

# Enzimas aplicadas

a

# Celulose & Papel

Luiz Wanderley B. Pace

Coordenador de P&D

Buckman Laboratórios Ltda

# Enzimas

## Introdução

- Passado



- O uso de enzimas na produção de celulose e papel não era considerado técnica e economicamente viável.
- Exceto: Modificação de amido

- Presente



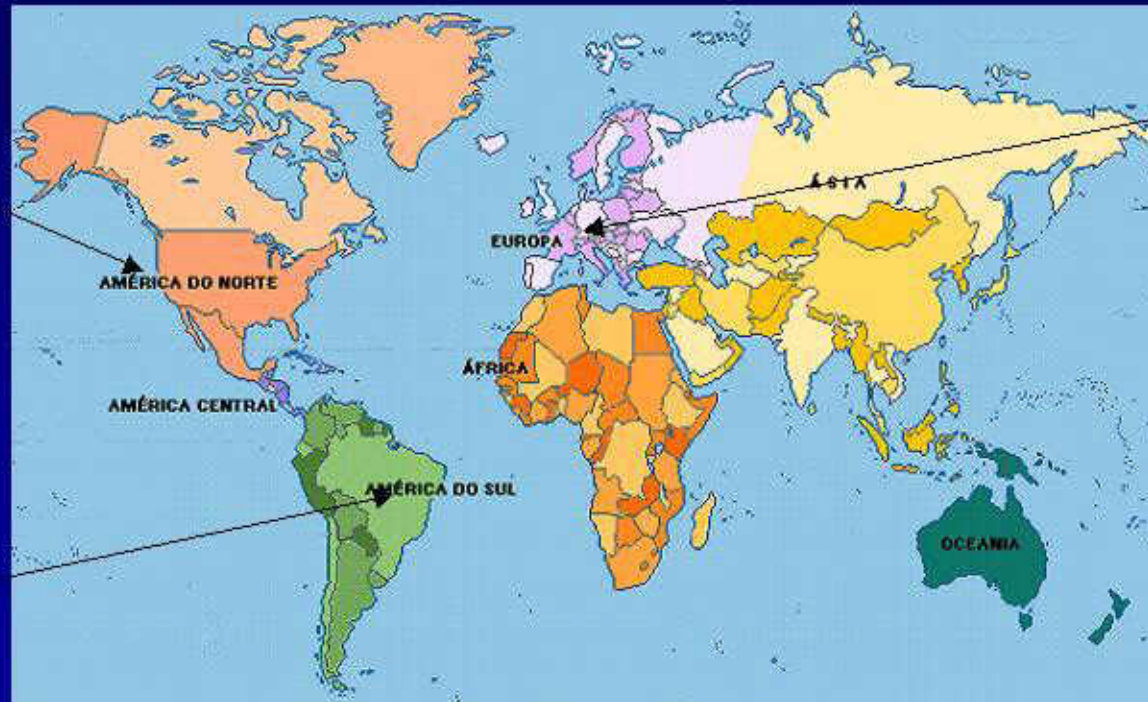
- Institutos de pesquisa e indústrias desenvolveram enzimas que oferecem benefícios significativos.
- Conhecimento técnico de fabricação de papel e uso de enzimas
- Processo x Produto

