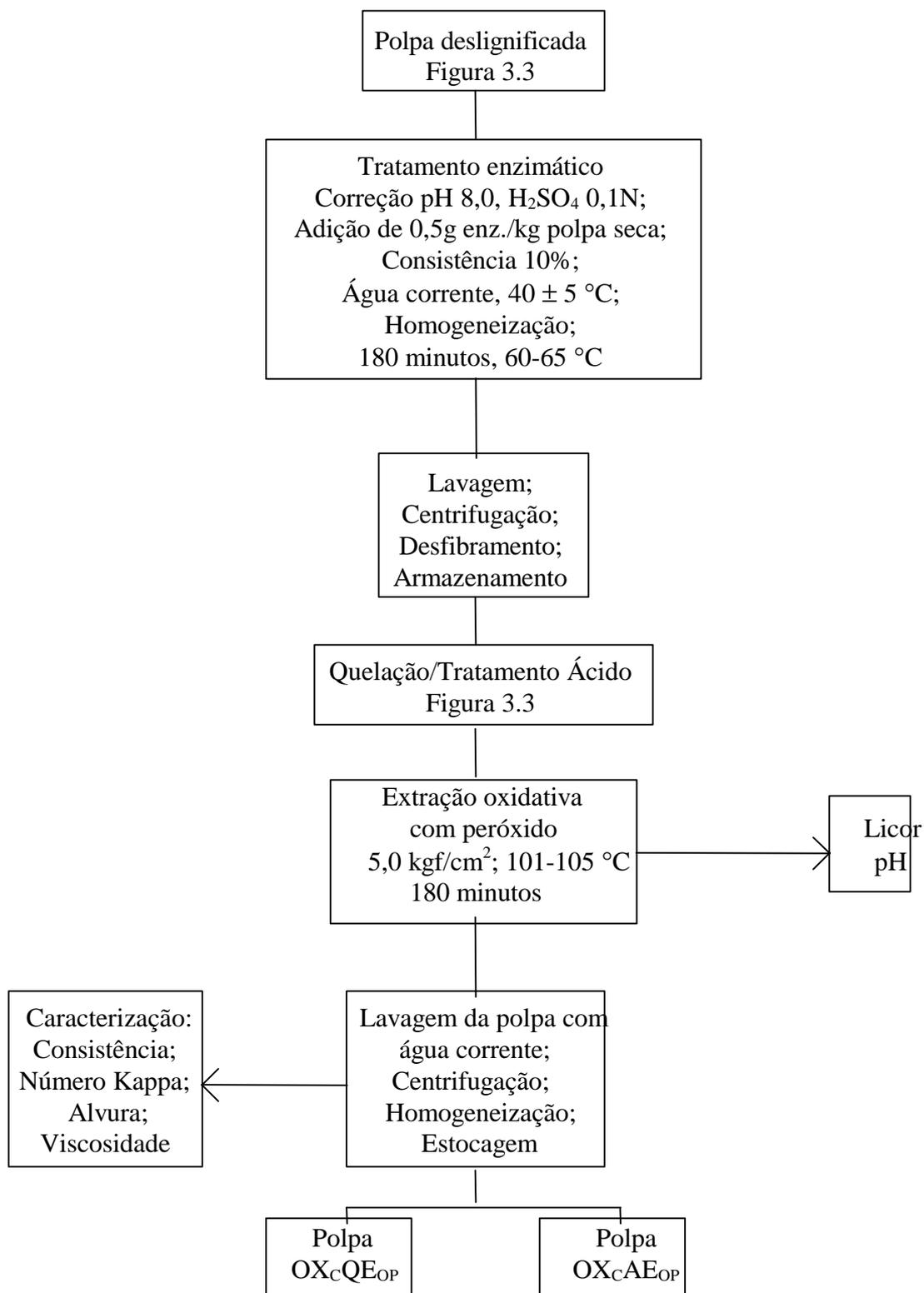


FIGURA 3.7 - Fluxograma do branqueamento utilizando Cartazyme NS-10

3.2.2.3 - Tratamento enzimático antes da seqüência de branqueamento

Nesta etapa do experimento, realizou-se o tratamento enzimático com Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10, antes da etapa de deslignificação com oxigênio.

Coletou-se outra amostra de polpa kraft de coníferas não-branqueada e depurada, que passou pelo mesmo processo das fases anteriores do experimento (lavagem, centrifugação, desfibramento, caracterização e armazenamento).

Uma parte da polpa foi branqueada através da seqüência OAE_{OP} (1 teste), obedecendo as mesmas condições das fases anteriores (Figura 3.8). Outra parte da polpa sofreu um branqueamento através da seqüência $X_P OAE_{OP}$ (1 teste), e por último, outra amostra de polpa não-branqueada, sofreu um branqueamento através da seqüência $X_C OAE_{OP}$ (1 teste), obedecendo as mesmas condições da segunda fase do experimento (Figuras 3.6 e 3.7). Nesta fase do experimento não se realizou seqüências de branqueamento utilizando agente quelante.

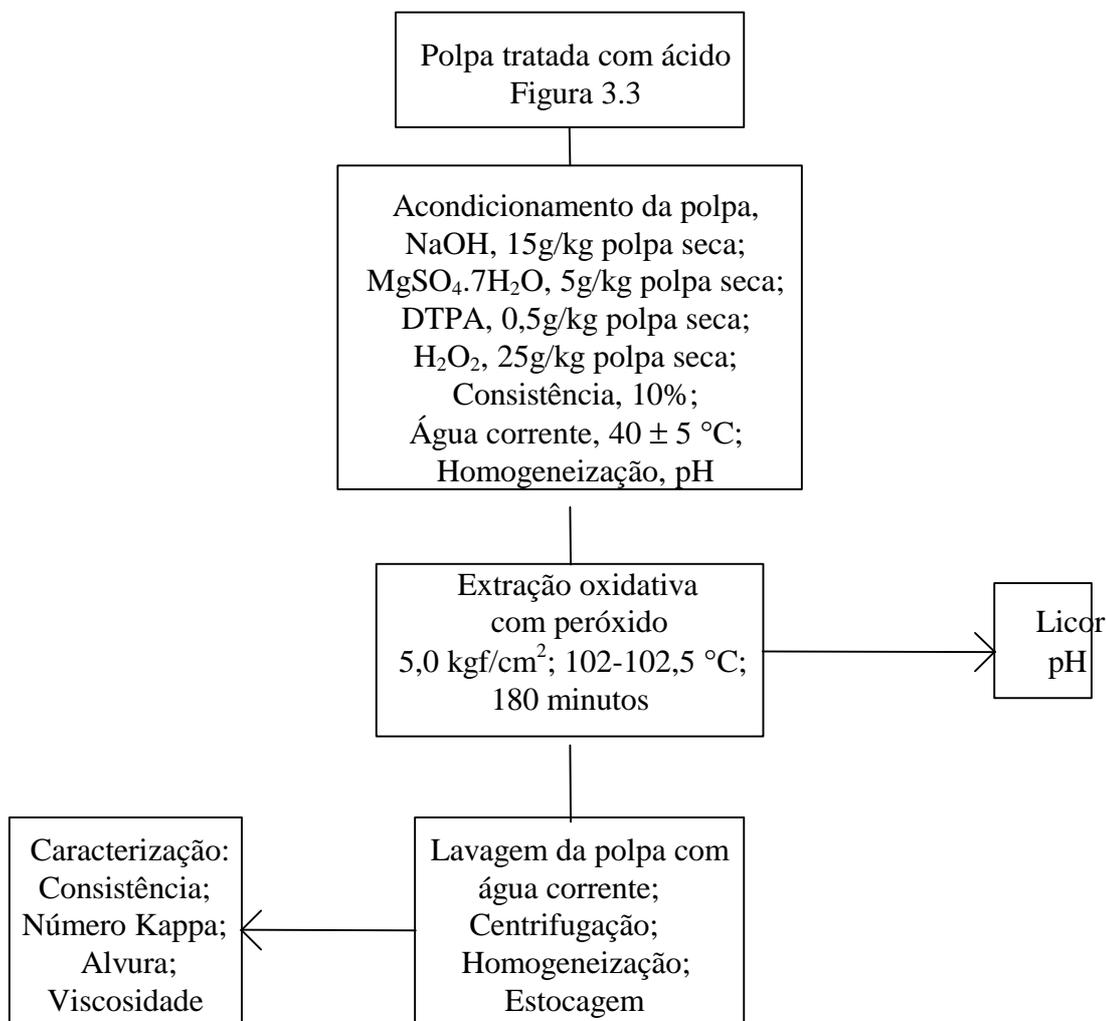


FIGURA 3.8 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft

As condições de branqueamento utilizadas nesta fase são mostradas na Tabela 3.3, sendo que o fluxograma esquemático é apresentado na Figura 3.9.

TABELA 3.3 - Condições de branqueamento da terceira fase do experimento

Condições	O	X_P	X_C	A	E_{OP}
consistência, %	10	10	10	10	10
tempo de reação, min	90	180	180	60	180
temperatura média: seqüência sem enzima, °C	100-101	-	-	90	102-102,5
temperatura média: seqüência com Pulpzyme HC, °C	106-106,5	60-65	-	90	101-102
temperatura média: seqüência com Cartazyme NS-10, °C	102-102,5	-	60-65	90	102-103
pressão, kgf/cm ²	7,0	-	-	-	5,0
pH	> 11,0	8,0	8,0	2,0	> 11,0

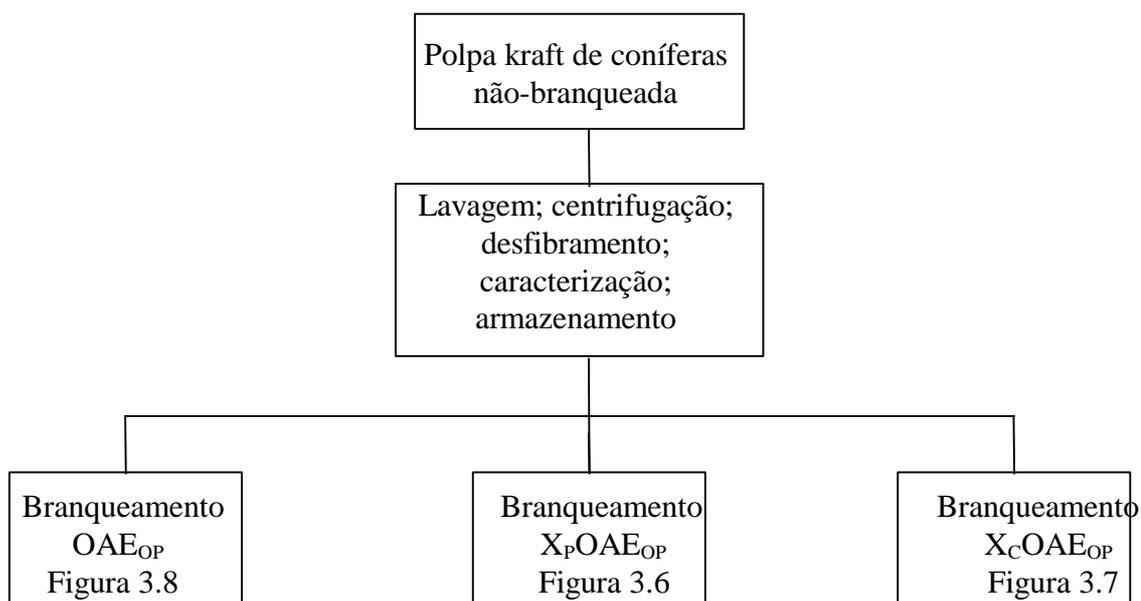


FIGURA 3.9 - Fluxograma do tratamento enzimático antes da seqüência de branqueamento

3.2.2.4 - Branqueamento com redução de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido

Na última etapa do experimento, coletou-se uma amostra de polpa kraft de coníferas não-branqueada da torre de armazenamento n° 10, com uma consistência em torno de 4%. Esta polpa foi lavada e depurada no Laboratório de Pesquisas Técnicas da Klabin, sendo em seguida centrifugada até uma consistência em torno de 30%, desfibrada manualmente, analisada e armazenada em sacos de polietileno, para ser utilizada posteriormente nos testes de branqueamento.

