

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GILSON DA SILVA CARDOSO

MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS RECICLADAS DE PAPELÃO ONDULADO POR
TRATAMENTO ENZIMÁTICO

CURITIBA

2015

GILSON DA SILVA CARDOSO

MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS RECICLADAS DE PAPELÃO ONDULADO POR
TRATAMENTO ENZIMÁTICO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal Paraná, como requisito parcial à obtenção do título em Doutor em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Graciela Inés Bolzon de Muñiz

Co-orientadores:

Prof. Dr. Ivan Venson

Profa. Dra. Silvana Nisgoski

CURITIBA

2015

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira – UFPR

Cardoso, Gilson da Silva

Modificação das fibras recicladas de papelão ondulado por tratamento enzimático / Gilson da Silva Cardoso. – Curitiba, 2015.
117 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Graciela Inés Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Prof. Dr. Ivan Venson
Prof^a. Dra. Silvana Nisgoski

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 26/03/2015.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Fibras – Análise. 2. Papelão. 3. Resíduos de papel – Reaproveitamento. 4. Teses. I. Muñiz, Graciela Inés Bolzon de. II. Venson, Ivan. III. Nisgoski, Silvana. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 676

CDU – 634.0.86

PARECER

Defesa nº. 1109

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Gilson da Silva Cardoso* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS RECICLADAS DE PAPELÃO ONDULADO POR TRATAMENTO ENZIMÁTICO**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.



Dr. Osvaldo Vieira
Klabin S.A./FATEB
Primeiro examinador



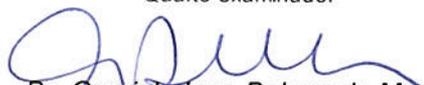
Dr. Marcos Antonio Coelho Berton
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industria
Segundo examinador



Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
Embrapa/Florestas
Terceiro examinador



Dr. Simone Ribeiro Morrone
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador



Dr. Graçiele Ines Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 26 de março de 2015.



Antonio Carlos Batista

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

Para minha esposa Cláudia, meus filhos Mariana e Lucas, cujo apoio, incentivo e compreensão foram fundamentais no transcorrer desta jornada. Para meu inesquecível pai (*in memoriam*) que mesmo estando em outro plano sempre está me apoiando.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal pela possibilidade de continuar meus estudos e ampliar conhecimentos.

A minha orientadora e amiga Prof.^a Dra. Graciela Inês Bolzón de Muñiz, que com seu conhecimento, seriedade e competência proporcionou não apenas uma orientação segura, mas, sobretudo, as linhas mestras de reflexão sem qual esta tese não seria possível.

Manifesto meu reconhecimento especial aos professores Silvana Nisgoski e Ivan Venson pertencentes ao comitê de orientação, pela parceria e confiança depositada, bem como a realização dos ensaios de infravermelho e microscopia eletrônica por varredura.

Meus agradecimentos também são direcionados a Marcelo de Lara, Coordenador dos Laboratórios de Controle de Qualidade da Klabin Monte Alegre e Josilei Ferreira Lima Facilitador da Pesquisa e Desenvolvimento da Klabin Monte Alegre, os quais disponibilizaram os laboratórios e me ajudaram de forma contínua no desenvolvimento desta tese. Obrigado pela confiança e amizade demonstrada através de sua contribuição.

Reconheço a ajuda e expresso meus agradecimentos ao Gilson Alexandre, pesquisador do Instituto de Tecnologia em Celulose e Papel e aos Prof. Jefferson Luís Lopes e Rodrigo Lima do Senai – Telêmaco Borba, pelo processamento, interpretação e tratamento estatístico dos dados.

O caminho tem dois aspectos: o aspecto metódico, que engloba as práticas da compaixão e da tolerância, e o aspecto da sabedoria e do conhecimento, relacionado à sagacidade para penetrar na natureza da realidade. A última parte do caminho é o verdadeiro antídoto para eliminar a ignorância.

(Dalai Lama)

RESUMO

O objetivo foi avaliar a influência do tratamento enzimático sobre as superfícies das fibras recicladas de papelão ondulado (OCC), bem como os impactos desses efeitos sobre o refino. Nesse tratamento foram utilizadas celulases comerciais nas dosagens de 100 g/t e 200 g/t e tempos de tratamento que variaram de 0 minuto, 30 minutos e 60 minutos. Após tratamento as polpas e amostras de controle foram refinadas em refinador laboratorial Jokro por 10 minutos. As influências das enzimas sobre as fibras de OCC durante a refinação foram avaliadas sob os aspectos físicos (grau de refino e retenção de água), químico, estrutura morfológica, carga eletrocinética superficial e área relativa de ligação. As mudanças na composição química da superfície devido ao tratamento com enzimas foram avaliadas pelo FTIR e medidas do Potencial Zeta. Por meio do FTIR identificaram-se diferentes componentes presentes por comparação com os espectros e análise de grupos funcionais. Em relação ao Potencial Zeta as enzimas proporcionaram reduções significativas, porque os grupos ionizáveis expostos pela refinação foram hidrolizados causando uma redução na carga eletrocinética. Os impactos mais significativos na morfologia das fibras ocorreram para o maior tempo de tratamento e à medida que houve aumento de dosagens das enzimas. Visualizaram-se essas transformações através das imagens de MEV, as quais auxiliaram na explicação do aumento de área relativa de ligação interfibrilar (RBA) nas polpas tratadas com enzimas. O acréscimo no RBA deve-se as alterações morfológicas causadas pelo tratamento enzimático que proporcionou um aumento no grau de refino ($^{\circ}$ SR) indicando que as celulases atuaram sobre a superfície das fibras causando modificações estruturais que levaram a um incremento de volume superficial. Dessa forma, o uso das enzimas podem promover modificações significativas nas superfícies das fibras recicladas.

Palavras-chave: Celulases, OCC, Carga Eletrocinética Superficial, Química da Superfície, Área Relativa de Ligação.

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the influence of enzymatic treatment on the surfaces of recycled fibers of old corrugated containers (OCC) and the impact of these effects on refining. In this treatment is used commercial cellulase dosages of 100 g/t and 200 g/t and time of treatment varied from 0 minutes, 30 minutes and 60 minutes. After treatment the pulps and control samples were refined in a laboratory Jokro refiner for 10 minutes. The impacts of enzymes on the OCC fibers during refining were evaluated under the physical aspects (refining degree and water retention value), chemical, morphological structure, surface electrokinetic charge and relative bonding area. Changes in the chemical composition of the surface due to treatment were evaluated by FTIR and Zeta potential measurements. By means of FTIR were identified by comparing different components present in the spectra and analysis of functional groups. The enzymes resulted in significant reductions in Zeta Potential, although the soft refining has generated and displayed physical changes ionizable groups, these were hydrolyzed causing a reduction in electrokinetic charge. The most significant impacts on the morphology of the fibers occurred for longer treatment and as an increase of dosages of enzymes. These changes were visualized through the SEM images, which assisted in the explanation of increasing Relative Bonded Area - RBA enzyme treated pulps. The increase in the RBA to the morphological changes caused by enzymatic treatment resulted in an increase in the degree of refining ($^{\circ}$ SR) indicating that cellulases acted on the surface of the fibers causing structural changes that led to an increase in surface volume.

Keywords: Cellulases, OCC, Surface Electrokinetic Charge, Surface Chemistry, Relative Bonded Area.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FIBRA CELULÓSICA: LAMELA MÉDIA, PAREDE PRIMÁRIA, PAREDE SECUNDÁRIA EXTERNA (S1), PAREDE SECUNDÁRIA INTERMEDIÁRIA (S2), PAREDE SECUNDÁRIA INTERNA (S3) E LÚMEN.	25
FIGURA 2 - MECANISMO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE	30
FIGURA 3 - AÇÃO DAS ENZIMAS SOBRE AS SUPERFÍCIES DAS FIBRAS	33
FIGURA 4 - POTENCIAL ZETA.	39
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS RECICLADAS DE OCC	41
FIGURA 6 - DESENHO EXPERIMENTAL DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO	46
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA UTILIZADO PARA A AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE AS FIBRAS DE OCC	47
FIGURA 8 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE FTIR (MIR) DAS AMOSTRAS DE OCC CONTIDAS NA TABELA 4	52
FIGURA 9 - VALORES MEDIDOS E PREVISTOS PELO MODELO PLS NA DETERMINAÇÃO DE LIGNINA REMANESCENTE USANDO O CONJUNTO DE VALIDAÇÃO.....	54
FIGURA 10 - COMPORTAMENTO DAS POLPAS OCC AO REFINO.....	57
FIGURA 11 - MICROFOTOGRAFIAS DE POLPAS DE OCC - (A) E (B) APÓS DESAGREGAÇÃO; (C) E (D) APÓS REFINO.	59
FIGURA 12 - INFLUÊNCIA O NÚMERO KAPPA SOBRE O POTENCIAL ZETA	63
FIGURA 13 - GRÁFICO DA VARIAÇÃO DO °SR VERSUS % DE DOSAGEM PARA DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO ENZIMÁTICO.....	68
FIGURA 14 - ESPECTROS MIR ORIGINAIS DA POLPA DE OCC TRATADA E NÃO TRATADA COM ENZIMAS	73
FIGURA 15 - MAPA DE COMPONENTES PRINCIPAIS DE AMOSTRAS DE OCC TRATADAS E NÃO TRATADAS COM ENZIMAS.....	76
FIGURA 16 - EFEITO DA DOSAGEM DE ENZIMAS EM RELAÇÃO AO COMPRIMENTO DAS FIBRAS.....	79

FIGURA 17 - EFEITO DAS DOSAGENS DE ENZIMAS EM RELAÇÃO O FATOR DE FORMATO (CURL) DAS FIBRAS.....	80
FIGURA 18 - INFLUÊNCIA DAS DOSAGENS DE ENZIMAS EM RELAÇÃO A GERAÇÃO DE FINOS.	81
FIGURA 19 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS NÃO TRATADAS COM ENZIMAS (A-1 MEV DE FIBRAS DESAGREGADAS, SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO E REFINO; A-2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL FEITO COM FIBRAS DESAGREGADAS, SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO E REFINO).	82
FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS NÃO TRATADAS COM ENZIMAS (B-1 MEV DE FIBRAS REFINADAS SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO B -2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL FEITO COM FIBRAS REFINADAS SEM TRATAMENTO COM ENZIMAS).....	83
FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS TRATADAS COM ENZIMAS E REFINADAS (C-1 MEV DE FIBRAS COM TRATAMENTO ENZIMÁTICO COM 0,02% E REFINO – TEMPO DE 0,5 H; C-2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL).	84
FIGURA 22 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS TRATADAS COM ENZIMAS E REFINADAS (D-1 MEV DE FIBRAS COM 0,02% DE ENZIMAS E REFINADA – TEMPO 1 h E D -2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL).	85
FIGURA 23 - INFLUÊNCIAS DAS DOSAGENS DE ENZIMAS SOBRE O POTENCIAL ZETA.....	89
FIGURA 24 - EFEITO DAS DOSAGENS DE ENZIMAS SOBRE O RBA E °SR.	93
FIGURA 25 - EFEITO DOS FINOS SOBRE O RBA	94
FIGURA 26 - EFEITO DO ° SR SOBRE O POTENCIAL ZETA	95
FIGURA 27 - MAPA DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AVALIAR O EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A CARGA SUPERFICIAL ATRAVÉS DO FTIR.....	97
FIGURA 28 - MODELO PLS DE CALIBRAÇÃO PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL ZETA.....	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPOSIÇÃO FIBROSA DE POLPA DE OCC, BASE PESO.....	22
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DAS ENZIMAS UTILIDAS.....	40
TABELA 3 - INTERVALOS DE KAPPA.....	43
TABELA 4 - NÚMERO KAPPA DAS AMOSTRAS DE OCC	50
TABELA 5 - PARÂMETROS DO MELHOR MODELO DE CALIBRAÇÃO DESENVOLVIDO PARA ESTIMATIVA DO CONTEÚDO EM LIGNINA REMANESCENTE DAS AMOSTRAS DE OCC DE DIFERENTES ORIGENS POR ESPECTROSCOPIA MIR.....	54
TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO E FREQUÊNCIA DAS AMOSTRAS DE OCC POR N° KAPPA	56
TABELA 7 - APTIDÃO AO REFINO DAS POLPAS OCC	56
TABELA 8 - PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DAS FIBRAS INDIVIDUALIZADAS DE OCC	60
TABELA 9 - EFEITO DO N.º KAPPA SOBRE A CARGA DA FIBRA	62
TABELA 10 - EFEITOS DOS TRATAMENTOS ENZIMÁTICOS DE ACORDO COM UM PLANEJAMENTO FATORIAL	65
TABELA 11 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE (°SR)	66
TABELA 12 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE (°SR)	67
TABELA 13 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE (°SR)	67
TABELA 14 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA - WRV.....	69

TABELA 15 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA - WRV.....	70
TABELA 16 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE WRV.....	70
TABELA 17 - CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS OU NÃO COM ENZIMAS	72
TABELA 18 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC.....	77
TABELA 19 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC.....	77
TABELA 20 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC.....	78
TABELA 21 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 0 h.....	87
TABELA 22 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 0,5 h.....	88
TABELA 23 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 1,0 h.....	88
TABELA 24 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 0 h	90
TABELA 25 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 0,5 h	91
TABELA 26 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 1,0 h	92
TABELA 27 - RESUMO DOS PARÂMETROS DO PLS PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL ZETA.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	- <i>Atomic Force Microscopy</i>
BRACELPA	- Associação Brasileira de Celulose e Papel
CBD	- <i>Cellulose Binding Domains</i>
CSF	- <i>Canadian Standard Freeness</i>
CSLM	- <i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>
ESCA	- <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ETA	- <i>Enzyme Technical Association</i>
FTIR	- <i>Fourier Transformed- Infrared</i>
IGC	- <i>Inverse Gas Chromatography</i>
ISO	- <i>International Organization for Standardization</i>
MIR	- <i>Medium Infrared</i>
MEV	- <i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i>
MEV-FE	- <i>Microscópio Eletrônico de Varredura de Campo de Emissão</i>
MET	- <i>Microscópio Eletrônico de Transmissão</i>
NIR	- <i>Near Infrared</i>
NMR	- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OCC	- <i>Old Corrugated Containers</i>
PLS	- <i>Partial Least Square Regression</i>
RBA	- <i>Relative Bonded Area</i>
SBS	- <i>Shear Bond Strength</i>
SIMS	- <i>Secondary-Ions Mass Spectrometry</i>
SNV	- <i>Standard Normal Variate</i>
°SR	- <i>Schopper-Riegler</i>
TAPPI	- <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
ToF-SIMS	- <i>Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry</i>
XPS	- <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
WRV	- <i>Water Retention Value</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 APARAS DE PAPELÃO ONDULADO (OCC – <i>Old Corrugated Container</i>)	21
2.2 PROCESSO DE RECICLAGEM	23
2.3 CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS OCC RECICLADAS	26
2.4 QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS	27
2.5 ENZIMAS	29
2.5.1 Aplicações de enzimas na indústria de celulose e papel	31
2.5.2 Tratamentos enzimáticos sobre as polpas recicladas	32
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS	35
2.6.1 Microscopia Eletrônica	37
2.6.2 FTIR	37
2.6.3 Potencial Zeta	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAL	40
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Caracterização das fibras de OCC	40
3.2.2 Tratamento enzimático	44
3.2.3 Avaliação do efeito do tratamento enzimático sobre as fibras de OCC	46
3.2.4 Análise estatística	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS CELULÓSICOS	50
4.1.1 Número Kappa	50
4.1.2 Tratamento físico sobre as fibras de OCC	55
4.1.3 Caracterização morfológica das fibras	58
4.1.4 Determinação da carga eletrocinética das polpas	62

4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS ENZIMAS SOBRE AS FIBRAS DE OCC	64
4.2.1 Efeitos dos tratamentos enzimáticos de acordo com um planejamento fatorial	64
4.2.2 Avaliação dos impactos físicos sobre os materiais celulósicos após tratamento enzimático	66
4.2.3 Avaliação do tratamento enzimático sobre a química da superfície das fibras de OCC	71
4.2.4 Caracterização morfológica das fibras de OCC após tratamento enzimático	76
4.2.5 Determinação da carga eletrocinética das polpas após tratamento enzimático	86
4.2.6 Determinação da Área Relativa de Ligação – RBA	90
4.3 Efeito da refinação das fibras tratadas com enzimas sobre a carga superficial ..	94
4.4 Efeito do tratamento enzimático sobre a carga superficial das fibras de OCC monitorado através do FTIR.....	96
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	100
5.1 Recomendações para trabalhos futuros	101
REFERÊNCIAS.....	102
ANEXOS	115
ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DAS ENZIMAS	115

1 INTRODUÇÃO

Na fabricação de papel de embalagem, em geral, são usadas tanto fibras virgens como fibras recicladas, em especial àquelas provenientes de aparas de papelão ondulado. O uso crescente dessa matéria prima tem despertado o interesse no conhecimento das variáveis de processo que afetam a qualidade das polpas recicladas.

As principais características das fibras recicladas são o menor comprimento, maior encurvamento e reduzida flexibilidade, propriedades que afetam a qualidade e utilização deste material, principalmente em comparação às fibras virgens (BAJPAI, 2013).

Um dos principais fatores-chave que levam à deterioração da qualidade das fibras, durante as atividades de reciclagem, é a perda de flexibilidade e inchamento promovendo a diminuição do entrelaçamento. Em geral, as alterações se devem à secagem, porque as fibras secas e reumedecidas não são tão flexíveis e conformáveis quanto antes do processo de secagem. Assim, os papéis produzidos a partir de tais fibras tendem a perder resistência físico-mecânica (HUBBE, 2010).

A reciclagem é tradicional no setor papelero brasileiro e começou simultaneamente ao início da fabricação do papel no país há mais de 100 anos. As fábricas são abastecidas por uma grande rede de aparistas, cooperativas e outros fornecedores de papel pós-consumo que fazem a triagem, a classificação e o enfardamento do material. A cadeia produtiva que envolve a atividade gera empregos e renda, movimentando a economia (BRACELPA, 2013).

Sob o ponto de vista econômico, a atividade reduz os custos de produção, distribui renda e promove a recuperação de matérias-primas que serão novamente inseridas no ciclo de consumo. Em relação ao meio ambiente, a reciclagem – aliada a outros fatores, como o uso de resíduos para aproveitamento energético e plantio de florestas que absorvem carbono da atmosfera – contribui para um balanço ambiental positivo como resultado da produção de celulose e papel (VAN KESSEL e WENTENBROEK, 2004).

Além disso, a recuperação do material após o consumo ajuda a diminuir o volume de detritos a ser descartado em lixões e aterros sanitários já saturados.

A aplicação de um tratamento enzimático pode ser implementada junto à reciclagem de papéis visando minimizar os tempos envolvidos no refino. O uso de enzimas pode degradar seletivamente os resíduos de fibras (finos e fibrilas) e modifica a superfície da fibra sem causar perdas na resistência da polpa.

A ação enzimática sobre as fibras tem sido estudada sob diferentes pontos de vista, sendo que as influências e impactos desse tratamento já foram evidenciados por vários autores. Os principais focos do tratamento enzimático têm sido na redução de energia na refinação (PERE *et al.*, 2000; BAJPAI *et al.*, 2006; HART *et al.*, 2009; LECOURT *et al.*, 2010; GIL, *et al.*, 2011), melhorias na drenabilidade e nas ligações interfibrilares (DICKSON *et al.*, 2000; OKSANEN, 2000; SEO *et al.*, 2000; SPIRIDON e DUARTE, 2002; RUEL *et al.*, 2003; DIENES, 2004; MAXIMINO *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2012), branqueamento (DU, *et al.*, 2012) e melhor andamento da máquina de papel (BAJPAI, 2010).

Embora se tenham pesquisas para estabelecer o efeito de tratamento enzimático, nota-se que a maioria tem focalizado a ação hidrolítica das enzimas sobre as fibras. Porém, poucos estudos têm sido realizados para avaliar os efeitos sobre a química da superfície das fibras recicladas.

A partir desta contextualização, pode-se definir o seguinte problema de pesquisa:

Quais as modificações no comportamento da química da superfície das fibras recicladas de papelão ondulado quando submetidas ao tratamento enzimático?

Com base no exposto anteriormente, as hipóteses de trabalho que orientam essa tese em relação às influências do tratamento enzimático sobre as fibras recicladas de papelão ondulado são:

- Preserva a integridade das fibras durante a refinação;
- Gera mudanças na química da superfície das fibras; e
- Contribui na ligação interfibrilar.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tratamento enzimático sobre as superfícies das fibras recicladas de papelão ondulado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente objetiva-se:

- a) Caracterizar as fibras recicladas de OCC sob os aspectos físicos, químicos, estrutura morfológica e de carga eletrocinética da superfície;
- b) Avaliar o efeito das enzimas sobre as fibras de OCC durante a refinação em termos de retenção de água, estrutura morfológica, carga eletrocinética superficial e área relativa de ligação.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Este estudo está estruturado da seguinte forma:

Capítulo 1: Introdução da referida tese e seus objetivos.

Capítulo 2: Revisão de literatura de todo o trabalho.

Capítulo 3: Materiais e métodos.

Capítulo 4: Resultados e discussão.

Capítulo 5: Conclusões e recomendações.

Capítulo 6: Referências

Apêndices

Anexos

2 REVISÃO DE LITERATURA

O papel está entre os produtos que apresentam maior taxa de reciclagem no Brasil, atingindo em 2012, 45,7%, ou seja, 4,445 milhões de toneladas (BRACELPA, 2013).

Definem-se como matérias-primas fibrosas recicláveis utilizadas para a fabricação de papel aquelas que pertencem a dois grandes grupos: aparas e papéis usados. As aparas, juntamente com materiais refugados e não utilizados, resultam de operação industrial que transforma os papéis e cartões em uma variada gama de artefatos. Sendo este caracterizado como de pré-consumo. Já os papéis usados, também designados de papéis velhos, são os diferentes tipos de papéis e artefatos de papel descartados pelos usuários finais, após utilização. O grupo é caracterizado como de pós-consumo e neste onde se insere o OCC (SMOOK, 2002; SIXTA, 2006).

Segundo a norma ABNT NBR 15483 (2009), que trata das definições de papéis usados e aparas, são 31 tipos de classificação, de acordo com o papel que lhes dá origem. As categorias estão listadas a seguir:

- Refile de papelão ondulado;
- Papelão ondulado I;
- Papelão ondulado II;
- Papelão ondulado III;
- Refile de papel kraft;
- Papel kraft I;
- Papel kraft II;
- Papel kraft III;
- Papelão microondulado I;
- Papelão microondulado II;
- Cartão de fibra curta revestido;
- Cartão de fibra longa revestido;
- Cartão de fibra curta não revestido;
- Cartão de fibra longa não revestido;
- Aparas de embalagem tipo longa vida;
- Tubetes e barricas;
- Papel Jornal I;
- Papel Jornal II;
- Papel Jornal III;
- Revista I;
- Revista II;
- Papel branco revestido;
- Papel branco I;
- Papel branco II;

- Papel branco III;
- Papel branco IV;
- Papel branco V;
- Aparas de lista telefônica;
- Aparas de papel colorido;
- Aparas mistas I;
- Aparas mistas II.

No ano de 2012, o consumo brasileiro de aparas e papéis usados em sua maior parte baseou-se em papéis reciclados de papelão ondulado (62%), seguido pelo papel branco (18%) e kraft (10%), sendo que as outras categorias (10%) completam o percentual total (BRACELPA, 2013).

2.1 APARAS DE PAPELÃO ONDULADO (OCC – *Old Corrugated Container*)

As aparas de papelão ondulado ou OCC são oriundas de caixas velhas, sendo que a aplicação dessas fibras secundárias tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e representa uma alternativa significativa em relação ao uso de fibras virgens na fabricação de papéis de embalagem tipo capa e miolo (BRACELPA, 2013).

De acordo com a ABNT NBR 15483 (2009) as aparas de papelão ondulado são classificadas em Ondulado I, II e III, diferenciadas em função da alta resistência, teor de impurezas e de materiais proibitivos. Entende-se como impurezas todo material que não pode ser transformado em papéis e que pode comprometer o processo de produção, por exemplo: metal, plástico, vidro, pedra e areia. Esses materiais podem ser removidos durante o processo de fabricação. Já os materiais proibitivos são aqueles que comprometem a qualidade do papel produzido e não podem ser retirados no processo de fabricação específico de um determinado tipo de papel, por exemplo: papel parafinado, betuminado, papéis higiênicos usados e fitilhos.

As aparas de Ondulado I são aquelas oriundas de produtos de papelão ondulado de fibra virgem ou reciclada marrom e sem a presença de outros papéis, possuem teor máximo de impurezas de 3% e 0% de materiais proibitivos. Já o Ondulado II são aquelas aparas de produtos de papelão ondulado de fibra virgem ou reciclada marrom, com até 5% de outros papéis que não sejam papelão ondulado e

possuem teor máximo de impurezas de 3% e 1% de materiais proibitivos e o Ondulado III, deriva de produtos de papelão ondulado de fibra virgem ou reciclada marrom, com até 20% de outros papéis que não sejam papelão ondulado, possuem teor máximo de impurezas de 5% e 3% de materiais proibitivos. Percebe-se na prática que essas aparas se classificam não apenas pela quantidade de fibras, mas pela quantidade de contaminação (ABNT, 2009).

Destaca-se que o uso de OCC como fonte de fibras secundárias, além de gerar finos durante o processo de desagregação e refinação, apresenta aditivos de fabricação tais como agentes de resistência a úmido e a seco junto às fibras (HUBBE, 2010).

Manfredi (2010) ao analisar a composição de polpas OCC observou que ela consiste de um material de grande heterogeneidade, sendo composto por fibras de coníferas (pinus) e frondosas (eucaliptos) obtidas tanto por polpação química, como por polpação mecânica de acordo com a Tabela 1.

TABELA 1- COMPOSIÇÃO FIBROSA DE POLPA DE OCC, BASE PESO.

CAMADAS DO OCC	PINUS (%)	EUCALIPTO (%)	POLPA QUÍMICA (%)	POLPA MECÂNICA (%)	COMPRIMENTO MÉDIO DAS FIBRAS (mm)	TEOR DE FINOS (%)
Capa externa	16	84	76	24	0,91	11,2
Miolo	36	64	80	20	0,97	22,4
Capa interna	77	23	33	67	1,49	18,1

FONTE: O autor (2010)

As polpas de OCC são altamente lignificadas em virtude de sua origem, pois nas estruturas de papelão ondulado encontram-se capas com alto percentual de fibras virgens (*kraftliner*), bem como de fibras recicladas (*testliner*). Pode-se encontrar elevados teores de hemiceluloses e lignina em sua composição, a qual deve ser conhecida, pois interferirá na capacidade de associação fibrilar do material fibroso (SILVA, 2005; TEIXEIRA, 2012).

Nas várias etapas de reciclagem as fibras secundárias sofrem efeitos específicos que influenciam suas propriedades físico-químicas e variam de acordo com o tipo e extensão do tratamento. Vários estudos ressaltam que as reciclagens geram perdas nas propriedades físicas das fibras, por outro lado concordam que uma refinação adicional pode restaurar parcialmente as propriedades originais das

fibras, todavia ocorre perda de rendimento (SMOOK, 2002; NAZHAD e SODTIVARAKUL, 2004; HUBBE, 2010).

As propriedades mais importantes no comportamento das fibras recicladas são: resistência intrínseca, comprimento, inchamento/plasticidade e potencial de ligação interfibrilar. Durante a reciclagem ocorre redução do comprimento das fibras em virtude dos tratamentos mecânicos, tais como a refinação. Já a ligação entre as mesmas é influenciada pelo inchamento/plasticidade, o qual afeta a conformação dessas em relação às outras. Normalmente, as fibras recicladas possuem menor conformabilidade que as fibras virgens. Em geral as perdas de ligação interfibrilar são mais acentuadas que as perdas de resistência intrínseca da fibra (EK *et al.*, 2009).

À medida que se intensifica a reciclagem perde-se em flexibilidade e plasticidade, devido à redução da capacidade de inchamento das fibras uma vez que as mesmas tornaram-se papel. Ainda que as mudanças morfológicas tenham sido bem estudadas, observa-se que ocorrem alterações em pequena escala, tais como perda de inchamento e redução do tamanho dos poros (GUO *et al.*, 2011).

Embora as fibras recicladas sejam usadas na fabricação de vários tipos de papéis existem diferenças entre elas e as fibras virgens, tais como: menor drenabilidade, menor comprimento e maior quantidade de finos, maior densidade aparente, menores propriedades de resistência, maior opacidade, menor habilidade de ligação interfibrilar, menos inchamento, menor flexibilidade, fibrilação reduzida e ausência de delaminação interna (NAZHAD e SODTIVARAKUL, 2004; NAZHAD, 2005; HUBBE, 2010).

2.2 PROCESSO DE RECICLAGEM

O uso de fibras secundárias defronta-se com vários desafios, dentre eles uma maior seleção de materiais (que não podem conter certos contaminantes), limpeza de equipamentos e maior reaproveitamento. Vários autores concordam que produzir papel a partir de fibras recicladas e obter qualidade comparável com as dos produtos de fibra virgem requer alta tecnologia e desenvolvimento de processos alternativos

que melhorem as características das polpas recicladas (SILVA, 2005; ADAMAPOULOS *et al.*, 2007; FALEIROS, 2009).

Durante o processo de reciclagem há tratamentos em que as aparas de papel devem ter suas fibras inicialmente separadas e finalmente reagrupadas. Os tratamentos mais comuns são os mecânicos, tais como desagregação, depuração e refinação. Ao chegar à fábrica, os fardos de aparas de papelão ondulado são misturados à água e reagentes químicos sob temperatura controlada em um equipamento chamado *hidrapulper* ou desagregador, formando uma espécie de polpa celulósica. Em seguida, essa polpa passa por um sistema de depuração composto de peneiras pressurizadas, as quais promovem a retirada de impurezas, tais como pedaços de papel não desejáveis, fitas adesivas, *hot melt*, plástico, arames e outros metais. Uma depuração mais fina, mediante uso de hidrociclones ou *cleaners*, separa a areia, fragmentos plásticos e *stickies* (SMOOK, 2002; EK *et al.*, 2009).

Na sequência a polpa celulósica de OCC é refinada para que as fibras melhorem a ligação entre elas, aumentando a resistência. Chen *et al.* (2012) destaca que a refinação proporciona um aumento na área superficial disponível, a qual permite as ligações interfibrilares.

Segundo Torres *et al.* (2012) as fibras celulósicas ao passar entre os discos de refino são expostas a repetidas forças de compressão e cisalhamento. Tais forças delaminam gradualmente as paredes das fibras, onde a parede primária e secundária externa S1 são removidas, expondo a parede secundária intermediária S2 (Figura 1)

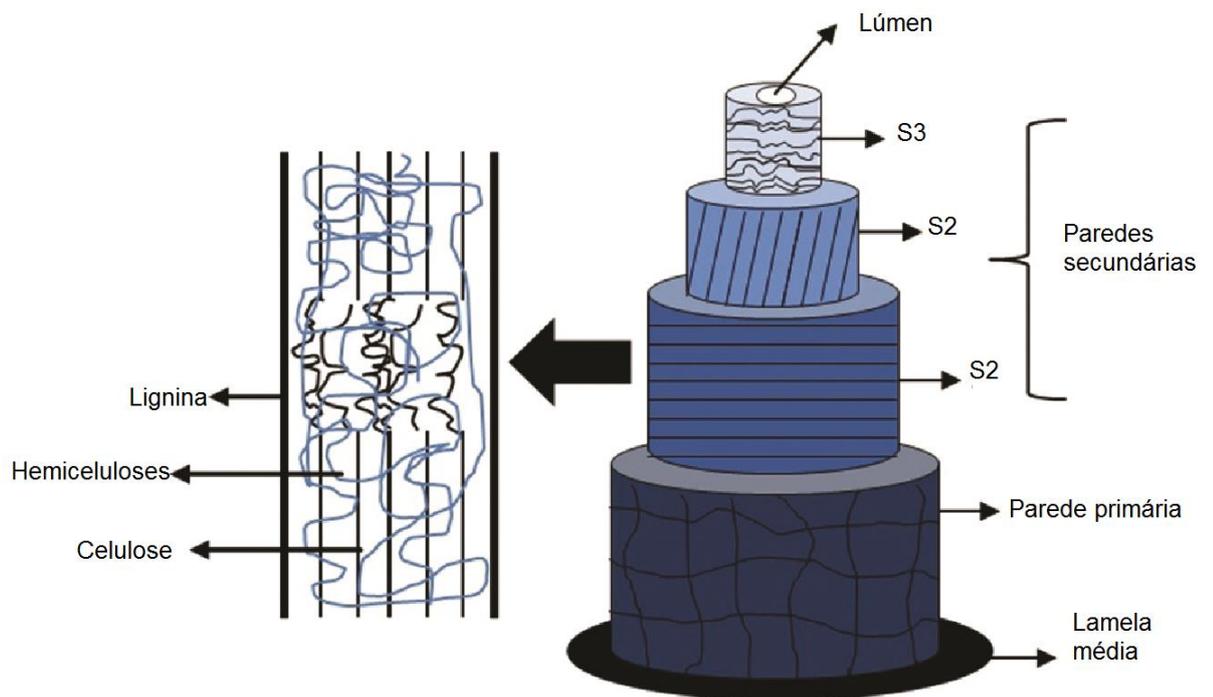


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FIBRA CELULÓSICA: LAMELA MÉDIA, PAREDE PRIMÁRIA, PAREDE SECUNDÁRIA EXTERNA (S1), PAREDE SECUNDÁRIA INTERMEDIÁRIA (S2), PAREDE SECUNDÁRIA INTERNA (S3) E LÚMEN.