# Enzimas para Celulose e Papel Desenvolvimento de Aplicações

**Boilout**

**Controle de  
stickies  
e  
pitch**

**Auxiliar  
de refino**



**Tratamento  
Contínuo**

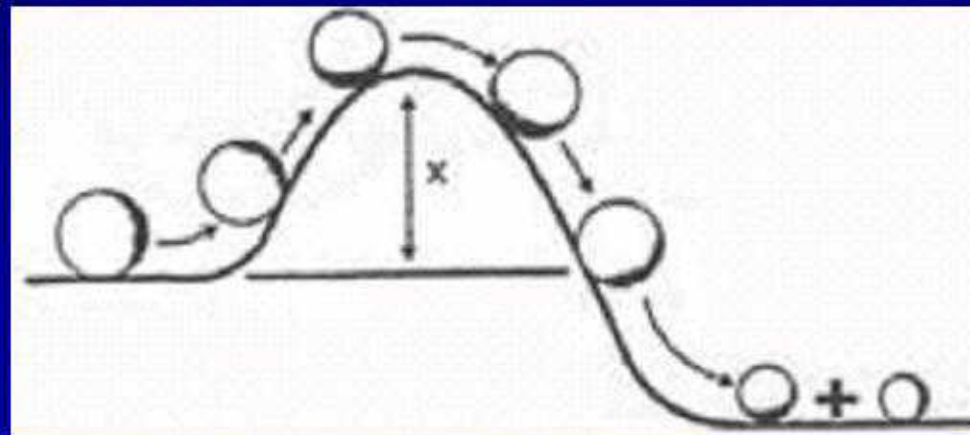
**Controle de  
Stickies**

**Pré  
branqueamento**

# 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

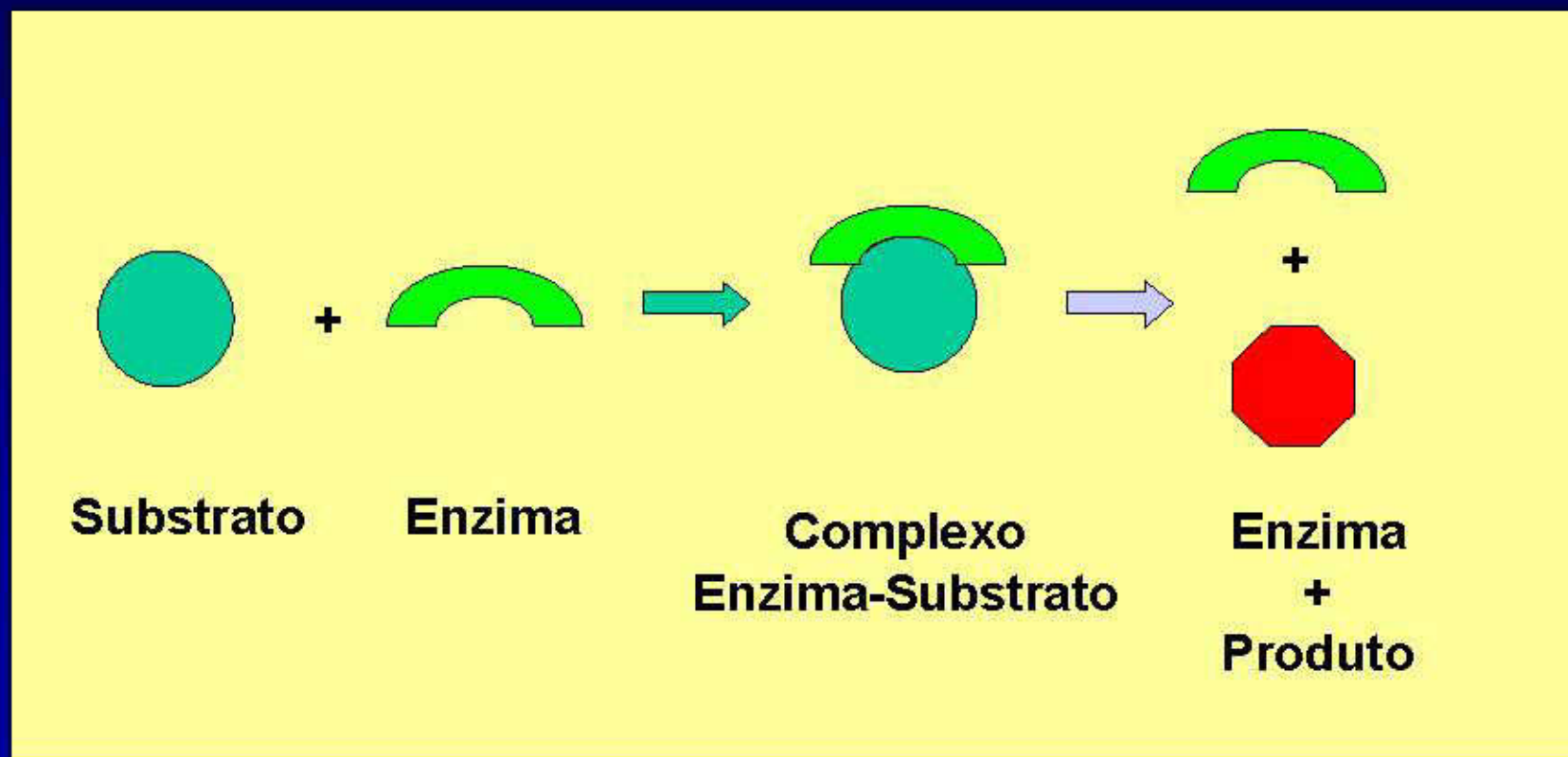
- Todas enzimas são proteínas
- As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos que formam uma estrutura terciária, sendo de natureza globular.



## 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**



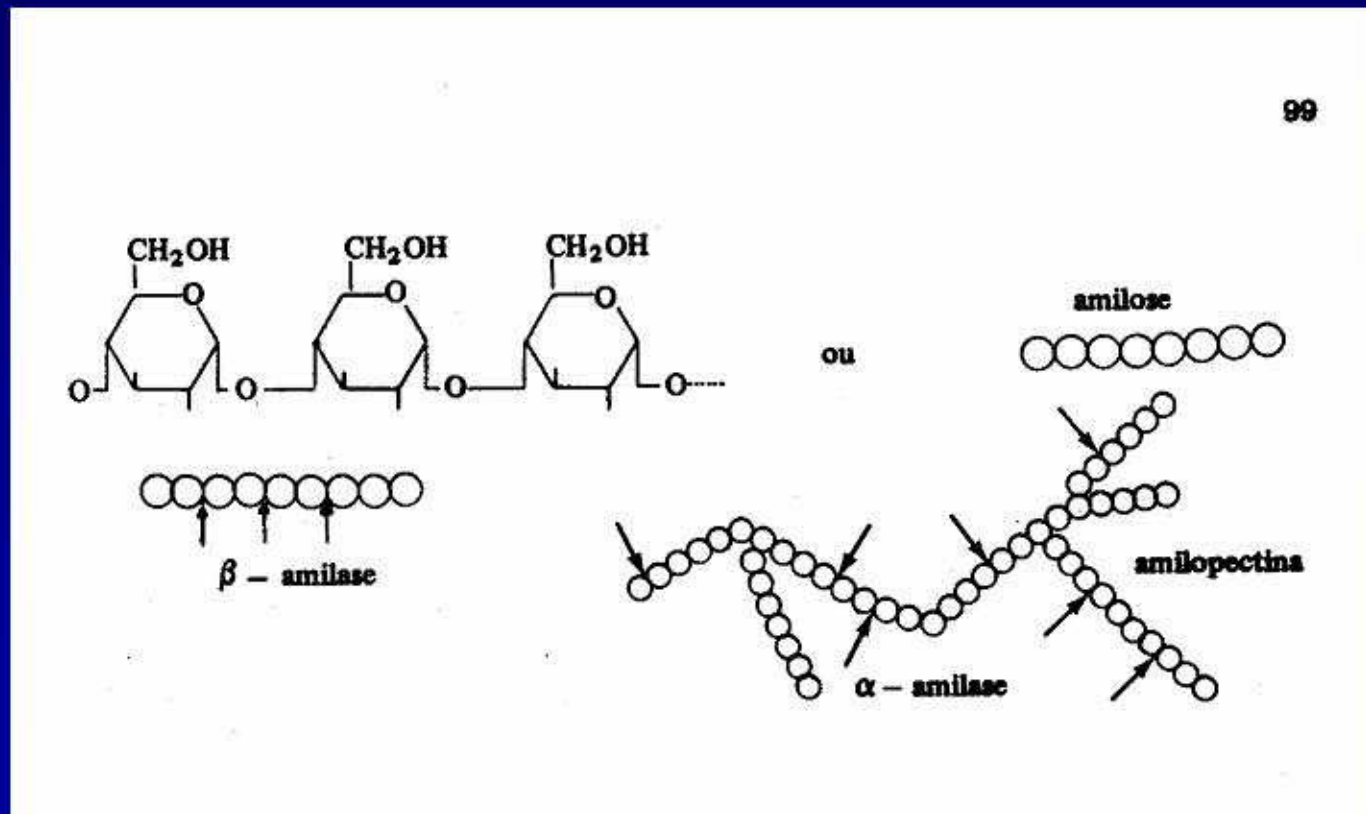
**protease**



**amilase**

# Amilases

- Ação de  $\alpha$  e  $\beta$  amilases em moléculas de amilose e amilopectina.