Uma parte desta polpa sofreu uma deslignificação com oxigênio, obedecendo as mesmas condições utilizadas na segunda fase do experimento, sendo em seguida caracterizada e armazenada. Uma amostra dessa polpa foi branqueada pela seqüência OAE_{OP} (1 teste) (Figura 3.8), uma parte da polpa deslignificada com oxigênio sofreu um tratamento enzimático com Pulpzyme HC (Figura 3.6), outra parte, sofreu um tratamento enzimático com Cartazyme NS-10 (Figura 3.7). Estes tratamentos obedeceram as mesmas condições utilizadas nas fases anteriores. Após os tratamentos enzimáticos, essas polpas foram branqueadas de acordo com as seqüências OX_pAE_{OP} (1 teste) e OX_cAE_{OP} (1 teste), no entanto, para a etapa de extração oxidativa com peróxido, reduziu-se em 20% a quantidade de reagentes utilizados, com o intuito de observar as modificações que poderiam ocorrer nas características estudadas, conforme mostrado na Figura 3.10.

Com uma parte da polpa não-branqueada e depurada, foram realizados os tratamentos enzimáticos com Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10 antes da etapa de deslignificação com oxigênio, obedecendo as mesmas condições utilizadas anteriormente (Figura 3.9), com uma redução de 20% da quantidade de reagentes utilizados na etapa de extração oxidativa com peróxido. Foram realizados testes de branqueamento com as seqüências X_pOAE_{OP} (1 teste) e X_cOAE_{OP} (1 teste), com o intuito de comparar as características (número Kappa, alvura e viscosidade) das polpas branqueadas pela seqüência convencional e pela seqüência utilizando um estágio com tratamento enzimático, verificando assim as vantagens e desvantagens dos tratamentos (Figura 3.11). As condições de branqueamento utilizadas na quarta fase do experimento são mostradas na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 - Condições de branqueamento da quarta fase do experimento com redução de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido

Condições	O	X_P	X_C	A	E_{OP}
consistência, %	10	10	10	10	10
tempo de reação, min	90	180	180	60	180
temperatura média: seqüência sem enzima, °C	101-101,5	-	-	90	102-103
temperatura média: seqüência com enzima, °C	101-106	60-65	60-65	90	100-103
pressão, kfg/cm ²	7,0	-	-	-	5,0
pH	> 11,0	8,0	8,0	2,0	> 10,9

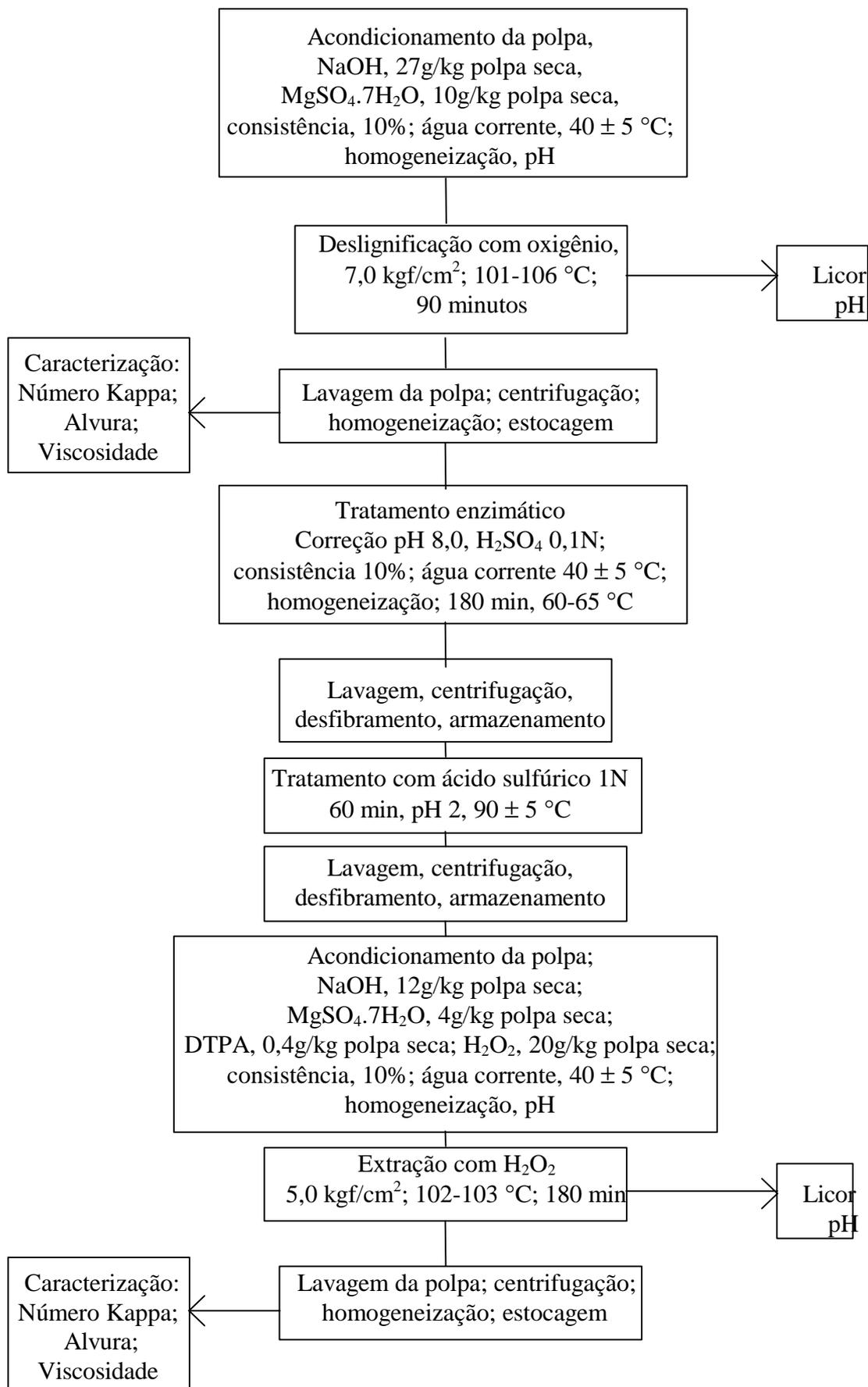


FIGURA 3.10 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft

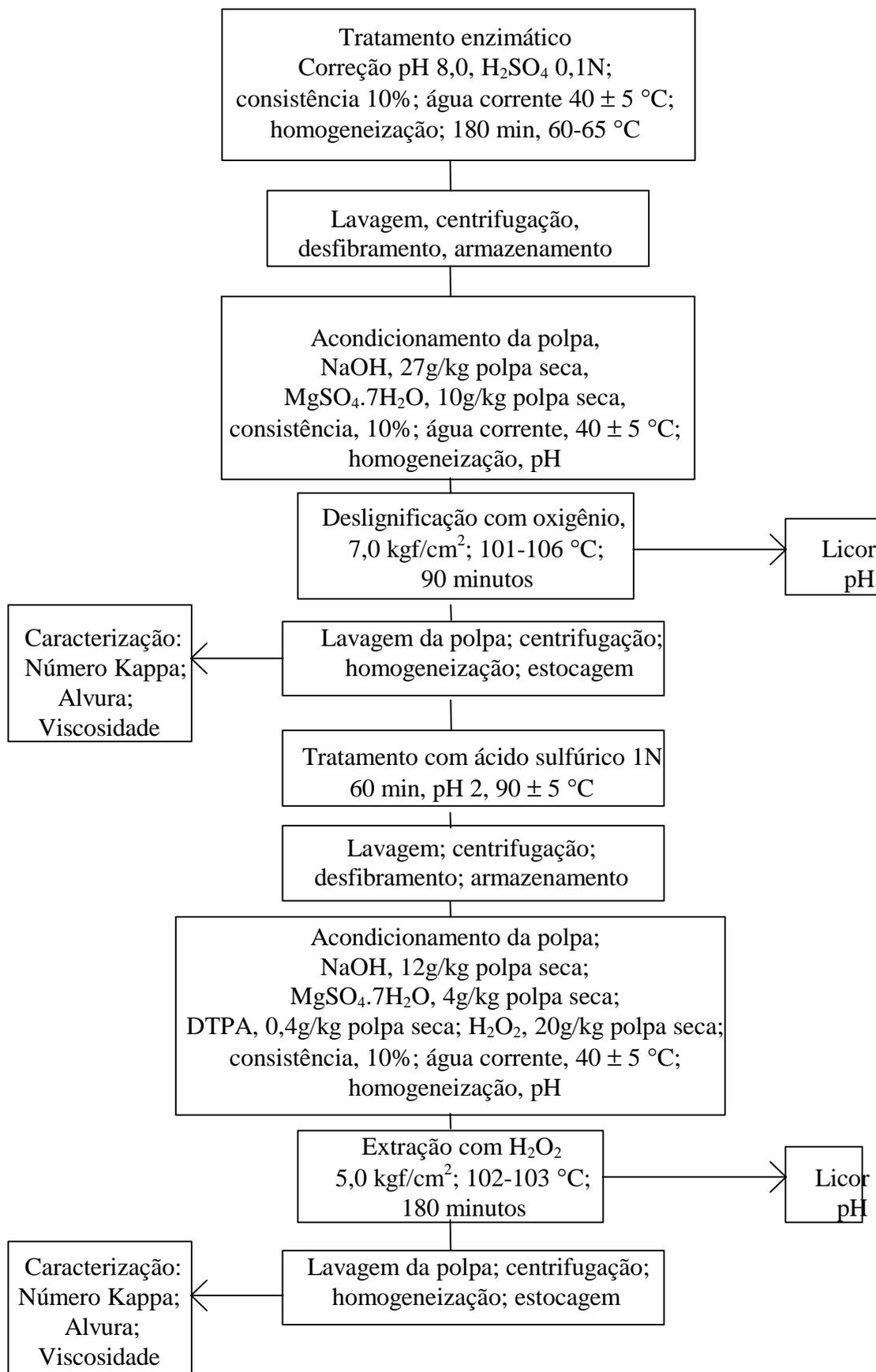


FIGURA 3.11 - Fluxograma do branqueamento da polpa kraft com tratamento enzimático antes da deslignificação com oxigênio

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - ENSAIOS COM A ENZIMA PULPZYME HC

4.1.1 - Resultados

O resultado das análises das características físicas e químicas da polpa deslignificada com oxigênio nos 22 testes desta etapa, junto com a temperatura média de reação durante os mesmos, estão relacionados na Tabela 4.1.

O número Kappa, a alvura e a viscosidade da polpa foram determinados pela metodologia descrita no ítem 3.2.1. A viscosidade em cP foi calculada a partir da viscosidade baseada na solução de cupraetilenodiamina (CED), utilizando-se a Equação 3.1.

TABELA 4.1 - Resultados dos testes de deslignificação com oxigênio

Teste	No. Kappa	Alvura, %ISO	Viscosidade CED, cm ³ /g	Viscosidade, cp	Temp. média de reação, °C
01	6,9	40,7	663,6	26,2	123,0
03	7,7	42,0	669,2	26,7	122,5
04	7,7	43,8	656,8	25,5	123,0
05	8,3	41,8	696,4	29,3	123,0
06	8,0	41,9	668,6	26,6	116,0
07	7,9	40,0	675,1	27,2	121,0
08	8,4	41,3	711,8	30,9	114,5
09	8,6	40,3	711,8	30,9	113,5
10	8,1	39,9	701,0	29,8	114,5
11	8,3	40,2	657,5	25,6	116,0
12	7,5	41,7	652,9	25,2	117,0
13	7,9	42,1	679,1	27,6	117,0
14	8,0	41,4	678,1	27,5	117,0
15	7,5	42,0	668,5	26,6	120,0
16	7,6	41,8	680,0	27,7	118,0
17	7,8	43,2	632,6	23,5	130,0
18	8,0	41,7	653,5	25,3	116,0
19	7,8	41,4	656,7	25,5	120,5
20	7,7	42,7	656,3	25,5	122,0
21	8,4	41,7	703,3	30,0	118,0
22	8,1	40,7	671,6	26,9	119,0
23	7,6	39,4	673,5	27,1	116,0

Todas as polpas deslignificadas foram reunidas, lavadas com água corrente à temperatura ambiente, centrifugadas e desfibradas manualmente, em seguida, analisou-se

amostras da polpa obtida para ter-se um valor médio de suas características, que serviriam como base de comparação para as polpas a serem branqueadas posteriormente. Os valores médios são apresentados na Tabela 4.2, bem como os valores obtidos para a polpa depurada não-branqueada utilizada (controle).

