



Universidade do Minho
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Biológica

APLICAÇÃO DE CELULASES E XILANASES NA RECICLAGEM DE FIBRAS DE PAPEL

HELENA MANUELA PALA DIAS DE SOUSA

Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica pela
Universidade do Minho, área de conhecimento em Engenharia Enzimática e das Fermentações.

Braga 2002

**A presente dissertação foi desenvolvida sob a orientação do
Doutor Miguel Gama (Professor Auxiliar) e co-orientação do
Prof. Doutor Manuel Mota (Professor Catedrático)**

**Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e
Tecnologia no âmbito do programa PRAXIS XXI**

Resumo

A produção de pasta e de papel representa um dos sectores mais importantes da economia nacional. Esta posição de mercado é consequência de constantes desenvolvimentos no sector, que o tornam competitivo. Como alterações principais, devem considerar-se: a utilização de técnicas fabris eficazes, que permitem uma produção de elevada qualidade; e a implementação de sistemas de recuperação e de recirculação, que garantem o reaproveitamento de água e a reutilização de resíduos, como matéria-prima ou fonte de energia. Paralelamente, a consciencialização ambiental conduziu ao aperfeiçoamento (ou implementação) de processos despoluidores.

É nesta perspectiva de inovação que se insere o presente trabalho. Pretendeu-se com os estudos efectuados, explorar a possibilidade de modificar o processo tradicional de fabrico, que recorre a tratamentos químicos e/ou mecânicos, com base em soluções ambientalmente mais favoráveis, nomeadamente a utilização de enzimas. A análise incidiu sobre as etapas de modificação das propriedades das fibras do papel (principalmente das recicladas) e de destintagem. No âmbito deste projecto teve-se por objectivo justificar as alterações de comportamento das pastas durante os processos de manipulação, nomeadamente a modificação das propriedades das fibras pelas enzimas.

O trabalho foi desenvolvido tendo em consideração os seguintes tópicos:

- (i) “Caracterização dos materiais celulósicos”, que incluiu a análise de aspectos como: as interacções sólido/líquido, a permeabilidade do bolo de fibras, o tamanho das partículas, o aspecto da superfície das fibras, o grau de polimerização e a cristalinidade. A observação das fibras antes e depois do tratamento com enzima permitiu a avaliação do seu estado de modificação.
- (ii) “Modificação das propriedades das fibras”, que envolveu a aplicação de várias técnicas na modificação das propriedades das pastas primária e secundária utilizadas na produção de cartão. Foram usados a refinação, o tratamento com enzimas ou domínios de ligação, o fraccionamento e a alcalinização; estes processos foram avaliados através da medição da drenabilidade das pastas, da resistência do papel e da flexibilidade das fibras.
- (iii) “Destintagem de pastas”, que considerou a destintagem de pastas de papel de qualidade variada (obtidas principalmente da desfibrção de papel de escritório: impressão laser, de fotocópia ou jacto de tinta) pelos métodos químico e enzimático; na avaliação destes resultados utilizou-se a análise de imagem, o ERIC e o grau de brancura ISO.

O estado das amostras antes da caracterização (secas ou húmidas) é crítico (análise térmica e microscopia electrónica de varrimento). Os resultados obtidos dependem dos métodos usados (grau de polimerização e cristalinidade), obrigando a uma análise ponderada, com base nos aspectos limitantes de cada técnica, de modo a certificar as medições.

Fundamentalmente, este trabalho mostra que a aplicação de enzimas, embora possível na modificação das propriedades das fibras e na destintagem, exige estudos de utilização detalhados de modo a que possam ser minimizados os riscos de perda de resistência do papel; a elevada afinidade das enzimas (celulases e xilanases) pelos constituintes morfológicos das fibras, dificulta o controlo da actividade hidrolítica.

A aplicação de CBD's pode constituir uma alternativa de tratamento, mais eficaz (aumento simultâneo da drenabilidade das pastas e da resistência do papel) e com menos riscos de utilização. Interessa agora verificar o desempenho dos CBD's em testes que traduzam melhor o processo de formação da folha na máquina de papel e, paralelamente, torná-los economicamente viáveis para utilização à escala industrial.

A alteração do comportamento das fibras depois da adsorção de CBD's (ou de uma acção enzimática pouco significativa) é abordada numa perspectiva diferente da habitual. É provável que as alterações de drenabilidade e de resistência possam ser associadas a modificações nas propriedades superficiais e a efeitos de hidratação e estéricos, resultantes da adsorção da proteína na superfície das fibras do papel. Esta interpretação foi sustentada pelos resultados da análise térmica, dos ensaios de permeabilidade e da caracterização do tamanho das partículas.

Abstract

Pulp and paper industry represents one of the most important sectors of national economy. This market position is held as a consequence of constant improvements that make this sector competitive. As principal changes, one should report: the use of more effective production techniques, leading to a high-quality final product; and the implementation of recovering and recycling systems, making possible the reuse of water and residues either as raw materials or as energy source. Simultaneously, the environmental awareness, led to the implementation of new de-polluting technologies.

The present work may be included in this perspective of innovation. The experimental studies were developed with the purpose of replacing the traditional industrial procedure with more favourable environmental solutions. An attempt was made to substitute chemical and/or mechanical treatments by enzyme usage, concerning paper fibres modification, primary and mainly secondary, and deinking stages. Within this project, an effort was made in order to interpret the change in pulps behaviour during processing, namely the fibres properties modification by the enzymes.

This work deals with the following topics:

- (i) "Celulosic material characterisation", which involved the analysis of: solid/liquid interactions, fibre cake permeability, particle size, fibre surface appearance, degree of polymerisation and cristallinity. The observation of the fibres, before and after the enzymatic treatment, allowed to evaluate the extent of fibre modification.
- (ii) "Fibre properties modification", which involved the use of several techniques in the modification of primary and secondary pulps for paperboard production. Refining, enzyme or cellulose-binding domains treatment, pulp fractionation and alcalinisation were used; the processes were evaluated by measuring pulps drainage, paper strength and fibre flexibility.
- (iii) "Pulps deinking", which involved the use of chemical and enzymatic methods in the deinking of different grades of paper pulps (mainly mixed office paper: laser, photocopy and ink-jet prints); image analyse, ERIC and ISO brightness were used in order to evaluate this set of results.

The condition of the samples (wet or dry) before characterisation is critical (thermal analysis and scanning electronic microscopy). The obtained results depend on the methodology used (degree of polymerisation and cristallinity), thus requiring a careful analysis, which should consider the limiting aspects of each technique, in order to assure their reliability.

Basically, this work shows that the use of enzymes, although possible in the fibre modification and deinking, requires detailed studies in order to minimize the strength lost; the enzymes (cellulases and xylanases) strong affinity towards the fibre morphologic components makes the hydrolytic activity control very difficult.

The CBDs usage may represent an alternative way of treating fibres, more effective (simultaneous pulp drainage and paper strength increase) and with lower risks of utilisation. It is now important to examine the CBDs performance in tests that represent better the sheet formation in the paper-machine and, at the same time, making them economically viable to use at industrial scale.

The fibre modification after CBDs adsorption (or after a minor enzymatic action) is considered in a less usual perspective. It seems that the drainage and strength modification may be related to the surface properties modification and hydration and steric effects, resulting from the protein adsorption at the surface of the paper fibres. This interpretation was supported by the thermal analysis results, permeability assays and particle size characterisation.

Agradecimentos

A presente dissertação é o resultado de quase cinco anos de investigação. O trabalho subjacente teve uma forte componente laboratorial e a preocupação acrescida de enquadramento numa realidade industrial. Por estas razões, só foi possível, graças à colaboração de várias pessoas e entidades.

Ao Prof. Doutor Miguel Gama e ao Prof. Doutor Manuel Mota, agradeço a oportunidade que me proporcionaram de trabalhar num projecto interessante e inovador que, decorridos estes anos, continua a fornecer novas perspectivas de investigação. Em particular ao Prof. Doutor Miguel Gama, estou grata pelo apoio, pela motivação, pela orientação e pela disponibilidade manifestadas ao longo destes anos.

Gostaria ainda de expressar os meus mais sinceros agradecimentos:

(i) à *Portucel Viana* por facultar a utilização das suas instalações para a realização de várias tarefas, nomeadamente, os testes às pastas e ao papel, as refinações e a recolha de amostras;

- ao Eng.^o Delfim Trancoso, pelo interesse neste trabalho de investigação, pelas sugestões com que o enriqueceu e pelos esclarecimentos de ordem prática que permitiram manter uma linha de investigação coerente com os interesses industriais;

- à Eng.^a Teresa Ferrete, pela permanente disponibilidade, pelos conselhos e, acima de tudo, pela amizade demonstrada;

- à Equipa Técnica do *Laboratório Físico*, pela ajuda e excelente ambiente de trabalho que me proporcionaram durante as “visitas” à empresa;

(ii) ao *Departamento de Ciências e Tecnologia do Papel da Universidade da Beira Interior* pela sua colaboração neste projecto, nomeadamente ao disponibilizar o equipamento necessário à preparação de pastas de papel e realização de alguns ensaios para o estudo de destintagem e às medições do ERIC, do GB, da viscosidade e da flexibilidade;

- à Prof. Doutora Ana Paula Duarte, pela disponibilidade e pelos ensinamentos, nomeadamente na determinação do grau de polimerização (métodos viscosimétrico e de exclusão molecular);

- à Prof. Doutora Emília Amaral, pela disponibilidade e pela participação na realização de várias tarefas, nomeadamente na preparação de pastas de papel, nos ensaios de destintagem no flutuador comercial e na mediação da flexibilidade;

- ao Prof. Doutor Naceur Belgacem, pelo interesse que demonstrou no meu trabalho e pelo incentivo;

- a todos os docentes, investigadores e funcionários do Departamento, pela simpatia e pelo carinho com que me receberam;

(iii) à *Renova* pela disponibilidade e prontidão no fornecimento das amostras de pasta de papel;

(iv) ao *Centro de Química-Física Molecular do Instituto Superior Técnico*, na pessoa da Prof. Doutora Laura Ilharco, a determinação da cristalinidade por DRIFT.

(v) ao *Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior*, na pessoa da Eng^a Ana Paula Rosa, as análises DRX;

(vi) ao *Departamento de Química da Universidade de Aveiro*, na pessoa do Prof. Doutor João Rocha, as análises RMN;

(vii) ao *INETI*, na pessoa da Dr^a Susana Marques, a sua disponibilidade, amizade e colaboração na produção de algumas das enzimas utilizadas nos estudos efectuados.

Gostaria ainda de dirigir um agradecimento especial ao *Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho* e a todos os docentes, investigadores e funcionários, em particular:

- à Doutora Adília Lemos, a sua disponibilidade, amizade e colaboração na produção dos CBD's;

- à Eng.^a Carla Freitas, o interesse e a sugestão do reactor *airlift* para utilização nos ensaios de destintagem;

- ao Eng.^o Luís Amaral, a disponibilidade e apoio na utilização do equipamento de análise de imagem;

- ao Fernando e à Lígia, pela boa disposição e paciência com que sempre aceitaram a “elevada ocupação de espaço” em laboratório.

Finalmente, gostaria de agradecer aos meus amigos, aos meus pais e ao Nuno, por estarem sempre presentes.

Índice geral

1. INTRODUÇÃO	1
A reciclagem.....	3
Aspectos ambientais	3
Enquadramento do trabalho e principais objectivos	4
1.1. Produção de pasta e do papel	4
Matéria-prima	4
Produção de pasta	6
Produção de papel	9
1.2. As fibras de papel	10
1.2.1. Composição química.....	10
Celulose.....	11
Hemicelulose	12
Lenhina.....	13
Compostos de baixo peso molecular	14
1.2.2. Morfologia	15
1.2.3. Estrutura	16
1.3. Características determinantes do comportamento das fibras de papel	22
1.3.1. Acessibilidade e reactividade	22
1.3.2. A interacção entre partículas	23
Interacções de <i>van der Waals</i>	24
Interacções eléctricas.....	25
Forças de hidratação.....	27
Interacções hidrofóbicas	28
Repulsões estéricas	28
Pontes poliméricas	29
1.3.2.1. A teoria <i>DLVO</i>	29
1.3.2.2. A teoria <i>SCHL</i>	31
1.3.3. Floculação.....	33
1.3.4. O entumescimento	34
A água retida nas fibras	36
1.3.5. A ligação entre as fibras	38

1.4. Os problemas da produção.....	42
1.4.1. Fibra primária.....	42
1.4.2. Fibra secundária.....	42
Secagem.....	44
1.5. A modificação das propriedades das fibras	46
Resistência do papel	46
Drenabilidade.....	46
1.5.1. Tratamentos convencionais.....	48
1.5.1.1. Refinação	48
1.5.1.2. Tratamento químico: alcalinização.....	53
1.5.2. Abordagens alternativas.....	55
1.5.2.1. Tratamento enzimático	55
As enzimas: actividade catalítica.....	56
Enzimas: arranjo estrutural.....	58
A efectividade das enzimas no tratamento das pastas.....	59
Mecanismos para modificação enzimática das fibras.....	61
1.5.2.2. Tratamento com Domínios de ligação à celulose (CBD)	62
1.6. A destintagem de pastas.....	62
1.6.1. Métodos de impressão	62
Tintas de impressão	63
Mecanismo de fixação da tinta ao papel.....	65
Processos de impressão	66
1.6.2. Metodologias de destintagem.....	69
1.6.2.1. Separação da tinta da superfície das fibras: tratamentos convencionais.....	69
Tipo de papel usado na impressão	70
1.6.2.2. Sistemas para remoção das partículas de tinta presentes na suspensão de fibra	71
Flutuação e lavagem	72
1.6.2.3. Estratégias convencionais para o processamento do papel na etapa de destintagem	74
Fragmentação do filme de tinta xerográfica.....	75
1.6.3. Métodos alternativos: o tratamento enzimático.....	78
1.7. As enzimas na indústria papelreira: uma contribuição de várias áreas de investigação	82

2. MATERIAIS E MÉTODOS	85
2.1. Enzimas.....	85
2.1.1. Ensaio para caracterização de enzimas	86
2.1.1.1. Quantificação da proteína.....	86
2.1.1.2. Actividade enzimática	87
Actividade sobre o papel de filtro (FPase)	87
Actividade sobre a carboximetilcelulose (CMCase).....	87
Actividade sobre o xilano (endoXilanase)	87
2.1.2. Lavagem de um preparado de enzimas comercial	88
2.1.3. Domínios de ligação (CBD's)	88
2.2. Materiais celulósicos.....	88
2.2.1. Celuloses comerciais	88
2.2.2. Pastas de papel industriais.....	89
2.2.2.1. Fraccionamento de pastas: Classificador <i>Bauer-McNett</i>	90
2.2.3. Pastas de papel preparadas em laboratório	92
2.3. Técnicas para caracterização dos materiais celulósicos	94
2.3.1. Análise térmica das interacções sólido/líquido	94
2.3.2. Permeabilidade do bolo de fibras	97
2.3.3. Caracterização do tamanho das partículas	100
2.3.3.1. Analisador de partículas <i>Galai CIS-100</i>	100
2.3.4. Microscopia electrónica de varrimento (MEV)	101
2.3.5. Grau de polimerização (GP).....	102
2.3.5.1. Método químico	102
2.3.5.2. Método viscosimétrico	103
2.3.5.3. Método de cromatografia de exclusão molecular (CEM).....	104
Produção de holocelulose pelo método do ácido peracético.....	106
Carbanilação dos polissacarídeos	106
Análises CEM.....	107
2.3.6. Cristalinidade	108
2.3.6.1. Difracção de raios X (DRX).....	108
Índice de cristalinidade (ICr)	110
Tamanho dos cristalitos	111
2.3.6.2. Reflectância difusa em Espectroscopia de infra-vermelhos (DRIFT)....	111
Cristalinidade (Xc).....	112

2.3.6.3. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	113
2.3.7. Lenhina	114
2.3.8. Tratamento enzimático da celulose comercial	114
Avaliação da quantidade de celulose degradada.....	115
2.4. Técnicas para modificação das propriedades das fibras	115
2.4.1. Tratamento mecânico.....	116
2.4.2. Tratamento enzimático	116
Condições experimentais: Dosagem de enzima e tempos de reacção	117
Ensaio específicos (técnicas de caracterização dos materiais celulósicos) ...	119
2.4.3. Tratamento químico	120
Condições experimentais: Presença/ausência de agitação.....	120
2.4.4. Tratamento com Domínios de ligação à celulose (CBD's)	121
2.4.5. Preparação de misturas de pastas	121
2.5. Técnicas de destintagem	121
2.5.1. Tratamento químico	123
Condições experimentais: Lavagem preliminar, Agitação e Processo de separação fibra/tinta	125
2.5.2. Tratamento enzimático.....	126
Condições experimentais: Dosagem de enzima e outras variáveis de processo	127
2.5.3. Flutuação	129
2.5.3.1. Selecção da unidade de flutuação	132
1ª unidade de flutuação: flutuação com ar dissolvido	132
2ª unidade de flutuação: flutuação com difusão de ar	133
3ª unidade de flutuação: <i>airlift</i>	134
2.5.3.2. Operação do sistema de flutuação seleccionado: <i>airlift</i>	136
2.5.3.3. Teste à eficiência do sistema de destintagem seleccionado: comparação com um sistema comercial utilizado em testes laboratoriais de destintagem.....	137
2.5.4. Lavagem	140
2.6. Técnicas para avaliação dos métodos de tratamento aplicados às pastas de papel	140
Importância da qualidade da água	141
2.6.1. Drenabilidade das pastas de papel.....	141
2.6.2. Propriedades físicas do papel	143

Gramagem	143
Espessura e massa volúmica	144
Permeabilidade ao ar	144
Resistência ao rebentamento	144
Resistência à tracção	145
Resistência ao rasgamento.....	146
2.6.3. Flexibilidade das fibras.....	146
2.6.4. Propriedades ópticas do papel.....	149
2.6.4.1. Grau de brancura ISO: Factor de reflectância difusa na zona do azul.....	149
Fluorescência	152
Procedimento para avaliação dos ensaios de destintagem.....	153
2.6.4.2. ERIC (<i>Effective Residual Ink Concentration</i>).....	154
O que mede o ERIC?	158
Procedimento para avaliação dos ensaios de destintagem.....	159
2.6.5. Análise de imagem.....	159
O método de análise de imagem	160
Aquisição, tratamento e caracterização das imagens	161
Amostragem	171
Preparação das amostras para a análise de partículas de tinta.....	177
2.6.6. Preparação de amostras para monitorização e validação dos métodos utilizados na avaliação dos sistemas de destintagem	178
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	179
3.1. Caracterização dos materiais celulósicos	179
3.1.1. Análise térmica das interações sólido/líquido	180
3.1.2. Permeabilidade do bolo de fibras	185
3.1.3. Caracterização do tamanho das partículas	189
3.1.4. Microscopia electrónica de varrimento (MEV)	191
3.1.5. Grau de polimerização (GP).....	193
3.1.5.1. Celuloses e pastas de papel comerciais: correlação entre os métodos químico, viscosimétrico e CEM	195
3.1.5.2. Amostras tratadas com enzima: sensibilidade à despolimerização enzimática e mecanismo de acção das enzimas	199
3.1.6. Cristalinidade	205
3.1.6.1. Difracção de raios-X (DRX)	207

3.1.6.2. DRX <i>versus</i> DRIFT e RMN	211
3.1.7. Síntese.....	217
3.2. Modificação das propriedades das fibras.....	219
3.2.1. Tratamento mecânico.....	219
3.2.2. Tratamento enzimático	223
Condições experimentais: Dosagem de enzima e tempos de reacção	231
3.2.2.1. Amostras fraccionadas	234
3.2.3. Tratamentos combinados: aplicação de enzimas e refinação.....	237
Pasta primária.....	237
Pasta secundária	239
3.2.4. Tratamento químico	242
Condições experimentais: Presença/ausência de agitação.....	245
3.2.5. Tratamento com Domínios de Ligação à Celulose	246
3.2.6. Preparação de misturas de pastas	249
3.2.7. Flexibilidade	250
3.2.8. Síntese.....	257
3.3. Destintagem de pastas.....	262
3.3.1. Monitorização e validação dos métodos utilizados na avaliação da eficiência dos sistemas de destintagem: análise de imagem <i>versus</i> propriedades ópticas.....	262
3.3.2. Preparação da amostra (etapa de desintegração).....	269
3.3.3. Tratamento químico	280
3.3.3.1. Concentração de reagentes: efeito do aumento de pH e operação a baixa consistência	281
3.3.3.2. Etapa de separação fibra/partículas de tinta: flutuação e/ou lavagem.....	285
3.3.3.3. Influência da “pré-lavagem” das pastas e da acção mecânica no processo de destintagem.....	295
3.3.4. Tratamento enzimático.....	300
3.3.4.1. Estudo preliminar de destintagem por via enzimática	300
Destintagem com <i>Buzyme 2523</i>	306
3.3.4.2. Condições de operação: presença de surfactantes e “contaminantes” nas reacções; etapa de separação fibra/partículas de tinta (flutuação e/ou lavagem); efeito da agitação e da etapa preliminar de lavagem.....	311

Destintagem com <i>Celluclast 1.5L</i>	311
Destintagem com <i>Buzyme 2523</i>	317
3.3.5. Destintagem enzimática <i>versus</i> destintagem química	326
3.3.5.1. Pasta química secundária.....	328
Destintagem com <i>Xilanase C84</i>	332
3.3.5.2. Pasta de papel de fotocópia e de impressão laser.....	333
3.3.6. Síntese.....	337
4. PRINCIPAIS CONCLUSÕES E PLANOS DE TRABALHO	341
BIBLIOGRAFIA	345

Índice de Tabelas

Tabela 1.1.: Estrutura do Sector papelero português em 2000.....	1
Tabela 1.2.: Principal utilização das pastas de papel.....	7
Tabela 1.3.: Valores da constante de <i>Hamaker</i> (interacção de meios idênticos).....	25
Tabela 1.4.: Metodologias para modificação das propriedades de resistência das fibras de papel	47
Tabela 1.5.: Adjuvantes de drenagem e de retenção	48
Tabela 1.6.: Caracterização das tintas de impressão	63
Tabela 1.7.: Composição das tintas de impressão	64
Tabela 1.8.: Métodos para fixação da tinta ao papel	65
Tabela 1.9.: Métodos de impressão – principalmente jornais e revistas	66
Tabela 1.10.: Métodos de impressão – papel de escritório.....	68
Tabela 1.11.: Produtos químicos mais comuns no processo de destintagem	70
Tabela 1.12.: Estratégias convencionais para remoção das tintas	75
Tabela 1.13.: Estado da biotecnologia na indústria do papel	83
Tabela 2.1.: Preparados enzimáticos utilizados.....	85
Tabela 2.2.: Abertura dos peneiros utilizados no fraccionamento.....	91
Tabela 2.3.: Peso molecular médio por peso dos tricarbnilatos de celulose <i>versus</i> tempo de eluição	108
Tabela 2.4.: Tratamentos aplicados nos estudos para melhoria das propriedades das pastas.....	115
Tabela 2.5.: Condições experimentais do tratamento enzimático aplicado às pastas de papel	118
Tabela 2.6.: Ensaio enzimáticos específicos (aplicação das técnicas de caracterização dos materiais celulósicos, Secção 2.4.).....	119
Tabela 2.7.: Doseamento dos produtos químicos aplicados.....	125
Tabela 2.8.: Condições experimentais aplicadas à destintagem enzimática.....	128
Tabela 2.9.: Factores que afectam o desempenho dos sistemas de flutuação.....	130
Tabela 2.10.: Teste da 2ª unidade de flutuação	134

Tabela 2.11.: Teste do <i>airlift</i>	135
Tabela 2.12.: Condições experimentais testadas no flutuador laboratorial (destintagem química)....	138
Tabela 2.13.: Ensaio de destintagem química (flutuador laboratorial <i>versus</i> reactor <i>airlift</i>)	139
Tabela 2.14.: Calibração do sistema de aquisição de imagens	163
Tabela 2.15.: Descrição dos parâmetros determinados no <i>Globalab Image</i>	171
Tabela 2.16.: Estimativa do desvio padrão e intervalo de confiança associados à área coberta de tinta, em função da área de análise	173
Tabela 2.17.: Desvio padrão e intervalo de confiança associados à área coberta de tinta, em função da área de análise	173
Tabela 2.18.: Estimativa da área a analisar no sistema de análise imagem	175
Tabela 2.19.: Aplicação da análise de imagem na determinação da quantidade de tinta presente em amostras de papel (condições experimentais apresentadas em alguns trabalhos) ..	176
Tabela 3.1.: Resultados da análise térmica para as amostras de celulose em pó	181
Tabela 3.2.: Resultados da análise térmica para as amostras de pasta de papel	181
Tabela 3.3.: Resultados dos ensaios de permeabilidade	187
Tabela 3.4.: Valores estatísticos do diâmetro (com base no volume) obtidos no analisador de partículas <i>Galai CIS-100</i>	189
Tabela 3.5.: GP obtido para os materiais analisados mediante a aplicação de diferentes métodos	194
Tabela 3.6.: Índices de cristalinidade obtidos mediante a aplicação de diferentes métodos analíticos.....	206
Tabela 3.7.: Tamanho dos cristalitos, determinado pelo método DRX	211
Tabela 3.8.: Caracterização das folhas de papel formadas a partir das pastas refinadas (valores de densidade aparente e permeabilidade ao ar).....	221
Tabela 3.9.: Quantificação da celulose degradada (% solubilização) e caracterização das folhas de papel (valores de densidade aparente e permeabilidade ao ar).....	230
Tabela 3.10.: Quantificação da degradação da pasta de papel (% solubilização), após tratamento com <i>Celluclast 1.5L</i> e <i>Primalco G</i>	233
Tabela 3.11.: Quantificação da degradação da celulose (% solubilização) nas amostras fraccionadas	235
Tabela 3.12.: Quantificação da degradação da pasta primária (% solubilização), após tratamento com <i>Celluclast 1.5L</i>	238
Tabela 3.13.: Índice de flexibilidade (% WFF) em fibras primárias e secundárias	251

Tabela 3.14.: Alteração das propriedades físicas das pastas primária e secundária tratadas (refinação/ <i>Celluclast 1.5L</i>).....	252
Tabela 3.15.: Alteração das propriedades físicas das pastas primária e secundária em função das variáveis de processo (pH, temperatura, filtração).....	255
Tabela 3.16.: Relação flexibilidade, comprimento da fibra e <i>coarseness</i> apresentada por Abitz e Luner (reimpressão 1995).....	257
Tabela 3.17.: Análise da estimativa da concentração de tinta determinada por AI (determinação do desvio padrão e do intervalo de confiança pela abordagem de Zeyer <i>et al.</i> , 1995a)	266
Tabela 3.18.: Efeito das condições de desintegração nas características das pastas (avaliação e caracterização da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)	272
Tabela 3.19.: Quantificação da degradação da pasta de papel (% solubilização) nos ensaios preliminares de destintagem (Pasta química secundária).....	303
Tabela 3.20.: Comparação das pastas tratadas com/sem a preparação <i>Buzyme 2523</i> fervida durante 15 minutos (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)	309
Tabela 3.21.: Efeito do tratamento com <i>Buzyme 2523</i> (preparações “enzimática original” e “diafiltrada”) nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).....	321
Tabela 3.22.: Resumo das características das pastas PQS, FOT10% e LAS10% (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)	327
Tabela 3.23.: Quantificação da degradação da pasta de papel e caracterização do perfil de distribuição de tamanho das partículas de tinta (destintagem da pasta química secundária).....	329
Tabela 3.24.: Destintagem da pasta PQS com a <i>Xylanase C84</i> , obtida a partir de diferentes culturas (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC).....	333

Índice de Figuras

Figura 1.1.: Produção de papel em Portugal em 2000.....	1
Figura 1.2.: Principais espécies de cultivo em Portugal (% área de cultivo)	2
Figura 1.3.: Evolução da recuperação e da reciclagem de papel em Portugal entre 1990 e 1999.....	2
Figura 1.4.: Diagrama do processo geral de fabrico do papel.....	5
Figura 1.5.: Componentes da madeira.....	10
Figura 1.6.: Estrutura química (a) e fórmula estereoquímica (b) da celulose	11
Figura 1.7.: Ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, projectadas no mesmo plano.....	12
Figura 1.8.: Unidades de açúcar que podem constituir as hemiceluloses	12
Figura 1.9.: Monómeros de fenilpropano que constituem os polímeros de lenhina.....	13
Figura 1.10.: Modelo da estrutura da lenhina de <i>Fagus sylvatica</i>	14
Figura 1.11.: Secção transversal do tranco.....	15
Figura 1.12.: Componentes celulares de uma pasta obtida a partir do carvalho, <i>Quercus sp.</i>	16
Figura 1.13.: Esquema da organização das células vegetais na madeira.....	17
Figura 1.14.: Diagrama representativo da constituição das células da madeira.....	18
Figura 1.15.: Estrutura cristalina da celulose I projectada no plano 004 e principais planos de observação de uma unidade elementar	19
Figura 1.16.: Modelos para a estrutura interna das microfibrilas de celulose	20
Figura 1.17.: Representação esquemática da associação entre a celulose, hemiceluloses e lenhinas na parede celular	21
Figura 1.18.: Esquema representativo das interacções de <i>van der Waals</i>	24
Figura 1.19.: Diagrama representativo das interacções eléctricas – formação da dupla camada eléctrica	26
Figura 1.20.: Interação entre partículas carregadas negativamente em função da força iónica do meio	26
Figura 1.21.: Diagrama representativo das interacções estéricas entre partículas.....	29
Figura 1.22.: Diagrama representativo da (a) formação de pontes poliméricas e da (b) re-estabilização das partículas pelo polímero adsorvido.....	29

Figura 1.23.: Interpretação da interacção entre partículas idênticas com base na teoria <i>DLVO</i>	30
Figura 1.24.: Alcance dos diferentes tipos de força entre partículas	31
Figura 1.25.: Orientação das moléculas de água	32
Figura 1.26.: Esquema representativo da interacção entre as esferas de hidratação de superfícies heterogéneas (zonas 1 e 2).....	32
Figura 1.27.: Padrão de fibrilação interna durante o entumescimento da parede celular.....	35
Figura 1.28.: Classificação da água presente num sólido (curvas de cristalização da água numa amostra de poli-4-hidroxi-estireno obtidas por análise calorimétrica)	36
Figura 1.29.: Estados de ligação numa fibra.....	39
Figura 1.30.: Interacção e ligação das fibras durante a secagem.....	41
Figura 1.31.: Alteração da estrutura porosa da parede celular das fibras com a secagem.....	45
Figura 1.32.: Acção sobre as fibras durante a refinação.....	49
Figura 1.33.: Alteração da morfologia das fibras no refinador.....	50
Figura 1.34.: Acessibilidade das moléculas de água às ligações de hidrogénio; esferas polares e não-polares em fibrilas elementares com arranjo estrutural característico da celulose I.....	51
Figura 1.35.: Mecanismo de degradação enzimático – sinergia entre endo- e exoglucanases	57
Figura 1.36.: Estrutura das celulases	58
Figura 1.37.: Esquema representativo da impressão tipográfica	66
Figura 1.38.: Esquema representativo da impressão litográfica	67
Figura 1.39.: Esquema representativo da impressão rotogravura.....	67
Figura 1.40.: Esquema representativo da impressão a laser	68
Figura 1.41.: Destintagem de papeis com diferentes características de acabamento.....	71
Figura 1.42.: Operações utilizadas na destintagem para remoção de contaminantes	72
Figura 1.43.: Comparação dos processos de lavagem e flutuação.....	73
Figura 1.44.: Evolução da brancura das pastas em função do processo de tratamento e do produto adjuvante aplicado.....	74
Figura 1.45.: Modelo de estratificação do filme de tinta xerográfica.....	76
Figura 1.46.: Resposta do filme de tinta xerográfica ao entumescimento	77