# Especificidade (proteína)



**Sem enzima**



**amilase**



**protease**

# Especificidade (triglicerídeos)

**Triglicerídeos**

**Lipase pancreática**



**1,3 específica**

**Diglicerídeos +  
monoglicerídeos +  
ácidos graxos**



## Reação Enzimática

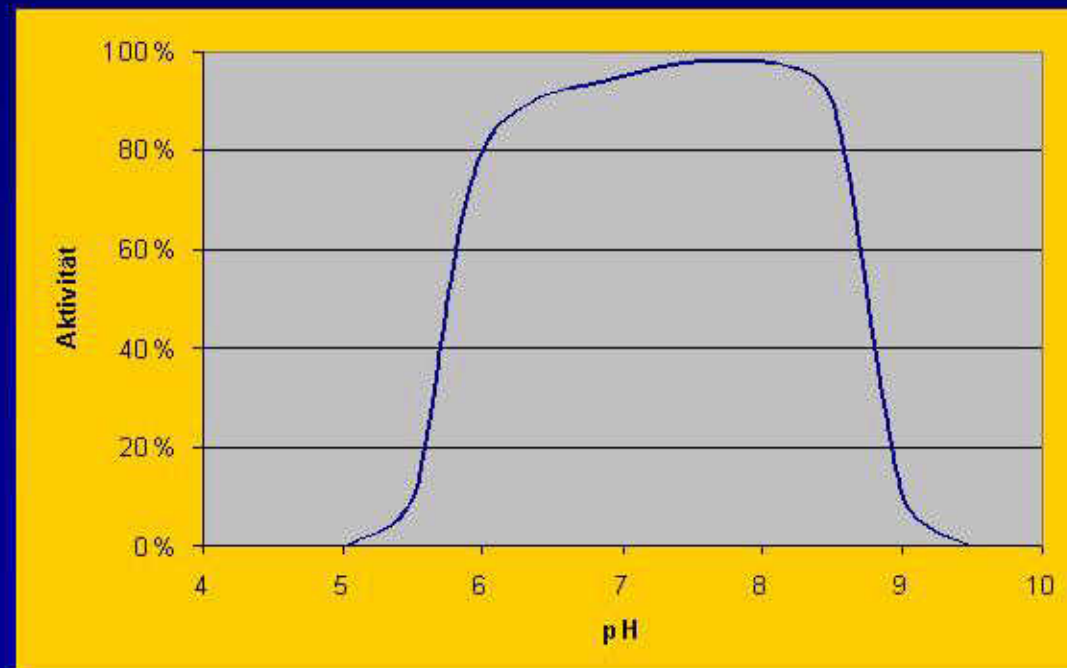
- A velocidade da reação enzimática é influenciada principalmente por:
  - pH;
  - temperatura;
  - concentração de enzima;
  - concentração de substrato;
  - atividade de água.

## Efeito do pH

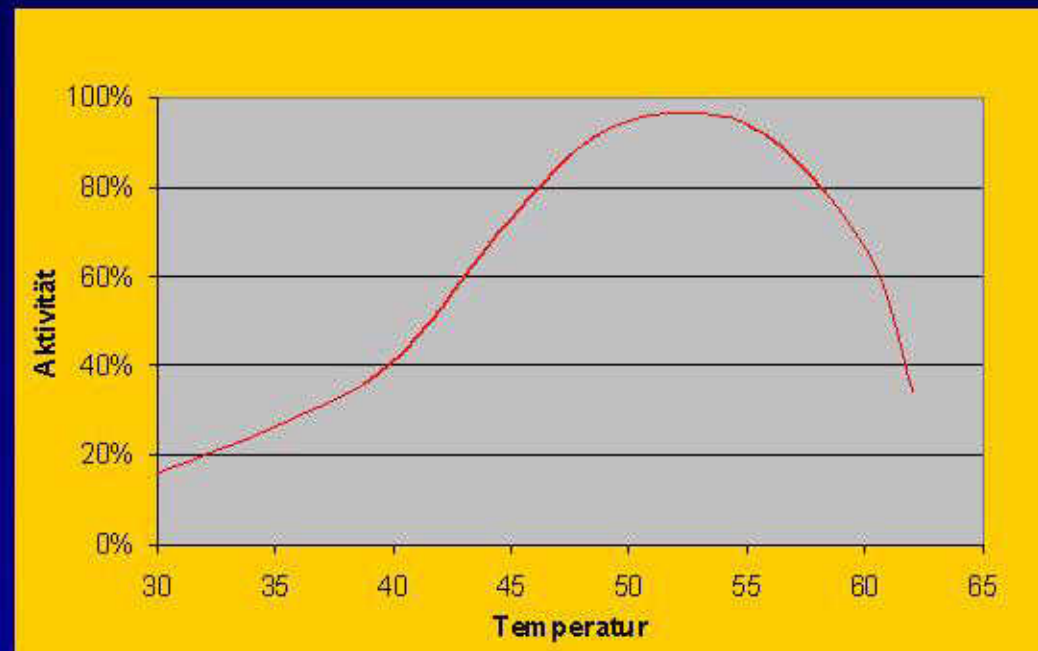
- pH ótimo (para a maioria das enzimas):
  - 4,5 - 8,0
- Caso a enzima atue em mais de um substrato, os valores de pH ótimo variam.
- Valores extremos de pH, em geral, desnaturam as proteínas, inativando-as.

## Efeito do pH

- Efeito do pH na velocidade de uma reação enzimática.



