



## **Aplicações da Biotecnologia em Processos Industriais de Fabricação de Papel de Eucalipto**

**Celso Foelkel**

<http://www.celso-foelkel.com.br>

<http://www.eucalyptus.com.br>

<https://twitter.com/AVTCPEP>

<https://twitter.com/CFoelkel>

**Dezembro 2013**



## EUCALYPTUS ONLINE BOOK

### CAPÍTULO 33

#### Aplicações da Biotecnologia em Processos Industriais de Fabricação de Papel de Eucalipto

#### Organizações facilitadoras:



[ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel](#)



[BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel](#)



[IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais](#)

---

#### Empresas e organizações patrocinadoras:



[Fibria](#)



[ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel](#)



[ArborGen Tecnologia Florestal](#)

**ASHLAND** [Ashland](#)



[BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel](#)



[Celulose Irani](#)



[CENIBRA – Celulose Nipo Brasileira](#)



[CMPC Celulose Riograndense](#)



[Eldorado Brasil Celulose](#)



[Klabin](#)



[Lwarcel Celulose](#)



[Pöyry Silviconsult](#)



[Stora Enso Brasil](#)



[Suzano Papel e Celulose](#)

---

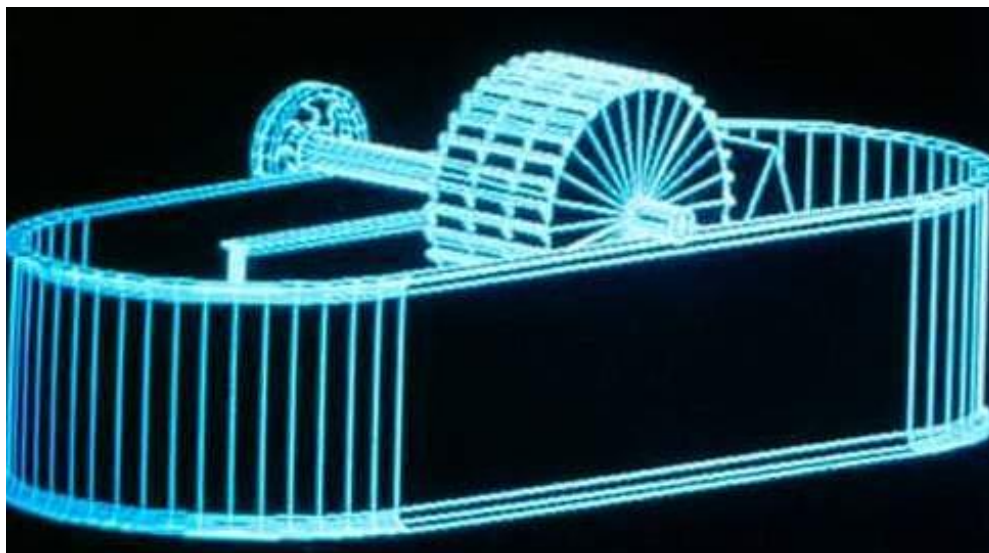
## Uma realização



**Autoria: Celso Foelkel**



## Agradecimentos



Com esse capítulo, esperamos estar colaborando para um maior entendimento acerca de realidades e potencialidades que a biotecnologia pode oferecer às fábricas de papel de eucalipto.

Esse capítulo faz parte de um conjunto de capítulos que tem como objetivo descortinar de forma acessível as inúmeras e potenciais aplicações que a biotecnologia vem oferecendo ao setor de base florestal – desde as florestas plantadas até as fábricas de celulose e de papel. Não temos com esses capítulos o objetivo de oferecer textos completos e aprofundados em ciência e tecnologia, mas sim, ofertar um conjunto de temas que irão introduzindo os leitores nas principais aplicações práticas da biotecnologia nas áreas industriais, ambientais e florestais. Com isso, desvendaremos de forma didática muitas das principais virtudes que a biotecnologia pode trazer, bem como também discorreremos sobre alguns dos temas mais polêmicos, como a engenharia genética e a produção de organismos transgênicos.

Existe muita informação dispersa e fragmentada na forma de livros, revistas e websites técnicos. É exatamente por essa razão que optei por discorrer também de forma gradativa sobre esses tópicos a vocês. Serão cinco capítulos sobre nossas fábricas e mais quatro sobre nossas florestas. Em todos eles, ofereceremos textos simples, versáteis, amplos e mais que tudo - didáticos. Também, cada um dos

capítulos trará uma rica bibliografia especialmente preparada para que os leitores possam acessar rapidamente a base de dados que serviu de fundamentação para o mesmo. Portanto, não se tratam de textos para aqueles que são doutores no assunto: o objetivo é exatamente outro – que estudantes, professores, políticos, administradores, legisladores, financistas, agricultores, jornalistas, etc., enfim, as chamadas partes interessadas da sociedade, possam conhecer mais sobre as aplicações biotecnológicas em nosso setor e se entusiasmem com elas, ao invés de se atemorizarem em função de reclamos de algumas partes da sociedade.

Nesse segundo dos nove capítulos sobre biotecnologia, lhes traremos diversos tópicos sobre biotecnologias aplicadas nos processos de fabricação de papel, com foco nos papéis usando fibras de eucalipto, mas sem exclusividade, já que muito do que se desenvolve para um tipo de papel pode ser muito válido para outros também.

Quero também agradecer a alguns autores e amigos que têm disponibilizado textos técnicos e fotos de alta qualidade e que podem perfeitamente se complementarem ao que estamos trazendo com esse capítulo em específico. Graças a eles, tanto eu como vocês, poderemos enriquecer ainda mais nossos conhecimentos sobre a biotecnologia industrial e florestal no setor de celulose e papel. Meus agradecimentos a alguns desses autores que têm enriquecido a literatura setorial com suas contribuições biotecnológicas, em especial a:

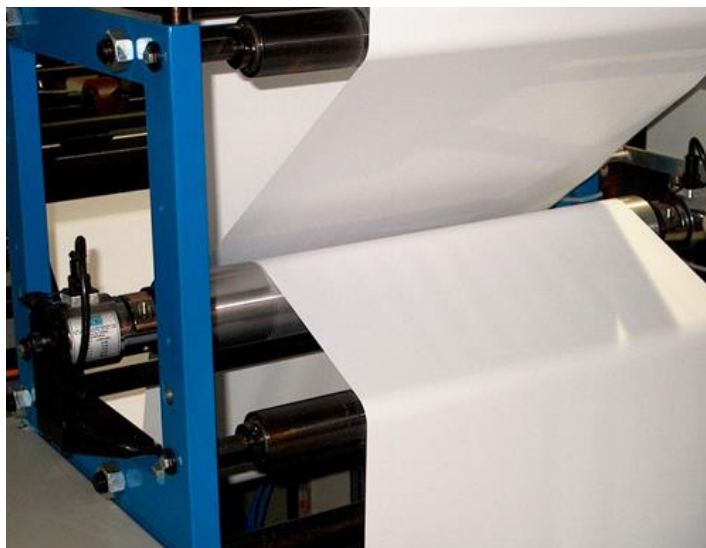
- Andrés M. Dovale Santamaría
- Charlotta Kanto Öqvist
- Edith Marleny Cadena Chamorro
- Eleni Gomes
- Helena Manuela Pala Dias de Sousa
- Igor A.N. Donini
- Inge Loosvelt
- Juan Carlos Villar Gutiérrez
- Juliana Cristina da Silva
- Kenthorai Raman Jegannathan
- Liisa Viikari
- Luiz Wanderley Pace
- Mahalingeshwara K. Bhat

- Maria Concepción Monte Lara
- Martin Hubbe
- Miguel Ángel Mário Zanuttini
- Paulina Mochiutti
- Philip M. Hoekstra
- Pramod K. Bajpai
- Pratima Bajpai
- R. Malcon Brown, Jr.
- Raj Gill
- Richard Venditti
- Roberto Publio
- Rosa M. Covarrubias
- Sofia Lindberg
- Svetlana Kirilova
- Thomas W. Jeffries
- Valdirene Monteiro
- Wojciech Czaja

Já a todos vocês leitores, agradeço mais uma vez toda a atenção e o imenso apoio. Aos facilitadores e patrocinadores, um agradecimento especial. Todos vocês nos têm ajudado - e muito - a fazer do **Eucalyptus Online Book** algo muito útil para os técnicos e interessados por esse nosso setor de celulose e papel.

**A todos, um abraço fraterno e um enorme muito obrigado.**

**Celso Foelkel**



# Aplicações da Biotecnologia em Processos Industriais de Fabricação de Papel de Eucalipto

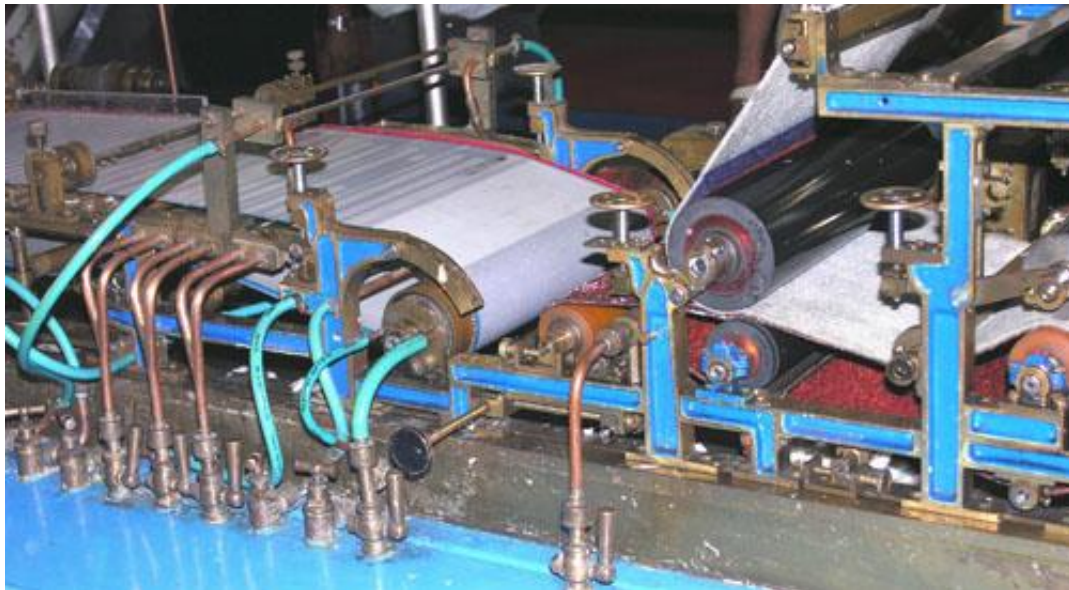
## CONTEÚDO DO CAPÍTULO



A biotecnologia vem conquistando sucessos em diversas etapas vitais nos processos de fabricação de papel

- A BIOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL
- MODIFICAÇÕES ENZIMÁTICAS EM FIBRAS CELULÓSICAS
- REFINO ENZIMÁTICO DE POLPAS NA FABRICAÇÃO DO PAPEL
- DESTINTAMENTO DE APARAS RECICLADAS
- CONTROLE ENZIMÁTICO DE LIMOS MICROBIOLÓGICOS
- LIMPEZA ENZIMÁTICA DE SISTEMAS NA FABRICAÇÃO DO PAPEL
- CONVERSÃO DO AMIDO NA FABRICAÇÃO DO PAPEL

- PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL POR MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS - MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA OU PAPEL MICROBIOLÓGICO
- CONSIDERAÇÕES FINAIS
- REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA



A fabricação de celulose e papel evolui em suas tecnologias e os processos biotecnológicos poderão estar cada vez mais presentes nos mesmos



Fibras celulósicas e seus atrativos biotecnológicos para atuações enzimáticas



## **Aplicações e Utilizações da Biotecnologia em Processos Industriais de Fabricação de Papel de Eucalipto**

### **A BIOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL**

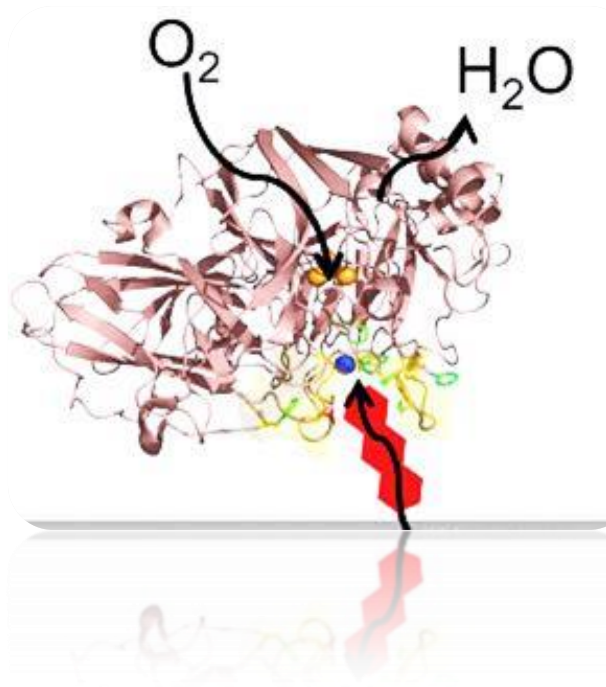


A reciclagem dos papéis pode se valer em muito das ferramentas biotecnológicas

O setor de celulose e papel tem excepcional relação com os recursos naturais. A sua matéria-prima principal, a madeira, é um material natural renovável, passível de ser convertido e modificado por processos biotecnológicos. Também os componentes químicos da madeira e de suas fibras, como os carboidratos, a lignina e os extrativos podem ser substratos nutritivos para microrganismos ou para atuação de enzimas. Enfim, nada mais óbvio que uma indústria de base tão natural como a nossa possa acabar se valendo de um número maior de ferramentas biotecnológicas em suas operações.

No setor de fabricação de celulose, como já vimos no capítulo número 32 desse livro digital, tanto organismos vivos (especialmente fungos) como enzimas são considerados ferramentas biotecnológicas

importantes. Já para a fabricação do papel, o foco está muito mais na utilização de enzimas, que são produtos biotecnológicos gerados por organismos vivos cultivados para essa finalidade (bactérias e fungos).



Enzima lacase trocando elétrons

Enzimas são compostos proteicos complexos produzidos pelos seres vivos e que agem como catalisadores biológicos em reações químicas. Como elas possuem a capacidade de acelerar intensa e especificamente as reações químicas, são consideradas catalisadores de natureza bioquímica. Enzimas são utilizadas cada vez mais em operações industriais para diversos tipos de processos produtivos (fabricação de alimentos, têxteis, fármacos, cosméticos, e também na fabricação da celulose e do papel).

O uso de enzimas em processos industriais reveste-se de enorme importância pelos seguintes motivos:

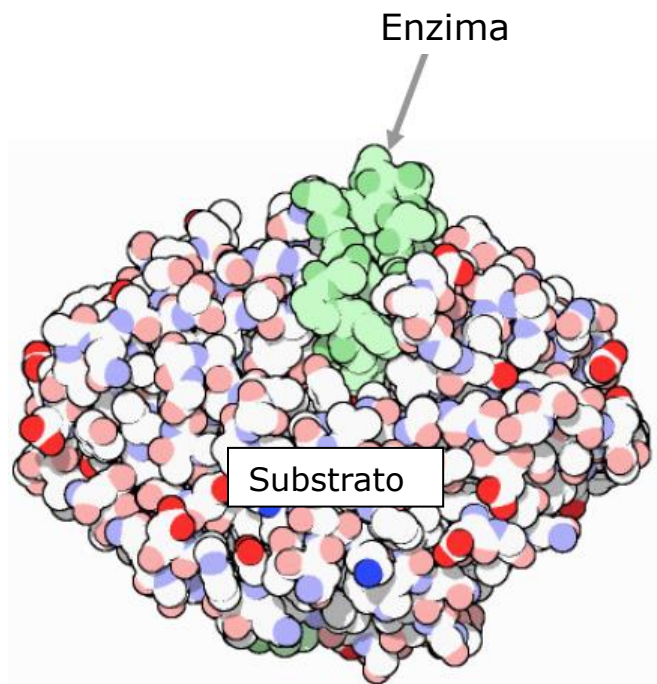
- ◆ Enzimas são facilmente obtidas por processos biotecnológicos;
- ◆ Enzimas são muito eficientes na conversão dos substratos alvos;
- ◆ Enzimas são aceleradoras de reações difíceis de serem realizadas por outros meios (químicos ou térmicos);

- ◆ Enzimas são pouco exigentes em energia, tanto para serem produzidas, como para serem utilizadas em processos industriais;
- ◆ Enzimas em geral melhoram a qualidade do produto, comparativamente a outros processos não enzimáticos;
- ◆ Enzimas conseguem decompor moléculas que outros processos não conseguem (por exemplo: moléculas de DQO recalcitrante de efluentes);
- ◆ Enzimas não são consumidas em seu processo de catálise, podendo ser de novo utilizadas após cumprirem o seu papel na conversão de um substrato;
- ◆ Enzimas são obtidas de fontes naturais e renováveis;
- ◆ Enzimas são produtos biológicos, degradáveis, verdes e de muito baixa periculosidade aos seres vivos;
- ◆ Enzimas podem trazer reduções de custos globais para o usuário, mesmo ainda sendo produtos não baratos;
- ◆ Enzimas são consideradas amigas do meio ambiente, sendo atores importantes para o sucesso da Química Verde e da Economia de Baixo Carbono. Isso porque geram produtos não tóxicos e facilmente biodegradáveis, reduzem emissões de gás carbônico, reduzem o consumo de água e energia, permitem o maior fechamento de circuitos, reduzem consumo de insumos e melhoram a ecoeficiência das operações diretas e indiretas dos processos onde atuam.

Entretanto, para que isso tudo seja atingido, as enzimas devem ter atividade enzimática adequada com a natureza do processo onde serão aplicadas.

As principais restrições colocadas por grupos ambientalistas às enzimas tem sido o fato delas estarem cada vez mais sendo obtidas de organismos geneticamente modificados, ou por mutações ou por manipulação do DNA.

Cada enzima atua sobre um tipo de substrato, com alta especificidade e eficiência, exigindo para isso condições adequadas de pH, temperatura, umidade, salinidade, radiação ultravioleta, etc. A especificidade de cada enzima por seu substrato é tão alta, que Emil Fischer em 1894 considerou que enzima e substrato apresentam modelo similar à de um sistema chave-fechadura, comparando com uma situação da vida rotineira.



As enzimas possuem sítios ativos que se unem ao substrato-alvo formando um complexo do tipo enzima-substrato. Após adesão, elas são muito eficientes na catálise para a conversão desse substrato. Tão logo elas exerçam seu papel, elas podem se deslocar para outros sítios do substrato para nova atuação. Da mesma forma que outros catalisadores químicos, as enzimas não se decompõem ao exercerem seu papel catalítico.

A aplicação de enzimas em processos industriais de produção de papel pode ser altamente benéfica em termos de:

- Menor consumo de recursos naturais e de insumos, até mesmo fósseis: madeira, fibras, amido, óleo combustível, gás natural, etc.;
- Menor consumo de energia;

- Menor geração de efluentes e resíduos;
- Menor toxicidade e ecotoxicidade de efluentes e resíduos;
- Maior renovabilidade e biodegradabilidade;
- Maior segurança ocupacional aos operadores;
- Maior sustentabilidade e produção com menor impacto ambiental; etc.

Com isso tudo, a sustentabilidade do setor papelero poderá ser melhorada em suas três vertentes principais: maior economicidade e lucratividade; melhor qualidade ambiental e maior segurança ocupacional para operadores, assim como menor risco para as comunidades vizinhas.

Dentre as aplicações biotecnológicas em fábricas de papel, sejam as de natureza enzimática ou se valendo de organismos vivos, podem ser relatados os seguintes casos de sucesso:

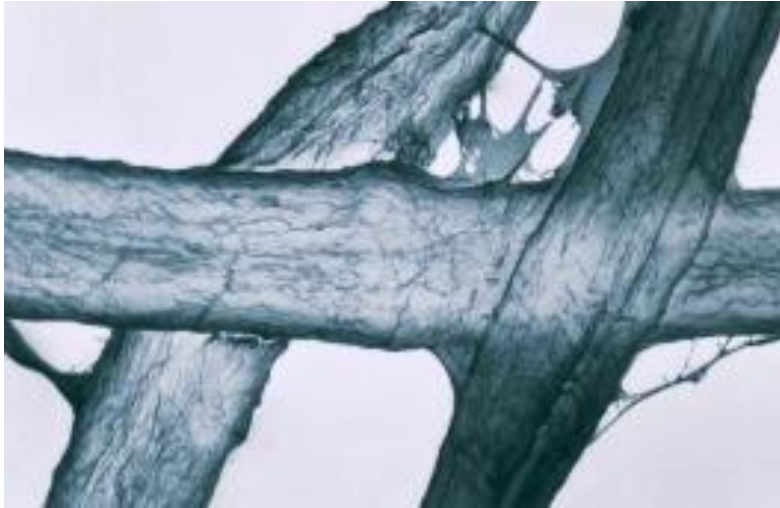
- **Modificação da superfície e parede de fibras:** processos que fazem um polimento superficial nas fibras, removendo finos e fibrilas para facilitar drenagem, desaguamento, reidratação, intumescimento e reabilitação da massa fibrosa;
- **Refino enzimático:** processo de facilitação da capacidade de hidratação, refinação e flexibilização das fibras de celulose por ação enzimática sobre suas paredes;
- **Controle microbiológico de limo:** processos de biodetergência e biomodificações que impedem que os microrganismos se mantenham aderidos sobre superfícies de equipamentos de processo;
- **Controle de depósitos tipo "stickies":** processos biotecnológicos que facilitam a remoção de compostos pegajosos como os causados por resinas de resistência a úmido, "hot melts", colas, etc.;

- **Lavagem ou “boiling out” enzimático:** processos biotecnológicos para limpeza de sistemas sujos, tais como circuitos e vestimentas de máquinas de papel;
- **Destintamento de aparas de papel reciclado:** processos para facilitar a remoção de partículas de tinta de impressão que estão aderidas nas fibras dos papéis impressos e que serão reciclados;
- **Conversão do amido para uso na colagem superficial ou no revestimento do papel;**
- **Produção de celulose bacteriana ou de papel microbiológico:** processos de formação de membrana de filamentos fibrosos de celulose produzidos por bactérias e que possui notáveis qualidades medicinais.

Todas essas aplicações acima já são comprovadas e utilizadas moderada a intensamente pelas fábricas do setor. Outras biotecnologias mais com certeza surgirão, uma vez que a enzimologia está se desenvolvendo em velocidade e em inovação de forma bastante acelerada e segura no setor de celulose e papel.