Figura 1.47.: Efeito da temperatura na fragmentação das tintas xerográficas depositadas num material celulósico sujeito a entumescimento.....	78
Figura 1.48.: Partículas de tinta com fragmentos fibra aderidos à superfície	78
Figura 1.49.: Mecanismo de destintagem enzimática	81
Figura 2.1.: Esquema do classificador <i>Ruff</i> , protótipo do <i>Bauer-McNett</i>	90
Figura 2.2.: Curvas de distribuição de tamanho obtidas num fraccionamento com o classificador <i>Bauer-McNett</i> , nas condições normalizadas (pasta <i>Kraft</i> refinada, derivada de madeira das árvores gomíferas)	92
Figura 2.3.: Desintegrador laboratorial (<i>Lam' Deinkit</i> , Licar S.A. - Tolosa, Guipúzcoa) e esquema dos rotores utilizados na desintegração das amostras de papel	93
Figura 2.4.: Esquema de uma termobalança.....	96
Figura 2.5.: Secção ampliada de um calorímetro de fluxo diferencial.....	96
Figura 2.6.: Aparelho de filtração	98
Figura 2.7.: Distribuição relativa de tamanho das partículas de LATEX 20 obtida no <i>Galai CIS-100</i>	101
Figura 2.8.: Esquema representativo do viscosímetro capilar utilizado na determinação do GP_{visc} ..	103
Figura 2.9.: Monómero de Tricarbanilato de celulose	104
Figura 2.10.: Interação das moléculas com o material de enchimento da coluna cromatográfica ...	105
Figura 2.11.: Esquema da instalação laboratorial utilizada na preparação dos CTC's	107
Figura 2.12.: Difracção de raios-X a partir de planos reticulares paralelos.....	109
Figura 2.13.: Tipos de vibração (analogia macroscópica de bolas e molas)	112
Figura 2.14.: Esquema sequencial do tratamento enzimático	117
Figura 2.15.: Esquema sequencial do tratamento químico.....	120
Figura 2.16.: Diagrama geral de um processo de destintagem laboratorial	122
Figura 2.17.: Esquema sequencial de destintagem.....	122
Figura 2.18.: Hélices utilizadas para agitação das pastas durante o tratamento químico ou enzimático	124
Figura 2.19.: Ilustração esquemática da interface espuma/líquido.....	131
Figura 2.20.: Esquema da 1ª unidade de flutuação testada (flutuação com ar dissolvido).....	133
Figura 2.21.: Esquema da 2ª unidade de flutuação testada (flutuação com difusão de ar).....	134

Figura 2.22.: Esquema do <i>airlift</i>	135
Figura 2.23.: Diferentes fases da flutuação no <i>airlift</i>	136
Figura 2.24.: Esquema do flutuador laboratorial comercial (<i>Lam’Deinkit</i> , Licar S.A.).....	137
Figura 2.25.: Esquema do aparelho <i>Schopper-Riegler</i>	142
Figura 2.26.: Escala do índice de <i>Schopper-Riegler</i>	142
Figura 2.27.: Divisão das folhas para teste	143
Figura 2.28.: Esquema representativo da distribuição das leituras de espessura.....	144
Figura 2.29.: Ensaio de rebentamento	145
Figura 2.30.: Ensaio de tracção	145
Figura 2.31.: Detalhes do ensaio de rasgamento	146
Figura 2.32.: Esquema representativo do equipamento para medição da flexibilidade (<i>Cyberflex / CyberMetrics</i>).....	147
Figura 2.33.: Imagem de uma fibra depositada sobre um fio	148
Figura 2.34.: Visualização de uma fibra que atravessa um fio	149
Figura 2.35.: Distribuição espectral da função de reflectância (<i>COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual</i> , 1994) e influência na análise de diferentes pastas.....	150
Figura 2.36.: Esquema representativo do <i>COLOR TOUCH™ MODEL ISO</i>	151
Figura 2.37.: Efeito da presença de agentes fluorescentes para branqueamento óptico do papel	152
Figura 2.38.: Curvas de reflectância a D65 e UV-EX	153
Figura 2.39.: Curvas de reflectância obtidas pela análise de papel de imprensa virgem e reciclado .	154
Figura 2.40.: Coeficientes de absorção dos constituintes do papel em função do comprimento de onda utilizado na análise de papel de imprensa virgem e reciclado	155
Figura 2.41.: Modelo assumido pela Teoria <i>Kubelka-Munk</i> para o fluxo de luz em materiais sólidos.....	155
Figura 2.42.: Influência do tamanho das partículas na medição do ERIC.....	158
Figura 2.43.: Esquema da tabela de classificação de manchas no papel	160
Figura 2.44.: Importância da definição do limiar para o nível de cinzento na quantificação das partículas de tinta.....	161
Figura 2.45.: Influência dos limites de detecção na análise de imagem.....	162
Figura 2.46.: Esquema representativo do equipamento utilizado na análise de imagem	162

Figura 2.47.: Análise de imagem (observação com diferentes ampliações)	164
Figura 2.48.: Análise de imagem (observação com diferentes ampliações, outros exemplos)	165
Figura 2.49.: Efeito do tipo de luz e posicionamento da fonte de iluminação na observação das amostras de papel	166
Figura 2.50.: Análise de imagem (observação com diferente intensidade de luz)	167
Figura 2.51.: Filtro de morfologia CONVEX	169
Figura 2.52.: Aplicação das ferramentas do <i>GlobaLab Image</i> na análise das imagens captadas (Pasta de papel de fotocópia 4%)	170
Figura 2.53.: Esquema de um objecto com “Buracos”	171
Figura 2.54.: Distribuição dos pixel	171
Figura 3.1.: Perfis DSC e TG, obtidos na análise térmica das pastas primária e secundária	180
Figura 3.2.: Perfil DSC, obtido na análise das amostras de celulose (70% humidade) a temperaturas negativas	182
Figura 3.3.: Variação da permeabilidade nas amostras tratadas e não tratadas, em função da queda de pressão aplicada. Comportamento compressível das pastas: correlação entre a resistência do bolo de fibras e a queda de pressão	188
Figura 3.4.: Curvas de distribuição cumulativa de tamanho obtidas no <i>Galai CIS-100</i> durante o tratamento enzimático da pasta secundária fraccionada (Fracções 140 – 200 mesh e < 200 mesh).....	190
Figura 3.5.: MEV de pastas “brutas” e tratadas com enzima	192
Figura 3.6.: Perfis cromatográficos de diferentes materiais celulósicos	196
Figura 3.7.: Correlação entre os valores de GP obtidos mediante a aplicação de diferentes métodos	198
Figura 3.8.: Valores de $GP_{Quím}$, GP_{Visc} e GP_w normalizados (relativamente ao valor do “Controlo médio”)	200
Figura 3.9.: Perfis cromatográficos das amostras tratadas enzimaticamente (PP, PS e <i>Sigmacell</i>) ...	203
Figura 3.10.: Padrões de acção enzimática <i>versus</i> evolução dos perfis de eluição dos derivados carbanilados de celulose	205
Figura 3.11.: Correlação entre as diferentes medidas de cristalinidade (RMN, DRIFT e DRX).....	206
Figura 3.12.: Correlação entre os Métodos de Segal <i>et al.</i> (1959) e Heideleh e Johnson (1972, 1974, 1978) para determinação do ICr a partir dos perfis de DRX.....	208
Figura 3.13.: Registos DRX obtidos para os materiais celulósicos analisados.....	209

Figura 3.14.: Desconvolução dos picos do perfil DRX e determinação do tamanho dos cristalitos (Amostra <i>Avicel pH 101</i>)	210
Figura 3.15.: Espectros DRIFT obtidos para os materiais celulósicos analisados.....	212
Figura 3.16.: Espectro DRIFT da celulose na região usada na determinação da cristalinidade	213
Figura 3.17.: Espectros RMN obtidos para os materiais celulósicos analisados (exemplos)	214
Figura 3.18.: Efeito da refinação nas propriedades da pasta e do papel	220
Figura 3.19.: Efeito do tratamento enzimático nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária)	225
Figura 3.20.: Efeito da enzima <i>Celluclast 1.5L</i> nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária)	232
Figura 3.21.: Efeito da enzima <i>Primalco G</i> nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária)	232
Figura 3.22.: Efeito de <i>Celluclast 1.5L</i> nas propriedades da pasta e do papel (Amostras fraccionadas)	236
Figura 3.23.: Efeito do tratamento enzimático nas propriedades da pasta primária não refinada e refinada durante 30 minutos (Sequências PPE e PPRE, respectivamente)	239
Figura 3.24.: Efeito do tratamento enzimático e da refinação nas propriedades da pasta secundária	240
Figura 3.25.: Efeito do pH e da agitação nas propriedades das pastas e do papel (fibra secundária)	243
Figura 3.26.: Efeito da aplicação de CBD's nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária)	248
Figura 3.27.: Propriedades físicas das amostras resultantes da mistura (em diferentes proporções) da pasta primária não tratada e da pasta secundária tratada (com enzima activa ou desnaturada)	250
Figura 3.28.: Perfil de flexibilidade das pastas primária e secundária	256
Figura 3.29.: Modificação interfacial das fibras pela adsorção de enzimas/CBD's	261
Figura 3.30.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (mistura de pastas)	264
Figura 3.31.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (pastas provenientes de diferentes processos de tratamento)	264
Figura 3.32.: Correlação entre a concentração de tinta “prevista” em folhas de papel com diferentes percentagens de contaminantes e a concentração “real” (determinação por análise de imagem)	265
Figura 3.33.: Correlação entre os métodos para avaliação da quantidade de tinta residual	268

Figura 3.34.: Efeito das condições de desintegração nas propriedades físicas da pasta e do papel (papel de impressão laser, papel de fotocópia, mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia)	271
Figura 3.35.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (papel impresso a laser, papel de fotocópia, mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia).....	272
Figura 3.36.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel impresso a laser (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).....	276
Figura 3.37.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel impresso a laser (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).....	276
Figura 3.38.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel de fotocópia (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).....	277
Figura 3.39.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel de fotocópia (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).....	277
Figura 3.40.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir da mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).....	278
Figura 3.41.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir da mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).....	278
Figura 3.42.: Efeito da concentração de produtos químicos nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)	281
Figura 3.43.: Efeito da concentração de produtos químicos na remoção da tinta da pasta química secundária.....	284
Figura 3.44.: Contagem média e perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com diferentes dosagens de produtos químicos)	284
Figura 3.45.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho e da esfericidade das partículas de tinta (Pasta química secundária e Mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia – 4% de consistência)	286
Figura 3.46.: Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas de tinta (Pasta química secundária e Mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia – 4% de consistência)	286
Figura 3.47.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)	288
Figura 3.48.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta nas propriedades físicas da pasta e do papel (Mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia – 4% de consistência).....	289

Figura 3.49.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta na remoção da tinta da pasta química secundária	290
Figura 3.50.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta na remoção da tinta da pasta obtida a partir da mistura de papéis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (4% de consistência)	291
Figura 3.51.: Contagem média de partículas (Pasta química secundária)	291
Figura 3.52.: Contagem média de partículas (Mistura de papéis impressos a laser, jacto de tinta e fotocópia - 4% de consistência)	292
Figura 3.53.: Alteração dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta em função da metodologia de separação utilizada (valores normalizados relativamente aos perfis das pastas não tratadas, PQS e MIST4%)	294
Figura 3.54.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária e Pasta química secundária depois da lavagem preliminar).....	296
Figura 3.55.: Efeito da “pré-lavagem” e da agitação nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)	297
Figura 3.56.: Efeito da “pré-lavagem” e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária	297
Figura 3.57.: Contagem média das partículas (efeito da “pré-lavagem” e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária)	298
Figura 3.58.: Alteração dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária e Pasta química secundária “pré-lavada”).....	299
Figura 3.59.: Efeito das enzimas aplicadas na destintagem nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).....	301
Figura 3.60.: Efeito da destintagem enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária ...	303
Figura 3.61.: Efeito da destintagem enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária (contagem média de partículas)	304
Figura 3.62.: Alteração dos perfis de distribuição das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com diferentes enzimas)	306
Figura 3.63.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho e da esfericidade das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).....	307
Figura 3.64.: Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).....	307
Figura 3.65.: Efeito do tratamento com enzima <i>Buzyme 2523</i> nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).....	308

Figura 3.66.: Efeito do tratamento com enzima <i>Buzyme 2523</i> na remoção da tinta presente na pasta mecânica secundária e na pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM	310
Figura 3.67.: Efeito do tratamento com <i>Celluclast 1.5L</i> nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)	313
Figura 3.68.: Efeito do <i>Celluclast 1.5L</i> na remoção de tinta da pasta química secundária	314
Figura 3.69.: Contagem média das partículas (pasta química secundária tratada com <i>Celluclast 1.5L</i> ; separação por flutuação ou lavagem).....	316
Figura 3.70.: Alteração dos perfis de distribuição das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com <i>Celluclast 1.5L</i> ; separação por flutuação ou lavagem).....	317
Figura 3.71.: Efeito do tratamento com enzima <i>Buzyme 2523</i> nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)	319
Figura 3.72.: Eficiência da preparação <i>Buzyme 2523</i> na remoção de tinta da pasta química secundária (análise em função do método usado para a separação das fibras e das partículas de tinta)	319
Figura 3.73.: Contagem de partículas de tinta (pasta química secundária tratada com <i>Buzyme 2523</i> ; separação por flutuação e/ou lavagem)	320
Figura 3.74.: Efeito da lavagem preliminar e da agitação nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária tratada com <i>Buzyme 2523</i>)	324
Figura 3.75.: Efeito da lavagem preliminar e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária tratada com <i>Buzyme 2523</i> (separação fibra/tinta por lavagem).....	325
Figura 3.76.: Contagem média das partículas (efeito da “pré-lavagem” e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária tratada com <i>Buzyme 2523</i>).....	326
Figura 3.77.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta de papel de fotocópia desintegrado a 10% de consistência, Pasta de papel impresso a laser desintegrado a 10% de consistência)	327
Figura 3.78.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta química secundária)	330
Figura 3.79.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária.....	331
Figura 3.80.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta de papel de fotocópia - desintegração a 10% de consistência)	334
Figura 3.81.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta de papel impresso a laser – desintegração a 10% de consistência)	335

Figura 3.82.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da Pasta de papel de fotocópia (desintegração a 10% de consistência)	336
Figura 3.83.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da Pasta de papel impresso a laser (desintegração a 10% de consistência)	337

Lista de símbolos e abreviaturas

θ , ângulo de *Bragg*

λ , comprimento de onda

ϵ , porosidade do bolo

α , resistência específica do bolo

α_0 , resistência específica do bolo no início da filtração

α_c , constante característica para o conjunto tricarbamilatos de celulose/THF

α_p , constante característica para o conjunto padrões de poliestireno/THF

μ , viscosidade do filtrado

η , viscosidade intrínseca

ΔP , queda de pressão através do bolo

$\rho_{\text{sólido}}$, massa volúmica do sólido

A , constante de *Hamaker*

a.s., absolutamente seca

A' , área de secção transversal do bolo

AF, agentes fluorescentes

AI, análise de imagem

A_i , área de cada partícula

A_M , área média das partículas

A_S , área analisada

AT, análise térmica

A_T , área total coberta de tinta

Avi, *Avicel pH 101*

B, coeficiente de permeabilidade

B' , largura total do pico resolvido, a metade da sua altura máxima

C, concentração

C/a, na presença de agitação

c/S, na presença de surfactante

C' , representa o valor da consistência

CBD, domínios de ligação à celulose (também identifica os ensaios com CBD's)

CBH, celobiohidrolases

CCD, iniciais de *Charged coupled device*

CEM, cromatografia de exclusão molecular

- CMCase**, actividade sobre a carboximetilcelulase
- Const**, consistência
- Cont**, identifica os ensaios de controlo
- C_s**, concentração do sólido
- C_s.V**, peso seco do sólido no bolo
- CSF**, iniciais de “*Canadian Standard Freeness*”
- CT**, massa total de celulose
- CTC**, tricarbnilatos de celulose
- C_{tinta}**, concentração de tinta
- CV**, coeficiente de variação
- D**, diâmetro do fio
- d**, espaço interplanar
- D65**, fonte de iluminação com radiação ultra-violeta elevada
- D_i**, distancia de interacção
- DLVO**, iniciais dos nomes Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek
- DMSO**, dimetilsulfoxido
- DNS**, ácido dinitrossalicílico
- DP (A_i)**, desvio padrão associado à área das partículas
- DP (A_T)**, desvio padrão associado à área coberta de tinta
- DP**, desvio padrão
- DRIFT**, reflectância difusa em espectroscopia de infra-vermelhos
- DRX**, difracção de raios-X
- DSC**, calorimetria diferencial de varrimento
- E**, tratamento das pastas com enzimas
- EG**, endoglucanases
- Enz**, identifica os ensaios enzimáticos
- ER**, sequência de tratamento (enzimas + refinação)
- ERIC**, iniciais de *Effective residual ink concentration*
- F**, flutuação
- FA**, flexibilidade absoluta
- FOT10%**, pasta de papel de fotocópia desintegrado a 10% de consistência
- FOT4%**, pasta de papel de fotocópia desintegrado a 4% de consistência
- FOTUM**, pasta de papel de fotocópia (desintegrador artesanal)
- FPase**, actividade sobre o papel de filtro
- FPU**, unidades de papel de filtro
- GB**, grau de brancura ISO

- GP**, grau de polimerização
- GP_{CEM}**, grau de polimerização (determinado por CEM)
- GP_n**, peso molecular médio por número
- GP_{Quím.}**, grau de polimerização (determinado pelo método químico)
- GP_{Visc.}**, grau de polimerização (determinado pelo método viscosimétrico)
- GP_W**, peso molecular médio por peso
- h_i**, altura do pico no tempo de eluição *i*
- I₀₀₂**, intensidade máxima de difracção correspondente ao plano 002 dos cristais de celulose
- I_A**, intensidade total de difracção associada à zona amorfa da amostra
- I_{AM}**, intensidade de difracção registada a um ângulo $2\theta = 18^\circ$
- IC**, intervalo de confiança associado à área coberta de tinta
- ICr**, índice de cristalinidade determinado por difracção de raios-X (segundo Hindeleh e Johnson, 1972, 1974, 1978)
- ICr'**, índice de cristalinidade determinado por difracção de raios-X (segundo Segal *et al.*, 1959)
- I_T**, intensidade total de difracção no difractograma
- IV**, infra-vermelhos
- k**, coeficiente de absorção
- K**, número *Kappa*
- k'**, constante de *Scherrer*
- K'**, quociente entre as intensidades relativas às contribuições amorfa e cristalina, a um determinado ângulo 2θ , não localizado na região do pico cristalino
- K_c**, constante característica para o conjunto tricarbnilatos de celulose/THF
- k_{mistura}**, coeficiente de absorção da mistura
- K_p**, constante característica para o conjunto padrões de poliestireno/THF
- k_{pasta}**, coeficiente de absorção da pasta
- k_{tinta}**, coeficiente de absorção da tinta
- l**, espessura do bolo
- L**, lavagem
- L/s**, lavagem na presença de surfactante
- L'**, largura projectada da fibra (m)
- LAS10%**, pasta de papel impresso a laser desintegrado a 10% de consistência
- LAS4%**, pasta de papel impresso a laser desintegrado a 4% de consistência
- M_c**, peso molecular dos tricarbnilatos de celulose
- MEV**, microscopia electrónica de varrimento
- M_i**, peso molecular dos tricarbnilatos de celulose no tempo de eluição *i*
- MIST10%**, pasta de papel de mistura (laser, jacto de tinta e fotocópia) desintegrado a 10% de consistência

MIST4%, pasta de papel de mistura (laser, jacto de tinta e fotocópia) desintegrado a 4% de consistência

M_n, peso molecular médio por número

M_p, peso molecular dos padrões de poliestireno

M_w, peso molecular médio por peso

n, número inteiro que refere a ordem da difracção

N, número total de partículas

Nat, celulose nativa

nd, não determinado

°SR, grau *Schopper-Riegler*

P, pressão aplicada na preparação da amostra

PIB, Produto interno bruto

PMS, pasta mecânica secundária

PP, pasta primária

PPE, pasta primária tratada enzimáticamente

ppm, concentração de impurezas presente nas amostras

PPRE, pasta primária pré-refinada e tratada enzimáticamente

PQS, pasta química secundária

PQSD, pasta química destintada

PRFI, poder redutor das fibras insolúveis

PS, pasta secundária

PSCE, ensaio de controlo (pasta secundária tratada com enzima fervida)

PSE, pasta secundária tratada com enzima

PSER, pasta secundária pré-tratada com enzimas e refinada

PSF, fracções de fibra com diferentes tamanhos

PSRE, pasta secundária pré-refinada e tratada enzimáticamente

QTH, fonte de iluminação com radiação ultra-violeta moderada

QUIM, controlos/ensaios químicos

R, tratamento das pastas por refinação

R₀, reflectância de uma folha quando sobreposta a um fundo preto

R_∞, reflectância de uma folha quando sobreposta a múltiplas folhas da mesma amostra

R_{ch}, razão entre as áreas ou alturas das bandas 1280 e 1200 cm⁻¹

RE, sequência de tratamento (refinação + enzimas)

RMN, ressonância magnética nuclear

rpm, rotações por minuto

s, coeficiente de dispersão

- S**, extensão entre os pontos de contacto da fibra com o suporte
- S/a**, na ausência de agitação
- s'**, coeficiente de compressibilidade do bolo
- S₁, S₂, S₃**, sub-camadas da parede secundária
- SCHL**, iniciais de *Structural changes in hydration layers*
- SiG101**, *Sigmacell 101*
- SiG20**, *Sigmacell 20*
- s_{mistura}**, coeficiente de dispersão da mistura
- s_{pasta}**, coeficiente de dispersão da pasta
- s_{tinta}**, coeficiente de dispersão da tinta
- T**, temperatura
- t**, tempo
- t'**, espessura do cristal no plano de difracção (*hkl*)
- TG**, Termogravimetria
- THF**, Tetrahidrofurano
- U**, unidade de actividade enzimática
- u**, velocidade de filtração
- UF**, ultra-filtração/diafiltrada
- UV**, ultra-violeta
- UV-EX**, fonte de iluminação sem radiação ultra-violeta (*UV-excluded*)
- UVEX**, identifica as análises realizadas na ausência de radiação ultra-violeta
- V**, volume
- Var (A_i)**, é a variância associada à área das partículas
- V_E**, interacções eléctricas
- V_T**, energia total de interacção
- V_{vdw}, V_A**, interacções de *van der Waals*
- w**, gramagem
- WAXS**, difracção de raios-X em ângulos de grande amplitude
- WFF**, iniciais de *Wet fibre flexibility* (índice de flexibilidade)
- What**, *Whatman CF11*
- WRV**, iniciais de *Water retention value* (quantidade de água retida num bolo de fibras)
- x**, espessura do material
- X**, representa o tipo de enzima/produto químico
- X_c**, cristalinidade determinada por DRIFT
- Y**, representa a dosagem de enzima/produto químico

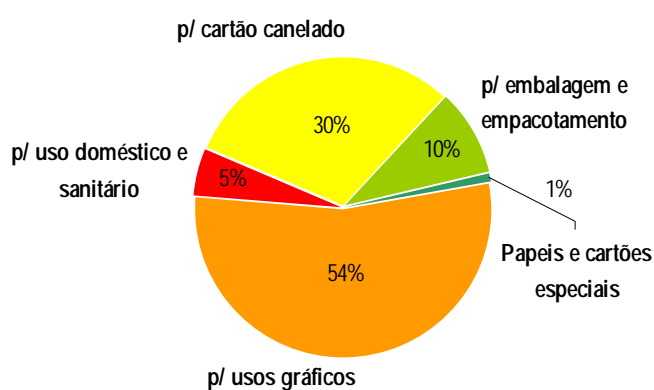
1. Introdução

Face à crescente utilização de papel, a indústria papelreira tem uma importância crucial na economia nacional. Segundo as cotações de 1999, o sector papelreiro ocupa cerca de 5.6% do produto interno bruto industrial (ou seja, cerca de 1.1% do PIB nacional) (CELPA, 2002a). Em 2000, a indústria papelreira contava com cerca de 67 fábricas, correspondentes a um total de 63 empresas (Tabela 1.1.).

Tabela 1.1.: Estrutura do Sector papelreiro português em 2000 (CELPA, 2002b, 2002c)

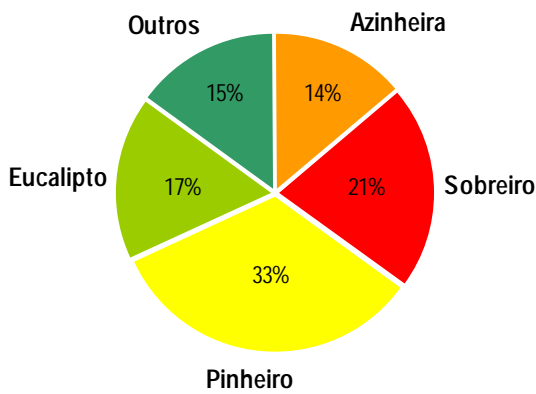
Tipo de produção	Nº de empresas	Nº de fábricas	Nº de trabalhadores	Produção total (ton)
PASTA	6	7	2 015	1 774 000
PAPEL E CARTÃO	57	60	3 980	1 290 000

A produção de papel remete para as mais variadas utilizações, nomeadamente na impressão, escrita, higiene e embalagem (Figura 1.1.). A matéria-prima utilizada depende do produto em questão: a nível nacional conta essencialmente com a integração de *Pinus pinaster* (9.1×10^5 m³ em 2000) e de *Eucalyptus globulus* (4.7×10^6 m³ em 2000) (CELPA, 2002b), espécies em progressivo crescimento no país (Figura 1.2.). Apesar disso, a disponibilidade de madeira para produção de fibra primária não é geralmente suficiente para cobrir as necessidades da produção, sendo em alguns casos indispensável a introdução de papel velho. Esta situação é agravada pelos elevados preços praticados na venda de rolaria e apara de boa qualidade.



De acordo com os dados estatísticos da CELPA (2002c), do volume produzido em 2000, um total de 400×10^3 ton de papel e cartão foram vendidos no mercado nacional; o restante (835×10^3 ton) foi exportado. Cerca de 612×10^3 ton foram importadas. O consumo nacional per capita de papel e cartão foi avaliado em 101 kg.

Figura 1.1.: Produção de papel em Portugal em 2000 (dados apresentados em CELPA, 2002c).

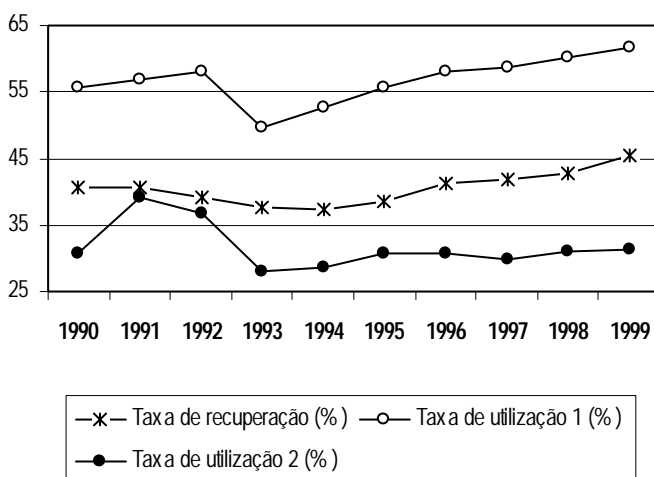


Segundo o inventário florestal de 1995/1996, cerca de 60% da área continental (8.9 milhões de hectares) tem aptidão exclusivamente florestal. Desta, apenas 63% se encontra florestada (cerca de 3.2×10^3 ha); esta situação representa uma das taxas de florestação mais elevadas da Europa (cerca de 36% da área do país encontra-se arborizada).

Das espécies cultivadas, só o eucalipto e o pinheiro são absorvidos na indústria de celulose: o primeiro, quase que exclusivamente (cerca de 82%); o segundo, em apenas 30%.

Figura 1.2.: Principais espécies de cultivo em Portugal (% área de cultivo) (CELPA, 2002d, 2002e).

De facto, os produtores de cartão e papeis absorventes (*tissues*) consomem uma quantidade considerável das recolhas de papel velho, sem as quais a produção não se tornaria competitiva. Os papeis de elevada qualidade para uso gráfico exigem a ausência de material reciclado na pasta de fabrico (CELPA, 2002f). A Figura 1.3. resume a evolução da reciclagem de papel entre 1990 e 1999, evidenciando o aumento das taxas de recuperação e utilização de papel velho ao longo dos anos. Ainda que esta situação traduza o desenvolvimento sustentável do sector, pode variar em países em que a disponibilidade de madeira seja mais elevada ou o consumo de papel seja mais reduzido.



A taxa de recuperação consiste na razão entre a quantidade de papel recolhido e quantidade consumida (incluindo todos os tipos de papel).

A taxa de utilização representa a razão entre a quantidade de papel velho utilizada na produção e a quantidade produzida. Na representação (1) a produção inclui todos os tipos de papel; na representação (2), exclui a produção que não permite a incorporação de reciclados, nomeadamente o papel para usos gráficos.

Em 2000, o consumo de papel recuperado foi de 393×10^3 ton.

Figura 1.3.: Evolução da recuperação e da reciclagem de papel em Portugal entre 1990 e 1999 (a partir de dados apresentados em CELPA, 2002g, 2002h).

A reciclagem

Apesar da importância da fibra secundária na produção, o seu consumo permanece limitado devido à modificação das fibras durante os ciclos de produção prévios, que afectam a qualidade do papel e as metodologias de processo. A qualidade do papel é afectada essencialmente pelo menor tamanho da fibra secundária, menor capacidade de entumescimento e maior resistência à drenagem, comparativamente à apresentada pela fibra primária. As fibras pequenas têm menor área superficial, o que afecta a ligação entre as fibras e consequentemente as propriedades de resistência do papel. A reduzida drenabilidade é responsável por uma menor diluição da pasta na caixa de entrada da máquina de papel, resultando numa pior formação da folha. Além disso, este facto afecta a taxa e o custo de produção, uma vez que reduz a velocidade de produção na máquina e aumenta o consumo de energia nos secadores.

