

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA**

LETICIA METELSKI

**ANÁLISE DA AÇÃO ENZIMÁTICA NA PRODUÇÃO DE PAPEL
VISANDO A ECONOMIA DE ENERGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

LETICIA METELSKI

**ANÁLISE DA AÇÃO ENZIMÁTICA NA PRODUÇÃO DE PAPEL
VISANDO A ECONOMIA DE ENERGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Silva.

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA AÇÃO ENZIMÁTICA NA PRODUÇÃO DE PAPEL VISANDO A ECONOMIA DE ENERGIA

LETICIA METELSKI

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 21 de novembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores e convidado abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Márcio Silva
Prof. Orientador

Prof. Dr. Luciano Fernandes
Membro titular

Johnata Rodrigues
Membro titular

Prof. Dra. Juliana de Paula Martins
Professora Responsável pelo TCC

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.

À memória de minha querida avó Ivone,
de quem sinto muita falta e que sempre
será exemplo de sabedoria, bondade e
espiritualidade para mim.

Aos meus pais, por terem me dado o
dom da vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por abençoar o meu caminho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade de fazer o curso de engenharia química.

Ao prof. Dr. Márcio Silva, pela orientação, apoio e incentivos na elaboração deste trabalho.

À Anderson Luiz Wittmann, pela oportunidade que me foi concedida de realizar essa pesquisa no meu estágio.

À todos os professores que contribuíram para minha educação desde o Jardim de Infância até a Universidade.

Aos meus pais, Celso Renato Metelski e Irenilse Metelski, pelo amor, incentivo, sacrifícios e apoio incondicional para que eu não desistisse em meio às dificuldades.

À minha irmã, Marina Metelski, por todo carinho.

Ao meu namorado, Guilherme Simonato, por ser meu companheiro de vida.

Aos meus amigos, em especial à Byanka Damian Mizerkowski, Daniele Cobus, Emanuelle Rankoski, Juliano Cesar Passos por todas as vezes que me fizeram rir, me deram um lugar pra dormir, um ombro para chorar, ou uma carona.

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

RESUMO

METELSKI, Leticia. **Análise da ação enzimática na produção de papel visando a economia de energia.** 2018. 55 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Esta pesquisa teve como objetivo observar os efeitos da ação de enzimas celulasas durante o refino da celulose para produção de papel diante de um contexto em que o custo com energia elétrica tem sido um desafio para as indústrias. Este trabalho aborda conceitos gerais sobre a produção de papel e também sobre o mecanismo de funcionamento das enzimas, bem como da forma de ação específica da enzima celulase no substrato celulose. Os compostos enzimáticos utilizados foram fornecidos por duas empresas diferentes. O total de compostos testados foi três, sendo esses aplicados em dois substratos distintos. Os testes foram realizados em um refinador laboratorial em triplicata e a eficiência do processo foi avaliada por meio do grau de refino da massa até atingir 35 °SR em relação ao tempo. A partir dessa massa refinada foram formadas folhas de papel de gramatura aproximadamente 100 g/m² e a partir dessas folhas foram realizados testes para verificar os efeitos do refino enzimático nas propriedades físico-mecânicas das folhas de papéis. Como resultado foi observado a redução do consumo da energia elétrica em 57% com o uso do composto enzimático Y1, que possibilitou uma economia de R\$34,55 por tonelada de celulose. Ao projetar esse valor para um gasto mensal de 1512 toneladas, estimado para um refinador industrial de capacidade 50,4 ton/dia, a economia fica em torno de R\$37561,17. Os resultados apontam a viabilidade da utilização de compostos enzimáticos no refino da celulose, de forma que o investimento relacionado ao uso de compostos enzimáticos pode auxiliar na solução da questão do gasto energético na indústria de papel.

Palavras-chave: Produção de Papel. Refino. Economia de Energia. Enzimas. Celulase.

ABSTRACT

METELSKI, Leticia. **Analysis of the enzymatic action in paper production aiming at energy saving.** 2018. 55 sheets. Undergraduate Thesis (Bachelor Degree of Chemical Engineering) - Federal Technological University - Paraná. Ponta Grossa, 2018.

This research aimed to observe the effects of the action of cellulase enzymes during cellulose refining for paper production in a context in which the cost of electricity has been a challenge for the industries. This paper deals with general concepts about paper production as well as the mechanism of functioning of the enzymes as well as the specific action of the cellulase enzyme on the cellulose substrate. The enzymatic compounds used were supplied by two different companies. The total of compounds tested was three, being applied in two different substrates. The tests were carried out in a triplicate laboratory refiner and the efficiency of the process was evaluated by the degree of refining of the mass up to 35 °R in relation to the time. From this refined mass were formed sheets of paper weighing approximately 100 g / m² and from these sheets tests were performed to verify the effects of the enzymatic refining on the physical-mechanical properties of the sheets of papers. As a result, the reduction of energy consumption by 57% was observed with the use of the enzymatic compound Y1, which made it possible to save R\$34,55 per ton of pulp. When projecting this amount for a monthly expense of 1512 tons, estimated for an industrial refiner of capacity 50,4 tons / day, the economy is around R\$37561,17. The results indicate the feasibility of the use of enzymatic compounds in the cellulose refining, so that the investment related to the use of enzymatic compounds can help solve the energy expenditure in the paper industry.

Keywords: Paper Production. Refining. Energy saving. Enzymes. Cellulase.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura de uma fibra vegetal com suas camadas	16
Figura 2 - Estrutura da celulose a partir da β -D-glucopiranosose	16
Figura 3 - Fluxograma da Produção de Papel.....	17
Figura 4 - Efeitos Primários do Refino.....	18
Figura 5 - Variação das Propriedades dos Papéis como Refino da Celulose	20
Gráfico 1 – Estimativa do Custo Total Mensal no Refino da Celulose Utilizando Compostos Enzimáticos.....	35
Gráfico 2 - Resultados do Teste de Alvura. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	37
Gráfico 3 - Resultados do Teste de Brancura. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	39
Gráfico 4 - Resultados para o Índice de Bulk. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	41
Gráfico 5 - Resultados para o Índice de Resistência à Tração. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	43
Gráfico 6 - Resultados para o Índice de Estouro. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	45
Gráfico 7 - Resultados para o Índice de Rasgo. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	46
Gráfico 8 - Resultados para o Índice de Resistência à Passagem do Ar. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e Preço das Enzimas Obtidas pelos Fornecedores.....	23
Tabela 2 - Resultados Obtidos para o Refino da Celulose A com os Compostos Enzimáticos X, Y1 e Y2 em Relação ao Tempo.....	28
Tabela 3 - Resultados Obtidos para o Refino da Celulose B com os Compostos Enzimáticos X, Y1 e Y2 em Relação ao Tempo.....	29
Tabela 4 - Resultados de Custos Referentes ao Refinador Laboratorial	30
Tabela 5 - Resultados de Custos Referentes ao Refinador Industrial para 1 Tonelada de Massa Refinada.....	32
Tabela 6 - Resultados Referentes à Economia Mensal ao Utilizar Compostos Enzimáticos no Refino da Celulose.....	34
Tabela 7 - Resultados de Alvura para Celulose A com Compostos Enzimáticos.	36
Tabela 8 - Resultados Obtidos de Alvura para a Celulose B com Compostos Enzimáticos.....	36
Tabela 9 - Resultados de Brancura para Celulose A	38
Tabela 10 - Resultados de Brancura para Celulose B	38
Tabela 11 - Resultados de Índice de <i>Bulk</i> para Celulose A	40
Tabela 12 - Resultados de Índice de <i>Bulk</i> para Celulose B	40
Tabela 13 - Resultados para o Índice de Resistência à Tração para Celulose A.	41
Tabela 14 - Resultados de Índice de Resistência à Tração para Celulose B.....	42
Tabela 15 - Resultados de Índice de Estouro para a Celulose A	43
Tabela 16 - Resultados de Índice de Estouro para a Celulose B	44
Tabela 17 - Resultados de Índice de Rasgo Obtidos para a Celulose A.....	45
Tabela 18 - Resultados de Índice de Rasgo Obtidos para Celulose B.....	46
Tabela 19 - Resultados de Índice de Resistência à Passagem do Ar para a Celulose A.....	47
Tabela 20 - Resultados de Índice de Resistência à Passagem do Ar para a Celulose B.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°SR	Grau <i>Shopper-Riegler</i>
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
TAPPI	<i>Technical Association of The Pulp and Paper Industry</i>
t_{composto}	Tempo de refino do composto
t_{branco}	Tempo de refino do branco
P	Potência do Refinador
T	Tempo gasto de refino
T	Tarifa da energia elétrica
R	Custo em R\$/Kg de composto enzimático
Kgf/m	Quilograma-força por metro
Kgf.m/g	Quilograma-força metro por grama
mN	Milinewtons
$\text{mN.m}^2/\text{g}$	Milinewton metro-quadrado por grama
kPa	Quilo-Pascal
$\text{kPa.m}^2/\text{g}$	Quilo-Pascal metro quadrado por grama
s/100 mL	Segundos por 100 mililitros
μm	Micrometros
g/cm^2	Gramas por centímetro quadrado
cm^3/g	Centímetro cúbico por grama
kWh	Quilowatt-hora

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 CELULOSE	15
3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PAPEL	17
3.3 O PROCESSO DE REFINO DA POLPA CELULÓSICA	18
3.3.1 Efeitos Primários da Refinação	18
3.3.2 Efeitos Secundários da Refinação	19
3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL	19
3.5 ENZIMAS NA INDÚSTRIA	21
3.5.1 Enzimas Celulolíticas	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 MATERIAIS	23
4.1.1 Celuloses.....	23
4.1.2 Enzimas.....	23
4.2 MÉTODOS	23
4.2.1 Preparo das Amostras.....	23
4.2.2 Tratamento Enzimático.....	24
4.2.3 Refino	24
4.2.4 Formação de Folhas.....	24
4.2.5 Ensaio Físico-Mecânicos.....	25
4.2.6 Gasto Energético.....	25
5 RESULTADOS	28
5.1 REFINO.....	28
5.2 GASTO ENERGÉTICO	29
5.3 TESTES FÍSICOS	36
5.3.1 Alvura	36
5.3.2 Brancura.....	37
5.3.3 Volume Específico Aparente (<i>Bulk</i>).....	39
5.3.4 Resistência à Tração.....	41
5.3.5 Estouro/Arrebentamento	43
5.3.6 Rasgo	45

5.3.7 Resistência à Passagem do Ar	47
6 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

“Desde as pinturas rupestres do Paleolítico, consideradas o mais antigo registro pictográfico da humanidade que chegou até nossos dias, o gênero humano busca o registro do pensamento e das ações” (FRITOLI; KRÜGER; CARVALHO, 2016). A partir dessa necessidade de se expressar, o ser humano tem desenvolvido novas tecnologias na criação de ferramentas de suporte para a escrita, historicamente pode-se observar a criação de blocos de argila na Babilônia, obeliscos de pedra entalhada no Egito, cascas de árvore na América pré-colombiana, folhas de palmeira na Índia, ossos e seda na China, o papiro dos povos mediterrâneos (FRITOLI; KRUGER; CARVALHO, 2016).