TABELA 4.2 - Características médias das polpas não-branqueadas e deslignificadas

Polpa	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
Não-branqueada	23,0	26,8	919,1	63,4
Deslignificada	7,6	42,6	652,0	25,1

A polpa deslignificada foi utilizada em diversos testes de branqueamento obedecendo diversas seqüências, incluindo ou não um estágio de tratamento enzimático com Pulpzyme HC, conforme apresentado no item 3.2.2.1, Figura 3.5 e Tabela 3.1. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.3, e os valores médios para cada seqüência estão na Tabela 4.4.

TABELA 4.3 - Características das polpas branqueadas

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
QE _{OP} 2	4,4	72,2	563,1	18,5
QE _{OP} 3	4,7	71,2	619,7	22,5
X _P QE _{OP} 17	4,8	64,5	633,3	23,5
AE _{OP} 5	4,9	63,9	597,3	20,8
AE _{OP} 7	4,1	67,8	548,3	17,5
AE _{OP} 8	4,4	65,8	554,7	17,9
X _P AE _{OP} 14	4,7	62,4	621,7	22,6
X _P AE _{OP} 15	4,5	66,2	587,6	20,1
X _P AE _{OP} 16	4,7	60,5	624,7	22,9

TABELA 4.4 - Valores médios para cada seqüência de branqueamento

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
QE _{OP}	4,6	71,7	591,4	20,4
X _P QE _{OP}	4,8	64,5	633,3	23,5
AE _{OP}	4,5	65,8	566,8	18,7
X _P AE _{OP}	4,6	63,0	611,3	21,8

4.1.2 - Discussão

Analisando-se a variação percentual de cada característica da polpa deslignificada com oxigênio em relação à polpa não-branqueada, tem-se (Tabela 4.2):

- Número Kappa: redução de 67,0%;
- Alvura: elevação de 37,1%;
- Viscosidade CED (cm^3/g): redução de 29,1%;
- Viscosidade (cp): redução de 60,4%.

Observando-se estes resultados percebe-se que a deslignificação da polpa não-branqueada com oxigênio, elevou sensivelmente o índice de alvura, com uma conseqüente diminuição do número Kappa, no entanto, nota-se também que isto reduziu bastante o índice de viscosidade devido a uma maior degradação das fibras de celulose. Esta degradação se deve em parte à elevada faixa de temperatura empregada, como também ao tempo de reação.

De acordo com ALLISON et al. (1995) geralmente consegue-se 50% de redução no número Kappa após uma deslignificação com oxigênio, valores acima deste podem tornar-se economicamente impraticável, pois poderia ocasionar perdas na qualidade da polpa, principalmente com relação à resistência mecânica. Segundo ALLISON & MCGROUTHER (1995), a seletividade da deslignificação é determinada pela taxa relativa da remoção de lignina e da degradação da celulose. Eles propuseram melhorar a a efetividade (redução do número Kappa) e a seletividade (menor degradação da celulose) da deslignificação com oxigênio utilizando um tratamento com ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5), sem prejudicar as características mecânicas da polpa.

Vale ressaltar que utilizou-se polpa kraft de coníferas, que apresenta um teor de lignina mais elevado que polpa de folhosas, o que justifica um branqueamento mais acentuado para obter-se índices de alvura mais elevados, proporcionando um ataque mais enérgico às fibras de celulose, ocasionando uma maior degradação, e conseqüentemente, um menor índice de viscosidade.

A variação percentual para cada característica das polpas branqueadas (Tabela 4.4) em relação à polpa deslignificada com oxigênio utilizada (Tabela 4.2), é mostrado na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - Comparação das características da polpa branqueada com a deslignificada

Seqüência	No. Kappa, % redução	Alvura ISO, % elevação	Visc. CED, % redução	Viscosidade, % redução
QE _{OP}	39,5	40,6	9,3	18,7
X _P QE _{OP}	36,8	34,0	2,9	6,4
AE _{OP}	40,8	35,3	13,1	25,5
X _P AE _{OP}	39,5	32,4	6,2	13,1

Antes de discutir os resultados obtidos, vale observar que nas seqüências de branqueamento onde ocorreu um tratamento enzimático, reduziu-se o tempo de reação da etapa de extração oxidativa com peróxido, pois como estes testes foram os primeiros a serem realizados, e pretendia-se aplicar a enzima apenas após o estágio de deslignificação com oxigênio, verificou-se que poderia ser inviável economicamente para a indústria, elevar em duas horas o tempo total do processo de branqueamento, caso fosse resolvida a implantação do tratamento enzimático. Por isso, decidiu-se reduzir o tempo de reação da etapa posterior ao tratamento enzimático e observar se essa redução afetaria as características da polpa branqueada.

Ao analisar-se os resultados apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, pode-se notar que a redução do tempo de reação durante a extração oxidativa com peróxido, de 180 para 120 minutos (Tabela 3.1), prejudicou algumas das características estudadas, principalmente o número Kappa (de 39,5 para 36,8% de redução), e a alvura da polpa (de 40,6 para 34,0% de elevação) para a seqüência X_PQE_{OP}. Para a seqüência X_PAE_{OP}, observou-se um comportamento semelhante, 39,5% de redução do número Kappa e 32,4% de elevação da alvura, enquanto a polpa controle apresentou uma redução de 40,8% do número Kappa e 35,3% de elevação da alvura. No entanto, os índices de viscosidade sofreram uma elevação; em parte devido à redução do tempo de reação, mas principalmente devido ao tratamento enzimático, pois apesar dos valores do número Kappa e da alvura obtidos para as seqüências com tratamento enzimático não serem superiores aos obtidos para as seqüências sem a presença de enzima, pode-se verificar que a diferença entre esses valores é mínima. Para a seqüência X_PQE_{OP} observa-se um número Kappa médio 4,8, enquanto a seqüência QE_{OP} apresentou um valor médio 4,6 (0,2 pontos a menos que a polpa tratada com enzima). Para a seqüência X_PAE_{OP} obteve-se um número Kappa médio 4,6, enquanto na seqüência AE_{OP} foi de 4,5 (0,1 ponto menor que a polpa tratada com enzima). Esses resultados demonstram que a redução do tempo de reação da etapa de extração oxidativa com peróxido não apresentou vantagens, mesmo que se utilize enzimas para compensar, por isso deve-se adotar as mesmas condições de branqueamento da polpa controle e modificar-se as condições do tratamento enzimático para obter-se melhores resultados.

Pode-se concluir que o tratamento ácido também contribui para acentuar a degradação das fibras de celulose, pois verifica-se que os índices de viscosidade das polpas branqueadas com seqüências contendo esse tratamento, apresentaram uma redução percentual mais elevada que as polpas branqueadas com seqüências contendo um tratamento com quelante (Tabela 4.5). Para a seqüência X_PQE_{OP}, obteve-se uma viscosidade média 23,5 cp, enquanto a seqüência X_PAE_{OP}, apresentou uma viscosidade

média 21,8 cp. Isto demonstra que o agente quelante DTPA protege mais as fibras de celulose durante o branqueamento, ao contrário do ácido sulfúrico, conforme observado por YANG et al. (1993) e PEREIRA et al. (1995).

Estudos realizados por YANG et al. (1993) e PEREIRA et al. (1995) mostraram que o pré-tratamento com agente quelante foi mais efetivo que o ácido na remoção de metais de transição e na manutenção do magnésio na polpa, o que provavelmente explica seu maior efeito na performance do subsequente branqueamento com peróxido. ALLISSON & MCGROUTHER (1995) afirmam que o controle dos íons metálicos na polpa e seu efeito catalítico na formação de radicais e degradação da celulose é crítico para o branqueamento baseado em peróxido, por isso é necessário reduzir ou remover esses íons antes desta etapa.

4.2 - ENSAIOS COM AS ENZIMAS PULPZYME HC E CARTAZYME NS-10

4.2.1 - Resultados

Os resultados dos 7 testes de deslignificação desta fase do experimento realizados como descrito no ítem 3.2.2.2 são mostrados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - Testes de deslignificação com oxigênio

Teste	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm ³ /g	Visc., cp	Temp. média de reação, °C
01	10,8	37,0	801,2	42,1	104,0
02	10,7	36,8	785,6	39,9	103,0
03	10,5	37,5	784,3	39,7	104,5
05	10,4	37,7	789,5	40,5	105,0
06	9,7	38,0	778,1	38,9	108,0
07	9,7	37,3	790,0	40,5	104,0
08	10,7	36,8	787,2	40,1	102,0

Todas as polpas deslignificadas foram reunidas, lavadas com água corrente à temperatura ambiente, centrifugadas e desfibradas manualmente, em seguida, analisou-se as amostras da polpa obtida para ter-se um valor médio de suas características, que serviriam como base de comparação para as polpas a serem branqueadas posteriormente. Os valores médios estão relacionados na Tabela 4.7, bem como os valores obtidos para a polpa depurada não-branqueada utilizada.

TABELA 4.7 - Características médias das polpas deslignificadas com oxigênio

Polpa	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
Não-branqueada	23,4	26,4	946,4	69,7
Deslignificada	10,5	37,3	789,4	40,4

Os valores de pH da polpa antes e após a deslignificação com oxigênio estão relacionadas na Tabela 4.8, além dos valores de pH após a lavagem da polpa com água corrente.

Toda a polpa deslignificada foi utilizada em diversos testes de branqueamento obedecendo diversas seqüências. Nesta fase do experimento, realizou-se o tratamento enzimático com as enzimas comerciais Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10 (Figuras 3.6 e 3.7).

TABELA 4.8 - Variação do pH para as polpas deslignificadas com oxigênio

Teste	pH antes da reação	pH após reação	pH após lavagem
01	12,0	10,1	9,1
02	11,5	10,2	8,7
03	12,0	10,1	9,1
05	11,9	10,3	9,2
06	12,2	9,9	9,5
07	12,1	9,9	9,3
08	12,1	10,4	9,3

Apesar da enzima não branquear diretamente a polpa kraft, analisou-se as características da polpa que sofreu os tratamentos enzimáticos com as enzimas comerciais. Os resultados médios obtidos são mostrados na Tabela 4.9

TABELA 4.9 - Resultados do tratamento enzimático na polpa kraft

Enzima	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
Pulpzyme HC	9,3	41,1	797,1	41,5
Cartazyme NS-10	9,4	41,1	784,4	39,7

Os resultados obtidos nas seqüências de branqueamento descritas no item 3.2.2.2 são mostrados na Tabela 4.10, sendo os valores médios apresentados na Tabela 4.11.

TABELA 4.10 - Resultados das seqüências de branqueamento com as enzimas Pulpzyme HC (X_P) e Cartazyme NS-10 (X_C)

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm ³ /g	Visc., cp
AE _{OP} 25	5,6	65,0	644,7	24,5
AE _{OP} 30	5,2	67,5	664,4	26,2
X _P AE _{OP} 24	5,0	68,9	687,1	28,4
X _P AE _{OP} 31	4,6	69,3	674,9	27,2
X _P AE _{OP} 37	4,9	67,1	676,3	27,3
X _C AE _{OP} 26	5,0	70,9	670,3	26,8
X _C AE _{OP} 32	4,5	72,4	666,2	26,4
X _C AE _{OP} 36	5,1	66,9	679,5	27,6
QE _{OP} 27	5,5	65,2	697,7	29,4
X _P QE _{OP} 28	5,0	69,3	688,9	28,6
X _C QE _{OP} 29	5,0	70,9	688,6	28,5

TABELA 4.11 - Valores médios para cada seqüência de branqueamento com as enzimas Pulpzyme HC (X_P) e Cartazyme NS-10 (X_C)

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm ³ /g	Visc., cp
QE _{OP}	5,5	65,2	697,7	29,4
X _P QE _{OP}	5,0	69,3	688,9	28,6
X _C QE _{OP}	5,0	70,9	688,6	28,5
AE _{OP}	5,4	66,3	654,6	25,4
X _P AE _{OP}	4,8	68,4	679,4	27,6
X _C AE _{OP}	4,9	70,1	672,0	26,9

4.2.2 - Discussão

Para esses testes de deslignificação utilizou-se uma faixa média de temperatura menor que a da primeira fase do experimento (Tabela 4.1). Pode-se observar a variação das características estudadas e a faixa de temperatura na Tabela 4.12. Através da Figura 4.1 pode-se visualizar a influência da temperatura nas características da polpa kraft de coníferas deslignificada com oxigênio. Verifica-se que para temperaturas acima de 110,0 °C, ocorre uma redução mais acentuada da viscosidade da polpa branqueada, com uma conseqüente elevação da alvura e uma diminuição do número Kappa. Para a temperatura de 102,0 °C, os valores obtidos para o número Kappa, alvura e viscosidade foram 10,7, 36,8 %ISO e 40,1 cp respectivamente. Para a temperatura de 113,5°C os valores foram 8,6 (número Kappa), 40,3 %ISO (alvura), e 30,9 cp (viscosidade). A variação para esses casos foi de 19,6% (número Kappa), 8,7% (alvura), e 22,8% (viscosidade). A variação é maior quando observa-se os valores das características à temperatura de 130,0 °C, sendo de 27,1% para o número Kappa, 14,8% para a alvura e 41,1% para a viscosidade quando compara-se com as características à 102,0 °C.

