

Reciclagem

de

Papéis

Uso de Enzimas





Luiz Wanderley B. Pace

Março, 2003.

Enzimas

The word "Enzimas" is rendered in a 3D, blocky font with a vibrant rainbow gradient. The letters are colored as follows: 'E' is pink, 'n' is red, 'z' is orange, 'i' is yellow, 'm' is green, 'a' is blue, and 's' is purple. The text is set against a dark blue background and casts a white shadow to its left and slightly forward, giving it a three-dimensional appearance.

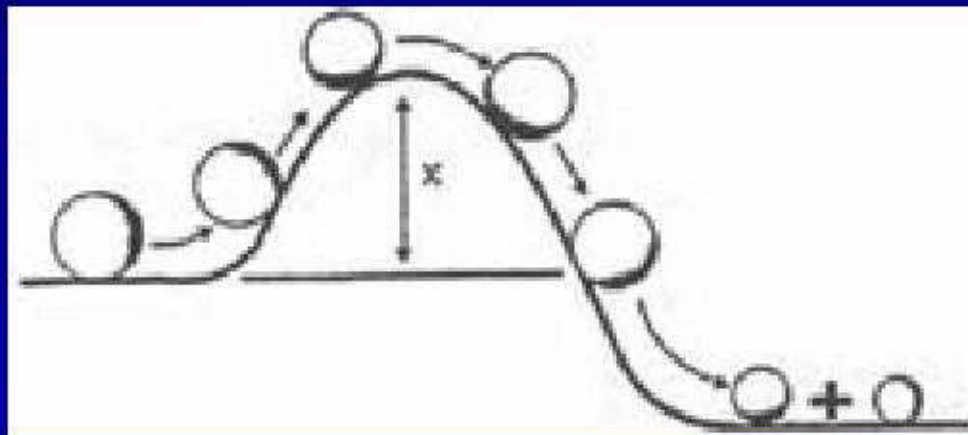
Introdução

- Passado   1980
 - O uso de enzimas na produção de celulose e papel não era considerado técnica e economicamente viável.
 - Exceto: Modificação de amido
- Presente  1990 
 - Institutos de pesquisa e produtores desenvolveram enzimas que oferecem benefícios significativos para as indústrias

O que são Enzimas?

Definição

- Enzimas são catalisadores biológicos.



Definição

- Um catalisador é um material que acelera a reação interagindo muitas vezes com o reagente;
- Enzimas podem ter sua estrutura degradada, mas catalisarão milhões de reações antes de serem destruídas.

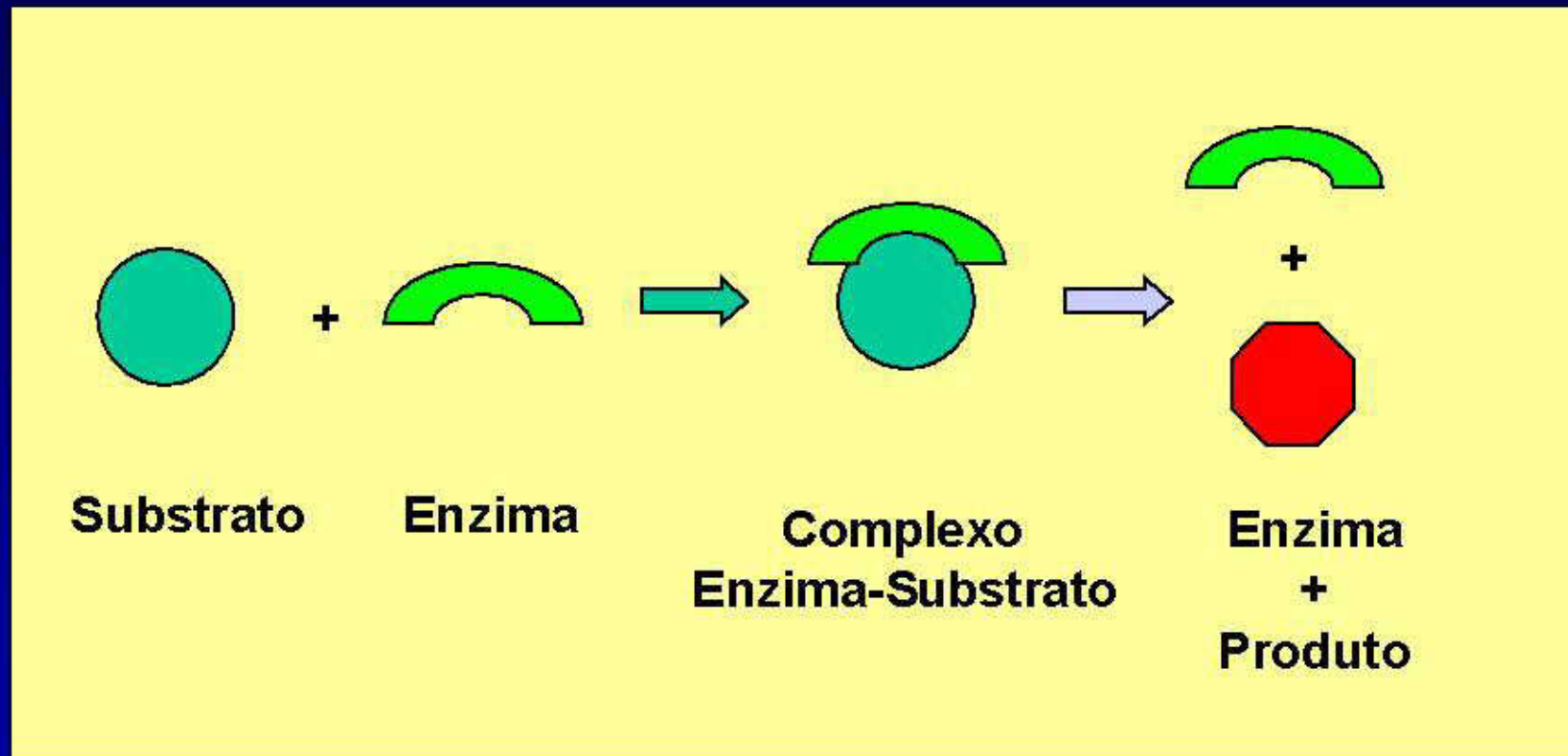
Definição

- As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos que formam uma estrutura terciária, sendo de natureza globular.

Definição

- As enzimas somente aceleram as reações que podem ocorrer;
- Possuem especificidade.

Reação enzimática



Atividade Enzimática

- Expressa em unidades que são usualmente baseadas em uma quantidade arbitrária de substrato transformado em um intervalo de tempo associado a uma massa determinada de enzima (em gramas) ou teor de nitrogênio da enzima (em miligramas).

Especificidade

- Enzimas que degradam a celulose não atuam sobre proteínas;
- Preparações enzimáticas podem conter mais que um tipo de enzima;
- As preparações enzimáticas contendo somente uma enzima são chamadas de “puras”.

Especificidade (amido)