Segundo Roth (1982 apud FRITOLI; KRÜGER; CARVALHO, 2016).

“Todos os suportes empregados pelo homem antes do papel tinham, em comum, algumas desvantagens: seu preparo era complexo, seu transporte e armazenagem difíceis por seu peso e volume. Era necessário, assim, um material leve e barato para substituir todos os outros meios de comunicação escrita”.

A partir dessa necessidade prática surge o papel, cuja invenção é atribuída ao chinês Ts'ai Lun, que em meados do segundo século da era cristã começou a testar novas matérias-primas para fabricação do papel no lugar do papel de seda (FERREIRA, 2010). Apenas em 1799, que o francês Nicholas Louis Robert inventou a primeira máquina de papel e assim foi possível produzir em grande escala (NAVARRO; NAVARRO; TAMBOURGI, 2007).

Segundo Motta e Salgado (1971 apud FRITOLI; KRÜGER; CARVALHO, 2016), no Brasil, a primeira referência a produção de papel está em um documento sob guarda do Museu Imperial. Nesse documento, o frei José Mariana da Conceição Velozo comunica ao conde de Linhares, então ministro do príncipe regente Dom João, sobre a primeira fabricação nacional de papel. A amostra de papel foi enviada com a seguinte citação: “O primeiro papel que se fez no Rio de Janeiro, em 16 de novembro de 1809”. Contudo, segundo Teixeira et al. (2017) somente no final do século XIX que a demanda de papéis brasileira começou a ser suprida. Atualmente, são produzidos

papéis para diversos fins, o que em 2016 tornou o país oitavo maior produtor mundial de papel e o segundo maior produtor mundial de celulose. No ano de 2015, a indústria de papel e celulose representou 6% do Produto Interno Bruto (PIB) industrial do Brasil (IBÁ, 2017).

O papel é composto basicamente por celulose e a sua produção envolve diversas etapas, elas são: desagregação da massa, refinação, adição de aditivos químicos, depuração, formação da folha, prensa, secagem, calandragem e por fim, é enrolado em bobinas (BARBOSA, 2015). Segundo Pires et al. (1988), dentre todas as etapas da produção de papel, a refinação da polpa celulósica se destaca em importância, pois é por ela que o papel adquire suas características finais em relação às propriedades. Segundo Bajpai (2010), a refinação mecânica da celulose representa de 18 a 25% do total de energia consumida para produzir papel. No atual cenário mundial, onde a sustentabilidade tem influência direta no desempenho das empresas, processos com alto gasto de energia precisam ser otimizados. Mas como otimizar esses processos?

A tecnologia enzimática se tornou um dos campos mais promissores dentro das novas tecnologias, pois os processos industriais que fazem uso das enzimas apresentam menor impacto ambiental e menor consumo energético. Isso se deve ao fato de as enzimas serem biodegradáveis, altamente específicas e não são consumidas durante o processo (ROCHA, 2010).

A partir desse problema apresentado, a hipótese levantada por esta pesquisa é a de que a aplicação de enzimas reduz o gasto energético durante o refino da celulose e melhora as propriedades físico-mecânicas do papel. A pesquisa será realizada em uma empresa de papéis que fica localizada na região centro-sul do Paraná.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos do tratamento enzimático durante o refino na produção de papel visando a economia de energia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar o efeito de enzimas de fornecedores diferentes no processo de refinação da polpa;
- Testar celuloses de diferentes fornecedores;
- Avaliar se houve influência nas propriedades físicas do produto final com o uso de enzimas por meio de ensaios físico-mecânicos;
- Quantificar o gasto energético com e sem enzimas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CELULOSE

Celulose é o biopolímero mais abundante e o principal componente da parede celular das plantas. Apesar de ser encontrada em diversas plantas, ao analisar a fonte de obtenção da celulose por um aspecto econômico, vários fatores devem ser levados em consideração: percentual de fibras; características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas; disponibilidade; possibilidade de regeneração em curto prazo; custos relativos à extração e mercado para o tipo de celulose produzida (D'ALMEIDA, 1988 apud TUZZIN, 2015).

A celulose pode ser classificada de acordo com o comprimento de suas fibras, sendo da seguinte forma: fibra longa e fibra curta. A celulose de fibra longa é originária de espécies coníferas como o *Pinus sp.* Possuindo comprimento entre 2 e 5 milímetros. Esse tipo de celulose é usado na fabricação de papéis de maior resistência, como é o caso de embalagens. A celulose de fibra curta possui de 0,5 a 2 milímetros de comprimento e é encontrada principalmente do eucalipto. Com características de menor resistência, alta maciez e boa absorção, essas são geralmente usadas para a produção de papéis de imprimir, escrever e de fins sanitários. (BRACELPA, 2013 apud ANDRADE, 2016).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Sua composição depende de diversos fatores, como o tipo de vegetal, as condições de crescimento, a parte da planta escolhida, o tempo de colheita, entre outros (SILVA, 2010 apud OGATA, 2013).

As fibras lignocelulósicas possuem uma estrutura formada por camadas complexas, que são denominadas como parede primária fina, parede secundária S1, parede secundária S2, parede secundária S3 (SILVA et al., 2009). Essa estrutura pode ser observada na Figura 1, página 16.

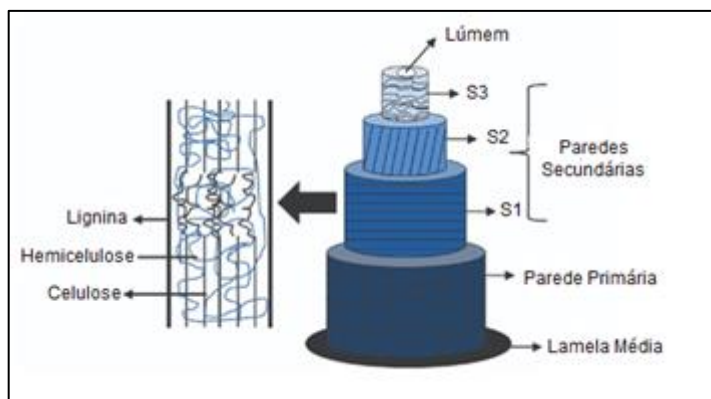


Figura 1 - Estrutura de uma fibra vegetal com suas camadas

Fonte: Pereira et al. (2015).

Segundo Fengel (1989 apud AZEVEDO, 2011), “A celulose é formada por unidades de β -D-glucopiranosose que são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). A unidade repetitiva é a celobiose ou anidro glicose sindiotática”, o que pode ser observado na Figura 2. Os anéis de glicose adotam conformação mais estável na forma de cadeira com os grupos hidroxilas na posição equatorial: a formação de ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de oxigênio e hidrogênio força o arranjo linear da molécula (DAVID, 1994).

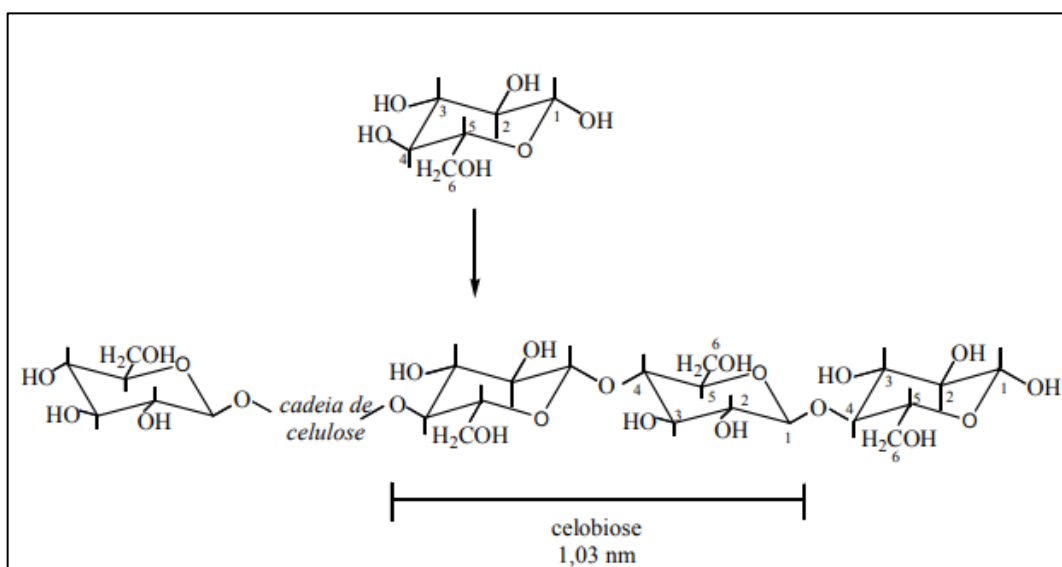


Figura 2 - Estrutura da celulose a partir da β -D-glucopiranosose

Fonte: Moreira (2009).

As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, que são respectivamente, responsáveis pela rigidez da cadeia e pela formação da fibra vegetal. As cadeias se agregam por essas ligações

intermoleculares e formam micro-fibrilas, que agregam-se formando fibrilas e são as fibrilas que formam as paredes celulares das células das plantas (MOREIRA, 2009).

De maneira geral é uma substância fibrosa, resistente, insolúvel em água. Foi descoberta por Anselme Payen em 1838, e desde então vem sendo estudada por diversos aspectos (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PAPEL

A fabricação de papel se inicia em um processo onde as fibras de celulose são desagregadas em um equipamento chamado *hidrapulper* que promove forte agitação para que essas fibras sejam separadas. Forma-se então uma suspensão celulósica homogênea, que será bombeada para a próxima etapa do processo (PUBLIO, 2012). Essa próxima etapa é a refinação, que deixa as fibras de celulose mais flexíveis, sendo esse um tratamento físico. O fluxograma da Figura 3 representa a produção de papel.