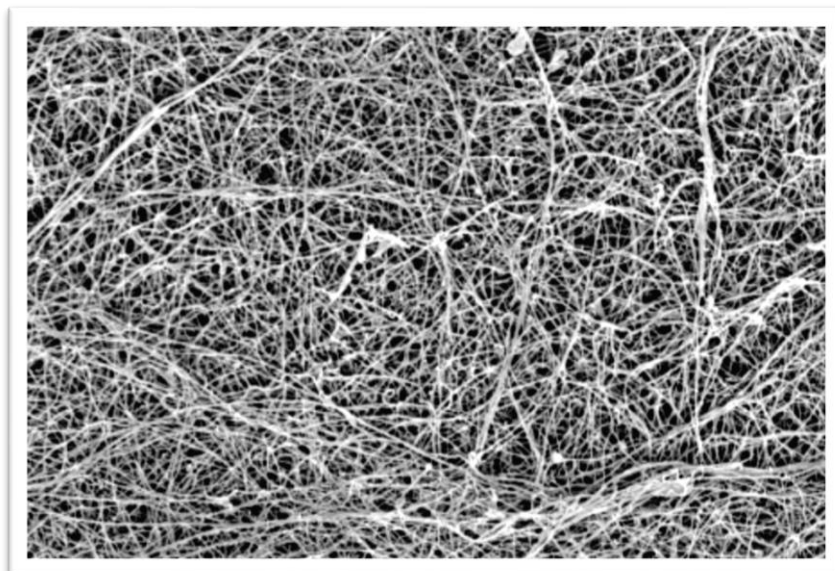
Nesse nosso segundo capítulo da série sobre **Biotechnologia e o Setor de Celulose e Papel de Eucalipto e suas Florestas Plantadas** daremos ênfase nas aplicações biotecnológicas na fabricação de papel, conforme a listagem anterior recém-apresentada de temas.

Nas fábricas de papel, em especial de papéis reciclados, as oportunidades para as aplicações biotecnológicas com enzimas parecem ser muito claras. A possibilidade maior é para eficientes tratamentos para a recuperação da qualidade de fibras degradadas e estressadas pela cornificação/histerese devido às secagens e desagregações sucessivas. Porém, o destintamento, o refino, o controle microbiológico e a lavagem enzimática ganham cada vez mais expressão no setor.



Fibras – materiais básicos para formar folhas de papel são bastante aptas aos tratamentos enzimáticos

Finalmente, a produção de papel microbiológico tem sido algo inesperado e com enormes chances de crescimento. Apesar de não ser algo ameaçador para as fábricas de celulose tradicional com uso de madeira, a celulose bacteriana tem-se mostrado uma oportunidade interessante e com chances de outras aplicações que não apenas na medicina curativa para cicatrização de feridas. Trata-se hoje de um nicho especializado de produto de alto valor agregado. Existem muitas pesquisas tentando aumentar a escala de produção desse tipo de folhas de fibras celulósicas, como veremos mais adiante na seção correspondente a esse produto biotecnológico.



Membrana de celulose bacteriana de alta pureza e cristalinidade

Os ventos biotecnológicos batem cada vez mais fortes no setor de celulose e papel. Resta esperar ou trabalhar ajudando que essa caravela possa navegar em rotas novas e ainda pouco trilhadas. Os sonhos dos anos 70's, que surgiram com o crescimento da biotecnologia como ciência, foram aos pouco sendo interpretados e alguns convertidos em realidades. Hoje, há muita gente pesquisando esses desenvolvimentos e acreditando em sucesso continuado das biotecnologias.

Os principais fatores que poderão ser vetores de crescimento das biotecnologias na fabricação do papel com muita certeza serão os seguintes:

- Esverdeamento ambiental dos processos produtivos, tornando-os ambientalmente mais corretos e mais seguros;
- Desgargalamento de sistemas, com possibilidades de aumento de produção;
- Redução de custos por substituição de insumos mais caros, inclusive energéticos;
- Aumento de eficiências e da continuidade operacional.



Para que nossos leitores possam entender muito mais sobre essas oportunidades da biotecnologia no setor de fabricação do papel, estou criando esse segundo capítulo da série e que termina com mais de uma centena de referências da literatura, todas possíveis de serem abertas, descarregadas e lidas.

Além disso, existem alguns textos que considero obrigatória a leitura por parte de quem quiser aprender mais sobre essa temática. São eles:

**Capítulo VI: Biotecnologia en el reciclado de papel.** A.M. Dovale Santamaria; H.H. Alzate Gil; G.C. Quintana Marin; J.A. Velasquez Jimenez. In: "Reciclado Celulósico 2012". M. Zanuttini. RIADICYP. 36 pp. (2012)

<http://www.riadicy.org.ar/images/stories/Libro/Reciclado/cap6.pdf> (em Espanhol)

**Biotechnology for pulp and paper processing.** P. Bajpai. Springer. 435 pp. (2011)

[http://books.google.com.br/books?id=-4WohwiEIXAC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=-4WohwiEIXAC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false) (em Inglês)

**Capítulo VIII: Biotecnologia aplicada a la fabricación de pulpa y papel.** J. Carlos Villar Gutierrez; J. Gonzalez Molina; J.M. Carbajo Garcia. In: "Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008". M.C. Area. RIADICYP. 48 pp. (2008)

[http://www.riadicy.org.ar/images/stories/Libro/capitulo\\_viii.pdf](http://www.riadicy.org.ar/images/stories/Libro/capitulo_viii.pdf) (em Espanhol)

Espero sinceramente que apreciem essa coleção de textos que oferecemos e dos que estamos também passando a criar para vocês.



## MODIFICAÇÕES ENZIMÁTICAS EM FIBRAS CELULÓSICAS



As fibras celulósicas para fabricar papéis sofrem inúmeros processos mecânicos violentos, os quais afetam sua estrutura e comportamento físico-químico. Dentre essas ações destacam-se: refinação, prensagem, calandragem, secagem, aditivação química, etc. Com isso, apesar de valentes, as fibras acabam sofrendo algumas modificações, tais como: desfibrilamento, formação de finos secundários e histerese (também referida como cornificação e hornificação, que são efeitos correlacionados). Por cornificação entende-se um enrijecimento da fibra pela secagem, que fica com muito maiores dificuldades de se reidratar e de absorver água. Isso torna as fibras mais rígidas, mais duras, menos flexíveis, menos maleáveis e menos hidrofílicas.

Como resultado da histerese e da cornificação causada durante a reciclagem sucessiva das fibras papeleiras, essas adquirem menor capacidade de absorção de água, o que pode ser revelado pela diminuição do IRA – Índice de Retenção de Água (também conhecido por WRV – “Water Retention Value”). Como resultado disso tudo, as fibras recicladas acabam perdendo em capacidade de se interligarem na formação da folha do papel reciclado, deixando essas folhas mais rígidas, menos conformáveis e menos resistentes. Também a presença de muitos fragmentos de fibrilas na forma de finos

secundários passa a dar uma falsa ideia da situação de desfibrilamento e do potencial de ligação entre as fibras. Esses “debris” fibrilares afetam o IRA e a drenabilidade das polpas, embora as fibras por si só estejam mais rígidas e pouco maleáveis.

Outro fator que acaba por interferir demais na capacidade de drenagem e de interligação nas fibras recicladas é a grande quantidade de lixo iônico e coloidal presente, em especial nas fibras secundárias obtidas em condições inadequadas de purificação e lavagem. O aumento de lixo coloidal e iônico passa a afetar propriedades-chaves das polpas e o desempenho papelero vai piorando cada vez mais.

Fibras secundárias (ou polpas recicladas) utilizadas na fabricação dos papéis reciclados são então muito afetadas por essas características:

- Presença de fibrilas e finos secundários;
- Presença de lixo coloidal e químico (como por exemplo, grandes quantidades de amido presente em aparas recicladas);
- Histerese das fibras.

A busca por mecanismos para rejuvenescer as fibras papeleras na fabricação de papel reciclado tem sido uma constante no setor. Inúmeras pesquisas já vêm sendo realizadas há décadas, tentando achar maneiras de reter as características desejáveis das fibras para garantir bom desempenho por um número maior de ciclos de reciclagem. Mais recentemente, descobriu-se que o uso de alguns tipos de enzimas colabora para melhorar a qualidade das fibras, recuperando em parte a sua vocação papelera e permitindo uma sobrevida na reciclagem do papel.

Há muita coisa sendo disponibilizada acerca de celulases e hemicelulases para melhorar a qualidade das fibras, conseguindo pelo uso das mesmas se fazer uma espécie de biopolimento das suas paredes e superfícies. Com isso, diversas fibrilas e finos secundários são eliminados, da mesma forma que parte do lixo orgânico presente na suspensão de fibras também é degradado. Paralelamente a isso, as paredes até então enrijecidas dessas fibras têm suas capacidades

de reidratação melhoradas e sofrem um inchamento e um intumescimento que favorecem a maleabilidade e a flexibilidade dessas fibras biopolíadas.

A retirada dessa capa de fragmentos finos ajuda a melhorar a drenagem das suspensões de polpas na parte úmida da máquina de formar folhas. Também se favorece a prensagem úmida e a secagem da folha de papel. Existe muita literatura mostrando essas vantagens enzimáticas nas características das fibras, porém inexistem estudos mostrando as perdas de peso seco que esses tratamentos causam à massa fibrosa. Evidentemente, tudo que for degradado e sair como material orgânico "solubilizado" nos filtrados acabará representando redução no peso seco de fibras - e encarecendo a produção do papel. Afinal, as fibras papelarias ainda são os principais itens de custos em fábricas de papel reciclado. Por outro lado, na fabricação de papéis reciclados, todas as ferramentas que representarem aumento da longevidade das fibras e melhoria de seus desempenhos papelários são muito bem-vindas.

As fibras recicladas sofrem muitos danos mecânicos estruturais e também são afetadas marcadamente pela histerese causada por sucessivas hidratações e secagens. Com isso, os potenciais de ligação e inchamento são muito prejudicados, bem como se torna cada vez mais difícil a drenabilidade da massa na máquina de papel. A expectativa otimista é de que as enzimas possam fazer bem esse papel de resgatar a efetividade dessas fibras a valores próximos àqueles das fibras virgens nunca secas.

As polpas de origem química são mais susceptíveis às ações enzimáticas e, por isso, são mais beneficiadas pelas enzimas do que as pastas de alto rendimento ricas em lignina.



As modificações das características físicas, estruturais, anatômicas e mecânicas das fibras (paredes e superfícies) precisam de estudos criteriosos e seguros, antes de se estabelecerem programas de tratamentos enzimáticos nas fábricas de papel. Só após se conhecer muito bem cada caso (e o que se deseja atingir) é que se podem estabelecer os programas de tratamento e quais as enzimas e dosagens a aplicar. Todos os processos baseados em tentativas para acertos/erros têm maiores possibilidades de causarem grandes prejuízos ao invés de acertos valiosos. Isso porque a dosagem inadequada de tipos errados de enzimas pode resultar em perdas de viscosidade da polpa, perdas de rendimentos e resistências das fibras individuais e de suas redes fibrosas, que são as folhas de papel (nas formas úmidas e secas). Até que se pode atingir muito bem um efeito positivo (por exemplo: melhoria da drenabilidade), mas resultar como complementos inapropriados grandes perdas de massa fibrosa ou de resistências da folha do papel. Isso porque, mesmo sendo grandes polidoras das superfícies das fibras, removendo fibrilas e finos, as enzimas se mal dosadas ou escolhidas, podem ser muito danosas às fibras e aos papéis, pelo ataque agressivo que podem causar sobre as cadeias das moléculas de celulose e de hemiceluloses (nas "backbones" ou cadeias principais).

Esses danos podem ser minimizados através estudos preliminares sobre:

- ◆ Objetivos a atingir?
- ◆ Quais enzimas usar?
- ◆ Quais dosagens aplicar?
- ◆ Onde realizar as aplicações para o tratamento?
- ◆ Compatibilidade e interações polpas e enzimas;
- ◆ Tipo de aparas (brancas, mistas, papelões ondulados, etc.);
- ◆ Componentes químicos e tipos de pastas usadas nas aparas sendo consumidas;
- ◆ Condições de processo (temperatura, condutividade, pH, demanda iônica, potencial zeta, etc.).

Um dos exemplos mais clássicos sobre biopolimento de fibras celulósicas é o que se consegue pelo tratamento enzimático da fibra Lyocell. Essa fibra celulósica regenerada foi desenvolvida e engenheirada pela empresa austríaca Lenzing A.G. Ela é obtida de

celulose solúvel de alta pureza, a exemplo dos fios regenerados de viscose e acetato de celulose. Em geral, as fibras do produto Lyocell apresentam depois de fiadas algumas fibrilas superficiais que atrapalham a sua utilização posterior. Tratamentos enzimáticos com celulasas se têm mostrado muito efetivos para o polimento das fibras Lyocell, além de oferecerem outras vantagens tais como: melhor aparência e maciez dos tecidos, melhor caimento dos vestuários, maior facilidade de lavagem e eliminação das fibrilas que prejudicam o desempenho dos fios.



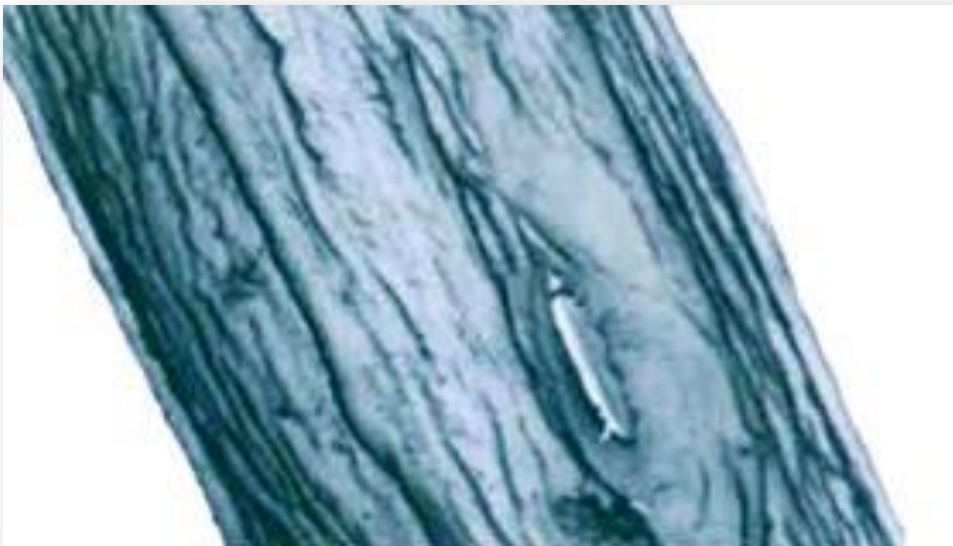
Fibra Lyocell

A partir desse exemplo de notável sucesso, o biopolimento enzimático de fibras celulósicas passou a ser também estudado intensamente para fibras papeleiras, sejam de fibras virgens, recicladas, químicas ou de alto rendimento. As propriedades que os pesquisadores se interessam em modificar nessas fibras pelo uso de enzimas são as seguintes:

- ⇒ Refinabilidade;
- ⇒ Drenabilidade;
- ⇒ Desempenho da massa fibrosa na máquina de papel (menos quebras, menos perdas de produção, maior resistência a úmido, menor consumo específico de vapor e eletricidade, etc.);
- ⇒ Economias de energia, água, reagentes químicos;
- ⇒ Redução de geração de refugos e desclassificações de produtos;

- ⇒ Melhoria na resistência do papel;
- ⇒ Melhoria das propriedades das fibras (lisura, flexibilidade, inchamento, hidratação, maleabilidade, conformabilidade, etc.).

Os termos biolimpeza, biopolimento e biolixiviação de fibras celulósicas têm sido criados e divulgados na mesma velocidade com que os pesquisadores e as empresas de enzima desenvolvem seus produtos. O objetivo desses tratamentos é limpar a superfície externa da parede celular das fibras sem degradar a mesma ou erodi-la. Uma tarefa que não é tão simples e que precisa de muitos conhecimentos e adequado monitoramento do usuário da enzima.



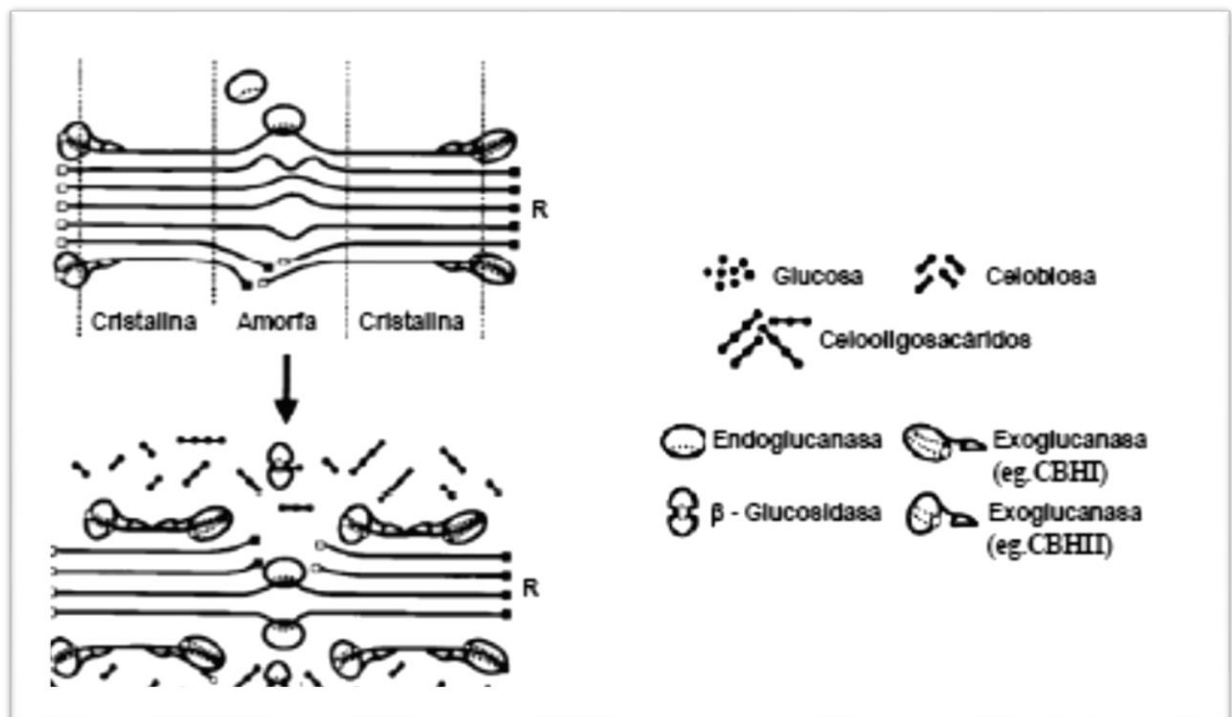
Superfície de parede celular erodida

Para implementar qualquer tipo de aplicação enzimática, o usuário e os técnicos precisam conhecer um pouco mais sobre essas enzimas. Por essa razão, vamos apresentá-las a vocês, para complementar o que já foi falado sobre elas no **capítulo 32** desse nosso **Eucalyptus Online Book**.

## ∞ Celulases

São enzimas que apresentam ação muito rápida e se mal aplicadas podem degradar as cadeias das moléculas de celulose. Elas são as seguintes:

- > Endoglucanase: mais efetiva na degradação da celulose amorfa, atacando aleatoriamente as ligações glucosídicas  $\beta$  (1-4);
- > Exoglucanase ou celobiohidrolase: degradam as regiões cristalinas da celulose, por ataques localizados nas extremidades das moléculas (despolimerização terminal). Causam uma lenta despolimerização e redução do grau de polimerização, eliminando celobioses (dímeros de anidro glucose).
- >  $\beta$  - Glucosidase: ataca as celobioses e a glucose, minimizando assim a inibição que os dímeros poderiam eventualmente exercer sobre as atividades da endoglucanase e exoglucanase.



Fonte da figura: Cadena Chamorro, 2009

## Hemicelulases

Dentre as hemicelulases, a mais comum de todas e que tem sido usada para causar modificações em fibras celulósicas vem sendo a xilanase. Essa enzima é bem conhecida no setor de celulose e papel, sendo uma das mais produzidas e com enorme disponibilidade de conhecimentos sobre sua ação. Sua atividade consiste em degradar moléculas de xilanas, atuando tanto sobre as ramificações como sobre a cadeia central dessa hemicelulose. Como as fibras curtas do eucalipto são ricas em xilanas, sua ação é potencializada, e por isso mesmo, se mostra bastante eficiente.

As hemicelulases atuam preferencialmente sobre as fibrilas e finos secundários. Elas não têm atuação direta sobre a molécula de celulose em si, apenas enfraquecem a ligação dessas moléculas de celulose na matriz de carboidratos da fibra e facilitam o seu desprendimento. Podem causar perda de peso da massa fibrosa e se aplicadas de forma inadequada, podem prejudicar a refinação e as resistências das polpas. Isso porque as hemiceluloses são muito importantes para facilitar o refino das fibras, atuando como um plastificante e agente de ligação.

Para polpas secundárias muito afetadas pela histerese, esse efeito de perda de resistência devido à remoção de alguma xilana se compensa pela flexibilidade e hidratação que se confere novamente às fibras. Essas fibras que estavam ressequidas e estressadas podem recuperar sua vitalidade e flexibilidade, o que se traduz em maior capacidade de inchamento e hidratação. Ainda que se perca algum teor de hemiceluloses, os ganhos às fibras as reabilitam para melhores desempenhos celulósico-papeleiros.

## Amilases

As amilases são também utilizadas para degradar o amido residual que consiste em uma espécie de lixo orgânico capaz de prejudicar a drenabilidade da massa. Por ser hidrofílico e muito

abundante em aparas brancas, esse amido causa uma falsa impressão de que as fibras da massa reciclada estão hidrofílicas, quando na verdade elas podem estar enrijecidas e pouco receptivas à reidratação.

## ➤ Ligninases

As ligninases são enzimas oxidativas de radicais fenólicos da lignina, degradando-a. As mais utilizadas são: Lacase Mediada; Mn-Peroxidase e Lignina-Peroxidase. Essas enzimas podem ser utilizadas para modificar fibras recicladas não branqueadas, por exemplo, as obtidas de papelões ondulados (OCC – “Old Corrugated Containers”).

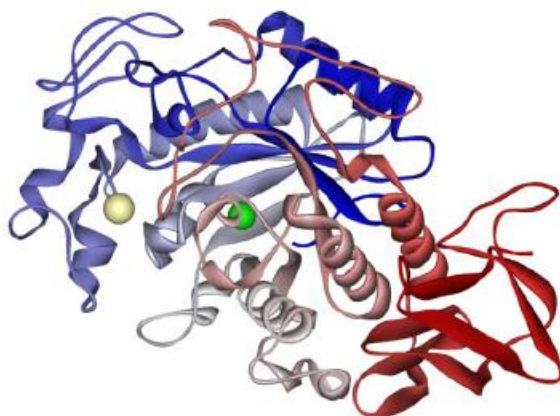
A lignina presente nas fibras pode ser atacada por ligninases - ao ser oxidada, a lignina libera grupamentos fenólicos para o filtrado. Esses fenóis liberados interagem na superfície das fibras e colaboram para reforçar as ligações entre fibras em função de suas cargas eletrostáticas. Com isso, as propriedades dos papéis e cartões podem ser melhoradas. Essas superfícies fibrosas têm também sua hidroflicidade melhorada por ação desses derivados degradados da lignina. Costuma-se dizer que as ligninases, ao provocarem a formação desses detritos de lignina, estão atuando da mesma forma que se consegue ao adicionar lignossulfonatos à massa fibrosa de fabricar papel para se aumentar a ligação entre fibras. A esse fenômeno se denomina “enhanced fiber bonding through lignin derivatives” – ligações entre fibras melhoradas pelos derivados de lignina.