## 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.

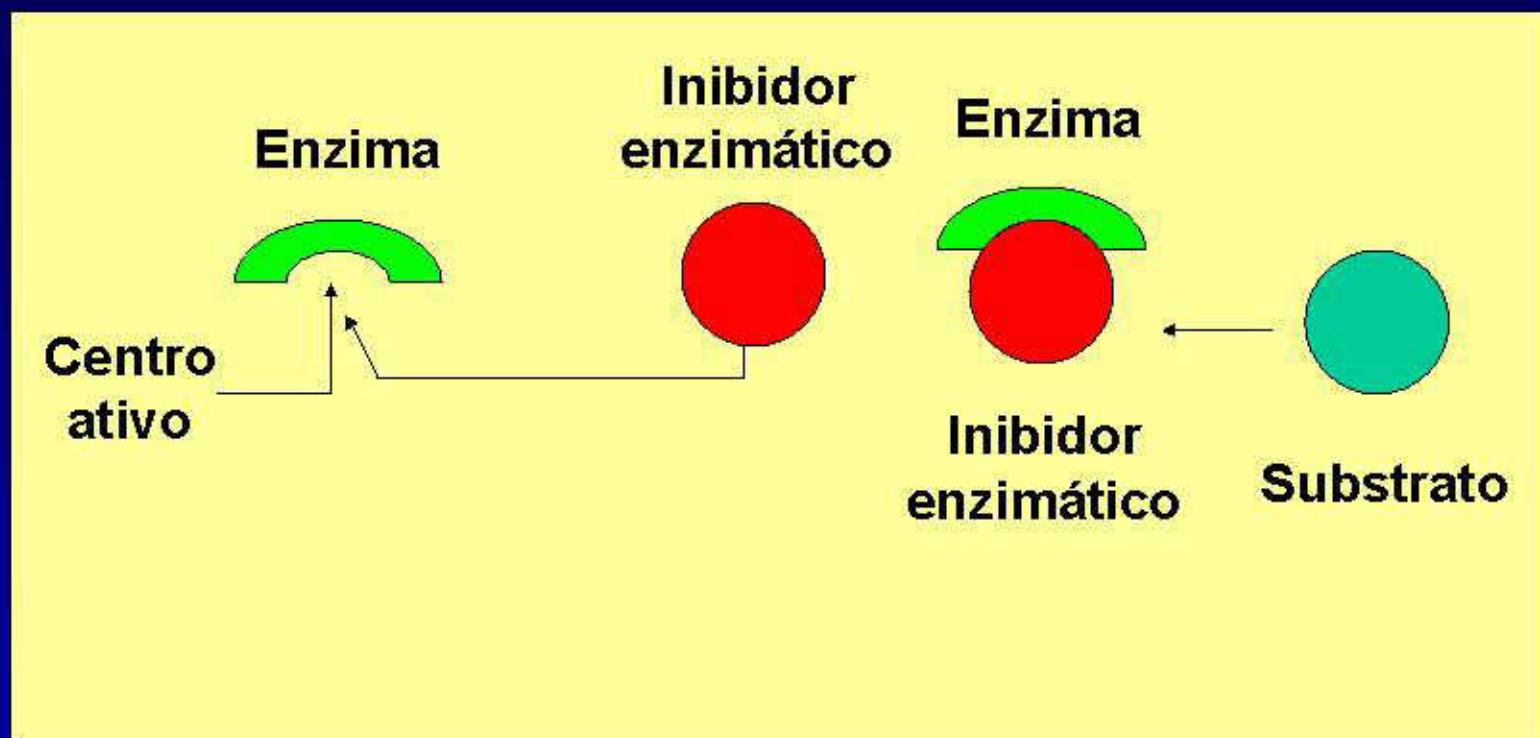
## Inativação ou inibição enzimática

- 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

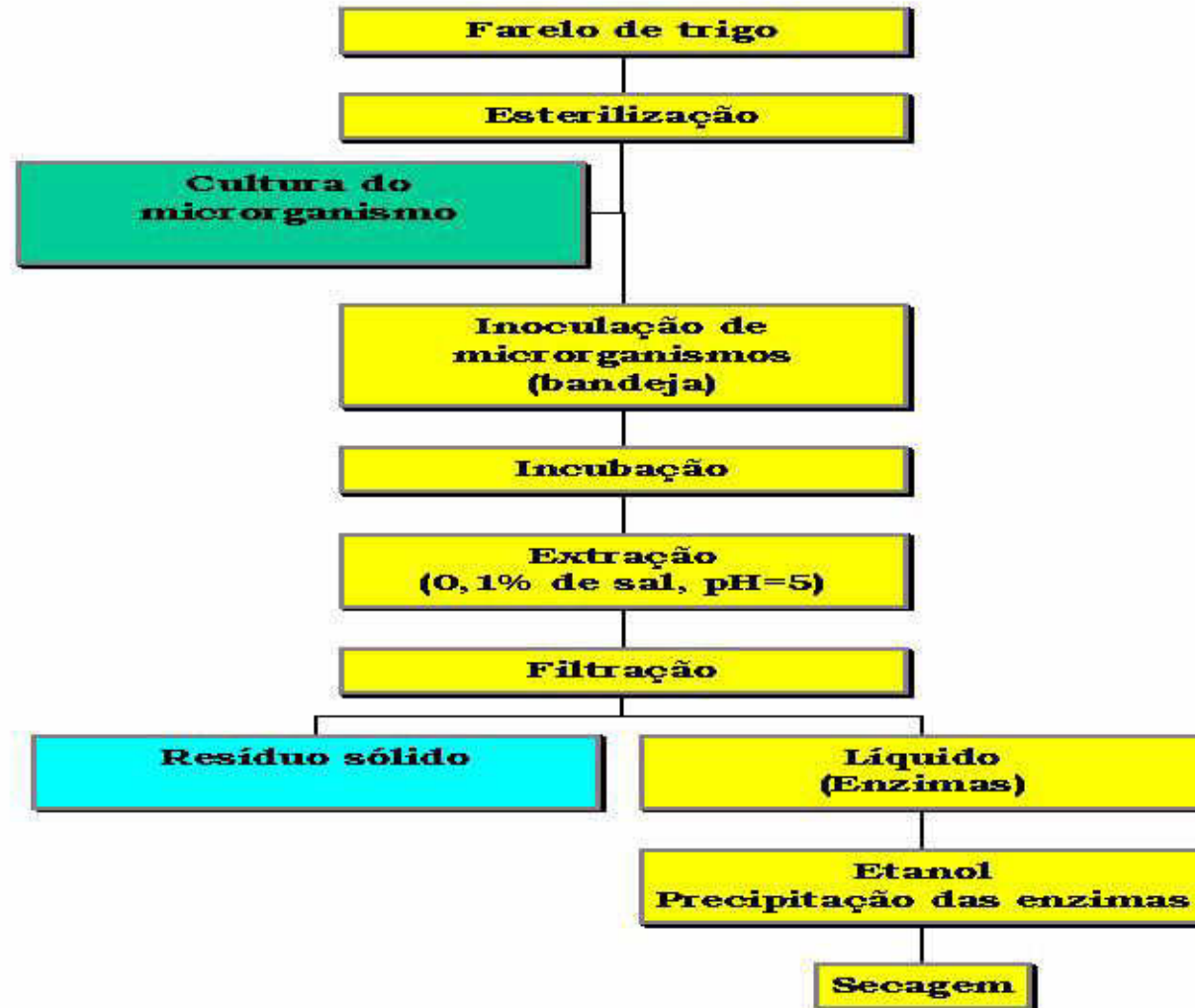




## Produção de enzimas

- 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.

### Processo de fermentação semi-sólido



## 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.

# Branqueamento

## Biobranqueamento

- A aplicação de hemicelulases ou xilanases e enzimas ligninolíticas como auxiliares de branqueamento possibilita:
  - redução no uso de  $\text{Cl}_2$ ;
  - Substituição completa de  $\text{Cl}_2$  por oxidantes como:
    - oxigênio;
    - peróxido de hidrogênio.

# Biobranqueamento

- Hemicelulases
  - endo- $\beta$ -xilanase
- Enzimas ligninolíticas
  - lignina peroxidases
  - manganês peroxidases
  - lacases

## Branqueamento x xilanases

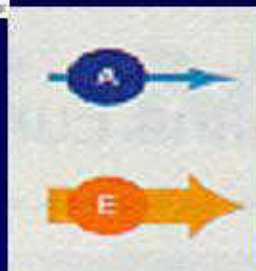
- Mecanismo:
  - Remoção de xilanas sobre as fibras durante o processo de Polpação.
  - A precipitação das xilanas faz com que a lignina residual fique inacessível aos agentes de branqueamento.