FONTE: Adaptado de Pereira *et al.*,(2015)

Já Paulapuro (2000) ressalta que a refinação gera outros efeitos nas fibras, entre eles: corte e encurtamento, produção de finos e remoção completa de partes das paredes das fibras, gerando detritos em suspensão; fibrilação externa; alterações internas na estrutura da parede, tais como delaminação, fibrilação interna ou inchamento; emaranhado de fibras; geração de nós; dissolução ou lixiviação do material coloidal junto ao licor externo; redistribuição de hemiceluloses da parte interna da fibra para o exterior; abrasão da superfície a nível molecular produzindo uma superfície gelatinosa.

Com a maior intensidade de uso de fibras recicladas na produção de papéis, também se intensificou o uso de aditivos químicos, sejam para minimizar a formação de depósitos, ou no sistema da máquina de papel, ou para assegurar drenagem, retenção e resistência da folha. Ao usar uma composição fibrosa a base de fibras recicladas, ressalta-se que nesse meio existem vários materiais particulados não fibrosos (por exemplo, *stickies*), residual de aditivos presentes nos papéis reciclados (por ex.: colas, agentes de retenção, amido, etc.) e finos celulósicos. Logo, esses

materiais influenciam na reatividade das fibras recicladas ou em sua resposta frente aos químicos que serão usados na fabricação (NAZHAD, 2005).

2.3 CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS OCC RECICLADAS

Muitos pesquisadores têm investigado as propriedades da polpa de OCC após reciclagem e em geral mencionam que as propriedades superficiais e de resistência das fibras tendem a diminuir com o aumento dos ciclos de reciclagens (LI *et al.*, 2010; WAN *et al.*, 2011; SEO, 2002; BAJPAI, 2010; GUO *et al.*, 2011)

Durante a reintrodução no processo de fabricação de papel, as fibras recicladas passam por etapas que geram modificações nas dimensões (comprimento e área de seção transversal) e nas propriedades superficiais, alterando a química da superfície, além de mudanças na distribuição e na morfologia das fibras em relação à estrutura mecânica individual (ACKERMANN *et al.*, 2000; EK *et al.*, 2009).

As mudanças na morfologia das fibras e características superficiais são geralmente indesejáveis, porque impedem o contínuo uso dessas fibras na fabricação de papel, devido à perda da capacidade de inchamento (HUBBE, 2010).

Alguns estudos (Nazhad, 2005; Hubbe *et al.*, 2007) reportam que essa perda é irreversível e deve-se ao fechamento dos poros entre as fibras, outros apontam a auto-reticulação, reorganização e cristalização das cadeias celulósicas. O mecanismo de perda de inchamento ainda não está completamente entendido (WAN *et al.*, 2011), mas observa-se que a estrutura porosa desempenha um papel importante, e o conhecimento das mudanças durante a preparação da polpa e fabricação de papel é importante para reverter as propriedades inferiores de fibras recicladas.

De acordo com Wan *et al.* (2011) as mudanças das características de poros da parede celular, tais como a área de superfície específica, volume e tamanho estão associadas com o grau de fibrilação da superfície das fibras, devido às contribuições físicas da refinação. Na fase inicial, as paredes secundárias e primárias exteriores da fibra são interrompidas e em parte removidas, ou seja, ocorre fibrilação externa. Subsequentemente, o processo de refinação tende a abrir espaços submicroscópicos dentro da estrutura lamelar das paredes celulares e ainda cria

delaminação interna das fibras. Assim, é provável que contribua para o aumento do tamanho e volume dos poros.

Alguns indicadores tais como o RBA (*Relative Bounded Area*) e WRV (*Water Retention Value*) têm sido usados para caracterizar as alterações na morfologia das fibras e consequente impacto no inchamento (NAZHAD, 2005; VOILLOT, 2005; BATCHELOR e KIBBLEWHITE, 2006; WAN *et al.*, 2011). Define-se RBA como a razão entre a área de ligação e a área total da superfície seca, reflete a flexibilidade das fibras, se as fibras são flexíveis então o RBA será alto devido à melhor acessibilidade da superfície da fibra para a ligação. Já o WRV é uma importante característica associada com a cristalinidade da fibra e capacidade de inchamento (HUBBE *et al.*, 2007).

2.4 QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS

O preparo da polpa afeta as propriedades de ligação das fibras que em grande parte são determinadas pelas suas propriedades de superfície. A ligação fibrilar determina a resistência da trama fibrosa e consequentemente as propriedades de resistência dos produtos finais subsequentes, como o papel. A precipitação da lignina hidrofóbica e extrativos sobre as superfícies das fibras durante o cozimento kraft impede a formação de fortes ligações de hidrogênio entre as unidades de celulose de fibras adjacentes. Isso causa efeitos nas ligações interfibrilares nas polpas de OCC oriundas de *kraftliner* e *testliner* (SILVA, 2005).

As fibras celulósicas normalmente possuem uma carga superficial negativa quando se encontram em suspensão devido à presença de grupos ácidos ionizáveis nas hemiceluloses e lignina, compostos principalmente de ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, alcoóis, fenóis e hidroxilas. A carga superficial das fibras é em função da composição química, estado de ionização dos agrupamentos ácidos e da natureza e quantidade de substâncias adicionais adsorvidas sobre superfície fibrosa. Em geral, os grupos ionizáveis dependem da origem das fibras, tratamentos químicos (polpação e branqueamento) e mecânicos a que tenham sido submetidas (desagregação, depuração e refinação). Os principais grupos que interferem fortemente na carga superficial são os ácidos carboxílicos e sulfônicos. Tanto nas

coníferas como nas folhosas, a maioria dos grupos carboxílicos se encontra nas glucoronoxilanas, porém, as concentrações se diferem em proporção nas paredes secundárias das fibras (BANAVATH *et al.*, 2011; BHARDWAJ *et al.*, 2004).

O conteúdo total de grupos ácidos nas fibras estabelece a sua capacidade de troca iônica e contribui no processo de inchamento, além de influenciar fortemente nas propriedades das fibras na fabricação de papel. Porém, a carga superficial não é relativa somente à presença de ácidos carboxílicos, mas, também se refere aos grupos fenólicos de lignina (BHARDWAJ *et al.*, 2004).

Por esta razão as distribuições de carga na superfície das fibras se alteram em função das modificações morfológicas. As mudanças físicas ocorridas durante a refinação farão com que os componentes químicos das fibras sejam mais acessíveis e afetará sua distribuição na superfície, bem como a delaminação da parede da fibra (FARDIM e DURAN, 2003; HUBBE, 2006).

Segundo Bhardwaj *et al.* (2004), a densidade de carga nas fibras celulósicas é afetada pelo tratamento mecânico e químico aplicado, pH e concentração de eletrólitos presente na água do meio dispersante. A carga da fibra é um fator importante nos processos de fabricação de papel, porque muitas das interações entre frações solúveis e de particulados da composição fibrosa são induzidas por ela (ABRIL e MOGOLLÓN, 2012).

Mocchiutti e Zanutinni (2005) concordam que grupos aniônicos localizados na superfície das fibras contribuem na capacidade de ligação interfibrilar. Constata-se que uma forte carga superficial é essencial para se alcançar uma boa adsorção de aditivos usados na fabricação de papel, sendo que a maioria desses são polímeros catiônicos.

No caso das fibras recicladas de OCC uma grande quantidade de resíduos ácidos e outros compostos podem adsorver-se na superfície das fibras auxiliando na criação de cargas superficiais (WAN *et al.*, 2011).

Para quantificar a carga superficial das fibras existem várias técnicas, entre elas as de titulação potenciométrica, condutimétrica e coloidal, bem como o uso do potencial zeta (HUBBE, 2006). O potencial zeta possui uma relação proporcional com o pH, quando se diminui o pH, ou seja, acidifica o sistema, diminui o zeta potencial (ABRIL e MOGOLLÓN, 2012).

2.5 ENZIMAS

As enzimas podem ser definidas como catalisadores biológicos, de natureza principalmente proteica, que participam de várias reações bioquímicas, tendo como papel fundamental o controle metabólico (AEHLE, 2007; BON *et al.*, 2008). Além de acelerar as reações, apresentam alto grau de especificidade tanto para dado substrato, quanto na promoção de apenas uma reação bioquímica, permitindo a síntese de um produto específico, sem gerar produtos residuais. São muito versáteis e de alta importância nos processos biotecnológicos. Destacam-se como vantagens suas condições suaves de reação, atuação em pequenas concentrações e a redução de problemas ambientais e toxicológicos (OLSEN, 2005).

Classificam-se as enzimas de acordo com a forma de uso, origem, modo de ação e reação química catalisada. Normalmente as reações enzimáticas sofrem influência de vários fatores, dentre eles: concentração e seleção do substrato; concentração das enzimas; pH; temperatura; atividade da água; presença de inibidores e estabilidade enzimática (KIELING, 2002; OLSEN, 2005; AEHLE, 2007; COELHO *et al.*, 2008)

Segundo Enzyme Technical Association *et al.* (2001), Coelho *et al.* (2008) e Santamaria *et al.* (2012) as enzimas podem ser categorizadas de acordo com os substratos em que elas atuarão. As mais comuns são proteases, celulasas, lipases, hemicelulasas e amilases. As proteases hidrolisam sobre as proteínas, já as celulasas reagem com a celulose, enquanto as lipases quebram as moléculas de lipídios, tais como glicerídeos e ácidos graxos. Por outro lado as hemicelulasas agem junto às hemiceluloses e as amilases fragmentam as moléculas de amido.

As celulasas atuam sobre o carboidrato denominado celulose em especial, nas partes menos cristalinas, ou seja, nas regiões mais amorfas, porque essas são mais acessíveis conforme a Figura 2. Essas enzimas compõem-se de três tipos: as endo-glucanases que atuam aleatoriamente nos enlaces internos das moléculas causando redução do grau de polimerização; as exo-glucanases que removem as unidades de glucose a partir dos terminais não redutores da cadeia celulósica; e as celobiasas que são responsáveis pela hidrólise das celobioses produzidas pelas enzimas anteriores. Estas enzimas podem ser produzidas através de bactérias ou fungos. Atualmente as principais aplicações estão vinculadas à indústria têxtil e de papel

(ESTEGHLALIAN *et al.*, 2002; SCHÄFFER *et al.*, 2005; KUHAD *et al.*, 2011; GANDINI e PASQUINI, 2012).

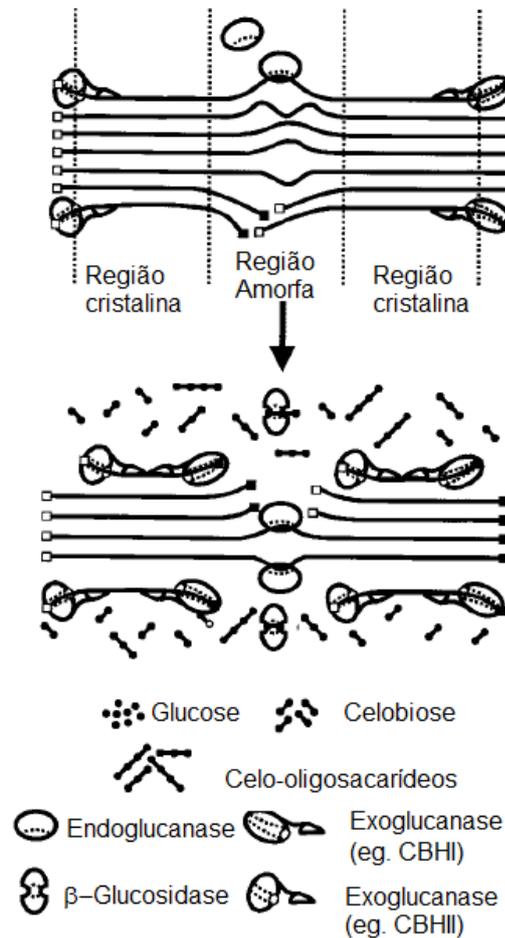


FIGURA 2 - MECANISMO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE ATRAVÉS DA CELULASE.

FONTE: Adaptado de Lynd *et al.* (2002)

As hemicelulases compõem-se basicamente das xilanases e manases e ambas podem ser divididas em muitas famílias de enzimas com diferentes especificidades. A maioria das xilanases pode ser dividida em dois grupos: endo-xilanases e β -xilosidasas. Essas enzimas são comumente aplicadas na indústria de celulose e papel e alimentícia (SANTAMARÍA *et al.*, 2012).

As amilases fragmentam moléculas de amido para gerar produtos que incluem as dextrinas e pequenos polímeros de glucose, sendo aplicadas na biotecnologia, na indústria alimentícia, produtos de limpeza, fermentação, papelaria e têxtil. Podem ser divididas em endo e exo-amilases. As endo-amilases hidrolisam de forma randômica

a parte interna das moléculas, já as exo-amilases atuam sobre os extremos não redutores dessas moléculas (COELHO *et al.*, 2008).

Schäffer *et al.* (2005) destaca que as lipases têm recebido grande atenção como biocatalisadores em vários processos industriais incluindo as áreas de óleos e graxas, detergentes, laticínios, limpeza nas tubulações da indústria de couro e controle de depósitos orgânicos de papel. Também se tem usado na síntese orgânica.

2.5.1 Aplicações de enzimas na indústria de celulose e papel

A utilização de processos biotecnológicos alternativos tem um papel fundamental na implementação de tecnologias sustentáveis. Os tratamentos enzimáticos têm sido usados com sucesso na indústria de celulose e papel, em especial na preparação da matéria-prima (madeira), polpação, branqueamento, fabricação de papel, tratamento de efluentes e resíduos, etc. Percebe-se um grande interesse na aplicação de enzimas específicas que atuam nos vários componentes da madeira sob as condições de processo. As que possuem grande potencial são aquelas que modificam a celulose, hemiceluloses, lignina, bem como degradam os extrativos (SOUSA, 2002; SCHÄFFER *et al.*, 2005; OLSEN, 2005; BON *et al.*, 2008; CADENA CHAMORRO, 2008; DEMUNER *et al.*, 2011; SANTAMARÍA *et al.*, 2012).

Foi através do uso de xilanases no pré-branqueamento da polpa que se demonstrou que as enzimas são ferramentas tecnológicas eficientes e que poderiam ser utilizadas nas instalações existentes sem grandes investimentos. Recentemente, outras enzimas, tais como as lipases, estearases, amilases, entre outras foram testadas para distintas finalidades com sucesso (DEMUNER *et al.*, 2011).

As aplicações mais comumente usadas a nível industrial referem-se àquelas que incluem remoção de depósitos de *pitch* e *stickies*, *boil-out*, limpeza e condicionamento de vestimentas (telas e feltros), melhoria de drenagem, destintamento de papéis velhos, pré-branqueamento da polpa e modificações das características das fibras (BON *et al.*, 2008; JEFFRIES, 2009; KUHAD *et al.*, 2011).

Muitos desses tratamentos se encontram em fase de comercialização e terão grande impacto na tecnologia futura do processo de produção de polpa e papel. Visto que o desenvolvimento da utilização das enzimas na indústria depende de

constantes inovações, visando, principalmente, a melhoria do desempenho enzimático e à redução de custo (DEMUNER *et al.*, 2011).

Logo, por estarem sendo produzidas em uma escala comercial, as enzimas estarão disponíveis a um preço relativamente baixo e suas aplicações tornar-se-ão mais comuns no cotidiano dessa indústria. (SCHÄFFER *et al.*, 2005; COTRINO e ORDONEZ, 2011).

2.5.2 Tratamentos enzimáticos sobre as polpas recicladas

Na maioria dos tratamentos que visam modificação das fibras as principais enzimas usadas são as celulases e hemicelulases. As celulases podem ser muito úteis na reciclagem de papel, pois durante sua ação podem alterar a flexibilidade e colapsibilidade, conseqüentemente melhorando a consolidação da folha (SCHÄFFER *et al.*, 2005; BON *et al.*, 2008).

Enzimas comerciais tais como *Liftase A-40* (ricas em celulases), *Celluclast 1.5 L* (mistura de celulases), *Cartazyme HS* (xilanases), *Pulpzyme HC* (xilanases), *Pergalase A-40* (mistura de celulases e hemicelulases) e *IndiAge Super L* (endoglucanases) são comumente usadas para tratar fibras recicladas, tanto em escala laboratorial, quanto em escala industrial (PALA *et al.* 2001; SKALS *et al.*, 2008, MAXIMINO *et al.*, 2011)

Pommier *et al.* (1989) demonstraram, através de estudos em escala laboratorial e industrial, que o uso de enzimas pode reverter a diminuição nas propriedades de drenagem inerente à fibra reciclada. Eles informaram um aumento de *freeness* durante tempo de reação do tratamento enzimático sem perdas significativas das propriedades mecânicas.

Outros pesquisadores alcançaram resultados semelhantes fazendo uso de diferentes tipos de fibras recicladas e de enzimas (DICKSON *et al.*, 2000; SEO *et al.*, 2000; PERE *et al.*, 2000; OKSANEN *et al.*, 2000; SPIRIDON e DUARTE, 2002; RUEL *et al.*, 2003; DIENES, 2004; CHEN *et al.*, 2012; MAXIMINO *et al.*, 2013).

Observa-se que, ao se realizar o tratamento enzimático após a refinação das fibras recicladas, se obtém melhorias na drenagem sem significativamente causar redução no comprimento de fibra. De acordo com Pommier *et al.* (1989) especula-se que o tratamento com enzimas atua sobre a superfície da fibra produzindo uma remoção de camadas da parede celular (Figura 3). Porém, percebe-se que esse

efeito deve ser controlado para que elas venham a remover só alguns componentes muito pequenos (finos) que têm uma grande afinidade pela água, mas não contribuem com o potencial de ligação das fibras. Assim, consegue-se melhor drenagem da polpa sem afetar as propriedades mecânicas.

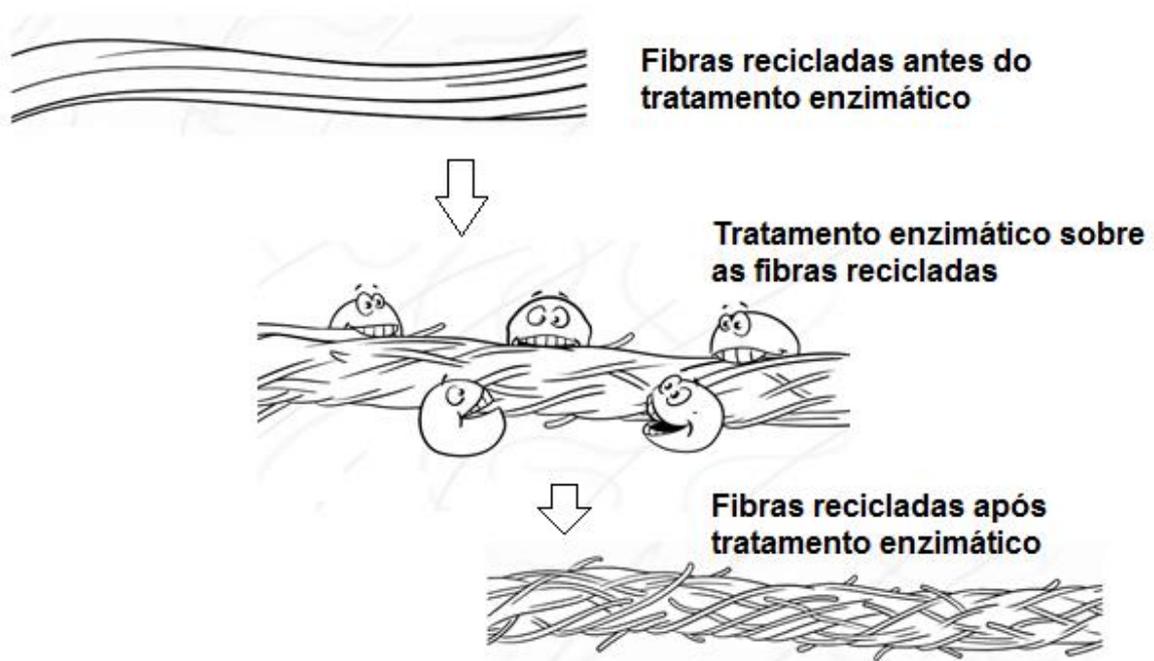


FIGURA 3 - AÇÃO DAS ENZIMAS SOBRE AS SUPERFÍCIES DAS FIBRAS

FONTE: Adaptado de Buckman (2012)

Quando se efetua o tratamento enzimático antes da refinação, os ganhos auferidos estão relacionados com reduções nos tempos de refino até alcance do grau de drenabilidade ($^{\circ}$ SR) desejado, o que possibilitou ganhos na redução de energia gasta no refino, melhorias de resistência da polpa e da eficiência do refinador (BAJPAI *et al.*, 2006; GIL *et al.*, 2008; BAJPAI, 2010; LIU *et al.*, 2012; TORRES *et al.*, 2012). A melhoria na performance do refinador provavelmente resulta das modificação da área superficial das fibras, entre as quais, perdas na resistência intrínseca e na relação tração-densidade aparente, algo comum quando se trata a polpa com enzimas celulases.

De acordo com Sousa (2002), as variáveis de processo que afetam o comportamento das enzimas sobre as fibras recicladas são: consistência da polpa; grau de agitação (uma agitação moderada permite uma boa dispersão da enzima na suspensão fibrosa e permite melhor acessibilidade a superfície de ligação); tempo de

reação; temperatura (temperatura alta incapacita as enzimas de adsorver e biodegradar os substratos); e pH (normalmente afeta o inchamento e carga superficial das fibras alterando a acessibilidade e adsorção das enzimas sobre as fibras).

Em geral, as condições de aplicação observadas para os tratamentos enzimáticos antes ou após a refinação ocorrem nos intervalos de pH entre 4 e 6, temperatura de 40 ° C a 45 ° C, consistência de 3 a 3,5% durante um tempo que varia de 30 min a 90 min. As cargas de enzimas variam de 0% a 2% (0 g/t a 2000 g/t). Após o tempo de reação enzimática as polpas recicladas são refinadas em níveis que variam de 300 a 500 mL CSF (OKSANEN *et al.*, 2000; TALEB e MAXIMINO, 2002; MAXIMINO *et al.*, 2011).

Ao realizar tratamento enzimático sobre aparas de papelão ondulado Bajpai (2010) aplicou dosagens que variaram de 0,02%, 0,03% e 0,04% em massa por tempos que variaram de 1h e 2h, alcançando resultados promissores em termos de redução de consumo de energia de até 30%.

Já Lecourt *et al.* (2010) ao analisarem o impacto de diferentes dosagens de enzimas que variaram de 100g/t, 200 g/t, 400 g/t e 2000 g/t sobre o consumo de energia constaram que o tratamento com a dosagem de 200 g/t proporcionou uma melhor relação custo-benefício, pois além de contribuir redução no consumo de energia, também gerou desenvolvimento nas propriedades da polpa e menor custo de investimento no tratamento enzimático.

Sousa (2002) ressalta a complexidade das interações enzimas/substrato, quando se aplica tratamento enzimático sobre as polpas celulósicas e, em especial, fibras recicladas. Isso ocorre porque a variabilidade existente nas fibras de OCC condiciona a eficiência das enzimas e dificulta a otimização dos tratamentos biotecnológicos.

A ação enzimática varia em função da composição da polpa a ser utilizada, uma hipótese provável deve-se a diferente acessibilidade e degradabilidade da matriz fibrosa. Em geral, os fatores que vão interferir na hidrólise enzimática são: natureza da fibra (porosidade, área superficial específica, distribuição dos componentes químicos da fibra); quantidade de componentes químicos da fibra; conteúdo de lignina; e estado da superfície das fibras (sendo influenciado pela presença de aditivos) (SOUSA, 2002; ANDERSEN, 2007, BAJPAI, 2012).

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS

Ao caracterizar materiais celulósicos constituídos de fibras recicladas, geralmente se avalia o tamanho das fibras, a presença de pigmentos e cargas minerais, ocorrência de finos secundários e terciários e presença de contaminantes, entre outros aspectos. Todavia, esquece-se que a composição química das fibras recicladas desempenha um papel importante na fabricação de papel e também nas propriedades mecânicas do produto acabado. De igual importância a estrutura macromolecular e morfológica das fibras. Assim, para caracterizar as fibras recicladas de OCC deve-se abordar tanto as características morfológicas como as químicas, pois uma boa caracterização vale-se de todas estas técnicas de abordagem para adquirir informações (SIXTA, 2006). A qualidade de uma caracterização de matérias primas fibrosas é dependente das técnicas utilizadas para a realização da mesma.

Para analisar as modificações nas superfícies das fibras causadas pelo tratamento enzimático e refino, várias técnicas analíticas são usadas para medir física, mecânica e quimicamente os fenômenos, além de técnicas visuais que possibilite observar os efeitos em escalas micrométricas (PUBLIO, 2012).

Stenius (2000) ao analisar a superfície das fibras classificou em três aspectos: estrutura e cristalinidade, química e energia superficial. Para se analisar estrutura e cristalinidade as técnicas requeridas ou usadas são a microscopia confocal (CSLM), microscopia eletrônica (MET, MEV, MEV-FE), difração com raios-X, ressonância magnética - NMR (estado sólido), microscopia de força atômica (AFM) e porosimetria. Já para se estudar a química da superfície, ele sugere as técnicas de espectroscopia de Infravermelho (FTIR, NIR) e Raman, titulação coloidal, potencial zeta e adsorção (para os grupos ionizáveis que estão na estrutura e superfície), Espectrômetro de massa de íons secundários (SIMS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X/ espectroscopia eletrônica para análises químicas (XPS/ESCA). Para se avaliar a energia superficial recomenda a adsorção (gás ou solução), ângulo de Contato (fibras e folhas de papel) e medidas de força superficial (superfícies modelo/aparato de força superficial e o AFM).

Por outro lado Belgacem e Gandini (2009) salientam que as técnicas para avaliar modificações na superfície das fibras podem se dividir em duas categorias,

as diretas e indiretas. Existem técnicas diretas estritamente limitadas à superfície com profundidade de análise de poucos nanômetros, por exemplo, XPS, SIMS e AFM. Bem como aquelas com considerável profundidade de análise, tais como FTIR (com penetração de alguns micrômetros), MEV e microscopia confocal. Também há técnicas indiretas limitadas à superfície, tais como medidas de ângulo de contato e cromatografia gasosa inversa (IGC) e indiretas massivas (aquelas que analisam a composição interna), como análise elementar e RMN em estado sólido.

Vários estudos (Koljonen *et al.* 2003; Brancato, 2008; Lindström e Fardim, 2012) utilizaram técnicas de imagem AFM para determinar a estrutura de fibras celulósicas e as interações da celulose, hemicelulose e lignina. Permitindo informações topográficas de estruturas com dimensões de 10 nm-100 nm, tornando possível estudar a morfologia das fibras com de alta resolução e elevado nível de detalhamento. Possibilitando analisar a orientação das microfibrilas e nanofibrilas.

Por meio do ESCA/XPS pode-se avaliar o conteúdo de lignina e extrativos na superfície da polpa fibrosa e também informações quantitativas sobre as distribuições de profundidade. Esta parece ser uma técnica muito promissora para a modelagem de lignina e extrativos (KOLJONEN *et al.*, 2003; PEI *et al.*, 2013). Normalmente é aplicável para caracterizar a superfície das fibras e através da análise dos picos do espectro XPS permite-se determinar a composição química da amostra a uma profundidade de até 10 nm (CITRONI *et al.* , 2010).

A análise do XPS pode ser usada para averiguar a adsorção e verificar a formação de ligações químicas entre as fibras e polieletrólitos (AWADA *et al.*, 2012).

A espectrometria de massas de íons secundários (SIMS) tem se mostrado útil para a determinação tanto atômica como molecular de superfícies sólidas (VICKERMAN, 2009). O espectrômetro mais usado é o ToF-SIMS ou SIMS de tempo de voo (HOLLER *et al.*, 2009).

Fardim (2007) recomenda o ToF-SIMS como técnica para a nanocaracterização de superfícies sólidas, em específico a superfície das fibras devido a sua resolução de profundidade ser próxima de 1 nm-2 nm.

Para caracterizar a superfície de diferentes polpas mecânicas e os efeitos de diferentes tratamentos Koljonen (2004) utilizou dos métodos XPS, ToF-SIMS, AFM, ângulo de contato e FTIR. Ele demonstrou que estas técnicas podem ser complementares.

Yasumura (2012) usou da técnica do Raman para caracterizar papéis reciclados e presença de contaminantes na estrutura fibrosa.

2.6.1 Microscopia Eletrônica

Quando se busca obter informações sobre a natureza física das superfícies, é a microscopia eletrônica é uma das técnicas visuais mais utilizadas, pois proporciona alta resolução. Os dois métodos mais importantes são a Microscopia Eletrônica por Varredura - MEV e Microscopia Eletrônica por Transmissão – MET (HOLLER *et al.*, 2009).

O MEV é mais aplicado para evidenciar os efeitos de fibrilação externa causado pela ação enzimática como auxiliar de refino ou a própria ação mecânica sobre a fibra (PALA *et al.*, 2001; DIENES *et al.*, 2004; CADENA CHAMORRO, 2008; CHINGA-CARRASCO *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012; PUBLIO, 2012). Através dela é possível alcançar imagens de elevada resolução.

A diferença entre o MEV e o MET é a capacidade que o MEV possui em mapear a topologia da amostra, enquanto que o MET investiga a estrutura interna e proporciona informações sobre detalhes microestruturais da amostra que não são habituais (HOLLER *et al.*, 2009). É por isso que o MET exige amostras uniformes e com espessuras ultrafinas proporcionando imagens de maior resolução. Já o MEV praticamente não necessita de preparação prévia quando as amostras são condutoras. Se as amostras não são condutoras, podem ser cobertas com uma fina película de metal (pulverização) ou aplica-se uma baixa tensão através do canhão principal de elétrons. MEV proporciona análise visual rápida e fácil, podendo complementar aos métodos espectroscópicos. Os equipamentos de alta resolução estão definidos para resolução ao redor de 5 nm, mas geralmente o MEV é aplicado no regime micrométrico (KONTTURI, 2005).

2.6.2 FTIR

O uso de espectroscopia no infravermelho e em específico no próximo (NIR) tem se mostrado uma eficiente ferramenta no controle de qualidade de processos industriais de produção de celulose e papel. Observa-se que a maioria das aplicações das técnicas de infravermelho foi direcionada para análises de amostras de matéria-prima (cavacos) e fibras (VIANA *et al.*, 2010; SCHIMLECK, *et al.*, 2003)

Atualmente algumas pesquisas estão buscando a possibilidade do uso dessas técnicas como forma de monitorar a qualidade do papel acabado (SAMISTRARO, 2008; RIBA *et al.*, 2011; MOLLEDA, *et al.*, 2008; SAMISTRARO *et al.*, 2009; MAGGI, 2010).