Lignossulfonatos podem ser obtidos a partir de biorrefinarias integradas a fábricas de celulose sulfito ou a partir da sulfonação da lignina kraft sulfatada extraída do licor preto kraft. Sua atuação pode ser inclusive potencializada pela adição conjunta com enzimas ligninases, o que permite ganhos adicionais de resistência da folha úmida de papel. Com isso, podem ser reduzidas as ocorrências de quebras da folha nas partes úmidas e secas da máquina de papel.

A oxidação da lignina por ligninases do tipo lacase mediada permite que se aumente a quantidade de grupos polares na superfície das fibras de celulose não branqueada. Formam-se mais grupos

ácidos e carboxílicos sobre a superfície das fibras e altera-se de forma positiva a polaridade das fibras. Com isso, as fibras não branqueadas se tornam mais receptivas à reidratação e sua capacidade de ligação aumenta.

Frente a esses efeitos, a ação enzimática das ligninases consegue reverter em parte os fenômenos nefastos causados pela histerese e cornificação, em função dos processos sucessivos de reciclagem do papelão ondulado e papel kraft marrom. Como o papelão ondulado é um dos produtos papeleiros mais reciclados no planeta, é óbvio que suas fibras sofrem sucessivas ações de reciclagem. Por isso, a chegada das enzimas para melhorar as propriedades dessas fibras tem sido vista como bastante positiva e a esperança de aumentar ainda mais a capacidade de reciclagem dessas fibras se fortaleceu.



### 🌀 Biopolimento de fibras celulósicas

A melhoria das propriedades das fibras celulósicas por ações enzimáticas tem sido um processo conflitivo em função das potenciais perdas de peso de fibras que podem acontecer. Por isso, qualquer tentativa de se atuar nesse sentido precisa de acompanhamentos seguros para maximizar os efeitos positivos (drenabilidade, refinabilidade, reidratação e resistências) e minimizar os negativos (perda de massa seca e aumento da poluição hídrica em compostos orgânicos).

Recomendam-se assim a avaliação de indicadores críticos da massa e das águas de processo, tais como:

- ◆ Índice de Retenção de Água da massa;
- ◆ População fibrosa;
- ◆ Teor de finos;
- ◆ Grau de drenabilidade da massa ( $^{\circ}$ SR ou *Freeness*)
- ◆ Absorção de água;
- ◆ Flexibilidade e rigidez da folha de papel;
- ◆ Propriedades físicas e mecânicas das folhas de papel (volume específico aparente, porosidade, tração, rasgo, estouro, alongamento);
- ◆ Perda de massa seca devido tratamento enzimático;
- ◆ Perdas de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica ou Bioquímica de Oxigênio) para os filtrados e efluentes.

Qualquer um que quiser realizar um tratamento enzimático de fibras papeleras sabe que esse tratamento tem a missão de reidratar, remover finos e fibrilas, favorecer a refinação e oportunizar melhores desempenhos papeleros para as fibras rejuvenescidas. Esses efeitos se devem a ações físicas, químicas e biológicas sobre as fibras, tais como:

- ↻ Hidrólise de partículas aderidas sobre as fibras (fibrilas e amido);
- ↻ Hidrólise de finos secundários (fragmentos de fibras e fibrilas);
- ↻ Remoção de camadas frouxas de fibrilas e de moléculas de carboidratos que estejam facilmente acessíveis;

- ⇒ Penetração da enzima no interior da parede celular causando erosão e aumento da porosidade da mesma;
- ⇒ Fragilização e redução da resistência da fibra individual.

Essa sequência de eventos começa por adicionar benefícios, mas prossegue depois colocando algumas perversidades nas fibras. Deve-se procurar entender muito bem o processo para se finalizar o processo enzimático no exato ponto onde as perversidades passam a acontecer. Não se trata apenas da quantidade de enzima colocada, pois a enzima costuma dar continuidade à sua reação após cumprir a tarefa no primeiro substrato atacado. Ela se solta e vai buscar outro para sítio para se grudar e modificar.

As enzimas para modificação de fibras precisam ser selecionadas com base em:

- Especificidade ao que se quiser atacar nas fibras (Lignina? Hemiceluloses? Celulose?);
- Peso molecular baixo para poder penetrar nas paredes celulares (quando for o caso);
- Atividade catalítica pronunciada nas condições operacionais do processo-alvo;
- Estabilidade;
- Ponto isoelétrico (o ideal é que as enzimas estejam carregadas positivamente, com cargas contrárias às das fibras, para que se fixem ainda melhor no substrato-alvo).

Os fatores que facilitam ou restringem a ação enzimática são os seguintes:

- ✓ Natureza da fibra (porosidade da parede, área superficial, organização molecular, constituintes químicos estruturais, presença de finos, fibrilas e amido aderidos, hidrofiliabilidade medida pelo índice de retenção de água, etc.);

- ✓ Estado físico da superfície das fibras (fraturas, erosão, rugosidade, etc.);
- ✓ Presença de lignina ou não?
- ✓ Contaminantes aderidos na superfície das fibras (finos, fibrilas, amido, tintas, colas, íons como cálcio e alumínio, etc.);
- ✓ Especificidade da enzima ao substrato-alvo;
- ✓ Processividade da enzima (capacidade que a enzima possui de repetir o ato catalítico por diversas vezes antes de liberar a fibra e se perder para a água branca e ficar atuando em detritos presentes nessa água);
- ✓ Adsorção inadequada da enzima em pontos que não oferecerão os ganhos desejados.



São variáveis importantes do processo enzimático para biopolimento de fibras:

- ⇒ Consistência da polpa: a atuação da enzima será melhor em consistências mais elevadas, que permite que a enzima encontre mais facilmente o substrato-alvo;

- ⇒ Agitação moderada, que permite que as enzimas encontrem os sítios onde aderir sem se soltar ou sem se desnaturar pela agitação muito intensa;
- ⇒ Tempo de reação: não pode ser muito longo, pois as enzimas se desnaturam se agitadas ou mantidas em turbulência por muito tempo.



O tratamento enzimático costuma ser facilmente realizado em tanques de massa com agitação leve, por tempos variados entre 30 a 45 minutos. A consistência ideal da massa é próxima à de refino da massa a baixa consistência (4 a 6%). Já as temperaturas oscilam em função do que se pode obter no processo fabril, sendo as mais usuais as que ocorrem entre 40 a 50°C. O pH depende do tipo de enzima e de qual forma de colagem se está aplicando ao papel (ácida, neutra ou alcalina). Por isso mesmo, as enzimas precisam estar adaptadas a esses níveis de pH's e temperaturas.

A presença de lignina nas fibras reduz o efeito das celulases, porém não impedem o seu uso. As polpas recicladas de papelão ondulado terão então ganhos menores que as fibras de aparas brancas de escritório (OWP – "Office Waste Paper"), mas ainda assim, serão ganhos que merecem ser considerados.

As utilizações de celulases e hemicelulases para modificar a superfície das fibras estão-se tornando cada vez mais populares em fábricas de papel reciclado. Apesar disso, praticamente nada se fala sobre perdas de massa seca devido a esse processamento, o que aumentaria o consumo de aparas por tonelada de papel produzido. A perda de peso ou massa seca de fibras se deve basicamente aos seguintes fatos:

- ♣ Remoção das fibrilas e dos finos secundários pela ação da enzima;
- ♣ Perda de massa da parede celular pela sua erosão causada pelo ataque enzimático.



Algumas celulases, como a endoglucanase, atacam muito intensamente as regiões amorfas da celulose. Elas conseguem assim reduzir o grau de polimerização das cadeias de celulose, e conseqüentemente, a viscosidade das polpas. Também a perda de massa fibrosa seca pode se acentuar se esse ataque for forte. Por isso mesmo, todo cuidado é pouco!

O que realmente se quer é algo bem mais modesto – que as enzimas apenas limpem as fibras de fibrilas e finos secundários externos e que promovam uma reidratação mais efetiva dessas fibras. Não adianta se dispor de fibras que drenem bem, mas que estejam degradadas e com baixas resistências, sejam das próprias fibras individuais ou das folhas de papel fabricadas com elas. O pior

dos mundos passaria a acontecer, com quebras frequentes da folha na máquina de papel e reclamações dos clientes. Portanto, todo tratamento enzimático desse tipo, se mal aplicado ou realizado inadequadamente, poderá ter reflexos negativos sobre a qualidade dos produtos e sobre a produtividade das máquinas papeladeiras.

Esse tipo de biotecnologia deve ser executado com acompanhamento técnico de especialistas e não pode ser feito de forma primitiva, apenas se tentando aplicar para ver o que vai acontecer – tentativas e técnicas baseadas em chutometria não são nada adequadas para isso. Os erros podem levar a muitas perversidades às fibras, aos papéis, aos clientes, à produtividade, aos consumos específicos, aos custos e ao ambiente (maior nível de poluentes orgânicos na água branca).

Os especialistas com segurança podem ajudar a se estabelecerem metas, objetivos e ações em relação a:

- Quanto remover de fibrilas e finos secundários?
- Até onde seguir *polindo* as fibras?
- Quais indicadores selecionar para monitorar? Viscosidade das fibras? Índice de Retenção de Água? Eletronegatividade da massa fibrosa? Demanda iônica? Potencial zeta?
- Como garantir que as resistências das fibras individuais sejam mantidas ou melhoradas ao invés de pioradas?
- Como melhorar a refinação subsequente das fibras pelo aumento da maleabilidade, flexibilidade e hidratação das fibras?
- Quanto de energia se poderá economizar na refinação?
- Quanto se pode aumentar de desempenho das máquinas de papel pela melhor drenabilidade da massa?
- Quanto se poderá economizar em vapor de secagem pela melhor drenagem da massa e prensagem a úmido da folha?

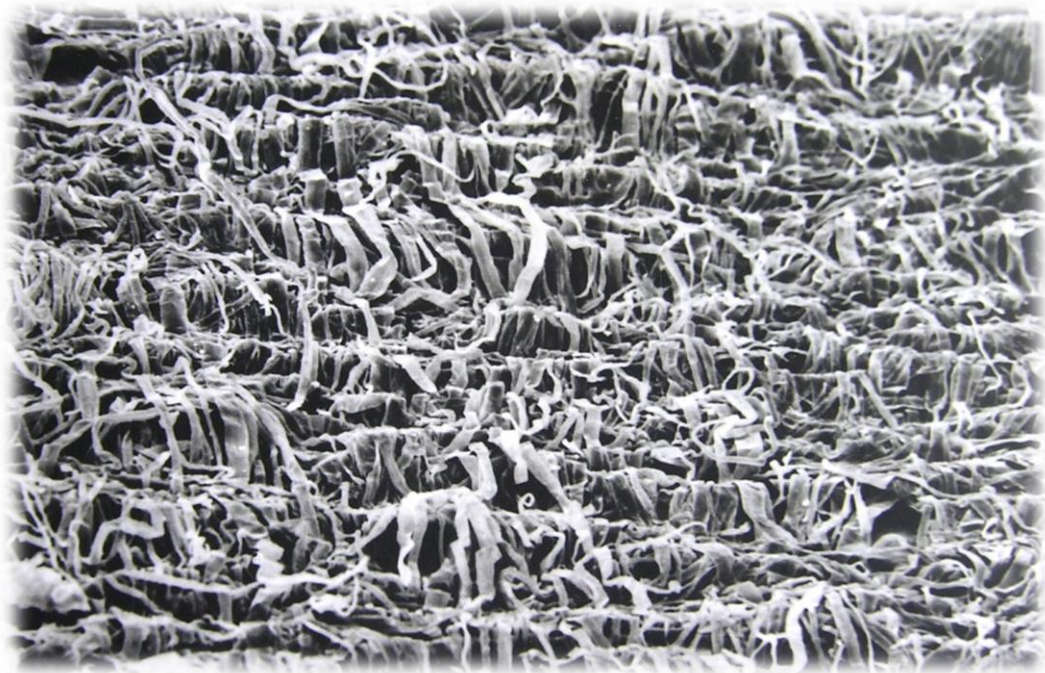
- Quanto se poderá ganhar em propriedades físico-mecânicas dos papéis?
- Qual o efeito sobre a perda de massa seca devido à remoção de fibrilas, finos e eventual erosão da parede celular?
- Qual o aumento de contribuição em poluentes orgânicos na água branca?
- Quanto se poderá economizar em uso de fibras virgens para recompor a resistência do papel reciclado (algo que costuma ser feito em fábricas de papel reciclado)?
- Quanto se poderá economizar em amido e resinas de resistência a seco no papel?
- Qual o valor econômico global resultante de todas essas interações e efeitos controlados?

Quando o especialista percebe que o ponto de ótimos resultados está sendo atingido, ele pode encerrar o tratamento enzimático. Para isso, basta aumentar a temperatura da massa para cerca de 70°C com injeção de vapor – com isso, a enzima se desnatura e deixa de atuar.



Fungos basidiomicetos do tipo orelhas-de-pau  
Fontes de oportunidades inesgotáveis para obtenção de enzimas papeleiras

Um dos nichos interessantes para tratamento enzimático de fibras recicladas está na fabricação de papéis "tissue" com finalidades sanitárias. Esses papéis exigem adequada resistência para a folha não se partir, mas devem ser macios, porosos e absorventes. Também a folha seca deve resistir bem a ações mecânicas fortes como a crepagem e a gofragem. A aplicação de enzimas do tipo celulases e hemicelulases costuma ter muitas chances de sucesso nesse tipo de fabricação.



Papel higiênico ("toilet tissue paper") de alta qualidade em conteúdo fibroso

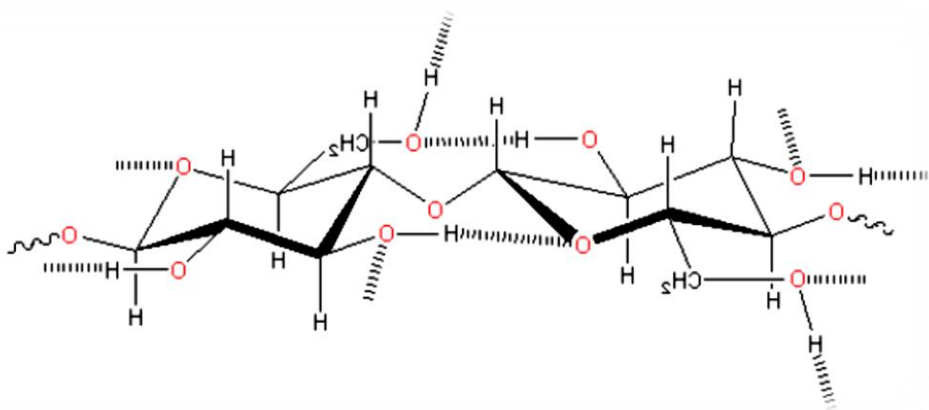
Enzimas modificadoras de superfícies de fibras podem ter outras finalidades na fabricação do papel, quais sejam:

- Uso em polpas primárias ou virgens, tais como polpas de mercado, para favorecimento da refinação, consumo menor de energia, melhoria da ligação entre fibras e aumento da flexibilidade. Isso pode ser interessante na fabricação de alguns tipos de papéis altamente refinados (por exemplo: papéis *glassine* e *release*).



Papel *glassine* altamente refinado

- Uso como floculante enzimático: quando se utilizam quantidades maiores de enzima, ela se agrega às fibras de forma tal que promove uma espécie de floculação das mesmas, o que acaba favorecendo a drenagem da suspensão fibrosa. Entretanto, seria um floculante caro demais, já que existem outros auxiliares de floculação e drenagem bem mais baratos para essa finalidade. Além disso, uma alta aplicação de enzimas pode degradar demasiadamente as fibras celulósicas, o que não seria de forma algum um evento desejável.

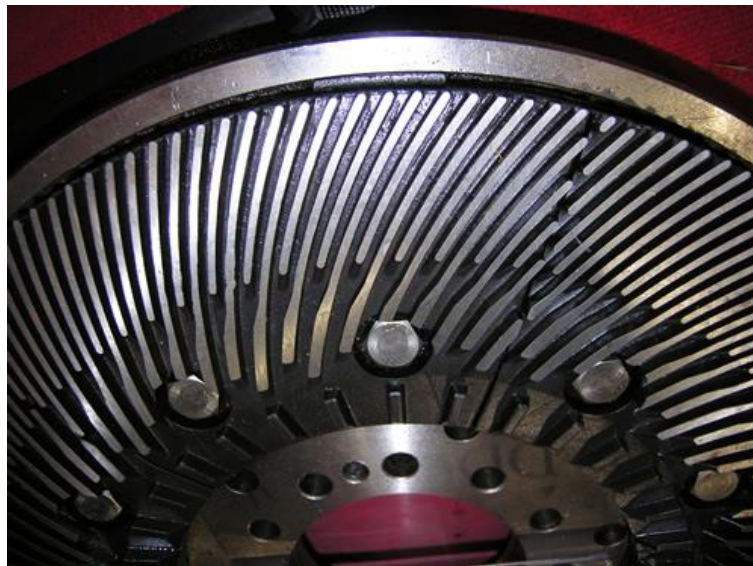


Acredito que fica muito claro a todos que os ganhos que se podem obter são bastante atrativos pela modificação de fibras, em especial, as recicladas. Entretanto, esse não é um jogo onde qualquer um possa se aventurar. Antes de se começar a partida há que se

entender muito bem sobre o processo – e isso só se consegue estudando muito e trabalhando com técnicos especializados no assunto. Existem regras e limitações que precisam ser muito bem entendidas e obedecidas. Prestem muita atenção nisso, para não se decepcionarem.



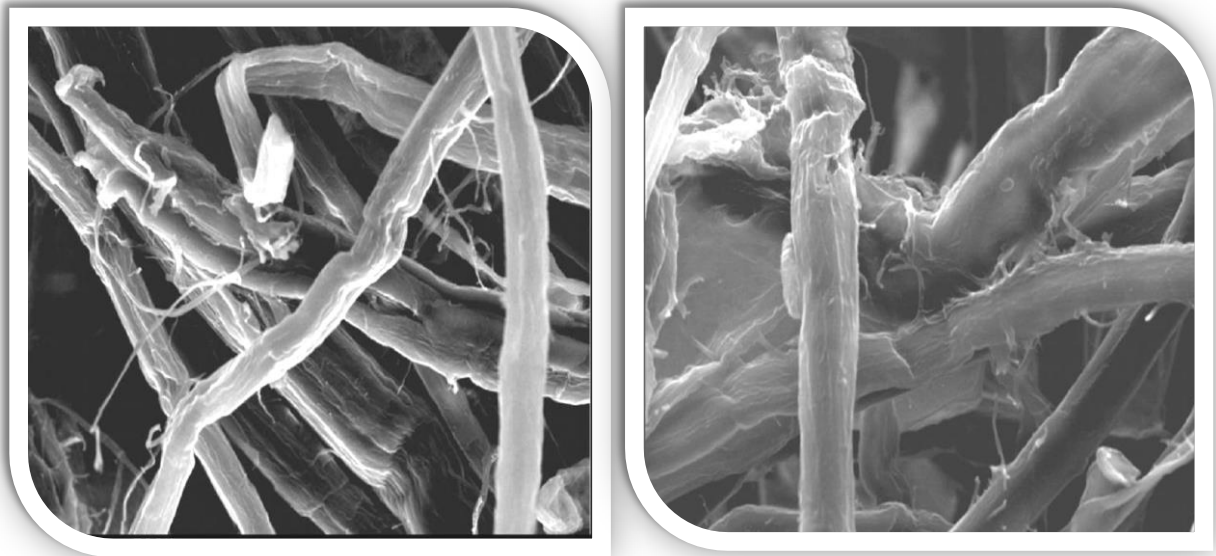
## **REFINO ENZIMÁTICO DE POLPAS NA FABRICAÇÃO DO PAPEL**



A etapa da refinação ou do refino é uma das principais responsáveis pela elevação da qualidade da grande maioria dos papéis. O refino consiste na aplicação de um tratamento mecânico severo e de alto impacto sobre as fibras de celulose para modificá-las e torná-las mais flexíveis, mais interligáveis e mais consolidadas na forma de uma folha de papel. Com esse tratamento, as fibras sofrem modificações físicas intensas, sendo que essas modificações são controladas conforme o propósito que se tenha em relação às propriedades intrínsecas do papel, tais como: resistências à tração, ao estouro, ao rasgo; alongação, densidade aparente, porosidade, volume específico aparente, absorção de água, opacidade, etc.

Com a intensificação do uso de fibras recicladas na fabricação do papel, a cada ciclo de reciclagem essas fibras são submetidas a nova refinação e nova etapa de secagem. Com isso, suas propriedades vão-se alterando de forma negativa. As fibras individuais paulatinamente vão perdendo resistências, suas paredes se enfraquecem e se fragilizam. A capacidade de interligação também se depaupera, pois a rigidez da parede aumenta e a flexibilidade diminui. Os efeitos positivos que a refinação pode trazer vão sendo aos poucos minimizados pela intensa cornificação das fibras em função do fenômeno conhecido por histerese.

O novo desafio que passou a se tornar crítico para os papeleiros vem sendo encontrar formas de prolongar a vida útil dessas fibras e se garantir refinações das mesmas com qualidade. Uma das metas é que se possa estender o número de vezes para que as fibras sejam recicladas sem que sejam prejudicadas suas propriedades individuais e da rede fibrosa do papel.



Já vimos na seção anterior que diversos tipos de enzimas podem modificar as propriedades das fibras, hidratando-as, polindo sua superfície e resgatando algumas de suas características originais. Essas modificações enzimáticas podem acontecer associadas ou não a uma operação de refinação da polpa celulósica. Quando o refino é aplicado antes, após ou durante o tratamento enzimático, costuma-se chamar a essa sequência de refino enzimático.

O refino enzimático se apoia na utilização de três tipos de enzimas que podem ser aplicadas isoladamente ou consorciadas. Essas enzimas são dos grupos celulasas, hemicelulasas e ligninasas.

Os principais objetivos que se têm para a utilização de enzimas são:

- ↻ Maiores facilidades para desagregação da estrutura do papel reciclado (desfibramento ou polpação);
- ↻ Potencialização dos efeitos primários e secundários do refino da polpa;
- ↻ Maior hidratação e inchamento da parede das fibras;
- ↻ Maior capacidade de flexibilização e colapsamento das fibras;
- ↻ Maior capacidade de desfibrilamento da parede celular;
- ↻ Aumento substancial das ligações entre fibras, melhorando com isso a resistência do papel;
- ↻ Maior conservação da resistência intrínseca das fibras individuais pela preservação da qualidade de suas paredes;
- ↻ Menor consumo de energia na refinação, conseguindo-se um melhor desempenho no desenvolvimento das propriedades do papel sem causar tantos danos às fibras;
- ↻ Criação de alterações mecânicas positivas às fibras, em especial para papéis tipo "tissue", como aquelas conhecidas por "curl" e "kinks".