## Branqueamento x efluente

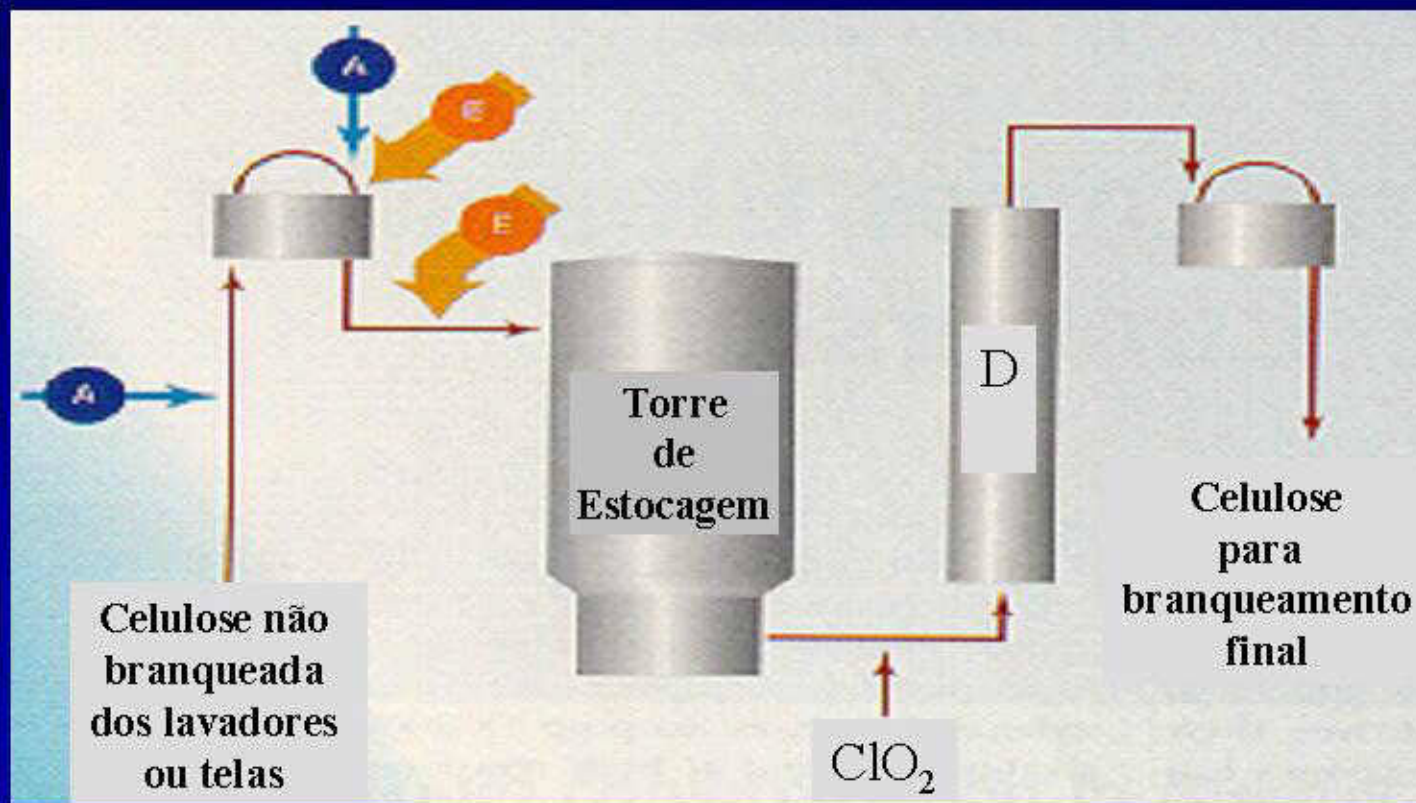
- Como o uso de **xilanases** antes do branqueamento ocorre:
  - Redução da carga de compostos organoclorados.

# Onde adicionar a xilanase



Opções para ajuste de pH

Opções para adição da enzima



## **Pré-branqueamento com xilanase**

### **Aplicação industrial**

- Tipo de fibra: Eucalipto
- Produção: 130.000 ton/ano
- Consistência: 8-10%
- Dose: 60-70g/ton
- pH: 8
- Tempo de contato: 1,5 - 2horas

## **Pré-branqueamento com xilanase**

### **Principais benefícios**

- Redução de oxidantes
  - $\text{ClO}_2$ : aproximadamente 10%.
- Redução de AOX no efluente
- Aumento da resistência
- Aumento da alvura
- Não causa danos às fibras
- Pode haver redução do consumo de energia para refino

# Pré-branqueamento enzimático

## Parâmetros de monitoramento

- Kappa
- Açúcares redutores
- Redução de químicos
- Resistência no papel final

# Refino

## Enzimas e refino

- Principais enzimas:
  - celulases
  - hemicelulases
  - xilanases.

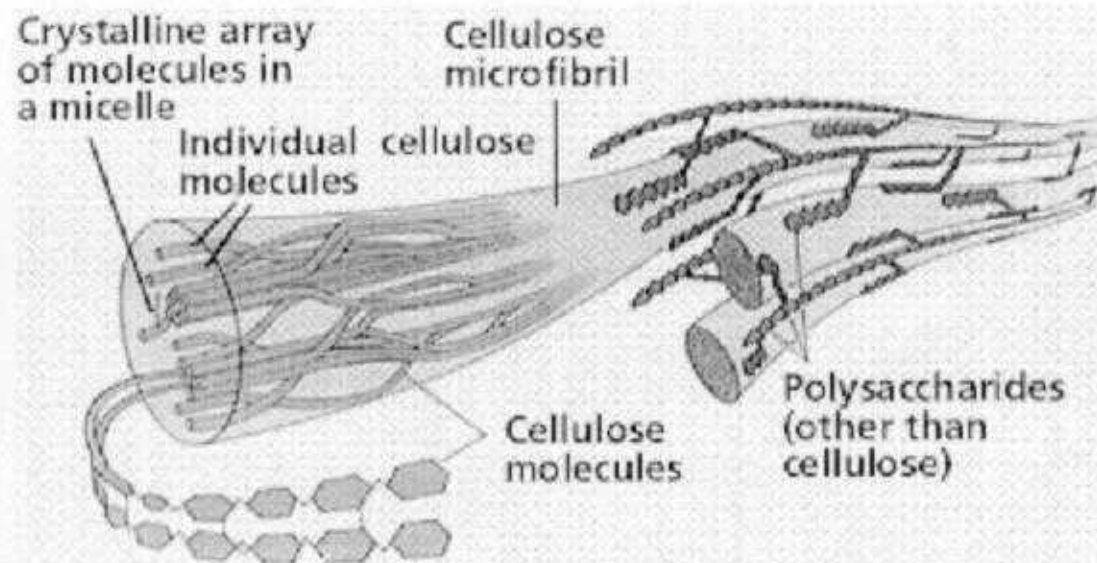
# Modelo de ação das celulases sobre a celulose