Figura 3 - Fluxograma da Produção de Papel

Fonte: Autoria Própria (2018).

Após isso, os aditivos químicos são adicionados para que esses adicionem propriedades específicas para o papel. Alguns desses aditivos são: carbonato de cálcio, amido, alvejante, matizante, cola, microbicidas, soda e antiespumantes. Após esses tratamentos, a suspensão passa pelo depurador que irá fazer uma limpeza na suspensão retirando corpos estranhos, e assim a suspensão é introduzida na máquina de papel para a formação da folha, a partir da formação da folha o restante do processo consiste basicamente em retirar a umidade do papel por meio de desaguamento, de prensas e secagem. O acabamento da folha de papel se dá na calandra, que uniformiza a espessura e o alisamento da folha. Por fim, o papel é enrolado em um rolo jumbo e depois rebobinado em formatos menores (BARBOSA, 2015).

3.3 O PROCESSO DE REFINO DA POLPA CELULÓSICA

A refinação é um tratamento mecânico realizado na suspensão de fibras de celulose com um refinador de discos. Essa etapa do processo de produção de papel tem como objetivo deixar as fibras de celulose mais flexíveis e com maior área específica. É uma operação que possui alta demanda de energia elétrica. Com o aumento da refinação da polpa celulósica ocorre melhora das propriedades físicas de resistência do papel, como resistência à tração, resistência ap estouro, e também ocorre redução da drenabilidade da polpa (BARBOSA, 2015).

3.3.1 Efeitos Primários da Refinação

Os efeitos primários da refinação fazem com que seja possível diferenciar microscopicamente uma fibra refinada de uma fibra não refinada. Os principais efeitos são: fibrilação interna, fibrilação externa, geração de finos e encurtamento de fibras (MANFREDI, 2010). Na figura 4 é possível observar esses efeitos.

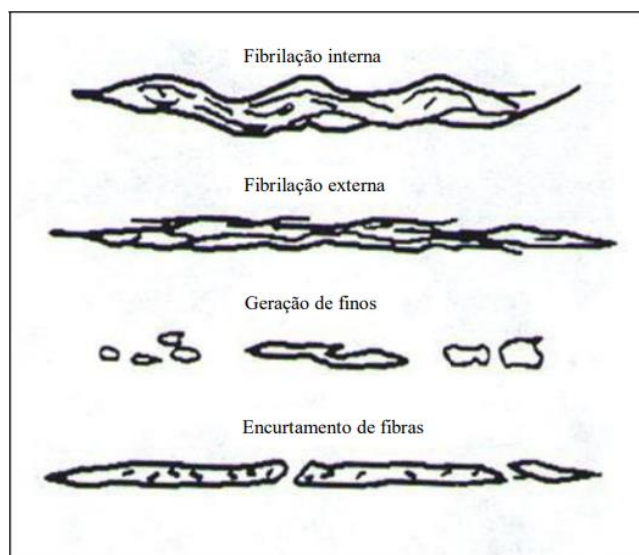


Figura 4 - Efeitos Primários do Refino

Fonte: Manfredi (2010).

A fibrilação interna é a ruptura das ligações de hidrogênio nas moléculas de celulose e hemicelulose, e a posterior formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose e de água produzindo inchamento das fibras (ITO, 1977).

O refino faz com que ocorra o arrancamento das camadas externas da fibra de celulose, possibilitando maior facilidade na formação de ligações com outras moléculas, esse efeito é chamado de fibrilação externa (PIREZ et al., 1988).

A geração de finos acontece por causa do arrancamento das camadas externas das fibras, em que os finos compõem parte das fibras que passam pelo refinador e são trituradas e cortadas (BORTOLAN, 2012).

O encurtamento das fibras de celulose é causado pela ação das lâminas e depende do tipo de polpa utilizada (ITO, 1977; PIREZ et al., 1988).

3.3.2 Efeitos Secundários da Refinação

São efeitos da refinação que interferem nas propriedades da fibra, esses efeitos podem aumentar essas propriedades, como volume específico, flexibilidade, superfície específica, absorção de água, densidade, lisura, ligações de fibrilas por pontes de hidrogênio, índice de alongamento. E também pode ocasionar diminuição das propriedades, como comprimento da fibra, da porosidade em virtude da formação de finos, índice de alongamento. (ANDRIONI, 2009).

3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL

A caracterização do papel pode ser feita através das suas propriedades físicas, como resistência a tração, resistência ao estouro, resistência ao rasgo, permeância, espessura, cor, alvura, brancura, volume específico aparente.

Resistência a Tração: Pode ser expressa em quilograma-força por metro (kgf/m), e o índice de resistência a tração é obtido pela divisão entre resistência a tração e gramatura, expresso kgfm/g (ANDRADE, 2006).

Resistência ao Rasgo: Representa a força perpendicular em mN ao plano do papel necessária para rasgar um conjunto de folhas. O índice é calculado pela relação entre a resistência ao rasgo e a gramatura da folha, expresso em milinewtons metro quadrado por grama (mNm²/g) (ANDRADE, 2006).

Resistência a Arrebetamento ou Estouro (Teste de Mullen): Representa a pressão hidráulica em kilopascal (kPa) necessária para provocar o arrebetamento da folha de papel. Medida em kPa, e o índice é calculado pela divisão entre essa

resistência e a gramatura do papel, tem como unidade o quilopascal metro quadrado por grama (kPam^2/g) (ANDRADE, 2006).

Resistência à Passagem do Ar: Representa a dificuldade que um volume de ar tem em passar por uma folha de papel, sua unidade é segundos por 100 mililitros ($\text{s}/100\text{mL}$). O seu índice também é calculado pela divisão pela gramatura (CARVALHO, 1997).

Alvura, Brancura e Cor: Alvura é a reflectância relativa em um determinado comprimento de onda, e brancura é a propriedade de refletir por igual os comprimentos de onda dominantes no espectro visível. E a cor é o resultado da absorção seletiva de luz de determinados comprimentos de onda pelo papel (ROSSI FILHO, 2005).

Espessura: A espessura do papel é expressa em micrometros (μm), e representa a distância medida entre as faces da folha de papel (ANDRADE, 2006).

Volume Específico Aparente (*Bulk*): *Bulk* é o corpo do papel. Quanto maior for esse resultado, mais encorpado será o papel. Ele é obtido pela divisão da espessura pela gramatura. Sua unidade é centímetro cúbico por grama (cm^3/g) (SANTA MARIA, 2013). A Figura 5 sintetiza o comportamento padrão das propriedades dos papéis.

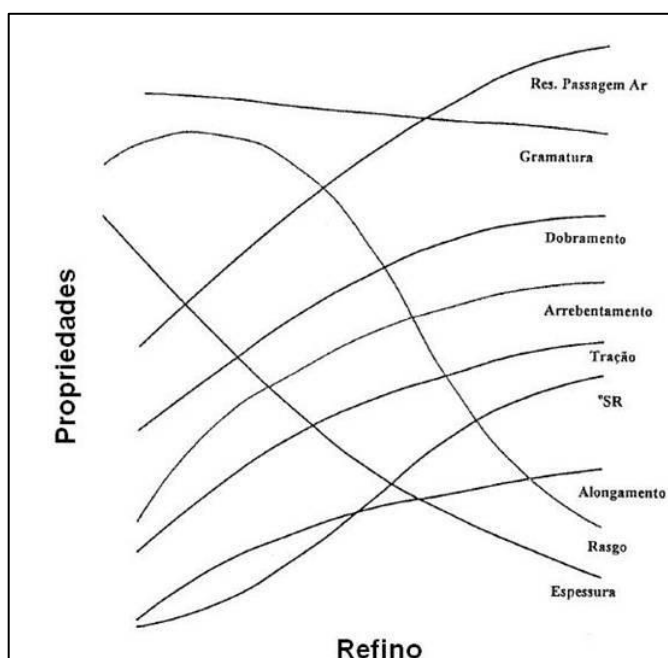


Figura 5 - Variação das Propriedades dos Papéis como Refino da Celulose

Fonte: Campos (2012).

3.5 ENZIMAS NA INDÚSTRIA

As enzimas são catalisadores biológicos muito potentes e eficazes, que se destacam dos catalisadores químicos por serem específicas para certos substratos, e dessa forma promovem somente uma reação bioquímica com esse substrato. As enzimas industriais podem ser divididas em seis classes: oxiredutases, transferases, hidrolases, liases, xilanases, isomerases e ligases (SANTOS, 2007).

A utilização de enzimas na indústria de papel e celulose foi considerada por muitos anos como uma técnica inviável, até a descoberta de novas enzimas que tem a capacidade de melhorar o processo e ainda minimizar os poluentes desta indústria. As enzimas xilanases possuem grande aplicação desde 1980, são usadas no branqueamento da polpa atuando de forma que reduzem a utilização de cloretos nessa etapa do processo (CARVALHO; SILVA, 2015).

A tecnologia enzimática se tornou um dos campos mais promissores dentro das novas tecnologias, pois os processos industriais biocatalisados apresentam menor impacto ambiental e menor consumo energético. Isso se deve ao fato de as enzimas serem biodegradáveis e altamente específicas (ROCHA, 2010).

Apesar da tecnologia enzimática apresentar muitas vantagens, uma das desvantagens das enzimas é que elas são sensíveis a variações de temperatura e pH, elas possuem um faixa de pH e temperatura ótimos em que operam. Com a mudança de pH as enzimas podem sofrer ionizações ou deionizações que promovem mudança na estrutura da enzima, o que afeta o modelo “chave-fechadura”.

Esse modelo, que foi postulado por Emil Fischer em 1894, é utilizado para exemplificar a especificidade enzimática. Há também o modelo do ajuste induzido, que Koshland Jr. propôs em 1958, onde o substrato induz uma mudança na conformação da enzima para que ocorra o encaixe (NELSON; COX, 2014). Já com altas temperaturas, a maioria das enzimas sofrem mudanças conformacionais causadas pelo rompimento de ligações e interações fracas, o que é chamado de desnaturação (MONTEIRO; SILVA, 2009).

3.5.1 Enzimas Celulolíticas

Celulases pertencem à classe de hidrolases, que são enzimas capazes de promover a hidrólise de materiais celulósicos (CASTRO; PEREIRA, 2010). De acordo com o banco de dados Brenda Enzymes, seu número EC é 3.2.1.4. É dividida em três enzimas principais, sendo elas: endoglucanase, β -glicosidase e exoglucanase.