sem enzima



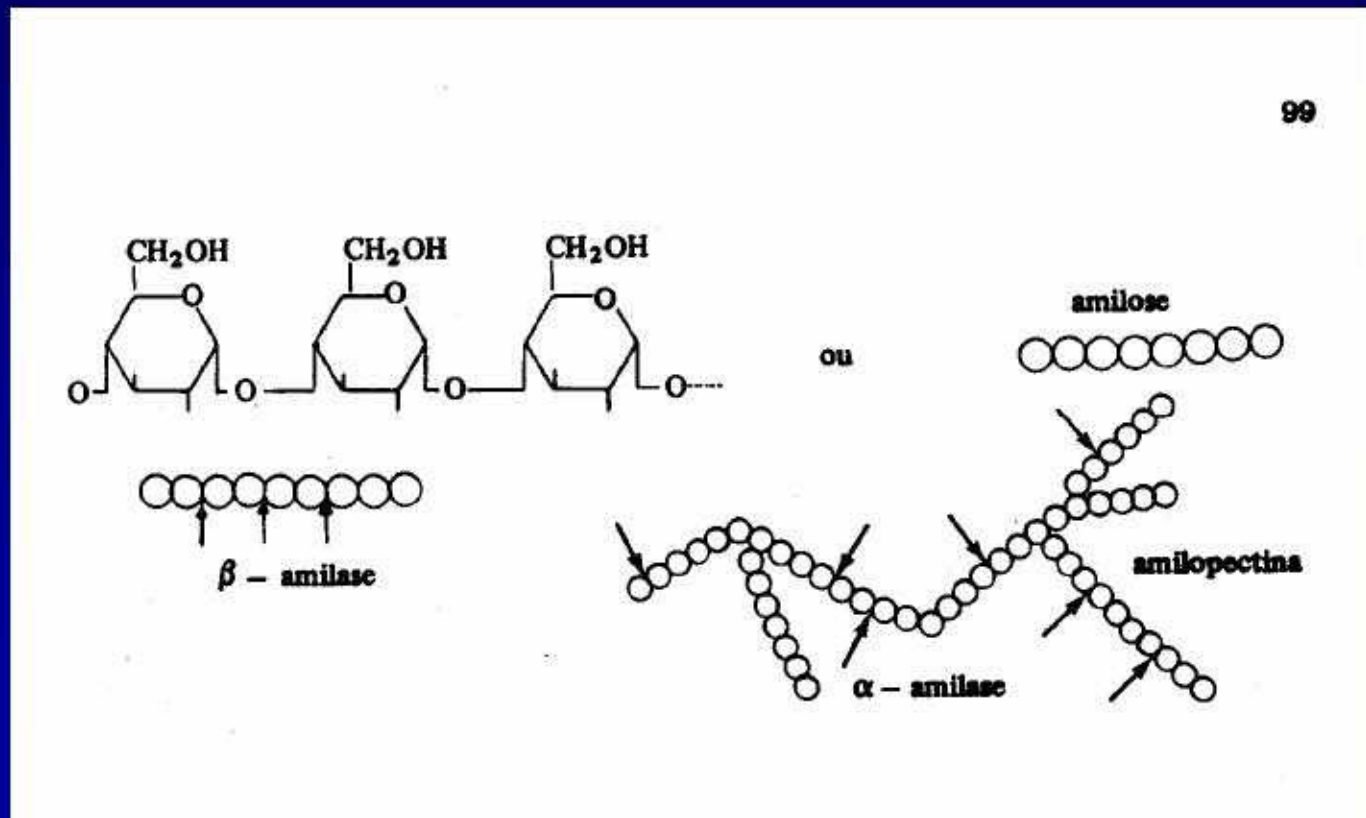
protease



amilase

Amilases

- Ação de α e β amilases em moléculas de amilose e amilopectina.



Reação Enzimática

- A velocidade da reação enzimática é influenciada principalmente por:
 - pH;
 - temperatura;
 - concentração de enzima;
 - concentração de substrato;
 - atividade de água.

Efeito do pH

- pH ótimo (para a maioria das enzimas):
 - 4,5 - 8,0
- Caso a enzima atue em mais de um substrato, os valores de pH ótimo variam.
- Valores extremos de pH, em geral, desnaturam as proteínas, inativando-as.

Efeito do pH

- Efeito do pH na velocidade de uma reação enzimática.

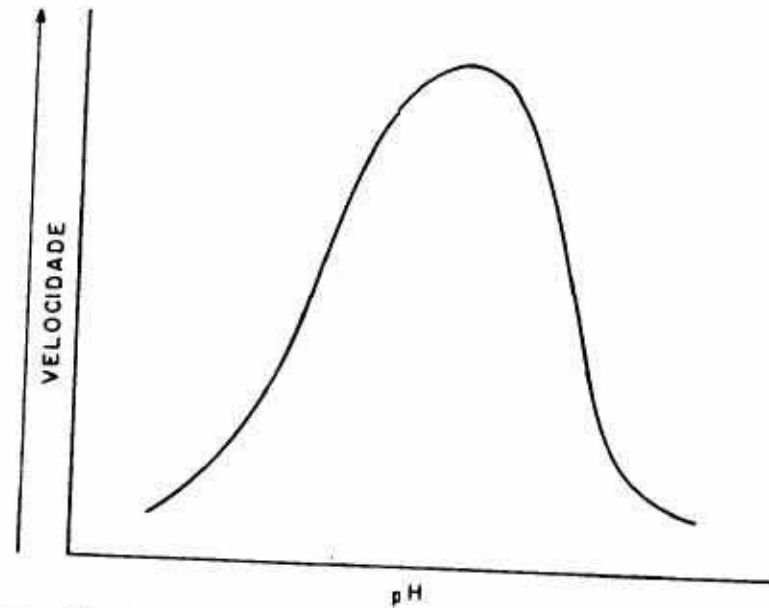


Figura 13 — Efeito do pH na velocidade de uma reação enzimática.

Efeito da temperatura

- A velocidade das reações aumenta com a temperatura, até atingir uma velocidade máxima, a partir da qual começa a decrescer.

Efeito da pressão

- Pouco significativo para a velocidade das reações enzimáticas.

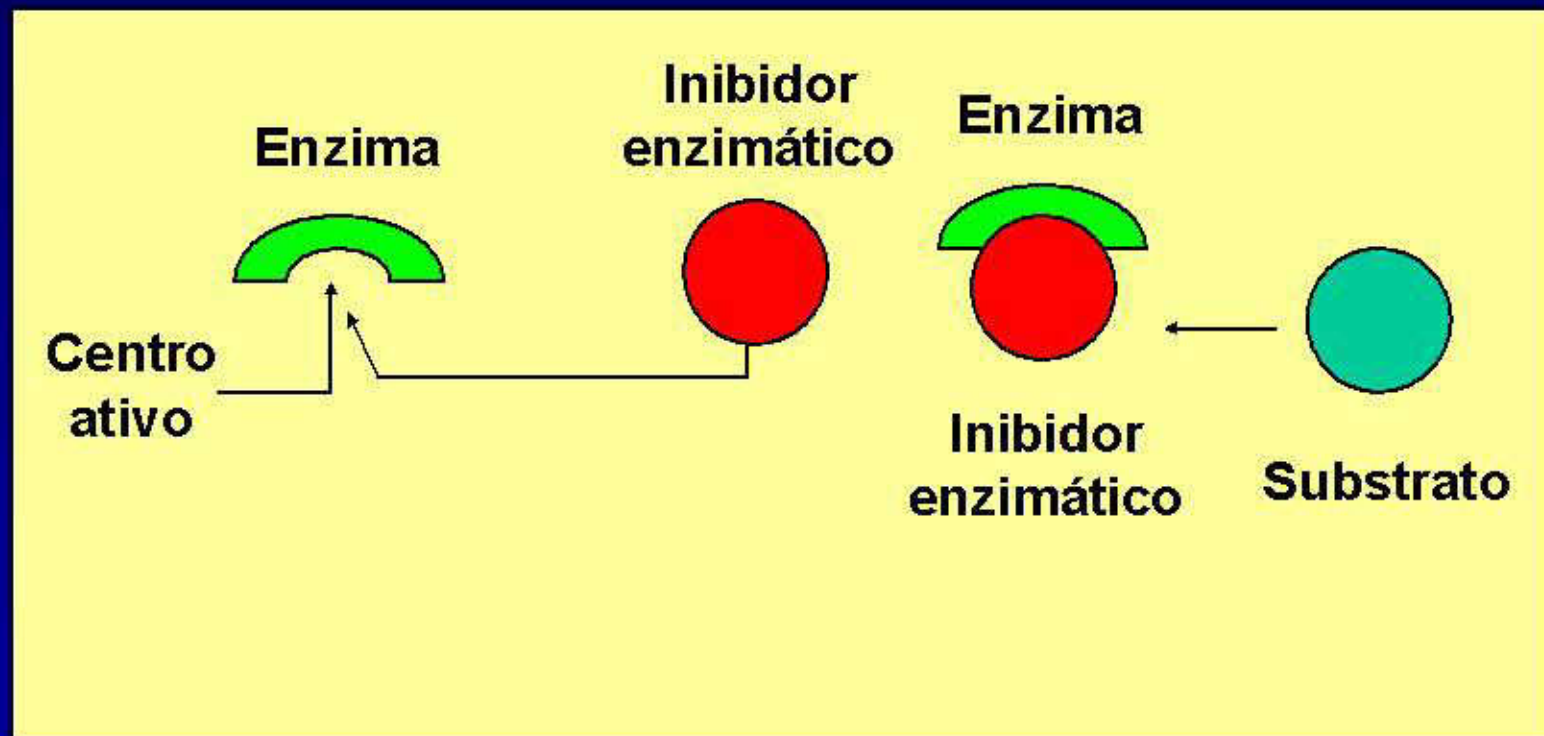
Inativação ou inibição enzimática

- As enzimas podem ser desnaturadas por diferentes métodos, incluindo:
 - mudança do pH (valores extremos);
 - aumento da temperatura;
(aquecimento entre 70 e 80°C).
- As enzimas também podem ser inibidas por:
 - adição de sulfito ou dióxido de enxofre.
 - congelamento.

Inibição enzimática

Inibidores são compostos que reduzem ou inibem a velocidade das reações enzimáticas.

Exemplo de inibição enzimática



Produção de enzimas

- A obtenção de enzimas pode ser feita a partir de:
 - microrganismos.
 - vegetais superiores.
 - animais.
- As enzimas são produzidas através de processo fermentativo em grandes vasos.

Estabilização

- Enzimas precisam ser estabilizadas pois são proteínas;
- Existem patentes sobre a tecnologia de estabilização de enzimas;
- O processo de estabilização permite que enzimas “frágeis” sejam transformadas em produtos industriais “robustos” os quais são tratados como os outros produtos químicos.

Estabilização

A tecnologia de estabilização, também confere maior atividade ao produto nas condições sob as quais será aplicado.