Pela Tabela 4.8 verifica-se o decréscimo que ocorre na faixa de pH da polpa, antes e após a deslignificação com oxigênio. Esse decréscimo variou de 1,3 a 2,3 pontos. Após a lavagem da polpa, o pH sofre um novo decréscimo, neste caso menor, situando-se em torno de 1 ponto, como no teste 03 de deslignificação, cujo pH após a reação foi 10,1, e após a lavagem, 9,1. A análise destes valores é útil para o trabalho, pois dá uma idéia do quanto de ácido deve ser adicionado à polpa, visando corrigir o pH para a faixa desejada durante o tratamento enzimático. Uma melhor visualização destes valores pode ser feita através da Figura 4.2.

Analisando-se a variação percentual dos dados apresentados na Tabela 4.7 para cada característica da polpa deslignificada com oxigênio em relação à polpa não-branqueada, tem-se:

- Número Kappa: redução de 55,1%;
- Alvura: elevação de 29,2%;
- Viscosidade CED (cm^3/g): redução de 16,6%;
- Viscosidade (cp): redução de 42,0%.

Observa-se que a variação percentual das características estudadas foram inferiores àquelas obtidas na primeira fase do experimento (item 4.1.2). Acredita-se que isto pode ser devido, principalmente, à redução da temperatura média de reação. Essa redução foi proposta objetivando ter-se uma menor degradação das fibras de celulose, proporcionando uma menor redução do índice de viscosidade. PEREIRA et al. (1995) verificaram que as polpas kraft de eucalipto deslignificadas com oxigênio e branqueadas com peróxido pressurizado, apresentavam um decréscimo nos valores de número Kappa e na viscosidade, à medida que a temperatura de reação na etapa de peroxidação era elevada.

A observação comparativa do tratamento enzimático da polpa (Tabela 4.9) em relação à deslignificação com oxigênio (Tabela 4.7) mostra que ocorreram poucas modificações nas características da polpa estudada. O único ponto interessante que pode-se notar é uma pequena elevação da viscosidade quando da utilização da Pulzyme HC, de 40,4 para 41,5 cp, o que proporciona uma melhoria das propriedades da polpa, tendo em vista que a viscosidade é uma medida do grau de degradação das fibras. No geral, verifica-se que o tratamento enzimático proporcionou uma pequena melhora das características da polpa (Tabela 4.13).

TABELA 4.12 - Influência da temperatura na deslignificação com oxigênio

Temperatura	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
102,0	10,7	36,8	787,2	40,1
103,0	10,7	36,8	785,6	39,9
104,0	10,8	37,0	801,2	42,1
104,0	9,7	37,3	790,0	40,5
104,5	10,5	37,5	784,3	39,7
105,0	10,4	37,7	789,5	40,5
108,0	9,7	38,0	778,1	38,9
113,5	8,6	40,3	711,8	30,9
114,5	8,4	41,3	711,8	30,9
114,5	8,1	39,9	701,0	29,8
116,0	8,0	41,9	668,6	26,6
116,0	8,3	40,2	657,5	25,6
116,0	8,0	41,7	653,5	25,3
116,0	7,6	39,4	673,5	27,1
117,0	7,5	41,7	652,9	25,2
117,0	7,9	42,1	679,1	27,6
117,0	8,0	41,4	678,1	27,5
118,0	7,6	41,8	680,0	27,7
118,0	8,4	41,7	703,3	30,0
119,0	8,1	40,7	671,6	26,9
120,0	7,5	42,0	668,5	26,6
120,5	7,8	41,4	656,7	25,5
121,0	7,9	40,0	675,1	27,2
122,0	7,7	42,7	656,3	25,5
122,5	7,7	42,0	669,2	26,7
123,0	6,9	40,7	663,6	26,2
123,0	7,7	43,8	656,8	25,5
123,0	8,3	41,8	696,4	29,3
130,0	7,8	43,2	632,6	23,5

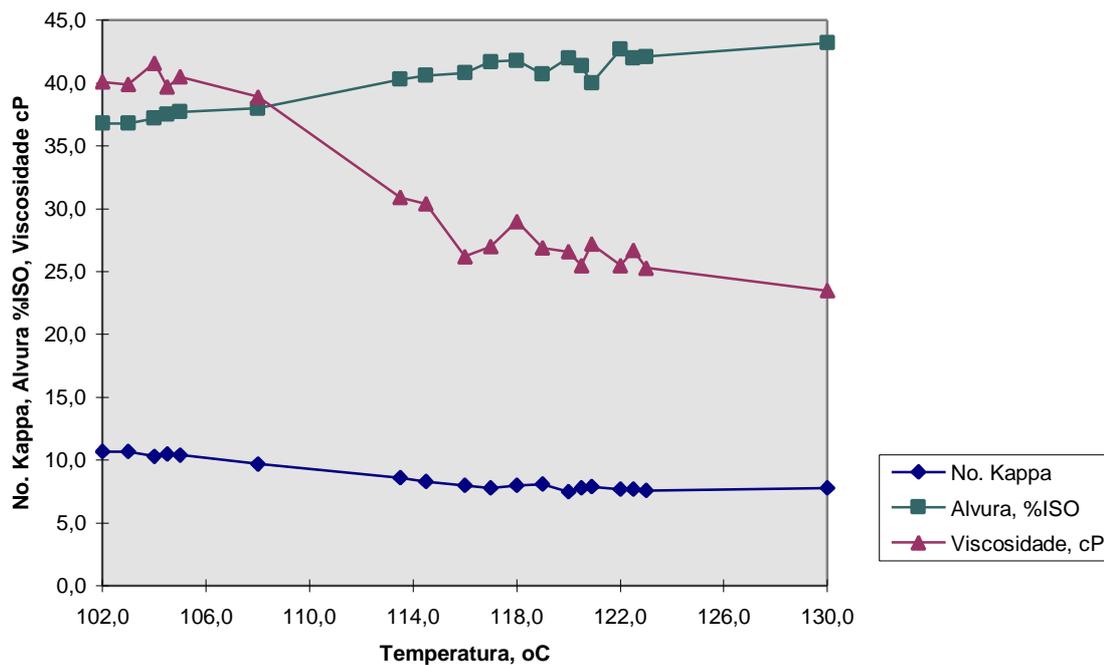


FIGURA 4.1 - Influência da temperatura nas características das polpas kraft de coníferas deslignificadas com oxigênio

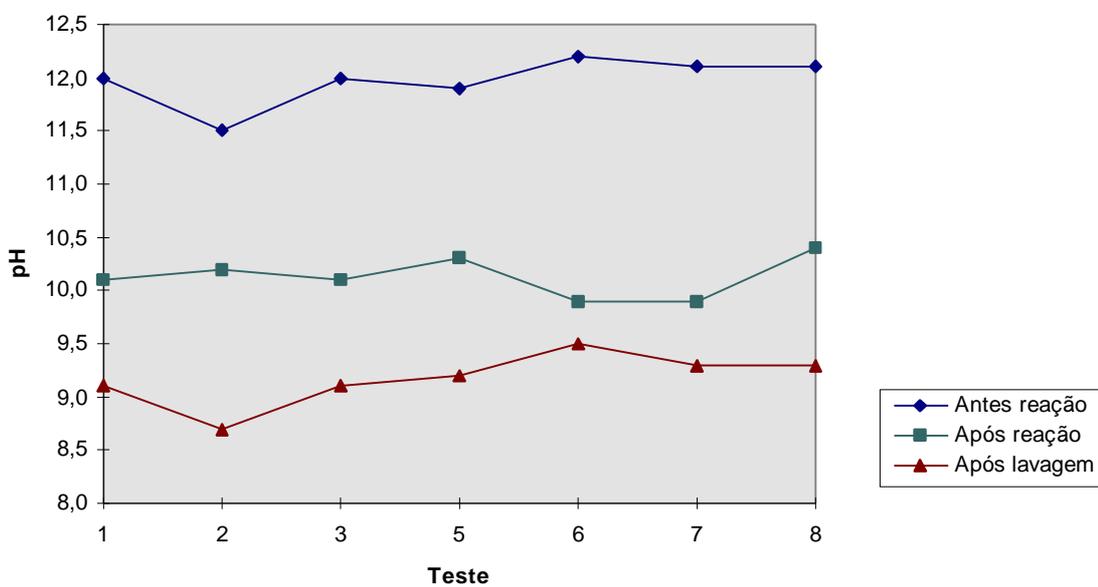


FIGURA 4.2 - Variação do pH das polpas deslignificadas com oxigênio

TABELA 4.13 - Influência do tratamento enzimático com Pulpzyme HC e Cartazyme NS-10 em relação à polpa deslignificada com oxigênio (Tabela 4.7)

Enzima	No. Kappa, % redução	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc. cp, % redução
Pulpzyme HC	11,4	9,2	1,0 *	2,7 *
Cartazyme NS-10	10,5	9,2	0,6	1,7

* % elevação

A observação da Tabela 4.10, mostra que as seqüências de branqueamento contendo uma etapa de tratamento enzimático, proporcionaram os melhores resultados nas características estudadas (redução do número Kappa, elevação da alvura e da viscosidade), indicando que a enzima favorece a ação das substâncias utilizadas posteriormente no branqueamento. Vale ressaltar que realizou-se apenas um teste de branqueamento para a seqüência utilizando o agente quelante, pois a partir desta fase do experimento, verificou-se que economicamente, o uso do ácido sulfúrico é mais vantajoso que o uso do agente quelante. O custo do DTPA é cerca US\$ 1.000,00 por tonelada, enquanto o ácido sulfúrico apresenta um custo de apenas US\$ 200,00 por tonelada (informações da Klabin). Os resultados obtidos para as polpas branqueadas pelas seqüências que sofreram um tratamento ácido não diferem muito daqueles obtidos para as polpas branqueadas por seqüências contendo um estágio de quelação, a única característica estudada que foi afetada pelo uso do ácido foi a viscosidade, que sofreu uma maior redução, mas a diferença de custos entre os dois reagentes, justifica a utilização do ácido ao invés do agente quelante.

A variação percentual para cada característica das polpas branqueadas no laboratório em relação à polpa deslignificada com oxigênio utilizada é mostrada na Tabela 4.14.

TABELA 4.14 - Comparação das características da polpa branqueada em relação à polpa deslignificada com oxigênio

Seqüência	No. Kappa, % redução	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc. cp, % redução
QE _{OP}	47,6	42,8	11,6	27,2
X _P QE _{OP}	52,4	46,2	12,7	29,2
X _C QE _{OP}	52,4	47,4	12,8	29,5
AE _{OP}	48,6	43,7	17,1	37,1
X _P AE _{OP}	54,3	45,5	13,9	31,7
X _C AE _{OP}	53,3	46,8	14,9	33,4

Verificando os resultados das variações percentuais, observa-se que as seqüências contendo um estágio de tratamento enzimático, apresentam os melhores resultados em relação às seqüências sem a presença da enzima. Verificou-se também que a enzima Cartazyme NS-10 apresentou melhores índices de alvura que a enzima Pulpzyme HC, 70,9 %ISO para a seqüência X_CQE_{OP} e 70,1 %ISO para a seqüência X_CAE_{OP}, enquanto, para as seqüências X_PQE_{OP} e X_PAE_{OP} obteve-se 69,3 %ISO e 68,4 %ISO,

respectivamente (Tabela 4.10). No entanto, a Cartazyme NS-10 produziu uma maior degradação das fibras de celulose na seqüência X_CAE_{OP} (26,9 cp) em relação à seqüência X_PAE_{OP} (27,6 cp). Para os valores de número Kappa, a variação foi mínima entre as duas enzimas.