Nestas condições prevê-se que, a menos que se consiga obter uma melhoria considerável na qualidade da fibra secundária, a sua utilização na produção será sempre limitada ao mínimo indispensável. Além disso, é necessário melhorar os sistemas de recolha de modo a aumentar a selectividade das amostras de papel.

Aspectos ambientais

A indústria da pasta e do papel é geralmente associada a um vasto conjunto de aspectos ambientalmente negativos. Os fenómenos de desflorestação, o elevado consumo de água e de energia, a emissão de gases para a atmosfera (facilmente detectados pelos seu odor desagradável) e a formação de grandes quantidades de efluentes são provavelmente os aspectos mais evidentes. A implementação de leis ambientais mais rigorosas e a consciencialização da opinião pública, fomentaram importantes alterações no sector, no sentido de solucionar estes problemas: a Gestão Florestal Sustentável e o investimento em sistemas de tratamento de emissões (gasosas e líquidas) e em tecnologias de produção mais eficientes, são actualmente de prática corrente. A introdução de fibra secundária na produção, como complemento (ou em total substituição) da fibra primária, constitui outro dos objectivos demarcados. A reciclagem de papel velho minimiza a acumulação de resíduos, tornando o processo não só económico (como já foi referido), mas também ambientalmente interessante.

Apesar dos benefícios inequívocos a que está associada, a reciclagem de papel envolve desvantagens. Na verdade, as metodologias necessárias à reintegração da pasta secundária no fabrico do papel são, por vezes, tanto ou mais poluentes do que as utilizadas na preparação de pasta primária. Um exemplo, é a extensa utilização de produtos químicos durante as operações para remoção de contaminantes (por exemplo, na destintagem).

Enquadramento do trabalho e principais objectivos

No panorama global actual, surge como principal desafio, a busca de métodos de produção alternativos que garantam a qualidade da fibra utilizada (reciclada ou não) e minimizem a carga poluente e os gastos energéticos do processo. No presente trabalho, explora-se a possibilidade de processar as pastas de papel na presença de enzimas (celulolíticas e/ou hemicelulolíticas) ou de domínios de ligação à celulose (CBD's) de modo a fazer cumprir estes objectivos. O estudo engloba a modificação de fibras do papel (primária e secundária) para produção de cartão (Secção 3.2.) e a destintagem de papeis variados (Secção 3.3.). Os resultados são comparados com os obtidos mediante a aplicação de tratamentos convencionais (Secções 3.2. e 3.3.) e investigados no sentido de determinar o mecanismo responsável pelas modificações detectadas (Secção 3.1.).

1.1. Produção de pasta e do papel

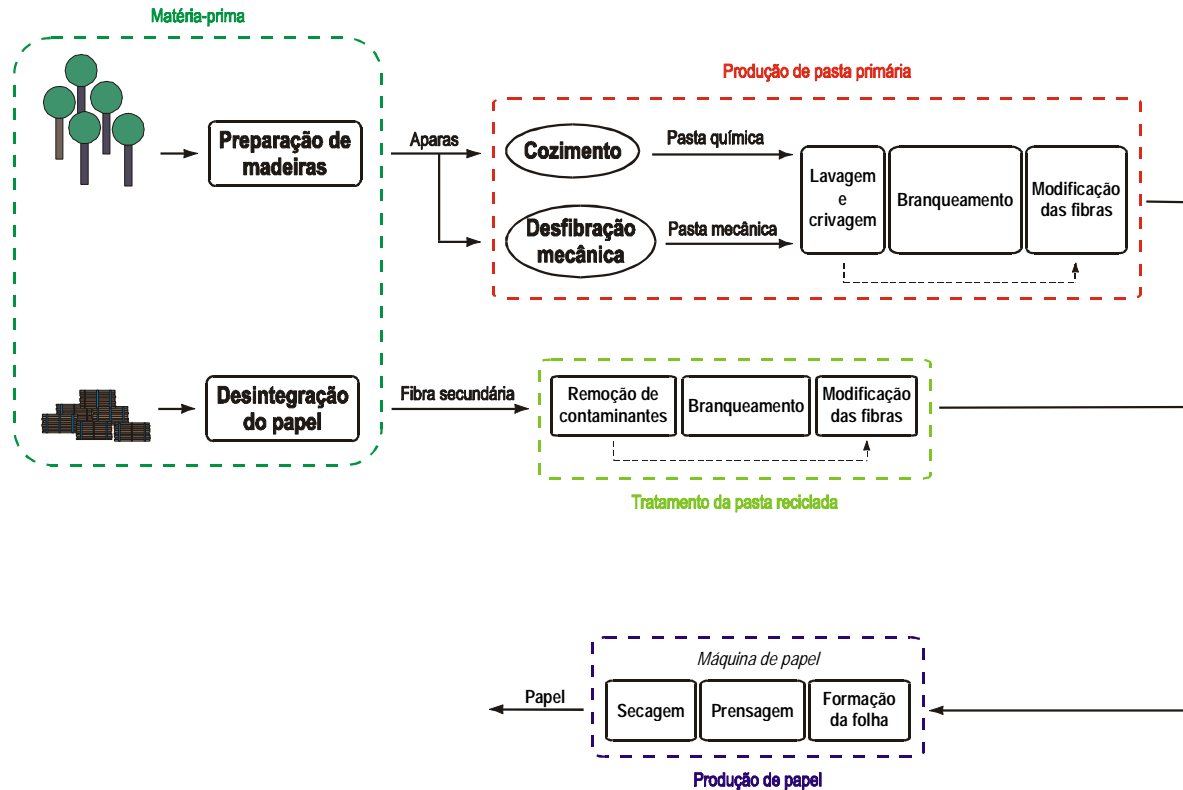
O processo de fabrico é estabelecido em função das características da matéria-prima utilizada e do produto final pretendido. A sequência apresentada na Figura 1.4. resume as operações mais vulgarmente aplicadas.

Matéria-prima

Madeira: As fibras mais utilizadas na produção de pastas celulósicas são provenientes de árvores vulgarmente conhecidas por resinosas (ex. pinheiro) e folhosas (ex. eucalipto). As fibras das resinosas (2 – 5 mm) são designadas por fibras longas e as das folhosas (0.5 - 2 mm) por fibras curtas. De um modo geral, as fibras longas dão origem a papeis de maior resistência; em contrapartida, as fibras curtas permitem uma melhor formação da folha, maior opacidade e melhores características superficiais (Clark, 1985; Eaton e Hale, 1993).

Papel velho: Apesar da grande diversidade de papeis a reciclar, podem considerar-se três grupos principais (Silveri e Olibano, 1992): (i) mistura de papeis usados; (ii) embalagens de cartão; e (iii) papeis de qualidade elevada para destintar. A categoria a integrar na produção depende da qualidade pretendida para o produto final. De um modo geral, a recolha não selectiva (menor qualidade e baixo custo) só pode ser integrada na produção de produtos de valor reduzido, nomeadamente caixas planificadas. Os cartões velhos são utilizados na produção de embalagens cartonadas de qualidade elevada, nomeadamente no cartão de cobertura. A categoria de destintagem inclui os papeis de melhor qualidade e de maior custo, sendo integrada na produção de papeis de impressão e absorventes para

uso doméstico. O valor das provisões depende essencialmente das características das fibras e do tipo e quantidade de contaminantes presentes.



As principais etapas no fabrico do papel são: (i) a selecção e preparação da matéria-prima; (ii) a produção de pasta de papel a partir da madeira; (iii) o tratamento das fibras recicladas (se a produção integrar uma linha de reciclagem); e (iv) a produção de papel.

A obtenção de pasta primária pode ser efectuada alternativamente por processos químicos ou mecânicos. Na modificação das fibras podem ser utilizados vários métodos, sendo o mais corrente a refinação.

Figura 1.4.: Diagrama do processo geral de fabrico do papel.

Fibras vegetais de espécies não arbóreas (materiais não-lenhosos): A integração de outras fibras vegetais na produção de papel tem vindo a ser explorada como alternativa à utilização de fibras provenientes da madeira, em quantidade insuficiente relativamente às exigências de mercado (Fossum, 1992; Paavilainen, 1998). Tendo em conta a sua origem, estes materiais podem ser divididos em três grupos: (i) sub-produtos agrícolas (ex. palha, bagaço da cana-de-açúcar, erva); (ii) culturas industriais (ex. tomentos de algodão, esparto, sisal, linho, cânhamo); e (iii) outras plantas nativas (ex. bambu, junco).

Tal como nas da madeira, as propriedades papeleiras destas fibras são determinadas pelas suas características (morfológicas e químicas) e pelas operações utilizadas na produção da pasta. O tipo específico de planta, o seu estado de maturação e a região a partir da qual são retiradas as fibras (caule ou folha) são factores que, determinantes na qualidade e no processamento, aumentam a heterogeneidade das pastas produzidas relativamente às obtidas a partir da madeira.

O aproveitamento de resíduos agrícolas tem como vantagem o compromisso entre uma qualidade moderada e um custo reduzido; pelo contrário, as culturas industriais são de óptima qualidade, mas o seu custo é muito elevado. A utilização de plantas nativas poderá ser competitiva relativamente à da madeira, com a vantagem de requerer um processamento menos exigente devido ao seu baixo conteúdo em lenhina.

Produção de pasta

Em função da metodologia de processamento, as fibras adquirem diferentes características, nomeadamente: comprimento médio, *coarseness*, compactabilidade, resistência intrínseca e capacidade de coesão (Clark, 1985). A obtenção de pasta (a partir da madeira) implica fundamentalmente três fases: a desfibração mecânica (processo mecânico) ou o cozimento (processo químico), o branqueamento e a modificação das fibras. Depois da etapa de desfibração (mecânica ou química), as fibras são lavadas e crivadas de modo a separar os feixes de fibras (incozidos) das fibras individuais; só depois de se obter uma massa homogénea de fibras é que as operações seguintes têm lugar. A Tabela 1.2. resume a aplicabilidade dos diferentes tipos de pasta na produção de papel.

Desfibração mecânica (Anónimo, 2002a, 2002b): A pasta é sujeita a tensões de corte elevadas que libertam as fibras da estrutura lenhosa, obtendo-se uma pasta constituída por fibras individualizadas, feixes de fibras e fragmentos de fibras. Uma vez que não há remoção química de componentes, o rendimento do processo é elevado ($\approx 95\%$, massa de pasta/massa de madeira consumida), obtendo-se uma pasta de composição semelhante à da madeira. A principal desvantagem deste processo está associada à elevada quantidade de lenhina que, ao limitar a capacidade de ligação entre as fibras, reduz a resistência do papel produzido.

Os processos mecânicos mais modernos utilizam discos de refinação para produzir pasta a partir de aparas de madeira (pasta mecânica refinada); nestas condições, a pasta obtida apresenta fibras mais longas e menos fragmentos do que a pasta obtida mediante a trituração de rolaria em mós (pasta mecânica de nós). Se a desfibração mecânica ocorrer depois do amolecimento do material incrustante na presença de vapor de água a temperaturas elevadas (pasta termomecânica), a deterioração das fibras é menor; nestas condições, alguns dos componentes da madeira podem ser dissolvidos na água.

Cozimento da madeira (Anónimo, 2002a, 2002c): O tratamento químico da madeira (produção de pastas químicas), correntemente designado por cozimento, promove a degradação da lenhina por utilização de um licor de cozimento (solução aquosa alcalina ou ácida), a temperaturas e pressões elevadas. O processo exige um controlo cuidadoso uma vez que, apesar de pretender ser específico na remoção de lenhina, não evita a degradação e conseqüente solubilização no licor de outros constituintes das fibras (em média, 10% de celulose e 50% de hemicelulose). Na verdade, cozimentos muito prolongados ou agressivos prejudicam o rendimento da produção e a resistência das fibras; dependendo das condições operatórias e das características originais da fibra, o rendimento do processo pode variar entre 40 e 60%. O período mínimo de duração de uma operação de cozimento corresponde à solubilização da quantidade de lenhina que permite a separação das fibras sem recurso adicional de energia mecânica.

O método químico mais utilizado é o processo Kraft (processo alcalino), no qual os agentes químicos activos são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio; a presença destes produtos durante a reacção deve-se à adição de sulfato de sódio, permitindo que o processo seja também designado por processo ao “sulfato”. A utilização de soluções de digestão ácidas (a partir das quais a lenhina é degradada pela acção do ácido sulfuroso e do ião bissulfito) remete para os processos ao “sulfito”.

A associação de processos químicos e mecânicos na produção de pastas, garante um compromisso entre a melhoria da resistência e a perda de rendimento. São disso exemplos, as pastas químicotermomecânicas (tratamento com sulfureto de sódio e peróxido de hidrogénio, antes ou depois do processo termomecânico) e as pastas semi-químicas (tratamento químico moderado antes da passagem da aparas pelos discos de refinação), nas quais o rendimento decresce para 90% e 70-80%, respectivamente, e a resistência (relativamente à da pasta mecânica) aumenta (50% no caso da pasta químicotermomecânica).

Tabela 1.2.: Principal utilização das pastas de papel (Anónimo, 2002d)

TIPO DE PASTA	UTILIZAÇÃO
Pasta mecânica	Papel de jornal, papel supercalandrado, papel leve revestido
Pasta Kraft	Papel para uso gráfico, papeis absorventes, cartão, papel de embrulho, papel de embalagem, envelopes
Pasta química ao “sulfito”	Papel de jornal, papel de impressão e escrita, papel para uso sanitário
Pasta semi-química	Papel de impressão e escrita, papeis absorventes

Branqueamento: Independentemente do processo seguido (químico ou mecânico), as pastas geradas (designadas por pastas cruas), têm uma coloração castanha. O facto deve-se à presença de grupos cromóforos, principalmente na lenhina residual (Viikari *et al.*, 1994). A remoção destes grupos na etapa de branqueamento pode ser, ou não, essencial, dependendo do objectivo da produção (papel branco ou de embalagem). O processo envolve a oxidação dos grupos cromóforos remanescentes e/ou a degradação e dissolução das unidades moleculares que os contêm. Os métodos utilizados (genericamente divididos em dois grupos: os que recorrem ao uso de cloro – elementar ou dióxido de cloro - e os que decorrem na ausência de cloro – por recurso aos mais variados reagentes, nomeadamente o oxigénio, ácido peracético, ozono, peróxido de hidrogénio, entre outros) são de acção selectiva mas exigem controlo de modo a garantir a integridade das fibras do papel (Ragauskas *et al.*, 1994).

Modificação das fibras: Nesta fase do processo pretende-se melhorar as características papelceiras das fibras. São vários os processos utilizados, nomeadamente a refinação ou o batimento das fibras, a alcalinização e a combinação com aditivos (Secção 1.5.). Embora o trabalho tenha sido desenvolvido essencialmente na tentativa de modificar a fibra secundária, a intervenção nesta etapa da produção é um dos objectivos da presente dissertação (Secção 3.2.).

Os processos de produção de pasta a partir de papel velho incluem uma unidade de desfibrção, seguida de módulos de separação específicos que permitem a remoção dos contaminantes presentes na fibra a reciclar. As características ópticas estipuladas para o produto final determinam a necessidade de integrar uma unidade de branqueamento na linha de produção. Tendo em conta as limitações associadas à produção de papel a partir de fibra secundária (Secção 1.4.2.), a manipulação das fibras de modo a melhorar as suas características papelceiras é, quase sempre, indispensável.

Remoção de contaminantes: Geralmente, as recolhas de papel velho incluem uma grande diversidade de materiais contaminantes. Podem considerar-se: pedras, grafos, cliques, vidros, plásticos, cera, colas, tintas e cinzas. O facto destes materiais apresentarem características diferentes das fibras (nomeadamente, de tamanho, forma, densidade ou propriedades superficiais), permite que possam ser aplicados equipamentos (tais como crivos, centrifugas, lavadores e flutuadores) que, sendo capazes de explorar essas diferenças, garantem a sua separação. A complexidade dos sistemas de reciclagem depende das recolhas de papel e da qualidade pretendida para o produto final. A remoção é tanto mais difícil quanto menor for o tamanho dos contaminantes; as tintas e as colas são efectivamente os mais difíceis de remover (Silveri e Olibano, 1992). A remoção eficiente destes contaminantes requer o tratamento das pastas a jusante dos módulos de separação.

A intervenção nos processos de reciclagem de papel, nomeadamente na remoção de contaminantes (partículas de tinta) e na modificação das fibras a reciclar, constitui o principal objectivo deste trabalho (Secções 3.2. e 3.3.).

Produção de papel

Depois de preparada, a pasta é enviada para a máquina de papel. Na forma de suspensão diluída (0.5 a 1% de consistência), as fibras (e os aditivos) são distribuídas o mais uniformemente possível na mesa de formação; a maior parte da água é drenada através da teia, sobre a qual ficam retidos os materiais sólidos que formam a folha de papel (contendo 80% de água). Para remoção adicional da água incorporada, a massa de fibras é sujeita a processos de prensagem (permanecendo ainda com 54.5 – 65.5% de água) e de secagem (4 – 10% humidade). A prensagem consiste na passagem por um conjunto de cilindros pesados que “espremem” a água da folha; a secagem consiste na passagem por cilindros aquecidos (temperatura ligeiramente superior a 100°C). Na produção de papeis revestidos ou colados (superficialmente), a máquina de papel inclui (depois da etapa de secagem), as operações de colagem e de revestimento. Antes de ser bobinado, o papel passa pela calandragem, que lhe confere um melhor acabamento de superfície e lhe regulariza a espessura (Anónimo, 2002e).

A utilização do papel produzido (impressão ou escrita, embalagem ou uso sanitário ou doméstico) determina as suas características nomeadamente, as propriedades estruturais (como a porosidade e a densidade), as propriedades ópticas (como o grau de brancura e o ERIC) e as mecânicas (como as resistências à tracção, ao rebentamento e ao rasgamento).

De um modo geral, a produção de papel (quer seja a partir da madeira ou de material reciclado) envolve a aplicação de grandes quantidades de produtos químicos, estando associada a um elevado impacto ambiental. Na tentativa de minorar este problema, e provavelmente em resultado da pressão governamental em torno desta questão, a investigação na área papelreira desenvolveu-se no sentido de estabelecer processos ambientalmente mais favoráveis. Uma das técnicas mais exploradas é a aplicação de enzimas (Secções 1.5.2. e 1.6.3.), sendo que todas as etapas descritas anteriormente são actualmente possíveis (pelo menos à escala laboratorial) mediante a sua utilização. Os resultados são contudo muito variáveis, dependendo das condições operatórias e das características da matéria-prima utilizada.

1.2. As fibras do papel

Tendo em consideração que as pastas utilizadas na produção de papel são maioritariamente obtidas a partir da madeira, a constituição química e estrutural apresentada nesta Secção considera especificamente este tipo de fibras.

1.2.1. Composição química

Como principais constituintes da madeira contam-se a celulose, as hemiceluloses e a lenhina (Figura 1.5.). Além destes, a madeira inclui componentes não-estruturais, nomeadamente compostos de baixo peso molecular, como os extractivos (material orgânico) e as cinzas (material inorgânico) (Mark, 1984; Eaton e Hale, 1993; Pereira, 1995). A composição relativa destes componentes depende da espécie, dos factores ambientais durante o crescimento da planta (por exemplo, as características do solo e o clima), do estado de maturação e da localização no tronco (Figura 1.11.). Geralmente, apontam-se valores da ordem de 40 – 55% (celulose), 25 – 40% (hemiceluloses) e 18 – 33% (lenhina) (Eaton e Hale, 1993). A percentagem de material não-estrutural é, em média, 3 – 4% (Mark, 1984).

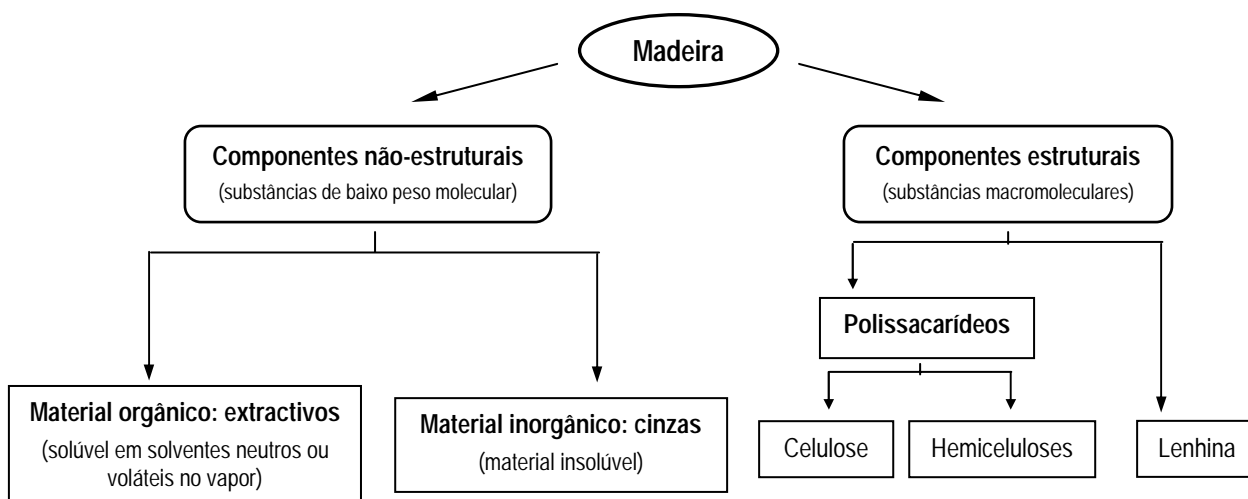
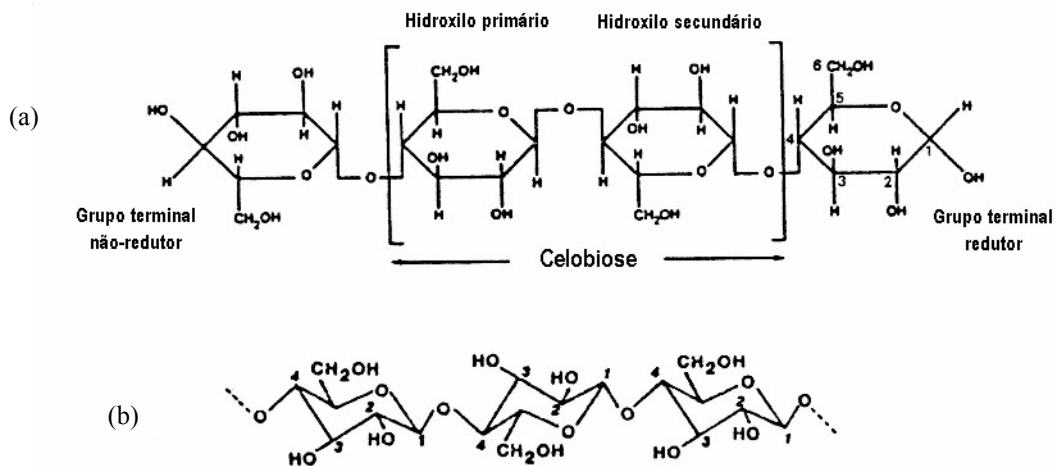


Figura 1.5.: Componentes da madeira (adaptado de Mark, 1984).

Celulose

A celulose é um polímero linear constituído por unidades de anidro-D-glucopiranosose ligadas através de ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$; devido a este tipo de ligação, a unidade de repetição ao longo da cadeia é, na prática, o dissacarídeo celobiose (Figura 1.6.). O número de unidades de glucose presentes na cadeia traduz o grau de polimerização (GP) da molécula de celulose, que varia em média entre 8000 e 10000 na madeira (Eaton e Hale, 1993).

O grau de organização entre as cadeias de celulose é elevado. As unidades de repetição apresentam grupos de substituição nas posições 2, 3 e 6, que estabelecem ligações de hidrogénio entre unidades adjacentes ou presentes em cadeias contíguas (ligações intermoleculares ou intramoleculares), formando uma estrutura coesa e altamente cristalina (Figura 1.7.). O grupo hidroxilo primário ligado ao carbono 6 é um dos principais intervenientes nestas ligações (Clark, 1985).



Os dois resíduos terminais da celulose diferem na sua reactividade química: um contém uma estrutura de hemiacetal cíclico, sendo designado por grupo terminal redutor; o outro inclui um grupo hidroxilo secundário adicional, sendo denominado grupo terminal não-redutor.

Figura 1.6.: Estrutura química (a) e fórmula estereoquímica (b) da celulose (Eaton e Hale, 1993).

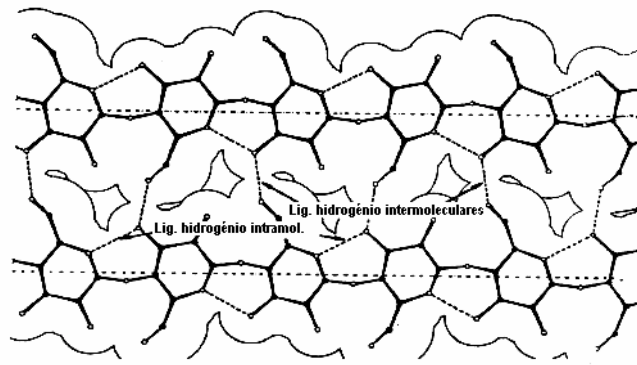


Figura 1.7.: Ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, projectadas no mesmo plano (Fengel e Wegener, 1989).

Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos não-celulósicos de baixo grau de polimerização (raramente superior a 200), constituídos por vários tipos de unidades de açúcar (Figura 1.8.): hexoses (como D-glucose, D-manose ou D-galactose), pentoses (como D-xilose ou L-arabinose) e seus derivados ácidos (como ácido glucurónico ou galacturónico). De um modo geral, apresentam uma estrutura amorfa (ou pouco cristalina) e cadeias ramificadas (Meier, 1961; Hirst, 1961); o grau de organização destes constituintes aumenta quando se associa à celulose (Mark, 1984). As hemiceluloses mais representativas são o xilano (folhosas) e o glucomanano (resinosas) (Eaton e Hale, 1993).

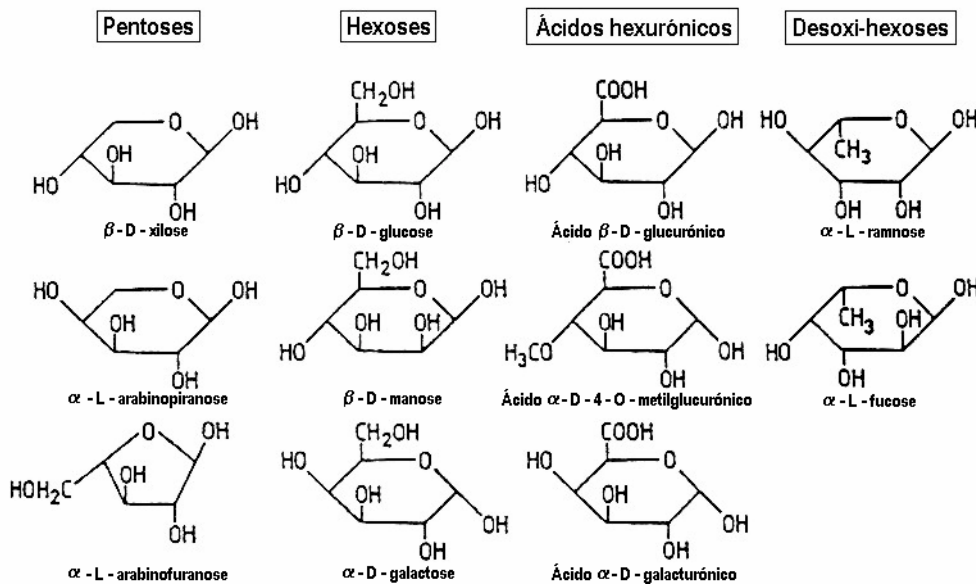


Figura 1.8.: Unidades de açúcar que podem constituir as hemiceluloses (Pereira, 1995).

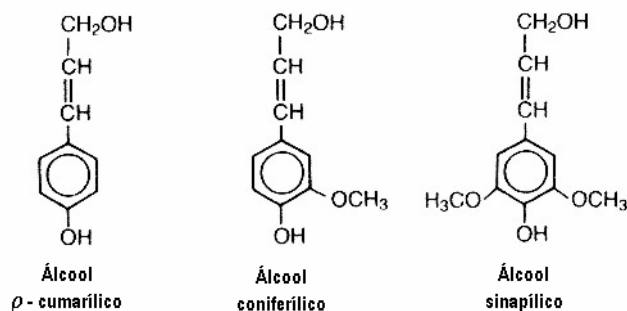
Tal como na celulose, o grupo funcional mais frequente nas hemiceluloses é o hidroxilo. Paralelamente, estão presentes grupos carboxilo (provenientes dos ácidos urónicos) e acetilo.

Lenhina

A lenhina é um polímero tridimensional complexo, constituído por unidades de fenilpropano (Figura 1.9.). A sua complexidade e heterogeneidade estrutural dificultam a formação de agregados organizados, tornando este material completamente amorfo (Meier, 1961; Mark, 1984; Eaton e Hale, 1993). A Figura 1.10. mostra o modelo estrutural proposto para a lenhina numa espécie de folhosa (*Fagus sylvatica*).