As enzimas e a segurança

- Enzimas são utilizadas:
 - nas indústrias de alimentos;
 - em detergentes e preparações para limpeza;
- Reduzem os problemas ambientais (efluentes).
- As preparações concentradas de enzimas devem ser manuseadas seguindo as recomendações constantes na FISPQ.

Enzimas
aplicadas
à reciclagem
de Papéis

Refino

The word "Refino" is rendered in a bold, sans-serif font with a vibrant rainbow gradient. The letters are three-dimensional, casting a soft, white shadow onto the dark blue background below them. The colors transition from red on the left to purple on the right, passing through orange, yellow, green, and blue.

Enzimas e refino

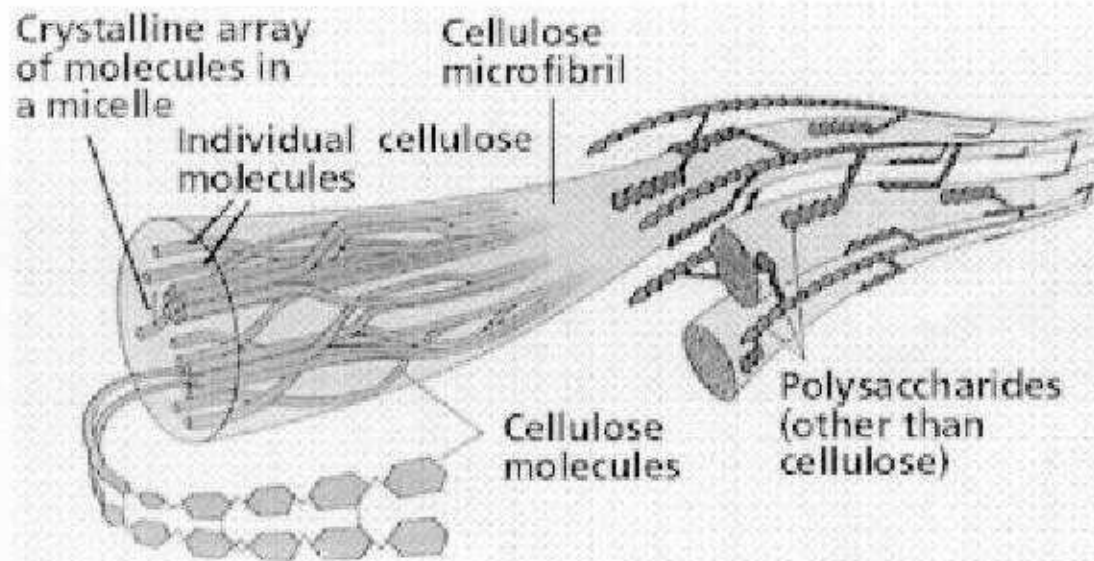
- Principais enzimas:
 - celulases
 - hemicelulases
 - xilanases.

Modelo de ação das celulases sobre a celulose



Mecanismo de Ação

© Francisco Carrapiço, 2001 – Biologia Celular



(FARABEE, M.J., 2001 - "On-line Biology Book")

Características

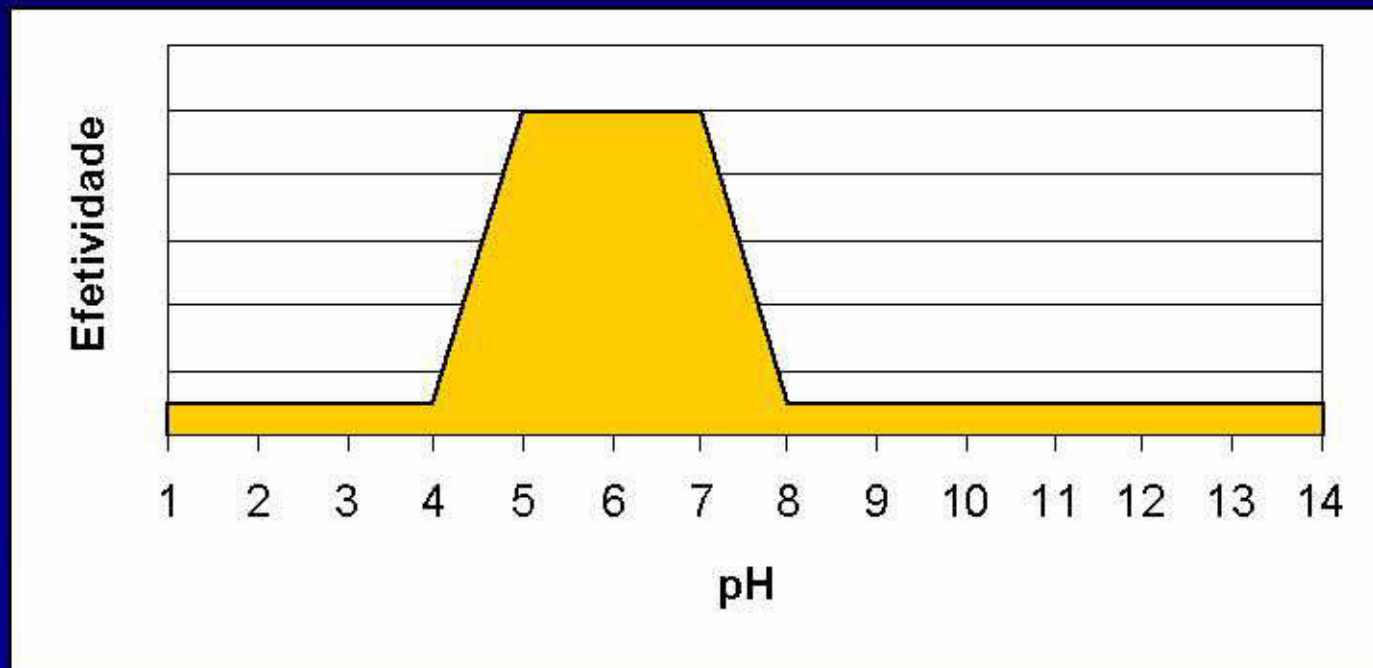
- Aumenta as propriedades das fibras;
- Aumenta a resistência;
- Melhora o refinamento;
- Melhora retenção e drenagem.

Dose

- Depende da aplicação;
- Faixa: 0,05 - 1,00Kg/ton.

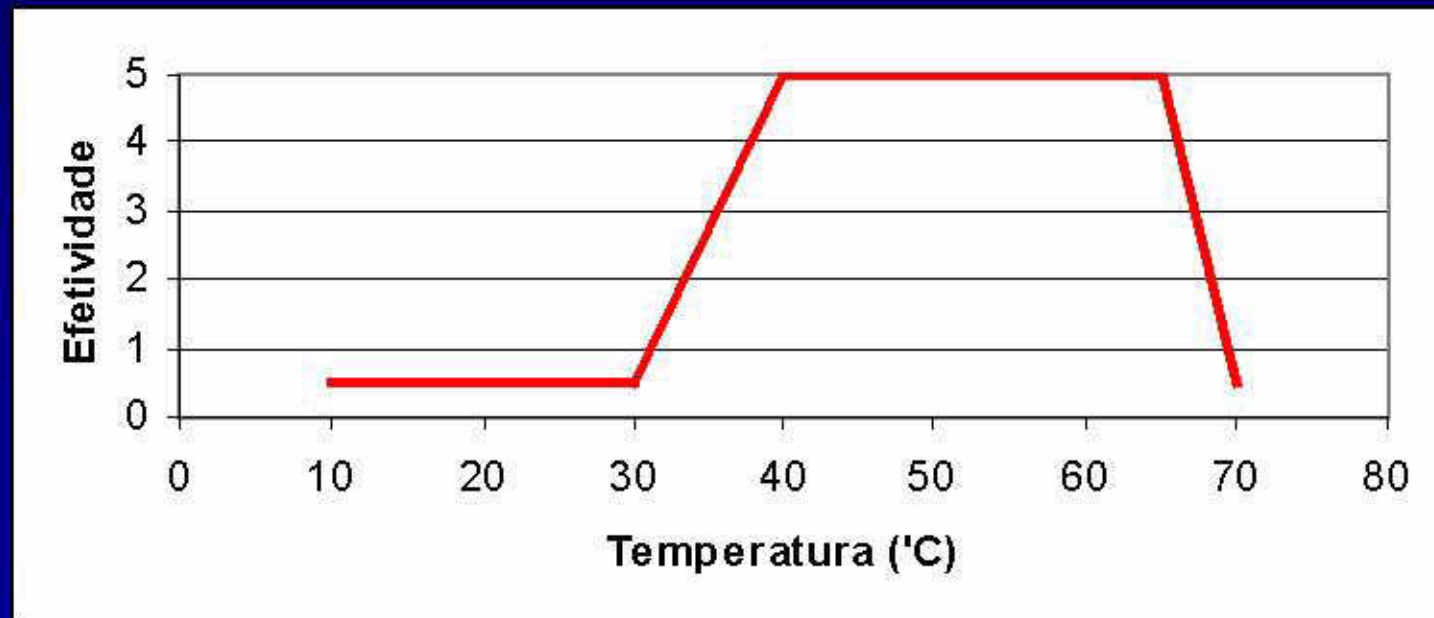
pH de atuação

- pH= 4,5 - 6,0.