A técnica de espectrofotometria na região do infravermelho médio constitui-se um campo ainda pouco explorado na área de papel. Assim, para identificar e caracterizar compostos orgânicos, a técnica de análise denominada FTIR apresenta-se como uma boa alternativa. A mesma se caracteriza pelo uso da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) (4000 cm^{-1} a 666 cm^{-1}) com transformada de Fourier (FTIR) sendo adequada para avaliação mais completa dos materiais, ou seja, análise do interior e superfície (FAN *et al.*, 2012). A transformada de Fourier é uma aliada do IR, pois tem como função básica decompor ou separar um sinal de diferentes frequências, com suas respectivas amplitudes.

Vários pesquisadores (Molleda, C. *et al.*, 2008; Riba, *et al.*, 2011; Costa & Amaral, 2011; Rech *et al.* 2011, Cordeiro *et al.*, 2012) tem utilizado as técnicas do FTIR para estudar o papel acabado alcançando resultados com elevada confiabilidade. Através do FTIR possibilitou identificação de diferentes componentes presentes (orgânicos e inorgânicos) e concentração média por comparação com a biblioteca espectral, bem como a análise de grupos funcionais.

2.6.3 Potencial Zeta

Quando partículas sólidas estão presentes em uma dispersão aquosa gera-se uma carga superficial que pode ser negativa ou positiva dependendo da composição química e de suas interações com a água. No caso específico da polpa celulósica, essa adquire uma carga superficial aniônica em função dos grupos funcionais de ácido carboxílicos, carbonilas, ácidos sulfônicos entre outros (ABRIL e MOGOLLÓN, 2012).

Devido à superfície fibrosa ter carga negativa, essa atrai íons positivos formando uma camada estável e fixa (Figura 4). A certa distância da superfície das fibras, onde as forças de atração diminuem, forma-se uma camada iônica denominada de camada difusa ou móvel. O potencial elétrico da interface entre a

camada fixa e a difusa é chamada de potencial zeta (BURKE e RENAULD, 2003; HUBBE, 2006).

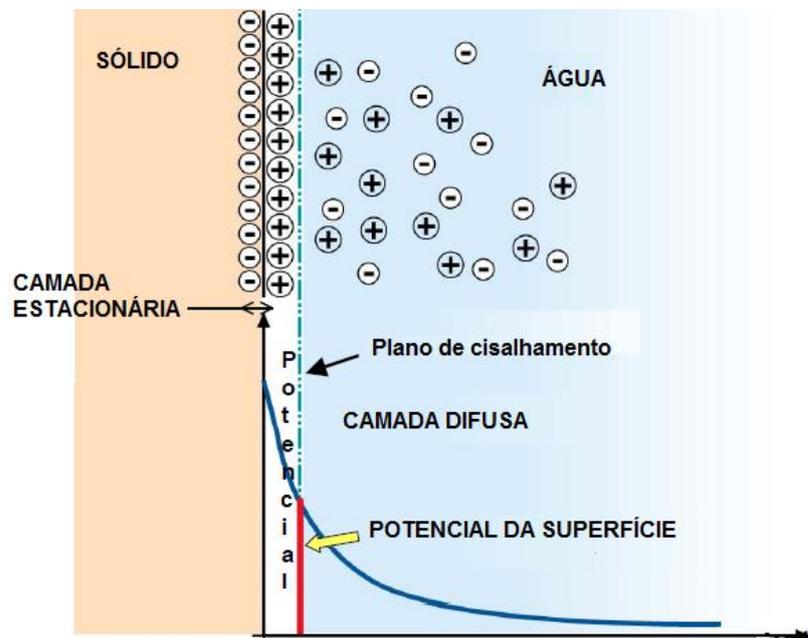


FIGURA 4 - POTENCIAL ZETA.

FONTE: Adaptado de Burke e Renauld (2003)

Guo et al., (2009) salientam que as medidas do potencial zeta permitem conhecer a capacidade de adsorção das fibras e avaliar a adsorção químicas dos aditivos em relação às fibras e finos.

Durante o estudo das polpas branqueadas ECF e TCF de eucaliptos e linho, Garcia et al. (2008), avaliaram o potencial zeta e a influência do pH e condutividade sobre essa propriedade.

Bhardwaj et al. (2004) estudaram o efeito do potencial zeta sobre a retenção e drenagem de polpas recicladas de OCC (*old corrugated container*) e MOW (*mixed office waste*).

Ao pré-tratar polpas termomecânicas não branqueadas com oxidantes, Awada et al. (2012) utilizaram das medidas de potencial zeta para observar se favoreceu a criação de grupos funcionais carboxílicos junto às fibras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

As amostras utilizadas no estudo são provenientes de caixas de papelão ondulado usadas que foram coletadas em depósitos de aparas e classificadas como Ondulado I ou OCC 1 segundo ABNT 15483 (2009).

Removeram-se os contaminantes de maior tamanho, como grampos e fitas adesivas e posteriormente foram cortadas em pequenos pedaços. Em seguida foram separadas aleatoriamente formando, ao todo, 100 amostras. Observou-se que nessas estruturas de papelão ondulado encontram-se capas com percentual de fibras virgens (*kraftliner*), bem como de fibras recicladas (*testliner*).

As enzimas comerciais denominadas ECOPULP R foram cedidas pela empresa AB *Enzymes*, sendo especialmente desenvolvidas para tratamento de polpas fibrosas, podendo ser utilizada em processos de refinação.

A Tabela 2 apresenta as características mais importantes desse preparado enzimático, tais como densidade, tipo de enzima e atividade enzimática. Vale ressaltar que esse preparado enzimático se encontra no estado líquido e foi produzido usando uma cepa modificada geneticamente de *Trichoderma reesei*. Sua atividade enzimática foi determinada em substrato de CMC (carboximetilcelulose) a 60 °C e pH 4,8. Essas informações foram extraídas da folha de especificação técnica proveniente do fornecedor, as quais se encontram no anexo I.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DAS ENZIMAS UTILIZADAS

ENZIMA	FORNECEDOR	TIPO DE ENZIMA	DENSIDADE (g/mL)	ATIVIDADE ENZIMÁTICA (CMU/g)
<i>Ecopulp R</i>	AB Enzymes Oy	Celulases (endo – 1,4 β - D-glucanase)	1,0 – 1,1	≥ 84 000

FONTE: O autor (2014)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização das fibras de OCC

A metodologia para caracterização das fibras recicladas de OCC sob os aspectos químicos, físicos, estrutura morfológica e de carga eletrocinética da superfície está ilustrada na Figura 5.

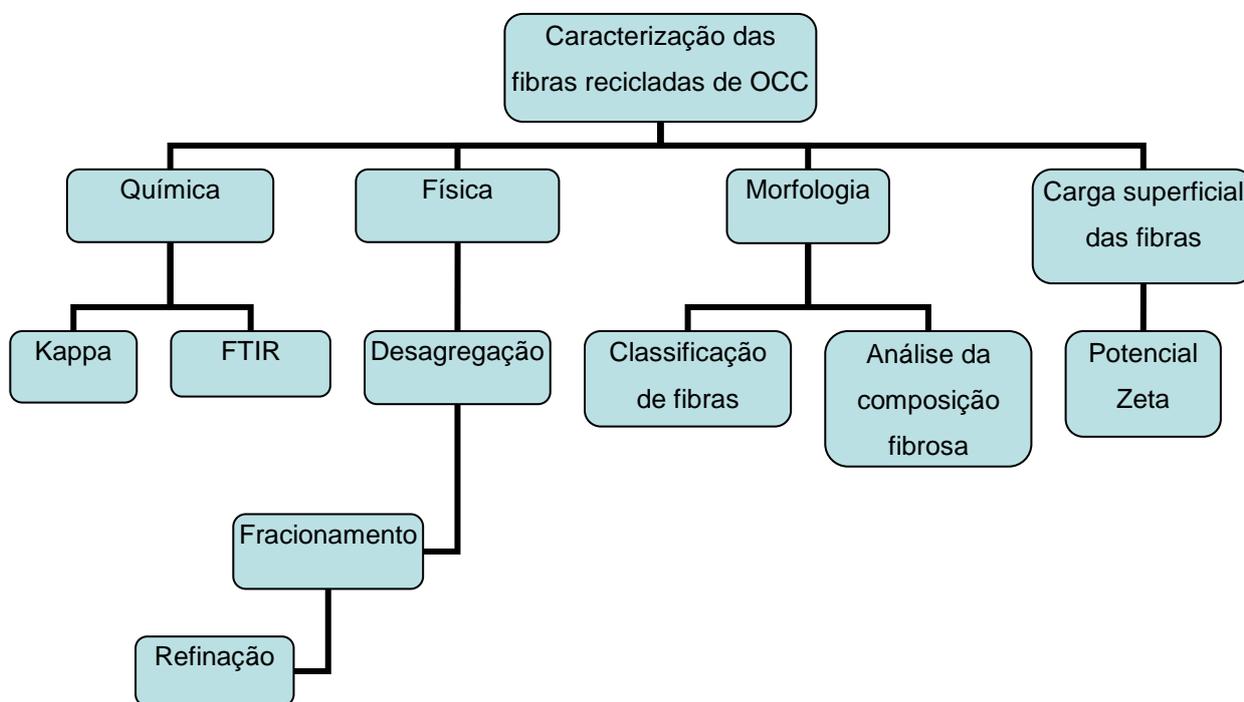


FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS RECICLADAS DE OCC

FONTE: O autor (2014)

a) Caracterização química dos materiais celulósicos

A determinação do teor de lignina residual não depende somente da origem da amostra e das técnicas usadas na sua preparação, mas também do processo de medição. Portanto, optou-se por dois métodos distintos: método volumétrico ou número Kappa e método por espectrofotometria por infravermelho.

- Determinação do número Kappa

Das 100 amostras disponíveis determinou-se o número Kappa sobre 30 amostras conforme norma TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) - T236 om-99. As medidas foram realizadas em triplicata.

- Medições usando FTIR

A obtenção dos espectros ocorreu à temperatura ambiente (25 ± 3 °C), num espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo

Tensor 37 da *Bruker*, que opera em modo de refletância difusa. As amostras foram diretamente colocadas no porta-amostras e analisadas na faixa espectral compreendida entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} para o MIR (infravermelho médio), acumulando 100 varreduras, as quais serviram para calibração e validação. O espectro de cada amostra foi representado pela média de 20 varreduras. A coleta dos espectros e análises seguiu as orientações da norma ASTM E1655-05: 2012.

Para estabelecer a relação entre os espectros e a quantidade de lignina residual nas amostras foram desenvolvidos modelos matemáticos a partir dos espectros de 70 amostras, enquanto que outros 30 foram reservados para validação. Para elaboração dos modelos foi utilizado o software *Unscrambler* versão 10, utilizando-se uma rotina de PLS (*Partial Least Squares*) ou Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais.

O pré-processamento de sinal foi efetuado através do SNV- *Standard Normal Variate* ou Variação de Padrão Normal, que tem o objetivo de remover os efeitos de dispersão por centralização e ampliação do espectro de cada indivíduo. Para validar os modelos de calibração foi usado o método de validação cruzada. Com objetivo de selecionar os modelos preditivos usou-se os seguintes critérios: coeficiente de correlação na validação cruzada (R^2_{cv}); coeficiente de correlação na predição (R^2_p); erro-padrão de validação cruzada (RMSECV) e erro-padrão de predição (RMSEP).

b) Caracterização física das amostras

- Desagregação

As 30 amostras foram separadas em seis classes de frequência de n.º Kappa (Tabela 2), sendo que este número foi obtido pelo princípio proposto por Sturges (FALCO, 2008).

$$N_c = 1 + 3,3 \log n_1$$

Em que:

N_c = número de classes de KAPPA;

\log = logaritmo decimal;

n_1 = número de observações.

O intervalo de classes de n.º Kappa foi obtido pela expressão abaixo:

$$I_c = \frac{(K_{m\acute{a}x} - K_{m\acute{i}n})}{N_c}$$

Em que:

I_c = intervalo de classe;

$K_{m\acute{a}x}$ = Kappa máximo;

$K_{m\acute{i}n}$ = Kappa mínimo;

N_c = número de classes de Kappa.

TABELA 3 - INTERVALOS DE KAPPA

GRUPO DE AMOSTRAS	FAIXAS DE KAPPA
01	57 – 64
02	64 – 71
03	71 – 78
04	78 – 85
05	85 – 92
06	92 – 100

FONTE: O autor (2014)

Após este rearranjo, as mesmas já cortadas em pequenos pedaços, foram imersas em água potável permanecendo por um dia na temperatura média de 25 °C. As amostras foram tratadas em um desagregador laboratorial Regmed modelo DSG-21 por 10 minutos sob velocidade de 2000 rpm.

- *Fracionamento das polpas celulósicas de OCC*

Cada amostra desagregada foi lavada e depurada em um depurador laboratorial tipo *Allis Chalmers* para remoção de pastilhas não desagregadas. Sobre cada uma dessas amostras fracionadas se mediu o °SR (*Schopper-Riegler*) ou grau de drenabilidade inicial.

- *Grau de drenabilidade das polpas*

Para análise do grau de drenabilidade das polpas fibrosas de OCC usou-se como parâmetro o *Schopper-Riegler* (°SR) segundo a norma ABNT-NBR 14031:2004.

- *Refinação das polpas de OCC*

As polpas fibrosas de OCC foram diluídas até consistência de 6% e subsequentemente refinadas num refinador laboratorial Regmed tipo *JOKRO* a 150

RPM por um tempo de 10 minutos, de acordo com a norma ABNT-NBR 14346:1999. Após refino mediu-se o grau de drenabilidade ($^{\circ}$ SR) das polpas.

c) Caracterização morfológica das fibras

- *Análise da composição fibrosa por microscopia ótica*

Para análise da composição fibrosa das polpas de OCC usou-se o método de ensaio com o corante Graff "C" segundo a norma ABNT-NBR 14032:1998. Sendo as visualizações realizadas num microscópio ótico *Carl Zeiss* modelo *Axio Scope. 1*.

- *Classificação de fibras*

As amostras desagregadas e refinadas foram submetidas a uma classificação de fibras no equipamento STFI *Fibermaster* da *Lorentzen-Wettré*, onde se mediram: comprimento médio, largura média, fator de forma ou ondulação (*curl*), porcentagem de fibras entre 0,2 mm a 4,5 mm e porcentagem de flexibilidade.

d) Carga superficial das fibras

Sobre as amostras refinadas (consistência de 1%; pH=6,0) mediu-se carga eletrocinética da superfície da fibra ou Potencial Zeta através do medidor SZP-06 *System- Zeta Potential* da BTG. As amostras preliminarmente foram lavadas e depuradas em peneira de 30 *mesh* para remoção de eventuais pastilhas.

A respectiva determinação se realizou mediante o uso da metodologia proposta pelo fabricante do equipamento. Para se realizar a medida a suspensão fibrosa é succionada através da bomba de vácuo e se forma uma torta na célula de medição; quando o fluxo passa através da torta se cria um potencial que se transmite até o SPZ-06 pelos eletrodos localizados na célula de medição. As medições foram realizadas em triplicata.

3.2.2 Tratamento enzimático

Antes de realizar o tratamento enzimático, se juntou as amostras que foram caracterizadas anteriormente formando um único grupo. A partir de aí, foram

pesadas amostras de polpa de OCC já desagregadas e ajustou-se a consistência para 3% em um béquer. Após, a suspensão fibrosa foi levada a um banho maria a temperatura entre 40 °C – 50 °C. A polpa fibrosa foi tratada com enzimas nas seguintes dosagens (Figura 6):

- 0,0 kg/t (0%) – amostra de controle;
- 0,10 kg/t (0,01%);
- 0,20 kg/t (0,02%).

As dosagens escolhidas foram relatadas como aquelas que melhor apresentam relação custo-benefício (LECOURT *et al.*, 2010).

Uma vez adicionada a dosagem de enzimas sobre o substrato fibroso, o mesmo foi submetido aos tempos de reação de:

- 0,0 h;
- 0,5 h;
- 1,0 h.

O pH da suspensão foi ajustado entre de 4 – 6 com uso de solução diluída de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N e mantido a uma constante agitação (a cada dois (2) minutos). A reação enzimática foi interrompida, ou seja, desnaturada através do uso de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 N até pH igual a 8,0.

A polpa de controle foi tratada em paralelo e de forma semelhante e sem adição de enzimas. Uma vez ocorrido o tratamento enzimático, a polpa foi refinada no refinador laboratorial JOKRO por 10 minutos.

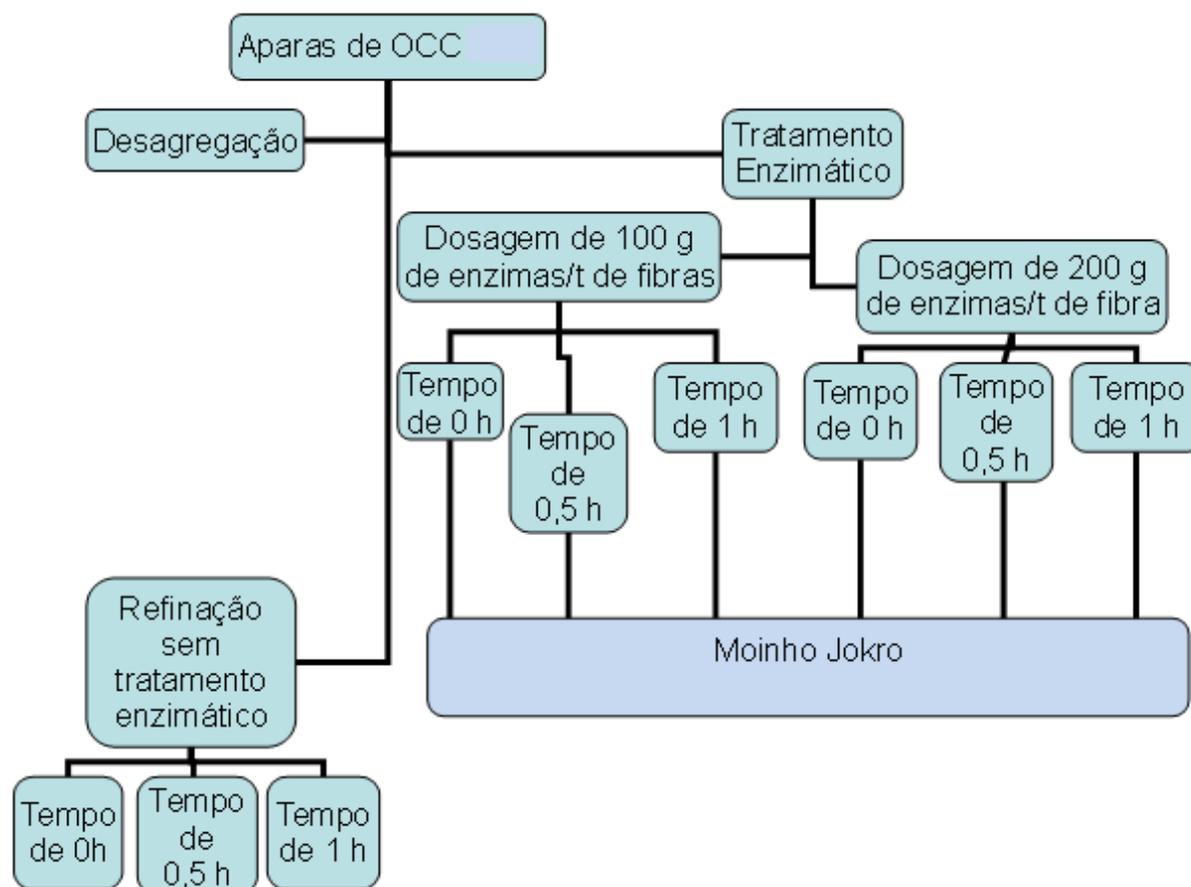


FIGURA 6 - DESENHO EXPERIMENTAL DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO

FONTE: O autor (2014)

3.2.3 Avaliação do efeito do tratamento enzimático sobre as fibras de OCC

A metodologia para avaliar os impactos do tratamento enzimático sobre as fibras recicladas de OCC sob os aspectos físicos, químico, estrutura morfológica, carga eletrocinética da superfície, análise da superfície das fibras e RBA são apresentados na Figura 7.

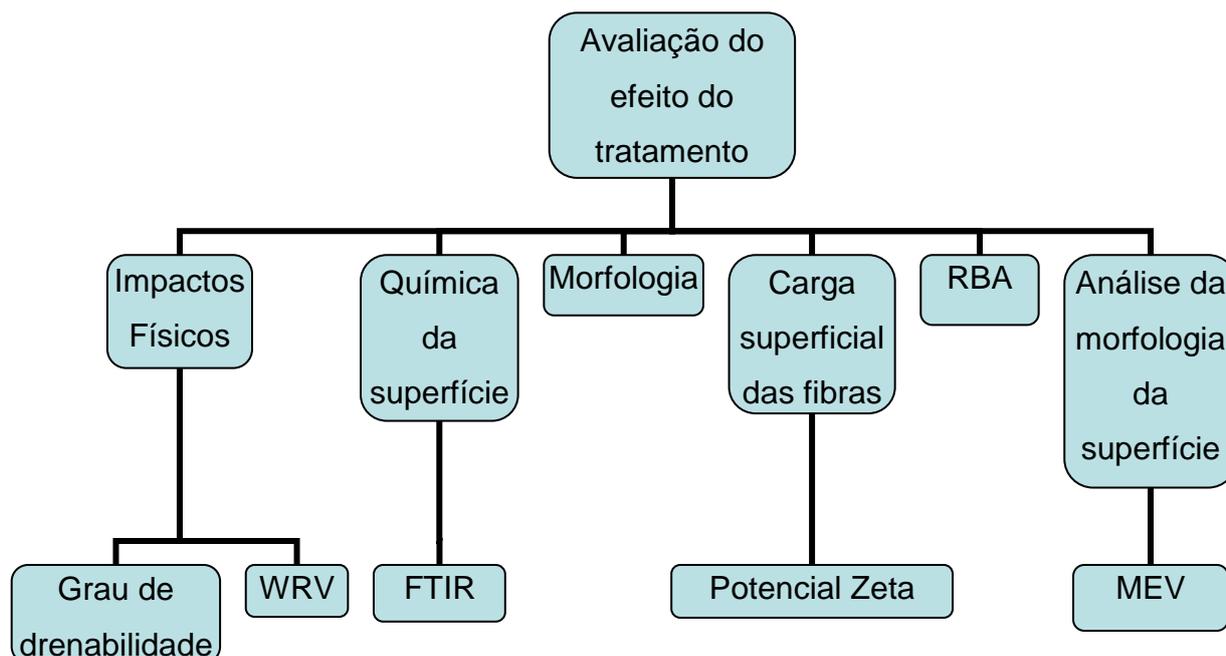


FIGURA 7 - FLUXOGRAMA UTILIZADO PARA A AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE AS FIBRAS DE OCC
 FONTE: O autor (2014)

a) Impactos Físicos

Grau de drenabilidade

As polpas fibrosas de OCC foram diluídas até consistência de 6% e subsequentemente, refinadas num refinador laboratorial Regmed tipo JOKRO a 150 rpm por um tempo de 10 minutos, de acordo com a norma ABNT-NBR 14346. Após refino mediu-se o grau de drenabilidade ($^{\circ}$ SR – Schopper- Riegler) das polpas segundo a norma ABNT-NBR 14031.

Determinação do Índice de retenção de água (Water Retention Value - WRV)

As amostras coletadas após passagem pelo refinador laboratorial JOKRO foram submetidas ao teste WRV (Índice de retenção de água) segundo as normas ISO 23718:2007 e ABNT NBR ISO 23714:2008.

b) Química da superfície

Medições usando FTIR

Para a obtenção dos espectros usou-se de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Tensor 37 da *Bruker*, em modo de transmissão. As amostras de papel feitas com as polpas que sofreram tratamento com enzimas e de controle foram diretamente colocadas no porta-amostras e analisadas na faixa espectral compreendida entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} para o MIR (infravermelho médio). O espectro de cada amostra foi representado pela média de 20 varreduras. A coleta dos espectros e análises seguiu as orientações da norma ASTM E1655-05: 2012.

Para elaboração dos modelos foi utilizado o software *Unscrambler* versão 10, utilizando-se uma rotina de PLS (*Partial Least Squares*) ou Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais.

O pré-processamento de sinal foi avaliado através do SNV- *Standard Normal Variate* ou Variação de Padrão Normal. Com objetivo de selecionar os modelos preditivos usou-se os seguintes critérios: coeficiente de correlação na validação cruzada (R^2_{cv}); coeficiente de correlação na predição (R^2_p); erro-padrão de validação cruzada (RMSECV) e erro-padrão de predição (RMSEP).

c) Caracterização morfológica das fibras

As amostras tratadas com e sem enzimas e refinadas foram submetidas a uma classificação de fibras no equipamento *MorFi Compact* da *Techpap*, onde se mediram: comprimento médio, largura média, fator de formato (*curl*), *kink*, porcentagem de finos e porcentagem de distribuição de fibras entre 0,2 mm a 7,5 mm.

Análise da morfologia da superfície das fibras por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia da superfície das fibras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se amostra em forma fibrosa/folhas. As micrografias eletrônicas foram obtidas diretamente do material, sem preparo, em um microscópio de bancada, modelo TM 1000 da Hitachi.

d) Carga superficial das fibras

Mediu-se carga eletrocinética da superfície da fibra ou potencial zeta através do medidor SZP-06 *System- Zeta Potential* da BTG sobre as amostras refinadas de

controle e também nas que sofreram tratamento enzimático preliminar. Para determinação se usou da metodologia proposta pelo fabricante do equipamento. Para cada amostra realizaram-se três medidas.

e) Determinação da área relativa de ligação - RBA

O RBA ou área relativa de ligação é a fração da superfície total disponível da fibra que está ligada e é um importante fator no controle da resistência física do papel. Se define como $RBA = (A_t - A) / A_t$, onde A_t é a área disponível para ligação e A é a área não ligada na folha de papel após ter sido formada. Para determinação usou-se o método de espalhamento da luz. Onde S_0 é o coeficiente de espalhamento para uma folha completamente não ligada, então $RBA (\%) = 100 \times (S_0 - S) / S_0$ (HUBBE *et al.*, 2007).

Para se medir o coeficiente de espalhamento da luz das amostras e possibilitar o cálculo de RBA utilizou-se do espectrofotômetro *Elrepho Datacolor* modelo 3300 baseando-se na norma ABNT NBR ISO 9416:2009.

3.2.4 Análise estatística

O delineamento proposto consistiu em um delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial (2x3), considerando as variáveis - dosagens de enzimas e tempo de tratamento, as quais resultaram em 6 tratamentos.

Foi utilizado o teste de *Shapiro Wilk's* para avaliar a normalidade de dados; o teste de *Bartlett* para verificar a homogeneidade de variância e, análise de variância ANOVA. Para comparar as médias aplicou-se o teste de *Tukey* no nível de significância (α) a 5%. O programa utilizado foi "Programa *Assistat 7.7 Beta*".

Também foi aplicado um experimento fatorial para estimar os efeitos de cada fator e suas interações sobre a polpa de OCC. Os resultados experimentais provenientes do experimento fatorial foram analisados usando o software estatístico mencionado acima com nível de 95% de confiança.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS CELULÓSICOS

4.1.1 Número Kappa

Observa-se que as amostras possuem um alto grau de heterogeneidade, sendo a maior parte de caixas de papelão constituídas de papéis com elevado teor de lignina, como mostram os valores de número Kappa expostos na tabela 4.

Esta grande variabilidade referente ao número Kappa das polpas de OCC pode ser observada nos estudos realizados por Gulsoy *et al.* (2013) com Kappa de 88, Teixeira (2013) apresentando Kappa igual 47 e Fiserova *et al.* (2013) com Kappa igual a 50.

Também se pode inferir que as referidas amostras possuem elevado teor de hemiceluloses, resultados que coincidem com aqueles encontrados por Manfredi (2010) e Teixeira (2012) em seus estudos com OCC.

TABELA 4 - NÚMERO KAPPA DAS AMOSTRAS DE OCC

AMOSTRA	NÚMERO KAPPA	
	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
01	99,32	2,2
02	67,84	1,8
03	78,13	3,6
04	71,06	2,3
05	79,38	2,8
06	76,46	1,7
07	93,80	2,1
08	89,00	1,9
09	72,67	2,1
10	73,50	3,0
11	70,90	1,8
12	81,13	2,3
13	75,94	2,5
14	79,89	2,6
15	66,10	3,3

continua

conclusão

AMOSTRA	Nº KAPPA	
	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
16	66,23	2,9
17	79,20	2,5
18	78,81	1,9
19	62,77	2,0
20	75,79	2,7
21	85,37	2,5
22	73,29	3,3
23	57,09	3,1
24	58,59	2,6
25	61,79	2,3
26	66,27	2,4
27	66,87	2,8
28	71,20	2,1
29	62,23	2,0
30	76,27	2,3

FONTE: O autor (2014)

Os espectros coletados a partir destas amostras, e com pré-tratamento pelo método SNV são mostrados na Figura 8.

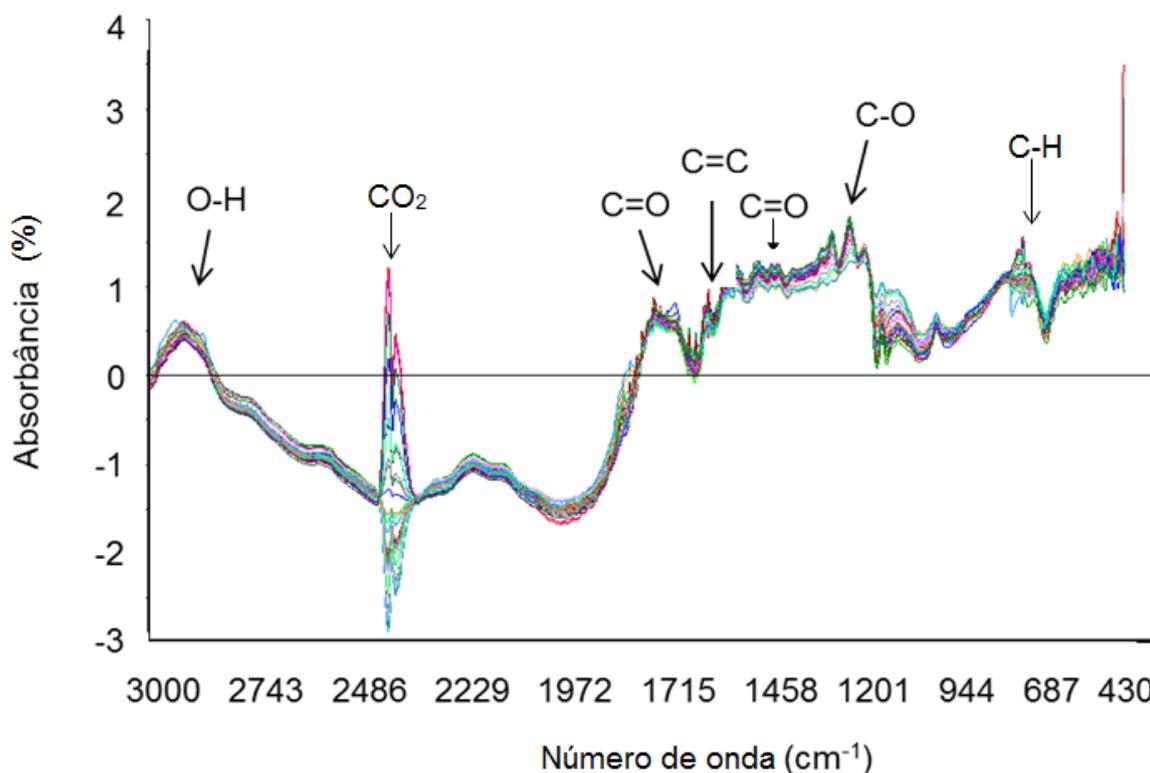


FIGURA 8 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE FTIR (MIR) DAS AMOSTRAS DE OCC CONTIDAS NA TABELA 4

FONTE: O autor (2014)

A faixa espectral das amostras de OCC analisadas variou de 3200 cm^{-1} a 430 cm^{-1} . Nela está contido o intervalo de número de ondas de $1672\text{--}1139\text{ cm}^{-1}$, que cobre as bandas características de grupos carboxílicos ($1725\text{ cm}^{-1}\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$), carboxilatos ($1610\text{ cm}^{-1} - 1550\text{ cm}^{-1}/ 1420\text{ cm}^{-1}\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) e lignina ($1505\text{ cm}^{-1}\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$). Essa faixa espectral também foi usado por Bhardwaj *et al.* (2007) em estudos sobre polpas krafts de alto rendimento (número Kappa ~ 95), concordando com Samistraro *et al.* (2009) que analisando papel kraft também observou bandas características de materiais lignocelulósicos, tais como celulose (2270 cm^{-1}), hemiceluloses (2276 e 2328 cm^{-1}) e lignina (1680 cm^{-1}). Por outro lado Tian *et al.* (2011) na avaliação de fibras recicladas acrescentam que bandas próximas a 2901 cm^{-1} correspondem à vibração de alongamento da ligação C-H e que as de 2362 cm^{-1} e 2330 cm^{-1} referem-se às bandas de absorção características de gases CO_2 e CO.