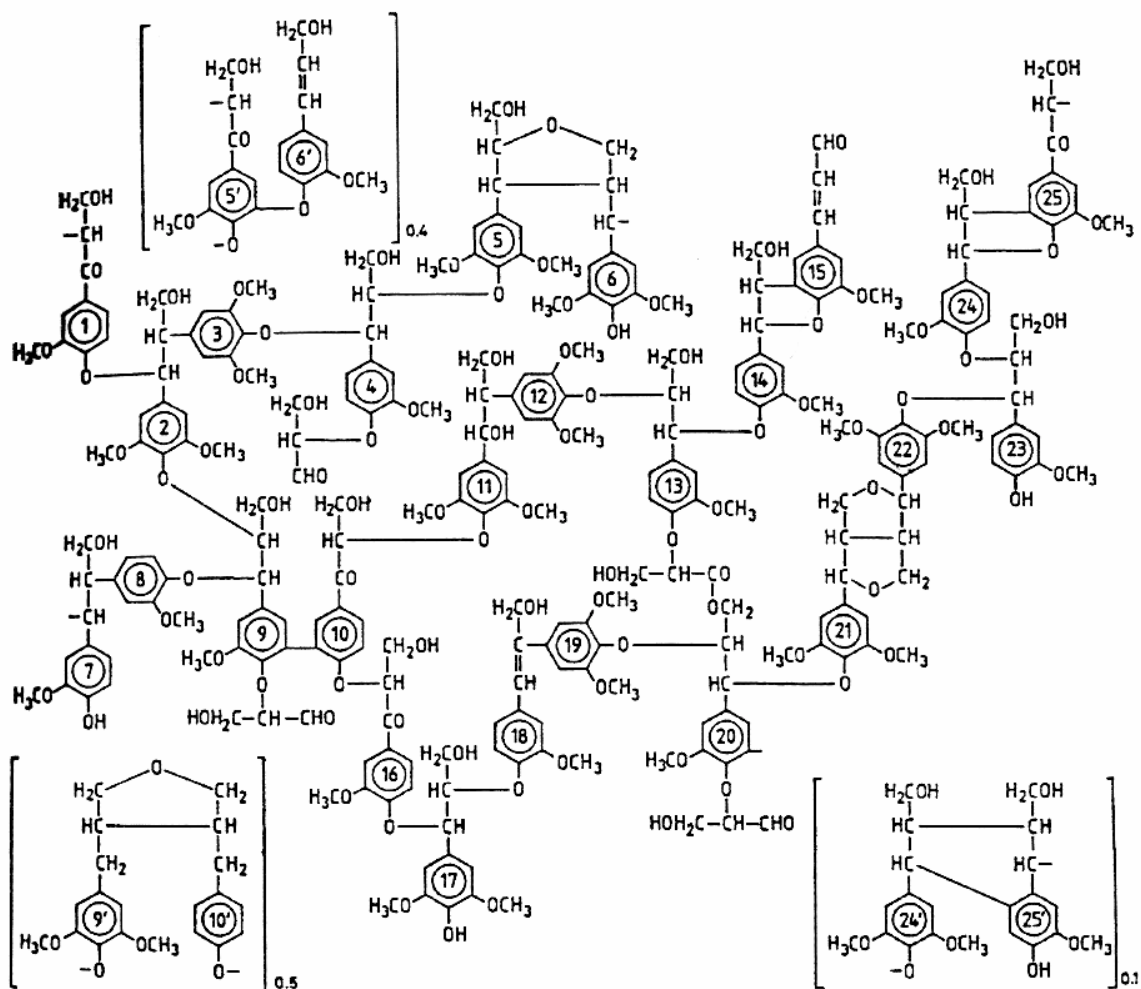
O peso molecular dos derivados solúveis da lenhina abarcam uma gama extensa de tamanhos: $> 10^3$ a $> 10^6$ (Mark, 1984). A lenhina pode formar complexos com os polissacarídeos, sendo mais provável a ligação às hemiceluloses (nomeadamente, ao xilano e ao manano); as ligações predominantes são as éter, éster e glicosídicas (Fengel e Wegener, 1989).

O facto dos processos de extracção da lenhina representarem alterações neste material, dificulta grandemente a análise estrutural deste composto.



A lenhina é polimerizada enzimaticamente na parede celular das plantas a partir de três tipos de unidades de fenilpropano precursoras. A principal diferença na estrutura química destes precursores é a presença ou ausência de grupos metoxilo ($-\text{OCH}_3$) nas posições 3 e 5 do anel aromático. Durante a polimerização, as unidades ligam-se covalentemente entre si, de modo complexo e aparentemente aleatório; as ligações predominantes são do tipo éter, carbono-carbono e glicosídicas. A variação estrutural entre as cadeias formadas justifica a diferente reactividade química deste material (Mark, 1984; Eaton e Hale, 1993).

Figura 1.9.: Monómeros de fenilpropano que constituem os polímeros de lenhina (Eaton e Hale, 1993).



A lenhina das folhosas é do tipo seringilo/guaiacilo (S/G) uma vez que é formada a partir dos precursores álcool sinapílico e coniferílico. A razão G:S é variável entre as diferentes espécies de folhosas; neste caso, admite-se a relação 1.4:1 (Eaton e Hale, 1993).

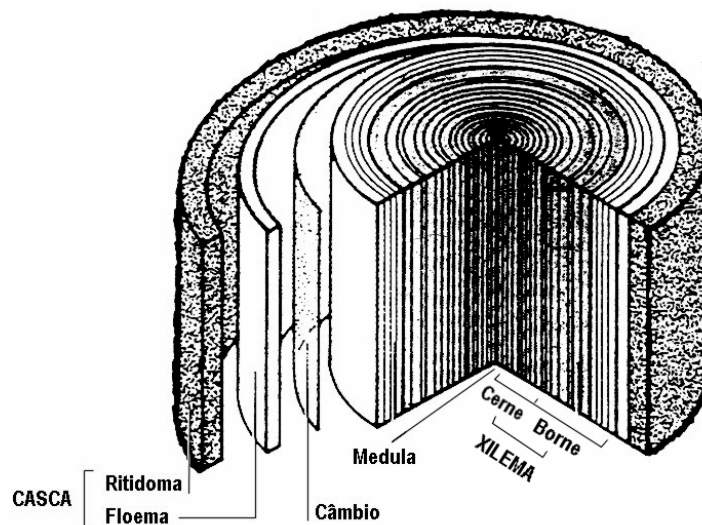
Figura 1.10.: Modelo da estrutura da lenhina de *Fagus sylvatica* (segundo Nimz, 1974 apresentado em Eaton e Hale, 1993).

Compostos de baixo peso molecular

Esta denominação inclui um conjunto variado de compostos orgânicos e inorgânicos. Os primeiros, do tipo lipofílico e hidrofílico, compreendem vários triterpenos, esteróis, ácidos gordos esterificados com glicerol (gorduras) ou com álcoois de maior peso molecular (ceras), ácidos e álcoois gordos livres, compostos polifenólicos (como os taninos), aminoácidos, pectinas, amidos e açúcares simples. Os segundos, são constituídos predominantemente por sais, tais como, sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos (de cálcio, potássio ou magnésio) (Mark, 1984).

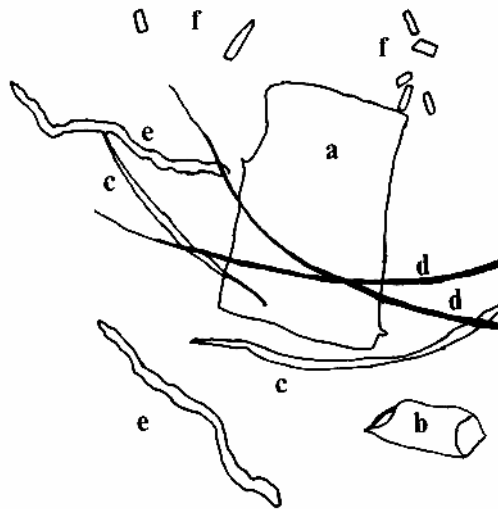
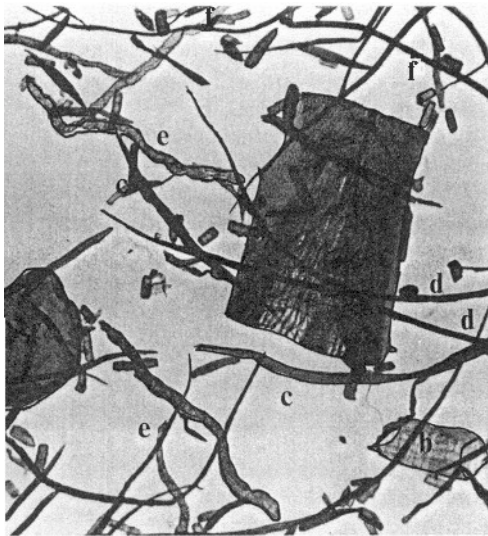
1.2.2. Morfologia

Tal como a composição química, o tipo de células presentes na madeira depende da espécie, do grau de maturação do indivíduo e da sua localização no tronco da árvore (Figura 1.11.). Usualmente, as pastas de papel são obtidas a partir do xilema. Nesta região, contam-se com células para transporte de fluídos (elementos de vasos), células para transporte de nutrientes (parênquima) e células de suporte (genericamente designadas por fibras, mas que podem ser classificadas em libriformes, fibrotraqueídeos, traqueídeos vasicêntricos, entre outras) (Figura 1.12.). A presença de cada tipo de células na pasta, contribui diferentemente para as propriedades de resistência do papel: as fibras asseguram a resistência da folha; pelo contrário, os elementos de vaso tendem a reduzi-la; as células mais pequenas, tal como as parênquima, contribuem para a formação como finos primários (Mark, 1984). De um modo geral, a maior percentagem de células corresponde à fracção de células de suporte (Eaton e Hale, 1993).



O floema (região onde são transportadas os nutrientes sintetizados nas folhas) e o ritidoma (estrutura de protecção formada por tecidos mortos) constituem a casca. O cerne (zona central, sem seiva, de cor escura) e o borne (região exterior, de cor clara, fisiologicamente activa e que contém água e substâncias dissolvidas provenientes do solo) formam o xilema (ou lenho). A medula é a parte central do tronco, constituída por tecido formado no primeiro ano de crescimento da planta. No câmbio são produzidas células que, ao longo do tempo se diferenciam de acordo com as suas funções, passando a integrar o xilema ou o floema (Eaton e Hale, 1993).

Figura 1.11.: Secção transversal do tronco (adaptado de Pereira, 1995).



(esquerda) Fotografia (ampliação: 90x)

(direita) Elementos da fotografia

(a) e (b) elemento de vaso: células largas, ocas e de paredes finas, com inúmeros orifícios que permitem a comunicação entre células; dispõem-se no topo umas das outras de modo a formar tubos longos, denominados vasos.

(c), (d) e (e) células de suporte, fibrotraqueído, fibra librifforme, traqueído vasicêntrico, respectivamente: mais robustas, alongadas, pontiagudas e de paredes espessas.

(f) parênquima: células pequenas e finas, agrupadas em feixes; dispõem-se radial ou axialmente no tronco.

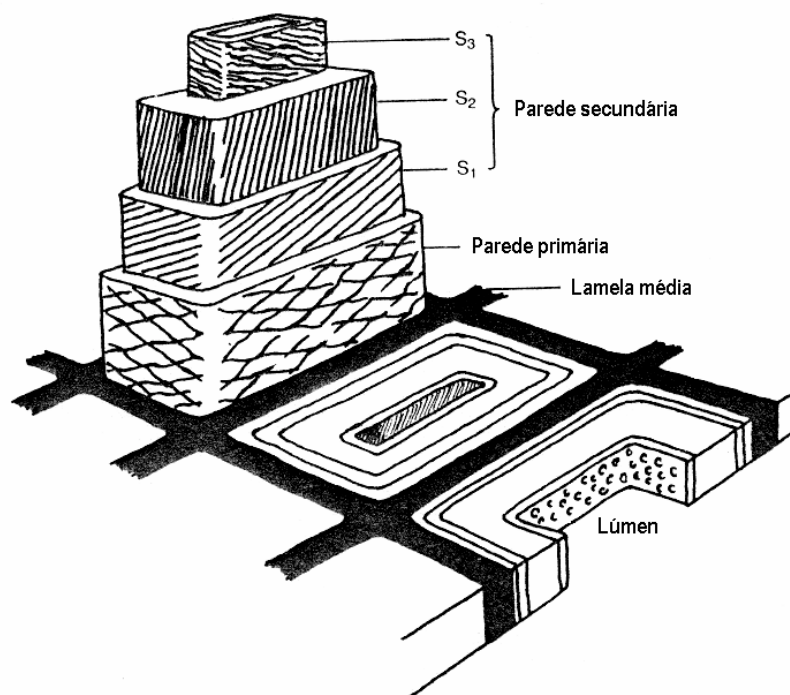
Figura 1.12.: Componentes celulares de uma pasta obtida a partir do carvalho, *Quercus sp.* (Mark, 1984).

A organização das células de suporte na madeira constitui uma estrutura intrincada que lhe confere resistência e rigidez (Figura 1.13.). A formação e crescimento destas células ocorre por deposição dos materiais constituintes (principalmente celulose, hemicelulose, lenhina) do exterior, a partir da parede primária, para o interior, até à parede rugosa do lúmen (Clark, 1985; Eaton e Hale, 1993). Tendo em consideração a estrutura das fibras (Secção 1.2.3.), a resistência da madeira vai depender da espessura e da orientação das microfibrilas de celulose da parede celular.

1.2.3. Estrutura

A organização interna da parede celular é complexa uma vez que os componentes químicos presentes na madeira se associam do mais variado modo (qualitativa e quantitativamente), para formar as células vegetais (Meier, 1961; Kerr e Goring, 1975; Eaton e Hale, 1993; Mark, 1984).

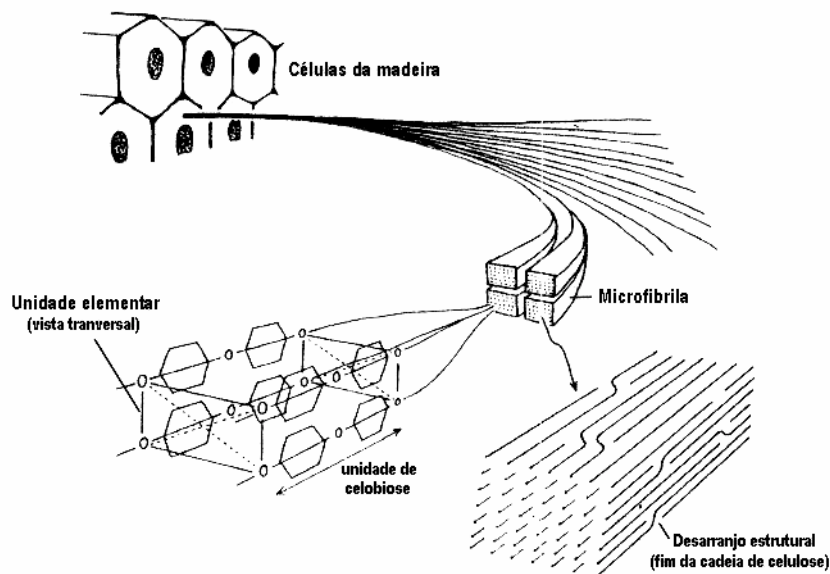
Como unidade elementar deve considerar-se os agrupamentos celulósicos altamente organizados que se agregam de modo a constituir os elementos estruturais maiores (Figura 1.14.). A estrutura lamelar da parede celular é determinada pela deposição destes elementos, nomeadamente das microfibrilas (Figura 1.13.), consideradas pela maioria dos autores como a unidade de “construção” básica. O arranjo estrutural de cada camada é significativamente diferente (Salmén, 1986): na parede primária, as microfibrilas encontram-se bastante afastadas, formando uma rede de malha pouco apertada e organizada. Na parede secundária (camadas S_1 , S_2 e S_3), as microfibrilas orientam-se paralelamente ao eixo longitudinal da fibra, num arranjo helicoidal; o ângulo de orientação das microfibrilas relativamente ao eixo longitudinal é maior na camada S_2 ($10^\circ - 30^\circ$), permitindo a formação de uma rede de malha fina e muito resistente. Além disso, o facto de ocupar entre 70 – 80% da parede total, faz com que a camada S_2 seja a que mais contribui para as características da fibra.



As células de suporte, dispostas maioritariamente na posição axial, são ligadas pela lamela média (região de carácter amorfo, formada por lenhina e pectina). A parede celular compreende duas regiões, a primária e a secundária (que se divide em 3 sub-camadas: S_1 , externa; S_2 , intermédia; S_3 , interna). A espessura média das camadas que formam a parede celular é (Salmén, 1986): parede primária ($0.06 \mu\text{m}$); camada S_1 ($0.1 - 0.2 \mu\text{m}$); camada S_2 ($1 - 5 \mu\text{m}$); e camada S_3 ($0.1 \mu\text{m}$).

As paredes primária e secundária são constituídas por celulose e hemiceluloses, em associação com a lenhina; podem ainda incluir outros constituintes, como pectinas e proteínas. A percentagem relativa de cada componente depende da localização na parede celular. No lúmen (região oca, no interior das fibras), podem acumular-se substâncias, tais como o amido, gorduras e ceras. A parede interior do lúmen (parte exterior da camada S_3) termina com a deposição de um material lenhoso que forma uma superfície irregular (Eaton e Hale, 1993).

Figura 1.13.: Esquema da organização das células vegetais na madeira (Eaton e Hale, 1993).



As moléculas de celulose agrupam-se em feixes, constituindo unidades estruturais sucessivamente maiores. Em função do tamanho, é vulgar a utilização de designações como fibrilas elementares (diâmetro ≈ 3.5 nm), nanofibrilas (3.5 a 30 nm), microfibrilas (30 nm a $0.3 \mu\text{m}$) e fibrilas ($> 0.3 \mu\text{m}$) (Clark, 1985).

O agrupamento em microfibrilas é geralmente utilizado para descrever a organização estrutural da parede celular das fibras. O grau de organização da celulose nas microfibrilas é elevado, contribuindo para a natureza cristalina da parede celular. A unidade de repetição na estrutura (unidade elementar), consiste em quatro cadeias de celulose com orientação paralela (localizadas nos cantos de um romboide de dimensões $0.84 \times 0.79 \times 1.03$ nm) e uma cadeia com orientação anti-paralela (no centro). Este tipo de organização é característico da Celulose I (Figura 1.15.).

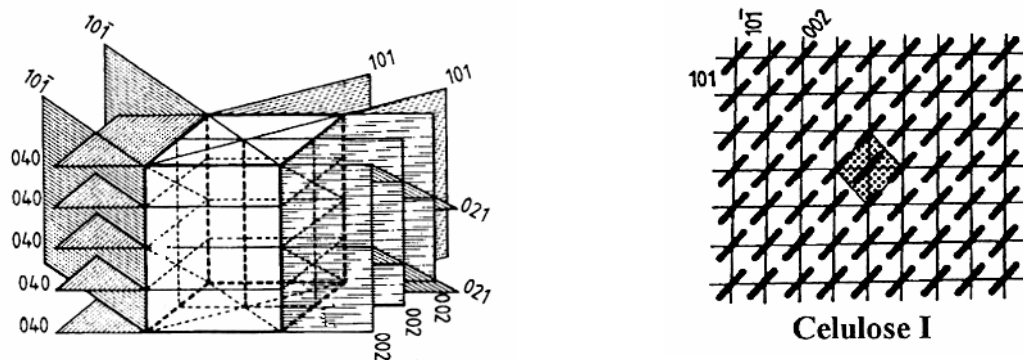
O arranjo do domínio cristalino da microfibrila é perturbado por defeitos estruturais (zonas menos ordenadas), segundo os modelos propostos na Figura 1.16.. As microfibrilas são delimitadas por regiões menos organizadas, constituídas por celulose, hemiceluloses e lenhina (Figura 1.17.).

Figura 1.14.: Diagrama representativo da constituição das células da madeira (adaptado de Eaton e Hale, 1993).

A forma como a celulose se associa com os outros componentes da parede celular tem vindo a ser objecto de intensa discussão uma vez que desta distribuição depende a compreensão da evolução das propriedades das fibras e da sua interacção. O grau de cristalinidade da celulose (nível de organização apresentado pelas microfibrilas) afecta naturalmente as propriedades químicas e físicas das fibras (que, necessariamente, influenciam as propriedades da pasta e do papel). Com efeito, quanto maior for a cristalinidade, maior será a densidade, rigidez e resistência à tracção das fibras e menor a reactividade química e a capacidade de absorção de solventes (Sjöström, 1993). A presença de hemiceluloses, onde existem grupos facilmente ionizáveis (grupos carboxilo), implica que as fibras, quando em solução

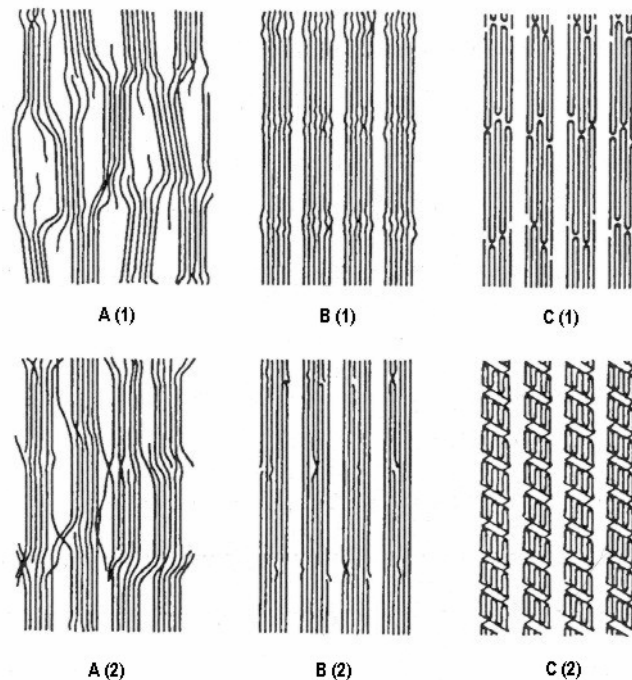
aquosa, sejam afectadas por factores como o pH, a temperatura e as iões em solução. De facto, verificou-se que o entumescimento e a flexibilidade das fibras são melhorados com a presença de hemiceluloses ricas em ácidos urónicos (Secção 1.5.1.2.). Finalmente, a lenhina confere rigidez à parede celular o que, em associação ao seu fraco carácter hidrofílico, reduz a capacidade de entumescimento das fibras.

São vários os modelos propostos para o arranjo entre os diferentes componentes (Figura 1.17.). De um modo geral, aceita-se que as microfibrilas de celulose formam o esqueleto da parede e que a lenhina e as hemiceluloses existem como material envolvente desse esqueleto.



Na estrutura, a célula unitária é representada pelo espaço a pontilhado. Os diferentes planos de observação correspondem a picos de diferente intensidade nos registos de difracção de raios-X (Figura 3.13.).

Figura 1.15.: Estrutura cristalina da celulose I projectada no plano 002 e principais planos de observação de uma unidade elementar (Fengel e Wegener, 1989).



Nas microfibrilas, os domínios cristalinos (altamente organizados) são interrompidos por pequenos defeitos estruturais. Estas regiões menos ordenadas são denominadas de transição ou para-cristalinas.

A. sistema de micelas (cristalitos) franjadas: as moléculas (dispostas longitudinalmente) passam em zonas ordenadas e desordenadas:

(1) as zonas desordenadas são formadas pelas pontas das cadeias celulósicas, existindo cadeias que passam por várias micelas (Kratky e Mark, 1937).

(2) cordas fibrilares individuais, ligadas por moléculas de transição (H.&H. Dolmetsh, 1968).

B. cordas individuais formadas por moléculas dispostas longitudinalmente e sequência de zonas ordenadas e desordenadas:

(1) fibrilas formadas por zonas longas ordenadas, interrompidas por zonas desordenadas em intervalos regulares (Hess *et al.*, 1957).

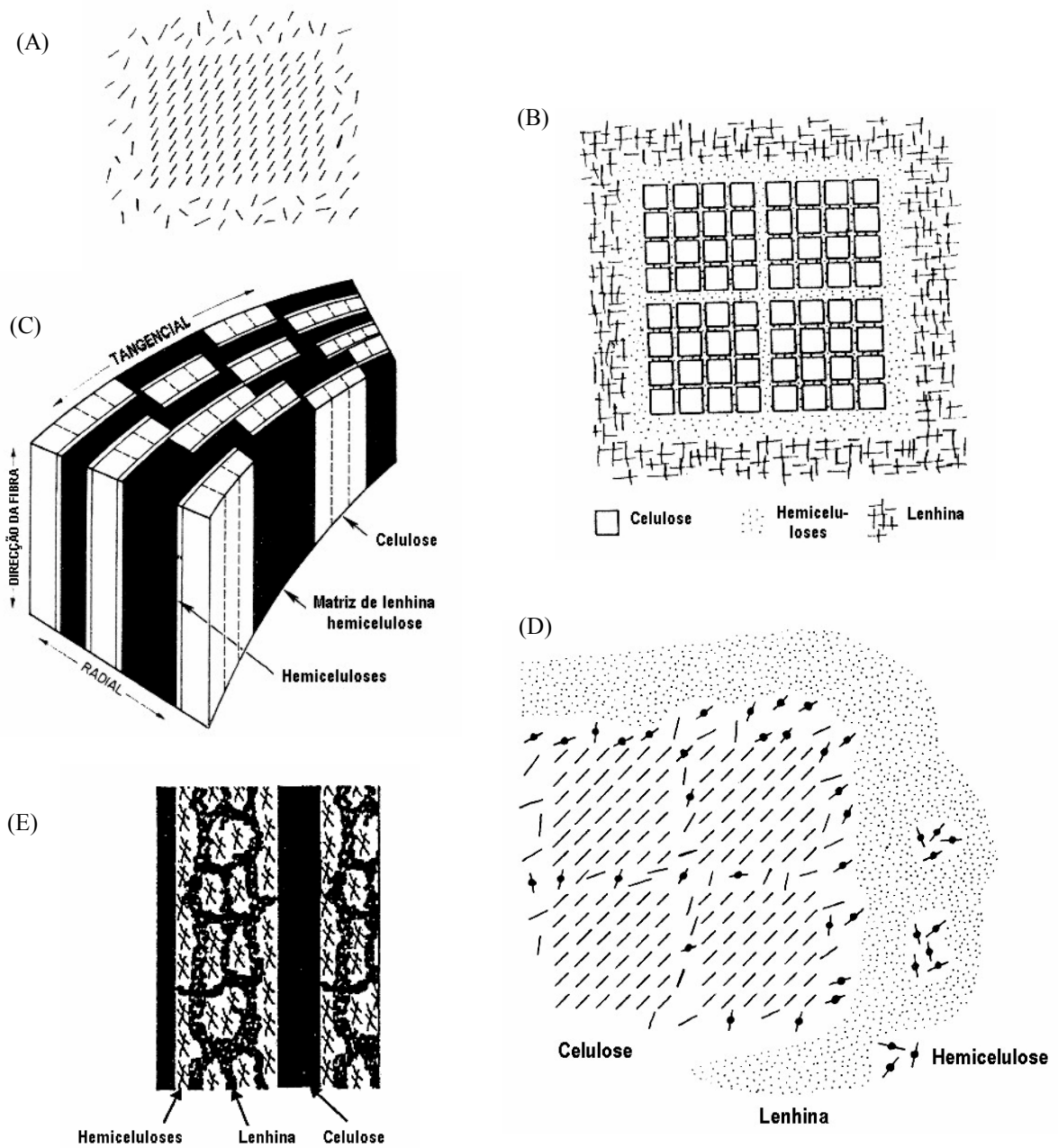
(2) as zonas desordenadas correspondem a defeitos da rede e a pontas das cadeias moleculares (Muhletahler, 1969).

C. as zonas ordenadas são conjuntos de cadeias dobradas longitudinalmente; as zonas que contêm as voltas das cadeias constituem as regiões de menor ordenação:

(1) as cadeias estão dobradas no plano 101; o cristalito consiste em camadas de cadeias moleculares dobradas (Tonnessen e Ellefsen, 1960; Chang, 1971; Watanabe *et al.*, 1974).

(2) as cadeias estão dobradas formando uma fita e a fita enrolada em hélice formando a microfibrila (Manley, 1964, 1971).

Figura 1.16.: Modelos para a estrutura interna das microfibrilas de celulose (referências em Pereira, 1995).



(A) as moléculas de celulose associam-se num estado de organização elevado, sendo rodeadas por moléculas com menor grau de organização (celulose e hemiceluloses) (Preston, 1962).

(B) o modelo foi posteriormente explorado por Fengel (1970), incluindo a presença de lenhina na parede celular. O modelo proposto por este autor sugere a existência de camadas de hemicelulose de diferente espessura a separar as fibrilas individuais de celulose; os agregados destas unidades são rodeados por hemiceluloses e lenhina.

(C), (D) e (E) Os modelos posteriores reconhecem a associação directa entre a celulose e as hemiceluloses e das hemiceluloses com a lenhina; estes modelos evidenciam a possibilidade da agregação das hemiceluloses no interior da matriz de lenhina (Kerr e Goring, 1975; Fengel e Wegener, 1989 e Salmén e Olsson, 1998).

Figura 1.17.: Representação esquemática da associação entre a celulose, hemiceluloses e lenhina na parede celular (Eaton e Hale, 1993).

1.3. Características determinantes do comportamento das fibras do papel

1.3.1. Acessibilidade e reactividade

A acessibilidade das moléculas condiciona a sua reactividade; independentemente da reactividade de um composto, a sua localização numa estrutura (ou acessibilidade) determina a interacção com outras moléculas. No presente caso, são essenciais os seguintes aspectos: a reactividade dos constituintes das fibras, nomeadamente com a água (já que esta está presente em praticamente todas as fases do processo e afecta a produção do papel); e a sua acessibilidade nas fibras. A reactividade e a acessibilidade das cadeias é determinante nas etapas de modificação das pastas (refinação, alcalinização, tratamento enzimático), pois interfere com o comportamento das fibras.

A reactividade da celulose depende da acessibilidade dos grupos de substituição (Figura 1.6.). O posicionamento dos grupos hidroxilo nas unidades de glucopiranosose (posições 2, 3 ou 6) e o arranjo mais ou menos organizado são determinantes (Clark, 1985; Sjöström, 1993). Sendo um grupo hidroxilo primário, o grupo de substituição localizado no carbono 6 de cada unidade de repetição é mais reactivo do que os grupos hidroxilo secundários, localizados nas posições 2 e 3; além disso, o facto de se projectar para fora do anel de piranosose garante-lhe uma maior mobilidade. Os grupos hidroxilo localizados nas zonas amorfas estão mais acessíveis e reagem mais facilmente do que os localizados nas zonas cristalinas, onde a estrutura é mais intrincada e as ligações entre cadeias adjacentes são mais fortes.

Nas hemiceluloses, a presença de grupos carboxilo (fortemente polares) e o menor grau de polimerização (que aumentam a proporção de terminais redutores polares no meio) confere-lhes um carácter mais hidrofílico do que o da celulose. A lenhina possui um carácter hidrofóbico.

Assim, a composição relativa e a organização estrutural destes constituintes serão responsáveis pela reactividade e a acessibilidade nas fibras. A disponibilidade de hemiceluloses (muito reactivas), favorece o entumescimento e a fibrilação: o aumento da mobilidade e da flexibilidade das fibras aumenta a acessibilidade. Pelo contrário, a incrustação da lenhina na estrutura limita a interacção dos materiais hidrofílicos e torna as fibras mais rígidas. A sua remoção pode alterar factores como a área superficial e a porosidade e conseqüentemente a acessibilidade. De um modo geral, o tamanho médio dos poros nas fibras das pastas mecânicas derivadas da madeira é de 1 nm, enquanto que nas fibras das

pastas químicas é de 5 nm (Stone e Scallan, 1968); este facto torna as pastas químicas bastante mais susceptíveis ao processamento (por exemplo, ao ataque das enzimas) do que as mecânicas.

Além disso, as regiões menos organizadas (hemiceluloses ou celulose amorfa) constituem zonas menos robustas da estrutura, por isso mais susceptíveis à manipulação externa. A secagem, por exemplo, fomenta as ligações entre cadeias adjacentes (o que pode estar associado a um aumento da cristalinidade) e reduz a acessibilidade dos grupos hidroxilo (Secção 1.4.2.).