Temperatura ótima

- 40,5° - 65,5°C.



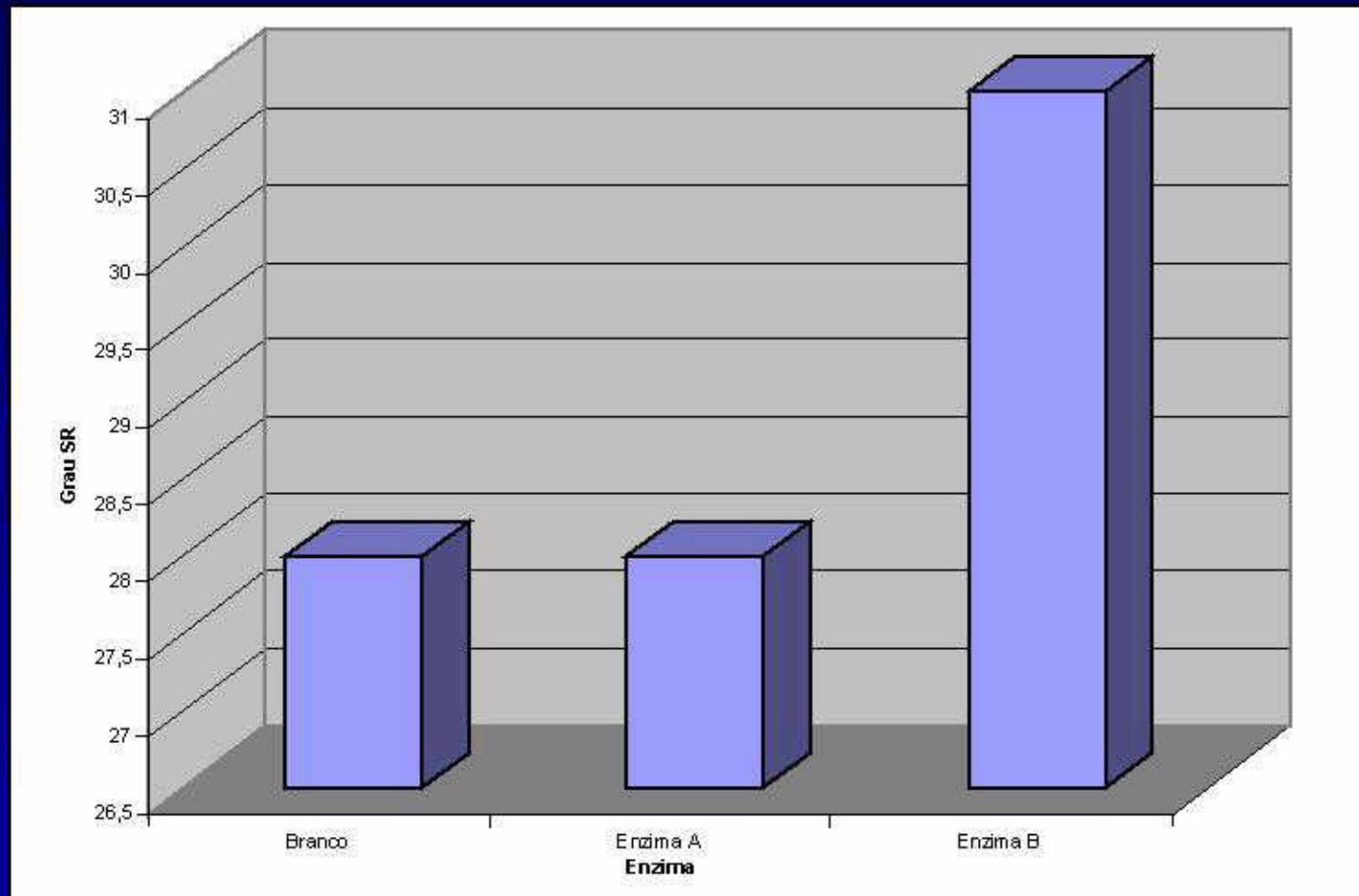
pH e temperatura

- A efetividade do produto reduz:
 - em $\text{pH} < 4$ e $\text{pH} > 9$;
 - em temperatura $> 71^\circ\text{C}$.

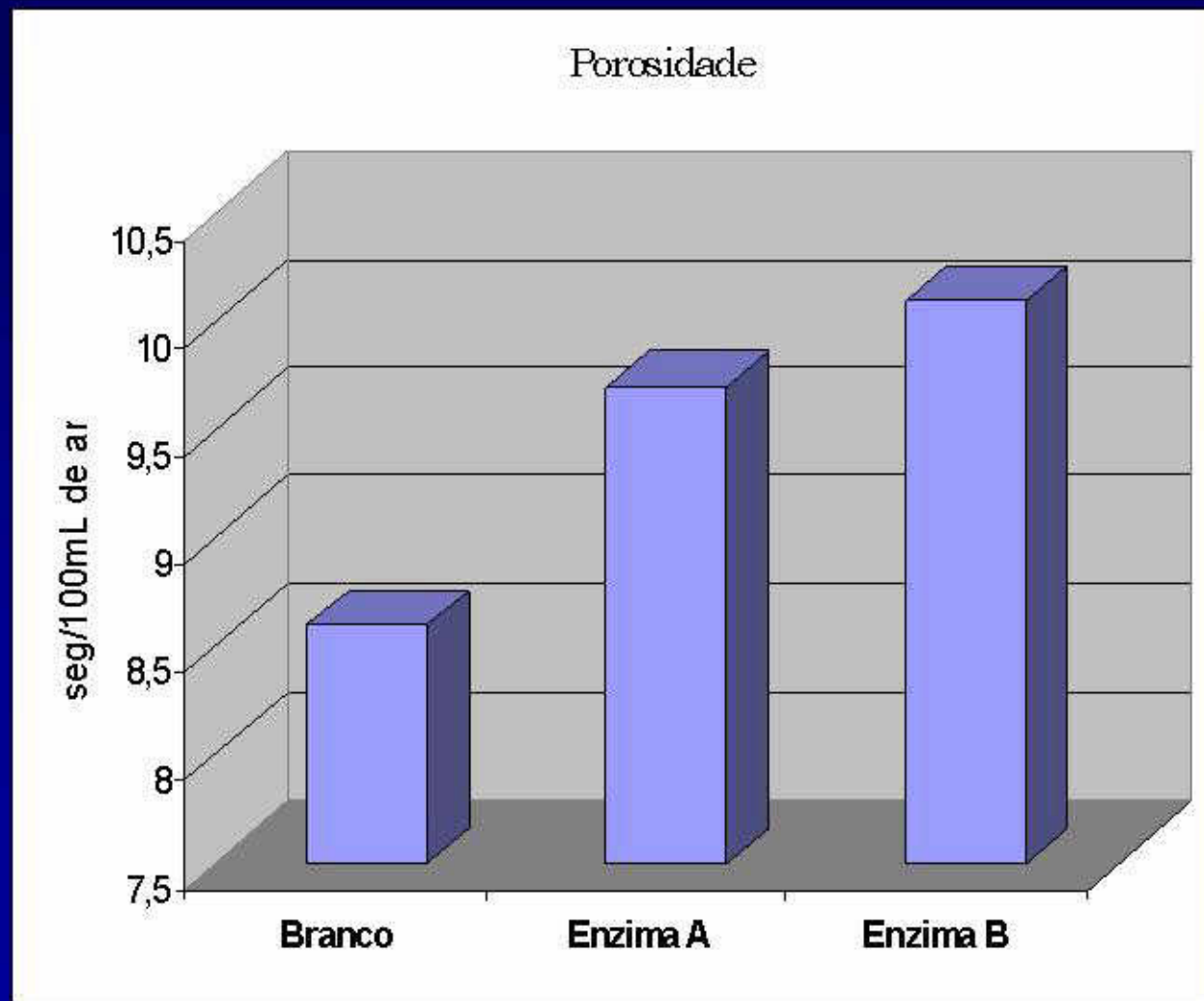
Avaliações em laboratório

- Condições do teste:
 - Concentração: 400g/ton
 - pH= 5,0
 - Tempo de contato: 4h.
 - Temperatura: 45-50°C.