As principais bandas de absorção da molécula de celulose correspondem ao grupamento OH na região de 3400 cm^{-1} , bandas de estiramento da ligação C – H na

região de 2900 cm^{-1} e a banda correspondente a ligação éter na região de 1150 cm^{-1} a 1085 cm^{-1} (GARSIDE e WYETH, 2003).

As maiores absorções ocorreram nas bandas dos picos que estão relacionadas a lignina (presença do grupo funcional aromático com as ligações C=C em 1595 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} ; éter aromático com ligações C-O-C a 1225 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} , éter alifático com a ligação C-O-C a 1137 cm^{-1} e 1188 cm^{-1} ; anéis aromáticos com a ligação C-H a 820 cm^{-1} , 850 cm^{-1} e 930 cm^{-1} . Também houve picos de absorção para a região das carbonilas ($1850\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$), ésteres ($1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$) e ácidos carboxílicos ($1690\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$) em específico para as ligações C=O. A presença de um pico de absorbância de forte intensidade (2900 cm^{-1}) para a ligação O-H devido à vibração por estiramento indica a presença de ácidos carboxílicos. Também essa forte absorção (2900 cm^{-1}) pode indicar estiramento de uma ligação C-H, que em geral é uma banda absorção fraca, porém nesse caso indica uma elevada porção estrutural hidrocarbonada, ou seja, a presença de celulose, hemiceluloses e lignina. Esse comportamento era esperado, porque as polpas caracterizadas possuíam uma amplitude de número Kappa que oscilava de 57 a 99 denotando uma baixa redução de lignina e outros carboidratos. Cabe destacar que durante a análise houve absorção de gás CO_2 na região de 2350 cm^{-1} .

Konturri et al. (2003), durante a caracterização da superfície de polpas OCC, encontraram picos semelhantes na região 1750 cm^{-1} para carbonilas e vários outros picos resultante da presença de anel de glucopiranosose em $1200\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

Foi desenvolvido um modelo utilizando a técnica de análise multivariada de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para estimar o conteúdo em lignina remanescente nas amostras. O modelo obtido foi testado através de trinta diferentes amostras de OCC (Figura 9). Para tanto, montou-se uma matriz formada pelos valores de absorbância em diversos comprimentos de onda na região MIR e outra composta por valores analíticos de número Kappa determinados pelo método químico.

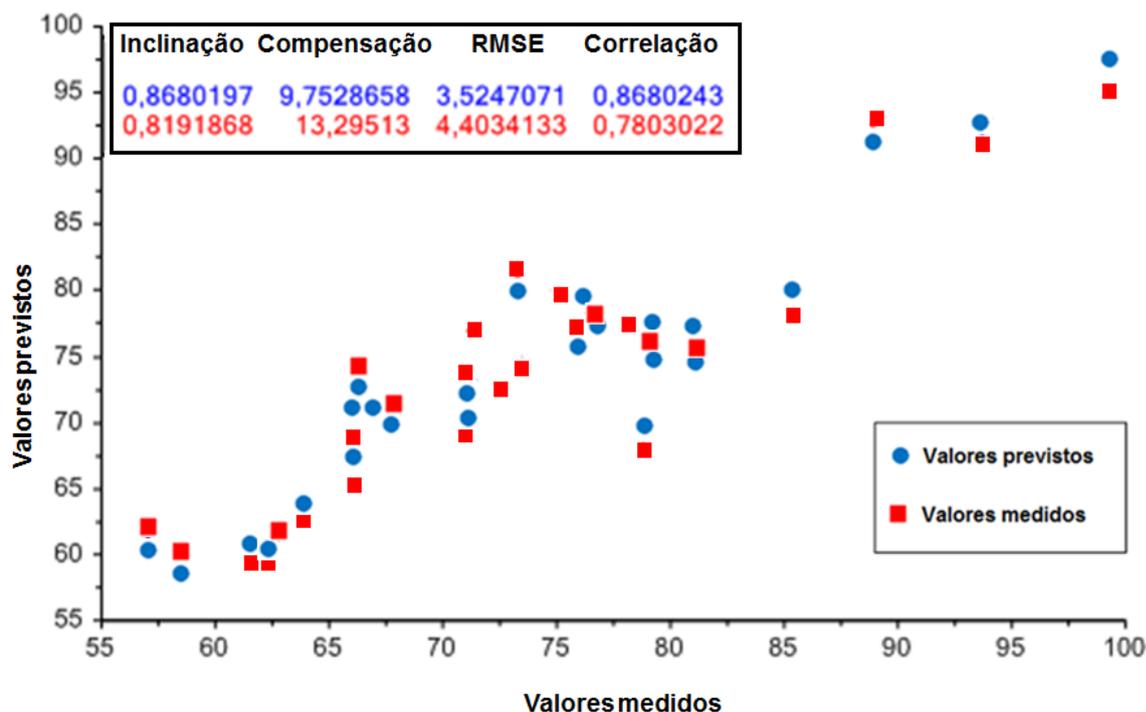


FIGURA 9 - VALORES MEDIDOS E PREVISTOS PELO MODELO PLS NA DETERMINAÇÃO DE LIGNINA REMANESCENTE USANDO O CONJUNTO DE VALIDAÇÃO

FONTE: O autor (2014)

Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros utilizados na construção deste modelo.

TABELA 5 - PARÂMETROS DO MELHOR MODELO DE CALIBRAÇÃO DESENVOLVIDO PARA ESTIMATIVA DO CONTEÚDO EM LIGNINA REMANESCENTE DAS AMOSTRAS DE OCC DE DIFERENTES ORIGENS POR ESPECTROSCOPIA MIR.

Parâmetro	
Região MIR	400 – 4000
Fator	6
R ² (calibração)	86,80%
R ² (predição)	78,03%
RMSECV	3,524
RMSEP	4,403

FONTE: O autor (2014)

Em que: R²= coeficiente de correlação; RMSECV - Raiz quadrada da média dos erros de validação cruzada; RMSEC - Raiz quadrada da média dos erros de calibração; RMSEP - Raiz quadrada da média dos erros de predição.

Na construção de um modelo através da Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) duas medidas são fundamentais: o erro padrão de estimativa ou predição e o coeficiente de correlação. Em relação ao erro padrão de estimativa ou

predição busca-se que esse seja o menor possível. Quanto ao coeficiente de correlação busca-se que esteja mais próximo de 1, o que indica uma forte relação entre os espectros de absorvância e medidas de número Kappa.

A calibração para estimar a lignina remanescente nas amostras de OCC apresentou coeficiente de correlação de 78,03%, RMSECV de 3,524, RMSEP de 4,403 e desvio-padrão da validação cruzada variando de 7,17 a 7,47 para modelo com seis variáveis latentes.

Ao se determinar o conteúdo de lignina residual presente na polpa de OCC através do número Kappa e por meio de técnica de espectroscopia FTIR e, em específico na região do infravermelho médio (MIR), buscou-se identificar e caracterizar esses compostos orgânicos e as influências dos mesmos no processo de fabricação de papel. De acordo com Stenius (2000), a espectroscopia FTIR é uma técnica versátil e rápida para dar informações sobre o tipo de lignina, grupos metoxila, grupos carbonil e grupos hidroxila.

A modelagem permitiu uma boa proximidade entre as previsões do conteúdo de lignina na polpa de OCC, em relação aos valores obtidos pela técnica padrão (metodologia química). Isso pode ser evidenciado pelo valor do coeficiente de correlação que ficou estabelecido em 0,78, sendo considerado satisfatório. Samistraro *et al.* (2009) em seus estudos sobre o papel kraft também encontraram valores similares de coeficientes de correlação, entre 0,80 e 0,94.

Esses altos valores de correlação devem-se às propriedades químicas apresentadas pelas fibras celulósicas que influenciam as características do parâmetro avaliado. Ressaltando que essas propriedades em grande parte são evidenciadas nos espectros proporcionados pelo MIR.

4.1.2 Tratamento físico sobre as fibras de OCC

As 30 amostras foram separadas em seis faixas de número Kappa e após este rearranjo as mesmas foram desagregadas (Tabela 6). Após desagregação observou-se que se produziu uma grande quantidade de pastilhas, constituindo principalmente de partes do OCC sem desagregar. À medida que se aumentava o nº Kappa da polpa havia uma maior tendência à formação de pastilhas. Comportamento idêntico foi verificado por Gavazzo e Pavlik (2008). Isso indica que de acordo com o conteúdo de lignina presente na polpa há uma maior demanda de energia na desagregação ou um despastilhamento posterior.

TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO E FREQUÊNCIA DAS AMOSTRAS DE OCC POR Nº KAPPA

GRUPO DE AMOSTRAS	FAIXAS DE KAPPA	FREQUÊNCIA
01	57 – 64	5
02	64 – 71	6
03	71 – 78	9
04	78- 85	6
05	85 – 92	2
06	92- 100	2

FONTE: O autor (2014)

- Medidas da aptidão ao refino das polpas de OCC

Sobre as amostras desagregadas foi medido o grau de drenabilidade (°SR) inicial e posteriormente as mesmas sofreram refinação pelo tempo de 10 minutos. Após refino mediu-se o grau de drenabilidade (°SR) final das polpas. Os resultados se encontram na Tabela 7.

TABELA 7 - APTIDÃO AO REFINO DAS POLPAS OCC

GRUPO DE AMOSTRAS	FAIXAS DE KAPPA	°SR INICIAL (APÓS DESAGREGAÇÃO)	°SR FINAL (APÓS TEMPO DE REFINO DE 10 MIN.)
01	57 – 64	32	73
02	64 – 71	23	61
03	71 – 78	21	54
04	78 – 85	19	51
05	85 – 92	17	42
06	92 – 100	14	30

FONTE: O autor (2014)

Observou-se pelos resultados expostos que quanto maior o número Kappa, menor será a elevação do grau de refinação (Figura 10). Isso se explica, porque as polpas de OCC com número Kappa elevado possuem fibras ainda com grande parte da parede primária, que possui elevado teor de lignina e hemiceluloses, tornando o refino lento e difícil. Devido à grande quantidade de lignina presente nessas polpas fibrosas de OCC, as fibras se tornam menos suscetíveis ao inchamento e menos

flexíveis. Isso ocorre devido ao caráter hidrofóbico da lignina que configura uma maior resistência ao refino, o que leva a um maior consumo de energia.

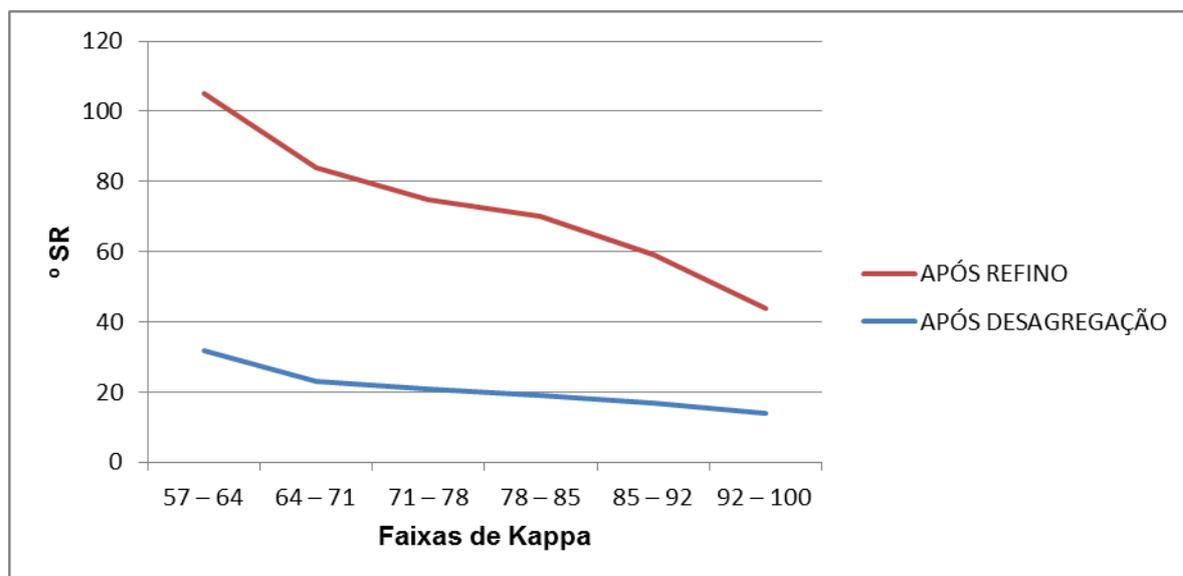


FIGURA 10 - COMPORTAMENTO DAS POLPAS OCC AO REFINO
 FONTE: O autor (2014)

Teixeira (2012) em seus estudos com polpas de OCC de diferentes valores de número Kappa (47 e 23) e distintos conteúdos de lignina (6,1% e 3,1%) constatou que as polpas de menor número Kappa e menor conteúdo de lignina necessitam de menos revoluções por minuto para alcançarem o mesmo grau de drenabilidade. Este comportamento coincide com aqueles encontrados por Frinhani e Daltoé (2012) ao estudarem polpas celulósicas com Kappa 45 e Kappa 100 destinadas à fabricação de papéis para embalagens rígidas. Eles também observaram que polpas com maior Kappa apresentam um menor $^{\circ}$ SR ao fim do processo de refinação.

Outro aspecto a se destacar é que quanto maior o número Kappa, maior será a viscosidade intrínseca da polpa. Durante o processo de obtenção de polpas de elevado número Kappa, os danos em relação aos carboidratos são reduzidos. Logo, esse maior valor de viscosidade é devido à grande quantidade de celulose e hemiceluloses ainda presente na estrutura da fibra (EK *et al.*, 2009).

Sixta (2006) salienta que devido ao caráter hidrofóbico da lignina, quando essa está presente nas fibras ocorre diminuição das ligações interfibras. Ele comenta que nas polpas kraft, a lignina está mais concentrada na superfície das fibras.

Andrioni (2009) concorda a respeito da influência das operações de cozimento sobre o refino, pois dependendo da extensão com que tenham sido eliminadas a

lignina e as hemiceluloses solúveis, pode ocorrer maior hidratação e maior facilidade na refinação. Os autores concluem que um elevado conteúdo de lignina faz com que as fibras sejam rígidas e quebradiças, afetando a refinação.

Constatou-se que para polpas de número Kappa elevado é necessário aumentar a pressão específica entre estator e o rotor do refinador e, conseqüentemente aumentar a carga específica máxima permissível. Já para as polpas de número Kappa médio tem-se que diminuir a pressão específica.

4.1.3 Caracterização morfológica das fibras

Análise da composição fibrosa por microscopia ótica

Quanto à composição fibrosa, foi observado por meio de microscopia ótica utilizando o corante *Graff C*, a presença de fibras de pinus e de eucalipto, os quais foram observados pelas características anatômicas das fibras conforme a Figura 6, onde as fibras de eucalipto são mais finas apresentando as extremidades agudas, e as fibras de pinus são mais largas apresentando as extremidades mais arredondadas e ponteaduras na superfície das fibras. Também se encontrou presença de elementos de vasos.

Ainda na Figura 11 visualizou-se a presença de polpa química e pasta mecânica, onde as fibras obtidas por polpação química apresentaram coloração azulada e as fibras obtidas por polpação mecânica coloração avermelhada. Também, observou-se que as fibras avermelhadas apresentavam grande degradação.

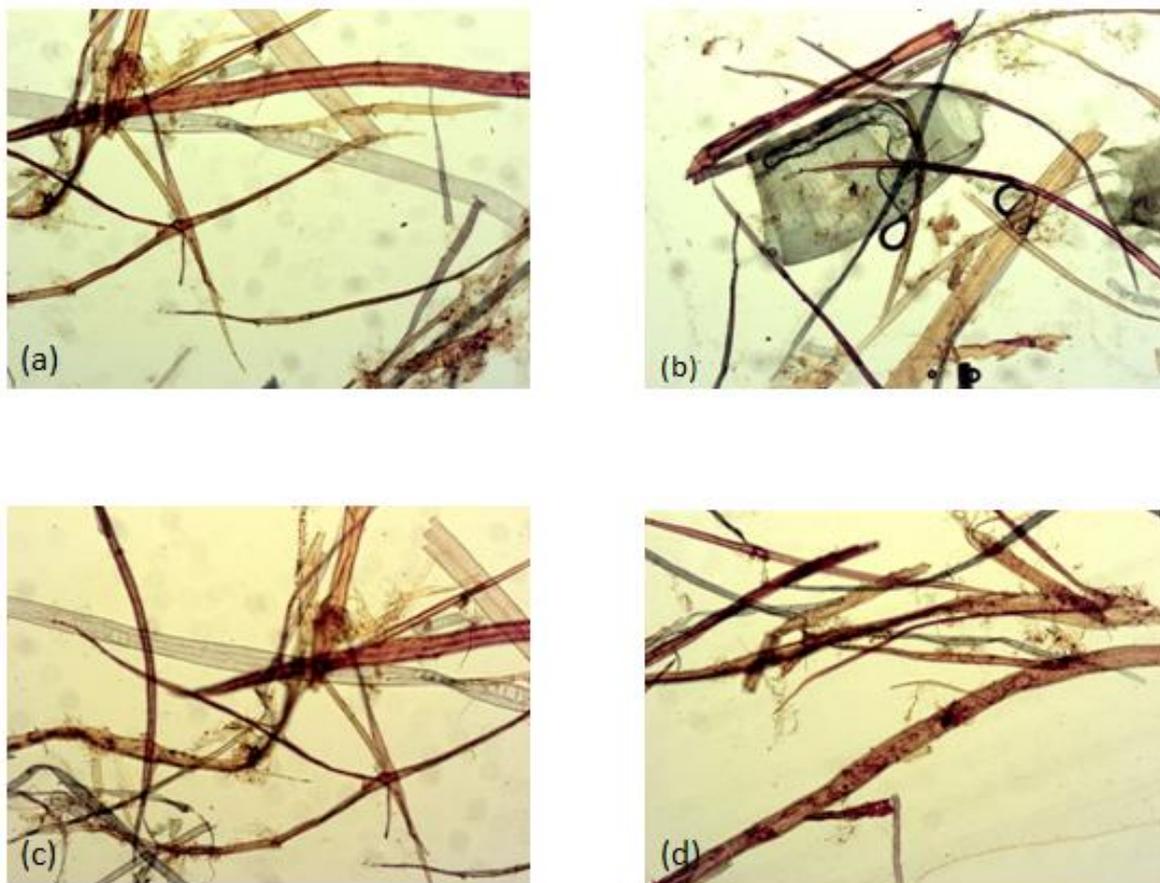


FIGURA 11 - MICROFOTOGRAFIAS DE POLPAS DE OCC - (A) E (B) APÓS DESAGREGAÇÃO; (C) E (D) APÓS REFINO.

FONTE: O autor (2014)

Classificação de fibras

As amostras de polpa de OCC consistem de uma variedade de fibras inteiras e fragmentos fibrosos. Nelas encontrou-se que o comprimento das fibras variou aproximadamente entre 41 a 54 vezes a sua largura. Segundo Sixta (2006), as dimensões das fibras dependem principalmente das espécies usadas como fonte de fibras, além disso, dentro de uma mesma espécie as dimensões variam de acordo com vários fatores tais como: condições de crescimento, idade, posição na altura (base/topo; medula/casca), melhoramento genético, espaçamento, entre outros.

Tipicamente o comprimento das fibras de coníferas equivale a 100 vezes a sua largura, enquanto a largura (diâmetro) da fibra não colapsada é de aproximadamente 10 vezes a sua espessura (SIXTA, 2006).

No intuito de avaliar a contribuição de cada fibra mediram-se muitas fibras e os resultados calculados usando uma abordagem estatística. Os parâmetros característicos das dimensões médias de fibras individualizadas consistiram em:

comprimento médio (mm), largura média (μm), fator de formato ou *curl* (%), classificação ou distribuição de fibras (%) e flexibilidade (%). Os resultados se encontram na Tabela 8.

TABELA 8 - PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DAS FIBRAS INDIVIDUALIZADAS DE OCC

AMOSTRA OCC		1	2	3	4	5	6	
FIBERMASTER	Comprimento médio (mm)	0,979	1,163	1,381	1,455	1,164	1,349	
	Largura média (μm)	24,60	27,80	27,50	26,90	25,30	31,10	
	Fator de formato (<i>curl</i>) (%)	91,70	89,50	88,40	89,00	91,90	91,20	
	Classificação de Fibras (%)	0,20 mm 0,50 mm	24,0	16,0	19,0	13,0	19,0	19,0
		0,50 mm 1,50 mm	60,0	58,0	49,0	53,0	57,0	53,0
		1,50 mm 3,00 mm	11,0	20,0	18,0	18,0	18,0	17,0
		3,00 mm 4,50 mm	5,0	6,0	12,0	15,0	6,0	7,0
		>4,50 mm	0,0	0,0	2,0	1,0	0,0	4,0
		Finos	14,7	19,1	15,8	12,6	13,0	13,4
	Flexibilidade (%)	0,20 mm 0,50 mm	3,30	1,80	1,70	10,80	4,40	1,90
		0,50 mm 1,50 mm	6,80	7,30	2,90	5,20	7,90	6,60
		1,50 mm 3,00 mm	10,60	4,30	6,50	1,90	12,20	9,60
		3,00 mm 4,50 mm	7,50	16,90	9,20	11,90	8,10	10,90
>4,50 mm							15,00	

FONTE: O autor (2014)

O comprimento médio das fibras nas amostras de OCC oscilou entre 0,979 mm a 1,455 mm e largura média variou de 24,60 μm a 31,10 μm . Esta informação converge com as observações anteriores da composição fibrosas, pois as amostras compõem-se de polpa kraft de pinus e eucaliptos e uma ligeira presença de polpa mecânica. Notou-se que à medida que se aumenta o teor de lignina residual na polpa, há uma tendência no aumento nas dimensões das fibras (comprimento e largura média). Isto significa que esse aumento no teor de lignina influencia diretamente no tratamento mecânico da desagregação, necessitando de condições mais enérgicas. Também permite a inferência que as amostras analisadas foram recicladas poucas vezes.

Manfredi *et al.* (2013) e Nazhad & Sotivarakul (2004) caracterizaram as fibras de OCC concordando que apresentam grande quantidade de fibras curtas e de finos, resultados similares ao encontrados nas amostras analisadas anteriormente pelo Fibermaster. Valores de comprimento médio de fibras de 1,09 mm, largura de 32,01 μm e teor de finos de 19,21% foram encontrados por Manfredi *et al.* (2013), enquanto Nazhad e Sotivarakul (2004) observaram valores de comprimento médio de 1,1 mm e 18% de finos. Por sua vez Adamopoulos *et al.* (2007) em sua caracterização dos papéis de embalagens provenientes de matérias-primas recicladas encontraram comprimentos médios entre 0,91 mm a 1,08 mm e largura variando de 25,65 μm a 28,52 μm .

Ao se analisar o fator de formato (*curl*) ou percentual de ondulação das amostras percebeu-se que o mesmo variou pouco em função da elevação do número Kappa, e que a quantidade de lignina residual influencia pouco neste parâmetro. Também permite inferir que as fibras mantiveram o formato original, o que leva a crer que o número de reciclagens foi baixo para as mesmas, ou seja, sofreram poucos tratamentos mecânicos.

Em relação à distribuição ou classificação de fibras notou-se que os maiores percentuais estão localizados nas faixas de 0,50 mm – 1,50 mm, representando cerca de 49 a 60%. No tocante ao percentual de finos observou-se que à medida que ocorre aumento do teor de lignina residual na polpa há uma tendência na redução de finos. Os valores encontrados variaram de 12,6% a 19,1%. Possibilita constatar que o tratamento mecânico de desagregação foi suave principalmente para aquelas polpas de elevado número Kappa.

De acordo com Foekel (2011) quanto mais rígidas e lignificadas são as fibras, maior se torna a importância dos finos para promover ligações entre elas. Como é o caso daqueles gerados no processo de reciclagem de OCC. O autor destaca que os finos dessas polpas são bastante hidrofílicos em função de possuir maiores teores de hemiceluloses. Sendo mais plásticos e com maior propensão a terem cargas iônicas superficiais, pelo fato de serem muito hidrofílicos e carregados de cargas negativas tendem a se agregar aos compostos com carga oposta (amido, resinas, etc.). Isso favorece as contaminações e acúmulo de sujeira nos equipamentos. Eles apresentam altíssima capacidade de ligação, devido possuir enorme área superficial por unidade de peso.

Gavazzo e Pavlik (2008) salientam que as polpas recicladas de OCC perdem menos finos e cargas durante a depuração, o que sugere melhores características de retenção em máquina ao se usar este tipo de polpa.

Quanto ao percentual flexibilidade observou-se que os maiores percentuais estão localizados nas faixas de 1,50 – 3,00 mm e 3,00 a 4,50 mm. Valores altos de flexibilidade podem ser relacionados ao RBA (*Relative Bond Area*) – Área Relativa de Ligação. Se as fibras são mais flexíveis, então o RBA será alto devido a uma melhor acessibilidade da superfície da fibra para a ligação.

Segundo Nazhad (2005) há uma relação linear entre o RBA e a resistência à tração. À medida que o RBA aumenta, há um aumento proporcional na resistência à tração da fibra. Quanto maior o RBA, maior o SBS (*Shear Bond Strength*) – Resistência ao cisalhamento. Acrescenta-se que quanto maior o comprimento da fibra ou a largura da fibra, maiores serão os ganhos em resistência a tração.

4.1.4 Determinação da carga eletrocinética das polpas

O conjunto de resultados obtidos em termos de grau de drenabilidade e de medidas de carga eletrocinética da superfície ou potencial Zeta estão na Tabela 9. Essas medidas foram realizadas num intervalo de condutividade de 0,068 mS/cm a 0,14 mS/cm.

TABELA 9 - EFEITO DO N.º KAPPA SOBRE A CARGA DA FIBRA

GRUPO DE AMOSTRAS	FAIXAS DE KAPPA	°SR FINAL (APÓS TEMPO DE REFINO DE 10 MIN.)	pH (T= 25° C)	POTENCIAL ZETA	
				VALORES (mV)	DESVIO PADRÃO
01	57 – 64	73	6,8	- 121,9	1,4
02	64 – 71	61	7,0	- 149,4	2,0
03	71 – 78	54	7,2	- 201,5	1,7
04	78 – 85	51	6,9	- 144,3	1,5
05	85 – 92	42	7,1	- 103,0	1,8
06	92–100	30	7,0	- 100,5	1,9

FONTE: O autor (2014)

Observou-se que para as seis faixas de número Kappa, as medidas de carga da superfície das fibras variaram em torno de uma média de $-136,76$ mV. Por outro lado ao se analisar a Tabela 6, as amostras com maior frequência estão nos grupos 2, 3 e 4 gerando uma média de $-165,06$ mV. Os resultados mostraram que a carga da superfície é afetada pelo conteúdo de lignina presente nas polpas fibrosas de OCC e pH do meio.

Ao analisar a Figura 12, inicialmente notou-se que a carga eletrocinética superficial aumenta com o aumento do número Kappa (até a faixa de Kappa da amostra 3), esta tendência de aumento pode ser explicada pelo fato de que não houve perda de grupos ionizáveis, ou seja, estas polpas sofreram pouca dissolução de lignina e hemiceluloses. Destacando que nas polpas de elevado número Kappa ocorre maior presença de grupos ionizáveis de ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos e grupos de álcoois, fenóis e hidroxilas (compostos observados nos espectros de FTIR).

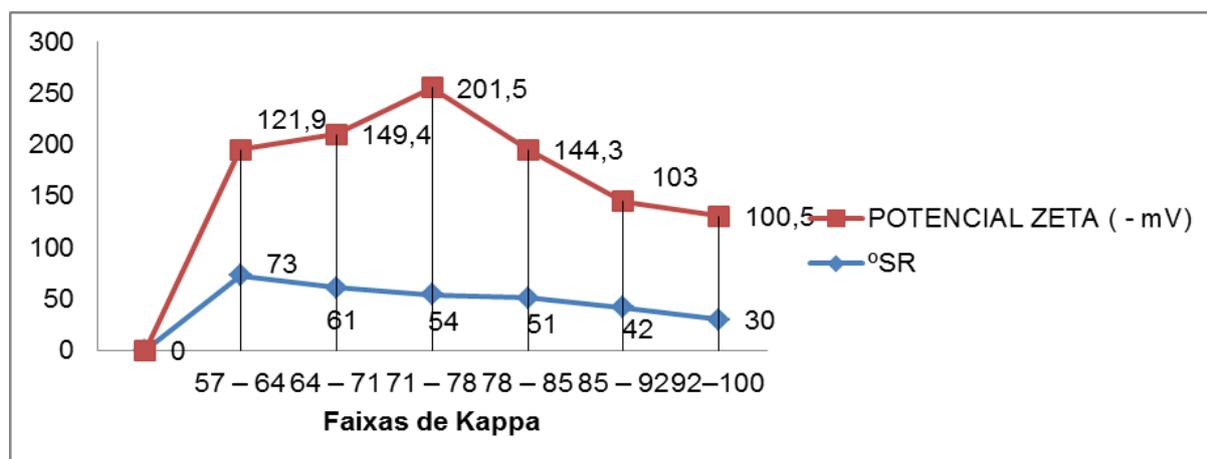


FIGURA 12 - INFLUÊNCIA O NÚMERO KAPPA SOBRE O POTENCIAL ZETA
FONTE: O autor (2014)

Ao refinar as polpas celulósicas de OCC abre-se a superfície das fibras, logo com o aumento do grau de refinação aumentou-se a carga eletrocinética das fibras proporcionando uma relação aproximadamente linear entre o potencial Zeta e o grau de drenabilidade ($^{\circ}$ SR). Esse comportamento foi observado por Bhardwaj *et al.* (2007) em seus estudos sobre o efeito do refino sobre a carga eletrocinética sobre as polpas kraft altamente lignificadas. Porém, quando se alcançou níveis de grau de drenabilidade maiores que 50 $^{\circ}$ SR houve uma queda no potencial Zeta.

De acordo com Hubbe (2007) à medida que se intensifica a refinação ocorre um aumento da área superficial e a torna acessível a polieletrólitos catiônicos. Todavia, o potencial Zeta tende a tornar-se menos negativo. Este efeito deve-se a menores proporções de lignina e extrativos nas partes mais internas da parede celular da fibra (parede S_2) em comparação com as paredes mais externas, ou seja, parede primária P e secundária S_1 .

Percebeu-se que à medida que atingiu faixas de Kappa mais elevado ocorreu uma redução da carga eletrocinética, sugere-se que a carga eletrocinética das fibras varia pouco com elevados teores de lignina. Acredita-se que o ocorrido deve-se ao fato das polpas desagregadas terem sido lavadas e depuradas antes da medição, o que provocou essa redução. Também, que para as polpas de maior número Kappa, ocorreu menor elevação do grau de refino. Isso se explica, porque as polpas de OCC com elevado número Kappa durante a refinação permaneceram com parede primária quase intacta, não proporcionando delaminação das camadas, ou seja, fibrilação externa. Portanto, há menor exposição dos grupos ionizáveis e por sua vez acaba configurando menores valores absolutos de potencial Zeta para essas polpas.