# Mecanismo de Ação

© Francisco Carrapiço, 2001 – Biologia Celular



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

## Características

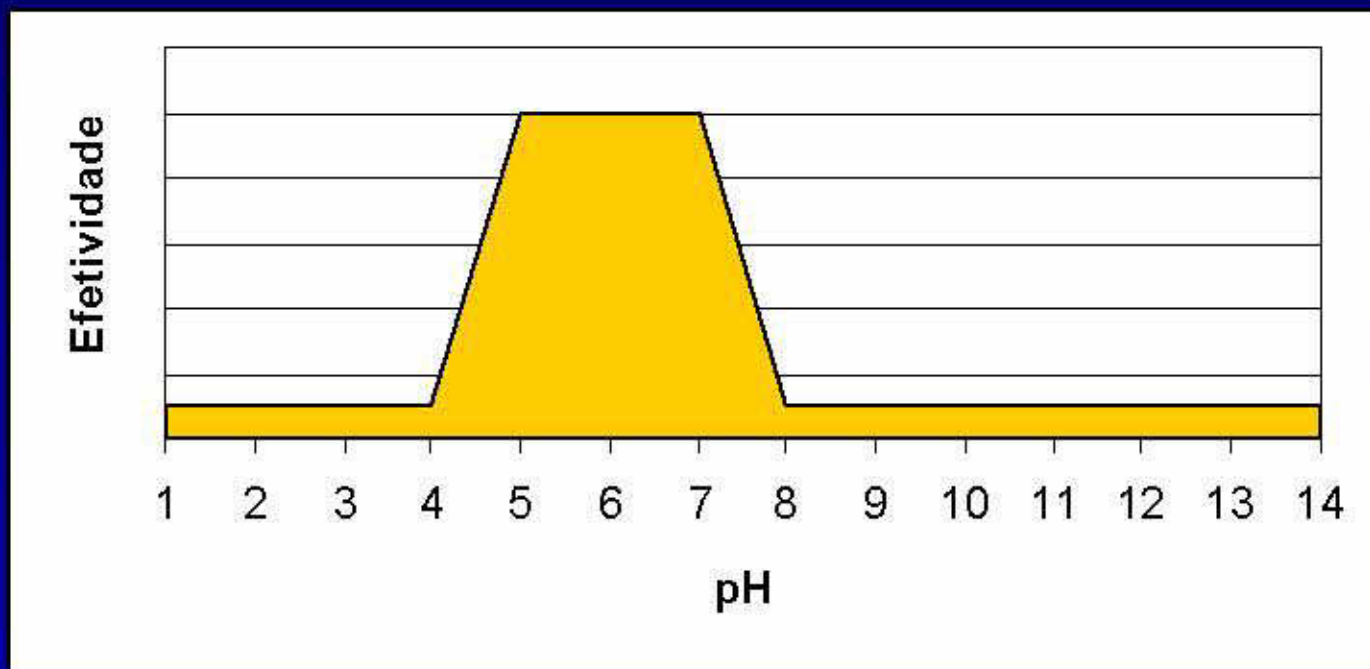
- Aumenta a resistência;
- Melhora o refinamento;
- Melhora drenagem.

## Dose

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

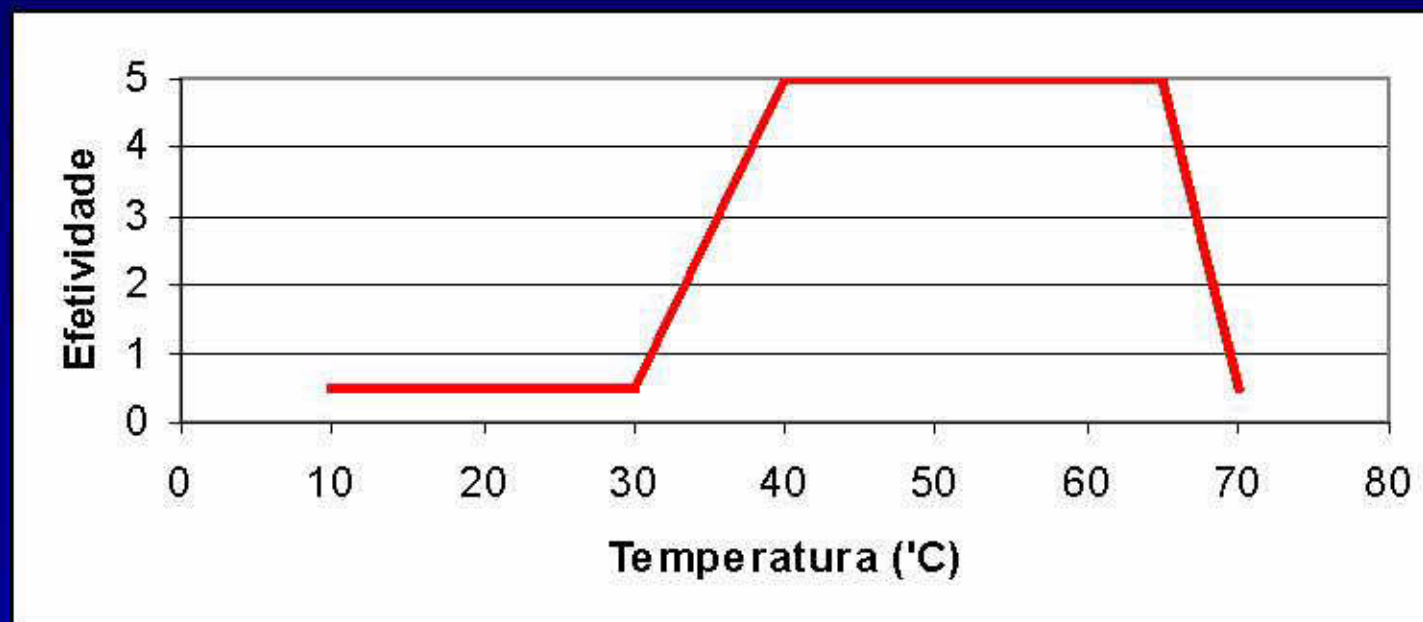
## pH de atuação

- pH= 4,5 - 6,0.