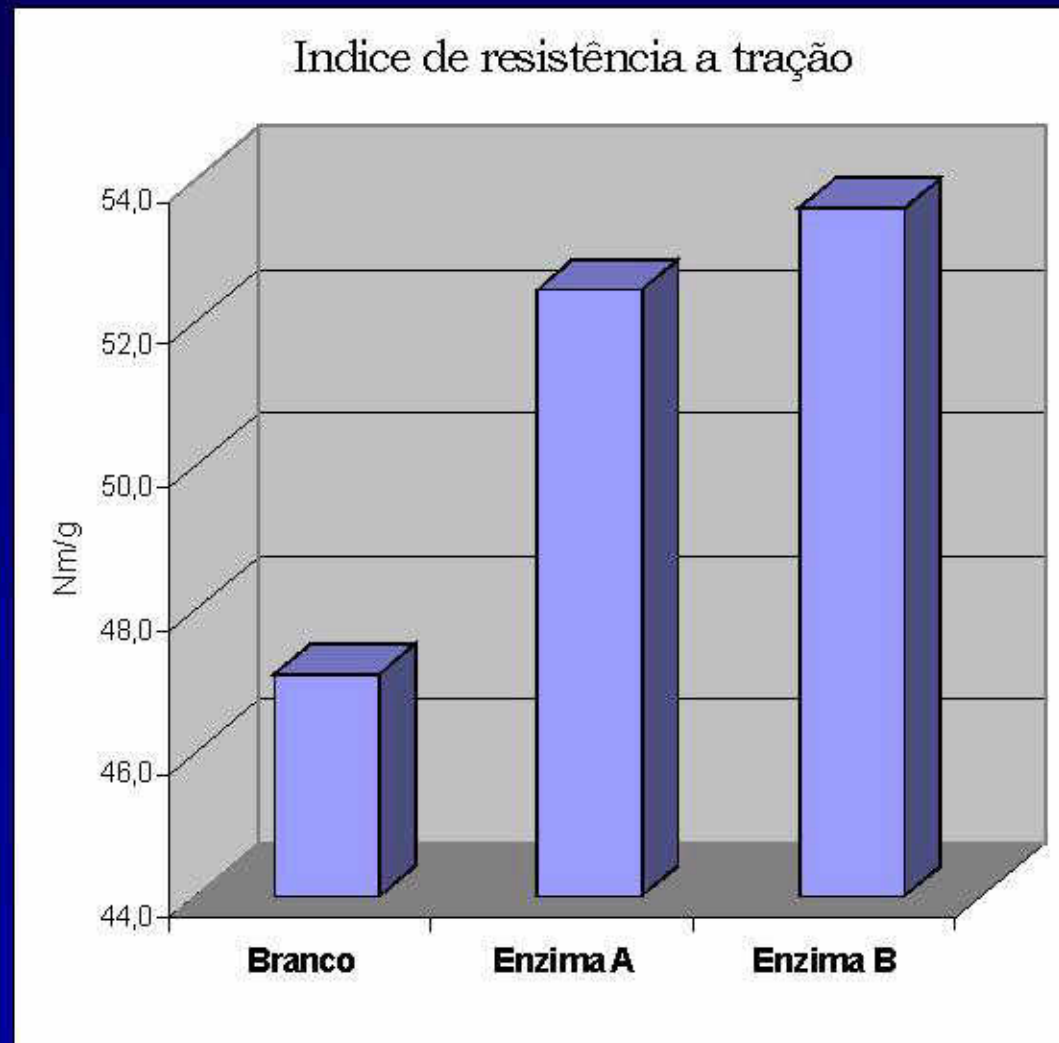
Grau de refino



Porosidade



Índice de resistência à tração



Celulases & Hemicelulases

Aplicação industrial - reciclagem

- Objetivo:
 - Melhorar a eficiência do processo de refinação:
 - eliminar o uso de soda;
 - estabilizar o pH do sistema;
 - reduzir o acúmulo de stickies na secaria.

Celulases & Hemicelulases

Aplicação industrial - reciclagem

- Proposta:
 - Facilitar o processo de refinação, eliminando a adição de soda;
 - Reduzir a concentração de sulfato de alumínio;
 - Reduzir o consumo de energia elétrica;
 - Reduzir o consumo de vapor;
 - Aumentar a resistência do papel.

Celulases & Hemicelulases

Aplicação industrial - reciclagem - OCC

- Condições da avaliação:
 - Ponto de aplicação: Tanque
 - Dose:
 - Avaliação 1: 50 - 400g/ton
 - Avaliação 2: 100g/ton
 - Temperatura: 45° - 55°C
 - Tempo de contato: 45 - 60 minutos

Celulases & Hemicelulases

Aplicação industrial - reciclagem

- Resultados

Variável	Unidade	NaOH	Enzima A	Variação
Produção	Kg	252,01	251,87	-0,14
Gás	m ³ /ton	153,71	144,59	-9,12
EE	Kwh/ton	349,37	342,69	-6,68
Al ₂ (SO ₄) ₃	Kg/ton	31,51	25,83	-5,68
NaOH	Kg/ton	6,00	0,00	-6,00
Enzima A	Kg/ton	0,00	0,10	0,10

Redução de custo (R\$/ton): 4,25

Celulases & Hemicelulases

Aplicação industrial - reciclagem

- Conclusões:
 - Estabilização do processo;
 - Redução de stickies e quebras na secaria;
 - Manutenção das características físicas do papel;
 - Aplicação economicamente viável.

Contrôle

de

pitch

Controle de resinas

- Composição principal do pitch:
 - ácidos graxos;
 - ésteres de ácidos graxos;
 - esteróis;
 - ceras.

Controle de resinas

- Enzimas:
 - lipases / resinases.

Mecanismo de ação

Decompõe triglicerídeos complexos em compostos mais simples que são mais facilmente fixáveis e/ou eliminados das fibras.

Mecanismo de ação

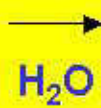
- Hidrólise:
 - Reação de um éster com água produzindo ácido e álcool.