Endoglucanases também são chamadas de endo1,4-D-glicana gliconohidrolase. Essa enzima catalisa a hidrólise interna de ligações β -1,4-D-glicosídicas da celulose. Já as exoglucanases atuam de maneira progressiva, em porções redutores e também não redutoras das cadeias de celulose, liberando tanto glicose quanto celobiose. As β -glicosidases, chamadas de β -D-glicosídeo glicohidrolases, completam a degradação da celulose em glicose. São importantes para hidrolisar oligossacarídeos de cadeia curta e celobioses solúveis em glicose (LYND et al., 2002).

Segundo Kleywegt et al. (1997 apud ROSSETO 2011), essas enzimas atuam em sequência, que é iniciada nas endoglucanases, que atuam na região amorfa da celulose, reduzindo o grau de polimerização do substrato e liberando novas extremidades na cadeia da celulose. A partir daí as exoglucanases atuam nas extremidades redutoras e não redutoras, e as glucanohidrolases liberam unidades de celobiose e glicose, onde a celobiose é reduzida a glicose pela hidrólise causada pelas β -glicosidases.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Celuloses

Coletou-se amostras de folhas de fibras de celulose tipo fibra curta de dois fornecedores diferentes, A e B, do estoque de uma empresa de papel localizada na região centro-sul do Paraná.

4.1.2 Enzimas

Utilizou-se as enzimas dos fabricantes X e Y, sendo que o fabricante Y fornecerá 2 tipos diferentes de enzimas, que se diferem na composição e no método de obtenção das mesmas. Elas estavam no estado líquido e possuíam coloração âmbar. A composição das enzimas utilizadas se encontra na tabela a seguir.

Tabela 1 - Composição e Preço das Enzimas Obtidas pelos Fornecedores

Enzima	Composição	Preço (R\$/kg)
X	1,0 – 10,0% celulase	57,00
Y1	1,0 – 10,0% celulase	85,00
Y2	1,0 – 10,0% celulase	72,00

Fonte: Autoria Própria (2018).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparo das Amostras

Pesou-se amostras de massas equivalentes a 1,320 kg considerando 10% de umidade da folha de celulose, desagregou-se essas massas no refinador com os

discos abertos com 30 litros de água industrial por 10 minutos antes de iniciar o refino, apresentando consistência de 4 g/100 mL. As enzimas utilizadas não precisam de soda, pois o pH da suspensão de celulose e água é entre 6,0 e 7,0, e essas enzimas atuam nessa faixa de pH de acordo com as informações passadas pelos fornecedores das enzimas.

4.2.2 Tratamento Enzimático

Para refinar 1,320 Kg de celulose utilizou-se a dosagem de 200 g/ton de composto enzimático, ou seja, 0,264 g. Como o composto está em estado líquido, deve ser dosado em unidade de volume, sendo que de acordo com o fabricante sua densidade é 1 g/mL o volume coletado foi de 0,264 mL. O equipamento utilizado para a coleta foi uma micropipeta. Adicionou-se o composto enzimático a uma amostra de celulose A e uma amostra de celulose B. Preparou-se o branco de cada amostra também, em que ele era composto apenas por água e celulose. Antes de ir para o refinador a amostra ficou reagindo com o composto enzimático por 30 minutos.

4.2.3 Refino

Foi utilizado um refinador de discos de laboratório tipo Bauer modelo MD-3000 Regmed com 0,5 mm de afastamento de discos. O refino foi realizado de acordo com o manual Regmed para refinador de discos até que se alcance 35 graus Schopper Riegler.

A drenabilidade da suspensão de celulose em água foi medida em graus Schopper Riegler (°SR) e com o uso da concha de 4%. O equipamento foi operado de acordo com o manual Regmed Schopper Riegler Pneumático.

4.2.4 Formação de Folhas

As folhas foram formadas em um equipamento chamado Kothen-Rapid modelo FFA-2 da Regmed que foi operado de acordo com o manual Regmed de formador de folhas Kothen-Rapid. A gramatura das folhas foi de 100 g/m², que é a relação da

massa pela área do papel (BARBOSA, 2015). A área do formador de folhas é de 0,03175 m². Para formar uma folha, utiliza-se 3,1750 g de peso seco de celulose, ou seja, aproximadamente 80 mL de suspensão.

4.2.5 Ensaio Físico-Mecânicos

Para avaliar os parâmetros da folha formada foram feitos os seguintes testes em 10 replicatas para cada batelada de refino, de acordo com normas e equipamentos específicos de cada um.

Resistência a Tração: Foi utilizada a norma TAPPI T404 - *Tensile Strength Tests of Paper and Paperboard* e o equipamento dinamômetro horizontal mecatécnica.

Resistência ao Rasgo: Foi utilizada a norma TAPPI T414 – *Internal Tearing Resistance of Paper* e o equipamento Elmendorf Regmed.

Resistência a Arrebentamento ou Estouro (Teste de Mullen): Foi utilizada a norma TAPPI T403 – *Bursting Strength of Paper* e o equipamento Mullen Tester.

Resistência a Passagem do ar: Foi utilizada a norma TAPPI T460 – *Air Resistance Tester for Paper* e o equipamento porosímetro Regmed PAG-1000.

Alvura e Brancura: Foi utilizada a norma TAPPI T452 – *Brightness of Pulp, Paper and Paperboard* e o equipamento espectrofotômetro Konica Minolta.

Espessura: Foi utilizada a norma TAPPI T411 – *Thickness of Paper, paperboard and combinedboard* e o equipamento micrômetro.

Volume Específico Aparente (*Bulk*): Obtido quando se divide a espessura do papel pela gramatura. (SANTA MARIA, 2013).

Software Excel versão 2016 foram utilizados para tratamento dos resultados.

4.2.6 Gasto Energético

A média dos tempos de refino foi calculada de acordo com a equação 1:

$$Média = \frac{(Teste 1 + Teste 2 + Teste 3)}{3} \quad \text{(Equação 1)}$$

A variação do tempo de refino em porcentagem representa a economia de tempo do refino com composto enzimático e do refino sem composto enzimático, foi calculado de acordo com a equação 2.

$$\Delta Branco = \left(\frac{t_{Composto} - t_{Branco}}{t_{Branco}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Para quantificar financeiramente foram feitos cálculos de acordo com a potência (P) do refinador em kW, o tempo gasto (t) em horas, a tarifa (T) paga pela empresa em R\$/kWh. Como na equação 3: A tarifa foi fixada em R\$0,35/kWh.

$$Custo Energia = P \times t \times T \quad (\text{Equação 3})$$

Além disso, foi calculado o custo referente a massa de cada composto enzimático utilizado. Onde R é o custo em R\$/Kg de composto enzimático, que é multiplicado pela massa de composto utilizada, e resultado no custo do composto enzimático utilizado. A equação 4 pode ser observada a seguir:

$$Custo Enzimas = R \times Massa Enzimas \quad (\text{Equação 4})$$

O custo total é obtido pela soma do custo de energia com o custo do composto, demonstrado na equação 5.

$$Custo Total = Custo Energia + Custo Enzimas \quad (\text{Equação 5})$$

Também foi feita a variação do custo total, de acordo com a equação 6.

$$\Delta Custo Total = \left(\frac{Custo Total_{Enzima} - Custo Total_{Branco}}{Custo Total_{Branco}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

A vazão de massa refinada é calculada de acordo com a equação 7:

$$Vazão de Massa Refinada = \frac{Massa Refinada}{Tempo de Refino} \quad (\text{Equação 7})$$

A economia de custo é calculada pela diferença do custo total utilizando compostos enzimáticos com o custo total sem compostos enzimáticos, demonstrado na equação 8.

$$\textit{Economia} = \textit{Custo Sem Enzimas} - \textit{Custo com Enzimas} \quad (\text{Equação 8})$$

Software Excel versão 2016 foram utilizados para tratamento dos resultados.

5 RESULTADOS

5.1 REFINO

Os resultados de tempo em minutos obtidos para o refino da celulose A com os compostos enzimáticos X, Y1 e Y2 até atingir 35 °SR estão apresentados na Tabela 2. As colunas referentes aos testes 1, 2 e 3 indicam cada resultado obtido em cada replicata. Foi obtida a média dos três testes e também o desvio padrão. O Δ apresentado na última coluna indica a variação dos resultados obtidos em relação ao branco.

Tabela 2 - Resultados Obtidos para o Refino da Celulose A com os Compostos Enzimáticos X, Y1 e Y2 em Relação ao Tempo.

Condições	Média (min)	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	29	0,5	-
A + X	16	1,3	-44
A + Y1	12	0,0	-58
A + Y2	19	1,3	-33

Fonte: Autoria Própria (2018).

Ao comparar os resultados obtidos, pode-se observar que o composto Y1 teve o melhor desempenho, pois possibilitou uma redução de 58% do tempo de refino em relação ao branco. O desempenho do composto X também foi significativo, resultou na redução de 44% do tempo de refino. Já o composto Y2 apresentou resultados inferiores em relação aos demais testados, sendo a redução do tempo em 33%.

Na Tabela 3 é possível observar os resultados obtidos para o refino da celulose B com os compostos enzimáticos X, Y1 e Y2.

Tabela 3 - Resultados Obtidos para o Refino da Celulose B com os Compostos Enzimáticos X, Y1 e Y2 em Relação ao Tempo.

Condições	Média (min)	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	29	0,9	-
B + X	24	0,0	-18
B + Y1	19	1,3	-35
B + Y2	23	1,3	-22

Fonte: Autoria Própria (2018).

Ao fazer a variação dos resultados obtidos para a celulose B em relação ao seu branco, foi possível observar que o composto Y1 teve o melhor desempenho, pois reduziu o tempo de refino em 35%.

Por motivo de sigilo industrial os detalhes do processo de produção de cada celulose são desconhecidos, porém, pode-se afirmar com certeza que a celulose B tem um processo diferente da celulose A, e possivelmente atribui-se a isso a sua interação com os compostos enzimáticos ser diferente. Da mesma forma, a composição detalhada dos compostos enzimáticos produzidos por cada fornecedor também não é divulgada, o que dificulta a total compreensão do comportamento da atividade enzimática na celulose de acordo com os parâmetros utilizados nesse trabalho.

