

# Seminário sobre Fabricação de Celulose

“Enzimas aplicadas a Celulose e Papel”

22 de março de 2005 / São Paulo - SP

---

APRESENTADO POR: - Luiz Wanderley B. Pace - Buckman

## PATROCÍNIOS:

**Buckman**  
LABORATORIES

**degussa.**  
*creating essentials*

## APOIO:

**BRACELPA**  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA  
DE CELULOSE E PAPEL



# Enzimas aplicadas a Celulose & Papel

Luiz Wanderley B. Pace

Coordenador de P&D

Buckman Laboratórios Ltda



Universidade Setorial  
de Celulose e Papel

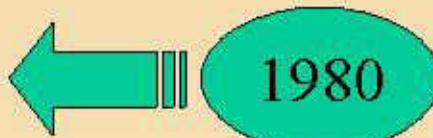
Buckman  
LABORATORIES

# Introdução



# Introdução

- Passado



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

- Presente

A green oval containing the year "1990" with a horizontal double-headed arrow extending from its sides.

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



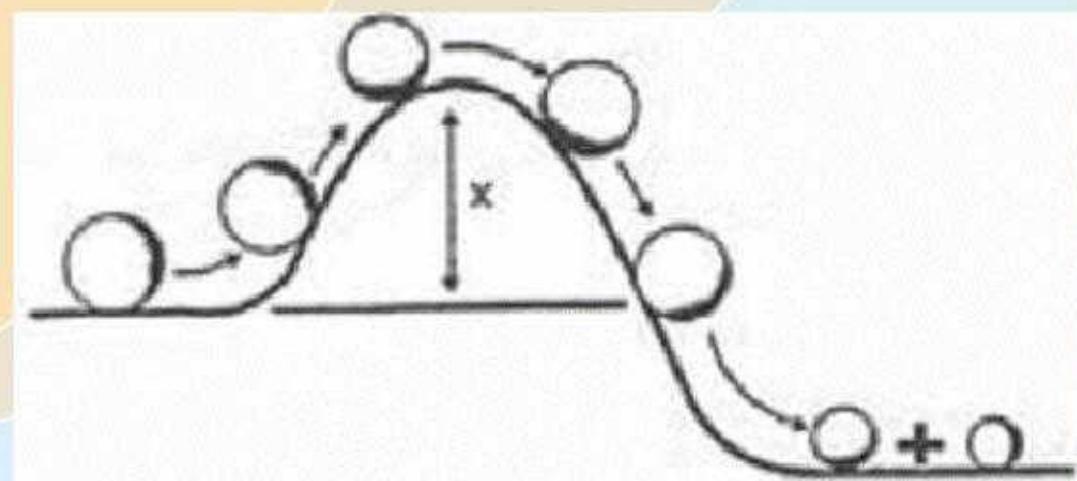
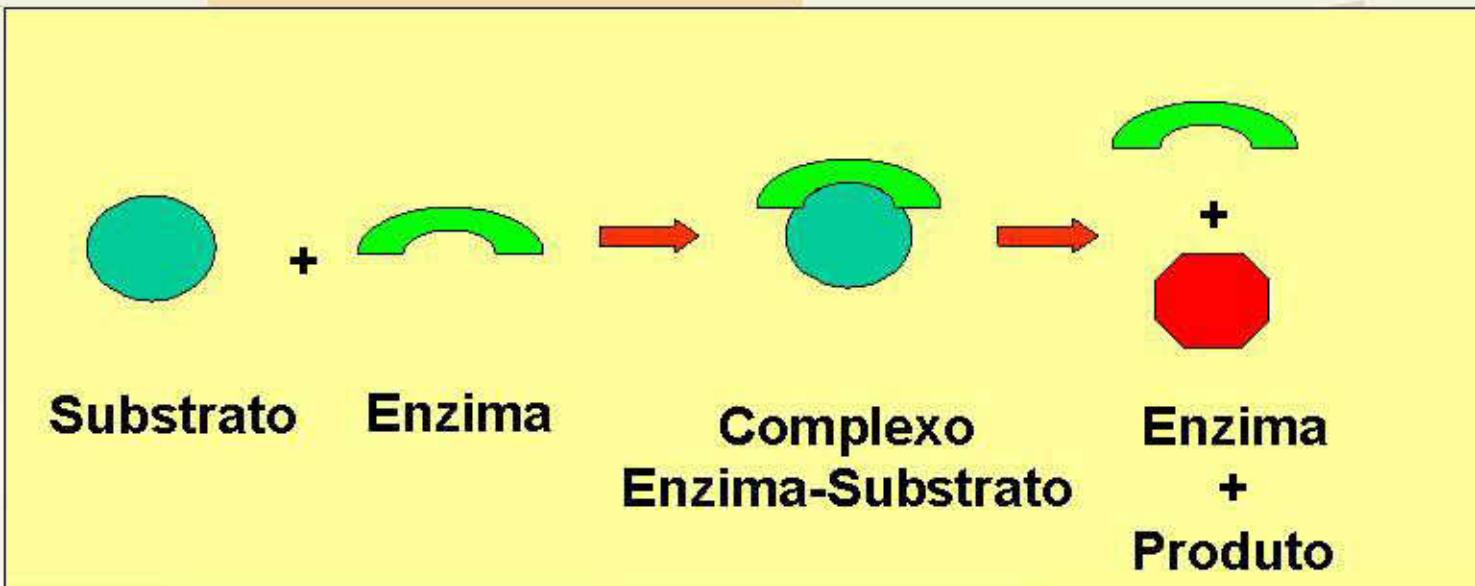
Universidade Setorial  
de Celulose e Papel