# Temperatura ótima

- 40,5° - 65,5°C.



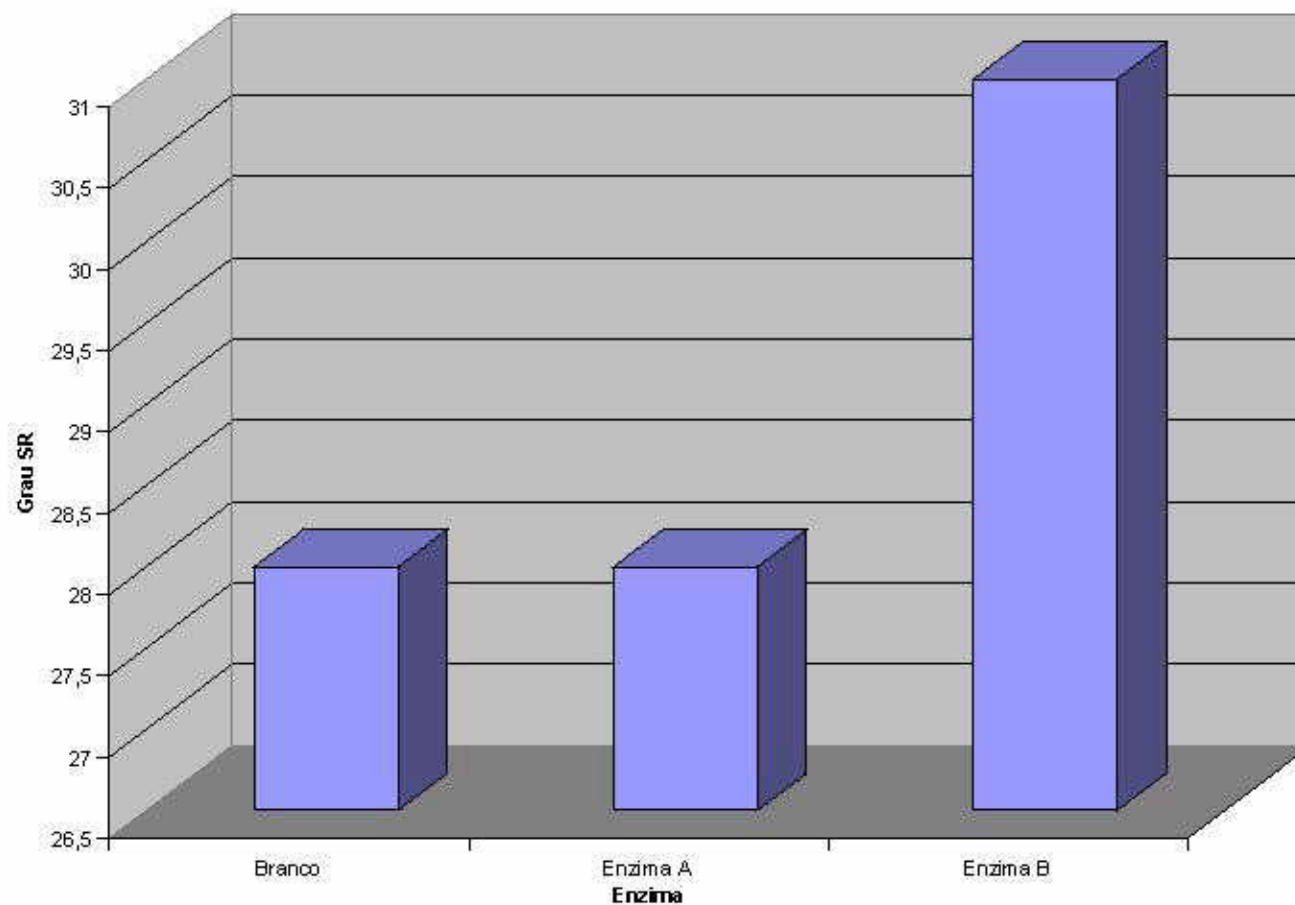
## pH e temperatura

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

## Avaliações em laboratório

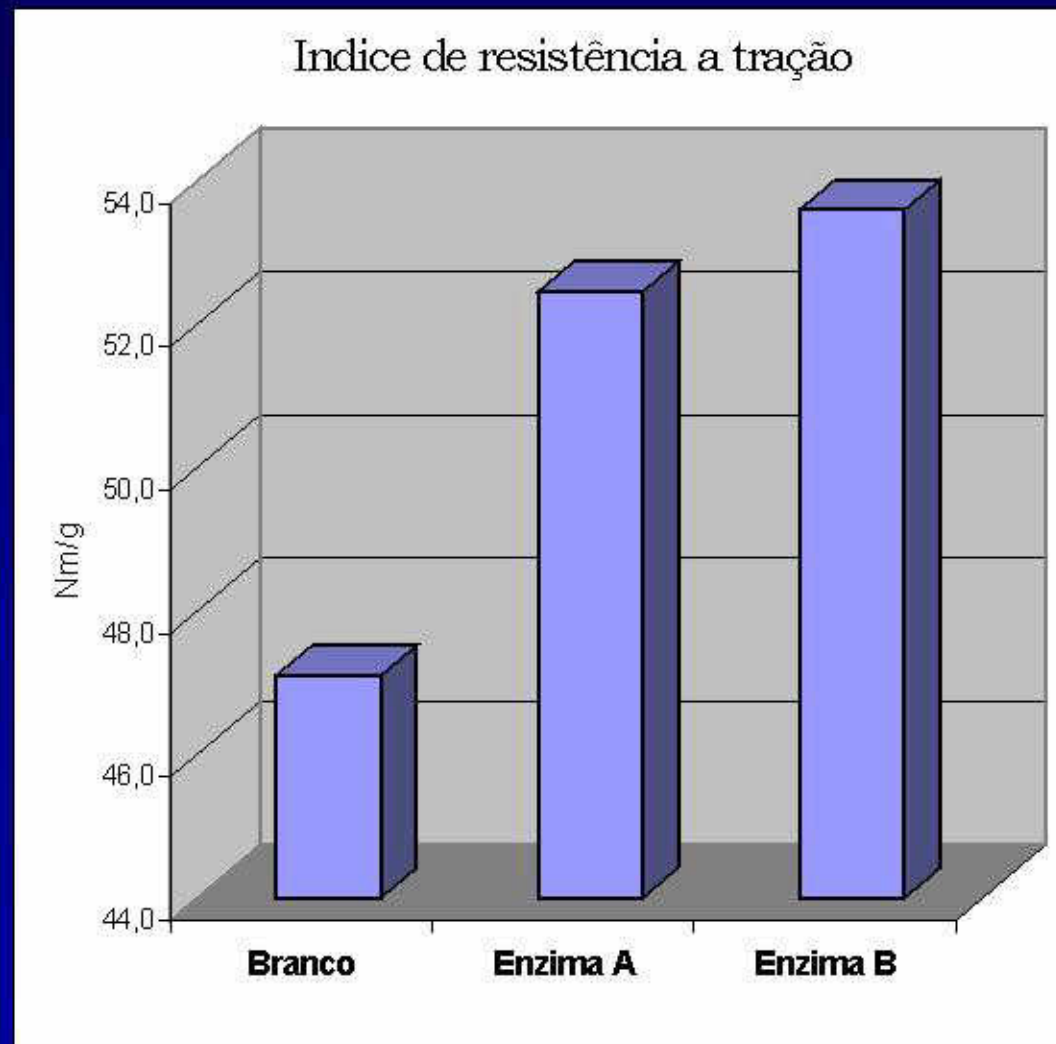
- Condições do teste:
  - Concentração: 400g/ton
  - pH= 5,0
  - Tempo de contato: 4h.
  - Temperatura: 45-50°C.