5.2 GASTO ENERGÉTICO

Os resultados obtidos para o gasto energético do refino da celulose no refinador laboratorial de potência 5,5 kW podem ser observados na Tabela 4. O gasto em energia foi calculado de acordo com a equação 3.

Tabela 4 - Resultados de Custos Referentes ao Refinador Laboratorial

Refinador Laboratorial									
Condições	Potência (kW)	Tempo (h)	kWh	Custo em Energia (R\$)	Massa de Enzima (Kg)	Vazão de massa refinada Kg/h	Custo em Enzimas (R\$)	Custo Total (R\$)	Δ Custo (%)
A	5,5	0,48	2,66	0,93	0,000000	0,0621	0,0000	0,9304	-
A + X	5,5	0,27	1,47	0,51	0,000176	0,1125	0,0100	0,5234	-44
A + Y1	5,5	0,20	1,10	0,39	0,000176	0,1500	0,0150	0,4000	-57
A + Y2	5,5	0,32	1,74	0,61	0,000176	0,0947	0,0127	0,6223	-33
B	5,5	0,48	2,66	0,93	0,000000	0,0621	0,0000	0,9304	-
B + X	5,5	0,40	2,20	0,77	0,000176	0,0750	0,0100	0,7800	-16
B + Y1	5,5	0,32	1,74	0,61	0,000176	0,0947	0,0150	0,6245	-33
B + Y2	5,5	0,38	2,11	0,74	0,000176	0,0783	0,0127	0,7506	-19

Fonte: Autoria Própria (2018).

Para o refinador laboratorial foi possível observar que o composto enzimático Y1 proporcionou uma maior economia, a qual para a celulose A foi de 57% e para a celulose B foi de 33%.

Também foram realizados os cálculos simulados com projeção de gasto energético para um refinador industrial de capacidade 350 cv, ou 257,42 kW. Com capacidade de 50,4 ton/dia, ou seja, 2100 Kg/h. Fixando o tempo do branco 0,48 horas a massa de suspensão referente a esse tempo é de 1008 Kg. A massa de enzimas que foi calculada para esse caso se refere à 200 g/ton de celulose seca, ou seja, 8,87 g de enzimas em 0,04435 ton de celulose seca considerando 10% de umidade da celulose. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de Custos Referentes ao Refinador Industrial para 1 Tonelada de Massa Refinada.

Refinador Industrial									
Condições	Potência (kW)	Tempo(h)	kWh	Custo em Energia (R\$)	Massa de Enzima (Kg)	Vazão de massa refinada Kg/h	Custo em Enzimas (R\$)	Custo Total (R\$)	Δ Custo (%)
A	257,42	0,48	124,42	43,55	0,000000	2085,5172	0,0000	43,5469	-
A + X	257,42	0,27	68,65	24,03	0,008870	3780,0000	0,5056	24,5315	-44
A + Y1	257,42	0,20	51,48	18,02	0,008870	5040,0000	0,7540	18,7734	-57
A + Y2	257,42	0,32	81,52	28,53	0,008870	3183,1579	0,6387	29,1694	-33
B	257,42	0,48	124,42	43,55	0,000000	2085,5172	0,0000	43,5469	-
B + X	257,42	0,40	102,97	36,04	0,008870	2520,0000	0,5056	36,5444	-16
B + Y1	257,42	0,32	81,52	28,53	0,008870	3183,1579	0,7540	29,2847	-33
B + Y2	257,42	0,38	98,68	34,54	0,008870	2629,5652	0,6387	35,1759	-19

Fonte: Autoria Própria (2018).

Para o refinador industrial, foi possível observar que para a celulose A o composto Y1 proporcionou maior economia de custos, sendo essa de 57%. E para a celulose B o composto proporcionou a maior economia de custos também foi o Y1, que foi de 33%. A Tabela 6 apresenta os resultados de custos referentes a produção mensal do refinador (50,4 ton/dia), que seria de 1512 toneladas de massa refinada considerando o custo de cada celulose.

Tabela 6 - Resultados Referentes à Economia Mensal ao Utilizar Compostos Enzimáticos no Refino da Celulose.

Refinador Industrial								
Condições	Custo total (R\$/ton)	Custo Celulose (R\$/ton)	Gasto Total (R\$/ton)	Economia A (R\$/ton)	Economia B (R\$/ton)	Custo Total (R\$/mês)	Economia A (R\$/mês)	Economia B (R\$/mês)
A	43,55	153,88	197,42	-	-1,23	298505	-	-1858,79
A + X	24,53	153,88	178,41	19,02	17,79	269753	28751,29	26892,50
A + Y1	18,77	153,88	172,65	24,77	23,54	261047	37457,53	35598,74
A + Y2	29,17	153,88	183,05	14,38	13,15	276766	21738,78	19879,98
B	43,55	152,65	196,19	1,23	0,00	296646	1858,79	-
B + X	36,54	152,65	189,19	8,23	7,00	286058	12446,53	10587,74
B + Y1	29,28	152,65	181,93	15,49	14,26	275081	23423,21	21564,42
B + Y2	35,18	152,65	187,82	9,60	8,37	283989	14515,79	12657,00

Fonte: Autoria Própria (2018).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 é possível observar que o refino da celulose A com o composto enzimático Y1 proporcionou o menor custo em reais, gerando uma economia de R\$37457,53/mês em relação ao branco A e R\$35598,74/mês em relação ao branco B.

O Gráfico 1 demonstra os resultados para cada condição aplicada e seus respectivos valores de Custo Total Mensal.

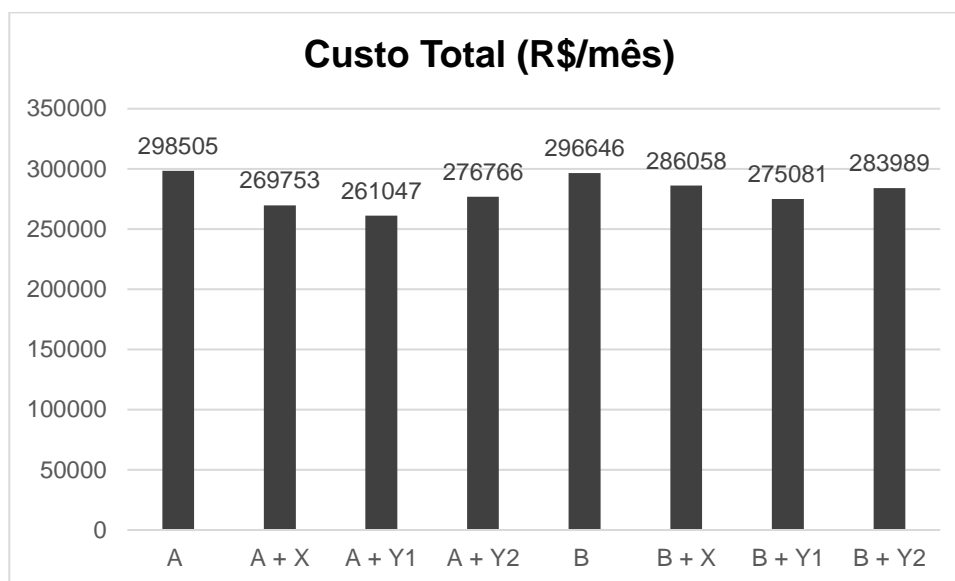


Gráfico 1 – Estimativa do Custo Total Mensal no Refino da Celulose Utilizando Compostos Enzimáticos.

Fonte: Autoria Própria (2018).

A partir dos resultados apresentados na tabela 6 fica evidente que o uso de compostos enzimáticos proporciona economia de energia. Considerando também os resultados apresentados na tabela 5, nota-se aumento da capacidade produtiva da máquina, uma vez que diminui o tempo de permanência da massa no refinador. Por outro lado, cabe ressaltar que os discos do refinador possuem vida útil limitada pelo desgaste, portanto, o aumento da produção tende a acarretar a necessidade de troca do disco em um intervalo de tempo menor.

Como exemplo de otimização do consumo energético, pode-se citar o caso de uma linha de usinagem da empresa Embraco de Joinville – Santa Catarina, foi feita a troca dos motores antigos por modelos de alta eficiência, que possibilitou a economia de 47% na linha, o que foi equivalente a 2.227.286 kWh/ano. Exemplos como esse

mostram que as empresas estão em busca da redução do seu consumo energético, e que pequenas modificações podem trazer grandes resultados (WEG, 2015).

5.3 TESTES FÍSICOS

5.3.1 Alvura

Os resultados obtidos para o teste de alvura na celulose A com os compostos enzimáticos X, Y1, Y2 estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de Alvura para Celulose A com Compostos Enzimáticos

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	90,0423	0,1789	-
A + X	89,3077	0,1169	-0,8159
A + Y1	89,4023	0,0924	-0,7108
A + Y2	89,7815	0,3714	-0,2897

Fonte: Autoria Própria (2018).

A alvura da celulose A quando usados os compostos enzimáticos reduziu seu valor. Ao analisar a variação dessa mudança em percentual pode-se observar que não é significativa.

Os resultados obtidos para o teste de alvura na celulose B com os compostos enzimáticos X, Y1, Y2 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados Obtidos de Alvura para a Celulose B com Compostos Enzimáticos

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	91,4303	0,0702	-
B + X	90,7610	0,1080	-0,7321
B + Y1	90,4147	0,1198	-1,1109
B + Y2	90,5733	0,1856	-0,9373

Fonte: Autoria Própria (2018).

No Gráfico 2 é possível observar os resultados médios de alvura para as condições aplicadas.

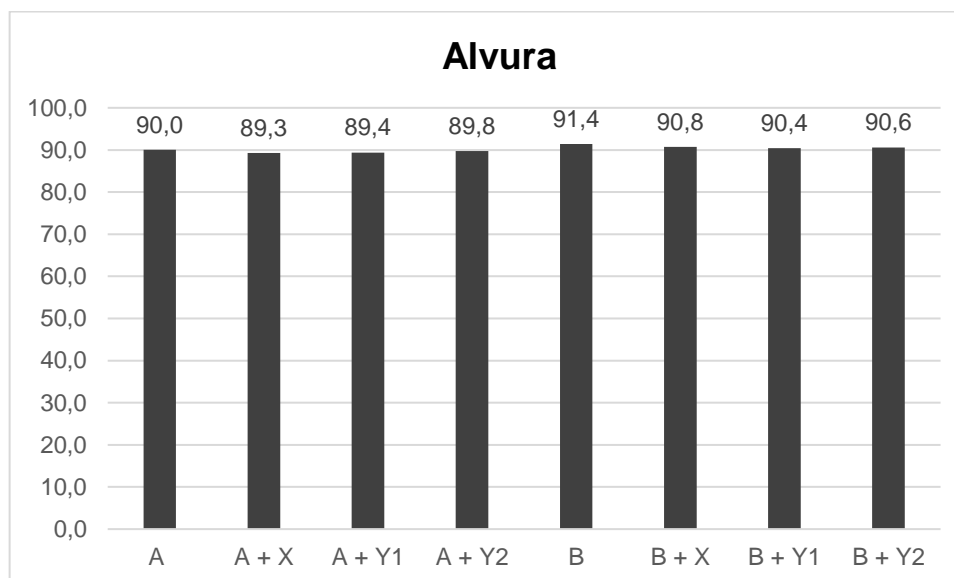


Gráfico 2 - Resultados do Teste de Alvura. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: A autoria Própria (2018).