**Buckman**  
LABORATORIES

# Enzimas



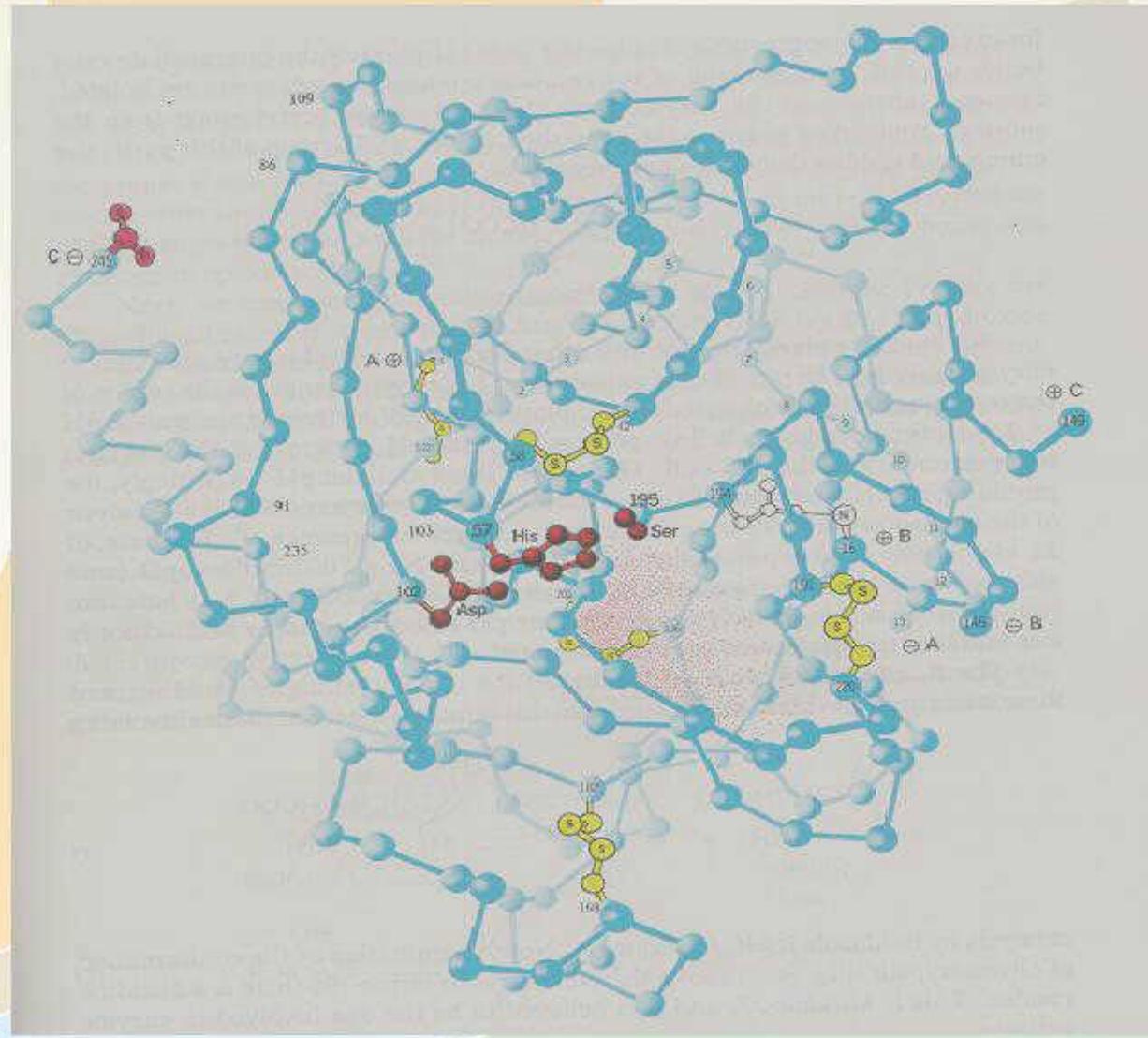
# Reação enzimática



# 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”.

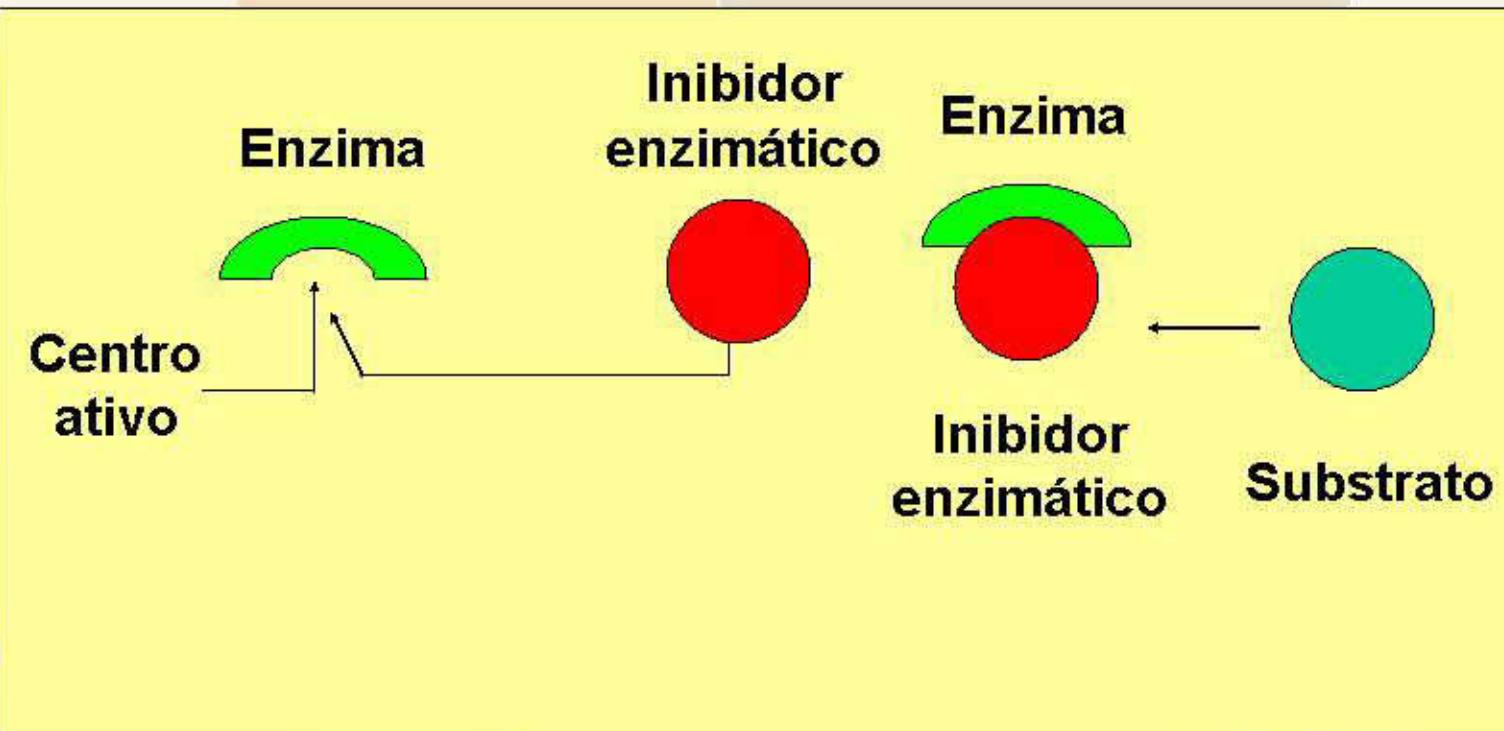
# Especificidade



# 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.

# Exemplo de inibição 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).



Universidade Setorial  
de Celulose e Papel

Buckman  
LABORATORIES

# Aplicações

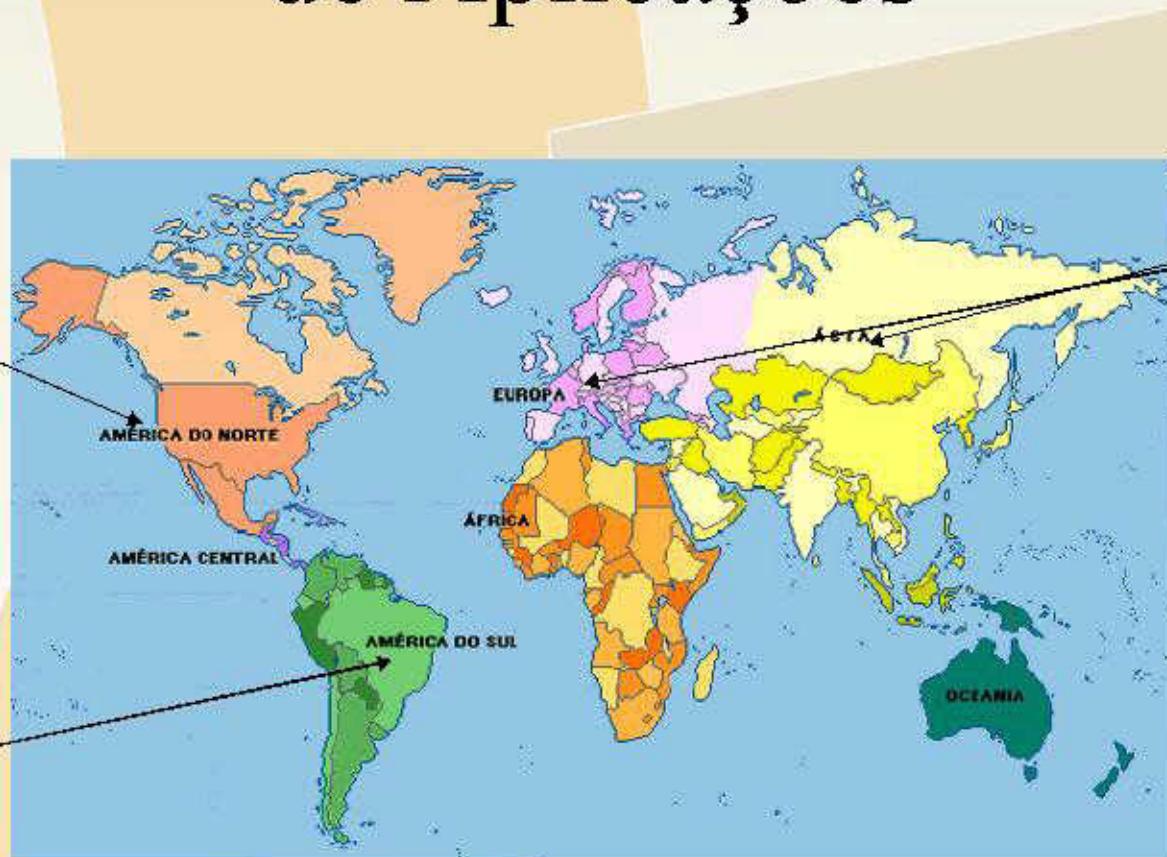


**Boilout**  
**Controle**  
**de**  
**stickies**  
**e**  
**Pitch**  
**Mod.**  
**fibras**

**Modificação**  
**de fibras**  
**Controle**  
**de stickies**  
**Auxiliar de**  
**branqueamento**

# Desenvolvimento de Aplicações

**Tratamento**  
**Contínuo de MP**  
**Controle de**  
**Stickies**  
**Auxiliar de**  
**branqueamento**





Universidade Setorial  