Bhardwaj *et al.* (2004) em seus estudos com polpas Kraft não branqueadas de *Pinus radiata* mediram a carga superficial das fibras através de titulação com polieletrólito catiônico *p-Dadmac* usando um medidor de carga da partícula *Mütek* PCD-02 para determinar o ponto de viragem, observou-se um comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho.

4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS ENZIMAS SOBRE AS FIBRAS DE OCC

4.2.1 Efeitos dos tratamentos enzimáticos de acordo com um planejamento fatorial

Os efeitos significativos das variáveis de tratamento enzimático sobre as propriedades da polpa de OCC foram determinados por meio de análise estatística. Na Tabela 10 apresentam-se os efeitos dos fatores e suas interações com as propriedades da variável resposta com valores *p* inferiores a 0,05, o que indica que eles são significativamente diferentes de zero ao nível de confiança de 95%.

TABELA 10 - EFEITOS DOS TRATAMENTOS ENZIMÁTICOS DE ACORDO COM UM PLANEJAMENTO FATORIAL

PROPRIEDADES	VALORES p		
	TEMPO	DOSAGEM DE ENZIMAS	(TEMPO X DOSAGEM)
$^{\circ}$ SR	0.009 *	<0.0001 *	0.185 ^{ns}
Índice de Retenção de água - WRV	0,087 ^{ns}	0.4676 ^{ns}	0.9269 ^{ns}
Comprimento da fibra	0.0076 *	<0.0001 *	0.0058 *
Largura	0,0249 *	0,0004 *	0,5252 ^{ns}
Fator de formato (Curl)	0,1082 ^{ns}	0,0051 *	2,0556 ^{ns}
Grau de torção (Kink)	0.0255 *	<0.0001 *	0.1317 ^{ns}
Finos	0.0001 *	<0.0001 *	0.0001 *
Potencial Zeta	3,6689 ^{ns}	0,0721 ^{ns}	0.0254 *
RBA	0.0026 *	0.0001 *	<0.0001 *

Onde: * Significativo a 95%;^{ns}: não significativo.

FONTE: O autor (2014)

Ao analisar as contribuições independentes de cada um dos fatores e de suas interações sobre as propriedades avaliadas observaram-se efeitos mais significativos sobre o comprimento das fibras, finos e RBA. No caso das propriedades do $^{\circ}$ SR, largura e grau de torção (*kink*), os fatores independentes - tempo de tratamento e dosagem de enzimas causaram impactos mais perceptíveis que a interação de ambos. Uma possível explicação para este fenômeno se deve ao grau de homogeneização ou grau de agitação durante o tratamento com enzimas, pois uma agitação uniforme possibilita que haja uma boa dispersão da enzima na suspensão fibrosa e melhor acessibilidade à superfície de ligação.

Por outro lado não houve efeitos significativos dos fatores e nem da interação desses sobre o WRV. Em relação ao fator de formato (*curl*) a contribuição mais significativa foi da dosagem de enzimas, uma vez que o fator tempo não teve efeito significativo e nem a interação desse fator com a dosagem de enzimas. Já para o potencial Zeta a interação dos fatores foi proeminente, ao contrário da não influência dos fatores independentes.

Percebe-se que as mudanças no grau de drenabilidade da polpa ($^{\circ}$ SR), comprimento, largura, grau de torção (*kink*), fator de formato (*curl*), finos e RBA são mais evidentes com a dosagem da enzima do que com o tempo de tratamento.

4.2.2 Avaliação dos impactos físicos sobre os materiais celulósicos após tratamento enzimático

- Grau de drenabilidade

A polpa desagregada que foi tratada enzimaticamente possuía o grau de drenabilidade inicial ($^{\circ}$ SR) de 13,5. Após o tratamento biológico se deu o tratamento mecânico de refinação. Sabe-se que o tratamento enzimático permite uma melhora no comportamento da polpa no que tange ao processo de refinação, em termos de índice de drenagem. Todavia, tal tratamento no tempo 0 h não causou alterações estatisticamente significativas no grau de drenabilidade conforme apresentado na Tabela 11.

TABELA 11 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE ($^{\circ}$ SR)

TEMPO 0 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	$^{\circ}$ SR	$^{\circ}$ SR <i>Médio</i>
0%	1	28,0	23,87 ^a
		26,1	
	2	19,8	
		21,6	
0,01%	3	26,2	25,30 ^a
		22,7	
	4	26,0	
		26,3	
0,02%	5	26,8	24,50 ^a
		26,6	
	6	21,7	
		22,9	

* O coeficiente de variação de 11,59%.

FONTE: O autor (2014)

As mudanças pouco significativas se explicam, porque não houve tempo suficiente para as enzimas atuarem sobre o substrato fibroso.

Já o tratamento enzimático com o tempo de residência de meia (0,5) hora não causou alterações significativas à polpa para a dosagem de 0,01%, mas houve uma contribuição significativa quando a dosagem aumentou para 0,02% causando um incremento de 24,2% no grau de drenagem (Tabela 12)

TABELA 12 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE (°SR)

TEMPO 0,5 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	°SR	°SR _{Médio}
0%	7	26,7	24,82 ^b
		25,6	
	8	25,6	
		21,4	
0,01%	9	26,5	26,35 ^b
		26,2	
	10	26,1	
		26,6	
0,02%	11	34,7	32,72 ^a
		34,6	
	12	31,5	
		30,1	

* O coeficiente de variação de 6,79%.

FONTE: O autor (2014)

Por outro lado o tratamento enzimático com o tempo de residência de uma (1) hora causou alterações significativas à polpa gerando um incremento de 20% e 29,5% no grau de drenabilidade respectivamente para as dosagens de 0,01% e 0,02% (Tabela 13). Considera-se que o efeito das enzimas para esse tempo de residência proporcionou maior desfibrilação.

TABELA 13 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE GRAU DE DRENABILIDADE (°SR)

TEMPO 1 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	°SR	°SR _{Médio}
0%	13	27,9	26,50 ^b
		20,9	
	14	29,1	
		28,1	
0,01%	15	30,2	32,85 ^a
		30,3	
	16	35,1	
		35,8	
0,02%	17	38,1	37,57 ^a
		38,2	
	18	35,9	
		38,1	

* O coeficiente de variação de 8,86%.

FONTE: O autor (2014)

Devido à refinação ser um tratamento mecânico que aumenta a fibrilação e ligação interfibrilar, constata-se que os tratamentos enzimáticos com dosagens de 0,01% e 0,02% e tempo de residência de 1 (uma) hora podem reduzir o consumo de energia no refino e aumentar a ligação interfibrilar através da fibrilação. Além de conservar a estrutura da fibra. Percebe-se que as interferências mais significativas

sobre o índice de drenabilidade são o tempo de tratamento e dosagens de enzimas. Maximino *et. al* (2011) confirmaram interferências semelhantes. Observa-se na Figura 13, que nesse estudo a modificação enzimática sobre o grau de drenabilidade da polpa foi mais dependente do tempo de tratamento.

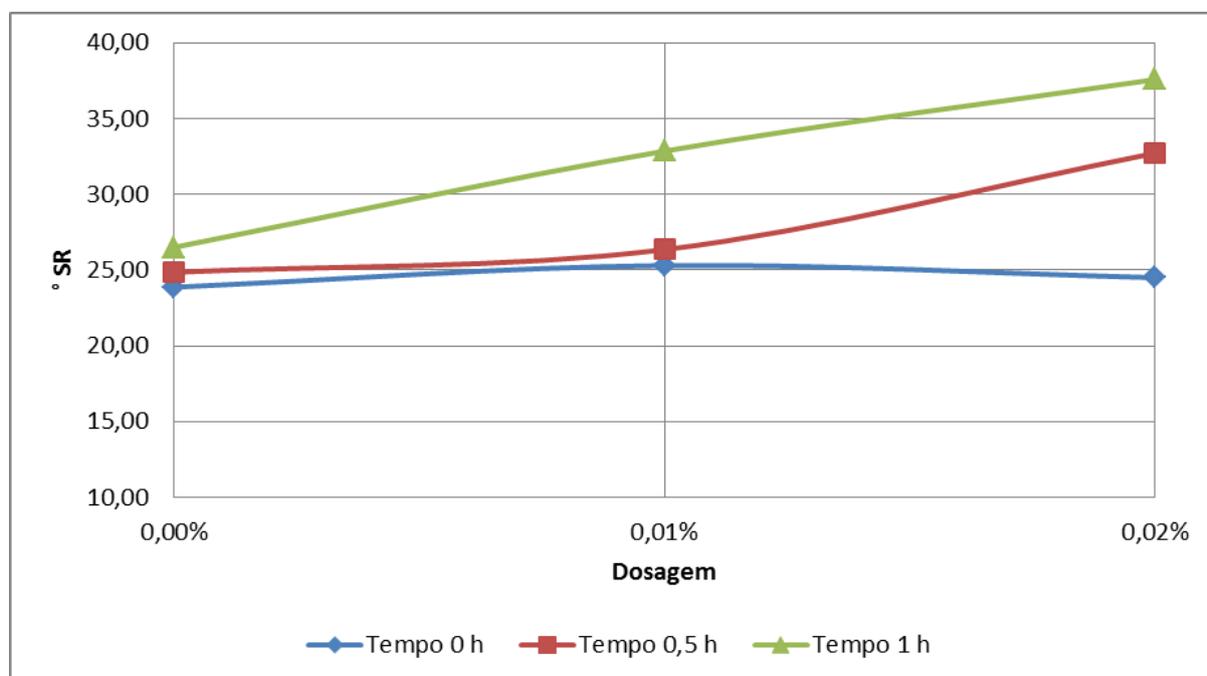


FIGURA 13 - GRÁFICO DA VARIAÇÃO DO °SR VERSUS % DE DOSAGEM PARA DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO ENZIMÁTICO.

FONTE: O autor (2014)

Outros autores também observaram comportamento similar, ou seja, aumento do grau de drenabilidade (°SR) com o tratamento enzimático, comparando com a amostra de controle (BAJPAI *et al.* 2006; BAJPAI, 2010; GILL, 2010; LECOURT *et al.*, 2010; GIL *et al.*, 2011). Nota-se que o tratamento biológico com as enzimas reduz a quantidade de tratamento mecânico necessário para alcançar as propriedades fibrosas desejadas. Menos ação mecânica, menos energia requerida.

Segundo Bajpai *et al.* (2006), a menor resistência à refinação ou facilidade de fibrilação pode ser atribuída a um ataque em zonas delimitadas entre as fibras através da hidrólise enzimática parcial ou despolimerização parcial de carboidratos na superfície das fibras.

O grau de drenabilidade (°SR) mede o desenvolvimento de um efeito primário da refinação, que é a geração de finos (ANDRIONI, 2009; EK *et al.*, 2009). Logo, o tratamento enzimático contribui em relação a esse efeito.

- Índice de Retenção de Água – WRV

Em termos de inchamento e hidratação da parede das fibras as alterações causadas pelo tratamento enzimático não foram significativas, não se identificando nenhuma tendência.

Nas Tabelas 14, 15 e 16 podem ser visualizados os valores médios do WRV da polpa a partir dos efeitos principais de dosagem de enzimas e tempo de tratamento de 0 h, 0,5 h e 1 h respectivamente.

TABELA 14 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA - WRV

TEMPO 0 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	WRV	WRV _{Médio}
0%	1	36,5	36,90 ^a
	2	37,3	
0,01%	3	36,3	36,95 ^a
	4	37,6	
0,02%	5	37,7	38,00 ^a
	6	38,3	

* O coeficiente de variação de 1,80%.

FONTE: O autor (2014)

TABELA 15 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA - WRV

TEMPO 0,5 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	WRV	WRV Médio
0%	7	37,3	38,85 ^a
	8	38,4	
0,01%	9	37,4	37,40 ^a
	10	37,4	
0,02%	11	36,4	36,50 ^a
	12	36,6	

* O coeficiente de variação de 1,23%.

FONTE: O autor (2014)

TABELA 16 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE WRV

TEMPO 1 h			
DOSAGEM	AMOSTRA	WRV	WRV Médio
0%	13	38,6	37,80 ^a
	14	37,0	
0,01%	15	38,1	37,90 ^a
	16	37,7	
0,02%	17	37,9	37,10 ^a
	18	36,3	

* O coeficiente de variação de 2,49%.

FONTE: O autor (2014)

O índice de retenção de água (WRV) mede o efeito primário do refino sobre o grau de inchamento das fibras, observa-se que o tratamento enzimático pouco

contribuiu para fibrilação interna. Nesse estudo não houve efeitos significativos das dosagens de enzimas e tempos de tratamentos e nem da interação desses fatores.

De acordo com Ek *et al.* (2009) as fibrilas na parede primária tem um padrão cruzado e enquanto as fibras são envolvidas por essa estrutura do tipo rede (reticular), não é capaz de expandir-se radialmente. Na remoção da parede primária, a água penetra na parede celular e fica entre as fibrilas rompendo as ligações de hidrogênio no interior das fibras e assim essas se incham. A fibrilação interna suaviza as fibras e as torna mais flexíveis, tornando-as muito mais capazes de se interligarem com outras fibras.

Houve pouca ou parcial delaminação das camadas externas das paredes das fibras, o que como consequência diminuiu a acessibilidade de moléculas de água às camadas internas. Desfavorecendo, portanto a formação de enlaces secundários celulose-água-celulose.

Lecourt *et al.* (2010) em seus estudos do impacto da carga de enzimas sobre o desenvolvimento das propriedades da polpa kraft branqueada de coníferas também encontraram poucas alterações de hidratação para carga de enzimas de 100 e 200 g/T. Também constataram que as diferenças mais significativas em termos de WRV foram para dosagens maiores de 400g/T.

Taleb e Maximino (2002) observaram que os maiores ganhos em de WRV se alcançam em tempos de tratamentos mais prolongados.

Pode-se inferir que é necessária uma quantidade mínima de enzimas para induzir mudanças mensuráveis ao nível das fibras em termos de inchamento e hidratação.

Embora as dosagens usadas no tratamento enzimático não tenham modificado o WRV da polpa, pode-se deduzir que os papéis feitos a partir dessas fibras tratadas terão melhor desempenho na prensagem a úmido devido a menor retenção de água.

4.2.3 Avaliação do tratamento enzimático sobre a química da superfície das fibras de OCC

As amostras que sofreram tratamento enzimático com dosagens e tempos variados foram codificadas de acordo com a Tabela 17.

TABELA 17 - CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS OU NÃO COM ENZIMAS

DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	TEMPO DE TRATAMENTO
0%	1	0 h
	2	
0,01%	3	0 h
	4	
0,02%	5	0 h
	6	
0%	7	0,5 h
	8	
0,01%	9	0,5 h
	10	
0,02%	11	0,5 h
	12	
0%	13	1,0 h
	14	
0,01%	15	1,0 h
	16	
0,02%	17	1,0 h
	18	

FONTE: O autor (2014)

As mudanças na composição química da superfície devido ao tratamento com enzimas foram avaliadas por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), combinada com análise de componentes principais (PCA).

Sobre essas amostras foram coletados espectros no modo da transmitância na faixa de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , ou seja, na região espectral do infravermelho médio. Os quais estão apresentados na Figura 14.

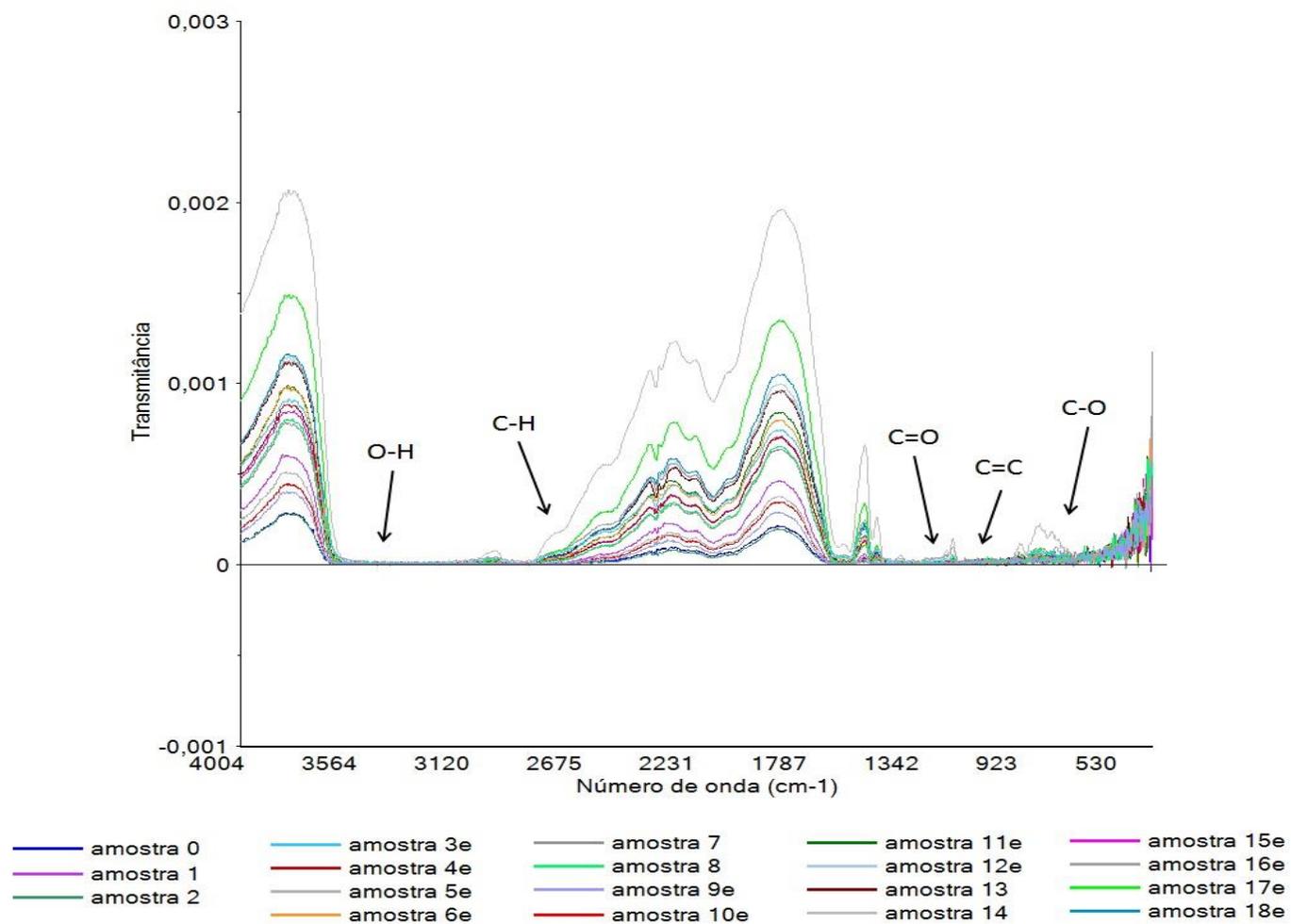


FIGURA 14 - ESPECTROS MIR ORIGINAIS DA POLPA DE OCC TRATADA E NÃO TRATADA COM ENZIMAS

FONTE: O autor (2014)

A faixa espectral selecionada para análise foi entre 1300 cm^{-1} - 2300 cm^{-1} , pois cobre as bandas características tanto dos grupos carboxílicos ($1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), carboxilatos ($1610\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1420\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), lignina ($1600\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$) e das hemiceluloses ($2600\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$). Peng *et al.* (2012) relata que a banda 3403 cm^{-1} é atribuída como estiramento dos grupos OH⁻ e que as vibrações de alongamento das ligações C-H geram sinais de 2923 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} .

Durante a análise do FTIR uma parte da luz incidida sobre a amostra será absorvida pelas substâncias constituintes, fazendo com que essas tenham um correspondente aumento de energia radiante. Todavia, uma parte restante dessa luz atravessa a substância sendo denominada de transmitância.

Ao analisar os espectros constata-se que os maiores picos de transmitância estão nas faixas entre 1800 cm^{-1} , região dos grupos carboxílicos e 2200 cm^{-1} que está associada às celulosas e 3700 cm^{-1} para grupos OH (álcoois), onde há uma vibração por estiramento. Há um pequeno pico de transmitância na região dos carboxilatos (1500 cm^{-1}). Portanto, as bandas de transmitância que sofreram maior interferência do tratamento enzimático foram as dos grupos carboxílicos e da celulose. Os demais espectros de transmitância seguem um comportamento esperado, observa-se que os picos de maior transmitância foram aqueles em que a dosagem foi maior, ou seja, nas amostras 17 e 18 (200 g/t – tempo de 1 h), 12 e 11 (200 g/t – tempo de 0,5 h), 6 (200 g/t – tempo de 0 h), 3 e 4 (100 g/t – tempo de 0 h). Cabe ressaltar há uma amostra 14 possui um comportamento anômalo, pois se esperava para tal amostra um pico de baixa intensidade de transmitância. Essa anomalia deriva-se provavelmente do processo de medição da amostra, uma vez que ela não sofreu tratamento enzimático, ou seja, é uma amostra de controle.

Já as maiores absorções ocorreram nas bandas dos picos característicos da lignina (C=C do grupo funcional aromático 1595 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} ; C-O-C do éter aromático a 1225 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} , C-O-C do grupo funcional de éter alifático a 1137 cm^{-1} e 1188 cm^{-1} , C-H dos anéis aromáticos a 820 cm^{-1} , 850 cm^{-1} e 930 cm^{-1}). Também para os picos de celulose e hemiceluloses, em específico para C-O do álcool primário a 1038 cm^{-1} e C-O do álcool secundário a 1088 cm^{-1} , sofreram grande absorção. Esses comportamentos coincidem com aqueles foram encontrados por Fardim e Durán (2005), Wan *et al.* (2010) e Cordeiro *et al.* (2012).

Peng *et al.* (2012) salientam que picos nas bandas 1409 cm^{-1} , 1324 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} referem respectivamente os estiramentos das ligações C-H e O-H ou C-O presentes nas vibrações de flexões das hemiceluloses.

Nota-se que para as bandas de 2800 a 3400 cm^{-1} a absorção foi intensa, isso indica que o tratamento enzimático não atuou sobre as ligações C-H e O-H. De acordo com Hage e Carr (2012) esses intervalos de absorção se referem aos grupos funcionais alcanos, ácidos carboxílicos e álcool. Atribui-se que essa ampla absorção corresponde às porções alifáticas na lignina (WAN *et al.*, 2011).

Devido a uma forte absorção do grupo C = O por vibração de estiramento em 1690 cm^{-1} revela que o uso de celulases não afetou a ocorrência de carbonilas. Lopes e Fascio (2004) comentam que a presença de bandas de absorção nas regiões de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ e $1600-1850\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de carbonilas.

Constata-se que devido o tratamento enzimático ter-se utilizado de celulases não houve ataque sobre as ligninas e hemiceluloses e mesmo o ataque seletivo sobre a celulose foi parcial em função da dosagem de enzimas não ser elevada.

Foi construído um mapa de componentes principais - PCA, da matriz contendo dados espectrais, para avaliar possíveis mudanças ou a homogeneização das amostras anterior à aquisição dos espectros MIR. Matematicamente parte-se de uma matriz de transmitância composta das 18 amostras com seus espectros adquiridos no infravermelho médio e seus respectivos números de onda. A análise dos componentes principais consiste em um método de decomposição dessa matriz. Na Figura 15 se encontra o referido mapa e nele a distribuição das amostras. Também nesse mapa se permite agrupar amostras com características semelhantes com base nas intensidades (escores) do componente principal utilizado, assim como detectar possíveis *outliers* (amostras muito diferente das restantes).

Observa-se que as amostras 01 a 13 e 15 a 18 se mostram mais agrupadas (*clusters*) formando um conjunto homogêneo e apresentam valores positivos para o componente principal 2 (PC 2). Também há um pequeno *cluster* pouco adensado na parte positiva do componente principal 1 (PC1). Nota-se que nesse *cluster* a amostra 14 separa-se significativamente das demais, mostrando possuir características distintas. Uma possível explicação para esta anomalia advém de ruídos ou erro na medição da determinada amostra, uma vez que a amostra 13 que possui características similares se encontra quase completamente no agrupamento da componente principal 1 (PC 1).

A componente principal 1 captura o máximo de variância possível, enquanto à componente principal 2 resta a variância residual. A componente principal 1 descreve 97% da variação da matriz de dados de transmitância, ou seja, possui a maioria da variabilidade dos dados. Enquanto a componente principal 2 descreve uma variação aleatória de 1%, sendo entendida como a fração de variabilidade restante.

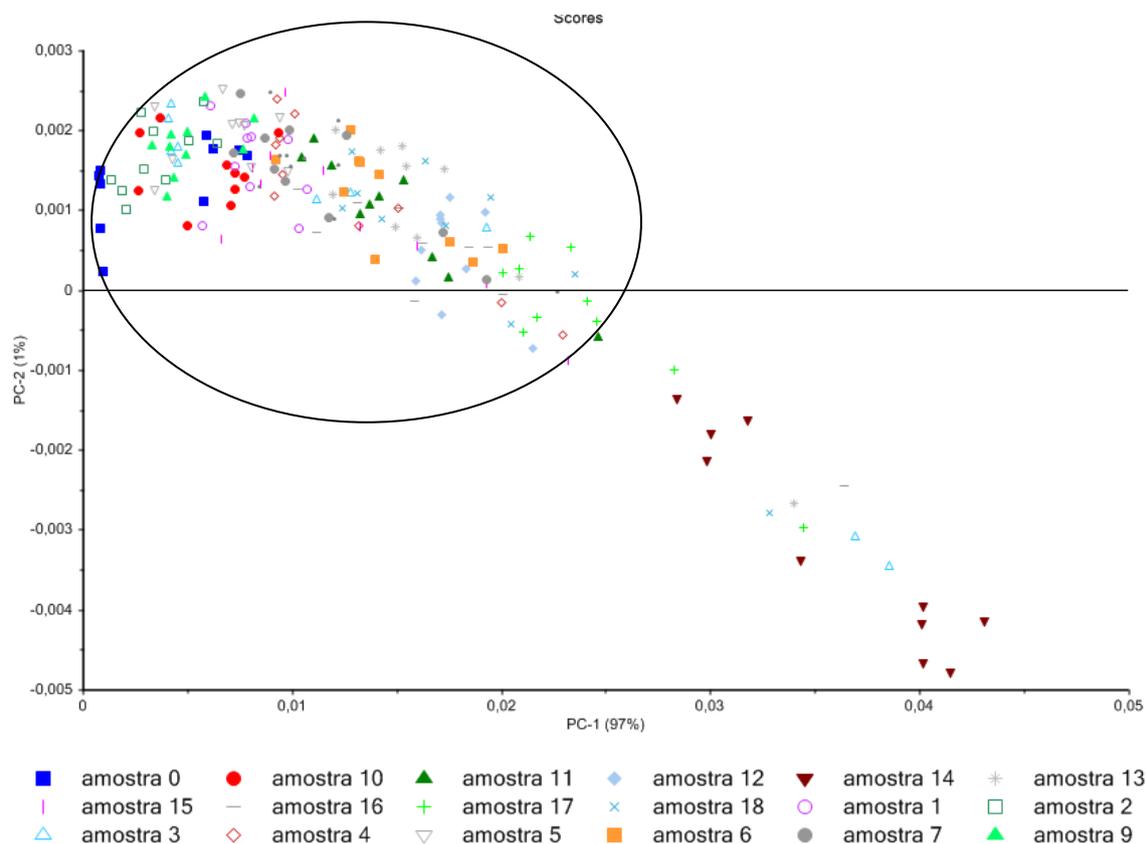


FIGURA 15 - MAPA DE COMPONENTES PRINCIPAIS DE AMOSTRAS DE OCC TRATADAS E NÃO TRATADAS COM ENZIMAS

FONTE: O autor (2014)

No mapa de pontuações de PCA visualiza-se que a maioria das amostras de polpa OCC, tratadas com diferentes dosagens de enzimas e diferentes tempos, está bem coesa, confirmando a homogeneização das amostras anterior à aquisição dos espectros MIR.

4.2.4 Caracterização morfológica das fibras de OCC após tratamento enzimático

Durante a refinação esperam-se efeitos primários, como a geração de finos, corte das fibras e também efeitos secundários como a redução no comprimento das fibras e mudanças no volume específico. Nota-se que a refinação após tratamento

enzimático no tempo 0 h não causou mudanças morfológicas estatisticamente significativas no comprimento médio, largura, fator de formato (*curl*), torção (*kink*) e finos. Os resultados dos valores médios podem ser vistos na Tabela 18.

TABELA 18 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC

DOSAGENS	AMOSTRAS	COMPRIMENTO MÉDIO (mm)	LARGURA MÉDIA (mm)	CURL _{MÉDIO} (%)	KINK _{MÉDIO} (%)	FINOS _{MÉDIO} (%)
0%	Amostra 1	0,983 ^a	20,4 ^a	4,1 ^a	10,8 ^a	38,35 ^a
	Amostra 2					
0,01%	Amostra 3	0,977 ^a	20,5 ^a	4,3 ^a	10,6 ^a	37,25 ^a
	Amostra 4					
0,02%	Amostra 5	0,983 ^a	20,4 ^a	3,4 ^a	10,8 ^a	39,10 ^a
	Amostra 6					

FONTE: O autor (2014)

Observa-se que o tempo de tratamento não foi suficiente para que as enzimas atuassem sobre as fibras causando alterações significativas.

No Tabela 19 podem ser visualizados os valores médios do comprimento médio, largura, fator de formato (*curl*), torção (*kink*) e finos a partir dos efeitos das dosagens de enzimas e tempo de tratamento igual a 0,5 h.

TABELA 19 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 0,5 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC

DOSAGENS	AMOSTRAS	COMPRIMENTO MÉDIO (mm)	LARGURA MÉDIA (mm)	CURL _{MÉDIO} (%)	KINK _{MÉDIO} (%)	FINOS _{MÉDIO} (%)
0%	Amostra 7	1,001 ^a	20,9 ^a	4,3 ^a	11,4 ^a	36,20 ^b
	Amostra 8					
0,01%	Amostra 9	0,979 ^{ab}	21,5 ^a	4,4 ^a	11,6 ^a	37,2 ^b
	Amostra 10					
0,02%	Amostra 11	0,855 ^b	22,1 ^a	4,4 ^a	9,8 ^a	43,3 ^a
	Amostra 12					

FONTE: O autor (2014)

Percebe-se que o tratamento com enzimas no tempo de meia (0,5) h não gerou efeitos significativos à polpa para a dosagem de 0,01%, no que se refere ao comprimento, largura, fator de formato (*kink*), torção (*curl*) e finos. Porém, à medida que a dosagem aumentou para 0,02% houve alterações significativas causando uma redução de 14,6% no comprimento e aumento de 16,45% no conteúdo de finos.

Já para o tratamento igual a 1 (uma) h os resultados médios do comprimento médio, largura, fator de formato (*curl*), torção (*kink*) e finos a partir dos efeitos das dosagens de enzimas podem ser visualizados na Tabela 20.

TABELA 20 - RESULTADOS MÉDIOS DO EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A REFINAÇÃO NO TEMPO 1 h NA PROPRIEDADE DE MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE OCC

DOSAGENS	AMOSTRAS	COMPRIMENTO MÉDIO (MM)	LARGURA MÉDIA (MM)	CURL MÉDIO (%)	KINK MÉDIO (%)	FINOS MÉDIO (%)
0%	Amostra 13	0,928 ^a	21,0 ^a	3,9 ^{ab}	10,2 ^a	42,2 ^c
	Amostra 14					
0,01%	Amostra 15	0,816 ^b	21,9 ^a	3,8 ^b	8,5 ^b	41,1 ^b
	Amostra 16					
0,02%	Amostra 17	0,772 ^b	22,6 ^a	4,1 ^a	8,4 ^b	51,5 ^a
	Amostra 18					

FONTE: O autor (2014)

Analisando os resultados considera-se que o efeito das enzimas para esse tempo de residência proporcionou uma redução de 12,1% e 17% no comprimento médio da fibra respectivamente para as dosagens de 0,01% e 0,02%. As interações que induzem efeitos significativos no comprimento foram o tempo de tratamento e uma dosagem enzimática. Na Figura 16 visualizam-se os efeitos das dosagens de enzimas sobre o comprimento médio das fibras.