Considerando os parâmetros da empresa em que foi realizado o presente estudo, constata-se que todos os resultados de alvura estão da especificação adotada. Qual seja, 88, dessa forma a aplicação de compostos enzimáticos não comprometeu a qualidade da alvura.

5.3.2 Brancura

Os resultados para o teste de brancura na celulose A com os compostos enzimáticos X, Y1 e Y2 estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de Brancura para Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	83,2760	0,1300	-
A + X	81,0993	0,3282	-2,6138
A + Y1	81,5953	0,5424	-2,0182
A + Y2	82,9511	0,7748	-0,3901

Fonte: Autoria Própria (2018).

Os resultados obtidos para o teste de brancura na celulose B com os compostos enzimáticos X, Y1, Y2 estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de Brancura para Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	85,4407	0,1364	-
B + X	84,5670	0,2027	-1,0225
B + Y1	83,9553	0,1902	-1,7384
B + Y2	84,3430	0,4507	-1,2847

Fonte: Autoria Própria (2018).

Ao comparar os resultados encontrados de brancura para a celulose B e comparando-os com o branco dessa mesma celulose pode-se observar que houve uma piora de aproximadamente 1% para todos os compostos enzimáticos, sendo que foi mais acentuada com o composto Y1 e menos com o composto X.

No Gráfico 3 é possível observar os resultados médios de brancura para as condições aplicadas.

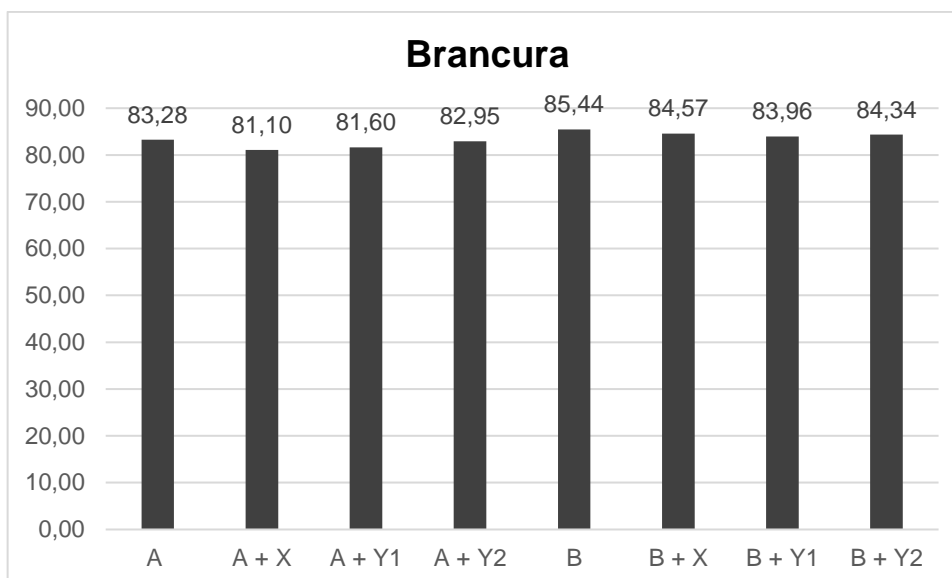


Gráfico 3 - Resultados do Teste de Brancura. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

Em nenhum dos casos houve mudança significativa nos resultados da brancura. O resultado é esperado já que a utilização do composto enzimático não tem essa finalidade. Porém, sabendo-se que as enzimas celulases atuam na degradação da celulose (CASTRO; PEREIRA, 2010), pode-se inferir que o tratamento enzimático auxilie na melhor absorção dos aditivos químicos utilizados no processo de branqueamento do papel. Dessa forma, pode-se considerar que nesse quesito o composto enzimático não compromete a qualidade e eventualmente pode auxiliar em etapa posterior de branqueamento durante a utilização de aditivos.

5.3.3 Volume Específico Aparente (*Bulk*)

Os resultados obtidos para *Bulk* da celulose A estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de Índice de *Bulk* para Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	1,7082	0,0042	-
A + X	1,7052	0,0083	-0,1752
A + Y1	1,7077	0,0224	-0,0298
A + Y2	1,6568	0,0189	-3,0118

Fonte: Autoria Própria (2018).

O *Bulk* da celulose A reduziu para todas as condições testadas, porém essa variação foi baixa para os compostos X e Y1.

Os resultados obtidos para *Bulk* da celulose B estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de Índice de *Bulk* para Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	1,7351	0,0157	-
B + X	1,7328	0,0101	-0,1295
B + Y1	1,7028	0,0093	-1,8605
B + Y2	1,6950	0,0161	-2,3092

Fonte: Autoria Própria (2018).

O composto X propiciou um aumento dessa propriedade para a celulose B, quando comparado ao resultado obtido para o mesmo composto em relação a celulose A. Um papel com maior *bulk* possui o que se chama corpo do papel, se tornando mais agradável às sensações que geram a percepção de maciez pois possui maior espessura que um papel de mesma gramatura (RAMIRES, 2013). No Gráfico 4 é possível observar as diferenças nos resultados de índice de *Bulk* para as condições aplicadas.

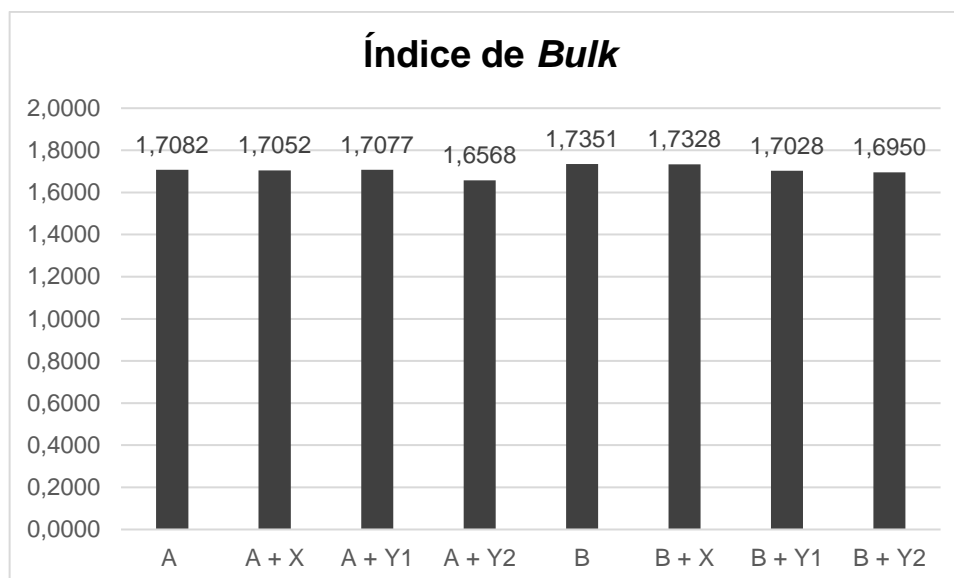


Gráfico 4 - Resultados para o Índice de Bulk. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

Os índices de *Bulk* ficaram muito próximos para todas as condições aplicadas, não havendo diferença significativa de resultado para essa propriedade.

5.3.4 Resistência à Tração

Os resultados obtidos para tração da celulose A estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados para o Índice de Resistência à Tração para Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	0,0500	0,0010	-
A + X	0,0520	0,0025	4
A + Y1	0,0528	0,0037	6
A + Y2	0,0490	0,0024	-2

Fonte: Autoria Própria (2018).

O índice de resistência à tração aumentou em 6% ao aplicar o composto Y1 e aumentou 4% ao aplicar o composto X. Por outro lado, diminuiu em 2% ao utilizar o composto Y2. O pH foi medido para cada celulose, sendo que a celulose A possuía

em média pH=7,0 e da celulose B pH=6,0, o que pode ter interferido nos resultados de resistência à tração da folha de papel formada. Segundo Ratnieks & Demler (1993) apud Ramires (2013), ao analisar a resistência à tração de polpas de eucaliptos em pH ácido (pH 5), neutro (pH 7) e alcalino (pH 9), encontraram ganhos de aproximadamente 6% a cada incremento de pH e cerca de 15% menos energia, para se atingir o mesmo nível de índice de tração. Além disso, o pH é um fator determinante no que diz respeito a ação enzimática, pois toda enzima opera em uma faixa determinada de pH mas possui um pH ótimo, onde sua atividade é mais intensa (MONTEIRO; SILVA, 2009).

Os resultados obtidos para tração da celulose B estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de Índice de Resistência à Tração para Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	0,0466	0,0010	-
B + X	0,0446	0,0019	-4
B + Y1	0,0453	0,0020	-3
B + Y2	0,0436	0,0012	-6

Fonte: Autoria Própria (2018).

Uma justificativa parcial para esse desempenho inferior da celulose B pode ser atribuído ao seu pH ser mais baixo que o da celulose A conforme discutido para os resultados de índice de resistência à tração da celulose A. O Gráfico 5 representa os resultados obtidos para o índice de resistência à tração nas condições aplicadas.