Nota-se ainda que as seqüências que sofreram um tratamento ácido, apresentaram uma maior degradação das fibras de celulose em relação às polpas que foram branqueadas por seqüências contendo um estágio de quelação, o que indica uma maior proteção das fibras pelo agente quelante (YANG et al., 1993; PEREIRA et al., 1995). Isto pode ser notado pela Tabela 4.11.

Uma comparação de algumas propriedades das polpas kraft de coníferas branqueadas em laboratório através das seqüências utilizadas neste trabalho, e polpas kraft de coníferas branqueadas na Fábrica pela seqüência CEH é apresentada na Tabela 4.15.

TABELA 4.15 - Comparação de algumas propriedades de polpas kraft branqueadas no Laboratório e na Fábrica

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm^3/g	Visc., cp
OQE_{OP}	5,5	65,2	697,7	29,4
OX_PQE_{OP}	5,0	69,3	688,9	28,6
OX_CQE_{OP}	5,0	70,9	688,6	28,5
OAE_{OP} (a)	5,4	66,3	654,6	25,4
OX_PAE_{OP} (b)	4,8	68,4	679,4	27,6
OX_CAE_{OP} (c)	4,9	70,1	672,0	26,9
CEH (d)	1,9	63,6	652,3	25,2

(a) média de 2 testes; (b) média de 3 testes; (c) média de 3 testes; (d) média dos meses de janeiro a julho de 1996

Para uma melhor visualização desses valores, apresenta-se na Figura 4.3 um gráfico comparativo dessas características.

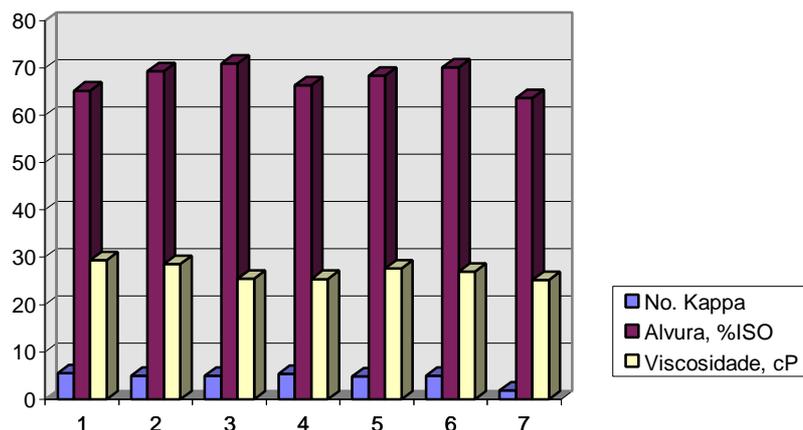


FIGURA 4.3 - Comparação das características das polpas branqueadas na Fábrica e no Laboratório. Seqüências: $OQ_{E_{OP}}$ (1); $OX_{P}Q_{E_{OP}}$ (2); $OX_{C}Q_{E_{OP}}$ (3); OAE_{OP} (4); $OX_{P}AE_{OP}$ (5); $OX_{C}AE_{OP}$ (6); CEH (7).

A variação percentual apresentada na Tabela 4.15 para a alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica pela seqüência CEH (média dos meses de janeiro a julho de 1996) é mostrada na Tabela 4.16.

TABELA 4.16 - Variação percentual das características da polpa branqueada no Laboratório e na Fábrica

Seqüência	Alvura, % elevação	Visc. CED, % elevação	Visc., cp % elevação
$OQ_{E_{OP}}$	2,5	6,5	14,3
$OX_{P}Q_{E_{OP}}$	8,2	5,3	11,9
$OX_{C}Q_{E_{OP}}$	10,3	5,3	11,6
OAE_{OP}	4,1	-	-
$OX_{P}AE_{OP}$	7,0	4,0	8,7
$OX_{C}AE_{OP}$	9,3	2,9	6,3

Os valores da viscosidade e alvura obtidos para as polpas kraft de coníferas branqueadas no Laboratório são melhores que os valores obtidos para a polpa branqueada na Fábrica. Para as seqüências $OQ_{E_{OP}}$, $OX_{P}Q_{E_{OP}}$, $OX_{C}Q_{E_{OP}}$, OAE_{OP} , $OX_{P}AE_{OP}$ e $OX_{C}AE_{OP}$, obteve-se uma alvura de 65,2, 69,3, 70,9, 66,3, 68,4 e 70,1 (%ISO) respectivamente, enquanto a polpa branqueada na Fábrica pela seqüência CEH apresentou uma alvura média de 63,6 %ISO. Para a viscosidade obteve-se 29,4 cp ($OQ_{E_{OP}}$), 28,6 cp ($OX_{P}Q_{E_{OP}}$), 28,5 cp ($OX_{C}Q_{E_{OP}}$), 25,4 cp (OAE_{OP}), 27,6 cp ($OX_{P}AE_{OP}$) e 26,9 cp ($OX_{C}AE_{OP}$), enquanto a polpa branqueada pela seqüência CEH apresentou uma viscosidade 25,2 cp. As polpas tratadas enzimaticamente também apresentaram uma redução do número Kappa em relação às polpas branqueadas no Laboratório sem a enzima, 5,0 para as seqüências $OX_{P}Q_{E_{OP}}$ e $OX_{C}Q_{E_{OP}}$ enquanto para a

seqüência OQE_{OP} foi de 5,5. Para as seqüências OX_PAE_{OP} e OX_CAE_{OP} obteve-se um número Kappa 4,8 e 4,9 respectivamente, e para a seqüência OAE_{OP} , 5,4. No entanto esses valores foram superiores ao da polpa branqueada na Fábrica (1,9).

Segundo AXEGARD et al. (1996), o peróxido de hidrogênio é o agente de branqueamento que preserva mais a lignina em relação ao ozônio e ao dióxido de cloro, num estágio final do branqueamento, ou seja, o peróxido elimina os grupos cromóforos, mas preserva a lignina. PEREIRA et al. (1995) verificaram que o número Kappa de polpas branqueadas com peróxido pressurizado são elevados. Eles afirmam que um dos problemas da polpa branqueada com peróxido pressurizado é o seu elevado teor de lignina residual.

4.3 - TRATAMENTO ENZIMÁTICO ANTES DA SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO

4.3.1 - Resultados

Nesta fase do experimento realizou-se o tratamento enzimático antes da etapa de deslignificação com oxigênio, comparando com uma polpa controle, branqueada sem a presença de enzimas.

Na Tabela 4.17 mostra-se as características das polpas kraft de coníferas branqueadas nesta fase, além do valor médio dos meses de janeiro a julho de 1996 das polpas kraft de coníferas branqueadas na Klabin pela seqüência CEH. Para esta fase do experimento utilizou-se uma polpa depurada com número Kappa 24,1, alvura 27,5 %ISO, viscosidade CED 954,9 cm^3/g , e viscosidade 71,8 cp.

TABELA 4.17 - Comparação de algumas propriedades de polpas kraft branqueadas em Laboratório e na Fábrica

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm^3/g	Visc., cp
OAE_{OP}	5,6	63,8	631,2	23,4
X_POAE_{OP}	5,0	67,9	631,1	23,4
X_COAE_{OP}	4,9	68,8	627,9	23,1
CEH (a)	1,9	63,6	652,3	25,2

(a)média dos meses de janeiro a julho de 1996

Na Figura 4.4 apresenta-se um gráfico comparativo das características das polpas branqueadas no Laboratório e da polpa branqueada na Fábrica.

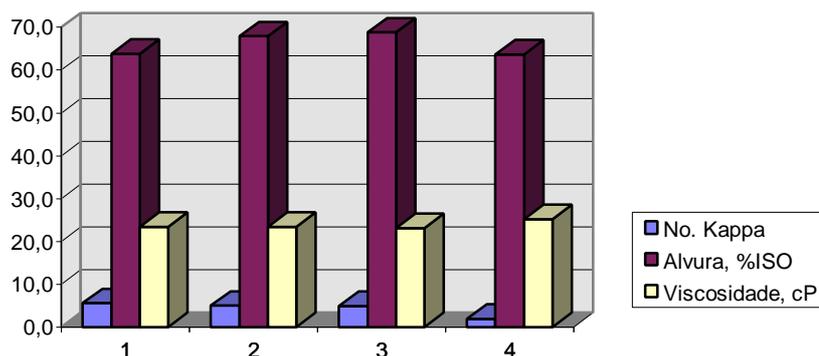


FIGURA 4.4 - Comparação das características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica para a terceira fase do experimento. Seqüências: OAE_{OP} (1); X_POAE_{OP} (2); X_COAE_{OP} (3); CEH (4).

4.3.2 - Discussão

A observação da Tabela 4.17 mostra que as duas enzimas atuaram praticamente da mesma forma. No entanto, a Cartazyme NS-10 proporcionou uma maior deslignificação da polpa, ocasionando uma alvura mais elevada. O número Kappa e a viscosidade apresentaram resultados próximos para as duas enzimas.

Na Tabela 4.18 mostra-se a variação percentual para cada característica das polpas branqueadas com a presença de enzima em relação à polpa controle.

TABELA 4.18 - Variação percentual das características da polpa branqueada com a presença de enzima em relação à polpa controle

Seqüência	No. Kappa, % redução	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc. cp, % redução
X _P OAE _{OP}	10,7	6,0	-	-
X _C OAE _{OP}	12,5	7,3	0,5	1,3

Verifica-se pela Tabela 4.18 que, aparentemente a aplicação do tratamento com xilanase manteve os mesmos índices de viscosidade que a polpa branqueada sem a enzima. Pela Figura 4.4, observa-se que a polpa branqueada pela seqüência X_COAE_{OP}, apresentou o melhor índice de alvura, 68,8 %ISO, além disso, obteve-se uma redução substancial do número Kappa para as polpas tratadas enzimaticamente, de 5,6 para 5,0 (Pulpzyme HC) e 4,9 (Cartazyme NS-10).

A variação percentual para a alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica é apresentada na Tabela 4.19.

TABELA 4.19 - Variação percentual da alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica

Seqüência	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc., cp % redução
OAE _{OP}	0,3	3,2	7,1
X _P OAE _{OP}	6,3	3,3	7,1
X _C OAE _{OP}	7,6	3,7	8,3

O tratamento enzimático antes da seqüência de branqueamento proporcionou uma diminuição do número Kappa em relação às polpas branqueadas no Laboratório sem a enzima, no entanto, esses valores foram superiores ao da polpa branqueada na fábrica pela seqüência CEH (Tabela 4.17). Novamente verifica-se que o peróxido de hidrogênio não retirou toda a lignina presente na polpa, eliminando os grupos cromóforos presentes (AXEGARD et al., 1996), o que justifica os valores para o número Kappa. Os valores da alvura para as polpas tratadas com xilanase são mais elevados que os da polpa branqueada sem as enzimas, e a branqueada na Fábrica (Tabela 4.17). Verifica-se que a alvura das seqüências branqueadas sem enzima são praticamente iguais e conseqüentemente menores que a alvura das polpas branqueadas com a presença de xilanase (Tabela 4.17). A viscosidade permaneceu praticamente a mesma para as polpas branqueadas no Laboratório, no entanto, é menor que a viscosidade das polpas branqueadas na Fábrica.

4.4 - BRANQUEAMENTO COM REDUÇÃO DE REAGENTES NA ETAPA DE EXTRAÇÃO OXIDATIVA COM PERÓXIDO

4.4.1 - Resultados

Na última fase do trabalho, realizou-se o branqueamento das polpas kraft de coníferas obedecendo as mesmas condições utilizadas nos testes anteriores, no entanto, reduziu-se em 20% a quantidade de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido, com exceção da polpa utilizada como controle. Na Tabela 4.20 compara-se as características das polpas branqueadas no Laboratório e a polpa branqueada na Fábrica. Para esta fase do experimento utilizou-se uma polpa não-branqueada e depurada com as seguintes características: número Kappa 26,1, alvura 26,8 %ISO, viscosidade CED 925,8 cm³/g e viscosidade 64,9 cp.