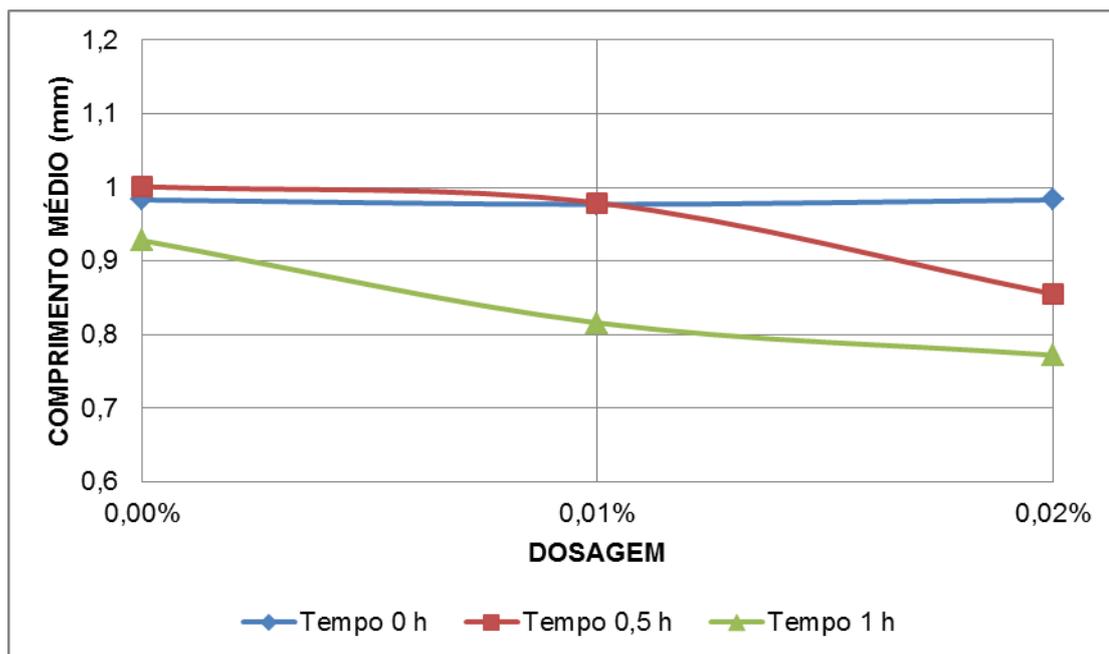


FIGURA 16 - EFEITO DA DOSAGEM DE ENZIMAS EM RELAÇÃO AO COMPRIMENTO DAS FIBRAS

FONTE: O autor (2014)

Lecourt *et al.* (2010) em suas pesquisas também encontraram resultados de reduções próximas de 12% para carga de enzimas de 100 e 200 g/t. Eles acreditam que as reduções no comprimento da fibra se deve porque provavelmente as enzimas atacaram preferencialmente zonas específicas (celulose amorfa) e criaram pontos fracos. Esses pontos correspondem a zonas onde a hidratação de fibra e inchamento foram maiores e eles se quebram durante a refinação, levando ao encurtamento da fibra.

A refinação além de causar redução no comprimento, também gera mudanças no fator de formato (*curl*) ou percentual de ondulação das fibras. Em relação ao fator de formato, observa-se que os tratamentos enzimáticos de 0,01% e 0,02% no tempo de retenção de uma (1) h não geraram mudanças significativas. Sendo de 5% para a dosagem mais alta. Comportamento similar foi encontrado por Mohlin e Pettersson (2002).

Os autores sugerem que o tratamento enzimático não afetou significativamente o fator de formato em si, apenas indiretamente, porque os novos segmentos de fibra criados durante a refinação fibra causaram menor ondulação nas fibras, quando comparado com aquelas que não sofreram tratamento enzimático.

Também se permite inferir que mesmo submetido ao tratamento enzimático, as fibras mantiveram o formato original, o que leva a deduzir que a ação resultante do tratamento mecânico preserva a integridade da fibra.

Por outro lado, para esse mesmo tempo de tratamento as dosagens de enzimas de 0,01% e 0,02% causaram efeitos significativos no grau de torção (*kink*) das fibras, embora não tenha afetado a largura da fibra. As reduções foram na ordem de 17 e 18% para as respectivas dosagens e são visualizadas na Figura 17. Deduz-se que as dosagens utilizadas proporcionaram menor intensidade de refino, ou seja, uma refinação mais suave necessitando de menos ação enérgica junto às fibras para alcançar o °SR desejado.

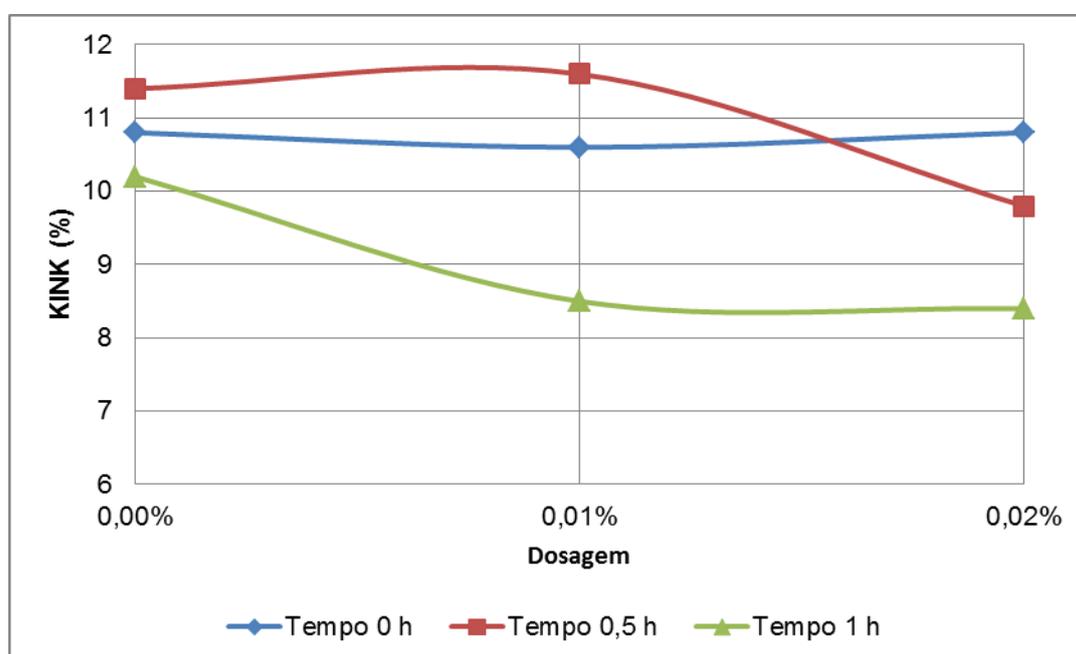


FIGURA 17 - EFEITO DAS DOSAGENS DE ENZIMAS EM RELAÇÃO O FATOR DE FORMATO (CURL) DAS FIBRAS.

FONTE: O autor (2014)

No caso dos finos, o aumento pode ser observado quando os fatores independentes deslocaram-se do menor para os maiores valores. Mudanças significativas no teor de finos (%) foram produzidas pela dosagem da enzima e tempo de tratamento. Pode-se observar na Figura 18 que a variação de finos com a dosagem da enzima é ligeiramente maior. Correspondendo a 18% de incremento de finos para a dosagem de 0,02%. Dienes *et. al* (2004) e Maximino *et. al* (2011) obtiveram resultados da mesma ordem, aproximadamente em torno de 16%.

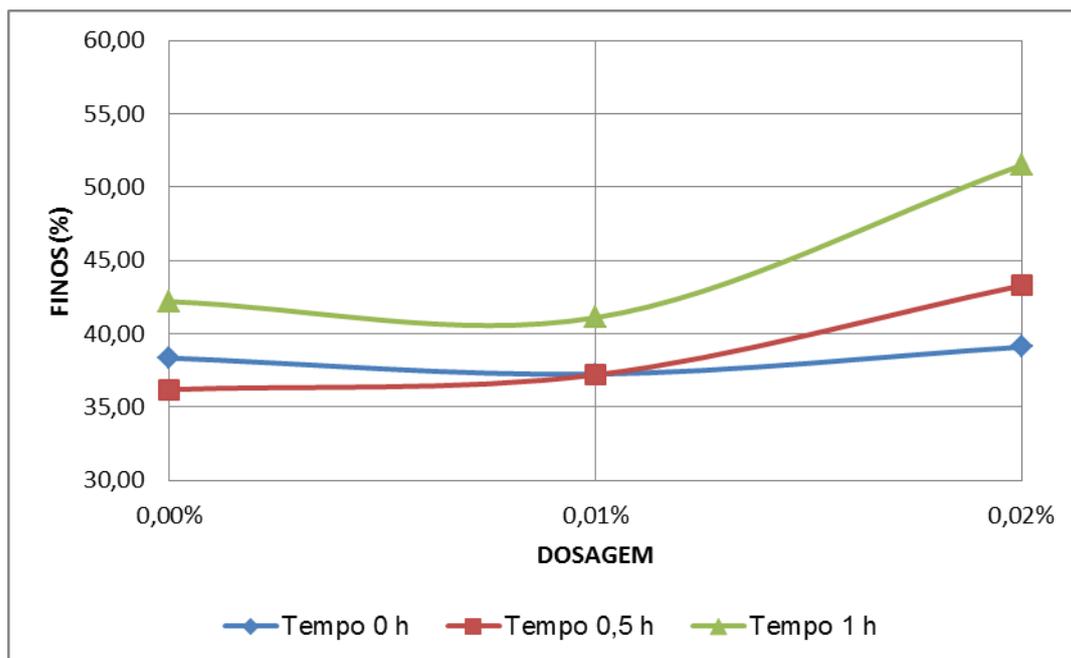


FIGURA 18 - INFLUÊNCIA DAS DOSAGENS DE ENZIMAS EM RELAÇÃO A GERAÇÃO DE FINOS.

FONTE: O autor (2014)

Pode-se inferir que a redução do comprimento e incremento na quantidade de finos causará um impacto positivo na formação e uniformidade da folha de papel produzida a partir dessas fibras. Constatações similares foram alcançadas por Mohlin e Pettersson (2002).

Constata-se que os impactos mais significativos na morfologia das fibras referentes ao tempo de tratamento de 60 minutos ocorreram à medida que houve aumento das dosagens. Outro aspecto percebido é que a refinação a nível laboratorial das polpas tratadas é mais homogênea e que pode causar rupturas nos pontos mais frágeis das fibras.

- Análise da morfologia da superfície das fibras através do MEV

As imagens das superfícies de fibras não tratadas e tratadas com enzimas são mostradas na Figura 19. Ao analisar as microfotografias A-1 e A-2 (amostra 0 - polpa desagregada, sem tratamento enzimático e sem refinação) não se observou modificação da superfície externa e fibrilação, por consequência a formação do papel carece de uniões interfibrilares, gerando uma superfície aberta e porosa.

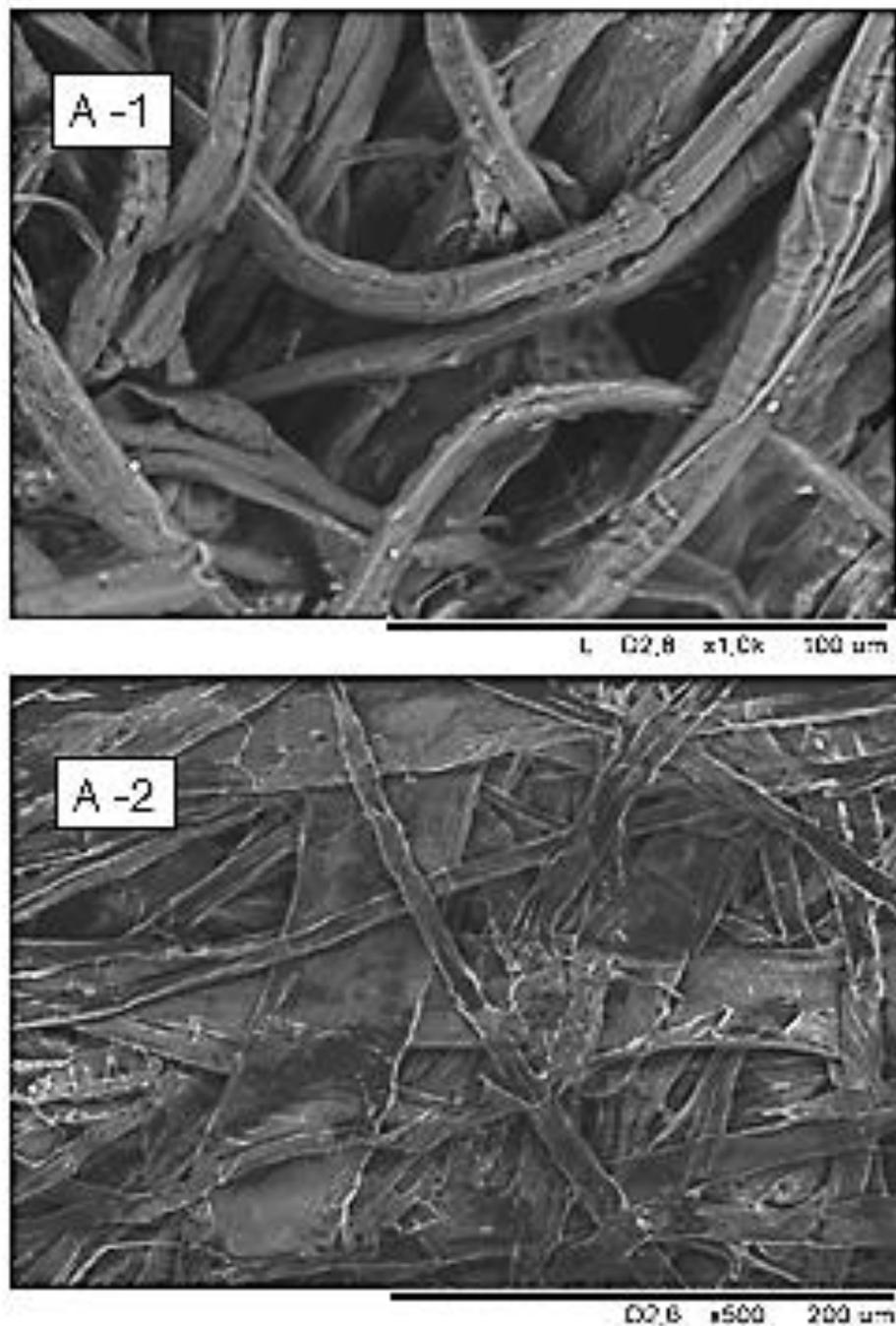


FIGURA 19 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS NÃO TRATADAS COM ENZIMAS (A-1 MEV DE FIBRAS DESAGREGADAS, SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO E REFINO; A-2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL FEITO COM FIBRAS DESAGREGADAS, SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO E REFINO).

FONTE: O autor (2014)

Já na Figura 20 microfotografia B- 1 e B-2 (amostra 1 – polpa sem enzima e refinada – tempo 0 h) visualizaram-se alterações na estrutura externa das fibras e logo um incremento na superfície específica, estes efeitos favorecem a formação de enlaces.

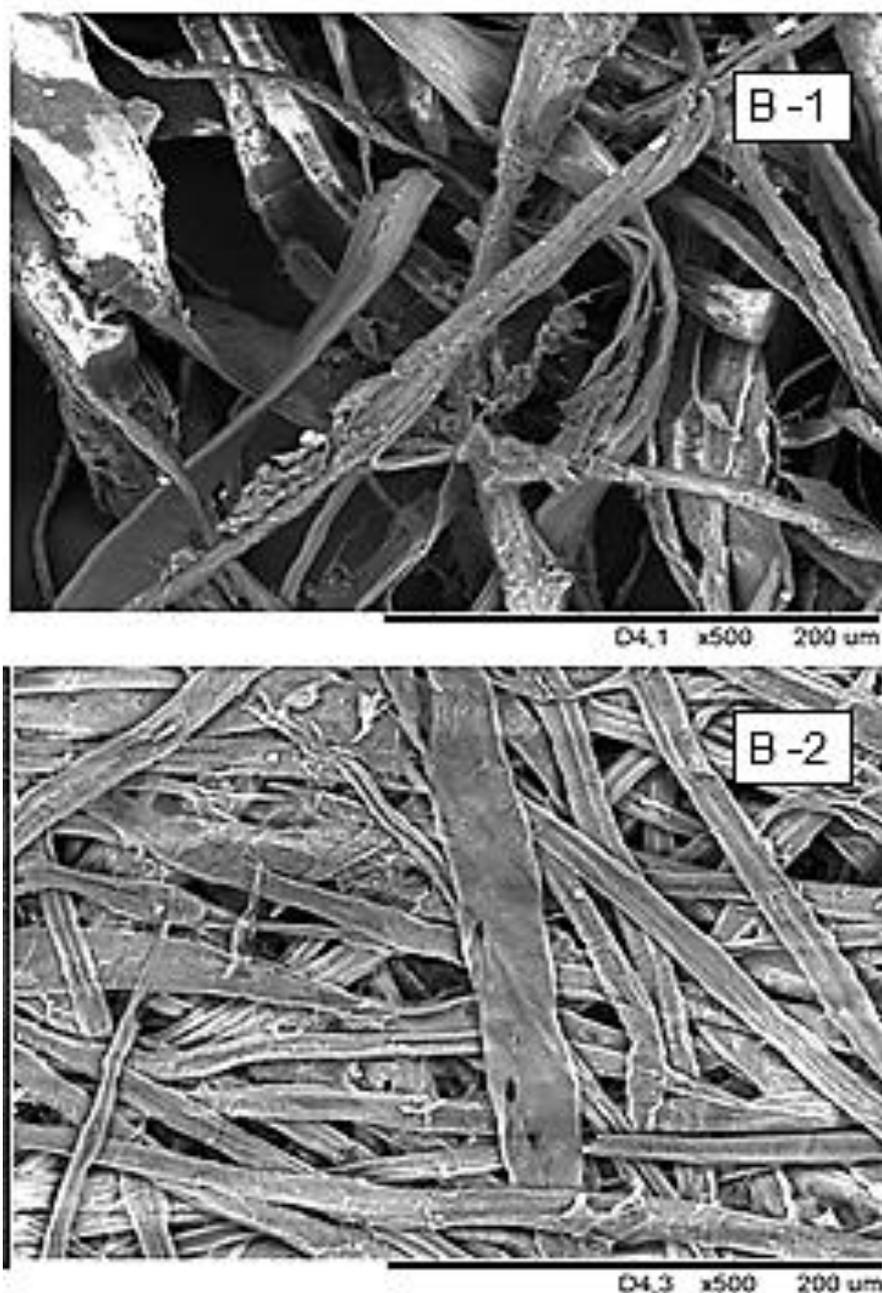


FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS NÃO TRATADAS COM ENZIMAS (B-1 MEV DE FIBRAS REFINADAS SEM TRATAMENTO ENZIMÁTICO B -2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL FEITO COM FIBRAS REFINADAS SEM TRATAMENTO COM ENZIMAS).

FONTE: O autor (2014)

As transformações morfológicas resultantes da aplicação de celulases, tais como flexibilidade e desprendimento das paredes externas gerando uma ligeira fibrilação externa que potencializa a capacidade de enlace entre as fibras próximas e como consequência obtêm-se uma superfície mais fechada e esses efeitos são

visíveis na Figura 21, a qual contém as microfotografias C-1 e C-2 (fibras tratadas enzimaticamente com dosagem de 200 g/t por um tempo de 0,5 h).

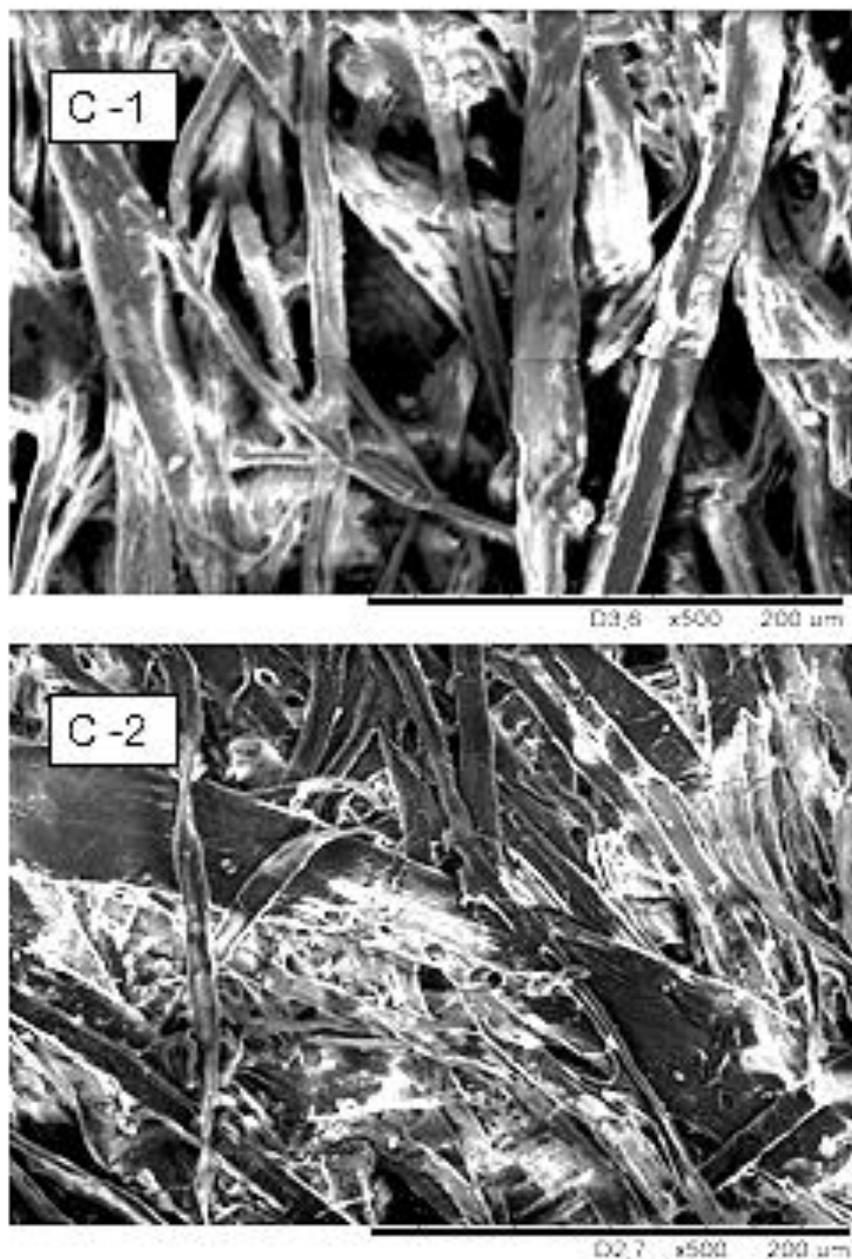


FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS TRATADAS COM ENZIMAS E REFINADAS (C-1 MEV DE FIBRAS COM TRATAMENTO ENZIMÁTICO COM 0,02% E REFINO – TEMPO DE 0,5 h; C-2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL).

FONTE: O autor (2014)

A Figura 22 contém as microfotografias D-1 e D-2 que se referem às fibras que sofreram um tratamento enzimático com dosagem de 200 g enzima/t de polpa por um tempo de 1 h.

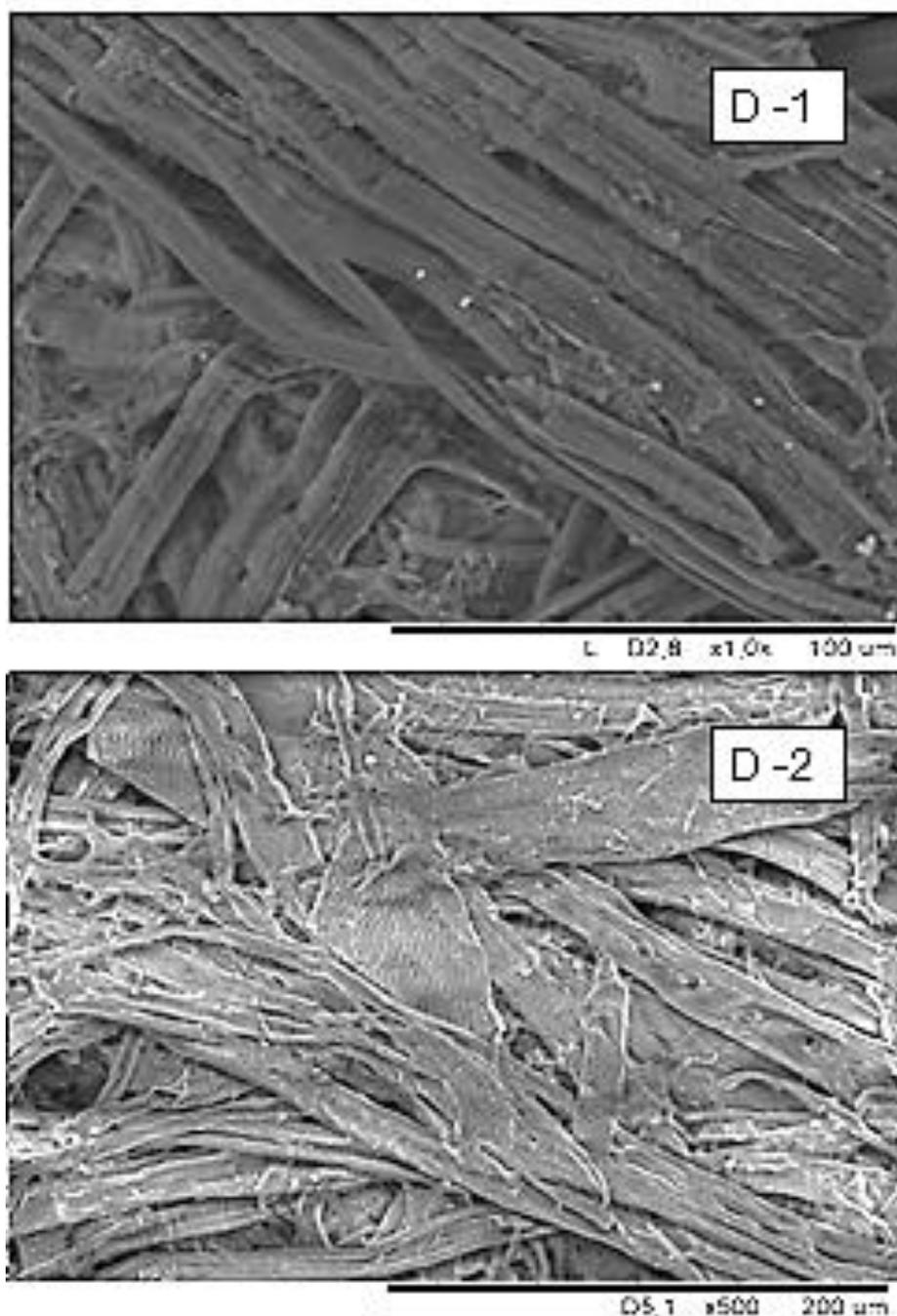


FIGURA 22 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DE FIBRAS TRATADAS COM ENZIMAS E REFINADAS (D-1 MEV DE FIBRAS COM 0,02% DE ENZIMAS E REFINADA – TEMPO 1 h E D -2 MEV DA AMOSTRA DE PAPEL).

FONTE: O autor (2014)

Estas imagens auxiliam na explicação do aumento do RBA (área relativa de ligação) nas polpas tratadas enzimaticamente. Cadena Chamorro (2008) apresentou alterações da superfície das fibras semelhantes às observadas nestas figuras ao tratar polpas kraft ECF de *Eucalyptus globulus* com celulases. Ao tratar polpas secundárias de OCC com celulases por 15 minutos e 4 horas respectivamente, Pala

(2001) percebeu mudanças significativas com o aumento do número de fibrilas na superfície das fibras, principalmente na amostra tratada durante o período mais longo.

As imagens indicam que o tratamento enzimático afetou a estrutura fibrilar da superfície da fibra, observando-se a presença de rugas. Provavelmente isto se deve à redução das estruturas fibrilares na superfície da fibra. Visualizações semelhantes foram encontradas por Chinga-Carrasco *et al.*(2010) ao estudar as modificações morfológicas devido o tratamento enzimático com celulasas (*Novozyme 188*) sobre uma polpa kraft.

Dienes *et al.* (2004) ao examinarem a superfície de fibras por microscopia eletrônica utilizando 0,2% de dosagem de enzimas não observaram mudanças notáveis, porém ao elevar a carga para 2% perceberam hidrólise de fibrilas na superfície das fibras. O uso do MEV mostrou que as pequenas partículas com grande área de superfície específica e de alta afinidade para a água foram digeridas pelas enzimas. Nesse sentido Liu *et al.* (2012) evidenciaram situação semelhante ao aplicar celulasas (endoglucanases) sobre aparas de papel de impressão e escrever. Eles visualizaram que à medida que ocorreu a hidrólise das fibrilas que cobrem a superfície da fibra, gerou-se uma superfície áspera com grande área específica.

4.2.5 Determinação da carga eletrocinética das polpas após tratamento enzimático

As medidas de potencial Zeta realizadas sobre as amostras de controle e aquelas submetidas ao tratamento com enzimas ocorreram numa faixa de pH de 6,5 – 7,5 e condutividade num intervalo de 0,07- 0,13 mS/cm para assegurar reprodutibilidade.

Antes do tratamento enzimático a polpa desagregada possuía inicialmente o potencial Zeta de -162,1 mV e condutividade de 0,0808 mS/cm. Após os tratamentos biológicos com enzimas e mecânico de refinação esperam-se mudanças sobre a química da superfície da fibra. Porém, o tratamento com enzimas no tempo 0 h e com dosagens variando de 0,01% a 0,02% não causou alterações estatisticamente significativas no potencial Zeta (Tabela 21).

TABELA 21 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 0 h

POTENCIAL ZETA					
TEMPO	DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	CONDUTIVIDADE (mS/cm)	POTENCIAL ZETA (mV)	POTENCIAL ZETA MÉDIO (mV)
t= 0 h	0%	Amostra 1	0,0798	-57,1	-60,30 ^a
		Amostra 2	0,0726	-63,5	
	0,01%	Amostra 3	0,1086	-59,0	-55,80 ^a
		Amostra 4	0,1151	-52,6	
	0,02%	Amostra 5	0,1034	-71,0	-63,00 ^a
		Amostra 6	0,1100	-55,0	

* O coeficiente de variação de 12,57%.

FONTE: O autor (2014)

O tempo de tratamento igual 0 h não foi suficiente para que as enzimas atuassem sobre as fibras causando alterações significativas na estrutura morfológica. Esse comportamento foi percebido pela pouca variação em relação ao grau de refino (°SR) e como consequência houve poucas alterações na estrutura morfológica da fibra, no que se refere à redução no comprimento médio das fibras e geração de finos. Logo as mudanças sobre o potencial Zeta foram insignificantes. Sabe-se que há uma relação entre as alterações morfológicas das fibras, porque há uma maior exposição dos grupos ionizáveis, tais como as hemiceluloses e lignina (BHARDWAJ *et al.* 2004).

Ao analisar a Tabela 22 visualizam-se os valores médios do potencial Zeta a partir dos efeitos das dosagens de enzimas e tempo de tratamento igual a 0,5 h. Esse tratamento causou alterações significativas à polpa gerando uma redução de 19,5% e 14,04% na carga eletrocinética respectivamente para as dosagens de 0,01% e 0,02%.

TABELA 22 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 0,5 h

POTENCIAL ZETA					
TEMPO	DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	CONDUTIVIDADE (mS/cm)	POTENCIAL ZETA (mV)	POTENCIAL ZETA MÉDIO (mV)
t= 0,5 h	0%	Amostra 7	0,0779	-73,4	-75,50 ^a
		Amostra 8	0,0708	-77,6	
	0,01%	Amostra 9	0,1074	-63,1	-60,80 ^b
		Amostra 10	0,1205	-58,4	
	0,02%	Amostra 11	0,1158	-67,2	-64,90 ^{ab}
		Amostra 12	0,1318	-62,6	

* O coeficiente de variação de 4,75%.