de Celulose e Papel

Buckman  
LABORATORIES

# Branqueamento



# Auxiliar de branqueamento (enzimático)

- A aplicação de **enzimas** como auxiliares de branqueamento possibilita:
  - redução no uso de dióxido de cloro;
  - Substituição completa de dióxido de cloro por oxidantes como:
    - oxigênio;
    - peróxido de hidrogênio.

# Auxiliar de branqueamento (enzimático)

## XILANASES

**Família F**  
**(alto peso molecular)**

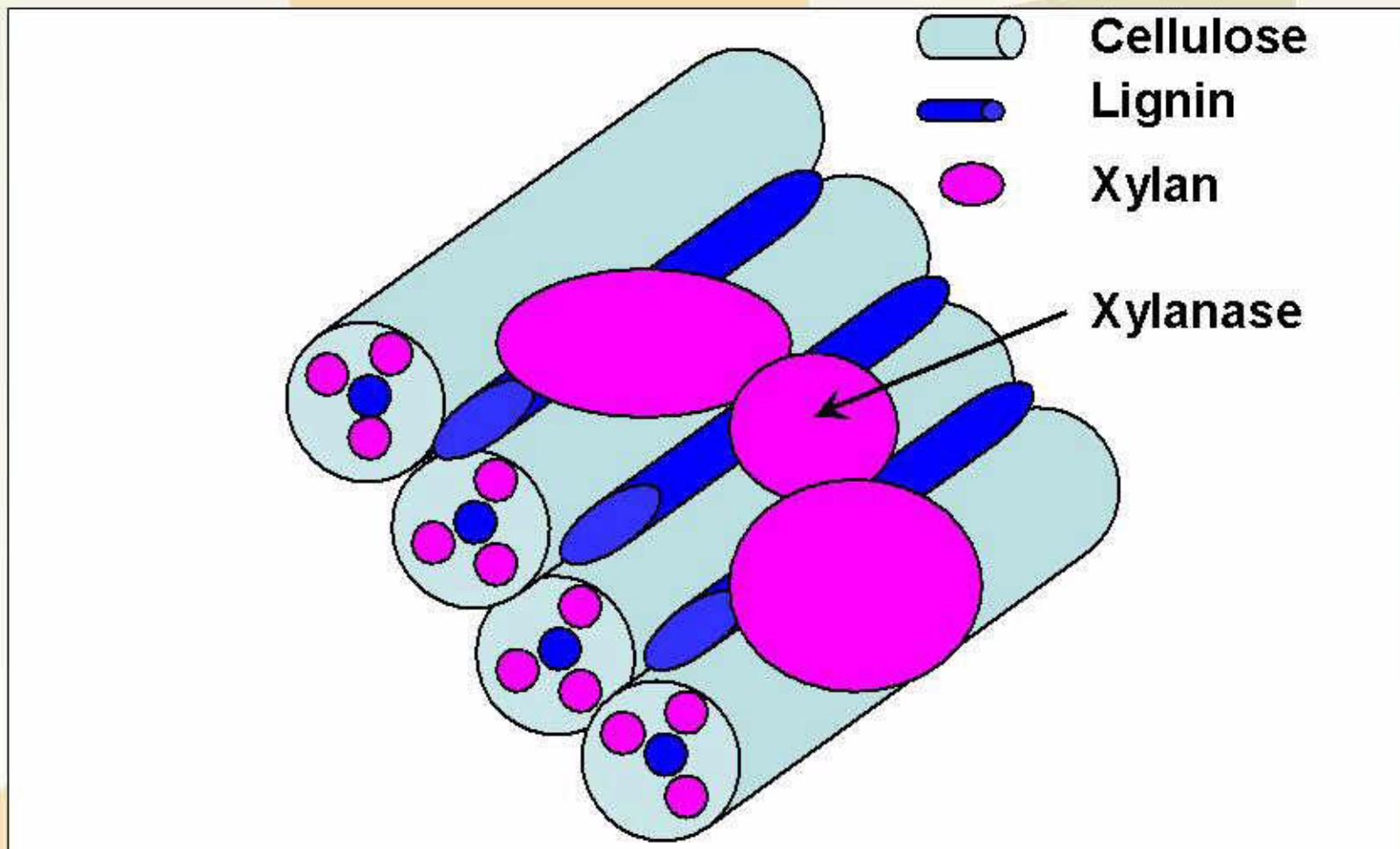
**Família G**  
**(baixo peso molecular)**

# Auxiliar de branqueamento enzimático

- Mecanismos:

- Permite que a lignina residual fique mais acessível aos agentes de branqueamento.
- Evita a redeposição da xilana
- Quebra da ligação lignina-carboidrato