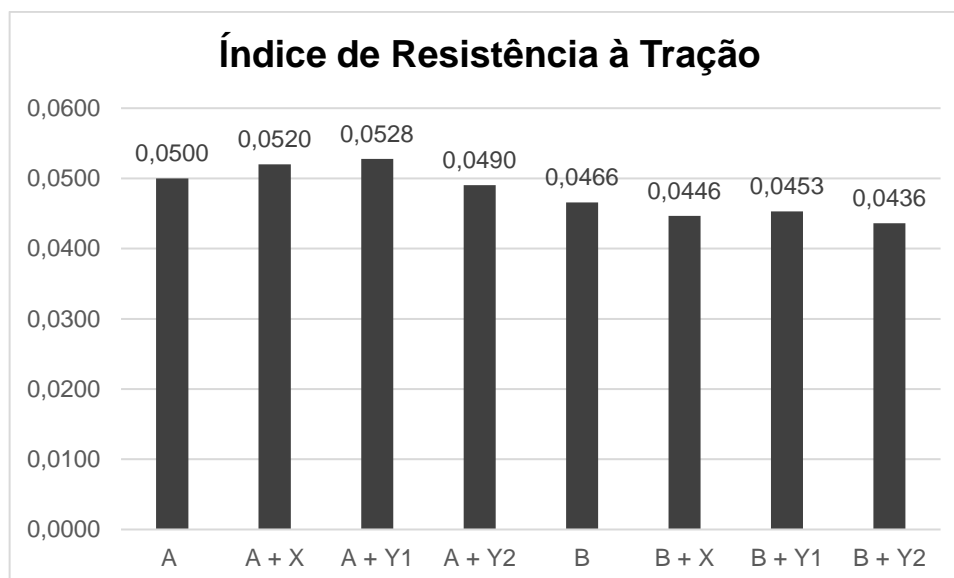


Gráfico 5 - Resultados para o Índice de Resistência à Tração. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

A partir desses resultados de resistência à tração é interessante observar que mesmo ocorrendo variação, essa não foi alta o suficiente para piorar essa propriedade significativamente.

5.3.5 Estouro/Arrebetamento

Os resultados obtidos para o índice de estouro da celulose A estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados de Índice de Estouro para a Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	0,0196	0,0005	-
A + X	0,0195	0,0004	0
A + Y1	0,0204	0,0005	4
A + Y2	0,0208	0,0012	6

Fonte: Autoria Própria (2018).

Ao aplicar o composto X, não houve variação dessa propriedade em relação ao branco. Já ao aplicar o composto Y1 houve melhora de desempenho de 4% e com o composto Y2 a melhora foi de 6%.

Os resultados obtidos da celulose B para estouro podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados de Índice de Estouro para a Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	0,0177	0,0005	-
B + X	0,0190	0,0005	7
B + Y1	0,0200	0,0008	13
B + Y2	0,0184	0,0009	4

Fonte: Autoria Própria (2018).

Em relação aos resultados de índice de estouro para a celulose B, houve melhora de desempenho em 7% para o composto X, 13% para o uso com composto Y1 e 4% para o composto Y2. De acordo com a figura 6 o estouro deve aumentar como aumento do refino, e foi o comportamento observado em todas as condições aplicadas. O Gráfico 6 demonstra esses resultados para o estouro nas condições aplicadas.

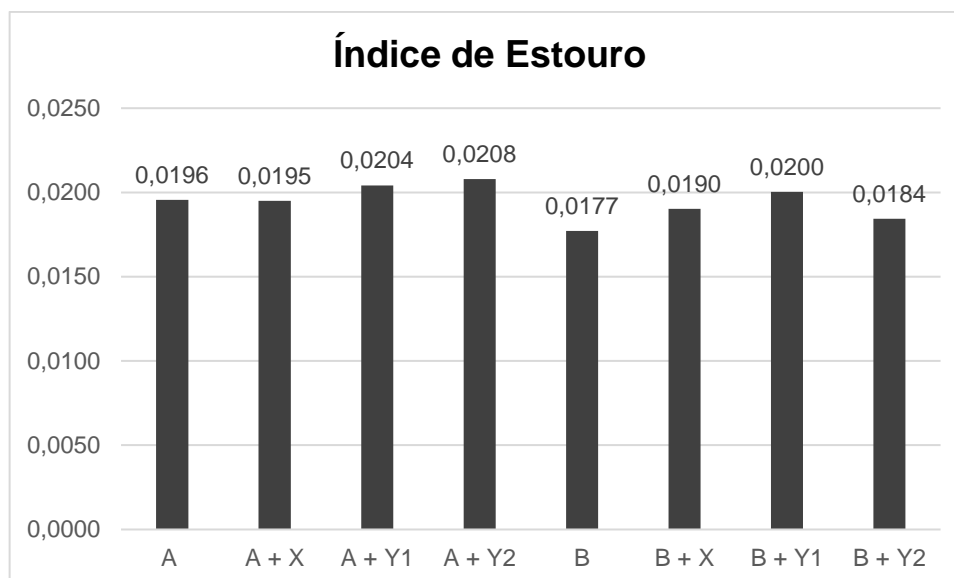


Gráfico 6 - Resultados para o Índice de Estouro. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

O gráfico 6 demonstra que não houve grande variação de desempenho para as condições aplicadas.

5.3.6 Rasgo

Os resultados obtidos da celulose A para rasgo estão presentes na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados de Índice de Rasgo Obtidos para a Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	0,8942	0,0568	-
A + X	0,8678	0,0201	-3
A + Y1	0,8480	0,0799	-5
A + Y2	0,8532	0,0239	-5

Fonte: Autoria Própria (2018).

Tanto o composto X, quanto o Y1 e o Y2 tiveram seu desempenho inferior em relação ao branco, de forma que para o composto X o decréscimo foi de 3% e para os compostos Y1 e Y2 foi de 5%.

Os resultados de rasgo para a celulose B podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados de Índice de Rasgo Obtidos para Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	0,7922	0,0059	-
B + X	0,8122	0,0492	3
B + Y1	0,7574	0,0206	-4
B + Y2	0,7586	0,0163	-4

Fonte: Autoria Própria (2018).

Os testes de resistência ao rasgo obtidos para a celulose B com o composto X tiveram aumento de 3% em desempenho em relação ao branco B. E para os testes com os compostos Y1 e Y2 houve redução de desempenho em 4%.

O Gráfico 7 apresenta os resultados para o rasgo das celuloses A e B nas condições aplicadas.

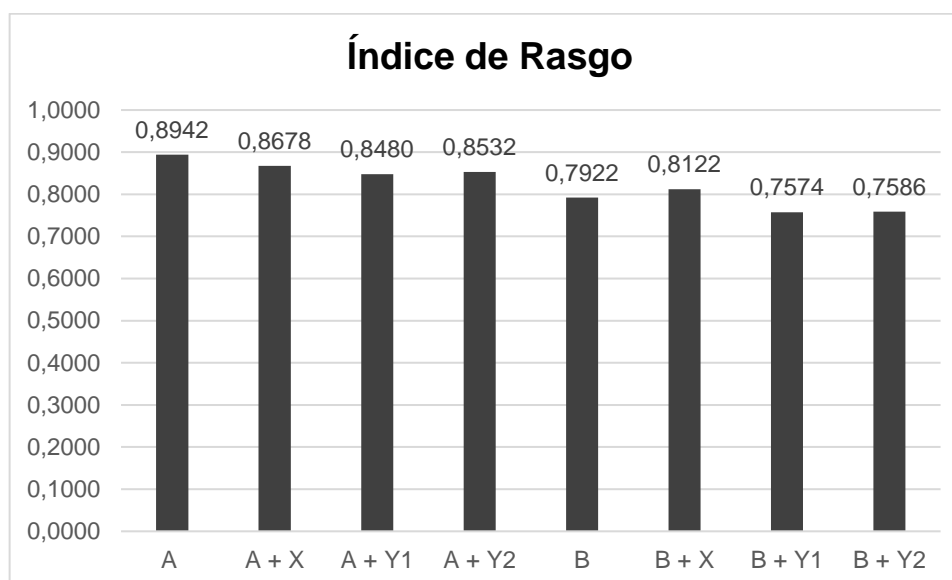


Gráfico 7 - Resultados para o Índice de Rasgo. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

Esse resultado negativo para o rasgo pode ser associado a figura 6, que descreve o comportamento padrão das propriedades físicas do papel a medida que o refino aumenta. Como os compostos enzimáticos fazem um melhor refino da celulose, o rasgo pode ter diminuído por esse motivo. Apesar disso, as variações ocorreram em uma proporção pequena.

5.3.7 Resistência à Passagem do Ar

Os resultados do índice de resistência à passagem do ar para a celulose A podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados de Índice de Resistência à Passagem do Ar para a Celulose A

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco A (%)
A	0,0977	0,0049	-
A + X	0,1110	0,0023	14
A + Y1	0,0952	0,0021	-3
A + Y2	0,0877	0,0024	-10

Fonte: Autoria Própria (2018).

A propriedade de resistência à passagem do ar varia com o número, tamanho, forma e distribuição de poros no papel (SILVA; OLIVEIRA; 1999, p.13). É possível observar que a enzima X fez com que houvesse aumento de 14% dessa propriedade. Já as enzimas Y1 e Y2 diminuíram a resistência à passagem do ar em relação ao branco. Quanto maior for o refino, menor será a resistência a passagem do ar, pois ocorre a formação de finos no papel. Logo, o composto X no substrato A melhorou significativamente essa propriedade. Ao passo que, o composto Y2 reduziu significativamente a qualidade dessa propriedade.

Os resultados de resistência à passagem do ar para a celulose B podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados de Índice de Resistência à Passagem do Ar para a Celulose B

Condição	Média	Desvio Padrão	Δ branco B (%)
B	0,1054	0,0020	-
B + X	0,0851	0,0020	-19
B + Y1	0,0811	0,0012	-23
B + Y2	0,0714	0,0018	-32

Fonte: Autoria Própria (2018).

No caso da celulose B, seu desempenho com os compostos enzimáticos foi inferior em relação ao seu branco em todos os casos. No Gráfico 8 é possível observar as diferenças em relação à resistência à passagem do ar para as celuloses A e B nas condições aplicadas.