FONTE: O autor (2014)

Para o tratamento igual a 1 (uma) h os resultados médios do potencial Zeta a partir dos efeitos das dosagens de enzimas podem ser visualizados na Tabela 23. Nota-se que houve reduções significativas de 25,14% e 45,33% no Potencial Zeta, respectivamente para as dosagens de enzimas de 0,01% e 0,02%.

TABELA 23 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O POTENCIAL ZETA NO TEMPO 1,0 h

POTENCIAL ZETA					
TEMPO	DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	CONDUTIVIDADE (mS/cm)	POTENCIAL ZETA (mV)	POTENCIAL ZETA MÉDIO (mV)
t= 1 h	0%	Amostra 13	0,0696	-77,0	-71,80 ^a
		Amostra 14	0,0711	-66,6	
	0,01%	Amostra 15	0,1063	-50,2	-53,75 ^{ab}
		Amostra 16	0,1111	-57,3	
	0,02%	Amostra 17	0,1003	-40,3	-39,25 ^b
		Amostra 18	0,1099	-38,2	

* O coeficiente de variação de 9,49%.

FONTE: o autor (2014)

Através da maior dosagem e maior tempo de tratamento, as enzimas proporcionaram maior ataque às zonas amorfas das fibras gerando maior degradação polimérica, esses efeitos são observados na Figura 23. Devido o tratamento enzimático constituir-se basicamente de endo-glucanases, essas atuam

aleatoriamente junto aos enlaces internos das moléculas causando redução do grau de polimerização.

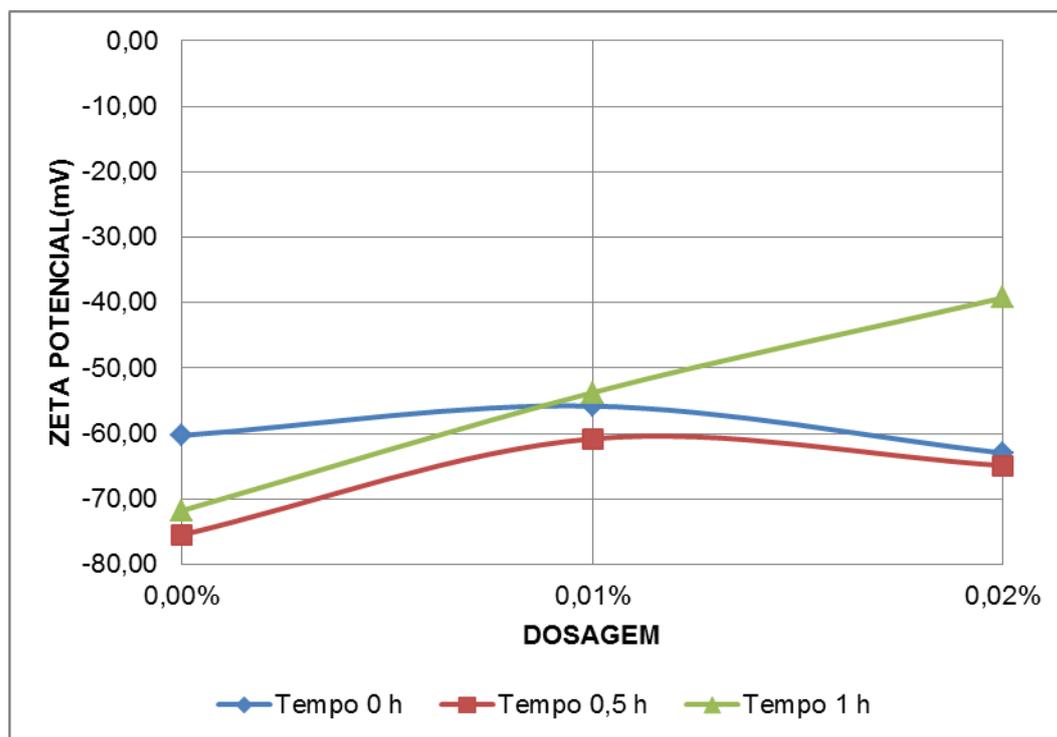


FIGURA 23 - INFLUÊNCIAS DAS DOSAGENS DE ENZIMAS SOBRE O POTENCIAL ZETA.
FONTE: O autor (2014)

Também existe a possibilidade de que as endo-glucanases usadas no tratamento produzirem reticulações no interior das fibras na presença de hemiceluloses e compostos fenólicos da lignina que recobrem a superfície das fibras e assim proporcionarem maior redução no valor absoluto da carga eletrocinética das fibras. Pei *et al.* (2013) alcançaram comportamento similar ao utilizar de um tratamento enzimático com lacases sobre polpa kraft não branqueada. Já Pinto *et al.* (2004) sugerem que a redução na carga superficial das fibras se deve ao provável bloqueio dos sítios aniônicos por parte da ação enzimática das endo-glucanases.

Outro aspecto que se observa que há uma forte inter-relação entre o potencial Zeta e a condutividade. À medida que a condutividade aumenta, há uma redução no potencial Zeta. Garcia *et al.* (2008) também encontraram tal comportamento em seus estudos. Eles apontam que a inter-relação torna-se mais intensa para condutividades menores que 2 mS/cm.

De acordo com os autores Garcia *et al.* (2008), uma possível explicação para a redução do potencial Zeta, foi uma ligeira compressão na camada difusa pelo

efeito do aumento na quantidade de eletrólitos no meio (entenda-se aumento da condutividade).

Destaca-se que a redução no potencial Zeta devido ao tratamento enzimático revela um papel importante no comportamento de coagulação/floculação e drenagem das suspensões fibrosas de polpa reciclada de OCC, porque se necessitará de menos aditivos químicos de fabricação, tais como colas, agentes de retenção/drenagem, etc.

4.2.6 Determinação da Área Relativa de Ligação – RBA

Para determinação do RBA usou-se o método de espalhamento de luz, por ser o mais aplicado e mais rápido. Assume-se que S_0 é o coeficiente de espalhamento para uma folha completamente não ligada, então $RBA (\%) = 100 \times (S_0 - S) / S_0$.

Como é difícil de obter uma folha sem ligação fibrilar, para esta pesquisa determinou-se que S_0 será o coeficiente de espalhamento para uma folha de papel que não sofreu refinação, ou seja, aquela que foi obtida após desagregação. O valor médio de S_0 é de $19,21 \text{ m}^2/\text{kg}$. Os resultados dos valores médios referente ao tratamento enzimático no tempo 0 h podem ser vistos na Tabela 24.

TABELA 24 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 0 h

TEMPO 0 h					
DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	S (m^2/Kg)	$S_{\text{MÉDIO}}$ (m^2/Kg)	RBA (%)	$RBA_{\text{MÉDIO}}$ (%)
0%	1	25,86	25,27 ^b	0,25	0,315 ^b
		22,22			
	2	27,80			
		25,22			
0,01%	3	37,93	35,08 ^a	0,78	0,820 ^a
		30,76			
	4	36,33			
		35,30			
0,02%	5	35,78	36,26 ^a	0,89	0,885 ^a
		37,10			
	6	34,67			
		37,48			

* O coeficiente de variação de 9,27%.

FONTE: O autor (2014)

Constata-se que o tratamento com enzimas no tempo 0 h e com dosagens variando de 0,01% a 0,02% causou alterações estatisticamente significativas no RBA, quando se compara com a amostra de controle. As alterações geraram um aumento de 2,6 a 2,8 vezes na área de ligação para as respectivas dosagens.

Na Tabela 25 podem-se visualizar os valores médios do RBA a partir dos efeitos das dosagens de enzimas e tempo de tratamento igual a 0,5 h. Esse tratamento com dosagem de 0,02% causou uma alteração significativa à polpa gerando um acréscimo de 2,8 vezes na área de enlace interfibrilar.

TABELA 25 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 0,5 h

TEMPO 0,5 h					
DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	S (m ² /Kg)	S MÉDIO (m ² /Kg)	RBA (%)	RBA MÉDIO (%)
0%	7	25,56	24,64 ^b	0,24	0,28 ^b
		22,28			
	8	23,14		0,32	
		27,59			
0,01%	9	25,67	27,36 ^b	0,42	0,42 ^b
		28,88			
	10	26,66		0,43	
		28,34			
0,02%	11	33,52	34,71 ^a	0,77	0,80 ^a
		34,66			
	12	35,87		0,84	
		34,79			

* O coeficiente de variação de 8,66%.

FONTE: O autor (2014)

Pode-se inferir que esse acréscimo no RBA deve-se as alterações morfológicas causadas pela refinação que possibilitou um incremento no °SR e no conteúdo de finos. Segundo Nazhad (2005) os finos contribuem na ativação da rede fibrosa e quando esses não estão presentes a área de ligação é menor na direção transversal das fibras. A presença dos finos intensifica as forças de adesão nas interfaces superficiais das fibras.

Os efeitos das dosagens de enzimas sobre o RBA para o tempo de tratamento igual a 1 (uma) h podem ser visualizados na Tabela 26, nele consta os resultados médios. Nota-se que houve aumentos significativos de 3,7 e 4,3 vezes na área de enlace, respectivamente para as dosagens de enzimas de 0,01 e 0,02%.

Observa-se que as interações que conduzem a efeitos mais significativos sobre o RBA foram o tempo de tratamento e dosagem enzimática.

TABELA 26 - EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE O RBA NO TEMPO 1,0 h

TEMPO 1 h					
DOSAGEM DE ENZIMAS	AMOSTRA	S (m ² /Kg)	S MÉDIO (m ² /Kg)	RBA (%)	RBA MÉDIO (%)
0%	13	24,90	23,71 ^b	0,22	0,23 ^c
		21,96			
	14	25,59		0,25	
		22,38			
0,01%	15	37,55	35,93 ^a	0,89	0,86 ^b
		35,26			
	16	36,76		0,84	
		34,15			
0,02%	17	34,98	38,31 ^a	0,98	1,00 ^a
		41,32			
	18	38,47		1,03	
		38,49			

* O coeficiente de variação de 4,47%.

FONTE: O autor (2014)

Este comportamento era esperado, porque o tratamento enzimático proporcionou um aumento no grau de refino (°SR) indicando que as celulasas atuaram sobre a superfície das fibras causando modificações estruturais que levaram a um incremento de volume superficial, que por sua vez contribuiu no aumento do RBA e esses efeitos são visualizados na Figura 24. Ahmad *et al.* (2006) concordam que o tratamento com celulasas aumenta a área de enlases entre fibras, melhorando algumas propriedades do papel. Na refinação de uma polpa branqueada de coníferas que havia sido pré-tratada com celulasas, houve uma melhoria adicional da área de superfície específica em comparação com a polpa de controle (PINPING *et al.*,2008).

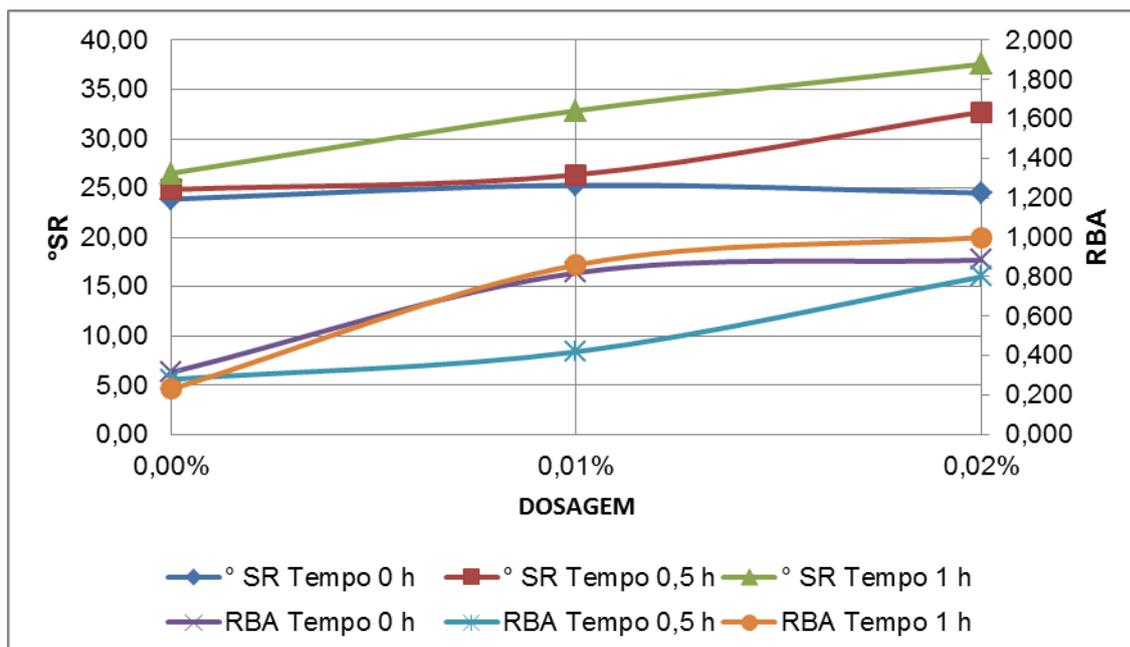


FIGURA 24 - EFEITO DAS DOSAGENS DE ENZIMAS SOBRE O RBA E °SR.

FONTE: O autor (2014)

Isso ocorre porque durante a ação de refino houve colapsamento das fibras e ao mesmo tempo promoveu-se fibrilação na superfície, possibilitando um substancial aumento na área superficial e consequente aumento nas ligações interfibrilares. Essa ação contribui na formação de pontes de hidrogênio através dos grupos OH presentes nas moléculas de celulose e hemiceluloses (GANDINI e PASQUINI, 2012).

Outro aspecto que novamente auxiliou no aumento da área relativa de enlace foi o incremento do conteúdo de finos, também consequência do tratamento enzimático (Figura 25). Observa-se que à medida que aumenta o teor de finos gera-se um aumento na área relativa de ligação. Ressaltando que esse percentual de finos, teve como origem a redução do comprimento das fibras, fruto do tratamento com celulases.

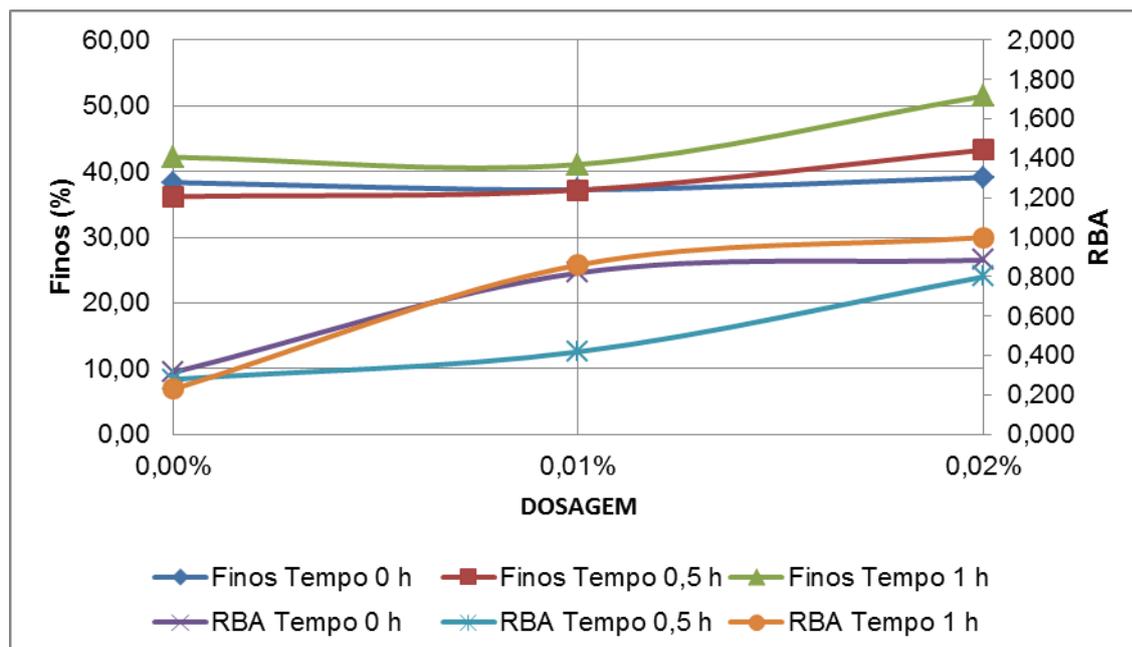


FIGURA 25 - EFEITO DOS FINOS SOBRE O RBA

FONTE: O autor (2014)

Maximino *et al.* (2011) salientam que a presença dos finos, com suas diferentes características superficiais reflete nas propriedades diretamente vinculadas ao grau de enlace. Infere-se que a ação das enzimas gerou uma combinação sinérgica de finos, flexibilidade ou conformabilidade da fibra e melhorias nas condições superficiais das fibras.

4.3 Efeito da refinação das fibras tratadas com enzimas sobre a carga superficial

Para a polpa que não sofreu tratamento enzimático, à medida que há um aumento do grau de refinação gera-se uma elevação na carga eletrocínética estabelecendo uma relação aproximadamente linear. Estes resultados coincidem com aqueles encontrados por Bhardwaj *et al.* (2004).

Por outro lado, ao refinar as polpas tratadas enzimaticamente se possibilita um comportamento diferente do esperado, Os resultados da ação mecânica de refinação sobre a polpa de OCC tratada com enzimas são mostrados na Figura 26. Como uma refinação suave abre-se a superfície da fibra e à medida que ocorre um aumento no grau de refino se dá uma redução na carga superficial das fibras denotando uma correlação linear negativa. Ao estabelecer a correlação entre as duas propriedades calculou-se o coeficiente de Pearson (r), o qual se mostrou ser de

0,67. A respeito desse valor pode-se considerar como uma correlação moderada. Esses resultados são consistentes com os achados anteriormente por Bhardwaj *et al.* (2007). Comportamentos similares foram encontrados por Pinto *et al.* (2004) usando celulases e CBD (*cellulose binding domains*) sobre polpas recicladas.

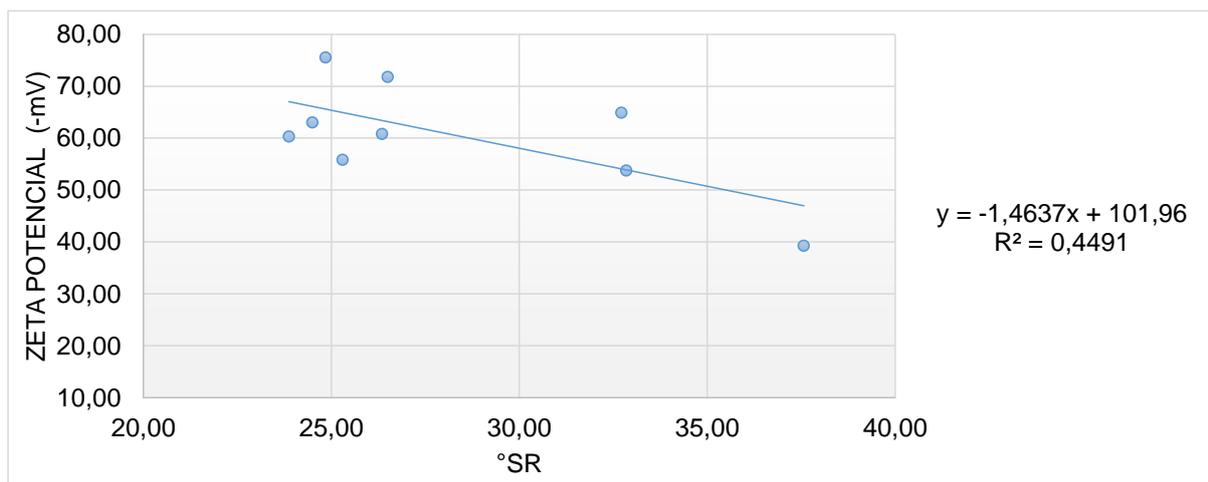


FIGURA 26 - EFEITO DO ° SR SOBRE O POTENCIAL ZETA

FONTE: o autor (2014)

Ainda que a ação mecânica do refino crie mais área superficial nas fibras e carga superficial associada, a carga eletrocinética depende principalmente da composição química presente nas paredes das fibras (BHARDWAJ *et al.*, 2007). Embora a refinação suave tenha gerado alterações físicas e exposto os grupos ionizáveis, esses grupos foram hidrolizados através do tratamento enzimático com celulases, causando uma redução na carga total e possibilitando este comportamento inversamente proporcional.

Du *et al.* (2012) reportaram uma diminuição do potencial Zeta ao tratar com xilanases a polpa branqueada de coníferas. Esses resultados coincidem com aqueles alcançados por Bao *et al.* (2008) ao estudarem os efeitos do tratamento enzimático sobre a química da parte úmida da polpa branqueada de palha de trigo. Pingping *et al.* (2008), ao refinarem uma polpa branqueada de coníferas que previamente havia sido tratada com celulases, comentam que os resultados mostraram que a refinação proporcionou uma melhoria adicional da área de

superfície específica e um menor potencial Zeta quando comparado com a polpa de controle.

4.4 Efeito do tratamento enzimático sobre a carga superficial das fibras de OCC monitorado através do FTIR

Foi desenvolvido um modelo PCA com os espectros originais do MIR coletados sobre a polpa OCC tratada e não tratada com enzimas e as medidas de potencial Zeta. A distribuição das amostras através de um mapa de componentes principais encontra-se na Figura 27. Observa-se que as amostras 01 a 13 e 15 a 18 se mostram um pouco mais agrupadas (*clusters*) e apresentam valores negativos para o componente principal 1 (PC 1). Também há dois *outliers* na parte positiva do componente principal 2 (PC2), nesse caso as amostras 14 e 17.

Na componente principal 1 se encontra a maioria da variabilidade dos dados (99% da variação da matriz de dados de transmitância), enquanto na componente principal 2 está a fração de variabilidade restante (variação aleatória de 1%).

As amostras presentes na componente principal 1 mostram um ligeiro grau de dispersão, o que pode revelar de forma exploratória que há pouca combinação linear entre o conjunto de amostras em função do conjunto de variáveis, tais como as medidas de potencial Zeta e os espectros de transmitância do MIR. Por outro lado nota-se que há uma aproximação entre grupos de mesma dosagem de enzimas, por exemplo, amostras 18, 12, 11 e 6 (dosagem de 200 g/t) independente do tempo de tratamento.

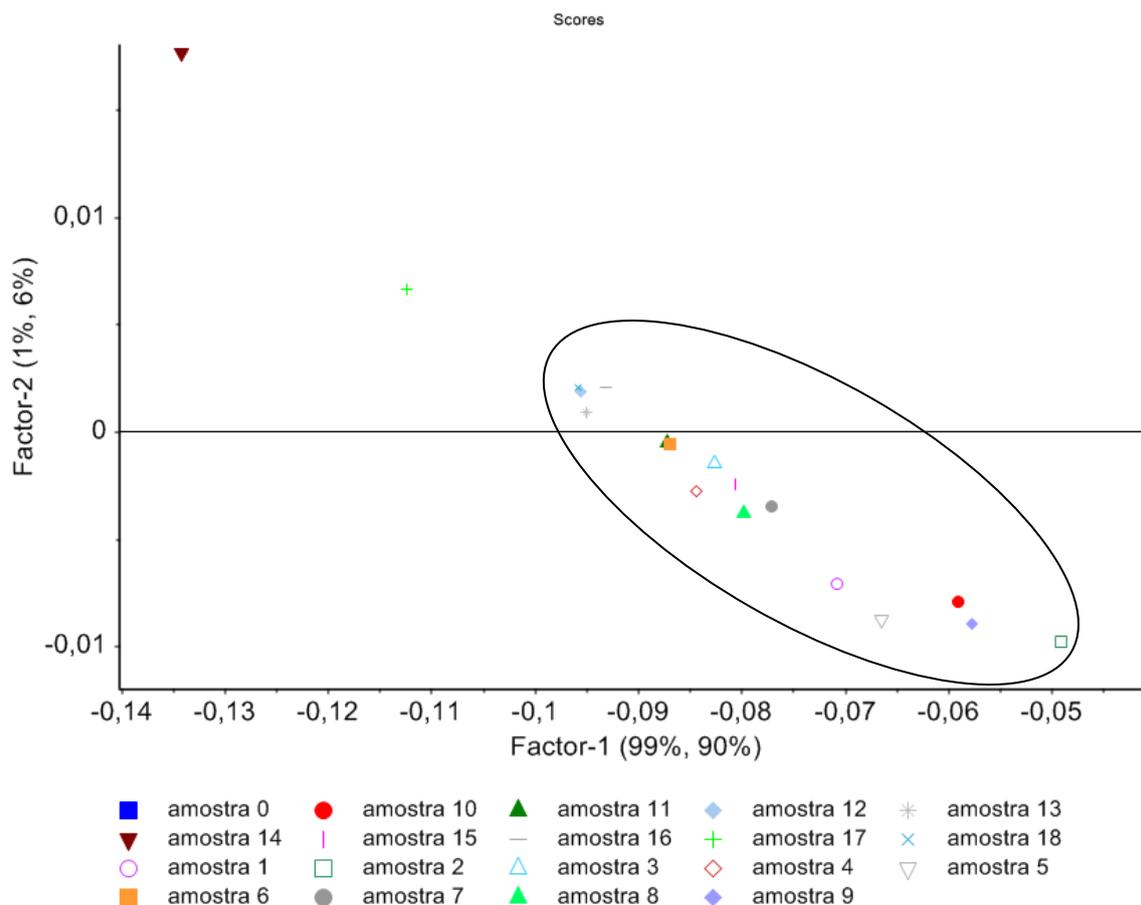


FIGURA 27 - MAPA DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AVALIAR O EFEITO DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A CARGA SUPERFICIAL ATRAVÉS DO FTIR
 FONTE: o autor (2014)

No desenvolvimento do modelo PLS para estimar o potencial Zeta nas amostras, foram usados os espectros na região MIR e os respectivos valores analíticos de carga eletrocinética determinadas pelo medidor SZP-06 *System-Zeta Potential*. O modelo obtido foi então testado através de dezoito amostras refinadas, dentre as quais estão as de controle e também aquelas que sofreram tratamento enzimático (Figura 28). O resumo dos parâmetros desse modelo encontra-se na Tabela 27.

A calibração para estimar o potencial Zeta apresentou coeficiente de correlação de 94,18%, RMSECV de 14,7860 e RMSEP de 11.1524 para modelo com duas variáveis latentes.

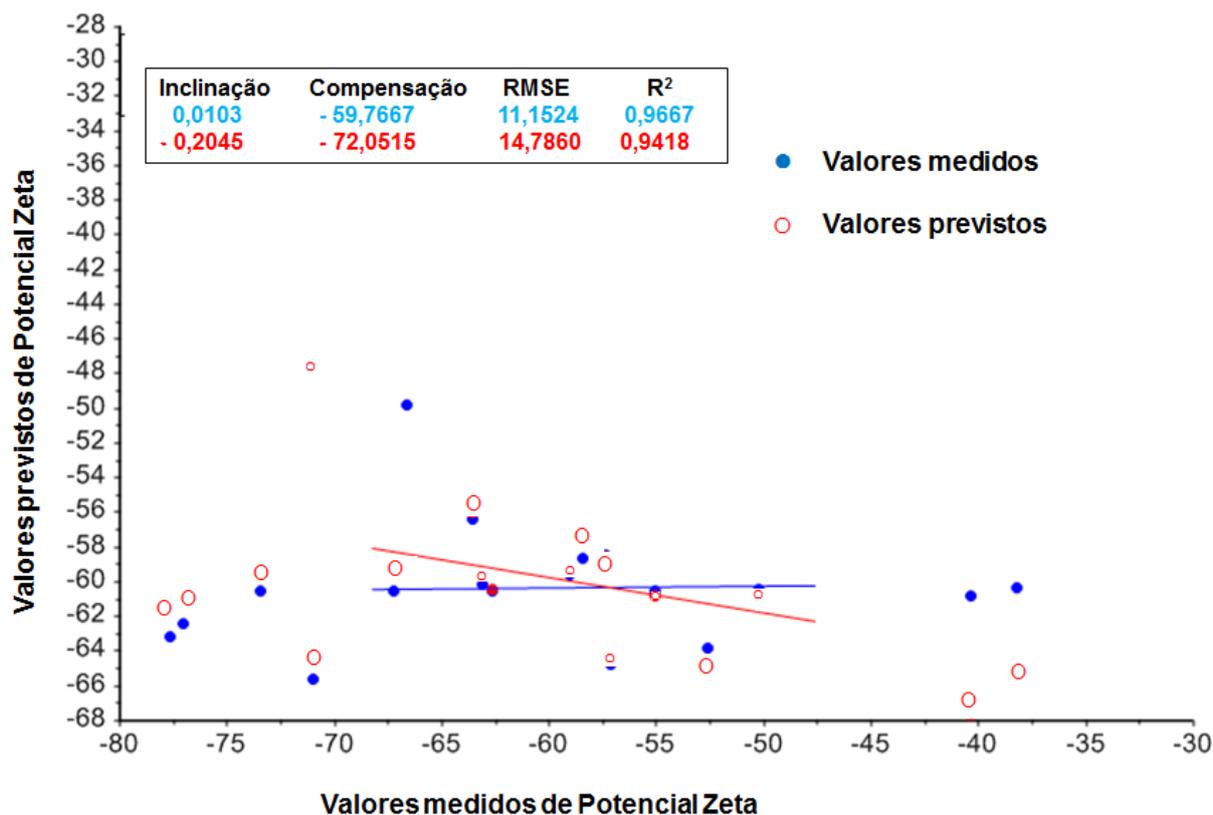


FIGURA 28 - MODELO PLS DE CALIBRAÇÃO PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL ZETA
 FONTE: o autor (2014)

Na Tabela 27 encontram-se os parâmetros utilizados na construção deste modelo.

TABELA 27 - RESUMO DOS PARÂMETROS DO PLS PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL ZETA

PARÂMETRO	
Região MIR	4000 – 400
Fator	2
R ² (calibração)	94,18%
R ² (predição)	96,71%
RMSECV	14,7860
RMSEP	11.1524

Em que: R²= coeficiente de correlação; RMSECV - Raiz quadrada da média dos erros de calibração na validação cruzada; RMSEP - Raiz quadrada da média dos erros de predição.
 FONTE: o autor (2014)

Verifica-se na Figura 28 e na Tabela 27, que ao observar as linhas de regressão o modelo obtido se mostrou pouco satisfatório para estimar o potencial

Zeta, embora os valores previstos pelo modelo se aproximem dos valores medidos denotando uma forte correlação entre a carga superficial da fibra e os dados espectrais do FTIR.

Cabe destacar é que o FTIR não foi capaz de detectar as interferências sobre a carga superficial nas fibras tratadas com enzimas e refinadas. Mesmo tendo alcançado um coeficiente de correlação muito elevado, o RMSECV ainda está alto. Acredita-se que ao se elevar o número de amostras, de modo a incluir uma maior variabilidade, possa reduzir o valor de RMSECV e assim deixá-lo mais preciso.

Bhardwaj *et al.*, (2007) ao utilizarem da técnica do FTIR em combinação com o PLS para prever a carga superficial de polpas não branqueadas de coníferas com elevado N.º Kappa (> 90) encontraram alta precisão alcançando elevadas correlações ($R^2= 0,8$ e $0,90$) e erros padrões de predição oscilando entre 3,79 a 9,48.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em relação às modificações sobre as propriedades de drenagem da polpa comprovou-se que os tratamentos enzimáticos sendo realizados com dosagens econômicas (100 g/t e 200 g/t) causaram aumentos significativos no grau de drenabilidade ou resistência à drenagem. Conclui-se que podem reduzir o consumo de energia no refino e aumentar a ligação interfibrilar através da fibrilação, além de conservar a estrutura da fibra.

No tocante ao índice de retenção de água (WRV) percebe-se que as dosagens usadas, no tratamento enzimático, pouco contribuíram para fibrilação interna. Desfavorecendo, portanto a formação de enlaces secundários celulose-água-celulose. As quantidades de enzimas utilizadas não geraram mudanças mensuráveis, nas fibras, em termos de inchamento e hidratação.