## Grau de refino





# Índice de resistência à tração



# **Celulases & Hemicelulases**

## **Aplicação industrial - reciclagem - OCC**

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

# Celulases & Hemicelulases

## Aplicação industrial - reciclagem - OCC

- Proposta:
  - Facilitar o processo de refinação, eliminando a adição de soda cáustica;
  - Reduzir a dose 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 de massa desagregada
  - 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 - OCC

- Resultados - Avaliação 1

Variável	Unidade	Variação (%)
Produção	Ton	1,6
Gás	m <sup>3</sup> /ton	-8,7
EE	Kwh/ton	-6,2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Kg/ton	-23,8
NaOH	Kg/ton	-100,0

**Redução de custo (R\$/ton): 10,39**

# Celulases & Hemicelulases

## Aplicação industrial - reciclagem - OCC

- Resultados - Avaliação 2

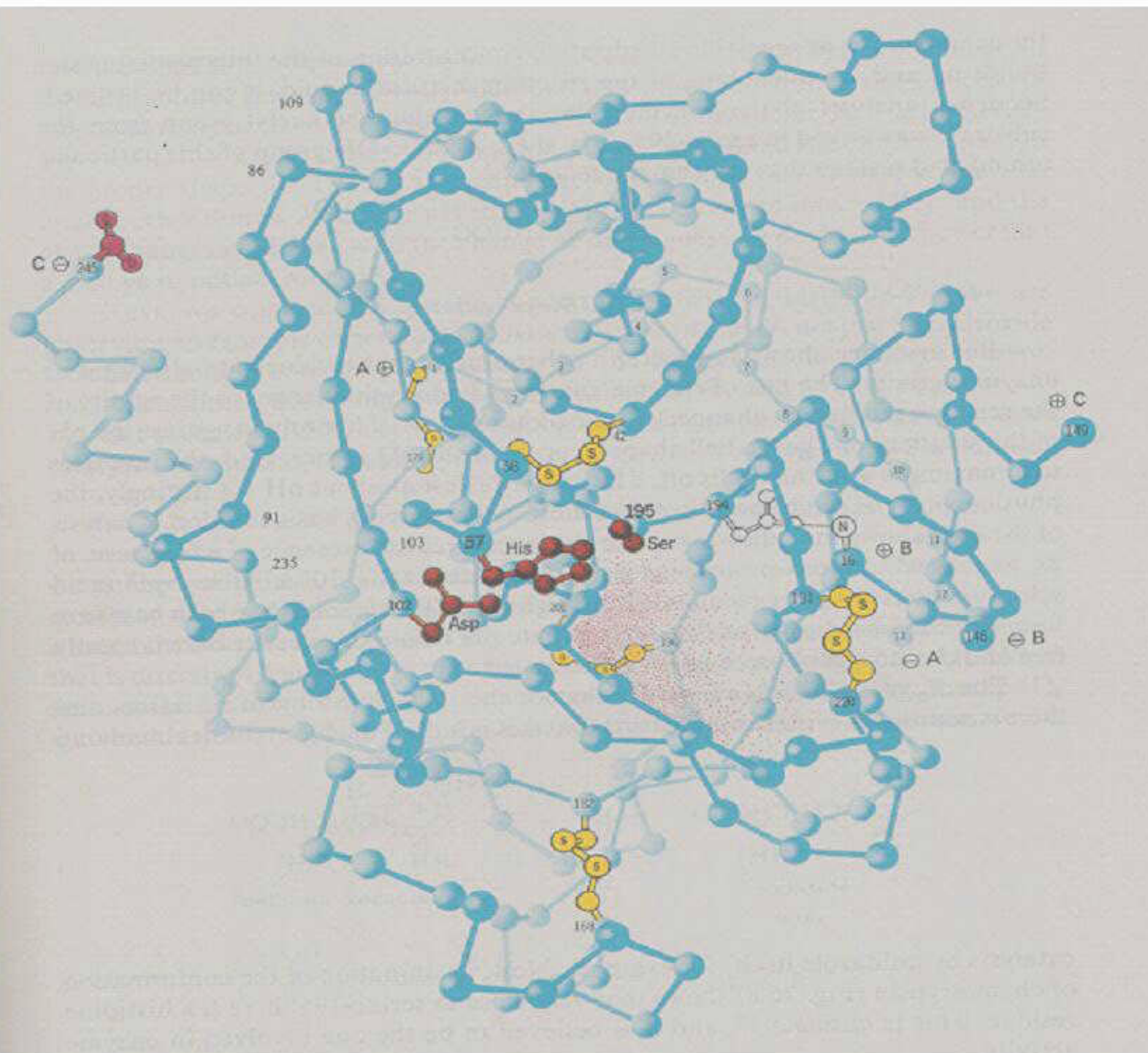
Variável	Unidade	Variação (%)
Produção	Ton	N/A
Gás	m <sup>3</sup> /ton	-5,9
EE	Kwh/ton	-1,9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Kg/ton	-18,0
NaOH	Kg/ton	-100,0

**Redução de custo (R\$/ton): 4,25**

# **Celulases & Hemicelulases**

## **Aplicação industrial - reciclagem - OCC**

- **Conclusões:**
  - Tempo de avaliação: superior à 15 dias com acompanhamento de todo o processo.
  - Estabilização do processo;
  - Redução de incrustações e quebras na secaria;
  - Manutenção das características físicas do papel;
  - Aplicação economicamente viável.





# 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:
  - Enzimas aplicadas à Celulose e Papel.
- Patrocinador:
  - Buckman Laboratórios Ltda
- Local: Auditório da ABTCP – São Paulo - SP
- Data: 16/07/2003.