1.3.2. A interacção entre partículas

A interacção entre partículas é de grande importância nas suspensões de colóides; as forças de interacção assumem maior relevância para partículas menores. De facto, para partículas maiores, as forças externas (tal como a força da gravidade e o arrastamento hidrodinâmico), são as predominantes.

As interacções mais importantes são: (i) as forças de *van der Waals*; (ii) as interacções eléctricas; (iii) as forças de hidratação; (iv) as interacções hidrofóbicas; e as interacções associadas à presença de cadeias moleculares adsorvidas na superfície das partículas, tais como (v) as repulsões estéricas e (vi) as pontes poliméricas. As duas primeiras contribuições constituem a base da teoria de estabilização dos colóides, denominada correntemente *DLVO*, sigla constituída a partir das iniciais dos nomes dos seus autores (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek). As outras contribuições são geralmente agrupadas sob a denominação de forças “não-*DLVO*” (Gregory, 1993; Israelachvili, 1992). Todas estas interacções coloidais são de curto alcance (Figura 1.24.).

Na produção do papel, o “sistema coloidal” é complexo, incluindo finos, fibras, cargas minerais e pigmentos, aditivos (naturais ou sintéticos) e material coloidal proveniente da matéria-prima usada na produção (Stratton e Swanson, 1981; Clark, 1985; Lindström, 1991). A compreensão das inter-relações dos diversos componentes permite o uso eficaz de agentes de retenção ou drenagem, e a absorção e deposição de aditivos.

No presente trabalho, a abordagem deste tema está principalmente associada à interpretação de fenómenos como a formação/estabilização de agregados de fibras e finos (estudo da estrutura e resistência de flocos). Além disso, pode justificar a separação de partículas finas, em meio aquoso, através de processos como a flutuação (por exemplo, a remoção de contaminantes na destintagem) e a compressibilidade dos bolos nos processos de filtração (alteração da porosidade em função dos agregados de partículas).

Interacções de van der Waals

Apesar de serem forças de ligação fracas, as forças de atracção de *van der Waals* assumem um papel de grande importância. Estas forças são originadas pela polarização eléctrica e magnética instantânea das partículas intervenientes, criando-se um campo magnético entre elas (Figura 1.18.); entre partículas de natureza semelhante a interacção será sempre atractiva. A interacção será tanto mais forte quanto menor for a distância que separa as partículas. Além disso, depende das propriedades do meio a partir do qual se promove a interacção (água, ar, etc). As forças de *van der Waals* abrangem três tipos fundamentais de interacções: (i) dipolo permanente – dipolo permanente (forças de Debye); (ii) dipolo permanente – dipolo induzido (forças de Keesom); e (iii) dipolo induzido – dipolo induzido (forças de London).

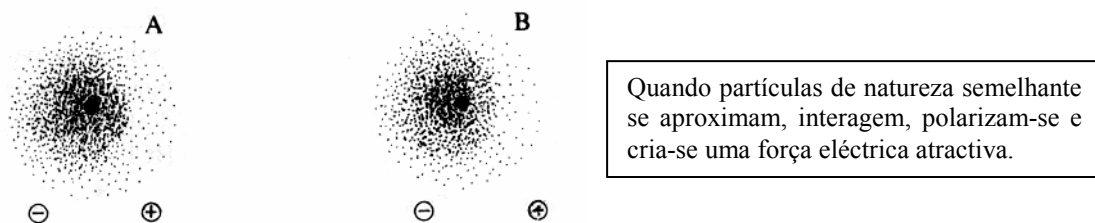


Figura 1.18.: Esquema representativo das interacções de *van der Waals* (Gil e Cardoso, 1987).

Uma forma simplificada de quantificar a magnitude das interacções de *van der Waals* (V_{vdw}) consiste na avaliação da constante de Hamaker (A), que depende das propriedades dieléctricas das partículas intervenientes e do meio no qual se processa a interacção. Como se pode verificar, para uma dada condição, existe uma proporcionalidade directa entre estas variáveis (Equação 1.1.). A relação entre a energia de interacção e a distância (D_i) depende essencialmente da geometria das partículas que interagem, sendo no caso de superfícies planas paralelas, proporcional a D_i^{-2} ; no caso de se tratarem de duas partículas esféricas separadas por uma curta distância (não exigindo assim um factor de correcção à interacção), será proporcional a D_i^{-1} .

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi D_i^2} \quad \text{(Equação 1.1.)}$$

Admitindo como meios de interacção a água e o ar (com permitividade dieléctrica 80 e 1, respectivamente), a energia de interacção entre materiais semelhantes é na água menor do que no ar (Tabela 1.3.). Segundo a teoria de *Lifshitz*, que permite uma determinação rigorosa das constantes de

Hamaker, a contribuição entrópica (que considera interacções dipolares de *Keesom* e *Debye*) nas interacções através da água, sobrepõe-se à da dispersão energética (que considera as forças de *London*), justificando o menor valor da constante de *Hamaker* (Israelachvili, 1992).

Tabela 1.3.: Valores da constante de *Hamaker* (interacção de meios idênticos) *

Material	através da água ($\times 10^{-20}$ J)	através do ar/vácuo ($\times 10^{-20}$ J)
Hidrocarboneto (cristal)	0.3 – 0.5	7.1
Mica	2.0	10
PTFE	0.29	3.8
Alúmen (Al_2O_3)	4.2	14
Zircónio ($n-ZrO_2$)	13	27
Celulose	0.8	5.8

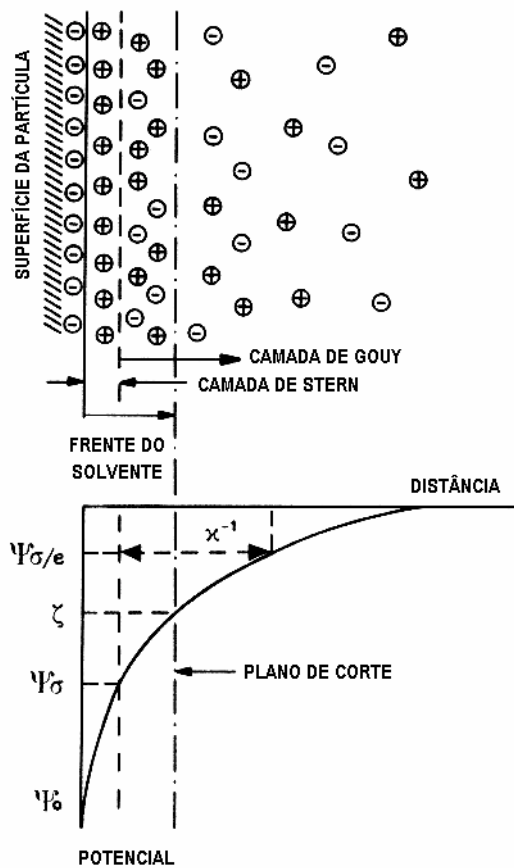
* valores apresentados em Israelachvili, (1992), com excepção do correspondente à celulose (Bergström *et al.*, 1999).

No caso do papel, por exemplo, é interessante notar uma diminuição das propriedades de resistência em função do aumento da humidade relativa do ar. Bergström e colegas (1999) referem que as interacções de *van der Waals* são substancialmente menores quando a água substitui o ar nos espaços entre as fibras. A redução é ainda mais significativa quando as fibras “entumecem” na presença de água; nestas condições, a diferença entre a permitividade dieléctrica do meio e das partículas é inferior.

Interacções eléctricas

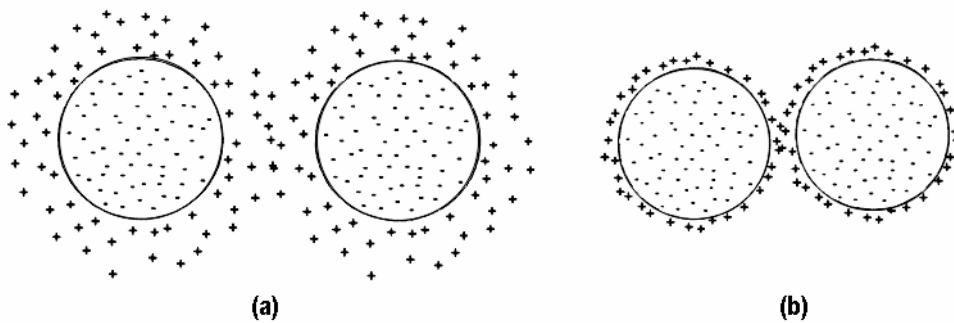
Quando partículas idênticas se encontram num meio de elevada permitividade dieléctrica (como por exemplo, a água) ficam carregadas, sendo impedidas de coalescer por forças electrostáticas repulsivas (Israelachvili, 1992; Gregory, 1993). O facto tem origem na formação de uma camada eléctrica (denominada dupla camada eléctrica) pela deposição dos iões de carga contrária presentes na solução, à volta das partículas carregadas. A distribuição dos iões é determinada por interacção eléctrica com a superfície, ficando fortemente associados à superfície ou espalhados aleatoriamente na solução (Figura 1.19.).

Uma medida das interacções eléctricas entre as partículas é o potencial zeta: quanto maior for o potencial zeta maior será a interacção (Figura 1.19.). A força iónica do meio exerce uma forte influência sobre este tipo de interacções (Figura 1.20.).



A Figura esquematiza a formação da dupla camada eléctrica junto a uma superfície carregada negativamente. A superfície atrai íons de carga contrária e repele os íons de carga idêntica. A diferença de potencial do meio decresce desde ψ (junto à superfície) até zero (no seio da suspensão). O potencial eléctrico na fronteira interior da dupla camada eléctrica (camada de Stern) é importante na interpretação deste tipo de interacção entre as partículas.

Figura 1.19.: Diagrama representativo das interações eléctricas – formação da dupla camada eléctrica (Lindström, 1991).



A força de repulsão entre as partículas gera-se logo que as camadas eléctricas se sobrepõem. Quando a força iónica do meio é baixa, os íons à volta das partículas estendem-se a uma distância considerável; a repulsão faz-se sentir a distâncias grandes. Pelo contrário, quando a força iónica do meio é elevada, as camadas difusas são menos extensas e as partículas precisam de se aproximar mais para desencadear a repulsão.

Figura 1.20.: Interação entre partículas carregadas negativamente em função da força iónica do meio (Gregory, 1993).

No caso das fibras, a carga pode estar associada aos grupos carboxilo, sulfônicos, fenólicos ou hidroxilo; o tipo e quantidade de grupos funcionais depende do processamento a que a matéria-prima foi sujeita para a produção de pasta de papel. Quando são utilizados pigmentos ou aditivos para alterar as características das pastas, há ainda a considerar o seu efeito na carga total do sistema; estas substâncias são muitas vezes de natureza anfotérica, podendo estar predominantemente carregadas positiva ou negativamente, em função do pH do meio e do ambiente químico envolvente (Stratton e Swanson, 1981; Linström, 1991).

Forças de hidratação

As forças de hidratação são interações repulsivas que surgem sempre que as moléculas de água adsorvem fortemente na superfície das partículas. A interação depende das características do meio envolvente e das propriedades das partículas intervenientes, nomeadamente do carácter hidrofóbico e da cristalinidade (Israelachvili, 1992; Gregory, 1993). É favorável em partículas que contém grupos funcionais facilmente ionizáveis à superfície, como é o caso das zonas amorfas presentes nas fibras do papel. A repulsão tem origem no facto do contacto entre as partículas exigir a sua desidratação: esse processo envolve trabalho e, conseqüentemente, o aumento da energia livre do sistema. Deste modo, a força destas ligações será tanto maior quanto maior for a energia necessária para romper a rede de ligações de hidrogénio formada e promover a desidratação, à medida que as partículas se aproximam.

As forças de hidratação constituem uma forma de repulsão adicional entre partículas de características semelhantes. A distâncias reduzidas, as forças de hidratação são mais intensas do que a repulsão da dupla camada eléctrica, prevendo-se que tenham influência significativa na estabilidade das partículas (especialmente em meios de força iónica elevada, onde o efeito da dupla camada é menor). Gregory (1993) aponta alguns trabalhos que servem de exemplo à estabilização por efeitos de hidratação: a estabilidade de partículas de latex em soluções concentradas de sais (Healy *et al.*, 1978) e a inibição de coalescência de bolhas de ar em condições semelhantes (Lessard e Zieminski, 1971).

A organização das moléculas de água em redor das partículas carregadas é variável: na primeira camada de moléculas (denominada primeira camada de hidratação) a estrutura é rígida e o movimento das moléculas de água está significativamente restrito; nas camadas subsequentes o efeito tende a diminuir sucessivamente, até que deixa de se fazer sentir e as moléculas de água podem movimentar-se livremente. Tal como se verá adiante, as características da água mais próxima à superfície das partículas podem ser significativamente diferentes da água livre (Secção 1.3.4.).

Interações hidrofóbicas

Quando as superfícies não têm grupos polares ou iónicos ou pontos para estabelecer ligações de hidrogénio, não apresentam qualquer afinidade pela água e a superfície é denominada hidrofóbica (Israelachvili, 1992; Gregory, 1993). A organização das moléculas de água em contacto com superfícies hidrofóbicas é entrópicamente desfavorável uma vez que o confinamento das moléculas entre as duas partículas pode impedir o crescimento da estrutura na direcção mais favorável, resultando no aumento da energia livre total do sistema. Em consequência, as moléculas de água tendem a migrar para o seio da água livre, onde não existe nenhuma restrição à formação de ligações de hidrogénio e onde a energia livre é menor; as duas superfícies atraem-se e aproximam-se, auxiliando a deslocação da água para fora da região de restrição.

As forças de atracção hidrofóbica podem ser consideravelmente mais fortes do que as de *van der Waals*, especialmente no caso dos materiais para os quais a constante de *Hamaker* é pequena.

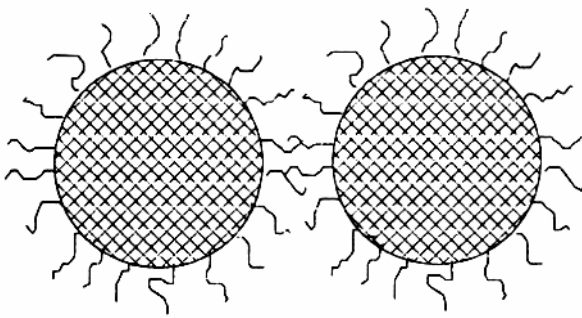
Repulsões estéricas

A adsorção de cadeias moleculares, especialmente polímeros (sintéticos ou naturais), na superfície das partículas pode ter um papel importante na sua estabilidade. Quando duas superfícies cobertas se aproximam, gera-se uma força que conduz a um efeito usualmente conhecido por estabilização estérica (Figura 1.21.). A interacção resulta numa força osmótica repulsiva devido ao estado de entropia desfavorável associado ao confinamento das cadeias entre as duas superfícies. As forças resultantes vão depender de vários factores, nomeadamente: (i) da quantidade de polímero adsorvido ou da superfície coberta por polímero em cada partícula; (ii) da ligação do polímero à superfície (simples adsorção, processo que pode ser reversível, ou fixação à superfície); e (iii) da qualidade do solvente.

No caso das cadeias adsorvidas serem hidrofílicas e de a interacção ocorrer em meio aquoso, a aproximação das partículas iria implicar uma repulsão adicional: a sobreposição das cadeias implicaria a sua desidratação, conduzindo ao aumento da energia livre do sistema; como o processo não é energeticamente favorável as partículas afastam-se.

A concentração de polímero é um dos factores críticos, uma vez que é indispensável que a camada de material adsorvido seja suficientemente espessa para manter as partículas a uma distância superior à região de acção das forças de atracção de *van der Waals*. A operação em condições adequadas permite que, mesmo que se formem agregados, a sua resistência seja pequena tornando fácil a desagregação.

Um exemplo bem conhecido deste tipo de interacção é a dispersão por adsorção de surfactantes não iónicos.



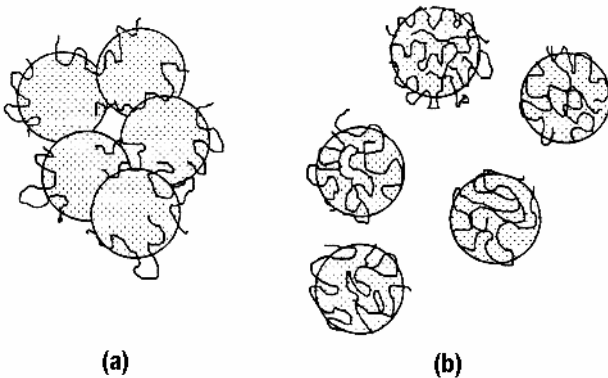
As duas partículas apresentam segmentos poliméricos adsorvidos na superfície; a repulsão estérica ocorre quando há sobreposição das cadeias adsorvidas.

O tipo de estabilizante esquematizado representa um dos mais eficientes: apresenta afinidade pela superfície e adsorve de modo a que os segmentos poliméricos se estendem na fase aquosa, para fora da partícula (maior área de interação).

Figura 1.21.: Diagrama representativo das interações estéricas entre partículas (Gregory, 1993).

Pontes poliméricas

Quando a quantidade de material polimérico adsorvido é reduzida, cada cadeia pode estar aderida a mais do que uma partícula, formando “pontes” de ligação entre elas. Nestas condições, e ao contrário do que foi descrito anteriormente, as partículas podem formar agregados, mesmo que estejam carregadas e tenham tendência em repelir-se (Figura 1.22.).



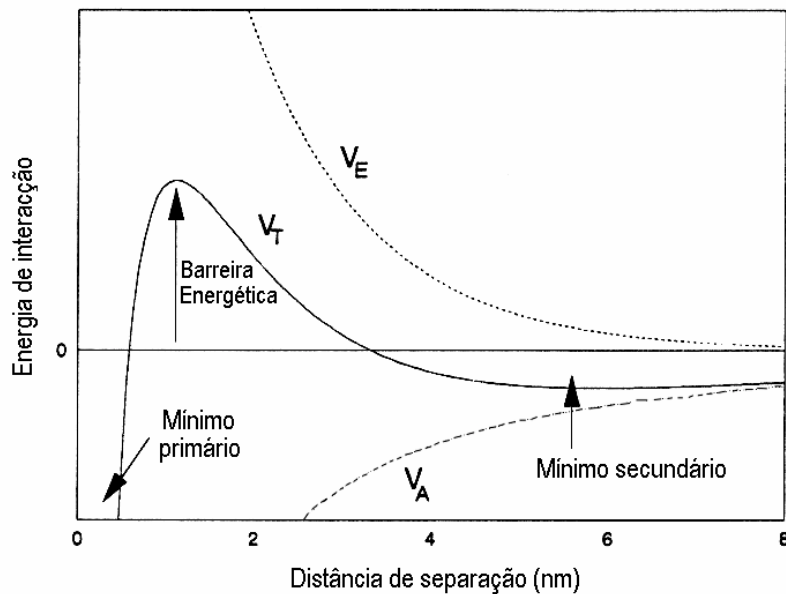
A quantidade de material polimérico adsorvido é crítica: uma dosagem reduzida não permite a formação adequada das pontes de ligação; pelo contrário, com uma concentração excessiva, a superfície das partículas não apresenta pontos disponíveis para a adsorção polimérica, podendo conduzir à repulsão estérica.

Figura 1.22.: Diagrama representativo da (a) formação de pontes poliméricas e da (b) re-estabilização das partículas pelo polímero adsorvido (Gregory, 1993).

1.3.2.1. A teoria DLVO

Tal como já foi referido, esta teoria interpreta a interação entre partículas idênticas com base unicamente nas forças atractivas de van der Waals e nas de repulsão da dupla camada eléctrica. A

energia total de interacção (V_T) em função da distância entre as partículas pode ser determinada pela combinação dos efeitos de cada uma das contribuições (V_A e V_E) no ponto considerado, procedendo à sua adição (Figura 1.23.). De modo a fomentar a agregação ou o afastamento das partículas, o sistema pode ser manipulado no sentido de maximizar (ou minimizar) as contribuições atractivas ou repulsivas. No caso das interacções eléctricas, é vulgar aumentar a concentração de sais em solução que permite simultaneamente aumentar a força iónica do meio (restringe a dupla camada eléctrica) e diminuir o potencial zeta da superfície das partículas. Ao contrário das interacções da dupla camada eléctrica, as forças de *van der Waals* são insensíveis ao pH e força iónica.



Quando as forças de repulsão são favorecidas, estabelece-se uma barreira energética que impede o contacto entre as partículas e portanto a agregação. Para a ultrapassarem, as partículas têm de colidir com energia suficiente. A Figura apresenta dois níveis energéticos possíveis para que a agregação ocorra:

(i) o mínimo primário, que ocorre a uma reduzida distância entre partículas, exige uma energia de colisão maior; quando estabelecem contacto, as partículas são afectadas por forças de *van der Waals* (V_A) fortes, formando agregados difíceis de dissociar.

(ii) a grandes distâncias, as interacções eléctricas (V_E) são as mais intensas, permitindo que se estabeleça um mínimo secundário na curva de energia potencial (V_T); este estágio é responsável pela formação de agregados mais frágeis. Uma vez que a energia de interacção é directamente proporcional ao tamanho das partículas, o mínimo secundário tem mais significado para partículas maiores (diâmetros superiores a 1 μm).

Figura 1.23.: Interpretação da interacção entre partículas idênticas com base na teoria *DLVO* (Gregory, 1993).

Na prática, é impossível considerar unicamente as contribuições da teoria *DLVO*. Veja-se, por exemplo, uma situação em que a colisão entre partículas suspensas em meio aquoso permite ultrapassar o mínimo primário: as forças de *van der Waals* prevalecem sobre as de repulsão da dupla camada eléctrica. Apesar disso, se as partículas forem hidrofílicas, permanecem sujeitas a forças de repulsão pelos efeitos de hidratação.

1.3.2.2. A teoria *SCHL*

Segundo alguns autores, a teoria *DLVO* (aplicada para justificar a interacção entre partículas em sistemas aquosos) não permite explicar a totalidade de interacções nos sistemas hidrofílicos hidratados (Hendrickson e Neuman, 1985; Milichovsky, 1990). De acordo com Milichovsky (1990), a distância entre as superfícies de interacção é demasiado pequena para que as forças electrostáticas possam actuar, mas demasiado grande para formar pontes de hidrogénio (Figura 1.24.). Para interpretar estes sistemas, o autor apresenta a teoria *SCHL* (*Structural Changes in Hydration Layers*), que se baseia na natureza dipolar e anfotérica das moléculas de água (Figura 1.25.).

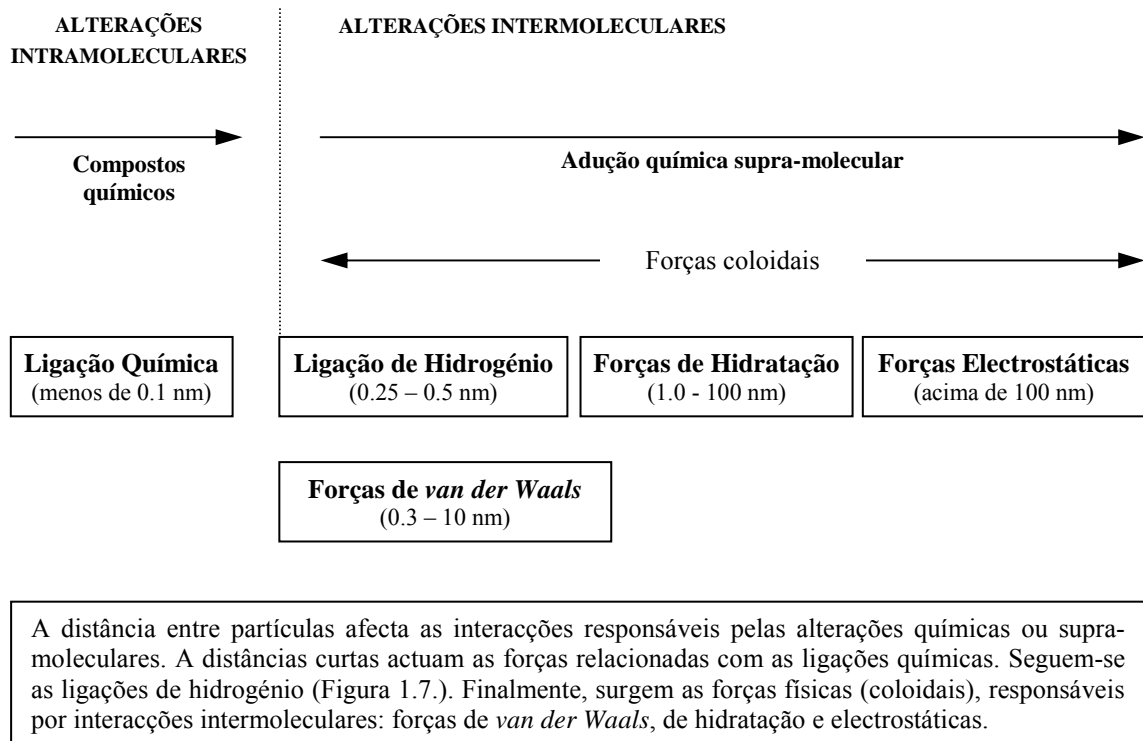
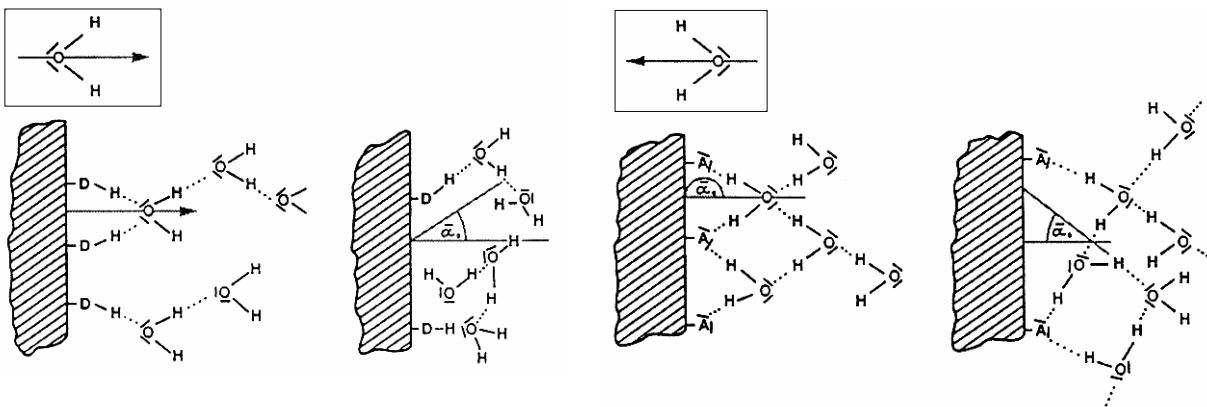


Figura 1.24.: Alcance dos diferentes tipos de força entre partículas (Milichovsky, 1990).

O comportamento das moléculas de água, como dadoras ou aceitadoras de electrões, permite-lhes duas orientações possíveis na esfera de hidratação das fibras. A ligação orientada das moléculas de água dá origem a forças intermoleculares que se propagam através da esfera de hidratação e que interagem com superficies adjacentes – forças de hidratação. Se a orientação das moléculas de água em superficies adjacentes é a mesma, elas afastam-se; se a orientação é contrária, elas atraem-se. Quando estas forças (repulsivas e atractivas) surgem simultaneamente entre superficies heterogéneas, a interacção ocorre até que se atinja um estado de equilíbrio, que se traduz na disposição das superficies a uma distância óptima (Figura 1.26.); esta interacção implica a alteração da estrutura molecular da



À esquerda, as moléculas de água orientam-se de modo a manter o átomo de oxigénio na direcção da superfície activa da fibra; à direita, os átomos de hidrogénio das moléculas de água orientam-se na direcção da superfície activa da fibra.

Figura 1.25.: Orientação das moléculas de água (Milichovsky, 1990).

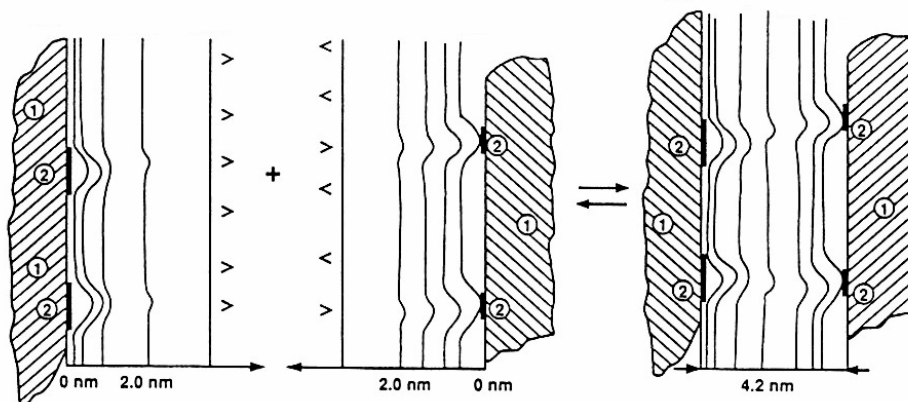


Figura 1.26.: Esquema representativo da interacção entre as esferas de hidratação de superficies heterogéneas (zonas 1 e 2) (Milichovsky, 1990).

esfera de hidratação de cada uma das superfícies. A interação das moléculas de água com as superfícies de celulose, tal como descreve a teoria *SCHL* implica a ruptura de ligações de hidrogénio entre as cadeias de celulose. Tal como se verá adiante (Secção 1.5.1.1.), o nível de desestabilização estrutural vai depender do tipo de ligações afectadas (zonas cristalinas, menos orientadas ou amorfas).

1.3.3. Floculação

Tendo em consideração o comportamento das fibras em meio aquoso prevê-se, com base na teoria *DLVO*, que a (des)floculação em meio aquoso ocorra por quebra de energia do mínimo secundário. De facto, a agregação “natural” das fibras parece ser um fenómeno rápido, conduzindo no entanto a flocos pouco resistentes. O tamanho desses flocos é variável, dependendo não só das características electrocinéticas das fibras (Stratton e Swanson, 1981), mas também das suas características morfológicas (Kerekes e Schell, 1995; Beghelli e Eklund, 1999); adicionalmente, e tal como foi referido anteriormente (Secção 1.3.2.: “Interacções eléctricas”), o ambiente químico envolvente é determinante. Geralmente, formam-se flocos relativamente grandes e pouco densos (a densidade varia contrariamente ao tamanho dos flocos). O aumento do tamanho e do *coarseness* das fibras tornam a sua distribuição na suspensão menos uniforme. O primeiro porque aumenta o número de pontos de contacto entre as fibras que constituem os flocos, aumentando o seu tamanho; o segundo, porque reduz o número de fibras em suspensão.