Mecanismo de ação

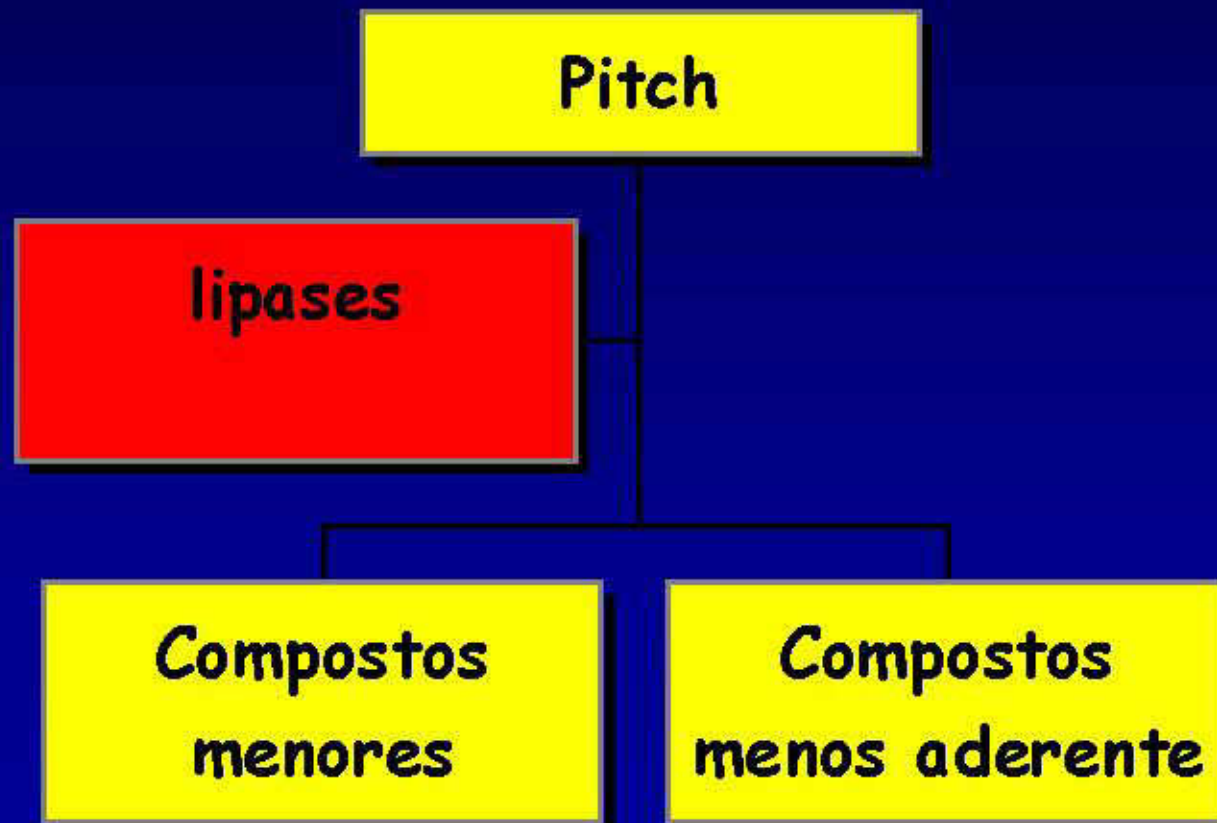


+

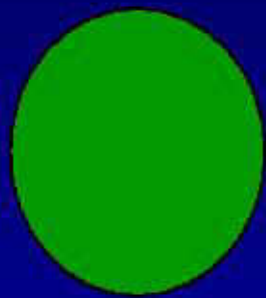


Mono e diglicerídeos
Ácidos graxos livres
Glicerol

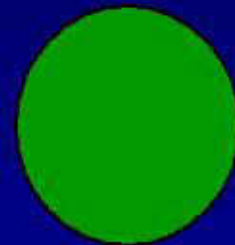
Mecanismo de ação



Ação da lipase sobre *pitch*



Partícula
de
pitch

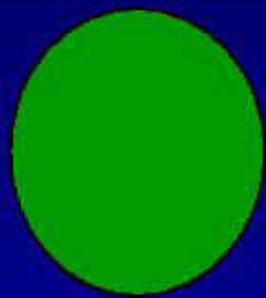


Ação da lipase sobre *pitch*



Partícula
de
pitch

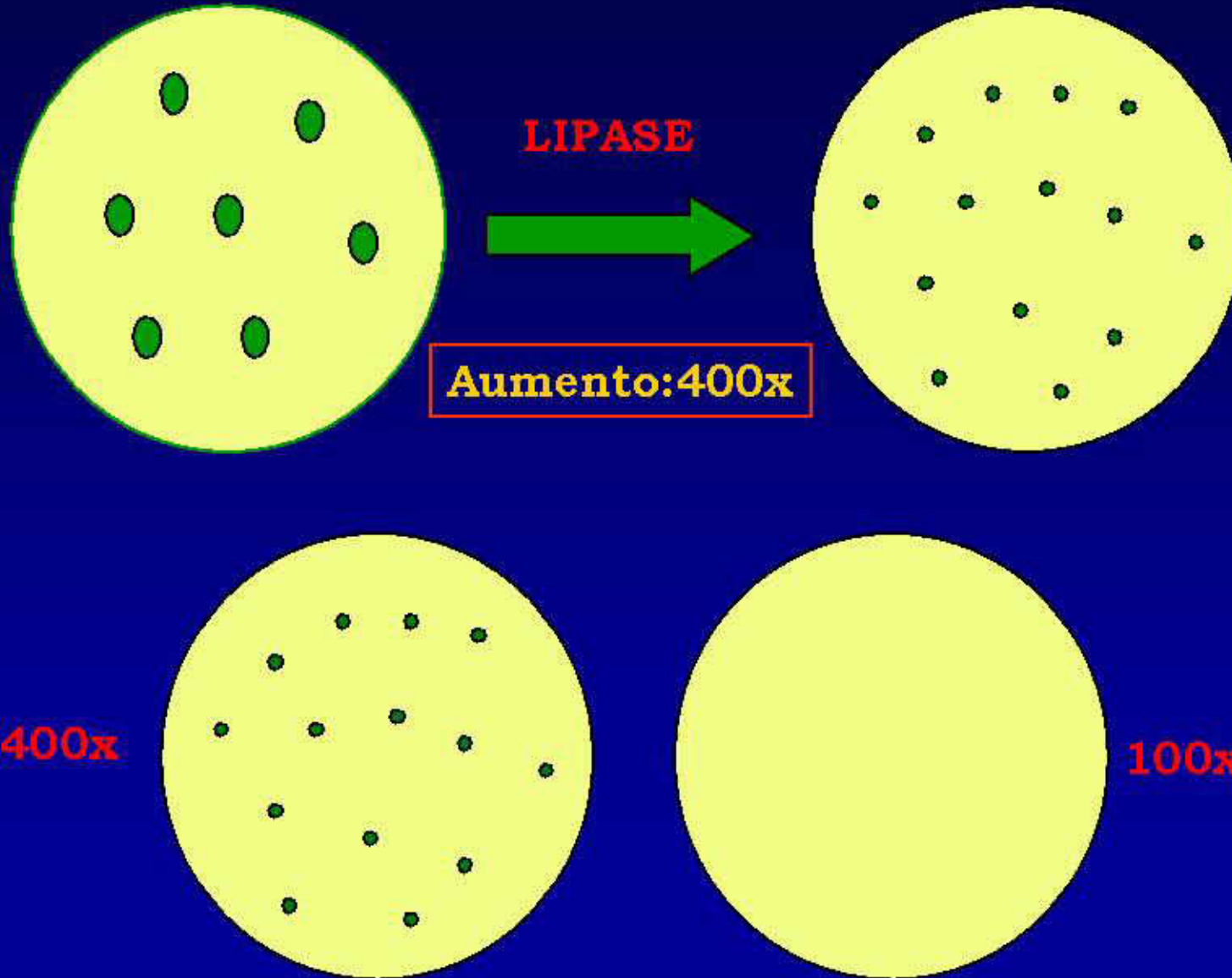
Ação da lipase sobre *pitch*



Partícula
de
pitch



Resultado da ação



Benefícios

- Atividade seletiva para os componentes do pitch;
- Efetivo em baixas concentrações;
- Efetivo em altas temperaturas;
- Elimina problemas ambientais relacionados ao uso de determinados solventes, ácidos e álcalis.

Benefícios

- Efetivo em diferentes tipos de polpa:
 - fibra longa, TMP, etc.
- Redução na frequência de limpeza da máquina:
- Redução no consumo de químicos no branqueamento.

Dose

- Faixa: 0,05 - 0,50Kg/ton;
- Temperatura: 50° - 70°C
 - (40° - 80°C) => 75% de atividade;
- pH: 4 - 8
 - (3,5 - 8,5) => 75% de atividade;
- Tempo de contato: 1 hora.

Aplicação

Tempo de reação de 1 hora é adequado para o controle de pitch + 0,1% de Produto aplicado à 60°C*.

*=temperatura ótima

Aplicação

O tempo de reação é menor com o aumento da temperatura.

Compatibilidade

Compatível com:

- aditivos para resistência à seco e úmido
- corantes
- *coatings.*

Controle

de

Stickies

Stickies

- Constituídos de material orgânico:
 - aderente
 - hidrofóbico
 - ampla faixa de ponto de fusão

Tipos de stickies

- Adesivos
- Hot melts
- Coating
- Ink binders
- Cola
- Resinas de resistência à umido

Isolados ou combinados

Stickies

- Depositam:
 - na superfície das máquinas
 - telas
 - feltros
 - rolos
- Depósitos causam:
 - quebras
 - defeitos nas folhas
 - furos
 - sujeiras elevadas

Controle de stickies

- Mecânico
- Térmico
- Químico

Controle químico

- Dispersantes
- Solventes
- Polímeros
- Boilouts
- Combinação

Controle enzimático

- Enzima: Esterase
- Ligação éster presente em vários stickies:
 - PVAc
 - Vinilacrilatos
 - Ink binders

Controle enzimático

- pH: 6,5 - 10,0
- Temperatura: 25° - 60°C
- Tempo de contato ótimo: ≥ 45 minutos
- Faixa de dosagem: 0,1-1,00Kg/ton