As enzimas, individualmente aplicadas ou na forma de um coquetel enzimático, podem modificar as fibras por dentro ou por fora delas, afetando com isso o desempenho da refinação. A aplicação das enzimas celulasas e hemicelulasas permitem um polimento da superfície das fibras, removendo fibrilas e finos secundários. Com isso, as fibras ficam com uma superfície exterior mais lisa, mais hidratada e com maior potencial de desenvolverem boas propriedades

com a sua refinação. As fibrilas presentes nas fibras recicladas dão uma falsa ideia de grau de refinação, pois afetam a sua drenabilidade (e com isso, a medição do grau Schopper Riegler). Frente a esse fato, fibras ressecadas e com pouca capacidade de hidratação mostram um valor alto de grau Schopper Riegler, dando a falsa impressão que estejam bem hidratadas ou flexibilizadas, quando na verdade estão com características bem distintas daquelas desejadas.



A limpeza prévia das fibras, com remoção dessas fibrilas e finos secundários reduz o peso seco da polpa, mas oportuniza que a nova etapa de refino possa ser feita com uma base de fibras muito mais adequada em suas aptidões papeleiras. Na verdade, o tratamento enzimático apenas prepara as fibras e abre as portas para que as alterações que serão introduzidas pela refinação sejam potencializadas e maximizadas. Todos nós conhecemos muito bem o que o refino traz de consequências às fibras: desfibrilamento, hidratação, inchamento, corte e desestruturação da matriz da parede celular. Imaginem então que uma mesma fibra passe por todos esses efeitos por diversos ciclos de reciclagem e ainda seja submetida a secagens rigorosas e sucessivos efeitos de histerese. As fibras são realmente muito valentes para aguentarem a essas sucessivas ações mecânicas, físicas e químicas. Até que merecem mesmo um tratamento rejuvenescedor, que agora existe com a utilização de enzimas.

O refino enzimático atua procurando balancear ganhos em algumas propriedades com algumas perdas de outros atributos. As coisas não são tão fáceis ou simples como mencionam alguns entusiasmados vendedores de enzimas. Os benefícios variam caso a caso e os pacotes de aplicação enzimática deverão ser específicos para cada tipo de fibra reciclada (aparas) e de papel sendo fabricado (papel em manufatura). Existem diferenças significativas entre as fibras recicladas de papelão ondulado e as de aparas mistas de escritório. Também existem muitas diferenças entre os tipos de papéis que se deseja fabricar com base em fibras recicladas (miolo de papelão, papel capa de papelão, papéis sanitários, papéis de imprimir e escrever, papel jornal, etc.). Para cada um deles, as exigências serão distintas no preparo da massa e no que se deseja desenvolver, manter ou conservar. Por essa razão, o tratamento enzimático não é único e universal. Ele varia caso a caso e quem quiser aplicá-lo precisa conhecer muito bem as aparas que dispõe, seu preparo de massa e as propriedades que se necessita ter no papel em fabricação. Portanto, são vitais as avaliações prévias das fibras secundárias disponíveis, o sistema de refinação e quais as propriedades desejadas.

Caso se deseje aplicar enzimas para facilitar a refinação da massa, um plano muito bem fundamentado de investigações prévias precisa ser elaborado. Não basta sair colocando enzimas e ver o que acontece. Isso tudo é algo muito sério e caro - não pode ser feito de maneira intempestiva e sem planejamento/monitoramento. Há que se definir um plano de pesquisas, uma seleção de enzimas a aplicar conforme as condições locais e buscar fazer as aplicações para mínimos impactos em custos/danos e máximos resultados em benefícios econômicos e ambientais. Também se deve planejar bem o que fazer com o filtrado enzimático residual após o adensamento da massa tratada. Esse filtrado ainda é rico em enzimas ativas que poderão ser reutilizadas em novas aplicações enzimáticas na polpa. Conhecer todas essas implicações é muito importante, pois a simples variação repentina da temperatura de um filtrado pode desnaturar ou inativar enzimas que poderiam muito bem participar em novos tratamentos, com economia nos custos envolvidos.



Acredito que fica muito claro o seguinte: o tratamento enzimático pode ou não ajudar a recuperar as propriedades das fibras e potencializar sua refinação. Tudo vai depender das enzimas aplicadas, das fibras em recuperação, dos sistemas industriais disponíveis e dos papéis em fabricação. As celulases, por exemplo, podem trazer excelentes benefícios às fibras (hidratação e flexibilidade), porém se sobredosadas terão efeitos perversos na degradação das moléculas de celulose, perda de viscosidade, danos nas resistências da parede celular e do papel e perda de massa seca da polpa.

Alguns tratamentos prévios realizados nas aparas podem de alguma forma se associar ao refino enzimático: destintamento da massa de aparas recicladas, fracionamento e biopolimento das fibras, adição de parcela de fibras virgens para recuperação de resistências ou utilização de algum tipo de resina para aumento da resistência a seco do papel em fabricação.



Fibras secundárias para fabricação de papel

Deve sempre se lembrar de que as fibras secundárias são complexas e variadas. Existe na composição dessas polpas uma mistura de fibras em diferentes níveis de reciclagem: algumas podem estar sendo recicladas pela primeira vez, enquanto outras pela enésima. Por essa razão, as fibras recicladas sempre estão sujeitas a danos como perda de massa seca, perda de resistências e perda de viscosidade. Isso porque já são fibras em distintos níveis de fragilização de suas paredes celulares. São coisas difíceis de serem medidas pelos testes disponíveis no setor. Até mesmo os ensaios de microscopia eletrônica não conseguem mostrar com clareza tudo o que pode estar acontecendo nessa massa fibrosa de extrema complexidade.

Os principais efeitos da aplicação do tratamento enzimático consistem na reabilitação das capacidades de inchamento e de rejuvenescimento das fibras, associados a um menor consumo de energia na refinação da massa. Quanto menos energia a massa demandar para adquirir propriedades papeleiras ideais, mais se economizarão em insumos energéticos e mais se preservarão as qualidades das fibras. Também fica mais fácil se controlar a refinação e o atingimento das características desejadas nas fibras. Isso pode inclusive ser mais facilmente obtido em refinadores em série com pelo menos dois refinadores para atingimento gradual das propriedades objetivadas.

As propriedades que se desejam atingir com a adoção do refino enzimático não podem deixar de levar em consideração os potenciais danos que podem acontecer na integridade das fibras. Estou repetindo isso de forma até exaustiva uma vez que o principal grupo de enzimas utilizados nesse tratamento é o das celulases. A endoglucanase é a principal enzima que costuma ser utilizada. Ela ataca as regiões amorfas das moléculas de celulose e pode ser danosa às fibras e às suas paredes, quando mal aplicada (perda de viscosidade e de massa seca). Também ataca as fibrilas e finos secundários e com isso, causa redução do grau de refinação ( $^{\circ}\text{SR}$ ) inicial da massa. Entretanto, a endoglucanase colabora para que a refinação ocorra com maior qualidade, pois as fibras estão mais hidratadas, mais inchadas, mais lisas e mais flexíveis. Outras enzimas podem estar associadas à endoglucanase, como a xilanase (mais usual), a celobiohidrolase e a  $\beta$ -glucosidase.

As pesquisas com celulases se iniciaram por volta dos anos 50's em função do enorme estoque de biomassa existente no planeta, uma enorme riqueza em carboidratos celulósicos contendo energia e carbono. Apesar das dificuldades para sacarificação da madeira pela grande presença de lignina, as celulases foram sendo introduzidas em diversas aplicações industriais, culminando com diversos usos nas fábricas de celulose e papel. As pesquisas iniciais com celulases ocorreram na indústria alimentícia (rações animais, fabricação de alimentos, etc.). Logo, elas foram associadas às hemicelulases, pectinases, amilases e proteases.

Atualmente, as celulases são algumas das principais enzimas de utilização industrial. As fontes para sua produção dependem basicamente dos microrganismos fúngicos dos gêneros *Aspergillus* e *Trichoderma*.

Apesar de serem três as celulases (endoglucanase, celobiohidrolase e  $\beta$ -glucosidase), a mais usualmente utilizada pela indústria é a endoglucanase, por ser muito mais rápida, efetiva e eficiente. A principal associação da endoglucanase é com a xilanase, pois a xilanase ajuda na operação de polimento superficial das fibras, na reidratação e na facilitação de acesso da endoglucanase às moléculas de celulose na parede celular vegetal.

Endoglucanase (isoladamente ou associada à xilanase na forma de coquetéis enzimáticos) costuma ser aplicada em tanques de massa com agitação moderada entre 3 a 5% de consistência, pH's próximos ao neutro (entre 4 a 8) e em temperaturas máximas de 60°C. Esse tratamento costuma ser feito um pouco antes de se enviar a massa aos refinadores, para que a massa já tenha sofrido os benefícios trazidos pelas enzimas e possa se valer dos mesmos no seu refino.

Outro grupo de enzimas que pode ajudar o refino de massas recicladas do tipo marrom ou não-branqueada é o da lacase mediada. A lacase mediada atua sobre a lignina hidrófoba que impregna a parede celular – oxidando-a, fragmentando-a e liberando cargas elétricas negativas para ajudar na ligação entre fibras por formação de pontes eletrostáticas. Essa ação também melhora a estabilidade da cor e favorece a hidratação e a refinabilidade desse tipo de fibras recicladas.

O papelheiro tem diversas opções quando ele se dispõe a utilizar enzimas para facilitação do refino da massa. Ele primeiro precisa responder às perguntas: O que quer obter com elas? Quanto está disposto a ter de gastos e retornos? Onde, quando e quanto aplicar de enzimas para se ganhar na refinação das fibras? Como monitorar ganhos e perdas?

A seguir, ele precisa descobrir:

- ✓ Qual foi a redução no consumo de energia na refinação e nos ganhos com o melhor desempenho da formação de folhas e secagem na máquina de papel?
- ✓ Qual foi o incremento diário de produção da máquina em relação à situação sem tratamento enzimático? Qual foi o aumento da margem bruta de contribuição por essa nova situação?
- ✓ Quais os incrementos de qualidade dos papéis fabricados? O que aconteceu com quebras e geração de refugos na máquina?
- ✓ Quais as perdas totais e individualizadas de peso seco na preparação de massa?

- ✓ Como otimizar a aplicação enzimática e o retorno de filtrados ricos em enzima?

O papelheiro precisa de um foco global na fabricação do papel e não apenas sobre os refinadores. Os efeitos sobre a capacidade de drenagem, desaguamento e secagem são conhecidos e precisam de acompanhamento, até porque eles podem ser muito vantajosos para os resultados da fábrica.

Com a aplicação correta e adequada do tratamento enzimático para favorecer a refinação da massa, o papelheiro tem expectativas de atingimento de expressivos resultados, tais como:

- ♣ Economias energéticas na refinação;
- ♣ Redução do consumo energético em vapor e eletricidade na máquina de papel;
- ♣ Redução da geração de refugos por quebras da folha e por perda de qualidade do papel;
- ♣ Aumento da proporção de aceitação de papel na qualidade especificada;
- ♣ Redução na adição de fibras virgens e na quantidade utilizada de resina para aumento da resistência a seco do papel;
- ♣ Aumento na velocidade e na produtividade da máquina de papel;
- ♣ Aumento na capacidade de refinar polpa, caso os refinadores estejam em situação de gargalo na fábrica.

Diversas outras utilizações para a refinação enzimática vêm sendo sonhadas pelos papelheiros e pelos fabricantes de enzimas. Uma delas seria sobre as polpas de mercado que sofreram secagem e, portanto, apresentam os efeitos indesejáveis da histerese. A melhoria da hidratação dessas polpas permitiria ganhos na sua refinação e colaboraria para a maior colapsibilidade dos rígidos elementos de

vaso – que são problemáticos para a produção de papéis de impressão. Entretanto, não há como se individualizar o efeito das enzimas apenas sobre os elementos de vaso, a não ser que se utilizasse de técnicas sofisticadas de fracionamento de fibras. Separados os elementos de vaso, que representam entre 2 a 5% do peso seco da polpa, eles poderiam, ai sim, serem tratados para melhorar sua colapsibilidade.

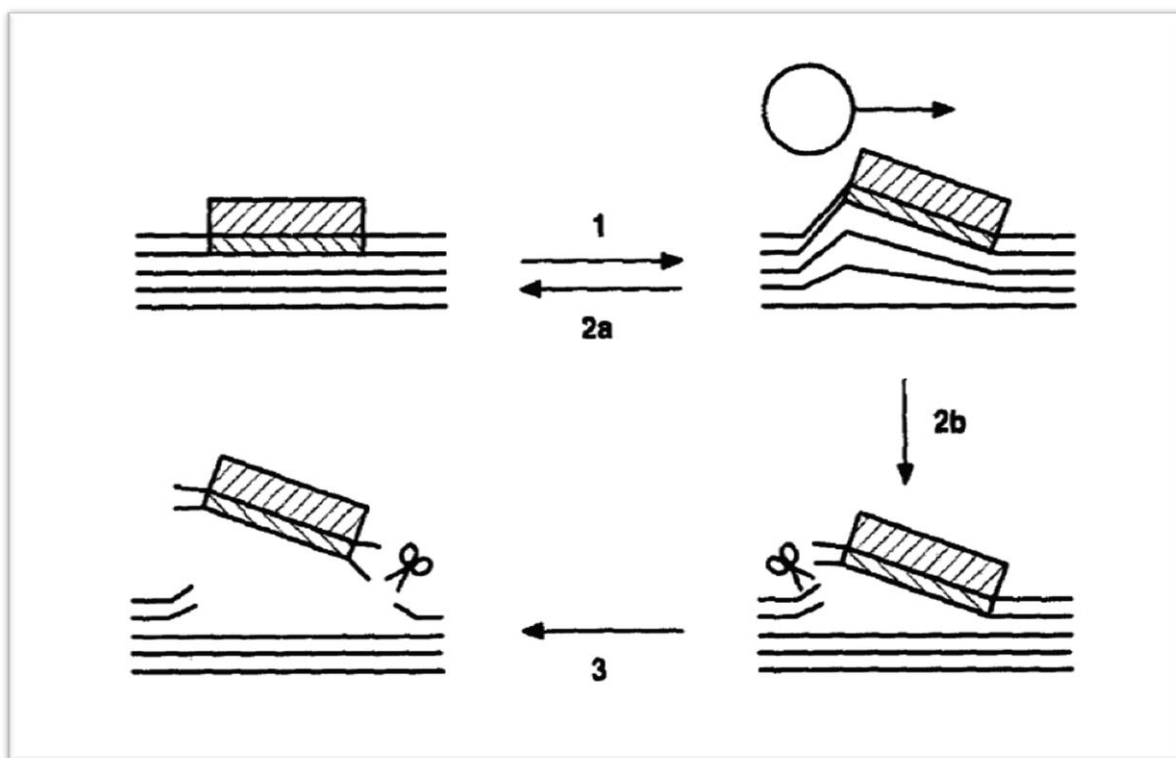
Entre sonhos e ventos, só não podemos dar margens à criação de tempestades. Isso já se sabe, não é mesmo? O uso inadequado de enzimas pode causar efeitos negativos perversos e caros para o fabricante de papel e para o meio ambiente. Esse tipo de pesadelos não pode acontecer, caso contrário poderá causar desmotivações inapropriadas para a adoção dessa ferramenta biotecnológica.



Dessa forma, quando se utilizar de enzimas para facilitar a refinação da massa deve-se buscar sempre uma relação ganha/ganha, onde ganham: o fabricante de papel pelas vantagens auferidas; o meio ambiente pela menor poluição e menor uso de recursos naturais; o fabricante de enzima por ter maiores mercados aos seus produtos e tecnologias inovadoras; as fibras celulósicas por resistirem a mais ciclos de reciclagem; o usuário do papel pelas melhores propriedades dos mesmos; etc.



## DESTINTAMENTO DE APARAS RECICLADAS



Destintamento enzimático por remoção de partícula de tinta  
Fonte: Zeyer e colaboradores, 1994

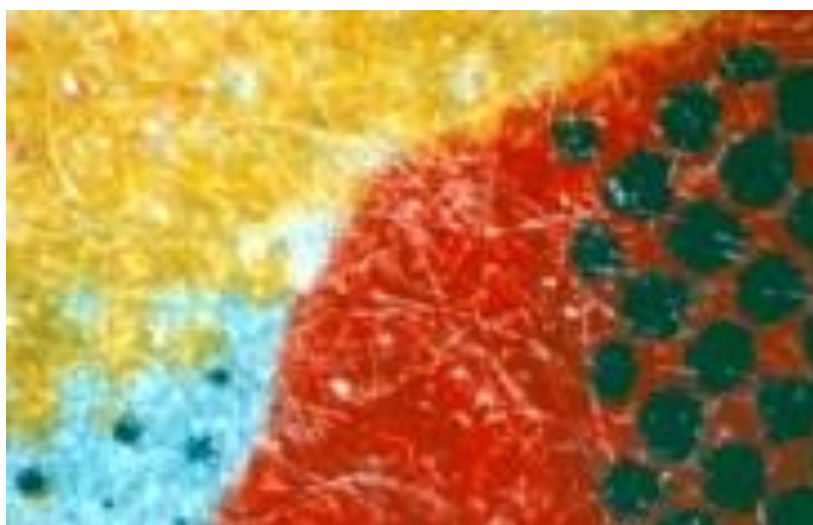
A reciclagem de papéis previamente submetidos à impressão pode exigir uma operação difícil e onerosa que é o destintamento da massa fibrosa. Os residuais de tinta de impressão precisam ser fragmentados, liberados de sua adesão nas fibras, dispostos em meio aquoso e separados. Esse processo costuma ser agressivo às fibras, pois se exigem tratamentos mecânicos intensos e o uso de produtos químicos agressivos como soda cáustica, surfactantes, peróxido de hidrogênio, silicatos, etc.

Os materiais de impressão (tintas e vernizes) estão muito presentes na reciclagem do papel. Podem estar tanto na forma de jornais, livros e revistas, como nas embalagens impressas de papelão ou de cartão. Nem todos os tipos de reciclagem exigem destintamento – apenas aquelas onde as fibras secundárias serão posteriormente branqueadas para serem usadas na fabricação de papéis mais nobres, como papéis sanitários, papéis impressos, etc.

Os métodos tradicionais de destintamento não são nada camaradas com as fibras, pois são capazes de degradar as mesmas seja física ou quimicamente. As fábricas de papéis reciclados podem usar sistemas mecânicos e químicos de alta drasticidade para quebrar as partículas de tinta, soltar as mesmas e depois separá-las das fibras. Em geral, são usados tanques para agitação mecânica, lavadores, flotadores, etc. Os residuais são altamente contaminados, como o próprio lodo do destintamento, muito difícil de reciclar como resíduo sólido.

Na impressão, a tinta se adere na superfície do papel, mas também penetra ligeiramente para o interior da espessura do papel, sujando as fibras em seus lumens, paredes e suas micro e macro porosidades. Caso estejamos falando de papéis brancos impressos, as tintas se aderem às moléculas de celulose e de hemiceluloses. Já em papéis marrons e impressos, a tinta também se adere às moléculas de lignina.

Além da tinta, outro fator a atrapalhar a reciclagem de aparas impressas é o enrijecimento do papel devido ao fenômeno da histerese nas suas fibras. A retirada de água das fibras pela secagem cria ligações eletrostáticas entre as moléculas dos carboidratos e as residuais de água que podem ser parcialmente ou totalmente irreversíveis. Essa irreversibilidade dificulta a reidratação das fibras, mesmo com a aplicação de processos de agitação tão drásticos como os que acontecem em "pulpers" e em refinadores.



Papel impresso – Tintas para serem removidas na sua reciclagem

As partículas grosseiras das tintas de impressão, que se encontram na superfície de papéis brancos previamente colados superficialmente com amido, se soltam com relativa facilidade. Elas penetram muito pouco na direção Z do papel (em sua espessura) em função da manta amilácea. Muitas vezes, as partículas de tinta estão muito mais agarradas na capa de amido superficial do que propriamente na superfície das fibras. Outras vezes, as partículas de tinta se prendem às fibrilas e aos finos secundários que também estão aderidos superficialmente nas fibras.

Algumas enzimas - por atuarem como polidoras de superfícies - ajudam a remover fibrilas e finos contaminados com tintas. Também ajudam a limpar a capa de amido que possui tinta sujando a mesma. As enzimas mais comumente utilizadas para essas finalidades de destintamento de aparas são, portanto:

- Endoglucanase e xilanase (para limpar as fibras);
- Amilase (para hidrolisar o amido da capa de colagem superficial).

As enzimas podem ser utilizadas isolada ou conjugadamente, podendo ainda estar associadas ao uso de surfactantes para facilitar a formação de espumas para as operações de flotação e lavagem que possibilitam a remoção das partículas das tintas.

A aplicação de enzimas para o destintamento de fibras secundárias passou a se tornar uma realidade industrial há pouco tempo. Isso ocorreu depois que se passou a conhecer mais sobre as propriedades modificadoras de fibras que algumas enzimas possuem.

As principais vantagens da aplicação das enzimas para a finalidade de destintamento de massas oriundas de aparas recicladas são as seguintes:

- Redução do impacto ambiental que acontecia na forma de poluentes alcalinos de muito maior agressividade;

- Redução das perdas de massa seca de fibras devido aos tratamentos agressivos com soda cáustica e produtos coadjuvantes;
- Redução no consumo de energia para desagregação e agitação da massa a destintar;
- Possibilidades de realizar o destintamento em condições de pH's neutros e não em pH's extremamente alcalinos como nos tratamentos anteriores;
- Redução de custos operacionais;
- Melhoria concomitante na qualidade das fibras (flexibilidade, drenabilidade, inchamento, intumescimento, reidratação);
- Melhoria no desempenho da máquina de papel, pois as fibras drenam melhor e não "engordam muito", como costuma acontecer quando sofrem ataques alcalinos fortes;
- Eliminação fácil de qualquer residual de enzima no papel, já que a secagem da folha degrada esses residuais enzimáticos;
- Melhor alvura da massa fibrosa destintada;
- Maiores resistências físico-mecânicas das folhas de papel;
- Menores pontos remanescentes de partículas de tintas na massa fibrosa destintada.

Outra vantagem do tratamento enzimático é que a eficiência do mesmo ao longo do tempo de aplicação pode ser acompanhada pelas medições de alvura e do número de partículas na massa. Atingidos os objetivos, o tratamento pode ser encerrado. Portanto, basta se dosar a quantidade correta de enzima, conhecer a atividade enzimática e acompanhar o tratamento, podendo se antecipar ou retardar o tempo de destintamento, conforme se faz o monitoramento do efeito na massa.

Os principais surfactantes utilizados conjuntamente às enzimas são: ácidos graxos etoxilados, álcoois etoxilados,

surfactantes iônicos ou não iônicos. Utilizações de biodispersantes ou de biodetergentes também podem ser interessantes.

É muito importante se conhecer bem a interação papel/fibra/tinta/enzima/surfactante para melhores resultados. Cada tipo de papel a reciclar pode possuir tintas diferentes, colagem superficial ou não, presença ou não de resinas de resistência a seco, etc.