TABELA 4.20 - Características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica

Seqüência	No. Kappa	Alvura, %ISO	Visc. CED, cm³/g	Visc., cp
OAE _{OP}	5,6	64,1	545,5	17,4
OX _P AE _{OP}	5,1	69,0	528,3	16,4
OX _C AE _{OP}	5,2	68,8	537,2	16,9
X _P OAE _{OP}	5,5	67,8	539,4	17,0
X _C OAE _{OP}	5,4	68,4	558,4	18,2
CEH (a)	1,9	63,6	652,3	25,2

(a) média dos meses de janeiro a julho de 1996

A variação percentual para cada característica das polpas branqueadas com a presença de enzima em relação à polpa controle é mostrada na Tabela 4.21.

TABELA 4.21 - Variação percentual das características da polpa branqueada com a presença de enzima em relação à polpa controle

Seqüência	No. Kappa, % redução	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc. cp, % redução
OX _P AE _{OP}	8,9	7,1	3,2	5,7
OX _C AE _{OP}	7,1	6,8	1,5	2,9
X _P OAE _{OP}	1,8	5,5	1,1	2,3
X _C OAE _{OP}	3,6	6,3	2,3 *	4,4 *

* elevação

Na Figura 4.5 apresenta-se uma comparação entre as características das polpas kraft de coníferas branqueadas no Laboratório e na Fábrica.

A variação percentual da alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica é mostrada na Tabela 4.22.

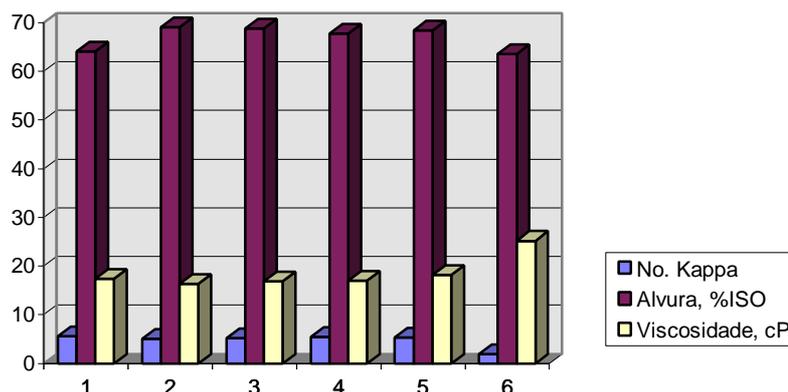


FIGURA 4.5 - Comparação das características das polpas branqueadas no Laboratório e na Fábrica para a quarta fase do experimento. Seqüências: OAE_{OP} (1); OX_PAE_{OP} (2); OX_CAE_{OP} (3); X_POAE_{OP} (4); X_COAE_{OP} (5); CEH (6).

TABELA 4.22 - Variação percentual da alvura e viscosidade das polpas branqueadas no Laboratório em relação à polpa branqueada na Fábrica

Seqüência	Alvura, % elevação	Visc. CED, % redução	Visc., cp % redução
OAE_{OP}	0,8	16,4	31,0
OX_PAE_{OP}	7,8	19,0	34,9
OX_CAE_{OP}	7,6	17,6	32,9
X_POAE_{OP}	6,2	17,3	32,5
X_COAE_{OP}	7,0	14,4	27,8

4.4.2 - Discussão

Observa-se na Tabela 4.20 que as polpas tratadas com enzima e branqueadas com 20% menos reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido, apresentaram uma alvura maior, [69,0 %ISO (OX_PAE_{OP}), 68,8 %ISO (OX_CAE_{OP}), 67,8 %ISO (X_POAE_{OP}), 68,4 %ISO (X_COAE_{OP})] que a polpa branqueada no Laboratório sem a utilização de enzimas (64,1 %ISO, OAE_{OP}), e a polpa branqueada na Fábrica (63,6 %ISO, CEH). A viscosidade no entanto, sofreu uma pequena redução para algumas seqüências, exceto para X_COAE_{OP} , que apresentou uma viscosidade 18,2 cp e a polpa tratada sem enzima 17,4 cp.

Verifica-se na Figura 4.5 que a aplicação do tratamento com xilanase praticamente não alterou a viscosidade. Observa-se ainda que a polpa branqueada usando a seqüência X_COAE_{OP} , apresentou a maior viscosidade 18,2 cp. Os índices de alvura foram praticamente idênticos. A seqüência OX_PAE_{OP} , apresentou o melhor índice de alvura, 69,0 %ISO em relação às demais seqüências, exceto para a polpa branqueada na fábrica.

Pelos valores encontrados constata-se que as polpas branqueadas com o auxílio de enzimas, apresentaram um melhor índice de alvura e uma maior redução do número Kappa, em relação à polpa branqueada sem a presença de xilanase, no entanto, para estes testes, a viscosidade sofreu uma pequena redução, com exceção da polpa tratada com Cartazyme NS-10 antes do branqueamento. Estes resultados corroboram os encontrados na literatura de que o tratamento enzimático favorece o branqueamento da polpa (Tabela 2.8).

Para todos os testes realizados neste trabalho obteve-se uma maior elevação da alvura em relação à polpa branqueada na Fábrica, no entanto, quase todas as polpas branqueadas no Laboratório apresentaram uma redução da viscosidade em relação à esta mesma polpa. Esta redução pode ser diminuída em parte melhorando-se a seletividade da deslignificação com oxigênio, como foi proposto por ALLISON et al. (1995) e ALLISON & MCGROUTHER (1995).

Na literatura consultada não se encontrou exemplos de aplicação das xilanases utilizadas neste trabalho com as seqüências de branqueamento adotadas. No entanto, BROWN et al., 1994 (Tabela 2.8) utilizando a xilanase comercial Irgazyme 40s em polpa kraft de coníferas, com a seqüência de branqueamento OXZE_{OP}, conseguiram obter uma polpa com alvura 54,5 %ISO, número Kappa 6,0 e viscosidade 9,0 cp, enquanto a polpa controle apresentou alvura 50,7 %ISO, número Kappa 7,2 e viscosidade 9,0. Apesar da seqüência e das condições utilizadas pelos autores serem diferentes das utilizadas neste trabalho, pode-se verificar que os resultados obtidos foram melhores que os de BROWN et al., demonstrando que é possível obter-se uma polpa branqueada com características adequadas para a fabricação de papel, com possibilidade de redução de 20% na quantidade de reagentes necessários à extração oxidativa com peróxido.

Os resultados obtidos neste trabalho apresentaram uma maior elevação dos valores de alvura que os obtidos pela Clariant (Tabela 2.8), conseguindo-se elevações de até 5,7 pontos com a seqüência OX_CQE_{OP} em relação à polpa controle.

Apesar do tratamento enzimático ser mais efetivo em polpas kraft de folhosas que em polpas de coníferas, devido ao seu maior conteúdo de xilana, obteve-se bons resultados nas características das polpas estudadas, o que pode ser interessante do ponto de vista da aplicação de xilanases em escala industrial. Além disso, o branqueamento totalmente livre de cloro (TCF), contribui para a diminuição da toxicidade dos efluentes gerados nas fábricas durante o processo de branqueamento, o que é importante para o meio ambiente

5 - CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas com a realização deste trabalho são apresentadas a seguir, na seqüência em que aparecem na discussão dos resultados.

- 1 - A utilização de Pulpzyme HC na seqüência de branqueamento com redução do tempo de reação (de 180 para 120 minutos) na etapa de extração oxidativa com peróxido, não proporcionou à polpa, melhores características que o branqueamento sem a presença de enzima, exceto pela elevação da viscosidade.
- 2 - As polpas pré-tratadas com ácido sulfúrico antes da extração oxidativa com peróxido, apresentaram menores índices de viscosidade que as polpas tratadas com o agente quelante DTPA, na primeira fase do trabalho utilizando Pulpzyme HC, sendo 23,5 cp para a seqüência OX_PQE_{OP} , e 21,8 cp para a seqüência OX_PAE_{OP} .
- 3 - As condições de reação utilizadas nos tratamentos enzimáticos das demais etapas do trabalho (60-65 °C, 180 minutos, pH 8,0) demonstraram ser mais efetivas que as utilizadas na primeira fase (70 °C, 120 minutos, pH 8,0).
- 4 - As polpas branqueadas na segunda fase deste trabalho, através de seqüências com a presença de Cartazyme NS-10, apresentaram maiores índices de alvura que as polpas branqueadas através de seqüências com a presença de Pulpzyme HC: 70,9 %ISO (OX_CQE_{OP}), 69,3 %ISO (OX_PQE_{OP}), 70,1 %ISO e 68,4 %ISO para as seqüências OX_CAE_{OP} e OX_PAE_{OP} , respectivamente.
- 5 - O índice de viscosidade das polpas tratadas com Cartazyme NS-10 foram inferiores aos das polpas tratadas com Pulpzyme HC para a segunda etapa deste trabalho, sendo 26,9 cp para a seqüência OX_CAE_{OP} e 27,6 cp para a seqüência OX_PAE_{OP} , no entanto, estes valores foram superiores ao da polpa branqueada na fábrica pela seqüência CEH, cujo valor médio durante os meses de janeiro a julho de 1996 foi 25,2 cp.
- 6 - O tratamento enzimático proporcionou um efeito positivo na viscosidade das polpas branqueadas, apresentando uma viscosidade mais elevada, em relação à polpa controle (25,4 cp para a seqüência OAE_{OP}), provavelmente devido à remoção das xilanas de baixo grau de polimerização.
- 7- As polpas branqueadas através de seqüências contendo uma etapa de extração oxidativa com peróxido, apresentaram valores elevados de número Kappa (4,8 para a seqüência OX_PAE_{OP} e 4,9 para a seqüência OX_CAE_{OP}), em relação à polpa branqueada pela seqüência CEH, cujo valor foi 1,9.

- 8- O tratamento enzimático antes da seqüência de branqueamento, proporcionou à polpa branqueada, características semelhantes às aquelas obtidas para as seqüências, cujo tratamento enzimático foi efetuado após a etapa de deslignificação com oxigênio. Os valores do número Kappa obtidos foram 5,0 e 4,9 para as seqüências $X_P OAE_{OP}$ e $X_C OAE_{OP}$, respectivamente, enquanto os índices de alvura foram 67,9 %ISO e 68,8 %ISO, para as seqüências $X_P OAE_{OP}$ e $X_C OAE_{OP}$, respectivamente.
- 9 - A introdução de xilanase como um estágio no branqueamento de polpas kraft de coníferas, além de aumentar a branqueabilidade nos estágios subseqüentes, também reduziu em 20% a quantidade de reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido.
- 10 - Os valores de alvura para as polpas branqueadas com 20% menos reagentes na etapa de extração oxidativa com peróxido foram similares àsqueles das polpas branqueadas sem essa redução, 69,0 %ISO ($OX_P AE_{OP}$), 68,8 %ISO ($OX_C AE_{OP}$), 67,8 %ISO ($X_P OAE_{OP}$) e 68,4 %ISO ($X_C OAE_{OP}$), além disso, esses valores foram superiores ao da polpa controle, 64,1 %ISO.
- 11 - Os resultados obtidos com a aplicação de xilanase antes ou após a deslignificação com oxigênio, demonstram que é possível incorporar o tratamento enzimático numa fábrica, sem a necessidade de realizar-se grandes modificações no processo, requerendo apenas a implantação de um sistema que ajuste o pH para a faixa de atuação da enzima, que pode ser efetuado antes do tanque de armazenamento de polpa marrom não-branqueada.

6 - SUGESTÕES

Apesar de ter-se conseguido bons resultados com a aplicação de xilanases comerciais nas seqüências de branqueamento utilizadas neste trabalho, ainda pode-se otimizar algumas condições relativas ao tratamento enzimático, como por exemplo:

- redução do tempo de tratamento enzimático;
- verificar a atuação das xilanases em temperaturas de 70 °C ou acima disto;
- verificar a atuação das xilanases em faixas de pH acima de 8,0;
- redução da carga enzimática durante o tratamento.

Com relação às substâncias branqueadoras, pode-se tentar reduzir além de 20% a quantidade necessária ao processo.

Caso a Fábrica Klabin resolva aplicar o tratamento enzimático em seu processo de branqueamento, pode-se sugerir alguns pontos onde esta aplicação pode ser realizada. Diversos pesquisadores já sugeriram o tratamento enzimático na torre de armazenamento de polpa kraft não-branqueada (JURASEK & PAICE, 1992; SINNER & PRESELMAYR, 1992; TOLAN & SPENCE, 1995; DUNLOP-JONES & GRÖNBERG, 1995), com um ajuste prévio do pH da polpa antes da adição da enzima.