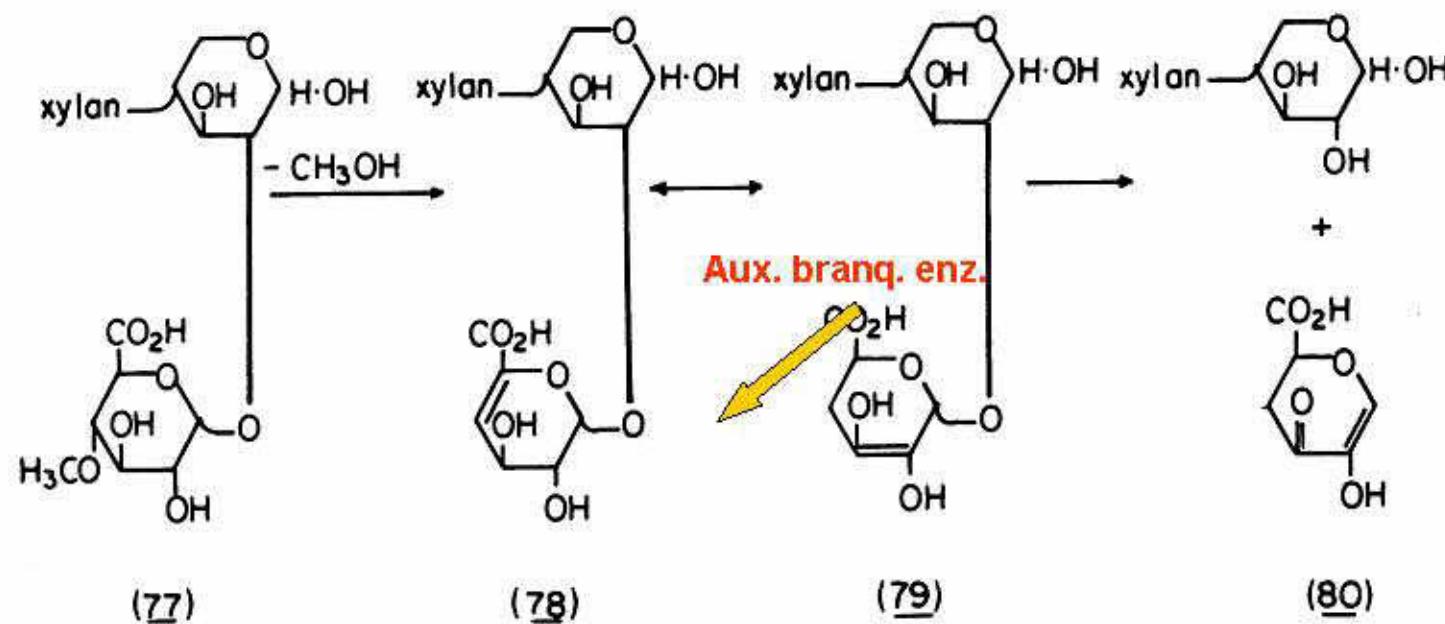
# Esquema do mecanismo de ação



# Auxiliar de branqueamento enzimático

- Mecanismo (HexA)
  - Liberação do ácido hexenurônico, gerado durante o processo Kraft:
    - Consequente redução do número Kappa.

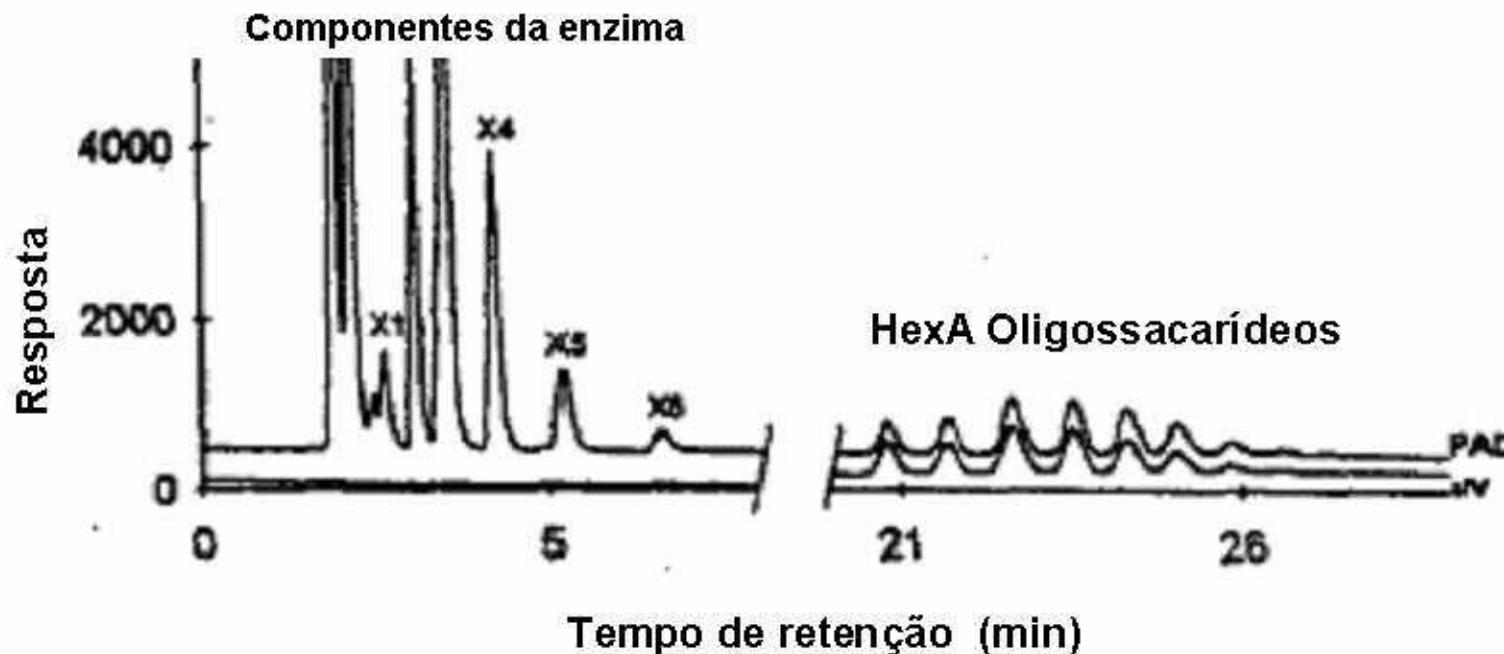
# Mecanismo de ação (HexA)



**FIGURE 19** Alkaline cleavage of 4-O-methyl-glucuronic acid group from xyloans. (From Ref. 31.)

# Mecanismo de ação (HexA)

Cromatografia de íons – hidrolisado enzimático de celulose  
(Kraft – Hardwood)