A desintegração das aparas é uma etapa importante e prévia ao destintamento enzimático. Com essa desagregação se procura destruir o arranjo que a tinta apresenta quando aderida à folha de papel. Fica-se então com uma complexa mistura de fibras individualizadas, feixes de fibras, partículas soltas de tintas ou partículas aderidas às fibras, etc. Uma pré-lavagem é feita então para se remover as partículas de tintas suspensas ou de pedacinhos de papel que não conseguiram ser desagregados. Esses últimos retornam para nova desagregação e desfibramento. O caldo rico em partículas de tinta e fibrilas é engrossado e sai como componente do lodo do destintamento.

A massa previamente desagregada e pré-lavada é então encaminhada para o tratamento enzimático. Quando se utilizam as enzimas endoglucanase (celulase) e xilanase, o tratamento costuma ser feito em temperaturas entre 45 a 60°C, com agitação suave da massa em consistências entre 3 a 5%. O tempo de agitação enzimática costuma ser de 30 a 45 minutos. A seguir, adiciona-se um surfactante e se mantém a agitação para um efeito combinado por mais 30 minutos. Interessa atacar somente a superfície das fibras com a enzima. Não há interesse em se corroer as paredes das fibras, pois a tinta não costuma penetrar no interior dessas paredes. As partículas de tinta estão praticamente só aderidas nas superfícies das fibras ou, como já visto, aderidas em fibrilas e finos secundários.

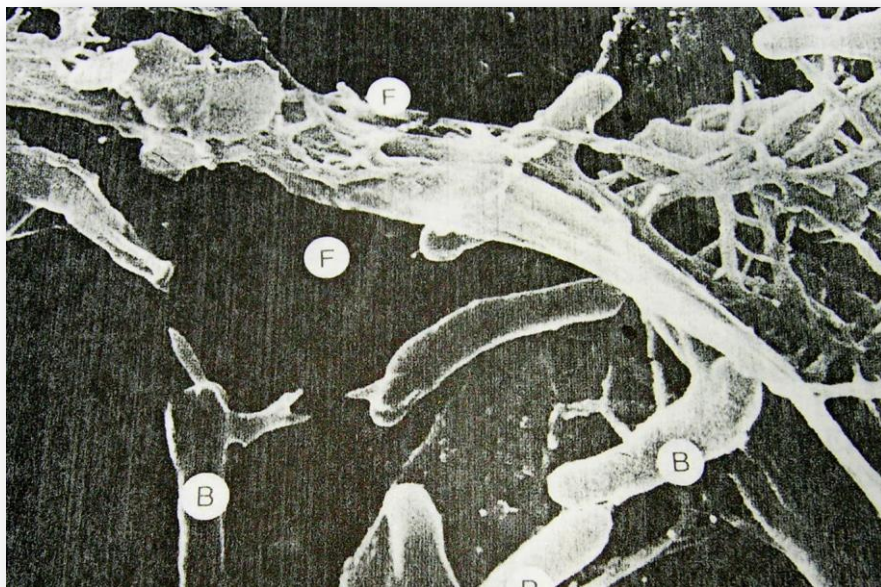
Quando a tinta aplicada na impressão é à base de óleos, o coquetel de enzimas pode incluir também uma lipase, que é capaz de degradar óleos, ceras e gorduras.

Outra coisa que o fabricante de papel precisa conhecer bem é a composição diária de suas aparas. Como o papel reciclado se baseia em aparas que são compostas de múltiplos tipos de papéis, o

tratamento enzimático precisa ser estabelecido com base no que se vai encontrar como matéria-prima fibrosa. Nenhuma fábrica de papel reciclado recebe uma formulação constante de materiais fibrosos em sua vida diária. Por isso, cada dia é um novo dia e a formulação enzimática só deve ser estabelecida após o entendimento do que se tem no dia como matéria-prima fibrosa a reciclar.



## CONTROLE ENZIMÁTICO DE LIMOS MICROBIOLÓGICOS



Fonte da foto: Economics Laboratory, Inc. (Sem data)

F = Fibra --- B = Bactéria

As fábricas de papel sempre tiveram que conviver com as deposições microbiológicas nos seus circuitos de água (tanques, tubulações, caixas de vácuo, etc.). O meio aquoso e rico em nutrientes se constitui em um ambiente muito favorável para o crescimento microbiológico de bactérias, fungos e de outros domínios biológicos. Esse limo que se forma, conhecido também como "slime", é um grande perturbador do sossego dos papeleiros. Isso porque ele

pode se soltar e sujar, furar ou romper a folha de papel, com perdas de produção, qualidade e produtividade.

Os fabricantes de papel passaram a ter pesadelos muito mais frequentes conforme os circuitos de água das máquinas de papel passaram a se tornar mais fechados. Outro fator a permitir maior crescimento microbiológico tem sido o incremento da proporção de fibras secundárias recicladas na fabricação de papel. Esses dois fatores colaboram para que seja mais favorecida a ocorrência de limo e de suas perversidades em função de:

- ◆ Aumento da concentração de substâncias orgânicas nutritivas como amido, colas, proteínas, óleos, finos e fibrilas de carboidratos da madeira, etc.;
- ◆ Aumento da temperatura da água, deixando-a um ambiente ideal para organismos termofílicos de difícil controle.

Durante muito tempo, os fabricantes de papel resolveram esses problemas com o uso de compostos tóxicos aos microrganismos, conhecidos como microbicidas. Esses compostos são poderosos agentes desinfetantes que mantêm os sistemas isentos de limo, mas seus residuais trazem o problema de ecotoxicidade aos efluentes das máquinas de papel. Atualmente, as autoridades ambientais, que licenciam as fábricas para permitirem sua operação em função de seus impactos ambientais, estão cada vez mais exigindo ensaios de ecotoxicidade aguda e crônica dos efluentes líquidos. Isso tem ocasionado a necessidade de mudanças tanto dos sistemas de tratamento do limo como dos próprios agentes microbicidas.

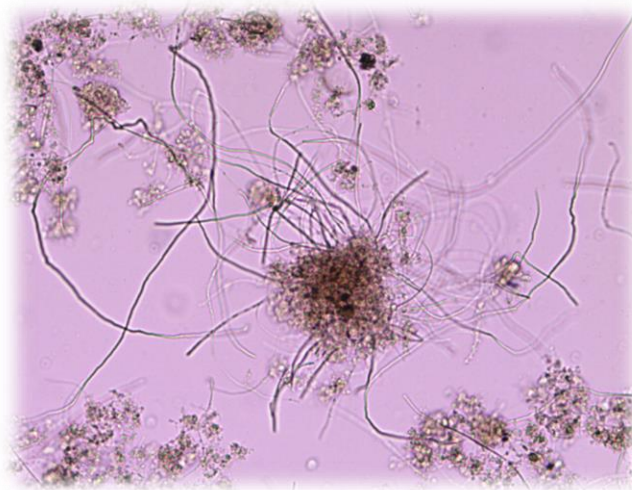
Os microbicidas desinfetantes atuam diretamente sobre a vida microbiológica, podendo ser bactericidas (eliminadores da vida dos organismos) ou bacteriostáticos (redutores da proliferação dos organismos). São muito eficientes, de baixo custo, sendo que algumas vezes se constituem na única solução para o problema do limo em fábricas ou sistemas papeleiros.

Entretanto, a eleição de um sistema de limpeza microbiológica de limo não significa se ter que se envenenar todo o sistema de águas da máquina de papel. Atualmente, o conceito sobre

microbiologia mudou bastante: o que se procura é a convivência harmoniosa com os microrganismos, mantendo a população sob controle e evitando que o limo se deposite na forma de espessas camadas. Para se conseguir isso, é preciso ter:

- ◆ Conhecimento adequado do processo fabril (pontos de adição de insumos, tipos de insumos facilitadores da formação do limo, temperaturas, qualidade das águas, pontos mortos, etc.);
- ◆ Dados relevantes sobre a microbiologia do sistema (locais de acumulação de limo, tipos de limo, qualidade ambiental para a proliferação microbiológica, etc.);
- ◆ Perfil biológico do sistema;
- ◆ Pontos de eliminação da população microbiológica excedente;
- ◆ Eleição do sistema de controle, inclusive por avaliação apropriada dos custos incorridos.

A mudança da colagem da maioria dos papéis para o sistema neutro a alcalino e não mais em meio ácido acabou por causar alterações interessantes na população microbiológica. Em meio alcalino e neutro existem tanto organismos aeróbicos como anaeróbicos. Os principais são fungos e bactérias. Existem organismos formadores de limo e outros formadores de flocos, esses últimos em função de suas estruturas biológicas filamentosas.



Bactérias filamentosas

A maior parte dos organismos formam Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS – “Extracellular Polymeric Substances”) que ajudam na fixação dos microrganismos nas paredes das máquinas. Com isso, forma-se gradualmente o filme de limo, com a ajuda vital das EPS’s. Essas substâncias são de natureza proteica ou polissacarídica.

Em meio ligeiramente alcalino ou neutro são comuns os seguintes tipos de microrganismos nos circuitos papeleiros:

- ☞ Organismos aeróbicos formadores de EPS’s de natureza mucopolissacarídica:

*Pseudomonas*

*Klebsiella*

- ☞ Organismos aeróbicos formadores de EPS’s de natureza mucoproteica:

*Bacillus*

- ☞ Organismos aeróbicos formadores estruturas filamentosas que atuam na corrosão metálica:

*Sphaerotilus*

*Gallionella*

- ☞ Organismos anaeróbicos que liberam compostos orgânicos voláteis como ácido acético, propiônico, butírico, etc.

*Clostridium*

- ☞ Organismos anaeróbicos que decompõem sulfatos a gás sulfídrico de mau odor:

*Desulfuvibrio*

O uso de enzimas para controle microbiológico tem-se mostrado muito interessante e inovador. Contrariamente à desinfecção radical, a ação enzimática está mais focada no controle da população, favorecendo que parte dela saia com os efluentes da fábrica. Ao impedir que a população se fixe nas paredes dos sistemas, teremos os organismos sempre em suspensão nos líquidos. Com isso, ao se colocar parte das águas para efluentes, junto sempre

estará deixando o sistema uma fração calculada da população microbiológica.

O objetivo dos controles modernos é evitar que os microrganismos formem biofilmes para se fixarem. Os biofilmes se caracterizam por serem ricos em substâncias extracelulares poliméricas que servem de suporte para a fixação dos corpos dos organismos. É fundamental se identificar corretamente o conteúdo desses biofilmes e de suas EPS's, já que o tratamento com as enzimas visa a inibir a deposição de EPS's para a formação do biofilme.

O tratamento enzimático é bastante amigável ao meio ambiente. Não se trata de aplicar venenos para aniquilar os microrganismos, mas sim de enzimas que degradam o biofilme na sua origem. Com a perda dessa capacidade de fixação, os indesejáveis limos ricos em colônias de organismos acabam por não serem formados.

As enzimas são em geral aplicadas simultaneamente a biodispersantes de baixa toxicidade. Os biodispersantes penetram em depósitos de limo já estabelecidos e causam sua erosão e desprendimento. A seguir, as enzimas destroem as EPS's. A ação conjunta de enzimas e de biodispersantes faz um tratamento indireto do limo, favorecendo que as colônias não se acumulem na forma de filmes. Os organismos biológicos ficarão suspensos e navegarão com as águas nos circuitos da fábrica, até encontrarem uma porta de saída com os efluentes.

Deve ficar claro a todos os papaleiros que esse tipo de tratamento não é pontual, como acontece nos casos de se colocar produtos desinfetantes. Aqui, o tratamento deve ser contínuo e permanente. Não existe dessa forma a necessidade de "boiling outs microbiológicos". Trata-se então de um sistema de tratamento preventivo que visa a evitar a formação do filme de limo.

Os produtos utilizados praticamente não apresentam toxicidade ou ecotoxicidade, são biodegradáveis e possuem baixo risco na sua aplicação e na manipulação pelos operadores. Em geral, não existem restrições das autoridades ambientais para sua

aplicação, embora elas precisem ser informadas sobre os tipos de produtos e os procedimentos usados no tratamento.

A ausência do biofilme minimiza outros tipos de problemas como a aderência de "stickies" pegajosos e de cristais de sais de cálcio ou de magnésio (oxalatos, carbonatos e sulfatos). Também se minimizam os efeitos corrosivos e a abrasão e erosão causadas pelas lavagens químicas agressivas para limpeza de limo e de depósitos pegajosos. Por fim, e muito importante, se evitam contaminações do papel com sujeiras e produtos indesejáveis, inclusive com residuais de microbicidas perigosos e tóxicos para papéis que tomarão contato com alimentos, com a pele ou com mucosas dos usuários (papéis sanitários, por exemplo).

As principais enzimas usadas para destruição das EPS's são: endoglucanase, exoglucanase, amilase, quitinase, proteinases e lipases. As celulases e proteinases atacam também as paredes celulares dos fungos e bactérias; por essa razão, também apresentam um efeito bacteriostático e por vezes bactericida (causando a morte do organismo devido destruição parcial da parede celular do mesmo).

Coquetéis de enzimas e biodispersantes, incluindo também esterases, podem ser utilizados para "boiling outs" enzimáticos de limos microbiológicos. A esterase hidrolisa ésteres em álcoois, podendo atuar sobre compostos papeleiros (como o poli acetato de vinila) que possuem certa pegajosidade e colaboram para a formação de limos mistos (químicos e microbiológicos) em circuitos de águas de máquinas de papel.

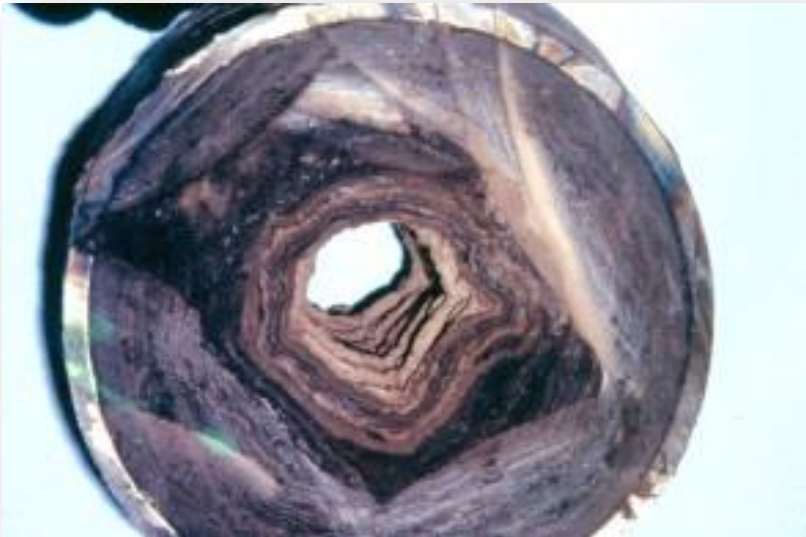
Eventualmente, em condições extremas, o uso de algum microbicida de maior toxicidade pode ser até mesmo recomendado para se trazer a população microbiológica para níveis mais fáceis de controle preventivo com sistemas contendo enzimas e biodispersantes.

Apesar das inúmeras vantagens, o crescimento do uso de enzimas para prevenção aos depósitos microbiológicos costuma esbarrar em preços mais elevados para as mesmas, em relação a tratamentos com biocidas clássicos. Por essa razão, existem inúmeras empresas e muitos técnicos que reconhecem o potencial das enzimas,

mas por encontrarem ainda alternativas menos custosas preferem continuar com tratamentos de desinfecção tradicionais. Caberia a eles tentarem elaborar avaliações mais amplas, como já mencionadas, e não apenas com base nos preços de venda dos distintos produtos que podem ser usados para aparentemente mesmas finalidades.



## **LIMPEZA ENZIMÁTICA DE SISTEMAS NA FABRICAÇÃO DO PAPEL**



Os circuitos de águas brancas e de suspensões de polpas fibrosas invariavelmente se contaminam com depósitos de natureza química ou microbiológica. Na seção anterior se comentou sobre as contaminações biológicas. Em continuidade, é importante também se conhecer o fato de que os processos biotecnológicos podem também contribuir na fabricação do papel ao deixarem os sistemas mais limpos e com menos depósitos problemáticos.

Os depósitos químicos de natureza pegajosa que se incrustam nas máquinas de papel são conhecidos por "stickies". Eles são comuns em praticamente todo o sistema da máquina papelreira, inclusive se pegando nos rolos das prensas úmidas e nos cilindros das secadeiras, nos feltros, nas telas, nas caixas de vácuo, nos pontos de limite de nível de tanques, em agitadores, em refinadores, etc., etc.

Também ocorrem nas máquinas de formar e secar folhas de celulose de mercado, porém nesse caso, os depósitos são muito mais de "pitch" (originados de extrativos da madeira) do que de contaminantes químicos usados na fabricação do papel. O "pitch" pode também ser considerado como um "sticky", porém o termo "stickies" quase sempre se refere a depósitos pegajosos que ocorrem na fabricação de papel, em especial de papéis reciclados. O "sticky" contém fibras, cola, látex, amido, finos, coloides, ácidos graxos, microrganismos, etc.



Os "stickies" podem ocorrer dispersos no meio aquoso como coloides, outras vezes ocorrem como substâncias dissolvidas na água, mas podem também estar aderidos nas superfícies das fibras e de equipamentos. Tudo vai depender das características dos sistemas, das suas temperaturas, seus pH's e dos conteúdos e tipos de lixo químico coloidal. De qualquer forma, o destino final de qualquer "sticky" é acabar se pegando a uma superfície na forma de um depósito complexo constituído dos inúmeros componentes presentes no meio aquoso das máquinas. Esses depósitos são resultantes das impurezas e dos insumos que estão presentes na massa que se usa para fabricar papel. Eles são alguns dos principais obstáculos para se atingirem níveis elevados de qualidade e produtividade nas máquinas de papel. Quando não estão depositados em alguma superfície, estão prestes a causar esse tipo de problema. Costumam subir para a superfície de suspensões diluídas de massa junto com as bolhas formadas pela agitação que sempre ocorrem nos processos de fabricação. Logo, têm grande facilidade de flotarem e de tentarem se grudar nos locais onde são mantidos os níveis dos tanques de massa.

Os depósitos de “stickies” se convertem em penalidades dolorosas para os papeleiros, pois: reduzem a eficiência operacional, exigem frequentes paradas por quebras de folhas ou para limpezas dos sistemas e depreciam a qualidade do papel (sujeiras, perda de alvura, furos, defeitos visuais, etc.).

Os depósitos costumam ser classificados para fins didáticos em:

- φ Biológicos ou microbiológicos: limos ou “slimes”
- φ Depósitos primários: são aqueles que existem em função de substâncias químicas usadas no processo de fabricação do papel (amido, acetato de polivinila, carboximetilcelulose, cola, látex, tintas e anilinas, etc.);
- φ Depósitos secundários: indicando que são os formados por modificações químicas ou físicas de compostos presentes no meio em função da temperatura, pH, reações de aglomeração ou floculação, etc. Os mais comuns são conhecidos como “lixo iônico” ou “chemical trash”, que nada mais são do que uma grande quantidade de substâncias que se formam e se agrupam, mas que se fossem removidas dos sistemas não fariam falta alguma.

Existe, portanto, um mundo invisível e imprevisível de compostos químicos, finos fibrosos e microrganismos, todos navegando nos sistemas papeleiros junto às suspensões de fibras. Dentre as malvadezas que esses “stickies” podem causar estão as seguintes:

- ☹ Corrosão das linhas onde circula a massa papeleira nos equipamentos da fábrica de papel;
- ☹ Liberação de mau odor pela decomposição anaeróbica desses materiais orgânicos;

☞ Inativação de diversos materiais utilizados como matérias-primas na fabricação do papel, tais como: cargas minerais, colas, adesivos, etc.;

☞ Geração de gases voláteis tóxicos (ácidos orgânicos, metano, gás sulfídrico, etc.);

☞ Perda de produtividade da máquina de papel, afetando seu desempenho técnico, ambiental e econômico;

☞ Perda de qualidade do papel (defeitos, resistência, rugosidade, etc.);

☞ Reclamações dos usuários do papel.

Quanto maior for o fechamento de circuitos e maior a utilização de fibras recicladas, maiores serão as chances de se acumularem contaminantes e se formarem depósitos.

Frente aos problemas que os “stickies” causam, o papeleiro precisa estar atento e monitorar criteriosamente o seu sistema para evitar as ações problemáticas causadas por esses indesejáveis visitantes. Interessa sempre ao técnico papeleiro conhecer:

- Quantidade de “stickies” medidas de diversas formas, inclusive por contagem coloidal;
- Tipos e constituição dos materiais pegajosos;
- Estabilidade dos depósitos;
- Grau de adesão e de pegajosidade;
- Composição química e biológica dos depósitos;
- Forma dos depósitos (filmes, pintas, manchas, aglomerações, etc.).
- Dimensões dos depósitos;
- Problemas associados aos depósitos;

- Afinidade dos depósitos por superfícies metálicas;
- Afinidade dos depósitos pelas fibras;
- Nível de sujeira causado por “stickies” na folha de papel;
- Custos de prevenção e de tratamentos curativos;
- Perdas econômicas globais causadas pelos “stickies”.

Em geral, os técnicos acompanham a evolução dos coloides que terminam por formar aglomerados ou filmes de “stickies”. Dentre as medições feitas, destacam-se as de:

- ◆ Demanda iônica;
- ◆ Condutividade e pH;
- ◆ Potencial zeta;
- ◆ Instabilidade e contagem de micelas coloidais;
- ◆ DBO e DQO dos filtrados do sistema.

Os problemas de “stickies” podem ser minimizados se ações de “housekeeping” e de boas práticas operacionais forem seguidas nas fábricas de papel. Destacam-se as seguintes:

- φ Controle rigoroso do material fibroso comprado de terceiros (aparas, polpas, fibras secundárias destintadas, etc.);
- φ Controle rigoroso nos produtos preparados na “cozinha” da máquina de papel;
- φ Limpeza permanente do sistema, dos prédios, das instalações e dos estoques das matérias-primas a usar;

- φ Prevenção contra fatores que predisõem a formação de depósitos (choques de pH, choques de temperatura, espumas superficiais em tanques e caixas, etc.);
- φ Monitoramento frequente e permanente.

Dentre os processos de tratamento que previnem a formação de depósitos estão os seguintes:

- ♣ Dispersão com solventes, dispersantes, surfactantes;
- ♣ Fixação dos coloides em cargas minerais finamente divididas como talco, bentonita, pirofilita, caulim, carbonato de cálcio, etc.;
- ♣ Passivação com a utilização de modificadores de coloides, como polímeros catiônicos, sulfato de alumínio, etc.

Como a densidade dos "stickies" é muito próxima à da água, é muito difícil a remoção dos mesmos com o uso de hidrociclones. Como eles se aderem em telas, é também quase impossível se separar os mesmos com o uso de peneiras. Enfim, não é nada fácil se conviver com esses materiais pegajosos, deformáveis e que estão sempre a causar surpresas desagradáveis.