Sugere-se a instalação de duas pequenas bombas no sistema de lavagem antes do tanque de armazenamento de polpa não-branqueada, uma para injetar o ácido sulfúrico e outra para adicionar a enzima. Se o tempo de atuação da enzima no tanque de estocagem não for suficiente, pode-se dividir a carga enzimática a ser adicionada. Uma parte seria adicionada antes da torre de armazenamento de polpa não-branqueada e a outra parte seria adicionada após a etapa de deslignificação com oxigênio. Assim pode-se obter uma boa performance do tratamento enzimático, conseguindo-se bons resultados nas características da polpa a ser branqueada. Na Figura 6.1 mostra-se um esquema que poderia ser adotado na Klabin.

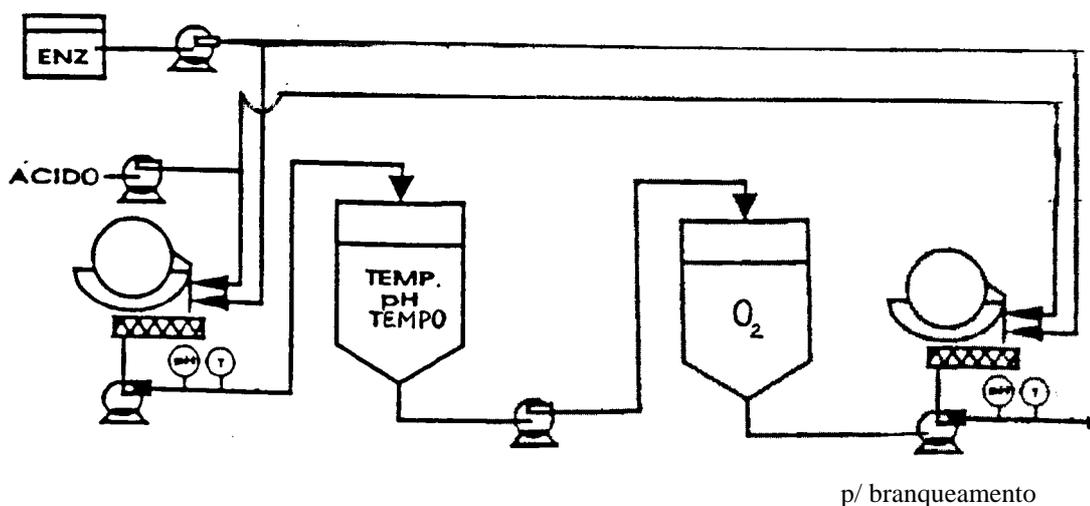


FIGURA 6.1 - Adição de enzima no processo de branqueamento de polpa kraft de coníferas

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, R., LACHENAL, D. MCGROUTHER, K., DE CHOUDENS, C., and ANGELIER, R., Improved oxygen delignification with interstage peroxymonosulfuric acid treatment. II. Effect of hydrogen peroxide. **Cellulose Chemistry and Technology**, Vol. **29** (1995), 451-462.

ALLISON, R.W., and MCGROUTHER, K.G., Improved oxygen delignification with interstage peroxymonosulfuric acid treatment. **Tappi Journal**, Vol. **78**, No. 10, October (1995), 135-142.

ALVURA, NORMA TÉCNICA: PCQ(KPR), CÓDIGO EF.02.17-2, Klabin do Paraná.

ASSUMPCÃO, R.M.V., PINHO, M.R.R., CAHEN, R., PHILIPP, P., Polpação química. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988, p. 169-319.

AUSTIN, G.T., In: Shreve's Chemical Process Industries, 5th edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984, p. 613-632.

AXEGARD, P., BERGNOR, E., EK, M., and EKHOLM, U., Bleaching of softwood kraft pulps with H₂O₂, O₃, and ClO₂. **Tappi Journal**, Vol. **79**, No. 1, January (1996), 113-119.

BAJPAI, P. and BAJPAI, P. K., Review: Biobleaching of kraft pulp, **Process Biochemistry**, **27** (1992), 319-325.

BAJPAI, P., BHARDWAJ, N.K., BAJPAI, P.K., and JAUHARI, M.B., The impact of xylanases on bleaching of eucalyptus kraft pulp. **Journal of Biotechnology**, **38** (1994), 1-6.

BOURBONNAIS, R. and PAICE, M. G., Oxidation of non-phenolic substrates. An expanded role for laccase in lignin biodegradation. **FEBS Lett.**, Vol.**267** (1990), 99-102.

BOURBONNAIS, R., and PAICE, M.G., Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate). **Applied Microbiology and Biotechnology**, No.6 (1992), 823-827.

BROWN, J., CHEEK, M.C., JAMEEL, H., and JOYCE, T.W., Medium - consistency ozone bleaching with enzyme pretreatment. **Tappi Journal**, Vol.**77**, No.11, November (1994), 105-109.

CLARIANT CORPORATION PAPER DEPARTMENT, CARTAZYME NS-10 Liquid, Clariant UK Ltd, Leeds, England, 1996.

COUGHLAN, M.P., and HAZLEWOOD, G.P., Review: β -1,4-D-Xylan-degrading systems: biochemistry, molecular biology and applications. **Biotechnol. Appl. Biochem.**, **17** (1993), 259-289.

D'ALMEIDA, M.L.O, Composição química dos materiais lignocelulósicos, In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988a, p. 45-106.

D'ALMEIDA, M.L.O, Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos, In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988b, p. 107-127.

DANEALUT, C., LEDUC, C., and VALADE, J.L., The use of xylanases in kraft pulp bleaching: a review. **Tappi Journal**, Vol.77, No.6, June (1994), 125-131.

DANILAS, R. M., Branqueamento de pastas celulósicas. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 1ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1981, p. 411-491.

DANILAS, R. M., Branqueamento de pastas celulósicas. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988, p. 427-512.

DUNLOP-JONES, N., and GRÖNBERG, V., Recent developments in the application of xylanase enzymes in elemental chlorine-free (ECF) and total chlorine-free (TCF) bleaching. **Pulp and Paper Canada**, Vol.96, No.10 (1995), T331-T335.

DURÁN, N., A utilização de enzimas na indústria de papel e celulose. In. Zanin, G.M., & Moraes, F.F. de, eds. Anais do IV Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassas, Editora Gráfica Stampha, Maringá-PR, Brasil, 1996, p. 22-40.

DURÁN, N., CUROTTO, E., ESPOSITO, E., AGUIRRE, C., and ANGELO, R., *Aspergillus sp.* 2M xylanase: Production, characterization and application in the pulp and paper industry. **Advances in Bioprocess Engineering** (1994), 489-494.

FENGEL, D., and WEGENER, G., Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1989, 614p.

GRALHA AZUL, Klabin do Paraná, março (1996), p. 7-8.

GRANT, R., Enzymes' future looks bright, as range improves and expands. **PPI**, August (1994), 20-21.

JEAN, P., HAMILTON, J., and SENIOR, D.J., Mill trial experiences with xylanase: AOX and chemical reductions. **Pulp and Paper Canada**, Vol.95, No.12 (1994), T517-T519.

JURASEK, L., and PAICE, M.G., Saving bleaching chemicals and minimizing pollution with xylanase. In: Proceedings International Symposium on pollution prevention in the manufacture of pulp and paper ~ opportunities and barriers ~, August 18-20, 1992. Washington, D.C., 105-107.

JURASEK, L., ARCHIBALD, F. S., BOURBONNAIS, R., PAICE, M. G. and REID, I. D., Prospects for redox enzymes to enhance kraft pulp bleaching, (1994) (informações de L. Jurasek).

KIRK, T. K. and YANG, H. H., Partial delignification of unbleached kraft pulp with ligninolytic fungi. **Biotechnol. Lett.**, **1** (1979), 347-352.

KIRKPATRICK, N., Biological bleaching of wood pulps: a viable chlorine-free bleaching technology?, **Wat. Sci. Tech.**, **24** (3/4) (1991), 75-79.

KLABIN FABRICADORA DE PAPEL E CELULOSE S.A. - DIVISÃO PARANÁ, (1995a). Prospecto da Empresa.

KLABIN FABRICADORA DE PAPEL E CELULOSE S.A. - DIVISÃO PARANÁ, Uma empresa associada à natureza, março (1995b). Prospecto da Empresa.

KLUEPFEL, D., SHARECK, F., SENIOR, D.J., BERNIER, R.L., and MOROSOLI, R., Homologous gene expression and secretion of hemicellulases by *Streptomyces lividans* and their potential use in bleaching of paper pulps, (1993) (informações de D.J. Senior).

KOGA, M.E.T., Matérias-primas fibrosas. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988, p. 15-16.

LAHTINEN, T., OJAPALO, P., LAUKKANEN, A., and SENIOR, D.J., Enzymes in ECF bleaching - use of xylanase at temperatures suitable for 100% ClO₂ bleaching sequences. (1993) (informações de D.J. Senior).

LIMA, A.F., JARA, E.R.P., ALFONSO, V.A., Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988, p. 145-168.

LINHA DIRETA, Informativo da Klabin - Divisão Paraná, No.86, 23 de janeiro de 1996.

LUNDGREN, K.R., BERGQUIST, L., HÖGMAN, S., JÖVES, H., ERIKSSON, G., BARTFAI, T., VAN DER LAAN, J., ROSENBERG, E., and Shoham, Y., TCF mill trial on softwood pulp with Korsnäs thermostable and alkaline stable xylanase T6. **FEMS Microbiology Reviews**, **13**, (1994), 365-368.

NEVES, J.M., Polpação de alto rendimento e semiquímica. In: Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Vol.1, 2ª Edição, SENAI - Departamento Regional de São Paulo - Escola Theobaldo De Nigris, São Paulo-Brasil, 1988, p. 321-403.

NOVO NORDISK A/S, PULPZYME HC "The Bleach Booster", Enzyme Process Division, Denmark, 1994.

NÚMERO KAPPA, NORMA TÉCNICA: PCQ(KPR), CÓDIGO AQ.02.01-2, Klabin do Paraná.

ONYSKO, Kira A., Biological bleaching of chemical pulps: A Review, **Biotech. Adv.**, **11** (1993), 179-198.

PAICE, M.G., JURASEK, L., HO, C., BOURBONNAIS, R. and ARCHIBALD, F., Direct biological bleaching of hardwood kraft pulp with the fungus *Coriolus versicolor*. **Tappi, J.**, **72** (5) (1989), 217-221.

PAICE, M.G., GURNAGUL, N., PAGE, D.H., and JURASEK, L., Mechanism of hemicellulose-directed prebleaching of kraft pulps. **Enzyme Microb. Technol.**, Vol.4, April (1992), 272-276.

PAICE, M.G., BOURBONNAIS, R., REID, I.D., ARCHIBALD, F.S. and JURASEK, L., Oxidative bleaching enzymes: A review. **Journal of Pulp and Paper Science**, Vol.21, No.8, August (1995), J-280-J284.

PEREIRA, E.R., COLODETTE, J.L., and BARNA, J., Branqueamento com peróxido em sistemas pressurizados: efeito da temperatura e da consistência de reação. **O Papel**, Dezembro (1995), 61-67.

RAGAUSKAS, A.J., SENIOR, D.J., RODRIGUEZ, A., and QUI, C., Fundamental studies of dimethyldioxirane as a bleaching reagent for kraft pulps, (1993) (informações de D. Senior).

RAGAUSKAS, A.,J., POLL, K.M., and CESTERNINO, A.J., Effects of xylanase pretreatment procedures on nonchlorine bleaching. **Enzyme Microb. Technol.**, Vol.16, June (1994), 492-495.

RÄTTO, M., MATHRANI, I.M., AHRING, B., and VIKARI, L., Application of thermostable xylanase of *Dictyoglomus sp.* in enzymatic treatment of kraft pulps. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, **41** (1994), 130-133.

REID, I.D., PAICE, M.G., HO, C., and JURASEK, L., Biological bleaching of softwood kraft pulp with the fungus *Trametes (Coriolus) versicolor*. **Tappi, J.**, **73** (8) (1990), 149-153.

REID, I.D., Biodegradation of lignin. **Miscellaneous Report MR 300**, December (1994).

RYYNÄNEN, H., NELSON, P.J., and CHIN, C.W.J., Ozone bleaching of eucalypt kraft pulps. **Appita**, Vol.48, November (1995), 440-444.

SCAN-C15:62, Scandinavian Pulp, Paper and Board. Testing Committee, Stockholm, Sweden, October 1962.