Controle enzimático

- Quebra de PVAc por enzima

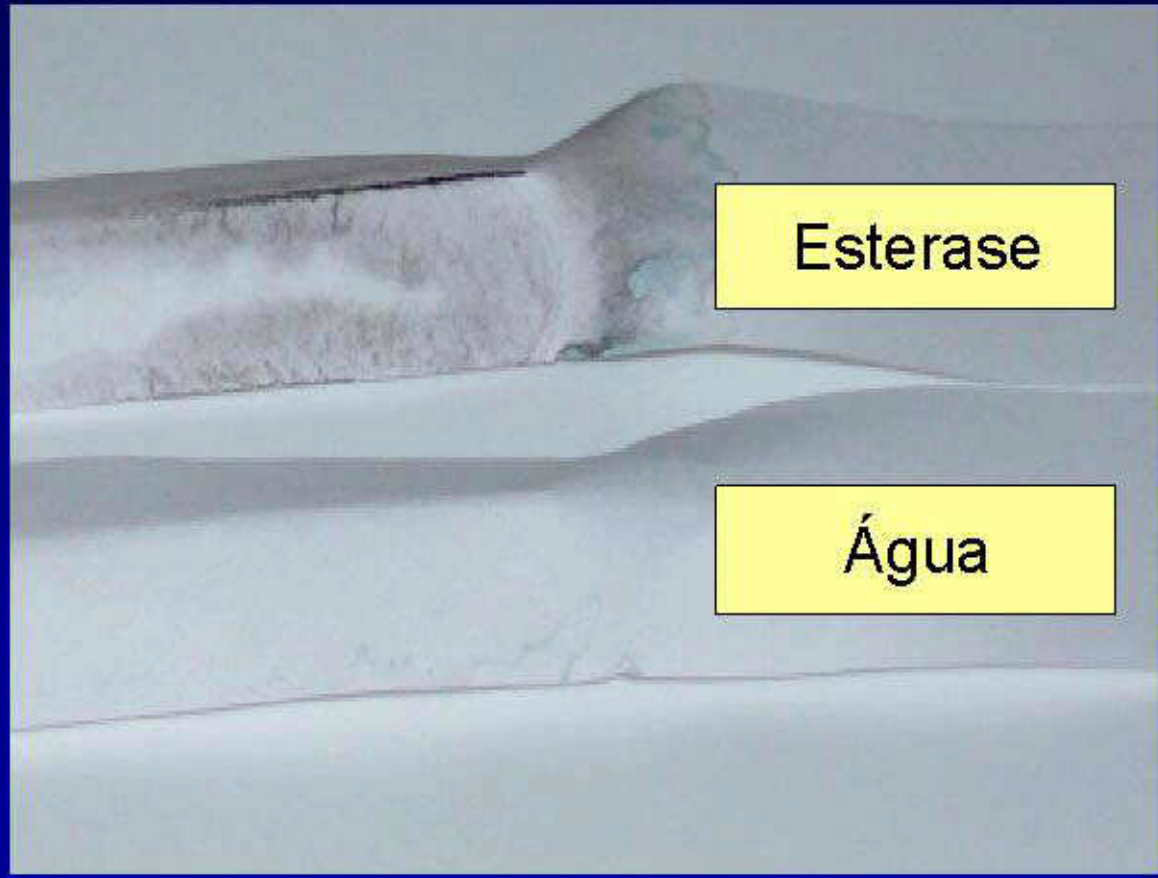
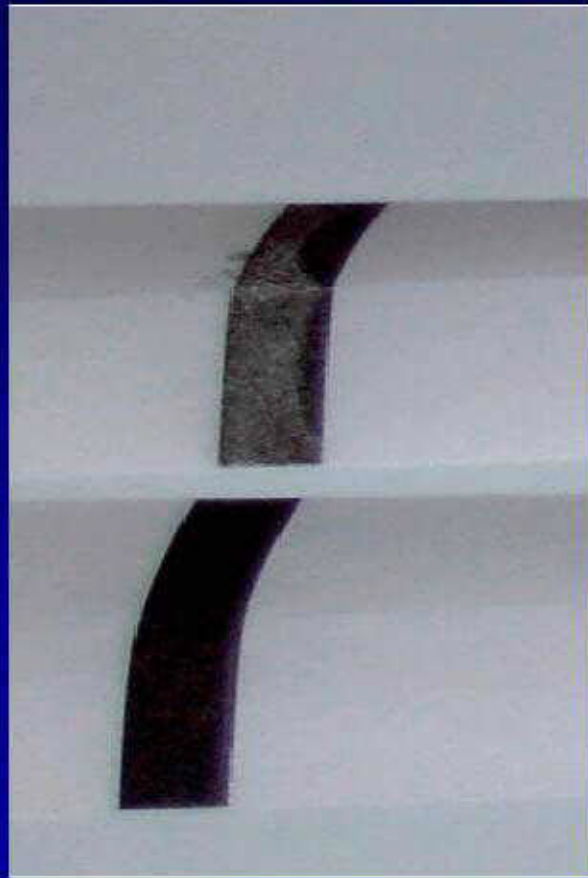