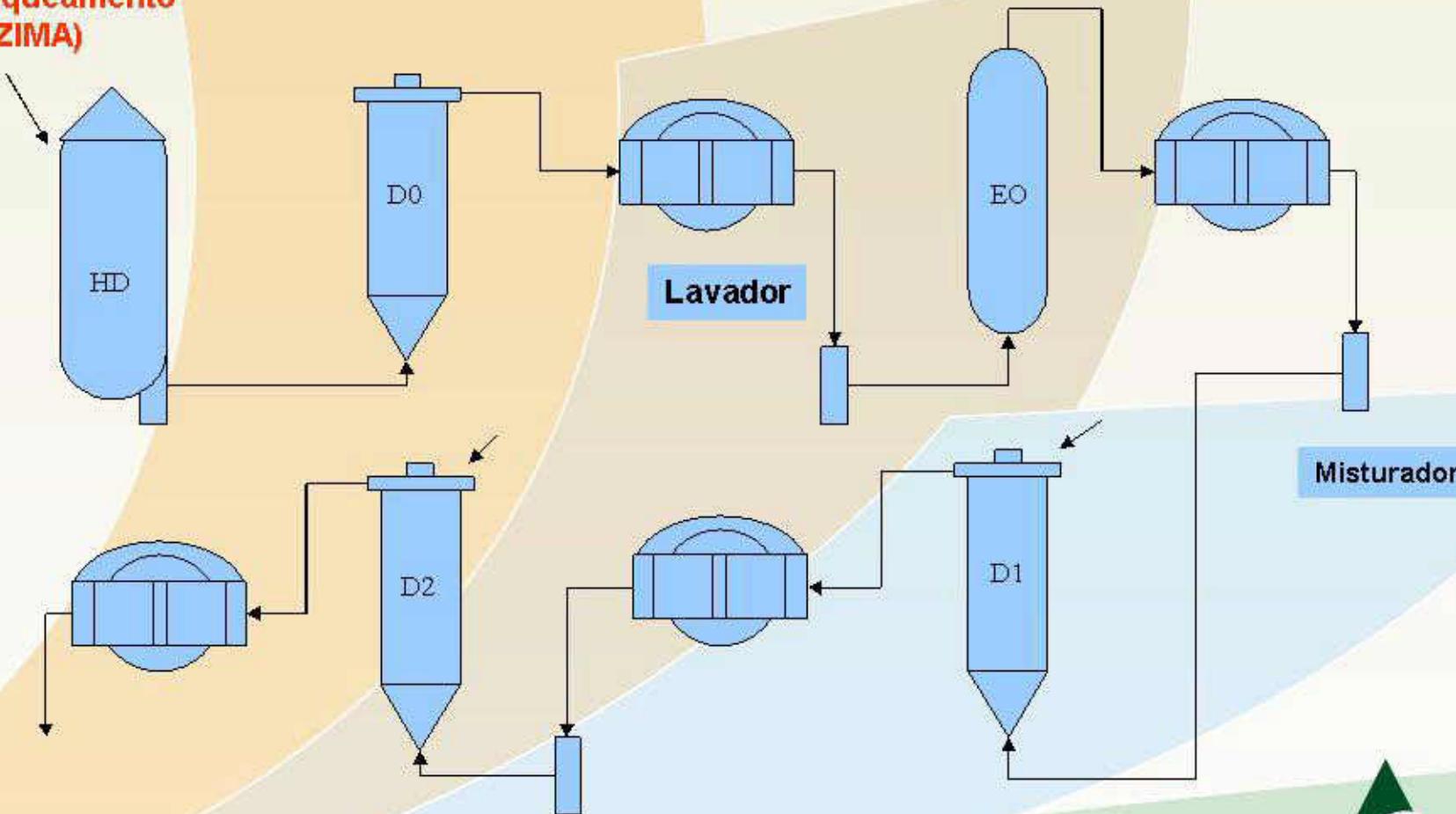
# Auxiliar de branqueamento & efluente

- O uso de **enzimas** como auxiliar de branqueamento permite:
  - Redução da carga de compostos organoclorados.
  - Redução de dioxinas
    - Menor toxicidade do efluente.

# Auxiliar de branqueamento

## Pontos de aplicação

**Aux. branqueamento  
(ENZIMA)**



# Ajuste de pH

- Pela adição:
  - Ácidos minerais
- Pontos de adição:
  - Lavador
  - Engrossador
  - Água de make up

# Auxiliar de branqueamento enzimático

- Parâmetros para monitoramento:
  - Kappa
  - Açúcares redutores
  - Redução de químicos
  - Resistência no papel final
  - Redução do residual de químicos no efluente

# Pré-branqueamento com xilanase

- **Resultados de avaliações em laboratório:**

- Foram avaliados dois produtos contendo enzimas diferentes (**A e B**)
- O melhor resultado foi com o **Produto B** com 150g/ton na temperatura de 100°C, quanto maior temperatura melhor eficiência do branqueamento porém acaba danificando a fibra (reduz viscosidade).
- A continuidade do processo de branqueamento foi realizado com uma amostra em branco e outra com **Produto B** (150g/ton), para todos os tipos de celulose (ECF).
- Em todos os tipos de celulose a amostra com enzima foi superior em alvura final, e na viscosidade os valores foram maiores que 10% em relação ao branco, isto é, não danificou tanto a fibra como sem enzima.
- Reduziu a carga final de peróxido na faixa de 30 – 60%.
- Mesmo com esta redução de químico conseguiu melhores resultados em alvura final e preservou a fibra, maior viscosidade final, dosando menos químico (peróxido), pois a enzima facilitou a penetração dos químicos.

# 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
  - ClO<sub>2</sub>: 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

# Modificação de fibra (Refino)

# Enzimas e refino

- Principais enzimas:
  - celulases
  - hemicelulases
  - xilanases.

# Modelo de ação das celulases sobre a celulose



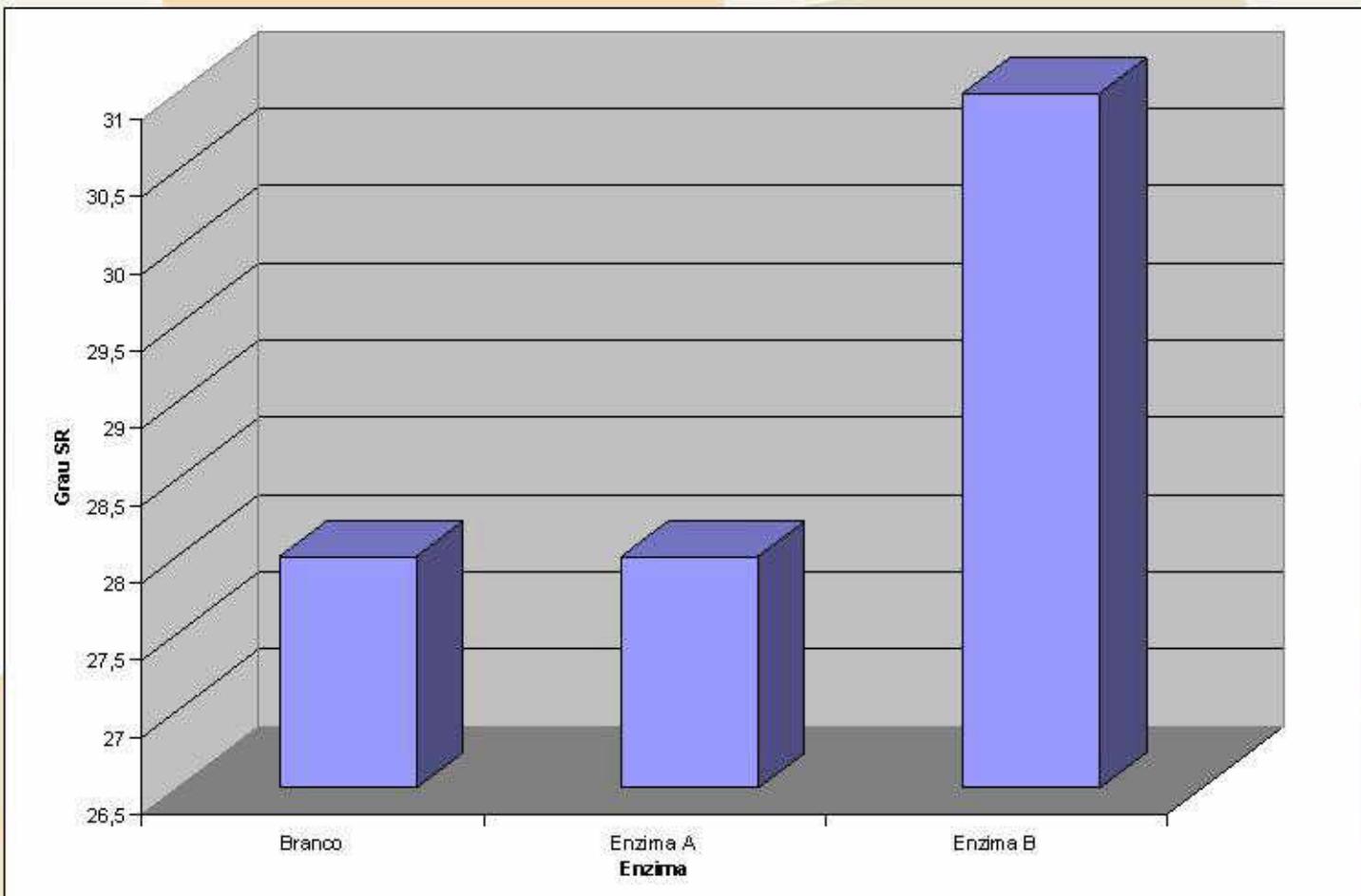
# Características

- Aumenta a resistência;
- Facilita o processo de refino;
- Melhora drenagem.