As características dos flocos formados (resistência e estrutura) afectam a formação da folha de papel, determinando a qualidade do produto final (Kerekes e Schell, 1995). É provável que as suspensões mais estáveis favoreçam a orientação das fibras e permitam folhas com melhor formação (tema abordado na Secção 3.2.8. do presente trabalho). A etapa de drenagem também é afectada pelas características dos flocos, sendo usual neste caso, o aumento da sua resistência e densidade (a água retida no interior dos flocos pouco densos dá-lhes uma natureza esponjosa, podendo ser de difícil remoção). É importante facilitar o escoamento da água através dos flocos e favorecer a retenção de partículas finas; a perda de partículas pequenas através da mesa de formação pode comprometer o seu funcionamento adequado por colmatação da teia (Stratton e Swanson, 1981).

Aparentemente, o tipo de aglomeração mais apropriado à formação da folha pode não ser compatível com o mais favorável à drenagem, exigindo provavelmente a operação em condições de compromisso. A possibilidade de processar as pastas de modo a assegurar simultaneamente as duas necessidades é certamente um interessante tema de investigação (Secção 3.2.).

1.3.4. O entumecimento

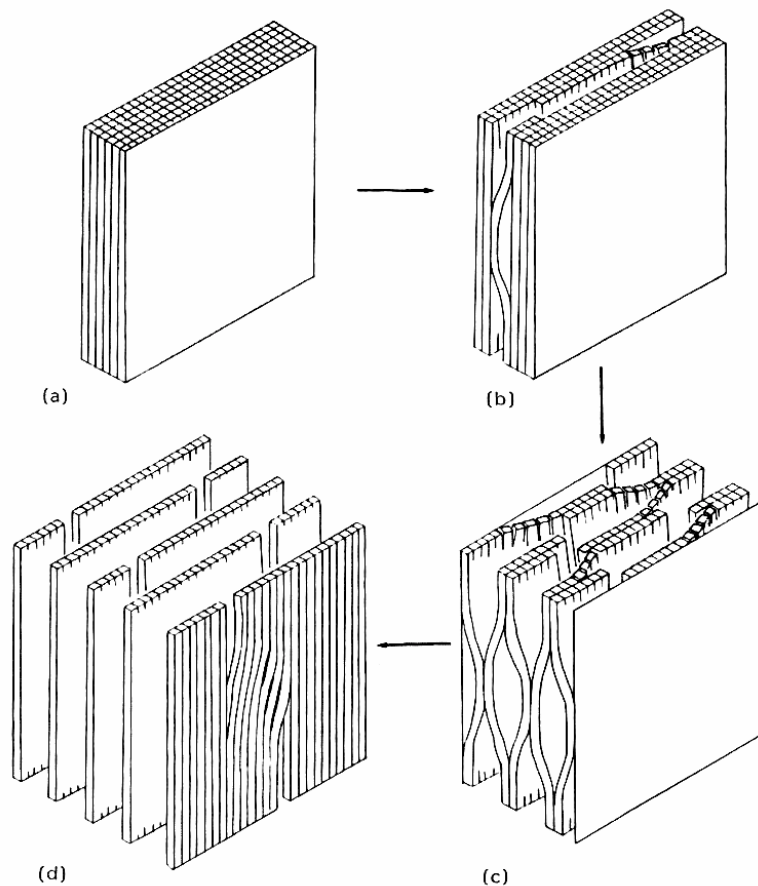
O mecanismo de hidratação da celulose proposto por Milichovsky (1990) é, em muitos aspectos, especulativo (Secção 1.3.2.2.). Pelo contrário, a informação adquirida relativamente ao fenómeno de entumecimento (como resultado dessa hidratação) e às suas implicações na produção do papel tem, na sua maioria, fundamento em observações experimentais mais ou menos directas (Page e Gráce, 1967; McIntosh, 1967; Lindström, 1986a). De facto, são vários os trabalhos que correlacionam o entumecimento das fibras antes da formação da folha com as propriedades físicas do papel; as correlações estabelecidas são geralmente diferentes em função das pastas analisadas. Nestas condições, os tratamentos que tendem a favorecer o entumecimento (como a refinação ou o tratamento químico, Secção 1.5.1.) aumentam a resistência do papel formado. Do mesmo modo, os factores que tendem a diminuir o potencial de entumecimento (como a secagem, a formação de ligações reticulares e a remoção de hemiceluloses) prejudicam a resistência (Secção 1.4.2.).

O conceito estrutural da parede celular foi explorado por Scallan (1974, referido em Lindström, 1986b), tendo sido proposto um modelo de fibrilação interna que modifica a estrutura lamelar da parede durante o entumecimento das fibras (Figura 1.27.). Sjöström (1993) refere que o entumecimento pode ocorrer de modo interfibrilar ou intrafibrilar. No primeiro caso, os agentes de entumecimento penetram apenas nas zonas desorganizadas (amorfas); no segundo, as zonas organizadas (cristalinas) também são afectadas.

A composição e orientação das microfibrilas na parede celular indica que a parede primária e a camada S_1 são as que impõem mais restrições ao entumecimento das fibras. Quando se consideram agentes de entumecimento fracos (como por exemplo a água), estas camadas têm de ser desagregadas mecanicamente de modo a que as fibras possam entumecer sem restrições: a tensão gerada pelo entumecimento da camada S_2 não é suficientemente forte para romper a barreira exterior (Meier, 1961). Nesta situação, o entumecimento da fibra pode ocorrer para o interior, na direcção do lúmen, promovendo a sua redução e o aumento da parede celular; quanto maior for o lúmen maior será a extensão do entumecimento (McIntosh, 1967). Admitindo que as fibrilas entumecem na direcção transversal relativamente ao seu eixo longitudinal, a modificação da camada S_1 tende a alongar as fibras e a S_2 , com as fibrilas quase paralelas ao eixo da fibra, a aumentar o diâmetro da fibra.

Quando as fibras de celulose secas são colocadas numa atmosfera a 100% de humidade relativa, absorvem humidade e alteram as suas dimensões: o aumento aproximado do diâmetro da fibra corresponde a cerca de 25% do tamanho original. Quando as fibras são imersas em água, ocorre um aumento adicional de 25%. Em qualquer das situações, a alteração de dimensão na direcção longitudinal é muito pequena (Sjöström, 1993). A retoma de água diminui continuamente com o

aumento do número de ciclos de secagem e molhamento das fibras (Secção 1.4.2.); a capacidade de entumescimento está ainda condicionada pela composição em lenhina e hemicelulose. A primeira, restringe a mobilidade na fibra e impede que esta “aumente” de tamanho; a segunda, mais hidrofílica do que a celulose, potencia a adsorção de água.

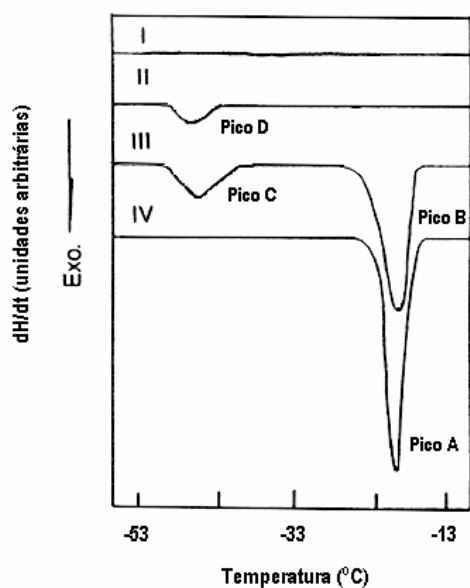


A estrutura seca, essencialmente não porosa (a) passa por estados de entumescimento sucessivos (b, c e d). A ruptura das ligações estabelecidas entre as microfibrilas de celulose ocorre nos planos radial e tangencial ao eixo da fibra, formando uma estrutura alveolar. A quebra das ligações radiais é preferencial; o facto pode estar associado a pequenas diferenças de orientação microfibrilar entre as lamelas que constituem a camada S_2 , causadoras de uma adesão mais fraca nesta direcção. A presença de materiais não-celulósicos (tipo e quantidade) entre as microfibrilas afecta a extensão da fibrilação.

Figura 1.27.: Padrão de fibrilação interna durante o entumescimento da parede celular (Scallan, 1974 em Lindström, 1986b).

A água retida nas fibras

A interacção das fibras com a água é uma das mais importantes no estudo dos sistemas papeleiros. Entre outras, afecta a etapa de desidratação: a água mais fortemente ligada à estrutura do polímero vai requerer mais energia e apresentar taxas de evaporação inferiores às da água livre. De facto, as propriedades termodinâmicas da água são modificadas em função da sua interacção com a matriz de sólido (Figura 1.28.).



Curvas I a III: sólido + água
(em quantidade crescente)

Curva IV: água pura

A água presente num sólido está sujeita a diferentes interacções, segundo as quais pode ser classificada:

(i) água não adsorvida (*freezing water*), representa a fracção que não sofre grande influência por parte do sólido, apresentando propriedades semelhantes às da água livre (Pico A, Curva IV); esta água pode congelar (Pico B, Curva III).

(ii) água adsorvida (*bound water*), representa a fracção que está sob a influência do sólido. Se a proximidade à matriz do polímero é grande, e por isso a interacção sólido/líquido é importante, esta água apresenta propriedades bastante diferentes das da água livre (pressão de vapor mais baixa, alterações no seu comportamento dinâmico e solubilidade). Esta água pode estar ligada aos grupos hidrofílicos acessíveis no polímero, principalmente a grupos ácido e hidroxilo. Para este tipo de água não é possível detectar as endotérmicas de fusão ou exotérmicas de cristalização: é denominada água adsorvida – não cristalizável (*non-freezing water*) (Curva I). Pelo contrário, as moléculas de água menos próximas do sólido podem apresentar picos de fusão/cristalização, embora diferentes dos da água livre (mais pequenos, a temperatura de processo diferente): é denominada água adsorvida – cristalizável (*freezing-bound water*) (Picos C e D, Curvas III e II).

Figura 1.28.: Classificação da água presente num sólido (curvas de cristalização da água numa amostra de poli-4-hidroxietileno obtidas por análise calorimétrica) (Hatakeyama e Quinn, 1995).

No caso das fibras do papel, as interacções sólido/líquido estabelecidas dependem da organização estrutural e da composição química das fibras (Maloney *et al.*, 1998; Maloney e Paulapuro, 1999):

(i) nos espaços maiores (macro-poros, localizados entre as lamelas que constituem a parede celular das fibras), encontra-se a água com características semelhantes às da água livre;

(ii) nos espaços menores (micro-poros, localizados essencialmente nas regiões amorfas do interior das lamelas), encontra-se a água fortemente ligada aos grupos hidrofílicos acessíveis (água

adsorvida – não cristalizável) e a água que, devido à proximidade à matriz polimérica, apresenta características alteradas (água adsorvida – cristalizável). A água fortemente ligada (não cristalizável) depende do número de grupos hidrofílicos acessíveis na superfície das fibras.

Tendo em conta o espaço relativo ocupado pelos macro- e micro-poros (Figura 1.31.), é natural que a quantidade de água não ligada seja maior do que a ligada, quando um sólido se encontra com uma percentagem de humidade elevada. A modificação do estado estrutural da parede celular (por exemplo, pela modificação da porosidade e dos pontos acessíveis à adsorção) em virtude da manipulação das fibras durante a produção do papel pode alterar o tipo de interações estabelecidas (Fielden *et al.*, 1988; Marton *et al.*, 1993; González-Martín *et al.*, 1994; Nazhad e Paszner, 1994; Maloney *et al.*, 1998; Maloney e Paulapuro, 1999; Mizutani *et al.*, 1999).

Numa folha de papel com elevada percentagem de humidade, a água encontra-se retida nos vazios da parede celular (macro- e micro-poros), no lúmen (dependendo da morfologia das fibras e estado de colapso), entre as fibrilas formadas à superfície da fibra (por exemplo, por refinação) e nos espaços intersticiais da rede fibrosa (Stone e Scallan, 1967). A ligação das moléculas de água às fibras ocorre mediante a formação de ligações de hidrogénio. A primeira camada de moléculas de água adsorvida na superfície das fibras tem um elevado grau de organização e encontra-se fortemente aderida; estas moléculas representam uma pequena percentagem da água adsorvida e só são removidas para temperaturas acima dos 170°C, ponto a partir do qual a degradação térmica da celulose começa. Uma vez ligada, a primeira camada de água atrai uma segunda, e esta uma terceira, e assim sucessivamente. A força de ligação e o grau de organização das moléculas ligadas é sucessivamente menor, até que deixam de existir. À temperatura e humidade ambiente, o número de camadas ligadas é aproximadamente seis, dependendo da temperatura exacta e da afinidade pela água da celulose (Clark, 1985).

Numa determinada atmosfera, a quantidade de água presente nas fibras varia, dependendo se a posição de equilíbrio foi atingida por adsorção ou desadsorção de água (fenómeno de histerese). Hollenbeck *et al.* (1978) detectaram um fenómeno de histerese bastante evidente quando contabilizaram a quantidade de água presente em amostras de celulose microcristalina secas e húmidas, depois de condicionadas em atmosferas semelhantes (durante intervalos de tempo semelhantes). Os autores discutiram o fenómeno com base em duas hipóteses:

(i) o estado de equilíbrio é atingido muito lentamente, sendo apenas aparente num estado inicial de observação; se as amostras permanecerem em ambiente condicionado durante um período de tempo mais elevado, a histerese tende a desaparecer (Gregg, 1951).

(ii) a histerese pode resultar de diferenças nas amostras a nível de área superficial específica (entumescimento irreversível nas amostras húmidas), interações sólido/líquido (mais fortes nas amostras húmidas, já que no processo de secagem até ao condicionamento, as primeiras moléculas de água a serem eliminadas são as que estão sujeitas a interações mais fracas), ordenação molecular (entropia), ou combinação destes efeitos.

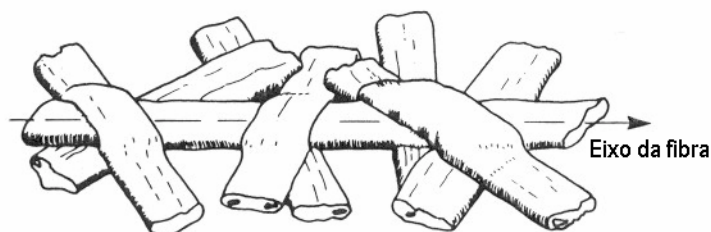
Na verdade, no mais comum dos casos, a histerese não desaparece quando o período de condicionamento é elevado. Nas amostras húmidas, a adsorção de água expande a estrutura fibrosa (mais flexível), aumenta a área superficial acessível e permite a adsorção adicional de mais moléculas. Nas amostras secas, muitas das superfícies anteriormente acessíveis estão unidas, reduzindo a área disponível para a adsorção (Clark, 1985).

A existência de histerese é bastante perturbadora na caracterização das propriedades papeleiras uma vez que o grau de humidade do papel afecta o seu comportamento durante os ensaios físicos. Para que a caracterização do papel seja rigorosa e possa ser comparada entre laboratórios, adoptaram-se normas de ensaio de modo a uniformizar o estado do papel antes do condicionamento (seco ou molhado). Assim, no caso da produção industrial, o papel é seco antes de ser condicionado (adsorve água durante o condicionamento); pelo contrário, as folhas laboratoriais são colocadas em ambiente condicionado depois da prensagem e secam até atingir o equilíbrio (Clark, 1985).

1.3.5. A ligação entre as fibras

As propriedades mecânicas e ópticas do papel dependem da estrutura da rede fibrosa e das ligações estabelecidas entre as fibras (Figura 1.29.). A ligação ocorre mediante um conjunto vasto de interações, nas quais a água tem um papel determinante (Figura 1.30.). Inicialmente, o meio líquido permite às fibras (e fibrilas) que se disponham do modo mais favorável à ligação. Depois, durante a secagem, as fibras individuais tendem a aproximar-se devido à acção de forças capilares. Quando se encontram a distâncias suficientemente curtas, as moléculas de celulose e de hemicelulose presentes na superfície das fibras estabelecem ligações de hidrogénio. Tendo em consideração que a primeira camada de água adsorvida está muito fortemente ligada às fibras (Secção 1.3.4.: “A água retida nas fibras”), é frequente admitir que, mesmo após a secagem (temperatura geralmente pouco superior a 100°C), as ligações entre as fibras retêm algumas moléculas de água. Só o envelhecimento do papel poderá, segundo um fenómeno de sinerese, eliminar totalmente as moléculas de água adsorvidas: em resultado da maior afinidade entre as superfícies das fibras (relativamente à afinidade entre elas e as

moléculas de água), elas retraem-se e “expelem” as moléculas de água da estrutura. Na verdade, quanto menor for o número de moléculas de água remanescente, mais difícil será a reciclagem.



Ao longo de uma fibra, podem verificar-se três situações: (i) as duas superfícies livres; (ii) uma superfície ligada; (iii) as duas superfícies ligadas. Os segmentos correspondentes a cada um destes estados de ligação apresentam diferentes propriedades mecânicas e ópticas. A largura das fibras é crítica na formação da estrutura de ligação: o comprimento dos segmentos livres (que não estabelecem ligações), é geralmente equivalente à largura das fibras; o dos segmentos ligados é no máximo 60% superior a esta dimensão. Numa folha bem consolidada, as fibras encontram-se quase todas cobertas por outras fibras (Uesaka, 1984).

Figura 1.29.: Estados de ligação numa fibra (Kallmes e Eckert, 1964 em Uesaka, 1984).

A interação entre as fibras durante o processo de ligação depende do seu estado de fibrilação (interna e externa) e de entumescimento e de características como a flexibilidade, a forma e a composição (Uesaka, 1984; Clark, 1985; Lindström, 1986a).

A fibrilação é provavelmente o factor que mais contribui para a ligação, afectando directamente a natureza e a resistência das ligações estabelecidas. De facto, quanto maior for a concentração de fibrilas na superfície das fibras, maior será a sua capacidade de coesão (Figura 1.30.); a ligação de superfícies lisas ou pouco fibriladas é pouco resistente, sendo facilmente desestabilizada pela presença de água. Os elementos fibrilares aumentam a extensão de contacto entre fibras adjacentes e favorecem a interação e o efeito de tensão superficial. A fibrilação ocorre a várias escalas (molecular, microfibrilar e fibrilar), todas indispensáveis na ligação efectiva das fibras.

Além do efeito desenvolvido na superfície, a formação da folha depende da fibrilação no interior das fibras. O fenómeno desencadeado é similar ao observado no exterior. A desorganização da estrutura favorece a adsorção de moléculas de água e o entumescimento, contribuindo para uma maior mobilidade, maleabilidade e conformabilidade das fibras e para o aumento da tensão superficial interna. Adicionalmente, a separação fibrilar permite o rearranjo interior da estrutura, o que pode melhorar a resistência das ligações estabelecidas.

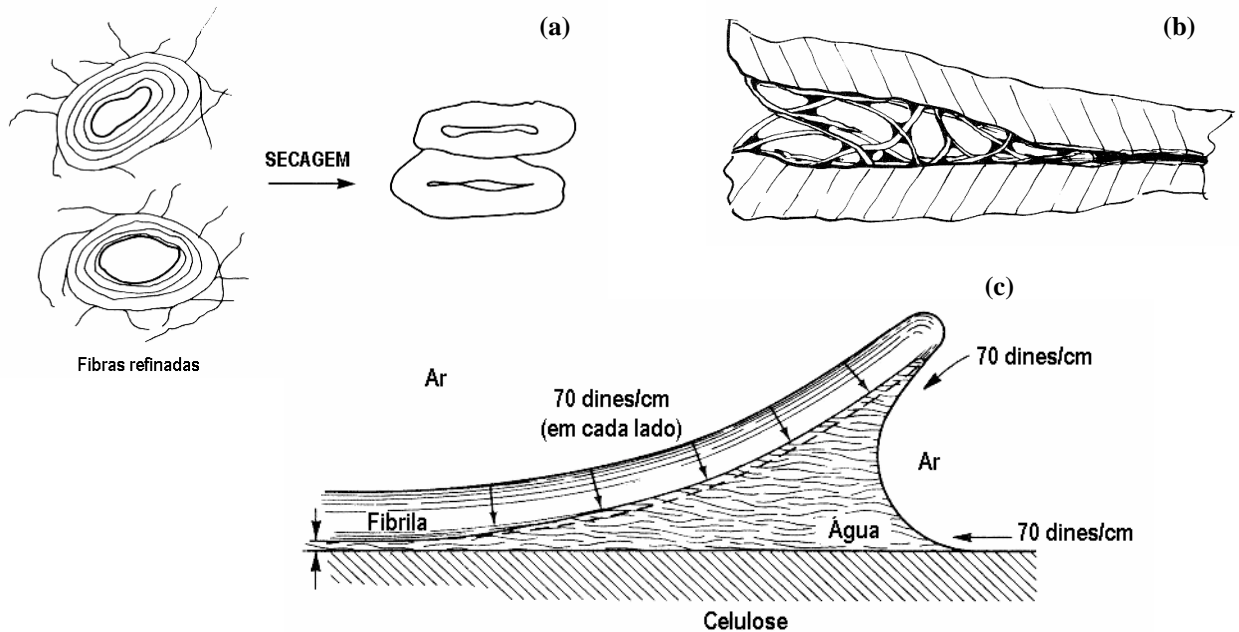
A flexibilidade e a forma das fibras interferem na densidade das folhas de papel uma vez que condicionam o seu comportamento durante a formação e a secagem (afectam a área ligada, a conformabilidade, a colapsabilidade). Uma estrutura composta por fibras rígidas pode entrar em ruptura sob a acção das forças capilares em consequência da reduzida área de contacto entre as fibras e da impossibilidade de superar a tensão de deformação. Pelo contrário, as fibras flexíveis permitem a formação de uma estrutura coesa, capaz de resistir às forças exercidas durante a secagem. No processo de fabrico, o papel é sujeito a uma força externa de modo a evitar uma retracção excessiva que deformaria a folha; a pressão exercida é proporcional ao estado de entumescimento das fibras.

Tanto os fenómenos de fibrilação ou de entumescimento como as características das fibras, são influenciados pela sua composição. De um modo geral, a presença de cadeias pequenas, a concentração em grupos hidrofílicos, e a constituição numa estrutura flexível beneficiam a capacidade de coesão das fibras. Em resposta a estas condições, a presença de hemiceluloses na parede celular é essencial: (i) a organização em cadeias relativamente pequenas (quando comparadas com as de celulose), favorece a fibrilação e aumenta o número de terminais reductores (polares) em solução; (ii) a concentração elevada de grupos polares (em particular os grupos carboxilo, com grande afinidade pela água) favorece a adsorção; (iii) a fraqueza estrutural e a elevada adsorção de água no seio da hemicelulose facilitam a fibrilação e o entumescimento e aumentam a flexibilidade.

Ao contrário da hemicelulose e da celulose, a lenhina não contribui para a ligação entre as fibras. Na verdade, a sua presença inibe a adsorção de água e dificulta a fibrilação e o entumescimento. Além disso, a sua disposição na superfície das fibras torna-as mais rígidas, limitando a superfície que estabelece contacto para efectuar ligação e justifica o número relativamente escasso de sítios disponíveis para formação de ligações de hidrogénio.

A relação entre a composição das fibras do papel e a sua aptidão para a ligação evidenciam a importância das condições de preparação (ou modificação) das pastas na qualidade do papel obtido. Será importante a máxima extracção de lenhina, paralelamente à manutenção da integridade das moléculas de hemicelulose (pelo menos até certo ponto) e de celulose. Esta situação remete para um procedimento de compromisso, uma vez que as etapas que permitem a remoção de lenhina (cozimento e branqueamento), se levadas à exaustão, afectam todos os constituintes. Qualquer intervenção deve ser efectuada no sentido de aumentar a concentração fibrilar (sem danificar as fibras).

O desenvolvimento de uma rede fibrosa resistente e bem consolidada depende ainda da distribuição das fibras durante a formação; uma deposição estável e sem formação de agregados, favorece a orientação das fibras numa direcção comum, aumentando os pontos de contacto entre elas para ligação. Nestas condições, o papel formado poderá assumir as melhores propriedades físicas, tendo em conta a qualidade das fibras utilizadas na produção.



Quando se encontram imersas no seio do líquido, as moléculas de água estão em equilíbrio, compensando mutuamente as forças de atracção entre elas. Pelo contrário, quando se encontram à superfície, as forças de atracção não são compensadas, gerando-se um estado de tensão superficial, independente da região exposta. No caso da água, a força gerada é de 70 dines/cm (2 a 3 vezes superior à da maioria dos líquidos). Esta característica é fundamental no mecanismo de ligação das fibras (esquema c): como se pode verificar, quando duas superfícies de dimensões reduzidas (como as fibras ou as fibrilas à sua superfície) se encontram separadas por uma película de água, tendem a aproximar-se por acção da tensão superficial gerada (efeito *Campbell*); esta força é suficientemente forte para garantir a distância necessária à formação de pontes de hidrogénio. Além disso, quando as áreas em contacto estão a uma distância muito curta, a força de tensão superficial é suplementada pela tensão interna da água (que pode atingir os 1500 kg/cm²).

Os elementos fibrilares na superfície das fibras têm grande importância na formação das ligações; a sua presença aumenta a interacção na região de contacto e favorece o potencial de ligação das fibras (esquema b). Quando as fibras estão em suspensão aquosa, as fibrilas (grandes e pequenas) estendem-se na solução, dispondo-se na posição mais favorável à interacção e à ligação; para que o processo seja o mais eficaz possível, é indispensável que as fibrilas tenham total mobilidade. Durante a secagem, o aumento da tensão superficial da água favorece a aproximação e a formação de ligações, formando-se uma estrutura cada vez mais densa, à medida que a água é removida. De facto, a retracção da parede celular é essencial à densificação e consolidação da folha (esquema a): se a secagem ocorresse a uma temperatura acima do ponto crítico do líquido, este seria substituído por uma fase gasosa; com tensão superficial igual a zero, formar-se-ia uma estrutura pouco coesa e de fraca resistência (Uesaka, 1984; Clark, 1985; Lindström, 1986a).

Figura 1.30.: Interação e ligação das fibras durante a secagem (Uesaka, 1984 e Clark, 1985).

1.4. Os problemas da produção

A qualidade do papel produzido depende essencialmente das propriedades da matéria-prima utilizada. De facto, são as características das fibras que determinam as etapas do processo de fabrico de modo a desenvolver ao máximo as suas propriedades papelarias. Tanto a fibra primária como a secundária apresentam limitações à produção, sendo habitualmente manipuladas de forma a modificar as suas características no sentido pretendido. A presente secção apresenta os principais problemas encontrados na utilização de fibra primária e secundária obtida a partir da madeira, objectos de estudo no presente trabalho.

1.4.1. Fibra primária

As fibras primárias podem apresentar características “indesejáveis” à produção, nomeadamente inflexibilidade, fraca colapsabilidade ou elevado coarseness, as quais afectam praticamente todas as propriedades das folhas de papel, uma vez que limitam a ligação entre as fibras (Secção 1.3.5.). Regra geral, quanto mais densa for a madeira (representativa de fibras de maior *coarseness* e parede celular espessa) menor é o potencial papelário das fibras (papel de baixa densidade e pouco coeso); a excepção está associada a espécies de crescimento lento, para as quais o aumento de densidade está associado a fibras finas (Clark, 1985). São vários os tipos de tratamento implementados para modificar estas características, nomeadamente a utilização de enzimas, da refinação ou a combinação das duas metodologias (Mansfield *et al.*, 1996, 1998, 1999; Richardson *et al.*, 1998; Lumme *et al.*, 1998; Ryan *et al.*, 1998). Estes tratamentos serão abordados na Secção 1.5..

1.4.2. Fibra secundária

À medida que as fibras vão sendo sucessivamente integradas na produção de papel, degradam-se, não sendo por isso possível recicla-las indefinidamente. Na verdade, mesmo no caso de produções pouco exigentes, as fibras não podem ser utilizadas mais do que 4 a 6 vezes. No entanto, até que as fibras esgotem o seu potencial papelário interessa, entre cada utilização, otimizar as suas características: importa assegurar a qualidade do produto final e manter a produtividade. A chave para desenvolver as soluções mais adequadas à melhoria da qualidade da fibra reciclada, tanto a nível de processo como de

equipamento, é provavelmente a identificação das alterações que ocorrem nas fibras durante os ciclos de produção anteriores, factores responsáveis pela modificação das características das fibras.

Parece ser de comum acordo que os danos causados nas fibras decorrem principalmente da etapa de desidratação do papel, onde a temperatura e a pressão elevadas causam alterações irreversíveis na morfologia das fibras. Em consequência (essencialmente) da perda de flexibilidade e da modificação do estado da superfície das fibras, a capacidade de entumescimento e de formação de ligações (número e resistência) das fibras recicladas é consideravelmente reduzida (Marton *et al.*, 1993; Nazhad e Paszner, 1994; Weise e Paulapuro, 1999). Segundo Nazhad e Paszner (1994), a fibra perde grande parte da sua resistência durante o primeiro ciclo de produção. A extensão das alterações depende do tipo de pasta e do processo de produção: é vulgar associar uma maior degeneração às pastas químicas branqueadas devido ao reduzido teor em lenhina (Marton *et al.*, 1993; Nazhad e Paszner, 1994; Lindström, 1986b); por seu turno, a refinação altera a susceptibilidade das fibras às operações de produção (Page, 1967) (Secção 1.4.2.: “Secagem”).

A observação de factores determinantes da produção, tais como a estrutura das fibras e as interacções fibra/água, permitem identificar alguns dos fenómenos responsáveis pela perda do potencial papelero. Nazhad e Paszner abordam este tema num artigo de revisão publicado em 1994:

(i) Microcompressão das fibras e perda irreversível de porosidade: embora os danos causados dependam do grau e da duração da secagem, envolvem geralmente o achatamento das fibras e a formação de ligações de hidrogénio internas. Como resultado, as fibras retraem (“encolhem”) irreversivelmente e diminuem o seu volume específico e a sua área superficial, justificando a inflexibilidade, a menor capacidade de entumescimento e o reduzido potencial de ligação (Secção 1.4.2.: “Secagem”).

(ii) Formação de ligações reticulares: o envelhecimento do papel promove a ligação entre as cadeias de celulose e de hemicelulose, restringindo o entumescimento e tornando a fibra mais quebradiça.

(iii) Clivagem das cadeias de celulose: quando o papel é produzido em condições ácidas, é frequente a quebra das ligações glicosídicas nas regiões amorfas das fibras; esta reacção é responsável pela remoção das partes mais hidrofílicas da fibra, pela redução do grau de polimerização e torna a fibra mais frágil e mais susceptível à ruptura durante a refinação.

(iv) Reorganização da parede celular das fibras: a secagem desenvolve forças de ligação suficientemente fortes e regulares para unirem várias zonas cristalinas e promoverem o aumento do tamanho dos cristalitos. O aumento da cristalinidade restringe o entumescimento (reduz o número de pontos disponíveis à adsorção), torna as fibras mais quebradiças (menos flexíveis) e menos susceptíveis à ligação com outras fibras.