De tempos em tempos, o nível de sujeira nos sistemas e nos papéis tende a subir e pode atingir limites insuportáveis. Nesses momentos, os técnicos sempre acabam por optar por uma parada de produção para a realização de uma limpeza química nos circuitos das máquinas. Até recentemente, essas limpezas conhecidas como "boiling outs", eram realizadas pelas aplicações de soluções altamente cáusticas ou ácidas. Os líquidos resultantes dessas limpezas químicas eram muito sujos e possuíam pH's extremos. Eles demandavam tratamentos prévios de neutralização antes de serem encaminhados para as estações de tratamento de efluentes.

Em anos recentes, o uso do chamado "boiling out enzimático" passou a ser de muito interesse para o setor de fabricação de papel.

Essa atenção para as enzimas se deve em grande parte a:

- ♣ Razões ambientais (menores impactos na geração de efluentes perigosos e carregados);
- ♣ Razões de segurança ocupacional (muito menos perigosos aos operadores);
- ♣ Economicidade da sua realização (pode-se realizar essa operação de limpeza concomitantemente a ações de manutenção na máquina de papel, reduzindo em muito o tempo de parada).

Com isso, aumenta-se a eficiência operacional, se ganha em produtividade e em margens brutas de contribuição, melhora-se a qualidade do papel e aumenta a ecoeficiência das operações fabris.

Em processos de fabricação de papel em meio neutro ou ligeiramente alcalino, as vantagens das enzimas são ainda maiores. Isso porque não ocorrerá choque algum de pH, já que as enzimas costumam atuar em valores de pH próximos à neutralidade.

As enzimas costumam ser utilizadas atuando também como biodispersantes e biodetergentes. Esses produtos enzimáticos para limpeza já são produzidos há mais de 50 anos e são muito populares em limpezas de lares e de hospitais. Eles podem conter diversos tipos de preparados enzimáticos, conforme o tipo de sujeira que se queira limpar.

Dentre as enzimas de limpeza destacam-se as seguintes:

- ψ Enzimas proteolíticas ou proteases: degradam proteínas e têm ampla faixa de atuação, especialmente importantes para degradação de paredes celulares de microrganismos e biofilmes;
- ψ Lipases: degradam ácidos graxos, gorduras, óleos, ceras e "pitch";
- ψ Amilases: degradam amido;
- ψ Celulases: degradam carboidratos celulósicos e fragmentos da molécula de celulose, tais como a celobiose;

- ψ Esterases: degradam compostos pegajosos e os convertem em álcoois ou ácidos carboxílicos;
- ψ Pectinases: degradam biofilmes, pectinas e outras substâncias pécticas que colaboram para a demanda iônica nas águas circulantes das fábricas;
- ψ Catalases ou peroxidases: oxidam compostos orgânicos fenólicos firmemente aderidos na parede celular (como a lignina nas polpas não branqueadas). Também oxidam compostos fenólicos aderidos nas superfícies de equipamentos metálicos.
- ψ Lacases mediadas: oxidam compostos orgânicos fenólicos, mas necessitam da presença adicional de mediadores.

As enzimas devem ser aplicadas em função da avaliação prévia de quais materiais estão presentes no meio que elas devem limpar. Não se deve sair aplicando formulações padrões de enzimas, só pelo fato de se querer ser moderno ou ambientalmente correto. É fundamental que se avalie quais enzimas se devem usar na limpeza enzimática, como também quanto e onde aplicar as mesmas.

As enzimas atuam como agentes causadores de erosão e desprendimento de depósitos e depois como biodetergentes, colocando esses fragmentos em formas mais dispersas no meio aquoso. Muitas vezes, os depósitos são recalcitrantes e não costumam ser atacados por algumas enzimas. Entretanto, esses depósitos acabam se soltando conforme o biofilme onde eles estão agarrados vai sendo erodido. O biofilme é rico em substâncias proteicas, polissacarídicas e pécticas que juntas causam a adesão do filme às superfícies dos equipamentos. Quando o depósito se solta, ele fica mais susceptível ao ataque de outras enzimas e acaba sendo fragmentado e se dispersa na suspensão aquosa.

As enzimas também podem ser usadas na limpeza e condicionamento de vestimentas das máquinas de papel, em especial de feltros. Nesses casos, os tratamentos podem ser feitos de forma preventiva com o uso continuado de biodetergentes enzimáticos para condicionamento das fibras e tecidos dos feltros. O simples fato de que essa limpeza se faça em condições neutras ou ligeiramente

alcalinas (e não mais em condições de extrema alcalinidade ou acidez) já tem enorme vantagem para se prolongar a vida útil dos mesmos.

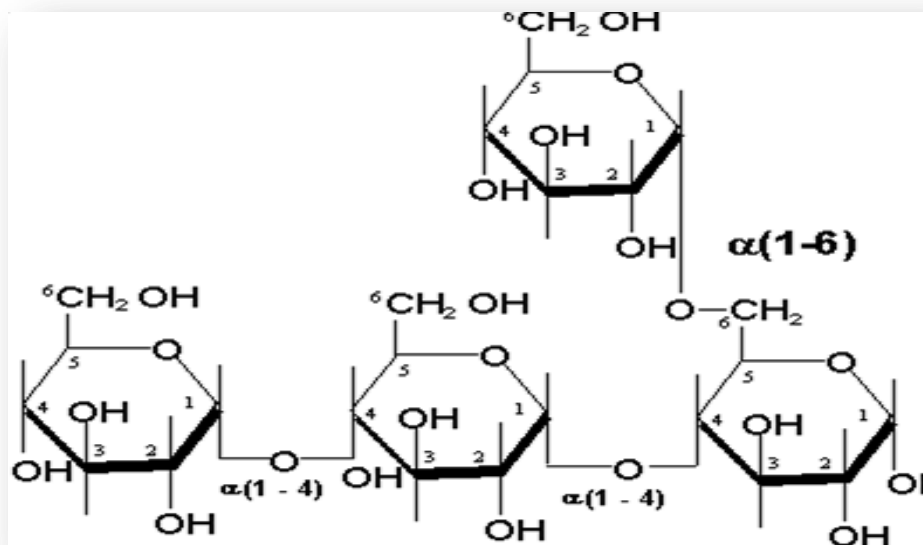


Há quem extrapole o papel das enzimas sugerindo que elas podem proporcionar um tratamento contínuo da água circulante dos sistemas papeleiros. Suas ações poderiam ser mantidas de forma continuada degradando proteínas, ácidos graxos, óleos, extrativos de "pitch", etc. Na verdade, trata-se sempre de buscar um balanceamento adequado entre custos e eficiências. Tratamentos preventivos são definitivamente interessantes, mas eles precisam estar fundamentados em ciência, boas ferramentas tecnológicas e viabilidades ambiental, social e econômica. Exatamente como pedem aqueles que pregam as bases da sustentabilidade para melhorar ainda mais o setor de celulose e papel.

Em muitas situações práticas, o tratamento enzimático ainda se mostra como uma alternativa cara que desestimula muitos papeleiros até mesmo para testar sua efetividade. Mas as coisas podem melhorar, conforme se ampliem os mercados, se reduzam os custos unitários de fabricação das enzimas e as vantagens das mesmas possam agregar melhores resultados globais e não apenas pontuais aos processos operacionais na fabricação dos papéis.



## CONVERSÃO DO AMIDO NA FABRICAÇÃO DO PAPEL



Amido - Amilose {ligações  $\alpha(1-4)$ } e amilopectina {ligações  $\alpha(1-6)$ }

O amido para uso papeleiro, seja para a colagem superficial ou para aditivo interno de massa, precisa ser preparado ou convertido para adquirir as propriedades adequadas pra utilização bem sucedida. O amido natural, conforme é extraído do milho, mandioca, batata ou de outros vegetais, conduz a soluções de viscosidades muito elevadas quando cozido. Há necessidade de se fragmentar as moléculas de amido em moléculas de menores graus de polimerização e com uniformidade nos mesmos. Isso para que a solução pronta de amido cozido tenha uniformidade em viscosidade e propriedades de aplicação.

A  $\alpha$ -amilase é uma enzima que pode ser usada com sucesso e garantia de qualidade para conversão do amido natural em amido papeleiro. Alguns fornecedores de amido já fazem essa pré-conversão em suas fábricas. Outros, ainda vendem o amido natural, sendo que a conversão pode ser feita a critério do papeleiro em sua própria cozinha de preparação de reagentes químicos.

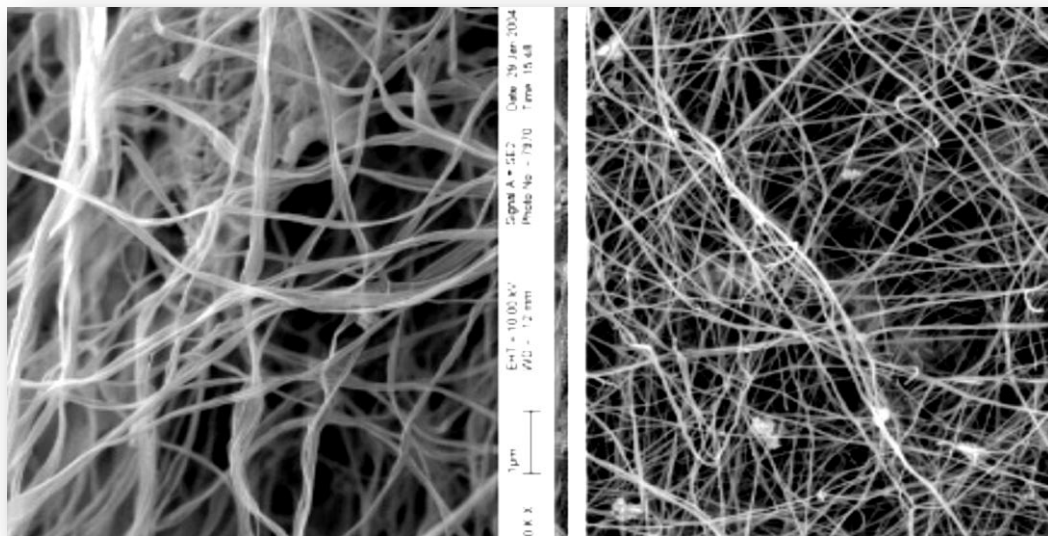
Com o uso da  $\alpha$ -amilase, o amido pode ser convertido depois em uma sopa de viscosidade adequada para ser aplicada de forma uniforme e segura. Os ajustes são fáceis de serem feitos. Por essa

razão, o técnico papeleiro tem o costume de fazer ele mesmo a preparação do amido para ter a viscosidade de acordo com seu gosto e para ser usado no exato momento na aplicação que ele próprio deseja fazer.



## PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL POR MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS

### MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA OU PAPEL MICROBIOLÓGICO



Celulose bacteriana  
Fonte: Czaja e colaboradores (2006)

As bactérias da espécie *Acetobacter xylinum* (sinonímia *Glucanacetobacter xylinum*) foram descritas por A.J. Brown em 1886, formando uma manta de fibras celulósicas na superfície do caldo da fermentação do vinagre. A partir dessa menção científica, mais de um século se passou até que essa simples constatação de Brown pudesse ser convertida em uma mágica biotecnologia de excepcionais virtudes

médicas e farmacêuticas. Há muitas expectativas para que as folhas de papel microbiano possam crescer ainda mais em utilizações e em escalas produtivas. Isso porque essas membranas simples de fios celulósicos são produzidas de forma rápida e barata pelas bactérias que trabalham ao custo único e exclusivo de alimentos e de condições ambientais adequadas. Como alimentos, elas podem usar resíduos de outros processos industriais (por exemplo, indústria alimentícia) ou da agricultura (restos de culturas ou de frutas em decomposição).

A celulose microbiana ("microbial cellulose") consiste em uma folha ou membrana celulósica de origem microbiana, bastante porosa e biodegradável, que tem sido largamente utilizada na medicina como biocurativo ou como produto substituto para a pele humana ou animal, por um tempo determinado (até que se forme uma nova derme ou epiderme por processos naturais de regeneração). Com isso, essa membrana artificial consegue acelerar o processo de cicatrização de lesões graves causadas na pele por queimaduras, ulcerações, radiações, machucaduras, etc.



Curativo de membrana de celulose bacteriana  
Fonte: Veloderm – Cristália (2013)

As principais vantagens desse biocurativo, pele artificial ou bioesparadrapo são as seguintes:

- ↗ Facilidade de aplicação;
- ↗ Adaptação imediata ao leito da lesão;

- ↻ Aceleração do processo de cicatrização;
- ↻ Visualização do curso do processo de cicatrização por ser uma membrana translúcida;
- ↻ Isenção de reações adversas como alergias, irritações, coceiras, etc.;
- ↻ Proteção segura da lesão;
- ↻ Formação de uma barreira ao ataque de outros microrganismos que podem infeccionar a ferida;
- ↻ Ausência de dor e oferta de conforto do usuário;
- ↻ Facilidade de remoção para troca de curativo sem causar dor ao paciente;
- ↻ Facilidade de drenagem de secreções;
- ↻ Afinidade com as secreções dos organismos vivos;
- ↻ Manutenção de umidade entre a lesão e a membrana;
- ↻ Facilidade de trocas gasosas;
- ↻ Capacidade de reter e de trocar líquidos;
- ↻ Facilidade de passagem de medicamentos aplicados diretamente sobre a membrana;
- ↻ Biomaterial com excelente nível de biodegradabilidade;
- ↻ Biocompatibilidade;
- ↻ Ausência de rejeição;
- ↻ Textura firme e espessura delgada;
- ↻ Flexibilidade no estado úmido;

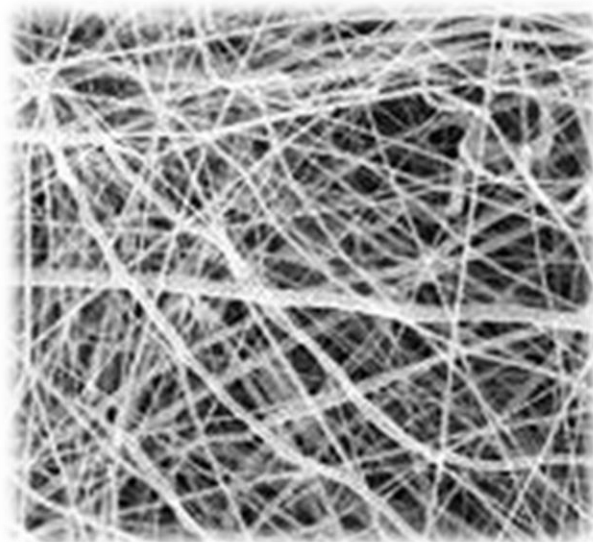
- ↗ Higroscopicidade;
- ↗ Translucidez;
- ↗ Alta elasticidade, estabilidade, resistência mecânica e conformabilidade;
- ↗ Porosidade controlada durante o processo de fabricação (0,5 a 3 mm);
- ↗ Produzidas em diferentes texturas, porosidades e tamanhos;
- ↗ Ausência de toxicidade;
- ↗ Estéril, principalmente em função de sua composição isenta de nutrientes (100% de celulose de origem bacteriana);
- ↗ Baixo custo.

Conforme a necessidade médica pode-se conduzir o processo biotecnológico de produção dessa membrana de forma a se obter:

- φ Fitas mais largas ou mais compridas;
- φ Porosidades variáveis;
- φ Rigidez, elasticidade e flexibilidade variáveis;
- φ Translucidez maior ou menor.

Essas diferenças se conseguem por:

- ↗ Utilização de linhagens distintas de *Acetobacter*;
- ↗ Melhoramento genético e transgenia;
- ↗ Condições oferecidas no meio de cultura.



Folha de celulose bacteriana

É importante se conhecer que a folha de celulose bacteriana formada pelo *Acetobacter* constitui-se em uma nanoestrutura de uma a poucas camadas de fibras e que possui excepcionais resistências mecânicas e propriedades físicas únicas. Não se trata de uma folha de papel convencional com fibras orientadas, mas sim de uma formação de fibras dispostas ao acaso pelo trabalho ímpar de uma bactéria que polimeriza unidades de anidro-glucose em cadeias de  $\beta$  (1-4) glucanas, ou seja, de celulose. As bactérias excretam uma substância extracelular que acaba se convertendo em fitas de celulose que lembram fibras vegetais. Essas fitas se arranjam aleatoriamente formando um tecido, uma membrana ou uma folha, conforme a percepção do usuário.

As propriedades físicas e mecânicas dessas fibras não são iguais às das fibras dos vegetais superiores (coníferas e folhosas). As fibrilas de celulose bacteriana não são densamente empacotadas como nas células das árvores. Elas são frouxas e mantêm um espaço interfibrilar que pode reter grandes quantidades de água ou de líquidos humanos (secreções). São relativamente delgadas e possuem excelente conformabilidade e flexibilidade. As pontes de hidrogênio entre fibrilas mantêm o arranjo e a estabilidade da estrutura do tecido como um todo.

Tanto panos de algodão como de fibras de celulose regenerada (viscose, acetato de celulose) têm sido utilizadas na medicina. Posteriormente, esponjas ou mantas finas de celulose natural

passaram a ser utilizadas em leitos de lesões para estimular a granulação dos tecidos na região da ferida. Sempre se conseguiram excelentes resultados para cicatrização de feridas com o uso de celulose. Isso pelas propriedades dos tecidos de celulose, que costumam ser biocompatíveis, estáveis, porosos, flexíveis e higroscópicos.

Em tempos recentes, o uso de tecidos de fibras bacterianas formados como uma fina lâmina de textura e porosidade excepcionais passou a ter grande sucesso na medicina curativa. Entretanto, existem outros usos para a celulose bacteriana, além dos usos na medicina. Entre esses outros usos e aplicações potenciais destacam-se:

- Sobremesas dietéticas;
- Diafragmas acústicos de alto-falantes e fones de ouvido;
- Papel eletrônico;
- Tratamento intensivo do câncer através de técnicas de fototerapia diária, valendo-se do papel bacteriano para fixar o aparelho irradiador de luz para combater o câncer; etc.

Existem muitas expectativas para novos usos e novos mercados, mas tudo depende de se aumentar a escala de produção das membranas de celulose bacteriana. Há esperanças de que a engenharia genética e a transgenia possam oferecer novas linhagens de bactérias capazes de produzir maiores quantidades de fibras e que essas possam ter maior pureza e resistências.

A celulose bacteriana também tem sido bastante estudada no Brasil e diversos grupos de pesquisas tecnológicas a desenvolveram e obtiveram reconhecimentos, inclusive internacionais, por suas conquistas biotecnológicas com essa membrana. Algumas patentes foram inclusive registradas e conquistadas por grupos de pesquisadores brasileiros. Diversas das publicações dos mesmos constituem-se hoje em fundamentos teóricos vitais para os estudos de celulose bacteriana.

Na UFPR – Universidade Federal do Paraná, o pesquisador Dr. Luiz Fernando Xavier Farah ([http://veja.abril.com.br/030399/p\\_075.html](http://veja.abril.com.br/030399/p_075.html)) patenteou uma membrana que denominou de Biofill que teve inúmeros reconhecimentos e interesses internacionais.

Por outro lado, em pesquisas realizadas na UFPB – Universidade Federal da Paraíba, o pesquisador Dr. Lauro Xavier Filho ([http://www.achix.com.br/noticia\\_impresao.kmf?cod=12217295&pdf=1](http://www.achix.com.br/noticia_impresao.kmf?cod=12217295&pdf=1)) patenteou a membrana Veloderme, cujo sucesso também tem sido relatado nos textos de medicina e de estudos de inovações tecnológicas no Brasil. O produto Veloderme tem sido apresentado como contendo principalmente fibras de hemiceluloses (96,2%), porém tenho dúvidas se essa afirmação é correta, ou se os autores queriam se referir a moléculas de celulose. Os microrganismos que foram utilizados para produção da Veloderme foram relatados como sendo *Saccharomyces cerevisiae*; *Saccharomyces pombe*; *Acetobacter xylinum* e *Zoogleia*.

Também a equipe do Instituto de Química da UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – *Campus* de Araraquara - coordenada pelos professores Younés Messaddeq e Sidney José Lima Ribeiro, também relatam experiências bem sucedidas (algumas em parceria com as empresas Fibrocel e Trigger) para produção de membranas celulósicas de *Acetobacter xylinum* para outras finalidades e não apenas medicinais.

Esses estudos no Brasil se somam a estudos realizados em inúmeros países do globo, mostrando que essa produção de membrana celulósica vem sendo estudada com determinação por inúmeros grupos de pesquisadores acadêmicos e tecnológicos – isso por serem vislumbradas excepcionais oportunidades de crescimento para aplicações comerciais. Por isso mesmo, é importante se conhecer o mecanismo de formação dessas fibras de celulose bacteriana, que se originam através de um processo bastante distinto em relação ao que forma as fibras de celulose nas árvores.

Nas paredes das células das árvores, a celulose se encontra misturada a uma matriz lignocelulósica contendo celulose, hemiceluloses e lignina. Nas células das árvores, o teor de celulose raramente ultrapassa 55%. Já o polímero celulósico formado pelo *Acetobacter xylinum* (ou *Glucanacetobacter*) e também por alguns

outros poucos microrganismos (*Sarcina* e *Agrobacterium*) pode ser de altíssima pureza em celulose (praticamente 100% base peso seco).

*Acetobacter xylinum* é uma bactéria aeróbica grã negativa. As nanofibrilas de celulose que produzem são de comprimentos manométricos, enquanto as microfibrilas de celulose de árvores são micrométricas. As ligações entre as moléculas de celulose são também diferentes entre esses dois tipos de celuloses.

Os polímeros de anidro glucose com ligações  $\beta$  (1-4) no caso da celulose bacteriana se unem uns aos outros por pontes de hidrogênio muito fortes, formando as nanofibrilas. Essas nanofibrilas são isentas de outros tipos de compostos – são de pura celulose.

Existem dois tipos de celuloses produzidas por essas bactérias, o que confere a cada uma delas propriedades distintas, em especial quanto à cristalinidade.

Celulose tipo I: as nanofibrilas se orientam em disposições de alto nível de paralelismo, mostrando-se, com isso, bastante cristalinas.

Celulose tipo II: as nanofibrilas não mantêm um paralelismo perfeito, mostrando-se com características mais amorfas.

As moléculas e as fibrilas de celulose bacteriana são fortemente unidas por pontes de hidrogênio, o que as torna insolúveis em água e em solventes orgânicos, apesar de serem hidrofílicas e altamente molháveis.

A maior parte da celulose bacteriana formada pelo *Acetobacter xylinum* é do tipo I, por isso a celulose bacteriana tem um índice de cristalinidade entre 70 a 74%. Por essas características, as fibras de celulose bacteriana são elásticas, duráveis, resistentes à tração e ao rasgo e possuem elevada capacidade de absorção e retenção de água.

O processo natural de formação da membrana é intrigante e muito curioso. A colônia fabrica essa manta bacteriana com a finalidade de que ela flutue e mantenha a colônia próxima à atmosfera. Com isso, as bactérias, que são aeróbicas, podem obter com maior facilidade o oxigênio necessário ao seu metabolismo. A

manta também protege as bactérias contra a radiação UV e retém umidade vital para os processos metabólicos.