Enzima **Sem tratamento**



Enzima **Sem tratamento**

Esterase - Papel imprimir

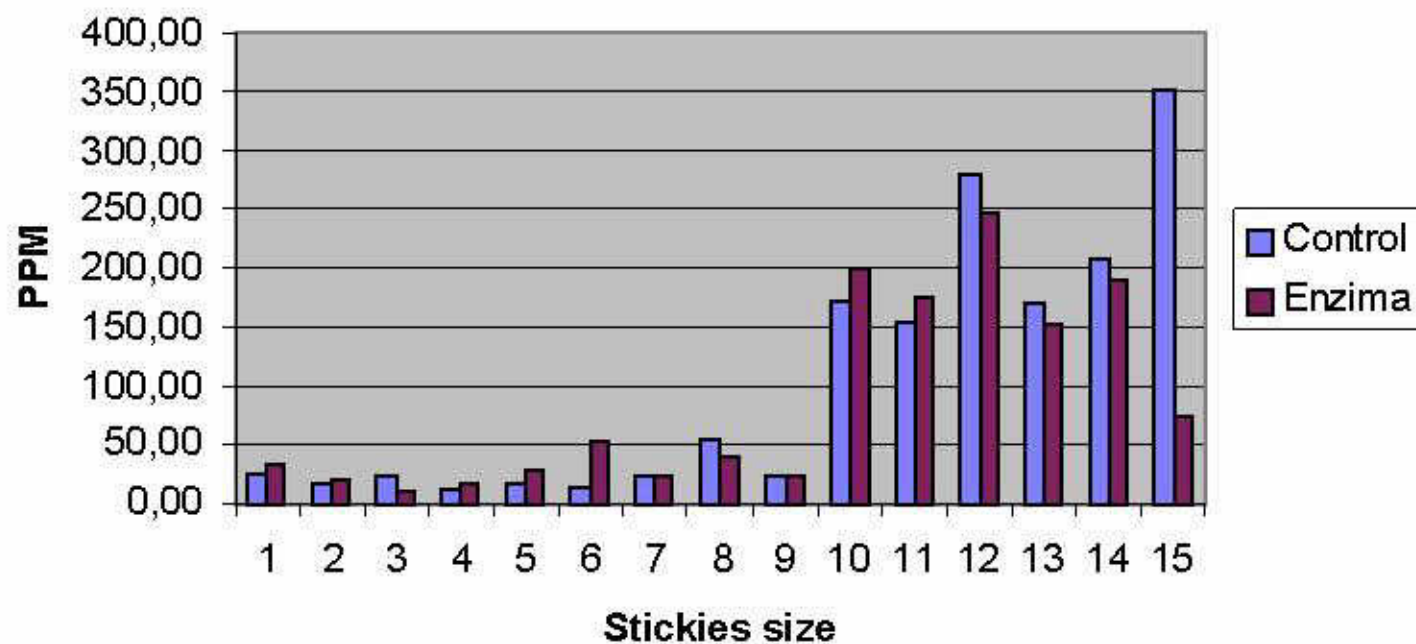


Esterase

Água

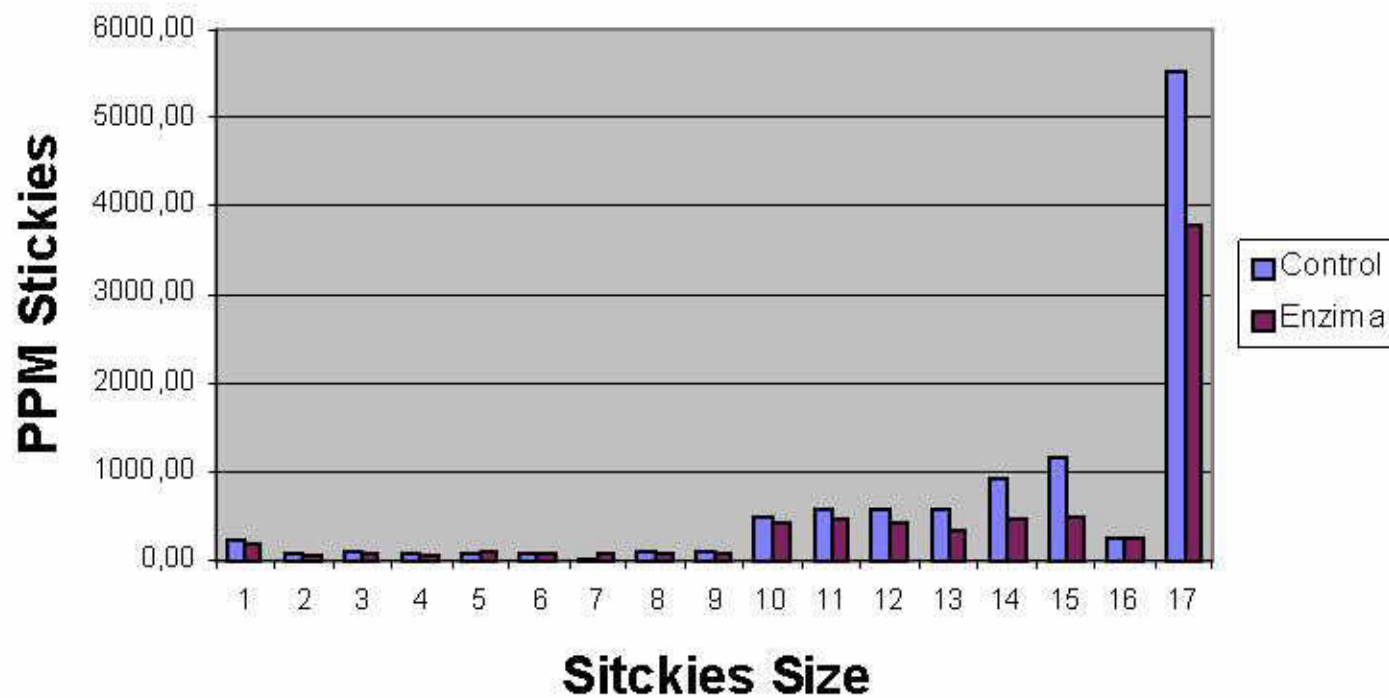
Avaliação I

Controle de Stickies com Enzima Papel Tissue



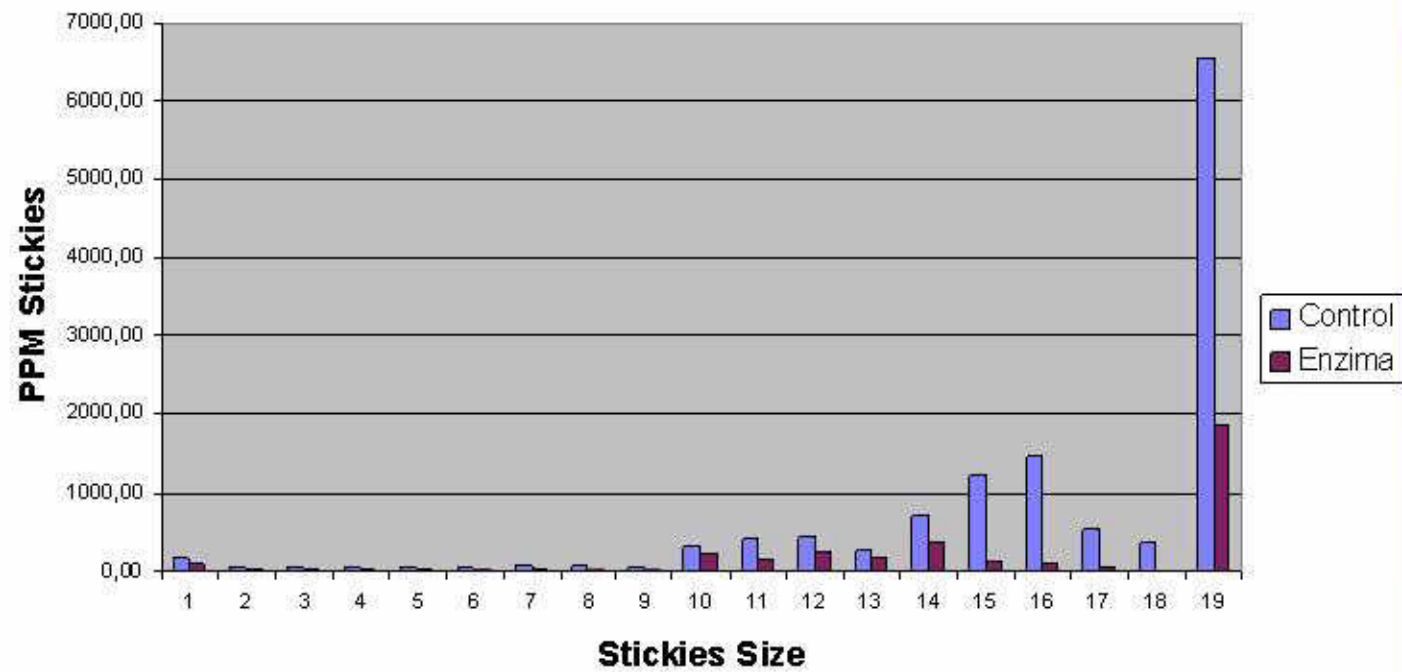
Avaliação II

Controle de Stickies com Enzima OCC



Avaliação III

Controle de Stickies com Enzima OCC



Esterases - Resultados

- Redução dos stickies mensuráveis
- Aumento na produção
- Redução no uso de solventes
- Aumento de alvura

Tratamento de máquinas

de papel com enzimas

Enzimas para tratamento contínuo e boilout

- Principais enzimas:
 - proteases
 - amilases

Controle de depósitos

- Depósito microbiológico:
 - material proteico;
 - polissacarídeos.
- Tratamento contínuo (protease).
- Boilout:
 - circuito de amido (amilase);
 - circuito de baixa consistência (protease).

Tratamento contínuo

- Forma de atuação:
 - não atua diretamente sobre os microrganismos.
 - atua impedindo a formação do biofilme
 - podem ter aplicação conjugada com biodispersante

Boilout

Máquinas de papel

Boilout alcalino

- Boilout alcalino geralmente é realizado em pH 12,0 - 12,5;
- Pode alterar a qualidade do papel.

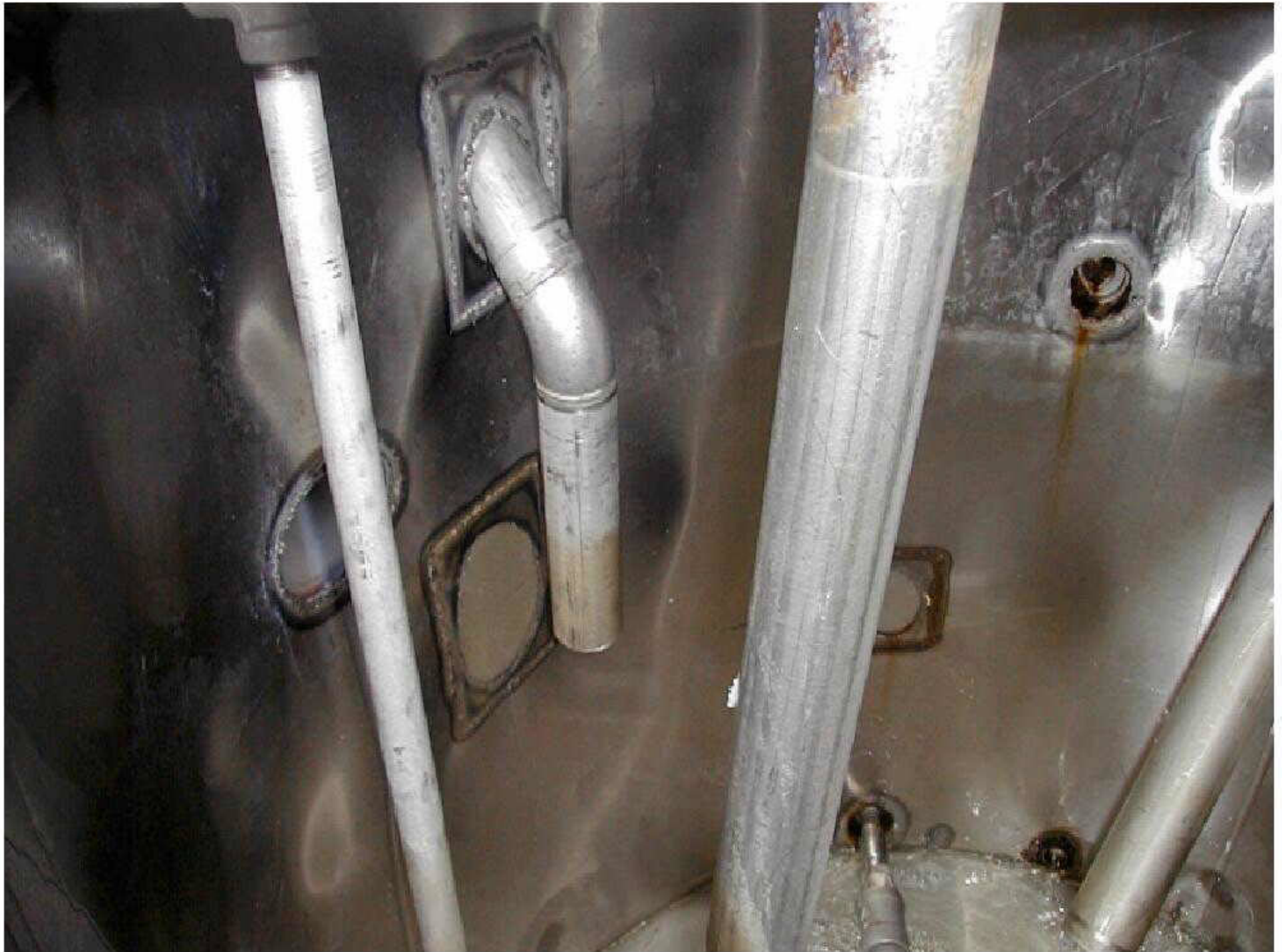
Boilout enzimático

- Produto seguro;
- Permite a realização de manutenção nas áreas próximas à máquina;
- Não utiliza álcalis ou ácidos;
- Não necessita de correção de pH para lançar na ETE.

Boilout

Tanque de amido





Principais Referências bibliográficas

- **BAJPAI, P..** *Application of enzymes in the pulp and paper industry.* Biotechnol.Prog., 15: 147- 57, 1999.
- **BOCCHINI, D.A., TAVARES, V.B., GOMES,E., Da SILVA, R..** *Application of thermostable xylanase from Bacillus sp1 to the bleaching of Eucaliptus kraft pulp.* IBILCE/UNESP, 2003.
- **JEFFRIES, T. W..** *Enzymatic treatments of pulps: opportunities for the enzyme industry in pulp and paper manufacture.* USDA,FS, Forest products laboratory, 2001.
- **JONES, D. R., FITZHENRY, J. W..** *Esterase-type enzymes offer recycled mills an alternative approach to stickies control.* Pulp&Paper Magazine, 2003.

- Seminário:
 - Papéis recicláveis - da apara à desagregação
- Realização:
 - ABTCP
- Local: Auditório do SENAI - Belo Horizonte-MG
- Data: 20 e 21 de Março de 2003.