As mudanças na composição química da superfície devido ao tratamento com enzimas foram avaliadas pelo FTIR e medidas do Potencial Zeta. Por meio do FTIR identificaram-se diferentes componentes presentes por comparação com os espectros e análise de grupos funcionais, dentre eles grupos carboxílicos, carboxilatos, lignina e das hemiceluloses. Tais grupos são fortemente associados com a carga superficial da fibra. Constatou-se que as celulasas, devido a sua especificidade, não promoveram ataque sobre as ligninas e hemiceluloses e mesmo sobre a celulose foi parcial em função da dosagem não ser elevada. Comprovou-se que o tratamento com enzimas proporcionou reduções significativas no Potencial Zeta. Embora a refinação suave tenha gerado alterações físicas e exposto os grupos ionizáveis, esses foram hidrolizados causando uma redução na carga eletrocinética. Conclui-se que essa redução contribua no comportamento de retenção e drenagem das suspensões fibrosas de polpa reciclada de OCC, porque se necessitará de menos aditivos químicos de fabricação, tais como colas, agentes de retenção/drenagem, etc.

O modelo PLS para estimar o Potencial Zeta através da correlação entre a carga superficial da fibra e os dados espectrais do FTIR mostrou-se que não foi capaz de detectar as interferências sobre a carga superficial nas fibras tratadas com enzimas e refinadas.

Os impactos mais significativos na morfologia das fibras ocorreram para o maior tempo de tratamento e à medida que houve aumento de dosagens das enzimas causando reduções no comprimento da fibra e incremento no teor de finos. Pode-se inferir que tais consequências causarão um impacto positivo na formação e uniformidade da folha.

Não houve alterações significativas em relação ao fator de formato (*curl*), conclui-se que o tratamento enzimático preservou em partes a integridade da fibra. Mesmo havendo alterações no grau de torção (*kink*), as dosagens utilizadas proporcionaram uma refinação mais suave junto às fibras para alcançar o ° SR desejado.

O tratamento enzimático contribui positivamente a respeito da ligação interfibrilar através do aumento de RBA (aumento de 4,3 vezes na área de enlace) nas polpas tratadas. As alterações morfológicas causadas pela ação enzimática proporcionaram um aumento no grau de refino (° SR) indicando que as celulases atuaram sobre a superfície das fibras causando modificações estruturais que levaram a um incremento de volume superficial e conseqüentemente a um maior entrelaçamento.

5.1 Recomendações para trabalhos futuros

Ao longo deste estudo observou-se que alguns aspectos permaneceram em aberto, transformando-se em sugestões para trabalhos e discussões futuras. Dentre elas estão:

- Realizar uma modelagem matemática entre as medidas de Potencial Zeta e espectros do FTIR e XPS utilizando-se de um maior número de amostras;
- Analisar topoquimicamente a superfície das fibras tratadas com enzimas através de microscopia de força atômica (AFM), espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 15483**: Aparas de papel e papelão ondulado – classificação. Rio de Janeiro. ABNT, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 14132**: Papel, cartão e pasta celulósica – Análise da composição fibrosa – Método ensaio com o corante Graff “C”. Rio de Janeiro. 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 14346**: Pasta celulósica – Refinação em laboratório – Método Jokro. Rio de Janeiro. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 14031**: Pasta celulósica – Determinação da resistência à drenagem pelo aparelho Schopper-Riegler. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 23714**: - Pasta celulósica - Determinação do valor de retenção de água (WRV). Rio de Janeiro. ABNT, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 9416**: Papel — Determinação dos coeficientes de espalhamento e absorção de luz (usando a teoria Kubelka-Munk). Rio de Janeiro. ABNT, 2009.
- ABRIL, A.; MOGOLLÓN, G. – Química del papel. In: ZANUTTINI, M (org.). **Reciclado celulósico**. 1ª ed. Santa Fé: Argentina, Riadycip, 2012, p.303.
- ACKERMANN C.; GÖTTSCHING L.; PAKARINEN H. (2000) - Papermaking potential of recycled fiber. In: GÖTTSCHING, L.; PAKARINEN, H. **Recycled Fiber and Deinking**. Papermaking Science and Technology Series, Book 7. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, 2000.
- ADAMOPOULOS, S.; MARTINEZ, E.; RAMIREZ, D. – Characterization of packaging grade papers from recycled raw materials through the study of fibre morphology and composition. **Global NEST Journal**, v. 9, n. 1, p. 20-28, 2007.
- AEHLE, W. – **Enzymes in industry**: productions and applications. Third edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p.485.
- AHMAD, S.; JAIN, R.; MEDIRATTA, R.; PRASAD, K.D.; ARORA, S.S. - Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process: An attempt towards energy conservation. **IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association**, v.18, n.3, p.127-132, 2006.

- ANDERSEN, N. - **Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. Experimental and Modeling Studies**. Ph.D. Thesis. October. BioCentrum-DTU. Technical University of Denmark, 2007.
- ANDRIONI, J. L. – **Fabricação de Papel – Preparo de Massa**. 2. Ed. Rev. Ampl. Curitiba: SENAI – Departamento Regional do Paraná, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **E1655-05**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- AWADA, H.; MONTPLAISIR, D.; DANEULT, C. - Growth of polyelectrolyte on lignocellulosic fibres: study by zeta potential, FTIR, and XPS. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2090-2104, 2012.
- BAJPAI, P. - **Recycling and Deinking of Recovered Paper**. Elsevier, 2013.
- BAJPAI, P. - Fiber Modification. **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. Springer US, p. 159-183, 2012.
- BAJPAI, P.; MISHRA, S. P.; MISHRA, O. P.; KUMAR, S.; BAJPAI, A. K. – Use of enzymes for reduction in refining energy: laboratory studies. **Tappi Journal**. Atlanta, v.5, n^o11, p. 25-32, nov. 2006.
- BAJPAI, P.K. - Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1311-1325, 2010.
- BANAVATH, H. N.; BHARDWAJ, N.K.; RAY, A. K. - A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. **Bioresource technology**, v. 102, n. 6, p. 4544-4551, 2011.
- BAO, Z.; PINPING S.; YINGJUAN, F. - Effect of Enzyme Treatment on the Wet-end Charge Characteristics of Wheat Straw Pulp. **Paper Science & Technology**, v. 2, p. 009, 2008.
- BATCHELOR, W. J.; KIBBLEWHITE, R. P. - Calculation of the relative bonded area and scattering coefficient from sheet density and fibre shape. **Holzforschung**, v. 60, n. 3, p. 253-258, 2006.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. - Natural fibre-surface modification and characterization. **Cellulose Fibre Reinforced Polymer Composites**, Thomas, S. & Othan L.(eds.), Old City Publishing, Philadelphie, 2009.
- BHARDWAJ, N. K.; BAJPAI, P.; BAJPAI, P. K. - Use of enzymes in modification of fibres for improved beatability. **Journal of biotechnology**, v. 51, n. 1, p. 21-26, 1996.

BHARDWAJ, N.; DUONG, T.D.; HOANG, V.; NGUYEN, K.L. - Determination of fiber charge components of Lo-Solids unbleached kraft pulps. **Journal of colloid and interface science**, v. 274, n. 2, p. 543-549, 2004.

BHARDWAJ, N. K.; HOANG, V.; NGUYEN, K. L. - Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadmac and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibres. **Bioresource technology**, v. 98, n. 4, p. 962-966, 2007.

BON, E. P. S.; FERRARA, M. A.; CORVO, M. L. **Enzimas em biotecnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência LTDA, 2008.

BRACELPA – **Reciclagem do papel**. Brasil, 2013. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/172> >. Acesso em: 16 jan. 2013

BRACELPA – **Panorama do setor**. Brasil, 2013. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>>. Acesso em: 16 dez. 2013

BRANCATO, A. A. - **Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties**. ProQuest, 2008.

BUCKMAN – **Enzymatic Technology**. Disponível em: < <http://www.buckman.com/eng/micro101/223e.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2012

BURKE, T.; RENAUD, S. - **Applying charge measurements to papermaking**. In: TAPPI Spring Conference Proceedings. 2003.

CADENA CHAMORRO, E. M. - **Estudio del refinado de pastas de papel utilizando métodos biotecnológicos (enzimas)**. Tese de Doutorado. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, Terrassa, 2008.

CHEN, Y.; WAN, J.; ZHANG, X.; MA, Y. - Effect of beating on recycled properties of unbleached eucalyptus cellulose fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 730-736, 2012.

CHEN, Y.; WAN, J. MA, Y.; TANG, B.; HAN, W.; RAGAUSKAS, A. J. - Modification of old corrugated container pulp with laccase and laccase–mediator system. **Bioresource technology**, v. 110, p. 297-301, 2012.

CHINGA-CARRASCO, G.; JOHNSEN, P. O.; ØYAAS, K. - Structural quantification of wood fibre surfaces—Morphological effects of pulping and enzymatic treatment. **Micron**, v. 41, n. 6, p. 648-659, 2010.

CITRONI, M. A.; ZANUTTINI, M.A.M.; FERREIRA, P. - Energía superficial y su relación con la capacidad de enlace de las fibras recicladas no blanqueadas. In:

Anais do VI Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. CIADICYP, 2010, Lisboa, Portugal.

COELHO, M. A.Z.; SALGADO, A.M.; RIBEIRO, B.D. – **Tecnologia Enzimática.** Petrópolis, Editora EPUB, 2008.

CORDEIRO, N.; ORNELAS, M.; ASHORI, A.; SHESHMANI, S.; NOROUZI, H. - Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2367-2375, 2012.

COSTA, E.V.; AMARAL, J.L. - **Aplicação da espectroscopia de infravermelho na identificação de contaminantes.** Disponível em: <http://www.tecnicepa.com/files/Aplicacao_da_espectroscopia_de_infravermelho.pdf> Acesso em: 14 abr. 2011.

COTRINO, J. C.; ORDONEZ, V. - Green Technology: Last Developments in Enzymes for Paper Recycling. **TAPPI Papercon Conference.** 2011.

DEMUNER, B. J.; PEREIRA JUNIOR, N.; ANTUNES, A. M.S. - Technology Prospecting on Enzymes for the Pulp and Paper Industry. **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 6, n. 3, p. 148-158, set. 2011.

DICKSON, A.R.; WONG, K.K.Y.; MANSFIELD, S.D. **Tappi Journal.** Atlanta, v.83, nº7, p. 64, jul. 2000.

DIENES, D., EGYHÁZI, A., RÉCZEY, K. - Treatment of recycled fiber with *Trichoderma* cellulases. In: 5th European Symposium of Industrial Crops and Products and 3rd International Congress and Trade Show Green Tech 2002. **Industrial Crops and Products**, v.20, nº1, jul, 2004.

DU, M., LI, X. P., LI, W.G. - Modification of Bleached Softwood Pulp with Xylanase. **Advanced Materials Research**, v. 393, p. 855-858, 2012.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. - **Pulping chemistry and technology.** Walter de Gruyter, vol. 2, 2009.

ENZYME TECHNICAL ASSOCIATION et al. - **Enzymes** - A Primer on use and benefits today and tomorrow. Enzyme Technical Association, Washington, DC, p. 34, 2001.

ESTEGHLALIAN, A. R.; MANSFIELD, S. D.; SADDLER, J. N. - Cellulases: Agents for Fiber Modification or Bioconversion? The effect of substrate accessibility on

cellulose enzymatic hydrolyzability. **Progress in Biotechnology**, v. 21, p. 21-36, 2002.

FALCO, J. G. – **Estatística aplicada**. Cuiabá, Editora UFMT, 2008.p.42-43.

FALEIROS, M. – Alta tecnologia e pesquisas são aliadas da reciclagem. **Revista O Papel**. São Paulo, ano LXX, nº 12, p. 22-26, dez. 2009.

FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. - Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. **Fourier Transform–Materials Analysis**. Intech, 2012.

FARDIM, P.; DURÁN, N. - Modification of fibre surfaces during pulping and refining as analyzed by SEM, XPS and ToF-SIMS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 223, n. 1, p. 263-276, 2003.

FARDIM, P.; DURÁN, N. - Effects of kraft pulping on the interfacial properties of Eucalyptus pulp fibres. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 915-921, 2005.

FARDIM, P. - **Chemical Microscopy of Fibre Surfaces: New Insights on Fibre Modification During Pulping, Bleaching and Refining**. Rome, 2007. Disponível em: <http://www.vtt.fi/liitetiedostot/muut/Fardim_pre.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2012.

FIŠEROVÁ, M.; ILLA, A.; BOHÁČEK, S.; KASAJOVÁ, M. - Handsheet properties of recovered and virgin fibre blends. **Wood Research**, v. 58, n. 1, p. 57-65, 2013.

FOEKEL, C. - **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel**. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2014.

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**, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

GANDINI, A., PASQUINI, D. - The impact of cellulose fibre surface modification on some physico-chemical properties of the ensuing papers. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n.1, p. 15-21, 2012.

GARCIA, J.; CADENA, E. M.; VIDAL, T.; TORRES, A.L. - **Determination of Zeta potential and cationic demand of bleached pulps**. In: Anais do V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. CIADICYP, Guadalajara, México, 2008.

GARSDALE, P.; WYETH, P. - Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy-Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, p. 269-275, 2003.

GAVAZZO, G.B.; PAVLIK, C.A. – **Características de pulpas recicladas de papeles de oficina, cartones corrugados y periódicos y sus mezclas.** In: Anais do V Congresso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, CIADICYP. Guadalajara, Mexico, 2008.

GIL, N.; GIL, C.; AMARAL, M.E.; COSTA, A.P.; DUARTE, A. P. - **Biorefinação –** Uso de enzimas no melhoramento da refinação de uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*. Disponível em: <http://www.tecnicepa.com/files/Biorefinacao.pdf>. Acesso em: 27 mai. 2011.

GILL, R. – **Advances in use of Fibre Modification Enzymes in Paper Making.** In: Anais do VI Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. CIADICYP, Lisboa, Portugal, 2010.

GULSOY, S. K.; KUSTAS, S.; ERENTURK, S.- The Effect of Old Corrugated Container (OCC) Pulp Addition on the Properties of Paper Made with Virgin Softwood Kraft Pulps. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 5842-5849, 2013.

GUO, W., WANG, Y., WAN, J., MA, Y. – Effects of slushing process on the pore structure and crystallinity in old corrugated container cellulose fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 1-7, 2011.

GUO, X.; XUE, G.; ZHAO, T.; CHEN, W. - Studies on the application of charge measurement in papermaking process with recycled pulp. **China Pulp & Paper Industry**, v. 2, p. 014, 2009.

HAGE, D. S.; CARR, J.D. – **Química analítica e análise quantitativa.** São Paulo, Editora Pearson Prentice Hall, 2012.

HART, P. W.; WAITE, D.M.; THIBAUT, L.; TOMASHEK, J.; ROUSSEAU, M.E.; HILL, C.; SABOURIN, M. J.. - Refining energy reduction and pulp characteristic modification of alkaline peroxide mechanical pulp (APMP) through enzyme application. **Tappi Journal**, v. 8, n. 5, p. 19, 2009.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. - **Princípios de análise instrumental.** Bookman, 2009.

HUBBE, M. A. – Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces. **BioResources**, v. 1, n. 1, p. 116-149, 2006.

- HUBBE, M. A. – Fatores a considerar para melhorar e ampliar a reciclabilidade do papel. **Revista O Papel**. São Paulo, ano LXXI, nº 4, p. 40-60, abr. 2010.
- HUBBE, M. A.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. - What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 739-788, 2007
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - **ISO 23718:2007** - Pulps - Determination of water retention value (WRV). Geneva, 2007.
- JACKSON, L.S., HEITMANN, J.A., JOYCE, T.W. – Enzymatic modifications of secondary fiber. **Tappi Journal**. Atlanta. v.76, nº3, p.147-154. mar.1993.
- JEFFRIES, T.W. – **Enzymatic treatments of pulps**: Opportunities for the enzyme industry in pulp and paper manufacture. USA, 2009. Disponível em: <[HTTP://calvin.biotech.wisc.edu/jeffries/wolnak/wolnak.html](http://calvin.biotech.wisc.edu/jeffries/wolnak/wolnak.html)>. Acesso em: 26 fev. 2011
- KIELING, D. D. - **Enzimas**: aspectos gerais. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2002.
- KLEINAU, J.H.; HAMILTON, F.R.; CLARK, E.D. – Process and Quality Control. 3. ed. In: Kocurek, M. J. (org.) – **Secondary Fibers and Non-wood Pulping**. Atlanta: Tappi Press, 1993, p.238-249.
- KOLJONEN, K.; OSTERBERG, M.; JOHANSSON, L.-S.; STENIUS, P. - Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 228, n. 1, p. 143-158, 2003.
- KONTTURI, E. J.; THÜNE, P. C.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. - **Cellulose model surfaces simplified preparation by spin coating and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, and atomic force microscopy**. In: Langmuir, v. 19, n. 14, p. 5735-5741, 2003.
- KONTTURI, E. J. - **Surface chemistry of cellulose**: from natural fibres to model surfaces. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005,
- KUHAD, R. C.; GUPTA, R.; SINGH, A. - Microbial cellulases and their industrial applications. **Enzyme research**, v. 2011, 2011.

- LECOURT, M.; SIGOILLOT, J-C; PETIT-CONIL, M. – Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1274-1278. 2010.
- LI, X.; YANG, H.; ROY, B.; WANG, D.; YUE, W.; JIANG, L.; PARK, EY.; MIAO Y. - The most stirring technology in future: Cellulase enzyme and biomass utilization. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, 2009.
- LI, C.; TANG, Y.; WU, S.; SHUE, G. - Change of chemical compositions of recycled OCC pulp and the fiber damage characterization. **Paper and Paper Making**, v. 7, p. 012, 2010.
- LINDSTRÖM, N.; FARDIM, P. - Chemistry and surface chemistry of vessels in eucalyptus kraft pulps. **Revista O Papel**. São Paulo, ano LXXIII, nº 9, p. 65-72, set. 2012.
- LIU, J.; HU, H.; XU, J.; WEN, Y. - Optimizing enzymatic pretreatment of recycled fiber for improving its draining ability using response surface methodology. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2121-2140, 2012.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. - Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- LYND, L. R.; WEIMER, P. J.; VAN ZIL, W. H.; PRETORIUS, I.S. - Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and molecular biology reviews**, v. 66, n. 3, p. 506-577, 2002.
- MAGGI, R. - **Caracterização das propriedades da capa do papelão ondulado através da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)**. In: Anais do 43º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel. ABTCP-TAPPI, 2010, São Paulo. 1 CD-ROM.
- MANFREDI, M.- **Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico das fibras e adição de xilanas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2010.
- MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R.C.; REYES, R.I.Q.; SILVA, J.C. - Ultrasonic treatment of secondary fibers to improve paper properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 28, n. 2, p. 298, 2013.

- MAXIMINO, M. G.; TALEB, M.C.; ADELL, A.M.; FORMENTO, J.C. - Application of hydrolytic enzymes and refining on recycled fibers. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 5, p. 397, 2011.
- MAXIMINO, M. G.; TALEB, M.C.; ADELL, A.M. - Influence of enzyme addition point on recycled industrial pulp properties. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1089, 2013.
- MOCCHIUTTI, P.; ZANUTTINI, M. A. - A useful equation for estimating the surface charge of pulp fibers. **Tappi journal**, v. 4, n. 5, p. 18-22, 2005.
- MOHLIN, U. B.; PETTERSSON, B. - Improved papermaking by cellulase treatment before refining. **Progress in biotechnology**, v. 21, p. 291-299, 2002.
- MOLLEDA, C.; GOMÉZ, N.; VILLAR, J.C.; RODRIGUEZ, A.; VIDA, V.; QUINTANA, E. - **Espectroscopia de infrarrojo: una herramienta útil para evaluar la penetración de la tinta en el papel prensa Newsprint**. In: Anais do V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. CIADICYP, 2008, Guadalajara, Jalisco, México.
- NAZHAD, M.; SODTIVARAKUL, S. – OCC pulp fractionation – A comparative study of fractionated and unfractionated stock. **Tappi Journal**. Atlanta, v.3, n.º 1, p. 15-15, 2004.
- NAZHAD, M. – Recycled Fiber Quality – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.11, n.º 3, p. 314-329, 2005.
- OKSANEN, T.; PERE, J.; PAAVILAINEN, L.; BUCHERT, J.; VIIKARI, L. – Treatment of recycled kraft pulps with *Trichoderma reesei* hemicellulases and cellulases. **Journal of Biotechnology**. Atlanta, v.78, n.º1, p. 39-48, feb. 2000.
- OLSEN, H. S. – **Enzymes at work**. Novoenzymes. 2005
- PALA, H.; LEMOS, M.A.; MOTA, M. GAMA, F.M. - Enzymatic upgrade of old paperboard containers. **Enzyme and microbial technology**, v. 29, n. 4, p. 274-279, 2001.
- PASQUINI, C. - Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. São Paulo, Vol. 32, n.º. 6, 198-219, 2003.
- PAULAPURO, H. – Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End. In: PAULAPURO, H., GULLICHSEN, J. (org.). **Papermaking Science and Technology**. Helsinki: Finland: Fapet Oy, 2000.

- PEI, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, F.; YU, X.; YAN, X. - Enhancing Antimicrobial Activity in Unbleached Kraft Pulp using Laccase and Phenolic Compounds. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 515-529, 2013.
- PENG, F.; BIAN, J.; PENG, P.; GUAN Y.; XU, F.; SUN, R-C. - Fractional separation and structural features of hemicelluloses from sweet sorghum leaves. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 4744-4759, 2012.
- PERE, J.; SIIKA-AHO, M.; VIIKARI, L. – Biomechanical pulping with enzyme: response of coarse mechanical pulp to enzymatic modification and secondary refining. **Tappi Journal**. Atlanta, v.83, n°5, p. 85, may. 2000.
- PEREIRA, P. H. F. et al.- Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.
- PINGPING, S.; YINGJUAN, F.; MENGHUA, Q. - Effect of Enzymatic Refining on the Wet-end Charge Characteristics of Bleached Softwood Pulp. **China Pulp & Paper**, v. 9, 2008.
- PINTO, J.R.; AMARAL. E.; COSTA, A.P.; GAMA, F.M.; DUARTE, A. P.C. - **Improving papermaking with cellulose-binding domains**. In: Anais do III Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. CIADICYP, 2004, Córdoba, Argentina.
- POMMIER, J.C.; FUENTE, J.L.; GOMA, G. – Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycle paper industry. Part 1. **Tappi Journal**. Atlanta. v.72, n°16, p.187. jun.1989.
- POMMIER, J.C.; FUENTE, J.L.; GOMA, G. – Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycle paper industry. Part 2. **Tappi Journal**. Atlanta. v.73, n°12, p.197-202. dec.1990.
- PUBLIO, R. - **Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas Kraft branqueadas de eucalipto**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.
- RECH, D.; BOREL, P.; COUCHAUX, A.; EYMIN PETOT TOURTOLLET, G. – **The new Techpap NIR spectroscopy for recycled bale inspection**. France, 2006. Disponível em: <http://www.tappi.org/content/events/07recycle/papers/rech.pdf>
Acesso em: 11 fev. 2011
- RIBA, J.R.; CANALS, T.; CANTERO, R.; ITURRIAGA, H. - **Potential of infrared spectroscopy in combination with extended canonical variate analysis for**

identifying different paper types. España, 2011. Disponível em:<
http://iopscience.iop.org/09570233/22/2/025601/pdf/09570233_22_2_025601.pdf>.

Acesso em: 04 abr. 2011.

RUEL, K.; MEYER, V.; COCHAUX, A.; DOIGNIE, J-C.; POUSTIS, J.; JOSELEAU, J-P. – Enzymatic treatments to restore recycled fibres properties. *Atip. Paris.* v.57, nº1, p.13-17. jan.2003.

SAMISTRARO, G. - **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).** Curitiba, 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, Departamento de Engenharia Florestal Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2008.

SAMISTRARO, G.; MUÑIZ, G.I.B.; PERALTA-ZAMORA, P.; CORDEIRO, G.A. - Previsão das propriedades físicas do papel *kraft* por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Química Nova.** São Paulo, v. 32, n. 6, Jun. , p. 1422-1425, 2009.

SANTAMARÍA, A. M. D.; GIL, H.H.A.; MARIN, G.C.Q.; JIMENEZ, J.A.V. – Biotecnología en reciclado del papel. In: ZANUTTINI, M (org.). **Reciclado celulósico.** 1ª ed. Santa fé: Argentina, Riadycip, 2012, p.303.

SCHÄFER, T.; KIRK, O.; BORCHERT, T.V.; FUGLSANG, C.C.; PEDERSEN, S.; SALMON, S.; OLSEN, H.S.; DEIHAMMER, R.; LUND, H. - **Enzymes for technical applications.** *Biopolymers Online*, 2005.

SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. - Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**,v. 33, p. 2297-2305, 2003.

SEO, Y.B.; SHIN, Y.C.; JEON, Y. – Enzymatic and mechanical treatment of chemical pulp. **Tappi Journal.** Atlanta. v.83, nº11, p.64, nov. 2000.

SILVA, T. A. – **Caracterização química de polpa Kraft reciclada obtidas por tratamento com oxigênio e sistema lacase-HBT.** Curitiba, 83 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.

SIMIONESCU, C.I.; STOLERIU, A.; ROZMARIN, G. – Microcalorimetric method for residual lignin determination in sulfite pulps. **Cellulose Chem. Technology**, n.23, p.585-590, 1989.

SIXTA, H. – **Handbook of pulp**. Weinheim, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 2, p. 1213-1280.

SKALS, P. B.; KRABEK, A.; NIELSEN, P.H.; WENZEL, H. - Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, n. 2, p. 124-132, 2008.

SMOOK, G. A. – **Handbook for pulp & paper technologists**. 3 ed. Vancouver: Angus Wilde Publications, 2002, p.205-217.

SOUSA, H. M. P. D. - **Aplicação de celulases e xilanases na reciclagem de fibras de papel**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, 2002.

SPIRIDON, I.; DUARTE, A.P. – **Some preliminary data on enzymatic hidrolisis of pinus pinaster kraft pulp**. In: Congreso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel, 2002.

STENIUS, P. – Forest Products Chemistry. In: PAULAPURO,H.,GULLICHSEN, J. (org.). **Papermaking Science and Technology**. Helsinki: Finland: Fapet Oy, 2000.

STENIUS, P. – **Surface chemistry and charge of cellulosic fibres**. Finland, 2009. Disponível em:< www.stepitn.eu/wp.../09/pm36_UMB_Stenius.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2012.

TALEB, M.C.; MAXIMINO, M.G. – **Efectos del tratamiento enzimático sobre fibras celulósicas a partir de papel reciclado**. In: Congreso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel. CIADICYP, 2002, Campinas. 2 CD-ROM.

TECHNOLOGICAL ASSOCIATION PULP AND PAPER INDUSTRY - **TAPPI om T236**: Kappa Number of Pulp. Test Methods 2002-2003. Atlanta, Tappi Press, 2002.

TEIXEIRA, D. E. - Recycled Old Corrugated Container Fibers for Wood-Fiber Cement Sheets. **International Scholarly Research Notices**, v. 2012, 2012.

TIAN, Y.; WU, M.; LIU, R.; WANG, D.; LIN, X.; LIU, W.; MA, L.; LI, Y.; HUANG, Y. - Modified native cellulose fibers - A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 93-100, 2011.

- TORRES, C. E.; NEGRO, C.; FUENTE, E.; BLANCO, A. - Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 96, n. 2, p. 327-344, 2012.
- VAN KESSEL, L. P. M.; WESTENBROEK, A. P. H. - **Fibre Raw Material Technology for a Sustainable Production of Paper and Board**. Arnhem: Centre of Competence Paper and Board, 2004.
- VIANA, I. C.; TRUGILHO, P.F.; HEIN, P.R.G.; SILVA, J.R.M.; LIMA, J.T. - Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades químicas e da densidade básica da madeira de *eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 367-376, abr.-jun., 2010.
- VICKERMAN, J. C. (Ed.) - **Surface analysis: the principal techniques**. Chichester: Wiley, 2009.
- VOILLOT, C. – **Specificity of recycled fibers morphology**. Disponível em: <<http://cerig.efpg.inpg.fr/EFPG-days/2003/page02.html>>. Acesso em: 18 dez. 2012.
- WAN, K.; XU, F.; SUN, R. - Molecular characteristics of Kraft-AQ pulping lignin fractionated by sequential organic solvent extraction. **International journal of molecular sciences**, v. 11, n. 8, p. 2988-3001, 2010.
- WAN, J.; YANG J.; MA, Y.; WANG, Y. - Effects of the pulp preparation and papermaking processes on the properties of OCC fibers. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1615-1630, 2011.
- WU, S.; TANG, Y.; ZHAO, Y.; XUE, G. - Influence of Recycling on OCC Pulp Strength and Fiber Surface Properties. **Transactions of China Pulp and Paper**, Issue 3, p. 38-41, 2010.
- YASUMURA, P. K. - **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta**. São Paulo, 249 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

ANEXOS**ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DAS ENZIMAS**



ECOPULP[®] R

Description and Specification

2009.10.05
Rev. Nr. 01

Description

ECOPULP R is a cellulase enzyme preparation produced using a genetically modified strain of *Trichoderma reesei*. The main activity is endo-1,4-β-D-glucanase. The preparation is efficient in the modification of cellulosic material and it is especially suitable for treating paper and wood pulps.

ECOPULP R preparation is classified as cellulase (endo-1,4-β-D-glucanase) with
 - IUB-No.: EC 3.2.1.4
 - CAS-No.: 9012-54-8

Properties

ECOPULP R is a clear, brown aqueous liquid with a density of approximately 1.0 - 1.1 g/ml.

Activity

ECOPULP R contains a declared minimum activity of 84 000 CMU/ g. The cellulase activity is determined on CMC- substrate at 60°C and pH 4.8. Detailed description of the method is available on request.

Application

ECOPULP R is a highly concentrated liquid acid cellulase preparation.

ECOPULP R is specially developed for treating paper and wood pulps to enhance drainage and refining. This enzyme can be formulated together with other paper auxiliaries to extend its functionality.

ECOPULP R treatment gives several benefits for paper producer:

- Reduced refining energy and/or higher tensile index
- Increased refiner capacity → increased production capacity
- Increased use of recycled pulp in blended furnishes

The preferred process conditions for the product are:

- | | |
|------------------|---|
| - Enzyme dosage | depends on the desired effect, 50 – 300 g/ton of pulp |
| - pH of pulp | 4.5 – 7.5 |
| - Temperature | 30° – 65°C (86° - 150°F) |
| - Treatment time | 30 – 60 minutes |

AB Enzymes GmbH
 Distributor of ROAL's products
 Postfach 101239
 64212 Darmstadt
 Germany
 Tel: +49 (0) 6151 3680 100
 Fax: +49 (0) 6151 3680 120

Specification

PRODUCT TYPE	ECOPULP R
Cellulase activity	≥ 84 000 CMU / g
Form	clear brown liquid
Solubility	miscible with water
pH	4.8 – 5.2
Density	1.0 – 1.1 g / ml
Total viable count	less than 50000 CFU / g
Coliforms	less than 30 CFU / g
Packing	25 kg plastic canisters 220 kg plastic drums 1000 kg plastic container

Storage

At room temperature the activity of ECOPULP R will not decrease below 90 % of the declared activity within 3 months from the date of shipment. Storage at 5 - 10°C reduces the activity loss and can prolong the maximum storage period. The product should be protected from freezing.

Handling

Avoid the formation of aerosol and dust of the product. Repeated inhalation of enzyme aerosol or dust may cause sensitisation and may cause allergic type reactions in sensitised individuals. For further details on the safe handling of our products, please consult our safety data sheet (MSDS).

Technical Service and Marketing

AB Enzyme Oy is pleased to provide technical assistance related to the applications and the product. For more information please contact:

AB Enzymes Oy
 Pulp & Paper Enzymes
 Tykkimäentie 15
 FI-05200 Rajamäki
 Finland

Telephone +358 9 2902 250
 Telefax +358 9 2902 2550

Our technical advice on the uses of our products is given without obligation. Roal, the principal, as well as AB Enzymes, as distributor of Roal Oy's products, are not responsible for the application and processing of the products by the customer or any third party. The customer is solely liable to comply with the applicable laws and regulations and with intellectual property rights of third parties.

This information contains product specifications which may be altered without prior notice.