SCOTT, B.P., YOUNG, F., and PAICE, M.G., Mill-scale enzyme treatment of a softwood kraft pulp prior to bleaching. In: 79th Annual Meeting, Technical Section, CPPA, 1992, B167-B173.

SENIOR, D.J., MAYERS, P.R., and SADDLER, J.N., The interaction of xylanases with commercial pulps. **Biotechnology and Bioengineering**, Vol.37, (1991), 274-279.

SENIOR, D.J., and HAMILTON, J., Use of xylanases to decrease the formation of AOX in kraft pulp bleaching **Journal of Pulp and Paper Science**, Vol.18, No.5, September (1992), J165-J169.

SENIOR, D.J., HAMILTON, J., BERNIER, R.L., and DU MANOIR, J.R., Reduction in chlorine use during bleaching of kraft pulp following xylanase treatment. **Tappi Journal**, November (1992), 125-130.

SENIOR, D.J., and HAMILTON, J., Xylanase treatment for the bleaching of softwood kraft pulps: the effect of chlorine dioxide substituton. **Tappi Journal**, Vol.76, No.8, August (1993), 200-206.

SHOHAM, Y., ZOSIM, Z., and ROSENBERG, E., Partial decolorization of kraft pulp at high temperature and at high pH values with an extracellular xylanase from *Bacillus stearothermophilus*. **Journal of Biotechnology**, 30 (1993), 123-131.

SILVA, R., YIM, D.K., and PARK, Y.K., Application of thermostable xylanases from *Humicola sp.* for pulp improvement. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, Vol.77, No.1, (1994), 109-111.

SINNER, M., and PRESELMAYR, W., Chlorine is out, bring in the enzymes. **PPI**, September (1992), 87-89.

TAPPI T 230 om-89 "Viscosity of pulp (capillary viscosimeter method)", Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1992.

TAPPI T 236 cm-85 "Kappa number of pulp", Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1992.

TAPPI T 452 om-92 "Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm)", Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1992.

TOLAN, J.S., and SPENCE, M., On-line tracer system to improve enzyme performance. In: 82nd Annual Meeting, Technical Section, CPPA, 1995, A21-A27.

TREMBLAY, C., and ARCHIBALD, F., Production of a cloned xylanase in *Bacillus cereus* and its performance in kraft pulp bleaching. **Can. J. Microbiol.**, Vol.39 (1993), 853-860.

TURNER, J.C., SKERKER, P.S., BURNS, B.J., HOWAR, J.C., ALONSO, M.A., and ANDRES, J.L., Bleaching with enzymes instead of chlorine-mill trials. **Tappi Journal**, December (1992), 83-89.

VIKARI, L., KANTELINEN, A., SUNDQUIST, J., and LINKO, M., Xylanases in bleaching: From an idea to the industry. **FEMS Microbiology Reviews**, 13 (1994), 335-350.

VISCOSIDADE, NORMA TÉCNICA: PCQ(KPR), CÓDIGO EF.02.13-2, Klabin do Paraná.

YANG, J.L., LOU, G., and ERIKSSON, K.E.L., The impact of xylanase on bleaching of kraft pulps. **Tappi Journal**. December (1992), 95-101.

YANG, J.L., SACOM, V.M., LAW, S.E., and ERIKSSON, K.E.L., Bleaching of eucalyptus kraft pulp with the EnZone process. **Tappi Journal**, Vol.76, No.7, July (1993), 91-96.

YANG, J.L., CATES, D.H., LAW, S.E., and ERIKSSON, K.E.L., Bleaching of softwood kraft pulps with the EnZone process. **Tappi Journal**, Vol.77, No.3, March (1994), 243-250.

ZAMOST, B.L., NIELSEN, H.K., and STARNES, R.L., Review: Thermostable enzymes for industrial applications. **Journal of Industrial Microbiology**, 8 (1992), 71-82.

8 - ANEXOS

8.1 - ANEXO I - IKPC

INDÚSTRIAS KLABIN DE PAPEL E CELULOSE S.A.

IKPC - Indústrias Klabin de Papel e Celulose S.A., ou Klabin, como é mais conhecida, é uma companhia aberta, fundada em 1934 pela empresa controlada Klabin Irmãos & Cia., estabelecida em 1899. Maior organização do setor na América Latina, seu parque industrial consiste, atualmente, de 3 fábricas de celulose e 1 quarta em construção, 10 fábricas de papel e 13 fábricas de produtos de papel. Suas atividades envolvem desde o reflorestamento, até a fabricação de celulose fibra curta e fibra longa, papéis para imprensa, impressão, embalagens e para fins sanitários, e conversão de papéis em produtos higiênicos, caixas de papelão ondulado, sacos multifoliados e envelopes (KLABIN, 1995a).

O volume das vendas consolidadas da Klabin, em 1994, foi de 1.174 mil toneladas de celulose, papel e produtos de papel. A receita consolidada de vendas alcançou o montante de R\$ 850 milhões (US\$ 1.005 milhões), sendo US\$ 174 milhões de exportações. O Grupo Klabin é um dos pioneiros no Brasil na adoção do “Desenvolvimento Sustentado”, como forma de harmonizar ou minimizar o impacto de suas atividades produtivas no meio ambiente. Essa filosofia manifesta-se no setor industrial com a busca constante de tecnologias não agressoras ao meio ambiente, e no florestal com a manutenção de extensas áreas de florestas nativas preservadas junto a seus reflorestamentos, a fim de garantir a biodiversidade e equilíbrio dos ecossistemas da região.

Ao todo, são 208 mil hectares de reflorestamentos de pinus, eucalipto e araucária, de onde provém toda a madeira utilizada pela empresa, e 100 mil hectares de matas nativas preservadas e protegidas. A flora e fauna desses verdadeiros santuários são estudadas por pesquisadores e, regularmente, são desenvolvidos programas de educação ambiental para as comunidades e funcionários.

A Klabin proporcionou 12 mil empregos diretos em 1994, através de suas empresas: Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A. (Divisão Paraná, Divisão Papelão Ondulado e Divisão Copa-Fabricadora), Riocell S.A., Papel e Celulose Catarinense S.A., Bacell S.A., Papelão Ondulado do Nordeste S.A.-PONSA e Empresa de Caolim Ltda.

8.1.1 - Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A. Divisão Paraná

A Divisão Paraná, principal unidade da Klabin, compreende o maior complexo integrado florestal-industrial do país e está localizada em Monte Alegre, município de Telêmaco Borba, no Paraná (KLABIN, 1995a).

Operando desde 1946, a Fábrica de Monte Alegre tem passado por sucessivos programas de expansão e modernização. Hoje, a empresa é a maior unidade integrada de

celulose e papel da América Latina, empregando 5.600 funcionários e produzindo 570.000 toneladas anuais de papel para os mercados interno e externo.

Dentre os papéis fabricados, destacam-se o Cartão Duplex para embalagem de líquidos e o Kraftliner; este último utilizado na produção de caixas pela Divisão Papel Ondulado e também destinado à exportação.

8.1.2 - Setor Industrial da Klabin do Paraná

A produção de papel é assim dividida: 70% para embalagens e 30% para impressão. A empresa conta com 5 Máquinas de Papel, responsáveis pela produção diária de 1.600 toneladas, com destaque para a Máquina 7, com capacidade para 1.000 toneladas/dia (KLABIN, 1995b).

Para a produção anual de papel, são necessários cerca de 2,15 milhões de toneladas de madeira, das quais 21% são eucalipto e 79% são pinus. Desse total, 80% provém de reflorestamentos próprios e o restante de fornecedores autônomos.

A fabricação de celulose conta com duas linhas: um digestor Kamyr, com capacidade para 1.200 toneladas/dia de celulose Kraft de baixo e médio rendimento e um digestor Esco para 800 toneladas/dia de celulose de alto rendimento.

A fabricação de pasta mecânica, destinada à produção de papel imprensa e de outros papéis para impressão, é da ordem de 350 toneladas/dia (KLABIN, 1995b).

8.1.3 - A Klabin do Paraná e o Projeto de Otimização da Produção (POP)

Visando atender às novas exigências do mercado consumidor e para ganhar competitividade através da redução de custos no processo, principalmente nos produtos que utilizam polpa branqueada, a Klabin do Paraná está investindo cerca de 160 milhões de dólares em sua fábrica de Telêmaco Borba-PR, através do Projeto de Otimização da Produção (POP). Este projeto proporcionará (GRALHA AZUL, 1996):

- novo Branqueamento TCF, com planta de ozônio;
- reformas: do Forno de Cal, da Caldeira 6, da Caustificação, da Evaporação, da Caldeira de Recuperação;
- reforma da Máquina de Papel n° 1;
- adequação e distribuição de energia elétrica.

Na Evaporação, a reforma prevê ampliação da capacidade de operação de 300 para 390 toneladas por hora de água evaporada, concentrando o licor preto proveniente da fabricação de celulose de 14 para 80% de sólidos. Prevê ainda a instalação de um

sistema de depuração de condensados (stripping tower) integrado à Evaporação, possibilitando o uso do condensado limpo no processo, e a queima de gases incondensáveis em incinerador, reduzindo desta forma a carga poluente no meio hídrico e atmosférico, e contribuindo significativamente para a redução dos odores na fábrica.

Na reforma da Caustificação está prevista a ampliação da capacidade de operação da planta de 2.400 para 3.200 m³ de licor branco, para atender ao aumento da produção.

Na reforma da Caldeira 6 está prevista a transformação do seu sistema de combustão de grelhas para leito fluidizado borbulhante, visando o aumento da disponibilidade operacional, aumento da capacidade de geração de vapor e eliminação das caldeiras de carvão.

A reforma do Forno de Cal se dará com a instalação de sistema externo de pré-secagem de lama, sistema de resfriamento de cal e precipitador eletrostático.

A reforma da Caldeira de Recuperação consistirá da aplicação de uma nova tecnologia para a ampliação da atual capacidade de queima de 1250 para 1600 toneladas de sólidos/dia, e instalação de uma terceira câmara de precipitador eletrostático com redução da emissão de particulados.

A reforma da Máquina de Papel 1 consistirá da adequação da mesa plana, caixa de entrada primária, prensas, sistema de acionamento, depuração e refinação, objetivando o aumento de produção de 40.000 t/ano, com melhoria da qualidade (LINHA DIRETA, 1996).

O atual processo de branqueamento utilizado na Klabin do Paraná consiste de uma seqüência de branqueamento CEH com cloro elementar (cloração), uma extração alcalina com NaOH, e uma hipocloração com hipoclorito de sódio. Com esta seqüência, atinge-se um índice de alvura em torno de 60% ISO. Quando deseja-se elevar este índice de alvura, adiciona-se peróxido de hidrogênio no final da seqüência, seguido pela incorporação de SO₂.

O novo branqueamento incorporará a mais moderna tecnologia em sistemas de branqueamento de celulose, que é a que utiliza o ozônio em seus estágios de processamento. O novo processo de branqueamento de polpas será, portanto, isento de cloro (Totally Chlorine Free - TCF), (GRALHA AZUL, 1996).

O novo branqueamento terá capacidade para processar 400 toneladas diárias de celulose branqueada e semi-branqueada entre fibra curta e longa. Serão produzidas 66.000 toneladas anuais de celulose semi-branqueada para papel imprensa, e 44.000 toneladas anuais de celulose branqueada para outros produtos.

A nova planta de branqueamento, que compreende a planta de ozônio, substituirá a atual de semi-branqueada.

O novo processo de branqueamento consistirá de uma deslignificação da polpa kraft com a utilização de oxigênio, um pré-tratamento da polpa com agente quelante ou com ácido para retirar os metais de transição, uma extração oxidativa com peróxido de

hidrogênio, uma ozonização, e por último, um estágio de peroxidação pressurizada. Com este processo pretende-se atingir um índice de alvura em torno de 90% ISO.

A adoção desse moderno sistema de branqueamento, onde o ozônio será gerado “in loco”, através de peneiras moleculares, tem tudo a ver com o PDCA - Plano Diretor de Controle Ambiental - de Klabin do Paraná, e com a legislação ambiental vigente. A questão ambiental está fortemente considerada no Projeto de Otimização da Produção, pois do total dos investimentos, quase 40 milhões de dólares serão aplicados em equipamentos e tecnologias para melhorias no controle ambiental do processo produtivo da fábrica (GRALHA AZUL, 1996).