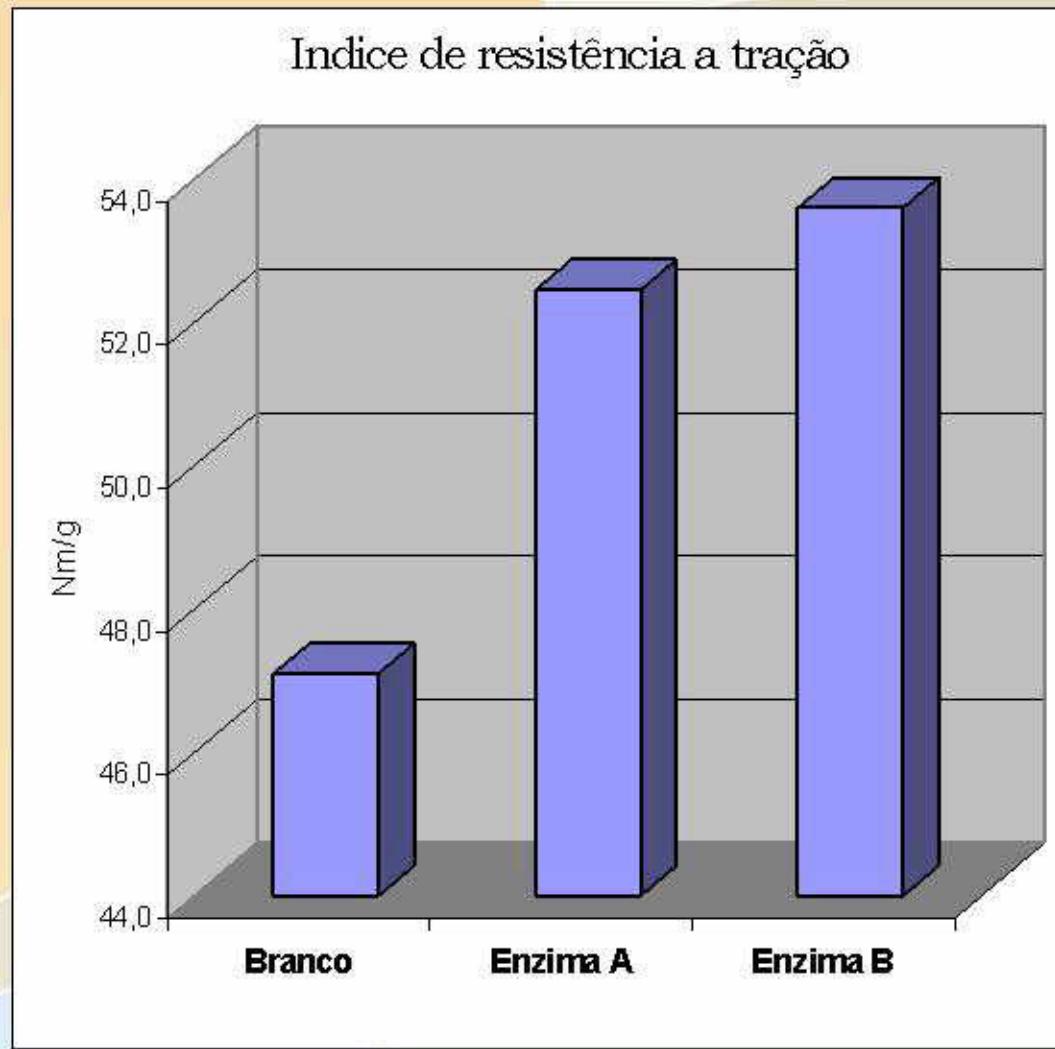
# Avaliações em laboratório

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

# Grau de refino

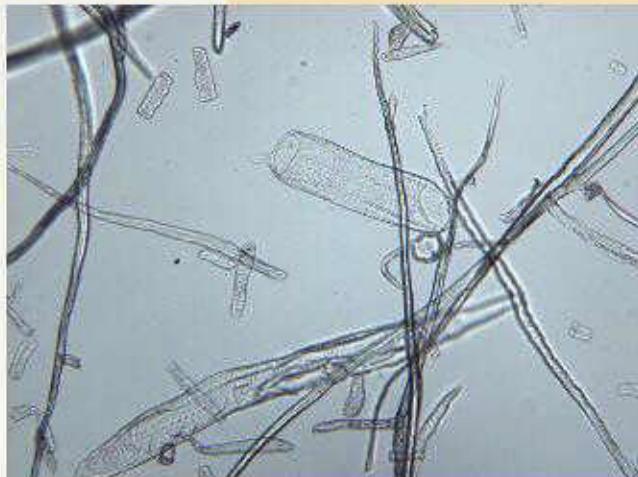


# Índice de resistência à tração

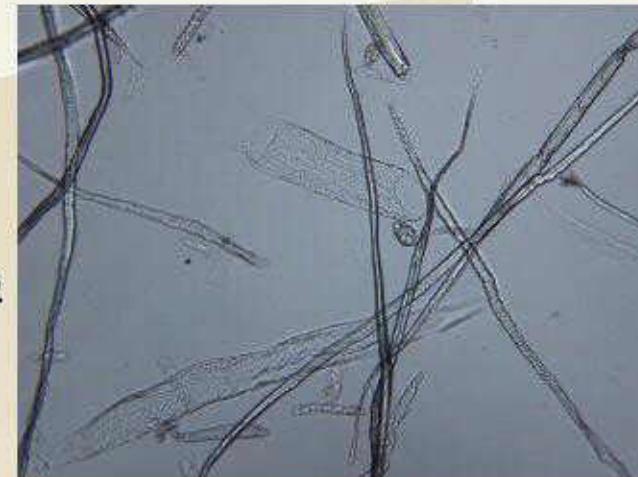


# Fotomicrografias

## Mistura de polpa - HW



**30 minutos**



**60 minutos**



# Controle de pitch

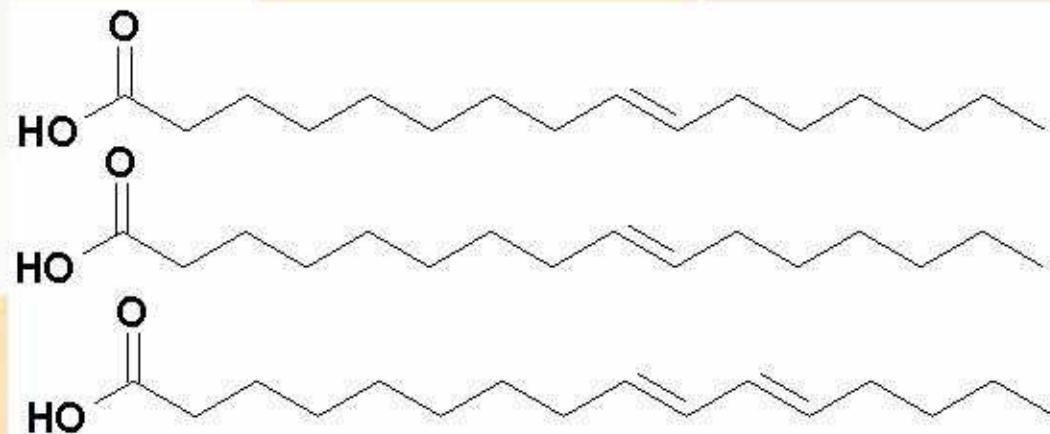
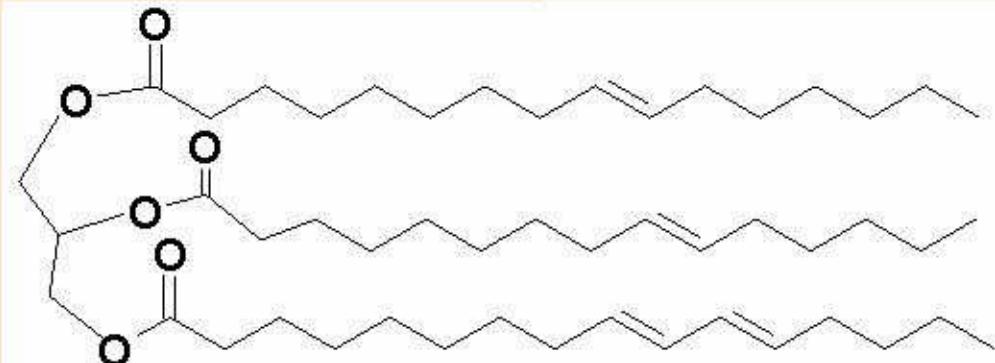
# QUÍMICA DAS RESINAS EUCALEYPTUS

- Componente principal:
  - Ésteres estearílicos de ácidos graxos
- Componentes secundários:
  - Ácidos graxos, triglicerídeos, ácido gálico, ácido elágico
- O envelhecimento dos cavacos reduz a quantidade de resina, reduzindo o éster de esterol.