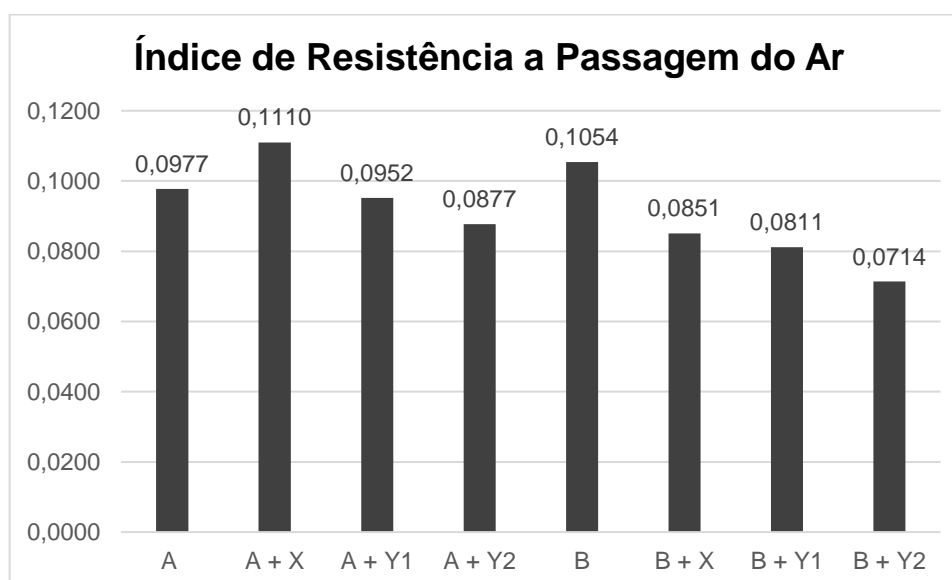


Gráfico 8 - Resultados para o Índice de Resistência à Passagem do Ar. Representam os controles para a celulose A e B sem enzima. X, Y1 e Y2 representam as variações de compostos enzimáticos testados.

Fonte: Autoria Própria (2018).

No gráfico 8 pode-se observar que as variações não foram tão significativas, mas que o composto X proporcionou um desempenho melhor para a celulose A.

6 CONCLUSÃO

O composto enzimático que possibilitou a maior economia de energia foi o Y1, mesmo seu custo sendo o mais alto. Além disso, é possível concluir que o refino da celulose com o uso de compostos enzimáticos gera uma redução do tempo de refino, dessa forma, a capacidade de refino em toneladas por hora aumenta e em consequência disso a capacidade produtiva da máquina aumenta. Em consequência disso, o desgaste dos discos do refinador é maior e isso pode acarretar em uma troca mais frequente dessa peça.

De maneira geral, as propriedades não mudaram significativamente à ponto de interferir na qualidade do papel, e em alguns casos teve aumento da propriedade, o que é favorável para o uso de compostos enzimáticos. Além disso, é interessante observar que a celulose A demonstrou ter uma melhor interação com os compostos enzimáticos, pois nela o refino foi mais rápido. Dentre os fatores, cabe ressaltar que o pH da celulose A é mais próximo ao ótimo da enzima. E também, para a maioria das propriedades o branco da celulose A se mostrou superior que o branco da celulose B, o que deixa claro a superioridade dessa fibra referente à celulose B.

Os testes não foram realizados em conjunto com os produtos químicos que geralmente são utilizados na fabricação do papel. Os testes foram realizados em escala laboratorial concentrando-se na etapa do processo que antecede a aplicação de aditivos químicos específicos para melhorar as propriedades do papel. Ao testar em escala industrial há a possibilidade de que as dosagens desses produtos devam ser alteradas, já que a atividade enzimática proporciona um refino mais profundo da celulose. Isso pode possibilitar uma melhor absorção dos aditivos químicos e uma possível redução do seu uso, o que também impactaria na economia de custos.

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que o uso de compostos enzimáticos reduz o consumo de energia elétrica durante o refino da celulose na produção de papel em escala laboratorial. A projeção realizada para a escala industrial também se mostra favorável e representa um ganho econômico, logo representa uma oportunidade de otimizar os custos relacionados à produção de papel.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, A.L.F.B de. **Desenvolvimento de filmes nanonitrocelulósicos a partir de polpa celulósica de *Pinus sp.* E *Eucalyptus sp.*** 2016. Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal do Paraná. 2016.

ANDRADE, A.S. de. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda L.*: Influência da idade e classe de produtividade.** 2006. Dissertação – Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná. 2006.

ANDRIONI, J.L. **Fabricação de Papel – Preparo de Massa.** SENAI – CETCEP. Curitiba, 2006.

AZEVEDO, M.A.B.; **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade.** 2011. Dissertação (Doutorado) – Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

BAJPAI, P.K. Solving the problem of recycled fiber processing with enzymes. **BioResources**, Raleigh (NC), v.5, n.2, p.1311-1325, mai. 2010.

BARBOSA, F.E.V. **Análise das variáveis operacionais de um processo de produção de papel visando maior eficiência da operação.** 2015. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2015.

BORTOLAN, R. H. **Estudo do efeito do tipo de celulose utilizada e da intensidade de refino no processo de refino da polpa celulósica.** 2012. Monografia – Programa de Pós-Graduação *Latu Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2012.

CARVALHO, H.G. de; **Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto.** 1997. Dissertação – Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 1997.

BRENDA ENZYMES. Disponível em: <<https://www.brenda-enzymes.org/index.php>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

CAMPOS, E. S.; Curso de Fabricação de Papel Tissue. 2012.

CASTRO, M. A.; PEREIRA Jr. N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, São Paulo (SP), v. 33, p. 181-188, 2010.

DAVID H.; HON, S. Cellulose: A Randon walk along its historical path. **Cellulose**, v.1, n.1, p.1-25, 1994.

FERREIRA, M.T.R. da S. **A evolução do livro: Do papiro ao iPad**. 2010. Dissertação – Graduação em Biblioteconomia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

FRINHANI, E.M.D.; DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência – ACET**, Joaçaba (SC), v. 3, n.1, p.65-74, jan./jun. 2012.

FRITOLI, C.L.; KRUGER, E.; CARVALHO, S.K. de P. História do papel: panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para sua preservação. **Revista Ibero-americana de Ciência da Informação**, Brasília (GO), v. 9, n. 2, p. 475-502, jul./dez. 2016.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, Washington (DC), v. 110, n. 6, p. 3479-3500, abr. 2010.

IBÁ. **Indústria brasileira de árvores: relatório anual 2017**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ITO, M.H. A refinação da fibra de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCTP. 10., CONGRESSO BRASILEIRO DE CELULOSE E PAPEL DE EUCALIPTO. 1., 1977, São Paulo. **Anais**. São Paulo: 1977. p. 79-93.

LYND, L.R. et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, New York (NY), v. 66, n.3, p.506-577, Sept, 2002.

MANFREDI, V. **Curso sobre refinação de celulose**, ABTCP, São Paulo, 2010, p.78-156.

MANFREDI, M.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; BARBOSA, B.M. Efeitos da sequência de branqueamento na ação de alvejantes óticos em celulose kraft de eucalipto. **Cerne**, Viçosa (MG), v. 20, n.2, Abr./Jun. 2014.

MONTEIRO, V.N.; SILVA, R. do N. Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática. **Revista Processos Químicos**, Goiânia (GO), v.3, n.5, p. 9-23, ano 3, jan/jun 2009.

MOREIRA, M.R. **Natureza das Interações Celulose-Água**. 2009. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2009.

NAVARRO, R.M.S.; NAVARRO, F.M.S.; TAMBOURGI, E.B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, ano 1, n 1, p. 1-5, jul.\dez. 2007.

NELSON, D.L.; COX, M.M.; **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

OGATA, B.B.; **Caracterização das Frações Celulose, Hemicelulose e Lignina de Diferentes Genótipos de Cana-de-açúcar e Potencial uso em Biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

PEREIRA, P.H.F.; et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Revista Polímeros**, São Carlos (SP), v. 25, n. 1, jan./fev. 2015.

PIRES, F. da S.; et al. Preparação de massa, refinação. **Revista IPT**, São Paulo (SP), 1988, v.2, n.2, p. 588-614, 1988.

PUBLIO, R. **Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto**. 2012. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

RAMIRES, H.O.R. **Alternativas tecnológicas para melhoria de propriedades mecânicas de papéis tissue e sua aplicação para diferentes polpas kraft de eucalipto**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, 2013

ROCHA, C.P. **Otimização da Produção de Enzimas por Aspergillus niger em Fermentação em Estado Sólido**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

ROSSETO, F.R. **Caracterização Bioquímica, Biofísica e Estrutural da Principal Endoglucanase Secretada por *Xanthomonas campestris pv. campestris* ATCC33913**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, 2011.

ROSSI FILHO, S.; **Papel: Propriedades do papel de impressão**. 20 jul. 2005. Disponível em: <<http://library.grafyarte.com/categories/manuais-t%C3%A9cnicos/apostila-papel.html>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

SANTA MARIA. **Gramatura ou espessura?** 21 nov. 2013. Disponível em: <<http://www.santamaria.ind.br/gramatura-ou-espessura/>>. Acesso em: 19 jun. 2018.

SANTOS, S.F.M. **Estudo da Produção de Pectinases por Fermentação em estado sólido utilizando pedúnculo de caju como substrato**. 2007. Dissertação – Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

SILVA R.; et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Revista Química Nova**, São Paulo (SP), v. 32, n. 3, 2009.

SILVA, R.P.; OLIVEIRA, R.C.; **O efeito da refinação na recuperação das propriedades físico-mecânicas de papéis reciclados de pinus**. Celulose Irani S.A. 1999.

TEIXEIRA, M.B.D; et al. O papel: uma breve revisão histórica, descrição da tecnologia industrial de produção e experimentos para obtenção de folhas artesanais. **Revista Virtual de Química**, Niterói (RJ), v.9, n.3, p. 1364-1380, mai./jun. 2017.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI T404: Tensile Strength Tests of Paper and Paperboard**. Atlanta.

Technical Association of the Pulp And Paper Industry. **TAPPI T414: Internal Tearing Resistance of Paper**. Atlanta.

Technical Association of the Pulp And Paper Industry. **TAPPI T403: Bursting Strength of Paper**. Atlanta.

Technical Association of the Pulp And Paper Industry. **TAPPI T460: Air Resistance Tester for Paper**. Atlanta.

Technical Association of the Pulp And Paper Industry. **TAPPI T452: *Brightness of Pulp, Paper and Paperboard***. Atlanta.

Technical Association of the Pulp And Paper Industry. **TAPPI T411: *Thickness of Paper, paperboard and combinedboard***. Atlanta.

TUZZIN, G. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira**. 2015. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, 2015.

WEG. **Solução WEG reduz o consumo de energia na fábrica da Embraco**. 11 nov. 2015. Disponível em: <<https://www.weg.net/institucional/BR/pt/news/produtos-e-solucoes/solucao-weg-reduz-o-consumo-de-energia-na-fabrica-da-embraco>> Acesso em: 16 nov. 2018.