(v) Forças de ligação: o comportamento das fibras na presença de água depende do número de ligações de hidrogénio fortes e fracas presentes na celulose. As ligações fracas podem ser facilmente perturbadas durante a retoma de humidade, constituindo pontos acessíveis à adsorção; as ligações fortes são mantidas firmemente e garantem que a perturbação das ligações fracas favorece o entumescimento da celulose em vez da sua dissolução. O aumento do número de ligações fortes depois do primeiro ciclo de produção pode justificar a irreversibilidade das alterações verificadas nas fibras.

(vi) Perda de hemiceluloses: o conteúdo das fibras em hemiceluloses é crítico tanto na preconização da ligação entre fibras como da sua flexibilidade (Secções 1.2.1. e 1.3.5.). Além disso, tornam as fibras menos vulneráveis ao efeito de cristalização descrito anteriormente. No entanto, quantidades demasiado elevadas são prejudiciais às propriedades de resistência do papel, pois reduzem a percentagem de moléculas grandes na parede celular das fibras.

(vii) “Inactivação” da superfície das fibras: o envelhecimento e a secagem a temperatura elevada causam a migração de materiais extractivos para a superfície das fibras; a sua presença pode reduzir a acessibilidade aos grupos hidrofílicos, impedindo a formação de ligações de hidrogénio.

Secagem

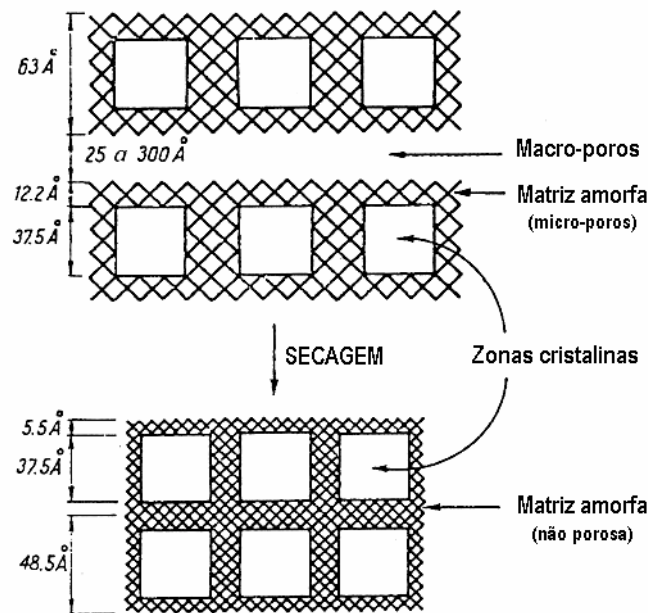
Da desidratação das pastas resulta, como principal alteração morfológica, a redução do tamanho das fibras: a parede celular retrai e as fibras “encolhem”. A concepção alveolar da estrutura da parede celular (Figura 1.27.) facilita a interpretação destas alterações. A evolução do processo depende, tal como já foi referido (Secção 1.3.4.: “A água retida nas fibras”), da força das interações fibra/água no sistema. Inicialmente, são removidas as moléculas de água que menos interagem com as fibras; à medida que a secagem se prolonga, são eliminadas as moléculas mais fortemente ligadas. A diferente localização destas moléculas na parede celular (Secção 1.3.4.: “A água retida nas fibras”) implica modificações estruturais distintas (Weise e Paulapuro, 1999), ilustradas na Figura 1.31.:

(i) a remoção da água retida nos espaços maiores (macro-poros / interações fracas) conduz à redução do seu tamanho, ou oclusão, dando origem a fibras “achatadas”;

(ii) a eliminação da água mais fortemente ligada resulta no desaparecimento dos poros mais pequenos (micro-poros), diminuindo o comprimento das fibras.

O colapso dos poros resulta na formação de novas zonas de ligação que, estáveis na presença de água, reduzem a capacidade de entumescimento das fibras (Lindström, 1986b). Segundo Weise e Paulapuro (1999), o principal problema reside na alteração da micro-porosidade. De facto, a macro-porosidade

pode ser recuperada (pelo menos em grande parte) através, por exemplo, da refinação (Maloney e Paulapuro, 1999).



A parede celular das fibras é constituída por poros de diferentes dimensões. Os maiores, macro-poros, encontram-se entre as lamelas da parede celular e resultam provavelmente da remoção da lenhina e das hemiceluloses durante a preparação das pastas. Tendo em conta a sua formação, aparecem essencialmente em pastas obtidas a partir de processos químicos (tais como as pastas *Kraft* utilizadas neste trabalho). Os menores, micro-poros, encontram-se essencialmente nas regiões amorfas do interior das lamelas (Stone e Scallan, 1967, 1968; Mousa e Paszner, 1994; Maloney *et al.*, 1998; Maloney e Paulapuro, 1999).

Durante a secagem, a estrutura porosa das fibras altera-se, formando-se ligações de hidrogénio entre cadeias adjacentes de celulose ou de hemicelulose; geralmente os poros maiores (25 – 300 Å) são os mais afectados, justificando o colapso mais acentuado da parede celular nas pastas refinadas e nas pastas de baixo rendimento (menor teor em lenhina) (Page, 1967; Scallan, 1977 em Linström, 1986b).

Figura 1.31.: Alteração da estrutura porosa da parede celular das fibras com a secagem (Stone e Scalan, 1968).

A perda de porosidade depende das fibras em questão: Maloney e Paulapuro (1999) verificaram que os ciclos de secagem e “molhamento” não alteram a micro-porosidade das pastas branqueadas, embora alterem a sua macro-porosidade; pelo contrário, nas pastas não branqueadas foi detectada a alteração de ambas. Quando a desidratação envolve a prensagem (como no caso da produção do papel), o colapso dos poros é mais extenso (Page, 1967; Linström, 1986b).

A procura de tratamentos químicos e aditivos que possam recuperar, pelo menos parcialmente, o potencial papelheiro perdido durante a secagem, tem sido extensa. A desvantagem de alguns dos métodos actualmente utilizados reside no facto de serem eficazes apenas para o primeiro ciclo de produção (Secção 1.5.).

1.5. A modificação das propriedades das fibras

Apesar do trabalho de investigação que tem vindo a ser desenvolvido no sentido de estabelecer metodologias apropriadas para a modificação das propriedades das fibras (de modo a torná-las mais adequadas à produção), os progressos obtidos nesta área são limitados. O problema reside essencialmente no desenvolvimento simultâneo das propriedades de resistência do papel e da capacidade de drenagem das pastas. De facto, as técnicas mais correntemente utilizadas asseguram apenas um destes benefícios. A situação é particularmente importante no caso das pastas recicladas, para as quais os níveis de drenagem são habitualmente bastante reduzidos. Além disso, o tratamento da fibra secundária é por vezes imprevisível, já que, mais do que a pasta primária, as características da pasta reciclada são altamente variáveis, dependendo das etapas de processamento anteriores.

Resistência do papel

São vários os métodos utilizados na melhoria do potencial papelheiro das fibras, nomeadamente no das recicladas. A selecção do método a utilizar depende essencialmente das propriedades iniciais das fibras, das características pretendidas para o produto final e do processo de produção existente na fábrica. Os processos mais correntes são a alcalinização e a refinação das pastas (Tabela 1.4.); mais recentemente têm vindo a ser consideradas abordagens alternativas, nomeadamente a aplicação de enzimas, na tentativa de conciliar o aumento simultâneo da resistência e da drenabilidade das pastas e de minorar os aspectos mais negativos da produção (como a redução da carga poluente dos efluentes gerados).

Drenabilidade

Como a percentagem de fibras pequenas é o factor que mais afecta a drenabilidade das pastas, a remoção total de finos seria provavelmente a forma mais simples de melhorar esta propriedade. Este procedimento só não é viável porque em algumas pastas (nomeadamente, as secundárias) a presença de finos é elevada, conduzindo a perdas excessivas de material e consequentemente a um rendimento

de produção baixo. Este inconveniente remete assim para tratamentos mais complexos, tal como a aplicação de produtos químicos capazes de melhorar a drenagem, com perda controlada de material. Geralmente, os produtos utilizados modificam as interações fibra-água, minimizando a interação atractiva. A Tabela 1.5. apresenta alguns dos adjuvantes de retenção e de drenagem mais utilizados. Tal como na modificação das propriedades de resistência, a utilização das enzimas na melhoria das propriedades de drenagem tem sido objecto de estudo. A dosagens de enzima controladas, o benefício detectado abrange quase todos os tipos de pasta (Secção 1.5.2.).

Tabela 1.4.: Metodologias para modificação das propriedades de resistência das fibras do papel

MÉTODO	OBJECTIVOS
Refinação	A estrutura da parede da fibra é alterada, favorecendo a flexibilidade, o entumescimento e a área disponível para ligação nas fibras: em consequência, a resistência do papel aumenta. Como inconveniente, o processo apresenta a libertação de finos (principalmente no caso das fibras secundárias) e a elevada retenção de água nas fibras, que pioram as propriedades de drenagem (Secção 1.5.1.1.); além disso, aumenta a probabilidade de colapso das fibras durante as operações de secagem e de prensagem.
Alcalinização	Favorece a ligação entre as fibras e as propriedades de resistência. O meio alcalino promove o entumescimento das fibras e consequentemente aumenta a flexibilidade e a área superficial acessível para ligação. Infelizmente, reduz a drenabilidade (Secção 1.5.1.2.).
Utilização de aditivos	Alguns polímeros (aniónicos ou catiónicos) favorecem a força e o número de ligações estabelecidas entre as fibras, permitindo a melhoria da resistência do papel (referido em Bhat <i>et al.</i> , 1991). A utilização de agentes de “molhamento” na produção permite minimizar a perda de flexibilidade das fibras depois da secagem e consequentemente a extensa perda de resistência observado na fibra reciclada. Infelizmente, estes agentes só são efectivos no primeiro ciclo de produção (referido em Nazhad e Paszner, 1994).
Incorporação de fibras vegetais de espécies não arbóreas	A utilização de fibras provenientes de outras espécies vegetais (por exemplo, a palha) em combinação com a fibra secundária (proveniente de papel produzido com fibras de madeira) favorece as propriedades físicas da mistura e melhora a qualidade dos produtos papeleiros (Fossum, 1992; Paavilainen, 1998).
Enzimas	A utilização de enzimas na produção de papel é uma proposta relativamente recente. Os trabalhos de investigação que abordam este assunto apresentam os mais variados resultados, dependendo do tipo de enzimas utilizado e das características das fibras tratadas. Os mecanismos propostos para a modificação das propriedades das fibras são variados (Secção 1.5.2.).

Tabela 1.5.: Adjuvantes de drenagem e de retenção (Allen e Yaraskavitch, 1991)

ADJUVANTE	PRODUTO	NATUREZA
Polímeros	Poli(etil)enamína	Baixo peso molecular, elevada densidade de carga, catiónico
	Poliacrilamida	Elevado peso molecular, baixa densidade de carga, catiónico ou aniónico
	Óxido de polietileno	Peso molecular muito elevado, não-iónico
Sistemas combinados	Poli(etil)enamína / Poliacrilamida aniónica	
Hidratos de carbono	Amido	Catiónico ou anfotérico
Sistemas de micro-partículas	Sílica coloidal / Amido catiónico	

1.5.1. Tratamentos convencionais

Nesta Secção pretende-se apresentar mais detalhadamente os processos de tratamento convencionais aplicados no presente trabalho: a refinação (Secção 1.5.1.1.) e a alcalinização (Secção 1.5.1.2.).

1.5.1.1. Refinação

A refinação é um dos processos mais utilizados para modificar as propriedades das pastas. Como resultado directo da refinação contam-se o aumento da espessura da parede celular (devido ao entumescimento) e da flexibilidade das fibras. A Figura 1.32. mostra o tipo de forças a que as fibras estão sujeitas durante o processo.

As alterações sofridas pelas fibras durante a refinação tem vindo a ser objecto de discussão entre vários autores. Alguns, encaram-na unicamente como a alteração das propriedades morfológicas das fibras (provavelmente irreversível), interpretando-a segundo um conjunto de operações simultâneas (Clark, 1985; Karnis, 1994; Seth, 1999):

(i) alteração da superfície das fibras, externamente, através da fibrilação, e internamente, através da delaminação da parede celular (Figura 1.33.);

(ii) deformação das fibras, resultando em alterações na sua forma geométrica e alinhamento fibrilar ao longo do eixo longitudinal (as fibras achatam ou colapsam, encaracolam, enrugam, etc.);

(iii) ruptura das fibras, resultando em alterações no perfil de distribuição de tamanhos da população e na dissolução de uma pequena quantidade de material constituinte das paredes das fibras (Figura 1.33.).

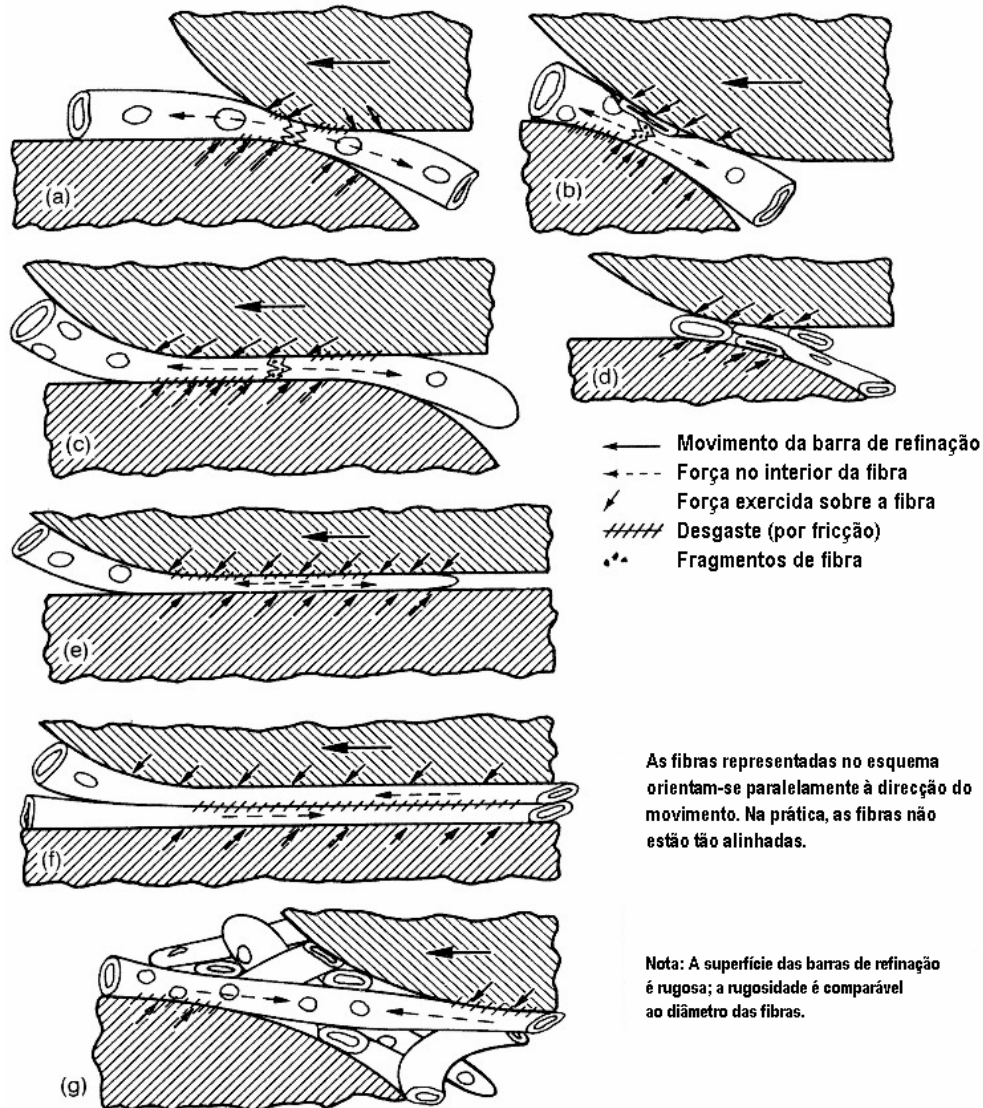


Figura 1.32.: Acção sobre as fibras durante a refinação (Clark, 1985).

As fissuras geradas durante a fibrilação podem ocorrer tangencial ou radialmente na parede celular (McIntosh, 1967; Page e Gráce, 1967). A fibrilação tangencial é particularmente importante devido às restrições impostas pela parede primária e pela camada S_1 à expansão da parede celular para o exterior (McIntosh, 1967). Geralmente, as fibrilas (ou fragmentos de fibra), não estão sujeitas a estas restrições, “entumecem” mais do que as fibras de onde provêm (Lindström, 1986b).

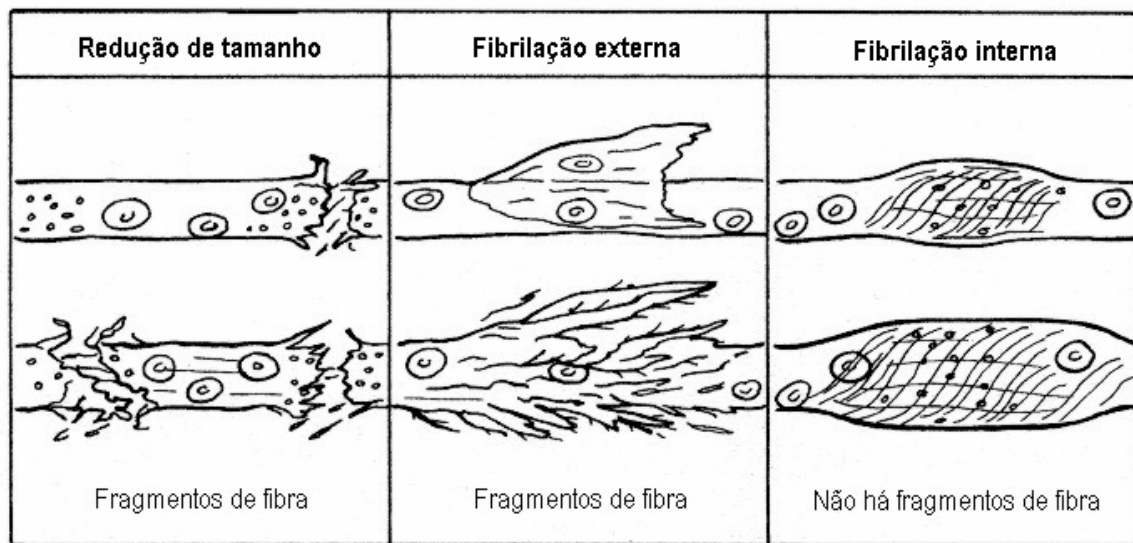
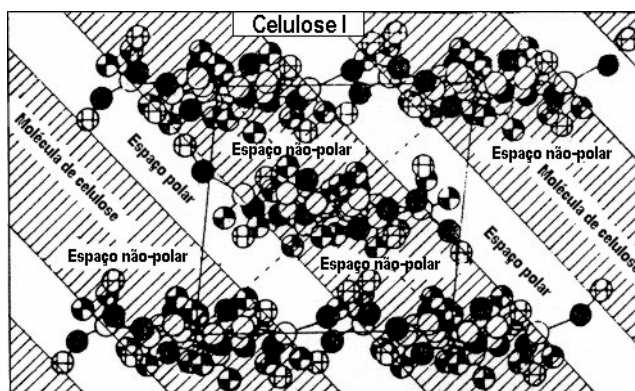


Figura 1.33.: Alteração da morfologia das fibras no refinador (Clark, 1985).

A resposta das pastas durante a refinação pode estar associada ao estado de coesão entre as microfibrilas: quando estas se encontram fortemente agregadas (por exemplo, devido à remoção acentuada dos materiais incrustantes durante as operações de deslenhificação), as pastas são mais “difíceis” de refinar. Pelo contrário, quando a remoção é moderada, as lamelas organizam-se numa estrutura menos intrincada; a presença de resíduos de lenhina e hemicelulose na parede celular parece estabilizar as microfibrilas (provavelmente pelo seu carácter electrolítico ou factores estéricos), evitando a agregação (Lindström, 1986b).

No entanto, um dos factores condicionantes da refinação é a alteração da capacidade de adsorção das fibras. Durante o processo, a interacção das fibras com a água tende a aumentar, favorecendo um fenómeno usualmente descrito como efeito de entumescimento. É precisamente na abordagem a este tema que surge a controvérsia, sendo dadas várias explicações para justificar o efeito:

(i) Milichovsky (1990) explica os efeitos da refinação, com base nas alterações estruturais que ocorrem nas camadas de hidratação das fibras (Teoria *SCHL*, Secção 1.3.2.2.). A refinação desagrega a estrutura supra-molecular das fibras, mediante a destruição (reversível ou não) das pontes de hidrogénio estabelecidas entre cadeias de celulose, pela presença de moléculas de água; o fenómeno depende da acessibilidade (Figura 1.34.), da força e da natureza das ligações de hidrogénio formadas no material celulósico.



As unidades de glucopiranosose são constituídas por regiões polares (formadas pelos grupos hidroxilo orientados equatorialmente) e não-polares (formadas pelos átomos de hidrogénio ligados aos carbonos na posição axial). Quando as cadeias de celulose se ligam, as partes não-polares ficam no interior e as polares ficam à superfície, justificando a formação de esferas com diferente polaridade (Pašteka, 1984). A acessibilidade das moléculas de água às ligações de hidrogénio é condicionada pela existência de esferas não-polares (Milichovsky, 1990).

Figura 1.34.: Acessibilidade das moléculas de água às ligações de hidrogénio; esferas polares e não-polares em fibrilas elementares com arranjo estrutural característico da celulose I (Pašteka, 1984).

As primeiras ligações a serem destruídas são as de carácter reversível (formadas entre os grupos anfotéricos da celulose). O processo decorre de modo que as moléculas de água se orientem de modo idêntico relativamente às superfícies de interacção (Figura 1.25.), surgindo forças de hidratação repulsivas entre superfícies adjacentes. Estas forças, sendo de maior alcance que as forças de atracção (Figura 1.24.), podem actuar sobre as ligações mais fortes e de carácter irreversível (envolvem grupos aceitadores ou dadores de electrões), contribuindo para a sua ruptura. Neste caso, as moléculas de água dispõem-se em direcção contrária relativamente a cada uma das superfícies, originando forças de atracção entre elas. As forças de repulsão e de atracção vão actuar simultaneamente até que o equilíbrio seja restabelecido (Figura 1.26.): as superfícies separam-se por esferas de hidratação de espessura variável, justificando o efeito de entumescimento. Uma acção mais acentuada das forças de hidratação repulsivas ou de forças externas, tal como a produzida pela acção mecânica durante a refinação, pode conduzir à ruptura da estrutura da fibra. A desestabilização da estrutura supra-molecular da celulose, tal como foi descrita, também condiciona a superfície das fibras de modo irreversível.

Esta teoria é posta em causa por Nazhad e Pazner (1994) pelo seu carácter especulativo; segundo estes autores, torna-se difícil justificar a diferente orientação das moléculas de água relativamente às superfícies de celulose.

(ii) Clark (1985) considera que a refinação aumenta a acessibilidade dos grupos hidrofílicos, devido à ruptura das ligações no interior das fibras pelo esforço da refinação (Figura 1.32.). As moléculas de água são atraídas para esses locais e adsorvem na superfície das fibras, atraindo outras moléculas de

água, que se dispõem em camadas de hidratação sucessivas. O entumescimento é limitado pela estrutura da fibra.

Em experiências com pastas mecânicas, Katz *et al.* (1981) verificaram a correlação entre o aumento do número de grupos ácidos, o maior entumescimento e a melhoria da resistência. Segundo Barzyk *et al.* (1997), a relação com as propriedades de resistência também depende da localização desses grupos na parede celular: a sua presença à superfície aumenta a força das ligações formadas entre as fibras, enquanto que no interior não causam alterações; a observação teve lugar com uma pasta *Kraft* branqueada.

No entanto, a explicação de Clark para o entumescimento pode não ser aplicável a todos os casos. De facto, os resultados de Maloney e Paulapuro (1999) indicam que o aumento dos pontos de hidratação durante a refinação não é comum a todas as pastas. Segundo estes autores, a quantidade de água fortemente ligada (água adsorvida – não cristalizável, determinada por análise térmica) não é alterada durante a refinação das pastas *Kraft* branqueadas, indicando que a refinação não aumenta a hidratação destas fibras. Relativamente às pastas *Kraft* não branqueadas, os autores não apresentam resultados, mas dão indicação de um comportamento diferente.

(iii) Scallan, numa revisão apresentada em 1983, sobre o mecanismo de entumescimento, admite que a fibrilação da parede das fibras pode também estar associada à diferença de pressão osmótica entre o interior e o exterior da parede celular. Os grupos ácidos das hemiceluloses e da lenhina residual da parede das fibras das pastas químicas não branqueadas, são facilmente ionizados na presença de água. Estes grupos estão presentes na forma de -COOH ou na forma de sal, -COOX (como resultado, por exemplo, da presença de metais, especialmente “abundantes” nas pastas químicas) (Scallan e Grignon, 1979). Para manter a neutralidade eléctrica, os catiões livres mantêm-se junto dos grupos ácidos e aumentam a força iónica da solução no interior da parede. Para anular a diferença de pressão osmótica, a água entra na parede e esta expande-se, quebrando algumas das ligações intermoleculares. O entumescimento termina quando a diferença de pressão osmótica é mínima e/ou a pressão exercida iguala a resistência da estrutura à expansão, imposta pelas ligações mais fortes.

Paralelamente à teoria *SCHL*, Milichovsky (1990) considerou um mecanismo semelhante ao descrito por Scallan, para justificar o funcionamento de alguns adjuvantes de refinação. No entanto, para outros autores, a ionização das substâncias celulósicas nas fibras durante a refinação não é suficientemente importante para que possa produzir o efeito descrito (Clark, 1985).

1.5.1.2. Tratamento químico: alcalinização

O aumento e/ou recuperação do potencial de ligação das fibras pode ocorrer mediante o tratamento químico das pastas. A aplicação mais corrente está associada à utilização de soluções alcalinas. A influência do tratamento alcalino no desenvolvimento das propriedades de resistência depende do tipo de solução e das características da fibra (de Ruvo *et al.*, 1986; Bhat *et al.*, 1991; Marton *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1998; Wistara e Young, 1999). As modificações causadas são usualmente explicadas com base no maior entumescimento e conformabilidade das fibras em meio alcalino (Bhat *et al.*, 1991; Marton *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1998).

Para justificar as alterações produzidas em meio alcalino, são geralmente tidos em conta duas correntes de opinião: uma considera que o entumescimento é resultado de um efeito electrostático, a outra, de um efeito osmótico.

Contribuição electrostática: O facto de se ter verificado que os electrólitos afectam o potencial zeta das suspensões de fibra (Figura 1.20.) fez com que alguns autores considerassem o efeito dos catiões como resultado de um fenómeno electrocinético (referências em Scallan e Grignon, 1979). A dupla camada eléctrica formada pelos catiões atraídos pelas superfícies externas das fibras em suspensão (carregadas negativamente) altera-se, em função da densidade de carga e das camadas de hidratação das fibras. Consequentemente, a dupla camada eléctrica controla a resistência à passagem de água entre as fibras (por exemplo, num teste de drenabilidade) e protege-as contra a acção da refinação, em função da sua espessura.

Embora a contribuição electrostática não permita justificar (por si só) alterações tão extensas como as que ocorrem durante o entumescimento das fibras, permite explicar a interacção entre os grupos hidrofílicos dissociados. Em consequência da sua ionização (função da composição da pasta e do pH), gera-se uma repulsão electrostática entre grupos carregados, que contribui para a expansão da parede celular; a repulsão pode ser limitada pelas restrições elásticas da parede celular ou pela presença de electrólitos (Lindström, 1986b).

Contribuição osmótica: Com base no trabalho de Proctor (1914) (que concebeu o mecanismo de entumescimento de géis, para explicar o comportamento da gelatina), o entumescimento foi interpretado como resultado do aumento da diferença de pressão osmótica, entre o interior e o exterior das fibras (Scallan e Grignon, 1979; Grignon e Scallan, 1980; Katz *et al.*, 1981; Lindström e Carlsson, 1982; Scallan, 1983). Este mecanismo, já mencionado na Secção 1.5.1.1., será agora descrito com mais pormenor. Na presença de uma solução iónica, os grupos hidrofílicos (ex. -COOH, -COOX, -OH) presentes na superfície das fibras, tendem a dissociar-se. Os catiões livres, presentes em solução, deslocam-se para junto dos grupos ionizados, de modo a manter a neutralidade eléctrica no interior da

parede celular. Devido à permanência de grupos ligados no interior, a troca iônica entre o interior e o exterior da parede resulta na distribuição não uniforme dos íons (maior concentração no interior). A diferença de concentração gera uma diferença de pressão osmótica, que ao ser compensada pela entrada de água na fibra, promove o seu entumescimento. A expansão decorre até que o equilíbrio de pressão seja restabelecido ou o limite de “elasticidade” das fibras seja atingido.

De acordo com este mecanismo, a extensão do entumescimento depende directamente do número de grupos hidrofílicos existentes nas fibras e da sua natureza (que determina a facilidade de dissociação). Os mais facilmente ionizáveis são os grupos carboxilo (presentes, por exemplo, nas hemiceluloses) (pKa 3 – 4), em particular na forma de sal, que se dissociam muito facilmente na presença da água [a ordem de dissociação dos sais em solução é: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > (\text{H}^+)$; os íons de maior valência adsorvem mais fortemente]. Devido à sua baixa constante de ionização, os grupos hidroxilo (presentes na celulose) exigem meios muito alcalinos para que a dissociação, e conseqüentemente o entumescimento, ocorram (Grignon e Scallan, 1980). Vários autores demonstraram este efeito, verificando diferenças no entumescimento de pastas derivadas de diferentes madeiras ou preparadas segundo diferentes processos, em função da sua diferente composição química (Scallan e Grignon, 1979; Katz *et al.*, 1981; Lindström e Carlsson, 1982).

O aumento do número de grupos ionizados aumenta a pressão osmótica interna, proporcionalmente ao número de cátions livres no meio, pelo que a valência dos cátions envolvidos no processo é determinante do grau de entumescimento das fibras. No caso das valências mais altas, os íons libertados para a solução, para um dado número de grupos ácidos e um dado grau de dissociação, é inferior. A diferente actividade e esfera de hidratação dos íons são factores que também podem interferir no entumescimento. Scallan e Grignon (1979) analisaram as propriedades de entumescimento das pastas químicas (ácido-sulfito e *Kraft*) derivadas de *Picea rubens* (espécie de abeto) e as alterações de resistência dos papeis formados, depois de as converterem a formas iónicas variadas. Os autores removeram os cátions presentes nas pastas originais, e substituíram-nos por cátions de diferentes valências. Verificaram que a resistência das folhas aumentava na relação: $\text{Al}^{3+} < \text{H}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Na}^+$. A resistência (índice de tracção) aumentava linearmente com o grau de entumescimento das fibras (medido pela técnica de exclusão de soluto). A penetração de íons hidratados na celulose favorece o entumescimento devido ao maior volume envolvido (Sjöström, 1993).