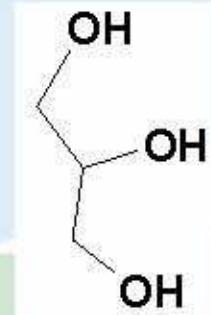
# CONTROLE CONVENCIONAL DE PITCH

- Sistema menos fechado – utilizam mais água.
- Dispersantes
- Talco – adsorvem as partículas de pitch
- Alumínio & Aluminato
  - Material catiônico precipitam as partículas de pitch
- Polímeros catiônicos
- **Novo! Enzimas para controle de pitch**

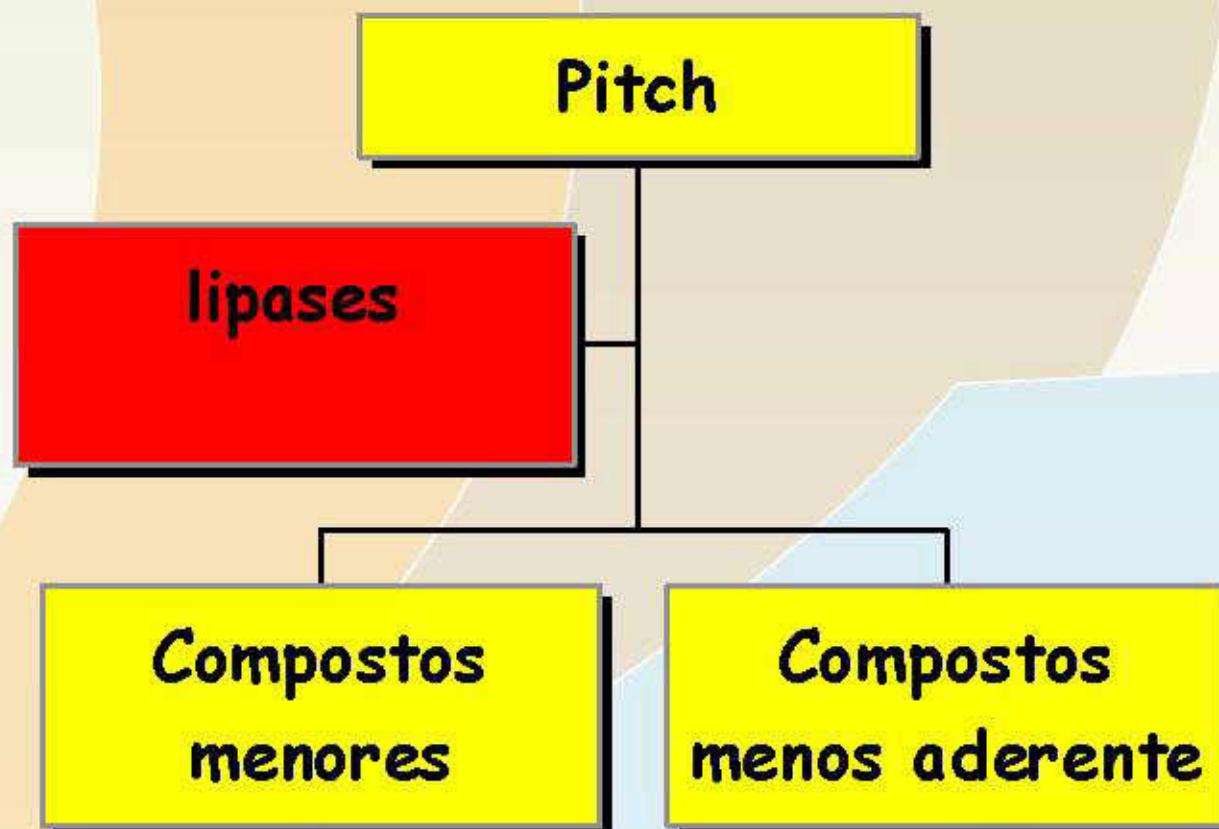
# Enzimas para o controle de pitch



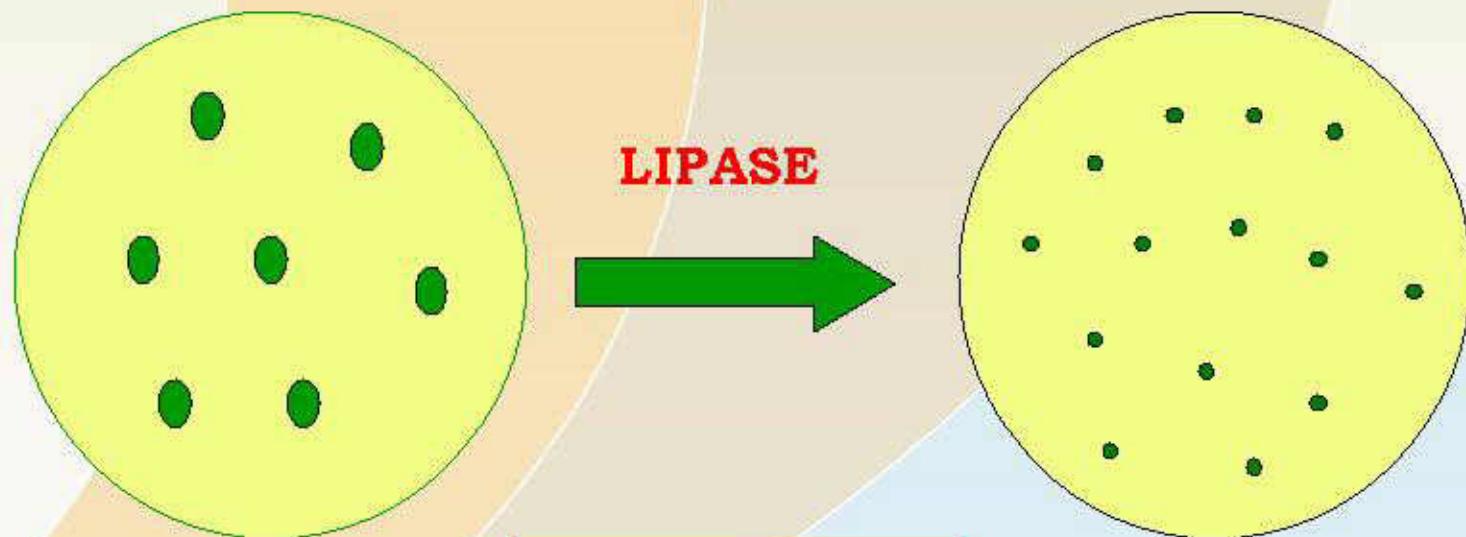
+



# Mecanismo de ação



# Resultado da ação



Aumento:800x

# AMOSTRA DE PITCH



**Tratamento convencional**

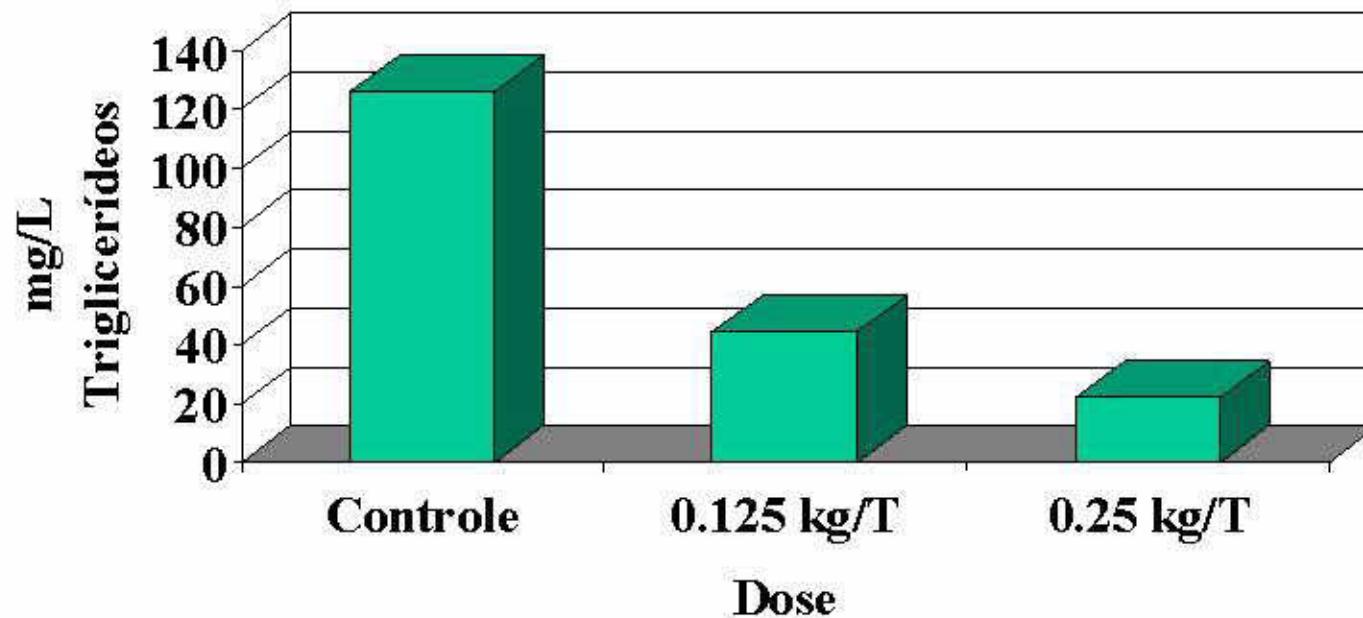
**Tratamento com enzima**

# CONTROLE DE PITCH COM ENZIMA E POLÍMERO

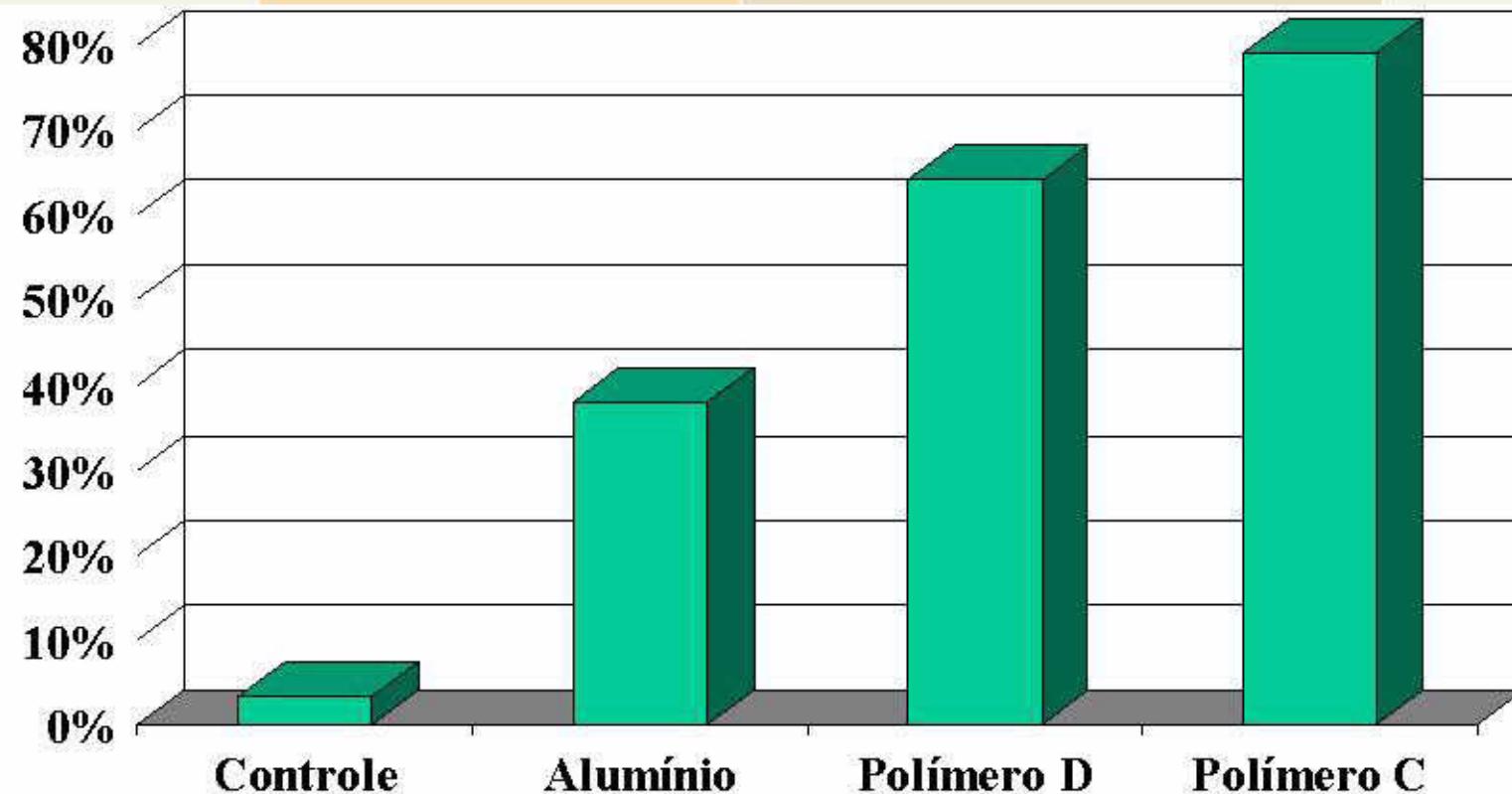
- Adicionar o polímero onde as partículas de pitch são menores
- Selecionar os polímeros em laboratório para encontrar a melhor performance
- Se alumínio é utilizado, pode ser necessário aumentar a quantidade
  - Partículas de pitch de menor tamanho, apresentam maior área superficial

# TRATAMENTO ENZIMÁTICO AVALIAÇÃO EM LABORATÓRIO

## Tratamento Enzimático Triglicerídeo residual



# POLÍMEROS PARA REDUÇÃO DE ÁCIDO GRAXO



# POR QUE UTILIZAR ENZIMAS?

- Segurança e saúde dos trabalhadores
- Meio ambiente
- Pode ser mais efetivo que os tratamentos convencionais
- Fornecem efeitos especiais

# Conclusão

**PROBLEMA**

Conhecimento  
do  
Sistema

Conhecimento  
do  
Produto

**SOLUÇÃO  
DO  
PROBLEMA**

# Processo

**SOLUÇÃO  
DO  
PROBLEMA**

**OTIMIZAÇÃO**

# Enzimas aplicadas ao processo de produção de celulose

Perguntas / Comentários?

**GRATO PELA ATENÇÃO!**

# 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 ao processo de produção de celulose.
- Patrocinador:
  - Buckman Laboratórios Ltda
- Local: Auditório da ABTCP – São Paulo - SP
- Data: 22/03/2005.