*Acetobacter xylinum* é considerado na atualidade um microrganismo modelo para estudos de biossíntese da molécula de celulose e de sua agregação em fibrilas. Para essa síntese, as bactérias se valem da glucose que encontram em frutos em decomposição ou em outras fontes alimentícias. Próximo à sua parede celular, a bactéria vai tecendo passo-a-passo a molécula de celulose, unindo os monômeros de anidro glucose. Conforme ela vai tecendo essa fieira, ela exsuda o fio para fora do citoplasma, jogando-o para o ambiente externo. É uma espécie de criação como se fosse um tricô natural, que vai sendo feito ponto-a-ponto pela bactéria.

A produção industrial depende do meio de cultura que precisa ser rico em glucose e em outros nutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, micronutrientes). A glucose pode ser obtida por tratamento enzimático de carboidratos de restos de culturas agrícolas ou de resíduos industriais. Os resíduos industriais mais comumente utilizados são obtidos na indústria de alimentos, como: borra de café, farelo de soja, farelo de milho, farelo de algodão, etc. A xilose não é um substituto para a glucose – já que a bactéria sabiamente não se aproveita das xilanas para fabricar moléculas de celulose. Ela conhece química e sabe que açúcares simples de 5 carbonos não são alicerces para fabricar celulose, que é derivada de açúcares simples de 6 carbonos.

O meio de cultivo pode ser de dois tipos:

- ψ Cultivos agitados em grandes biorreatores aerados;
- ψ Cultivos estáticos em meios planos.

A produção pode variar entre 0,5 a 15 gramas de celulose bacteriana por litro de meio de cultivo, sendo que essas quantidades são produzidas em tempos que variam de 40 a 100 horas.

Dessa forma, um biorreator de 500 m<sup>3</sup> trabalhando 50 horas por carga e produzindo 5 gramas de celulose bacteriana por litro de meio teria uma produtividade anual de 440 toneladas de celulose

bacteriana. Nada mal em termos de produtividade. Os principais problemas que impedem o crescimento desse produto são as dificuldades em se criar escalas de produção e em realmente se conseguirem produtividades rotineiras de 5 ou mais gramas de celulose bacteriana por litro de meio de cultura do biorreator. Além disso, a necessidade de novos mercados é vital para poder acompanhar as maiores escalas de produção.

Com o incremento das biorrefinarias e das rotas bioquímicas pelo setor de base florestal, é possível que o setor de celulose e papel passe a utilizar seus resíduos orgânicos para produção de outros produtos, dentre os quais a celulose bacteriana poderia ser uma das alternativas. E por que não?

Acredito que as folhas de celulose bacteriana virão mais a complementar do que para competir com as atuais folhas de papel. Porém, no caso de produção de celulose solúvel para uso químico, quando o interesse é pureza em moléculas de celulose, a celulose bacteriana poderia até mesmo buscar oportunidades ímpares de mercados que já estão implantados no mundo. Fica, porém, a dúvida – será que as escalas de produção poderão crescer a esses níveis? Será que existirão novos e atrativos mercados de grandes tonelagens para essa celulose de extrema pureza?

As produtividades atuais parecem pequenas, mas tudo depende de como nos colocarmos para encarar esse fenômeno! Lembrem aquele exemplo de um reator hipotético de 500 m<sup>3</sup> produzindo 440 toneladas de celulose seca ao ano. Com uma fábrica modelo que possa crescer adicionando reatores parecidos, com 1000 reatores ela seria capaz de produzir 440.000 toneladas de celulose base seca por ano. Como esses biorreatores não são de todo inusitados e difíceis de serem construídos, até que não é algo tão descabido se imaginar que essas produções poderão ganhar escalas e mercados.

Não se trata apenas de uma questão de tempo! Mas sim, de muita inovação e criatividade também.



## CONSIDERAÇÕES FINAIS



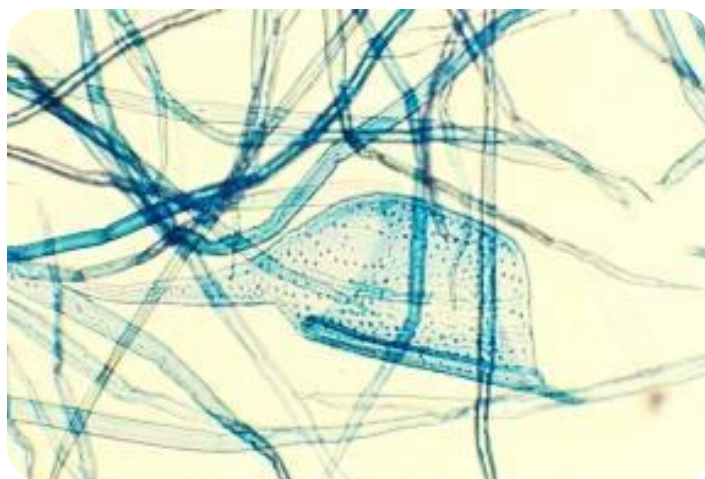
Para mim, foi um privilégio ter podido escrever esse capítulo do **Eucalyptus Online Book**. Ele foi construído com finalidades didáticas para descortinar alguns processos biotecnológicos de forma a contribuir para que a competitividade da indústria de fabricação de papel de eucalipto possa ser ainda maior e o sucesso desse setor mais duradouro.

Também tem o objetivo de criar uma fonte de informações públicas e aberta, para que qualquer cidadão possa entender melhor os conceitos básicos e fundamentais sobre biotecnologias aplicadas ao segmento de fabricação de papel no Brasil. Procurei integrar conceitos científicos, tecnológicos e de gestão por ecoeficiência. É um condensado autêntico e único de tudo que classifiquei de importante sobre as biotecnologias aplicadas ao setor de produção de papel. Algumas dessas tecnologias ainda estão em estágio evolutivo, enquanto outras já estão relativamente consagradas e utilizadas por muitos papeleiros. Enfim, as coisas começam a acontecer, algumas mais rapidamente, outras até mesmo sucumbirão – como tudo que costuma acontecer na Natureza.

Espero que o que escrevi possa lhes ser de utilidade, estimados amigos leitores. Aguardem os próximos capítulos dessa série, que tratarão de biotecnologias de caráter ambiental e aplicadas ao setor de celulose e papel. Espero que se entusiasmem com o que virá na forma de conhecimentos disponibilizados a todas as partes interessadas pelo setor de celulose e papel no nosso País. Essa é definitivamente a minha missão – oferecer conhecimentos a todos os interessados em ampliá-los. Fico muito feliz em cumprir esse papel para vocês – espero sinceramente que isso tudo lhe esteja sendo de muita utilidade.



## **REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA**



A literatura sobre processos biotecnológicos industriais aplicados à produção de papel de eucalipto é altamente relevante, apesar de que muitos desses processos ainda se encontram em utilização tímida pelo setor. É absolutamente fantástica a possibilidade de se aprender sobre esse tema a partir de pesquisas bem conduzidas disponibilizadas na web na forma de publicações como teses, livros, patentes e revistas especializadas. Em

praticamente todos os países que possuem universidades e setor industrial de celulose e papel bem estabelecidos, seus técnicos e cientistas buscam aplicações práticas para microrganismos e enzimas, seja na modificação de fibras, nas lavagens e limpezas enzimáticas, refinação da massa, reciclagem do papel e produção de celulose bacteriana. Além disso, veremos em capítulos seguintes que as aplicações ambientais e florestais descortinam horizontes muito mais amplos para a biotecnologia no setor de base florestal.

Procuramos selecionar um conjunto de mais de uma centena de referências de websites e textos técnicos e científicos que possibilitassem aos leitores uma navegação interessante e atrativa na busca de conhecimentos práticos e aplicados sobre essa temática. Para muitos deles, recebemos a usual colaboração de nossa parceira ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, que nos disponibilizou valiosos artigos e palestras de seu acervo técnico para que fossem tornados de acesso público para esse capítulo. Um sincero agradecimento por essa cooperação impar, generosa e comprometida com a difusão de conhecimentos para a sociedade.

Evidentemente, poder-se-ia oferecer uma seleção muito mais ampla, frente à diversidade de temas e autores que estão disponibilizados na literatura global, em especial na web. Porém, nosso objetivo foi limitar a literatura a alguns textos mais referenciais para cada seção desse capítulo. Caso os leitores tenham necessidades adicionais, podem perfeitamente obter complementações através da utilização de ferramentas de busca na web.

Espero sinceramente que essa seleção de textos e websites referenciados possa lhes ser útil:

**CIB – Conselho de Informações sobre Biotecnologia.** Acesso em 17.11.2013:  
<http://cib.org.br/>

**CTNBio – Comissão Técnica Nacional de Biossegurança.** Acesso em 17.11.2013:  
<http://www.ctnbio.gov.br/>

**Laccases for pulp & paper.** Metgen Biocatalysis. Acesso em 17.11.2013:

[http://www.metgen.com/laccases\\_pulp.php](http://www.metgen.com/laccases_pulp.php) (em Inglês)

**Pulp & Paper – Nurturing a greener industry.** Novozymes. Acesso em 17.11.2013:

<http://www.novozymes.com/en/solutions/pulp-and-paper/Pages/default.aspx> (em Inglês)

**Membrana regeneradora porosa.** Enciclopédia Wikipédia. Acesso em 17.11.2013:

[http://pt.wikipedia.org/wiki/Membrana\\_regeneradora\\_porosa](http://pt.wikipedia.org/wiki/Membrana_regeneradora_porosa)

**Bacterial cellulose.** Enciclopédia Wikipédia. Acesso em 17.11.2013:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Bacterial\\_cellulose](http://en.wikipedia.org/wiki/Bacterial_cellulose) (em Inglês)

**Pele artificial.** Inventa Brasil. Acesso em 17.11.2013:

<http://www.redetec.org.br/inventabrasil/pele.htm>

**Celulose bacteriana.** Bionext. Acesso em 17.11.2013:

<http://bionext.com.br/tecnologia/celuloseBacteriana.php>

**Membracel – Uma evolução em cicatrização.** Membracel Produtos Biotecnológicos. Acesso em 17.11.2013:

<http://www.membracel.com.br/>

<http://www.membracel.com.br/produto/como-funciona> (Funcionamento da membrana regeneradora)

<http://www.membracel.com.br/quem-somos/publicacoes> (Publicações da Membracel sobre a membrana regeneradora)

**Veloderm - Película biológica natural para cicatrização de feridas.** Cristália Produtos Químicos e Farmacêuticos. Apresentação em PowerPoint: 50 slides. Acesso em 17.11.2013:

[http://www.emv.fmb.unesp.br/treinamento/educacao\\_permanente\\_enf/ApresTecnica.pdf](http://www.emv.fmb.unesp.br/treinamento/educacao_permanente_enf/ApresTecnica.pdf)

**Dermafill – Microbial cellulose.** Dermafill. Acesso em 17.11.2013:

[http://www.dermafill.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=13&Itemid=17](http://www.dermafill.com/index.php?option=com_content&view=article&id=13&Itemid=17) (O que é a celulose microbiana – Em Inglês)

[http://www.dermafill.com/images/stories/pdfs/a\\_new\\_temporary\\_skin\\_substitute.pdf](http://www.dermafill.com/images/stories/pdfs/a_new_temporary_skin_substitute.pdf) (Um substituto temporário de pele – Em Inglês)

**Microbial cellulose: A new resource for wood, paper, textiles, food and specialty products.** R.M. Brown. University of Texas. Acesso em 17.11.2013:

<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/position1.htm> (em Inglês)

**R. Malcon Brown, Jr. – Publications on microbial cellulose.**

Acesso em 17.11.2013:

<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/papers/> (em Inglês)

**EDT – Enzymatic Deinking Technologies.** Acesso em 17.11.2013:

<http://www.edt-enzymes.com/> (em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/howenzymeswork.html> (Como as enzimas funcionam – Em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/howenzymesareproduced.html> (Como as enzimas são produzidas – Em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/enzymetechnology.html> (Tecnologias baseadas em enzimas – Em Inglês)

[http://www.edt-enzymes.com/deinking\\_stickies.html](http://www.edt-enzymes.com/deinking_stickies.html) (Controle de depósitos - Em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/deinking.html> (Destintamento enzimático - Em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/biobleaching.html> (Branqueamento enzimático - Em Inglês)

<http://www.edt-enzymes.com/otherapplications.html> (Outras aplicações enzimáticas – Em Inglês)

**Buckman Laboratories International.** Acesso em 17.11.2013:

<http://www.buckman.com/en/component/search/?searchword=enzymes&searchphrase=all&Itemid=23> (Pesquisa para “enzymes” – em Inglês)

**Enzyme applications in pulp and paper: an introduction to applications.** R. Venditti. Buckman Laboratories. Apresentação em PowerPoint: 40 slides. Acesso em 17.11.2013:

<http://www4.ncsu.edu/~richardv/documents/csirEnzymeApplicationsinPulpandPaperav.pdf> (em Inglês)

**Epygen – Pulp and Paper Enzymes.** Acesso em 17.11.2013:

[http://www.epygen.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=20&Itemid=191](http://www.epygen.com/index.php?option=com_content&view=article&id=20&Itemid=191) (em Inglês)

**Verdartis – Desenvolvimento Biotecnológico.** Acesso em 17.11.2013:

[http://www.verdartis.com.br/br\\_index.asp](http://www.verdartis.com.br/br_index.asp)

<http://www.verdartis.com.br/bioprocesso.html> (Produção de enzimas)

**10 ways biotechnology creates a more sustainable world.**

DuPont Genencor. Apresentação em PowerPoint: 12 slides. Acesso em 17.11.2013:

[http://biosciences.dupont.com/fileadmin/user\\_upload/genencor/documents/Genencor\\_10Ways\\_Biotech.pdf](http://biosciences.dupont.com/fileadmin/user_upload/genencor/documents/Genencor_10Ways_Biotech.pdf) (em Inglês)

**Enzymes at work.** Novozymes. 64 pp. Acesso em 17.11.2013:

[http://www.novozymes.com/en/about-us/brochures/documents/enzymes\\_at\\_work.pdf](http://www.novozymes.com/en/about-us/brochures/documents/enzymes_at_work.pdf) (em Inglês)

**Enzima.** Enciclopédia Livre Wikipédia. Acesso em 17.11.2013:

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Enzima> (em Português)

<http://es.wikipedia.org/wiki/Enzima> (em Espanhol)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme> (em Inglês)

**Chapter 11 - Biotechnology in the forest industry.** G. Henriksson; T. Teeri. KTH - Department of Biotechnology. 28 pp. Acesso em 17.11.2013:

[http://www.kth.se/polopoly\\_fs/1.142750!/Menu/general/column-content/attachment/9A%20Chapter%2011.pdf](http://www.kth.se/polopoly_fs/1.142750!/Menu/general/column-content/attachment/9A%20Chapter%2011.pdf) (em Inglês)

**Environmental assessment of enzyme use in industrial production - a literature review.** K.R. Jegannathan; P.H. Nielsen. Journal of Cleaner Production 42: 228 – 240. (2013)

<http://www.novozymes.com/en/sustainability/Published-LCA-studies/Documents/Environmental%20assessment%20of%20enzyme%20use%20in%20industrial%20production%20-%20a%20literature%20review.pdf> (em Inglês)

**Study of the enzymatic/neutral deinking process of waste photocopy paper.** H.H.A. Gil; A.M. Dovale S.; V.H. Chalá L.; O.A. Muñoz B.; A.E. Casas B.; G.C. Quintana M.; J.A. Velásquez J. O Papel 74(8): 61 – 65. (2013)

[http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1376678812\\_d43ab0a484e80c8b83b4b9d28d19ae44\\_2096771679.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1376678812_d43ab0a484e80c8b83b4b9d28d19ae44_2096771679.pdf) (em Inglês)

**A influência da homogeneidade das aparas na reciclagem do papel.** M.B. Cardoso; P.K. Iasumura; K.B.M.G. Porto; C.H. Costa; D.C. Ferreira; R.R. Fioritti; M.L.O. D' Almeida. 46º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 07 pp. (2013)

[http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/02\\_2013\\_ABTCP\\_HOMOGENEIDADE\\_APARAS.pdf](http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/02_2013_ABTCP_HOMOGENEIDADE_APARAS.pdf)

**Capítulo VI: Biotecnologia en el reciclado de papel.** A.M. Dovale Santamaria; H.H. Alzate Gil; G.C. Quintana Marin; J.A. Velasquez Jimenez. In: "Reciclado Celulósico 2012". M. Zanuttini. RIADICYP. 36 pp. (2012)

<http://www.riadicyp.org.ar/images/stories/Libro/Reciclado/cap6.pdf> (em Espanhol)

**Estudio del proceso de destintado enzimático/neutro de papel desperdício de fotocópia.** H.H.A. Gil; A.M. Dovale S.; V.H. Chalá L.; O.A. Muñoz B.; A.E. Casas B.; G.C. Quintana M.; J.A. Velásquez J. 45º Congresso Internacional de Celulose e Papel. ABTCP 2012 + VII CIADICYP - Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. 07 pp. (2012)

[http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=661%3Aestudio-del-proceso-de-destintado-enzimico-neutro-de-papel-desperdicio-de-fotocopia&id=36%3Apapel-paper&Itemid=100110&start=20&lang=es](http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=661%3Aestudio-del-proceso-de-destintado-enzimico-neutro-de-papel-desperdicio-de-fotocopia&id=36%3Apapel-paper&Itemid=100110&start=20&lang=es) (em Espanhol)

**Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto.** R. Publio; S.W. Park. 45º Congresso Internacional de Celulose e Papel. ABTCP 2012 + VII CIADICYP - Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. 10 pp. (2012)

[http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=667%3Aaplicao-de-celulases-no-refino-de-fibras-celulsicas-kraft-branqueadas-de-eucalipto&id=42%3Apapel-paper-poster&Itemid=100110&lang=es](http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=667%3Aaplicao-de-celulases-no-refino-de-fibras-celulsicas-kraft-branqueadas-de-eucalipto&id=42%3Apapel-paper-poster&Itemid=100110&lang=es)

**Tratamientos enzimáticos selectivos de pulpa de eucalipto kraft blanqueada reciclada en laboratorio.** M.G. Maximino; A.M. Adell; M.C. Taleb. 45º Congresso Internacional de Celulose e Papel. ABTCP 2012 + VII CIADICYP - Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. 09 pp. (2012)

[http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=593%3Atratamientos-enzimicos-selectivos-de-pulpa-de-eucalipto-kraft-blanqueada-reciclada-en-laboratorio&id=39%3Acelulose\\_pulp-poster&Itemid=100110&lang=es](http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=593%3Atratamientos-enzimicos-selectivos-de-pulpa-de-eucalipto-kraft-blanqueada-reciclada-en-laboratorio&id=39%3Acelulose_pulp-poster&Itemid=100110&lang=es) (em Espanhol)

**Modificação nas propriedades da fibra reciclada com ligninase.** J.L. Santos; E.B.N. Graminha; R.C.B. Porto. ABTCP 2012 + VII CIADICYP - Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Apresentação em PowerPoint: 15 slides. (2012)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/03\\_2012\\_ABTCP\\_FIBRA\\_LIGNINASE.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/03_2012_ABTCP_FIBRA_LIGNINASE.pdf)

**Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto.** R. Publio. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo. 105 pp. (2012)

[http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-21062013-101408/publico/Dissertacao\\_Roberto\\_Publio.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-21062013-101408/publico/Dissertacao_Roberto_Publio.pdf)

**Sticky deposits in a tissue manufacturing process.** S. Kirilova; S. Lindberg. Dissertação de Mestrado. Chalmers University of Technology. 119 pp. (2012)

<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/160833.pdf> (em Inglês)

**Enzimas de interesse industrial: produção por fungos e aplicações.** R.C. Orlandelli; V. Specian; A.C. Felber; J.A. Pamphile. SaBios – Revista Saúde e Biologia 7(3): 97 – 109. (2012)

<http://revista.grupointegrado.br/revista/index.php/sabios2/article/viewFile/1346/468>

**Biotecnologia: sonhos, ventos e realidades...** C. Foelkel. Website Grau Celsius. 03 pp. (2012)

<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/Biotecnologia%20para%20website.pdf>

**Biotecnologia 2011.** M.A. Malajovich. Edições da Biblioteca Max Feffer. Instituto de Tecnologia ORT. 320 pp. (2012)

[http://www.bteduc.bio.br/livros/BIOTECNOLOGIA\\_2012.pdf](http://www.bteduc.bio.br/livros/BIOTECNOLOGIA_2012.pdf)

**Tecnologia verde: Últimos desenvolvimentos com enzimas para a reciclagem de papel.** VH Biotechnology Inc. I Simpósio Latino-Americano de Papel para Reciclagem. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 15 slides. (2011)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/04\\_2011\\_ABTCP\\_TecnologiaVerdeEnzimas.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/04_2011_ABTCP_TecnologiaVerdeEnzimas.pdf)

**Technology prospecting on enzymes for the pulp and paper industry.** B.J. Demuner; N. Pereira Junior; A.M.S. Antunes. Journal of Technology Management & Innovation 6(3): 148 – 158. (2011)

<http://www.scielo.cl/pdf/jotmi/v6n3/art11.pdf> (em Inglês)

**Improving pulp characteristics with enzymes.** R.M. Covarrubias; P.M. Hoekstra. TAPPI PEERS. 56 pp. (2011)

<http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-PEERS-Conference/11PEERS23.aspx> (em Inglês)

**Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados.** J.C. Silva. Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 184 pp. (2011)

[http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2932/183695\\_c.pdf?sequence=2](http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2932/183695_c.pdf?sequence=2)

**Biossíntese de celulose bacteriana a partir de resíduos industriais.** F.P.A. Gomes. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 88 pp. (2011)

<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/8054/1/246712.pdf>

**Sustentabilidade em *tissue*.** A.M. Coelho. I Simpósio e Exposição Latino-Americano de *Tissue*. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 16 slides. (2010)

[http://www.celso-](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/05_2010_ABTCP_SustentabilidadeTissue.pdf)

[foelkel.com.br/artigos/outros/05\\_2010\\_ABTCP\\_SustentabilidadeTissue.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/05_2010_ABTCP_SustentabilidadeTissue.pdf)

**Biotechnology for pulp and paper processing.** P. Bajpai. Springer. 435 pp. (2011)

[http://books.google.com.br/books?id=-4WohwiEIXAC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=-4WohwiEIXAC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false) (em Inglês)

**Produção de celulose bacteriana a partir de resíduos industriais.** P.M.C. Carrera. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 72 pp. (2010)

<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/3981/1/tese%20final.pdf>

**Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana.** Í.A.N. Donini; D.T.B. Salvi; F.K. Fukumoto; W.R. Lustri; H.S. Barud; R. Marchetto; Y. Messaddeq; S.J.L. Ribeiro. *Eclética Química* 35(4): 165 – 178. (2010)

<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n4/21.pdf>

**Fungi and their enzymes for pitch control in the pulp and paper industry.** A. Gutiérrez; J.C. del Rio; A.T. Martínez. *The Mycota* Vol. X. Chapter 17 (Editor Martin Hoffrichter). Springer-Verlag. pp. 357-377. (2010)

<http://www.irnase.csic.es/users/delrio/repository/2010-Gutierrez-TheMYCOTA-X-Chapter17.pdf> (em Inglês)

**Influence of enzymes on refining of *Eucalyptus* pulps.** C. Steel; F. Wolfaardt. TAPPSA 2010. Apresentação em PowerPoint: 21 slides. (2010)

<http://www.tappsa.co.za/pps/Crystal%20Steel.pps> (em Inglês)

**Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana.** H.S. Barud. Tese de Doutorado. UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". 172 pp. (2010)

[http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/barud\\_hs\\_dr\\_araiq.pdf](http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/barud_hs_dr_araiq.pdf)

**Aplicação de enzimas combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados.** J.

C. Silva; R.C. Oliveira. XXI TECNICELPA / VI CIADICYP - Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. 08 pp. (2010)

[http://www.riadicy.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=506%3Aaplicacao-de-enzimas-combinadas-com-ondas-ultrassonicas-para-desenvolvimento-de-propriedades-de-papeis-reciclados&id=30%3Atrabajos-presentados&Itemid=100068&start=40&lang=es](http://www.riadicy.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=506%3Aaplicacao-de-enzimas-combinadas-com-ondas-ultrassonicas-para-desenvolvimento-de-propriedades-de-papeis-reciclados&id=30%3Atrabajos-presentados&Itemid=100068&start=40&lang=es)

**Efeito do refino ultrassônico enzimático sobre aparas OCC.** J.C.

Silva; R.C. Oliveira. 43º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 27 slides. (2010)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/06\\_2010\\_ABTCP\\_RefinoEnzimatico.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/06_2010_ABTCP_RefinoEnzimatico.pdf)

**Membranas condutoras iônicas de celulose bacteriana.** D.T.B.

De Salvi. Dissertação de Mestrado. UNESP – Universidade Estadual Paulista. 127 pp. (2010)

[http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/salvi\\_dtb\\_me\\_araiq.pdf](http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/salvi_dtb_me_araiq.pdf)

**Modifying the quality of fiber with enzymes.** I. Loosvelt.

PaperAge (September/October): 20 – 22. (2009)

[http://www.paperage.com/issues/sept\\_oct2009/09\\_2009refining\\_enzymes.pdf](http://www.paperage.com/issues/sept_oct2009/09_2009refining_enzymes.pdf) (em Inglês)

**Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry.** A. Gutiérrez; J.C. del Río; A.T. Martínez. Applied

Microbiology and Biotechnology 82: 1005 – 1018. (2009)

<http://digital.csic.es/bitstream/10261/72080/1/71693.pdf> (em Inglês)

**Aplicações industriais da biotecnologia enzimática.** V.N.

Monteiro; R.N. Silva. Revista Processos Industriais (Janeiro/Junho): 09 – 21. (2009)

[http://www.rpqsenai.org.br/index.php?option=com\\_k2&view=item&task=download&id=44\\_73664fb233c5741b231d1801285a8544](http://www.rpqsenai.org.br/index.php?option=com_k2&view=item&task=download&id=44_73664fb233c5741b231d1801285a8544)

**Estudio del refinado de pastas de papel utilizando métodos biotecnológicos (enzimas).** E.M. Cadena Chamorro. Tese de

Doutorado. Universidad Politécnica de Cataluña. (2009)

<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6497/TEMCC1de1.pdf?sequence=1>  
(em Espanhol)

**Microbial life and deposits in paper machine circuits.** C.K. Ökvist. Dissertação Acadêmica. University of Helsinki. 71 pp. (2008)  
<https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/38113/microbia.pdf> (em Inglês)

**Refino enzimático de fibras de una pulpa de mercado kraft blanqueada.** M.C. Taleb; A.M. Adell; J.C. Formento; M.G. Maximino. V CIADICYP. 10 pp. (2008)  
[http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=452%3Arefino-enzimatico-de-fibras-de-una-pulpa-de-mercado-kraft-blanqueada&id=29%3Atrabajos-presentados&Itemid=100036&start=20&lang=es](http://www.riadicyp.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=452%3Arefino-enzimatico-de-fibras-de-una-pulpa-de-mercado-kraft-blanqueada&id=29%3Atrabajos-presentados&Itemid=100036&start=20&lang=es)  
(em Espanhol)

**Capítulo I: Materias primas fibrosas.** G. Mogollón; J.A. Garcia Hortal; W. Leon. In: "Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008". M.C. Area. RIADICYP. 46 pp. (2008)  
[http://www.riadicyp.org.ar/images/stories/Libro/capitulo1\\_materias\\_primas.pdf](http://www.riadicyp.org.ar/images/stories/Libro/capitulo1_materias_primas.pdf)  
(em Espanhol)

**Capítulo VIII: Biotecnología aplicada a la fabricación de pulpa y papel.** J. Carlos Villar Gutierrez; J. Gonzalez Molina; J.M. Carbajo Garcia. In: "Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008". M.C. Area. RIADICYP. 48 pp. (2008)  
[http://www.riadicyp.org.ar/images/stories/Libro/capitulo\\_viii.pdf](http://www.riadicyp.org.ar/images/stories/Libro/capitulo_viii.pdf) (em Espanhol)

**Enzymes in industry.** W. Aehle. John Wiley & Sons. 516 pp. (2008)  
<http://books.google.com.br/books?id=9RGwwbLuIIQC&pg=PA224&lpg=PA224&dq=lyocell+enzymes&source=bl&ots=ID7mlQEUFH&sig=ahyB2HSAUU9RiXQQPrTbjkV1Uw&hl=pt-BR&sa=X&ei=3kOzUpanFoO3kAe01ICoAg&ved=0CGYQ6AEwCQ#v=onepage&q=lyocell%20enzymes&f=false>

**Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry.** P.B. Skals; A. Krabek; P.H. Nielsen; H. Wenzel. International Journal of LCA 13(3): 124 – 132. (2008)  
<http://www.novozymes.com/en/sustainability/Published-LCA-studies/Documents/Environmental%20assessment%20of%20enzyme%20assisted%20processes%20in%20pulp%20and%20paper%20industry.pdf> (em Inglês)

**A celulose de eucalipto: uma oportunidade brasileira.** (*Eucalyptus pulp - a Brazilian opportunity*). L.R.S. Queiroz; L.E.G. Barrichelo. AvisBrasilis Editora. 156 pp. (2008)  
<http://www.celso-fielkel.com.br/artigos/outros/A%20celulose%20de%20eucalipto.pdf>

**Enzimas.** S.I. Mussatto; M. Fernandes; A.M.F. Milagres. Ciência Hoje 242: 28 – 33. (2007)

[http://www.nucleodeaprendizagem.com.br/ch\\_enzimas.pdf](http://www.nucleodeaprendizagem.com.br/ch_enzimas.pdf)

**Boiling out enzimático - RIPASA S./A.** D.A. Costa. 40º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 30 slides. (2007)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/09\\_2007\\_ABTCP\\_BoiloutEnzimatico.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/09_2007_ABTCP_BoiloutEnzimatico.pdf)

**Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial.** E. Gomes; M.A.U. Guez; N. Martin; R. Silva. Química Nova 30(1): 136 – 145. (2007)

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n1/24.pdf>

**O eucalipto: um século no Brasil** (*The eucalypt: a century in Brazil*). L.R.S. Queiroz; L.E.G. Barrichelo. Edição Duratex S/A. 131 pp. (2007)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/O%20Eucalipto\\_Duratex.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/O%20Eucalipto_Duratex.pdf)

**Control of tacky deposits on paper machines – A review.** M.A. Hubbe; O.J. Rojas; R.A. Venditti. Nordic Pulp and Paper Research Journal 21(2): 154 - 171. (2006)

[http://repository.lib.ncsu.edu/publications/bitstream/1840.2/14/1/HubbeM\\_06\\_RV\\_Deposit\\_Control\\_PMs.p](http://repository.lib.ncsu.edu/publications/bitstream/1840.2/14/1/HubbeM_06_RV_Deposit_Control_PMs.p) (em Inglês)

**The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications.** W.K. Czaja; D.J. Young; M. Kawecki; R.M. Brown, Jr. Biomacromolecules. 12 pp. (2006)

<http://bionext.com.br/pdf/theFutureProspects.pdf> (em Inglês)

**Gerenciamento de depósitos em máquinas de papel.** L.W.B. Pace. Seminário sobre “Fabricação de Papel”. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 50 slides. (2005)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/10\\_2005\\_ABTCP\\_GerenciamentoDepositos.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/10_2005_ABTCP_GerenciamentoDepositos.pdf)

**Melhoramento das propriedades de polpa não branqueada reciclada mediante sistema lacase / mediador.** P. Mochiutti; M. Zanuttini; M.C.N. Saparrat. O Papel (Fevereiro): 54 – 57. (2005)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/11\\_2005\\_ABTCP\\_FibrasRecicladasLacase.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/11_2005_ABTCP_FibrasRecicladasLacase.pdf)

**Enzimas aplicadas a celulose e papel.** L.W.B. Pace. Seminário sobre "Fabricação de Papel". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 51 slides. (2005)  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/12\\_2005\\_ABTCP\\_EnzimasCP.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/12_2005_ABTCP_EnzimasCP.pdf)

**Controle de *stickies*.** L.W.B. Pace. Evento "Inovações Tecnológicas". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 41 slides. (2005)  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/13\\_2005\\_ABTCP\\_Biotecnologia.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/13_2005_ABTCP_Biotecnologia.pdf)

**Caracterização química de polpas kraft recicladas obtidas por tratamento com oxigênio e sistema lacase-HBT.** T.A. Silva. Dissertação de Mestrado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 83 pp. (2005)  
<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/12002/Dissertacao%20do%20Thiago%20Alessandre%20da%20Silva.pdf?sequence=1>

**Enzymes find their niche.** M. Paice; X. Zhang. Pulp and Paper Canada. (2005)  
<http://www.pulpandpapercanada.com/news/enzymes-find-their-niche/1000195594/> (em Inglês)

**Biotechnology – A sustainable alternative for chemical industry.** M. Gavrilesco; Y. Chisti. Biotechnology Advances 23: 471 – 499. (2005)  
<http://www.massey.ac.nz/~ychisti/Gavrilesc.pdf> (em Inglês)

**Celulose na pele.** D. Ereno. Pesquisa FAPESP 101: 70 – 73. (2004)  
<http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2004/07/070-073-biotecnologia.pdf>

**Película de celulose.** Portal UNESP – Universidade Estadual Paulista. (2004)  
<http://www.unesp.br/aci/jornal/192/biotecnologia.php>

**Utilização de enzimas na indústria de papel e celulose.** V. Figueira. Seminário sobre "Reciclagem do Papel". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 28 slides. (2004)  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/14\\_2004\\_ABTCP\\_UsoEnzimasPC.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/14_2004_ABTCP_UsoEnzimasPC.pdf)

**Stickies: caracterização e remoção.** P.C. Martinez. Curso Internacional de "Reciclagem do Papel". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 39 slides. (2004)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/16\\_2004\\_ABTCP\\_Stickies.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/16_2004_ABTCP_Stickies.pdf)

**Programas aplicados à reciclagem de papel: tratamento microbiológico, dispersantes, enzimas e análises de monitoramento.** L.W. Pace. Seminário sobre "Reciclagem do Papel". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 80 slides. (2004)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/17\\_2004\\_ABTCP\\_melhoriaReciclagemPapel.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/17_2004_ABTCP_melhoriaReciclagemPapel.pdf)

**Reciclagem de papéis – Uso de enzimas.** L.W.B. Pace. Seminário "Papéis Recicláveis – da Apara à Desagregação". ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 88 slides. (2003)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/18\\_2003\\_ABTCP\\_ReciclagemEnzimas.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/18_2003_ABTCP_ReciclagemEnzimas.pdf)

**Enzimas para controle de *pitch*.** L.W.B. Pace. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 53 slides. (2003)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/20\\_2003\\_ABTCP\\_EnzimasPitch.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/20_2003_ABTCP_EnzimasPitch.pdf)

**Enzimas aplicadas à celulose e papel.** L.W.B. Pace. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 59 slides. (2003)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/21\\_2003\\_ABTCP\\_EnzimasBuckman.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/21_2003_ABTCP_EnzimasBuckman.pdf)

**Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production.** R.L. Howard; E. Abotsi; E.L.J. van Rensburg; S. Howard. African Journal of Biotechnology 2(12): 602 – 619. (2003)

<http://www.ajol.info/index.php/ajb/article/download/14892/61491> (em Inglês)

**Aplicação de celulases e xilanases na reciclagem de fibras de papel.** H.M. Pala Dias de Sousa. Tese de Doutorado. Universidade do Minho. 409 pp. (2002)

[https://iconline.ipleiria.pt/bitstream/10400.8/162/1/HPala\\_Doutoramento\\_ACXRFPS.pdf](https://iconline.ipleiria.pt/bitstream/10400.8/162/1/HPala_Doutoramento_ACXRFPS.pdf)

**Biotechnology in the pulp and paper industry.** L. Viikari; R. Lantto (Editors). 8th ICBPPI Meeting. Books Google. (2002)

<http://books.google.com.br/books?id=ZIVkIMn1NPsC&printsec=frontcover&dq=Biotechnology+in+the+Pulp+and+Paper+Industry&hl=pt-BR&sa=X&ei=x4JmUpwhhvryBJmDgUA&ved=0CDoQ6AEwAA#v=onepage&q=Biotechnology%20in%20the%20Pulp%20and%20Paper%20Industry&f=false> (em Inglês)

**Biotechnological control of pitch troubles in paper pulp manufacturing.** A. Gutiérrez; J.C. del Río; M.C. Martínez; A.T. Martínez. Trends in Biotechnology 19: 340 – 348. (2001)

<http://www.irmase.csic.es/users/delrio/repository/2001-GUTIERREZ-TBTECH.pdf>  
(em Inglês)

**Enzymatic treatment of Lyocell. Clarification and depilling mechanisms.** J. Morgado; A. Cavaco-Paulo; M.A. Russelle. Textile Research Journal 70(8): 696 – 699. (2000)

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/2615/1/24.pdf> (em Inglês)

**Cellulases and related enzymes in biotechnology.** M.K. Bhat. Biotechnology Advances 18: 355–383. (2000)

[https://www.kth.se/polopoly\\_fs/1.142751!/Menu/general/column-content/attachment/9B%20Review%20-%20cellulaser%20i%20bioteknik.pdf](https://www.kth.se/polopoly_fs/1.142751!/Menu/general/column-content/attachment/9B%20Review%20-%20cellulaser%20i%20bioteknik.pdf) (em Inglês)

**Depósitos adherentes en el proceso de fabricación de papel reciclado.** M.C.M. Lara. Tese de Doutorado. Universidad Complutense de Madrid. 299 pp. (2000)

<http://biblioteca.ucm.es/tesis/19972000/X/0/X0047401.pdf> (em Espanhol)

**Microbial xylanase for paper industry.** M.C. Srinivasan; M.V. Rele. Current Science 77(1): 137 – 142. (1999)

137 – 142. (1999)

[http://www.currentscience.ac.in/Downloads/article\\_id\\_077\\_01\\_0137\\_0142\\_0.pdf](http://www.currentscience.ac.in/Downloads/article_id_077_01_0137_0142_0.pdf)  
(em Inglês)

**Microbicidas en la fabricación del papel y su impacto ecológico.** Betz Dearborn. Seminário “Alternativas para Tratamento de Efluentes Líquidos e Aéreos”. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 35 slides. (1997)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/25\\_1997\\_ABTCP\\_MicrobicidasEcotoxicidade.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/25_1997_ABTCP_MicrobicidasEcotoxicidade.pdf) (em Espanhol)

**Enzymes for pulp and paper processing.** T.W. Jeffries; Liisa Viikari. American Chemical Society. (1996)  
<http://pubs.acs.org/isbn/9780841234789> (em Inglês)

**Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber.** C. Zeyer; T.W. Joyce; J.A. Heitmann; J.W. Rucker. TAPPI Journal 77(10): 169 – 177. (1994)  
<http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Journal-Articles/TAPPI-JOURNAL/Archives/1994/October/Factors-influencing-enzyme-deinking-of-recycled-fiber-TAPPI-JOURNAL-October-1994-Vol-7710.aspx> (em Inglês)

**Nuevos alcances para el control y monitoreo del crecimiento microbiológico.** J.V. Trucco; R.J. Duffy; J. Vasquez. 27º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p.: 435 - 450. (1994)  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/28\\_1994\\_ABTCP\\_CrecimentoMicrobiologico.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/28_1994_ABTCP_CrecimentoMicrobiologico.pdf) (em Espanhol)

**Inovação e capitalismo monopolista. O caso da Biofill.** J.H. Carmo. Dissertação de Mestrado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 153 pp. (1993)  
<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/18270/Inovacao%20e%20Capitalismo%20Monopolista%20O%20caso%20da%20Biofill%20revisad.pdf?sequence=1>

**Reducing troublesome pitch in pulp mills by lipolytic enzymes.** K. Fischer; K. Messnelp. TAPPI Journal 75(2): 130 – 134. (1992)  
<http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED-92feb130pdf.aspx> (em Inglês)

**Review of environmental impacts and applications of biotechnology in the pulp and paper industry in Canada.** Q.A. Nguyen. Dissertação de Mestrado, University of Ottawa. 123 pp. (1991)  
<http://www.ruor.uottawa.ca/en/bitstream/handle/10393/7935/MM75077.PDF?sequence=1> (em Inglês)

**Avaliação de *pitch* em sistemas de produção de pasta e de papel de eucalipto.** M.C.S. Jordão; H. Otsuki. 19º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p.: 209 - 228. (1986)  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/33\\_1986\\_ABTCP\\_avaliacaoPitch.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/33_1986_ABTCP_avaliacaoPitch.pdf)

**Biotechnology in the pulp and paper industry. The Third International Conference.** Proceedings. 215 pp. (1986)

[http://www.sugarresearch.library.qut.edu.au/105/1/Biotechnology\\_in\\_the\\_Pulp\\_and\\_Paper\\_Industry.pdf](http://www.sugarresearch.library.qut.edu.au/105/1/Biotechnology_in_the_Pulp_and_Paper_Industry.pdf) (em Inglês)

**The microbial synthesis of cellulose.** R.M. Brown. BioExpo 85. 10 pp. (1985)

<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/papers/lreso/l102.pdf>  
(em Inglês)

**Especialidades químicas auxiliam na otimização das máquinas de papel.** E.A.G. Pianca. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 06 pp. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/34\\_SD\\_ABTCP\\_AplicacoesEnzimas.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/34_SD_ABTCP_AplicacoesEnzimas.pdf)

**Boil out enzimático. Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose.** ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 29 slides. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/36\\_SD\\_ABTCP\\_BoiloutEnzimatico.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/36_SD_ABTCP_BoiloutEnzimatico.pdf)

**Enzimas – Indústrias de papel e celulose.** G.M. Minatel. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 29 slides. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/37\\_SD\\_ABTCP\\_Enzimas\\_oquesao.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/37_SD_ABTCP_Enzimas_oquesao.pdf)

**Enzymes and pitch control.** Buckman Laboratories. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 49 slides. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/38\\_SD\\_ABTCP\\_EnzymesandPitch.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/38_SD_ABTCP_EnzymesandPitch.pdf) (em Inglês)

**Working safely with enzymes.** P.M. Hoekstra. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 26 slides. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/39\\_SD\\_ABTCP\\_segurancaUsoEnzimas.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/39_SD_ABTCP_segurancaUsoEnzimas.pdf) (em Inglês)

**Enzymatic stickies control in MOW, OCC and ONP furnishes.** J.W. Fitzhenry; P.M. Hoekstra; D. Glover. Pulmac Case Studies. 04 pp. (S/D = Sem referência de data)

[http://pulmac.com/usr\\_images/PDFs/case-studies/Buckman11-4-00.pdf](http://pulmac.com/usr_images/PDFs/case-studies/Buckman11-4-00.pdf) (em Inglês)

**Enzimas: ferramentas indispensáveis num mundo vivo.** CIB – Conselho de Informações sobre Biotecnologia. 14 pp. (S/D = Sem referência de data)

<http://www.cib.org.br/pdf/fbci12port.pdf>

**Advances in use of fibre modification enzymes in paper making.** Raj Gill. RIADICYP. 07 pp. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.riadicy.org.ar/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=447%3Aadvances-in-use-of-fibre-modification-enzymes-in-paper-making&id=30%3Atrabajos-presentados&Itemid=100068&start=40&lang=es](http://www.riadicy.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=447%3Aadvances-in-use-of-fibre-modification-enzymes-in-paper-making&id=30%3Atrabajos-presentados&Itemid=100068&start=40&lang=es) (em Inglês)

**Aplicações enzimáticas.** M.A.Z. Coelho; P.F.F. Amaral. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Apresentação em PowerPoint: 60 slides. (S/D = Sem referência de data)

[http://www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/Enzimol%20Aplc/eqb706\\_aula\\_09.pdf](http://www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/Enzimol%20Aplc/eqb706_aula_09.pdf)

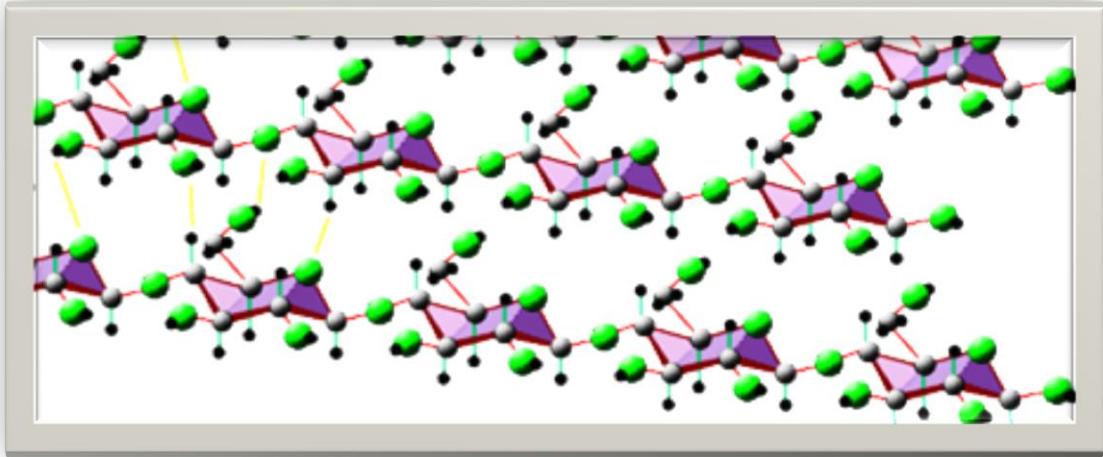
**EDC-1. The enzyme additive that destroys slime at its source.** Economics Laboratory, Inc. 12 pp. (Sem referência de data e de fonte)

Disponível citação em:

[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-1409-4\\_14#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-1409-4_14#page-1)



Espero que essa coletânea que compusemos com conhecimentos acerca de aplicações industriais da biotecnologia para os papéis de eucaliptos possa ser de muita utilidade a todos nossos leitores.



A biotecnologia tende a crescer muito em sua importância para o setor industrial de fabricação de papel – é só uma questão de tempo...

E de tomadas de decisões acertadas e de muita determinação dos interessados...

**Um abraço a todos e muito obrigado...**

**Celso Foelkel**