Na prática, o mais provável é que os efeitos descritos contribuam simultaneamente para o desenvolvimento do entumescimento das fibras em meio alcalino:

(i) em meio aquoso, os grupos hidrofílicos presentes nas fibras tendem a dissociar-se;

(ii) o aumento do número de grupos ionizados, aumenta as forças de repulsão electrostática que tendem a expandir a rede fibrosa e a densidade de carga na fibra;

(iii) a concentração de catiões no interior das fibras (para compensar a densidade de carga) gera um diferencial de pressão osmótica que promove a entrada de água na fibra.

1.5.2. Abordagens alternativas

Uma vez que os métodos de tratamento convencionais são normalmente inadequados quando se pretende a melhoria simultânea da capacidade de drenagem das pastas e da resistência do papel, a investigação de tecnologias capazes de fazer cumprir estes objectivos tem vindo a ser um dos principais investimentos da área papelreira. A aplicação de enzimas na produção de papel a partir de pasta primária ou secundária tem-se revelado bastante interessante (Pommier *et al.*, 1989, 1990; Bhat *et al.*, 1991; Jackson *et al.*, 1993; Ryan *et al.*, 1998b; Mansfield *et al.*, 1999). Além desta, são conhecidas outras aplicações na indústria da pasta e do papel, nomeadamente (Tolan, 1996; Eriksson, 1991; Jeffries, 1992; Viikari, 1994; Kirk e Chang, 1990; Miletzky, 1995; Bajpai e Bajpai, 1998; Bajpai, 1999): (i) preservação da madeira; (ii) desfibração enzimática; (iii) deslenhificação; (iv) branqueamento; (v) redução dos elementos de vaso nas madeiras tropicais; (vi) remoção de materiais resinosos; (vii) remoção selectiva de xilano nas pastas solúveis; (viii) prevenção da formação de depósitos de microorganismos; e (ix) destintagem (a ver na Secção 1.6.3.). Estas aplicações implicam o recurso a um conjunto variado de enzimas, seleccionadas de acordo com a especificidade pretendida: conhece-se a aplicação de lacases (ex. na deslenhificação), peroxidases (ex. na deslenhificação e no branqueamento), lipases (ex. na destintagem e na remoção de materiais resinosos), hemicelulases (ex. na modificação das fibras, na drenabilidade, no branqueamento e na destintagem), celulases (ex. na modificação das fibras, na drenabilidade e na destintagem), pectinases (ex. na destintagem e no descasque), amilases (ex. na destintagem e na drenabilidade) entre outras.

1.5.2.1. Tratamento enzimático

A elevada complexidade dos materiais lenhino-celulósicos só permite que estes sejam totalmente degradados na presença de sistemas multi-enzimáticos complexos. Assim, a aplicação de algumas dessas enzimas no tratamento de fibras do papel pode resultar na conveniente modificação das suas propriedades (Teeri, 1998). A utilização de enzimas com elevada afinidade pelos constituintes morfológicos das fibras, nomeadamente celulases e as hemicelulases, exige um controlo rigoroso do

processo (Pommier *et al.*, 1989, 1990; Bhat *et al.*, 1991; Jackson *et al.*, 1993; Ryan *et al.*, 1998b; Mansfield *et al.*, 1999). Tendo em consideração que a celulose é o componente maioritário, a actividade celulolítica é considerada como determinante na modificação efectiva das características das fibras do papel.

As enzimas: actividade catalítica

Os estudos bioquímicos revelam que a modificação da celulose requer a presença de vários tipos de enzimas hidrolíticas, designadas genericamente por endoglucanases, exoglucanases ou celobiohidrolases e β -glucosidases. Todas apresentam especificidade para hidrolisar as ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosídicas, mas o seu modo de acção sobre a celulose é variável, provavelmente devido a diferentes arranjos estruturais (Secção “As enzimas: arranjo estrutural”). A ruptura da ligação glicosídica pode ocorrer segundo dois mecanismos, resultando ou não na inversão da configuração do carbono anomérico (Henrissat, 1994; Tuula, 1998). Este mecanismo é comum a quase todas as glicanases, nomeadamente às xilanases (apresentadas a seguir) (Prade, 1995).

Estas enzimas podem actuar sinergeticamente, dependendo da natureza do substrato, da dosagem e da razão de concentração entre elas. O mecanismo hidrolítico proposto é apresentado na Figura 1.35. (Henrissat, 1994; Béguin e Aubert, 1994; Tuula, 1998).

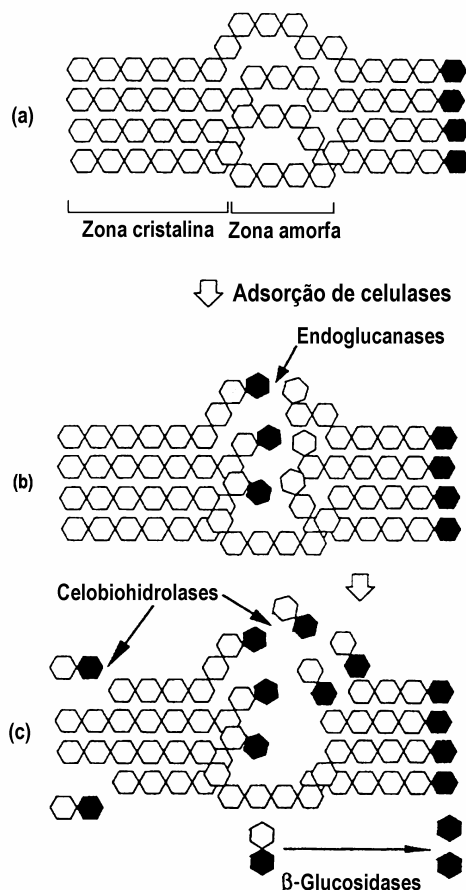
A utilização de hemicelulases na modificação das fibras está essencialmente associada à aplicação de xilanases. A heterogeneidade das hemiceluloses, nomeadamente do xilano, exige, tal como a celulose, um sistema enzimático (cooperativo) complexo para que a sua solubilização completa ocorra (Sunna e Antranikian, 1997). A actividade hidrolítica mais importante está associada às endoxilanases e às β -xilosidases, mas a presença de α -arabinofuranosidases, α -glucuronidases e acetilxilano esterases também é necessária:

- As endoxilanases hidrolisam as ligações glicosídicas no interior das cadeias de xilano, resultando na despolimerização acentuada do substrato; o ataque não é aleatório e depende da natureza do xilano (comprimento, ramificação e grau de substituição da cadeia).
- As β -xilosidases são exoglucosidases que hidrolisam xilo-oligossacarídeos curtos e xilobiose a partir do terminal não-redutor, libertando xilose; ao degradarem a xilobiose (pela qual têm grande afinidade), reduzem a acção inibitória que esta exerce sobre as endoxilanases. A formação de xilose inibe a acção das β -xilosidases.
- As α -arabinofuranosidases, α -glucuronidases e acetilxilano esterases permitem a remoção dos grupos de substituição nos heteroxilanos, aumentando a acessibilidade das cadeias à acção das

endoxilanases e das β -xilosidades; entre elas, o efeito sinérgico está associado ao aumento da acessibilidade dos grupos de substituição que permanecem. Algumas são activas em substratos poliméricos intactos; outras só hidrolisam oligossacarídeos curtos (obtidos pela acção das endoxilanases).

Em cada grupo, existem enzimas com especificidade diferente relativamente ao substrato, pelo que o efeito sinérgico também ocorre entre enzimas do mesmo tipo (por exemplo, entre endoxilanases que actuem sobre substratos ramificados e não ramificados).

Tendo em consideração que a constituição intricada das fibras condiciona a acessibilidade das xilanases ao xilano estrutural, o aumento da efectividade destas enzimas exige geralmente a combinação com outras actividades hidrolíticas (nomeadamente a celulolítica) ou tipos de tratamento (por exemplo, tratamentos químicos ou mecânicos) (Suurnäkki *et al.*, 1996a; Gübitz *et al.*, 1997; Ryan *et al.*, 1998a).



Tendo em consideração a especificidade e modo de acção, é usual a classificação das celulasas como:

- 1) endoglucanases, efectivas na degradação de celulose amorfa, atacam aleatoriamente as ligações glicosídicas no interior da cadeia celulósica e aumentam o número de sítios disponíveis para a intervenção das exoglucanases; conduzem a uma despolimerização rápida do substrato.
- 2) exoglucanases ou celobiohidrolases degradam eficazmente as regiões cristalinas da celulose mediante a clivagem de dímeros de celobiose nas extremidades (reduzora ou não-reduzora) das cadeias celulósicas; o seu modo de acção está associado a uma despolimerização lenta do substrato.
- 3) β -glucosidases hidrolisam a celobiose a glicose, minimizando a acção inibitória que a presença de celobiose exerce sobre as actividades endo- e exo-glucanolíticas.

Na figura, os hexágonos a cheio representam as extremidades reduzoras das moléculas de celulose.

Figura 1.35.: Mecanismo de degradação enzimático – sinergia entre endo- e exoglucanases (Béguin e Aubert, 1994).

Enzimas: arranjo estrutural

A maioria das celulasas são compostas por dois domínios globulares, funcional e estruturalmente distintos (Figura 1.36.). O domínio catalítico, é responsável pela actividade hidrolítica; o domínio de ligação (CBD), é responsável pela ligação da enzima ao substrato. Em função do seu arranjo estrutural e composição, os domínios (hidrolíticos ou de ligação) podem ser agrupados em famílias; a existência de várias conformações torna possível um elevado número de combinações e aumenta a diversidade das enzimas. Os dois domínios são ligados por um péptido relativamente longo e flexível. Esta estrutura modular não é restrita às celulasas, tendo já sido reconhecida noutras enzimas, nomeadamente algumas xilanasas, quitinasas, mananasas (Henrissat, 1994; Prade, 1995).



Figura 1.36.: Estrutura das celulasas (apresentado em Henrissat, 1994).

O estudo da organização estrutural dos domínios catalíticos permite justificar (pelo menos em parte) o diferente modo de acção das várias enzimas sobre os substratos. As endoglucanases tem centros activos relativamente abertos em comparação com os das exoglucanases, o que facilita a sua intervenção no interior das cadeias de celulose. Pelo contrário, as exoglucanases têm centros activos com conformação em forma de túnel, o que provavelmente limita a sua acção às extremidades das cadeias. Há no entanto enzimas em que esta relação (conformação/actividade) não se verifica (Teeri, 1998).

Para que a degradação dos substratos insolúveis seja efectiva, é indispensável que estes domínios se encontrem ligados a domínios de ligação. Ao contrário do que se verifica no caso dos substratos solúveis, a solubilização decresce acentuadamente quando a hidrólise decorre na presença de enzimas cujo CBD foi removido (Henrissat, 1994; Kilburn *et al.*, 1990; Teeri, 1998; Suurnäkki *et al.*, 1998, 2000). Apesar de se saber que a presença dos CBD's é necessária à actividade das enzimas celulolíticas, a sua função na hidrólise não está ainda totalmente esclarecida. Além de serem responsáveis pela adsorção da enzima à superfície do substrato, dando início ao processo hidrolítico, admite-se que possam desorganizar as cadeias de celulose de modo a aumentar a área disponível para ligação com outras enzimas e a facilitar a hidrólise (o entumescimento da estrutura celulósica aumenta a acessibilidade do domínio catalítico).

A afinidade dos CBD's relativamente à celulose é variável, mas todos apresentam a capacidade de se ligarem de modo dinâmico, permitindo a processividade das exoglucanases e a mobilidade das endoglucanases. A sua relevância na actividade hidrolítica dos domínios catalíticos depende do tipo de enzima em questão: no caso das exoglucanases, a presença dos CBD's aumenta a efectividade do domínio catalítico; no caso das endoglucanases, pode não causar alterações significativas (Suurnäkki *et al.*, 2000).

Assim como as dos CBD's, as funções dos “ligantes” são ainda motivo de investigação. Apesar de se ter verificado que a sua presença é necessária ao desempenho adequado dos dois domínios constitutivos (de modo a evitar que estes se obstruam mutuamente), a sua função exacta é ainda desconhecida. Uma das hipóteses apontadas é que possam contribuir para que o domínio catalítico não desnature após a adsorção do domínio de ligação: uma das causas da adsorção irreversível (ou pouco reversível) das proteínas em superfícies sólidas é a sua desnaturação; no caso da desnaturação ocorrer nos CBD's, a presença do “ligante” evitaria que ela se transmitisse ao domínio catalítico, preservando a sua configuração e actividade (Henrrisat, 1994).

Tal como nas celulasas, o arranjo e composição das xilanases permite que sejam classificadas em famílias. As famílias de xilanases estão divididas em dois grupos: as xilanases ácidas de elevado peso molecular (> 30 kDa) e as básicas de baixo peso molecular (< 30 kDa) (Prade, 1995).

A efectividade das enzimas no tratamento das pastas

O principal problema no tratamento enzimático das pastas de papel está relacionado com a complexidade das interacções enzima/substrato, cuja compreensão é indispensável à optimização desta técnica. A variabilidade de substratos disponíveis na indústria papeleira condiciona a eficiência das enzimas e dificulta a optimização dos métodos biológicos (Suurnakki *et al.*, 1996; Mooney *et al.*, 1998). De facto, a acção das enzimas varia em função da composição inicial da pasta a tratar, provavelmente em consequência da diferente acessibilidade e digestibilidade da matriz fibrosa. Alguns dos factores que limitam a hidrólise são: (i) a natureza da fibra (porosidade, área superficial específica, organização molecular dos constituintes das fibras); (ii) o grau de organização molecular dos componentes; (iii) o conteúdo em lenhina; e (iv) o estado da superfície das fibras, nomeadamente pela presença de produtos aditivos.

Além das características do substrato, a especificidade e as propriedades das enzimas afectam a extensão da degradação. Alguns factores relevantes são: (i) a processividade, ou seja, a capacidade que as enzimas têm em repetir o acto catalítico por um número significativo de iterações antes de

libertarem completamente o substrato; (ii) a não-productividade da ligação, ou seja, a frequência com que as enzimas se ligam ao substrato numa conformação não adequada ao acto catalítico; (iii) a extensão relativa das actividades endo- e exoglucanólíticas; (iv) a extensão relativa da actividade exoglucanólítica em cada um dos terminais da cadeia celulolítica; e (vi) a reversibilidade/irreversibilidade da adsorção.

Finalmente, devem ainda considerar-se as condições em que o tratamento decorre, uma vez que estas afectam o comportamento das enzimas relativamente a um dado substrato, nomeadamente a adsorção (Senior *et al.*, 1990; Kaya *et al.*, 1994; Buchert *et al.*, 1993). As variáveis de processo mais importantes são:

(i) a consistência das pastas: a operação a consistência elevada favorece a adsorção enzimática provavelmente porque permite a redução das tensões de corte na suspensão (menor desnaturação) e aumenta a superfície de ligação disponível na vizinhança das enzimas;

(ii) a agitação: a agitação moderada promove a adsorção pois garante a dispersão da enzima na suspensão, tornando-a acessível a novas superfícies de ligação; pelo contrário a agitação intensa (aumento da tensão de corte) é responsável pela desactivação enzimática;

(iii) o tempo de reacção: a manipulação das enzimas durante períodos de tempo longos resulta na sua desnaturação ou perda de actividade; a extensão das alterações depende da agressividade das condições operatórias;

(iv) a temperatura: a temperatura do processo pode provocar alterações de conformação nas enzimas, tornando-as incapazes de adsorver e degradar os substratos; em condições extremas, causa a sua desnaturação;

(iv) o ambiente químico: o pH afecta o entumescimento e a carga superficial das fibras, alterando a acessibilidade à matriz fibrosa e a adsorção das enzimas; a concentração de metais pesados na suspensão pode inibir a acção enzimática.

Tendo em consideração a importância das relações substrato/enzima/condições operatórias, a probabilidade de seleccionar enzimas adequadas a um determinado processo é mais elevada se forem tidos em conta os seguintes aspectos: (i) especificidade; (ii) peso molecular das enzimas (baixo, de modo a facilitar a penetração nas fibras); (iii) actividade e estabilidade nas condições de processo; (iv) ponto isoelectrico (a adsorção é mais efectiva se as enzimas estiverem carregadas positivamente, ou seja, com carga contrária à superfície das fibras).

Mecanismos para modificação enzimática das fibras

A acção das enzimas (celulases e/ou hemicelulases) sobre as fibras pode resultar no aumento da resistência do papel e/ou da drenabilidade das pastas. Estas alterações são geralmente consideradas como consequência de uma melhor ligação entre fibras e da diminuição das interacções fibra/água. O mecanismo responsável pela modificação enzimática das fibras permanece ainda em estudo. O conhecimento desses mecanismos é essencial à aplicação correcta das enzimas, em função dos benefícios pretendidos. Segue-se uma breve descrição das interpretações que se propõem justificar as alterações detectadas.

Com base nos trabalhos de Lee *et al.* (1983) e Oltus *et al.* (1987), Pommier e colegas (1989) descrevem o mecanismo de acção enzimática como um efeito de “descascamento”. Os autores sugerem que as enzimas promovem a desfibrilação da superfície das fibras, removendo material com elevada área superficial específica e elevada afinidade pela água, mas que pouco contribui para o potencial de ligação das fibras. A modificação das interacções água/fibra favorece a drenabilidade sem afectar as propriedades mecânicas do papel. A perda de resistência e de drenabilidade só ocorre quando as fibras são danificadas em resultado de uma acção enzimática extensa: as pastas modificam-se, verificando-se a redução do tamanho médio das fibras e o aumento da percentagem de finos em suspensão.

No caso das fibras primárias, a actividade das enzimas é direccionada essencialmente para melhorar o potencial de ligação das fibras, uma vez que a capacidade de drenagem das pastas primárias é geralmente elevada. Em condições adequadas, a desorganização da camada exterior da parede celular favorece a flexibilidade e aumenta os pontos de ligação entre as fibras (Mansfield *et al.*, 1999).

Jackson *et al.* (1993) sugerem que as enzimas podem actuar como adjuvantes de flocculação ou hidrolisar os finos e os componentes celulósicos e hemicelulósicos acessíveis nas regiões expostas no exterior das fibras, limpando a sua superfície. De acordo com estes autores, a “flocculação enzimática” ocorre quando a dosagem de enzima aplicada é baixa: os finos e fibras pequenas agregam, entre si ou em redor de fibras maiores, reduzindo a quantidade de material de pequenas dimensões em suspensão e melhorando a capacidade de drenagem. Quando a concentração de enzima aumenta, o mecanismo de flocculação é menos significativo e a fragmentação das fibras tende a predominar.

Esta teoria não é aplicável a todas as situações. De facto, a especificidade das enzimas deve ser considerada, podendo em alguns casos conduzir a alterações substanciais nas propriedades de resistência do papel, mesmo quando a concentração de enzima é reduzida: Pere *et al.* (1995) verificaram que a aplicação de endoglucanases em dosagens poucos significativas reduz a viscosidade das pastas e diminui largamente a resistência. Note-se que apesar de constituírem o grupo mais “agressivo” para as fibras, a acção endoglucanolítica é geralmente considerada como a principal

responsável pela melhoria da drenabilidade (Jackson *et al.*, 1993; Stork *et al.*, 1995; Viesturs *et al.*, 1996).

1.5.2.2. Tratamento com Domínios de ligação à celulose (CBD)

A importância dos domínios de ligação na modificação das propriedades técnicas do papel tem vindo a ser ignorada. Na verdade, o trabalho dos investigadores tem-se debruçado no estudo dos efeitos da actividade hidrolítica e consequentemente sobre a efectividade dos domínios catalíticos.

Recentemente, foi demonstrado que os CBD's têm a capacidade de “desorganizar” a camada superficial das fibras quando estão separados do resto da proteína (Din *et al.*, 1991; Xiao *et al.*, 2001). Este efeito poderá conduzir à modificação das fibras do papel de modo a aumentar a área superficial disponível para ligação e contribuir para o aumento da resistência do papel.

1.6. A destintagem de pastas

O desenvolvimento de técnicas de destintagem é, actualmente, um dos principais desafios na indústria papelreira. De facto, a reciclagem de determinados tipos de papeis exige, além da modificação das propriedades das fibras (Secção 1.5.), a remoção de um vasto número de contaminantes, entre os quais: as colas, os agentes de revestimento e as tintas de impressão. No presente trabalho, foi dedicada especial atenção à remoção das tintas de impressão. Nesta área, a selecção de equipamentos e metodologias é um processo difícil, especialmente quando se pretende estabelecer um sistema versátil, que possa absorver eficazmente vários tipos de papel velho (diferentes tipos de impressão, variação na qualidade da fibra utilizada e nas características de acabamento do papel usado). Além disso, a necessidade de minimizar os riscos ambientais associados a esta etapa da produção, estimula a substituição dos processos convencionais (Secção 1.6.2.) por outros, mais favoráveis (Secção 1.6.3.).

1.6.1. Métodos de impressão

A eficiência da destintagem depende essencialmente da complexidade das formulações de tinta utilizada na impressão (Shrinath *et al.*, 1991). De facto, a tecnologia de destintagem tem vindo a sofrer permanentes actualizações afim de tornar efectiva a resposta às alterações implementadas pelos novos

processos de impressão. Neste contexto, parece importante iniciar esta Secção com uma breve abordagem aos principais tipos de tinta e métodos de impressão.

Tintas de impressão

Como componentes básicos das tintas devem considerar-se:

- (i) os pigmentos, que conferem cor e opacidade à tinta, garantindo o contraste dos caracteres impressos sobre a folha de papel. A sua presença torna a tinta viscosa e garante-lhe a fluidez necessária à impressão.
- (ii) o excipiente, responsável pelo transporte do pigmento, permite a transferência do pigmento para o papel e auxilia a sua ligação à superfície da folha. São geralmente óleos minerais ou vegetais, resinas (naturais ou sintéticas), polímeros ou solvente voláteis.
- (iii) pode ainda contar-se com a presença de produtos aditivos que conferem características específicas à tinta, nomeadamente maior rapidez de secagem, brilho, maior flexibilidade, maior resistência à água.

A formulação das tintas depende de factores como: (i) o tipo de papel usado na impressão; (ii) o método de impressão; (iii) o processo de secagem; (iv) a finalidade do papel impresso. Por princípio, a formulação deve permitir um bom contraste com a folha, ser adequada à tecnologia em questão (impressão e secagem) e garantir uma impressão duradoira.

As tintas podem ser classificadas de acordo com as suas propriedades, tendo-se habitualmente em atenção o corpo, a aderência, o comprimento e a fixação (Tabela 1.6.). Estas propriedades afectam directamente a destintagem, uma vez que determinam o modo como a tinta está ligada às fibras e, conseqüentemente, as dificuldades associadas à sua remoção. A Tabela 1.7. apresenta as formulações típicas das tintas utilizadas nos métodos de impressão mais usuais.

Tabela 1.6.: Caracterização das tintas de impressão (Shrinath *et al.*, 1991)

CORPO

Esta propriedade refere-se à viscosidade da tinta; determina as propriedades de fluxo, a resistência da tinta à prensagem e a penetração no papel.

ADERÊNCIA

A aderência pode ser definida como a resistência que a tinta oferece à remoção da superfície do papel, quando sujeita a forças de tracção. Para que se fixem bem à superfície do papel, as tintas têm de ter alguma capacidade de aderência; no entanto, quando essa aderência é elevada (tintas muito pegajosas), a superfície do papel pode rasgar ou ficar repuxada, depois da impressão.

Tabela 1.6.: Caracterização das tintas de impressão (cont.)

COMPRIMENTO

Esta propriedade mede a uniformidade com que a tinta se distribui quando aplicada ao papel. As tintas podem ser classificadas como “curtas” quando o filme de tinta impresso aparece manchado pela existência de estrias; ou como “longas”, se o filme impresso apresenta filamentos.

FIXAÇÃO

A facilidade e a rapidez com que as tintas se fixam ao papel são determinantes no processo uma vez que o papel não pode seguir o seu percurso enquanto a tinta não estiver devidamente fixada.

Tabela 1.7.: Composição das tintas de impressão (Shrinath *et al.*, 1991)

IMPRESSÃO TIPOGRÁFICA

Estas tintas têm viscosidade e aderência moderada. Consistem essencialmente em pigmentos (geralmente, o negro de carvão) e agentes de secagem em excipientes oleosos; por vezes incluem componentes (resinas, vernizes, etc.) que conferem características especiais às tintas (por exemplo, brilho).

LITOGRAFIA

As tintas utilizadas na impressão litográfica são constituídas por excipientes resistentes à água (geralmente, óleos) e por pigmentos que não exsudam na água e no álcool. As formulações mais modernas incluem resinas que polimerizaram durante a fixação de modo a formar um filme de tinta resistente e intrincado.

GRAVURA

As tintas usadas são de secagem rápida e de baixa viscosidade; são geralmente constituídas por resinas de poliamida ou poliácilato e solventes aromáticos ou esteres. Devido ao risco de explosão e incêndio, as formulações têm vindo a ser alteradas, sendo comum a utilização de excipientes à base de água e álcool.

FLEXOGRAFIA

As tintas flexográficas são de secagem rápida e de baixa viscosidade; os pigmentos são geralmente dispersos em misturas álcool/éster.

JACTO DE TINTA

Estas tintas são muito pouco viscosas e secam rapidamente. São constituídas por substâncias corantes dissolvidas em água ou em misturas água/álcool; incluem glicos, poliéteres e agentes de “molhamento”.

IMPRESSÃO FOTOCÓPIA E LASER

As tintas xerográficas são constituídas por polímeros termoplásticos (por exemplo, o copolímero de estireno e butadieno, os polímeros acrílicos ou o poliestireno), pigmentos (sendo o negro de carvão, obtido da fuligem, o mais utilizado) e, em alguns casos, óxido de ferro (magnetite, que confere propriedades magnéticas à tinta). Geralmente, estas tintas são secas; quando líquidas, consistem em suspensões de partículas em líquidos isoladores.

Mecanismo de fixação da tinta ao papel

Os mecanismos de fixação são provavelmente os que mais afectam a ligação da tinta às fibras; a Tabela 1.8. resume os métodos mais utilizados.

Tabela 1.8.: Métodos para fixação da tinta ao papel (Shrinath *et al.*, 1991)

ABSORÇÃO

Este método é utilizado com tintas à base de óleo: este excipiente é absorvido pelos poros do papel, deixando o pigmento na superfície. Uma vez que este processo de fixação não envolve secagem, a tinta impressa mancha facilmente. É o método mais usado na impressão de jornal.

EVAPORAÇÃO

É utilizada com tintas cujo excipiente é um solvente volátil: a evaporação do solvente permite a retenção da tinta na superfície do papel. O método é usado na impressão tipográfica de revistas e catálogos e na impressão rotogravura de suplementos de jornais, entre outros.

OXIDAÇÃO

Consiste na absorção e polimerização combinada do óleo ou resina que constituem os excipientes. O resultado final é um filme polimerizado, mais flexível e resistente do que os filmes formados por evaporação. Este método é utilizado, por exemplo, na impressão ofsete.

SECAGEM COM CALOR

Este método consiste na polimerização da tinta por acção do calor. É utilizado na impressão de algumas revistas e na secagem do revestimento de superfícies impressas (a aplicação de verniz permite proteger e dar brilho às superfícies).

SECAGEM COM ULTRAVIOLETA

Quando é sujeita a radiações UV, a tinta polimeriza, dando origem a um filme polimérico de peso molecular mais elevado. Estas tintas têm óptimas propriedades de impressão e são usadas em revistas de qualidade e produtos especiais.

ENDURECIMENTO COM INFRAVERMELHOS

A exposição a radiações IV permite a fixação da tinta. O filme resultante não é tão flexível, durável ou resistente aos produtos químicos como as tintas oxidativas. Esta técnica é geralmente usada na impressão litográfica ofsete.

PRECIPITAÇÃO

Quando as tintas são “tratadas” com água, vapor ou produtos químicos, os aglutinantes presentes nas tintas precipitam, dando origem a um filme resistente.

GELIFICAÇÃO

O óleo que constitui as tintas é absorvido no papel, deixando que os componentes remanescentes (pigmentos e aglutinantes) formem um gel. É um método pouco usado.

ARREFECIMENTO

A tinta é aplicada a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão e solidifica durante o arrefecimento. Esta técnica é usada na impressão electrostática.

Processos de impressão

Tal como já foi referido, a destintagem efectiva do papel depende do conhecimento prévio do tipo de impressão predominante na amostra. A variabilidade das recolhas de papel é muitas vezes o principal problema na reciclagem. As Tabelas 1.9. e 1.10. resumem os métodos de impressão mais aplicados, tendo em consideração duas importantes áreas de utilização: jornais e revistas e papel de escritório.

As recolhas de papel de escritório são as que mais condicionam a etapa de destintagem, uma vez que as tintas utilizadas aderem mais fortemente à fibra; apesar disso, o interesse em reciclar este tipo de papel tem crescido, face à boa qualidade da fibra envolvida na produção. Neste caso, as técnicas de destintagem desenvolvidas especificamente para as tintas formuladas segundo o princípio pigmento/excipientes são pouco adequadas, sendo necessário utilizar outras estratégias de processamento (Secção 1.6.2.3.).

Tabela 1.9.: Métodos de impressão – principalmente jornais e revistas (Shrinath *et al.*, 1991)

IMPRESSÃO TIPOGRÁFICA

Os rolos entintadores aplicam a tinta à superfície em relevo de uma placa de impressão. Quando essa placa é pressionada sobre o papel, a tinta nas zonas em relevo, transfere-se para o papel (Figura 1.37.). As tintas são fixadas por absorção, evaporação, precipitação ou oxidação. Este método é correntemente aplicado na impressão de jornais, revistas e sacos de papel *Kraft*.

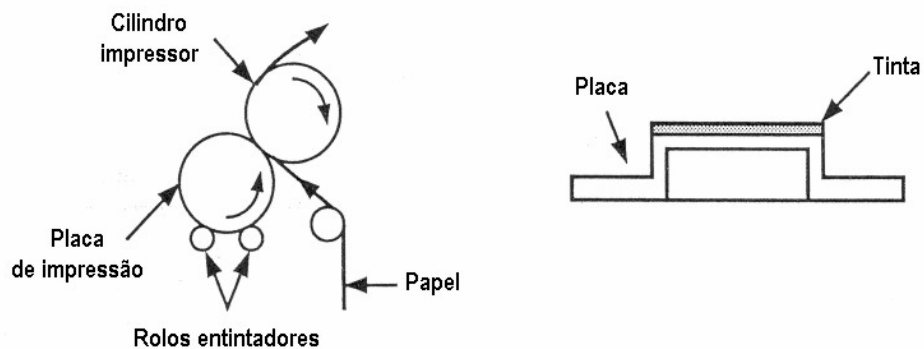


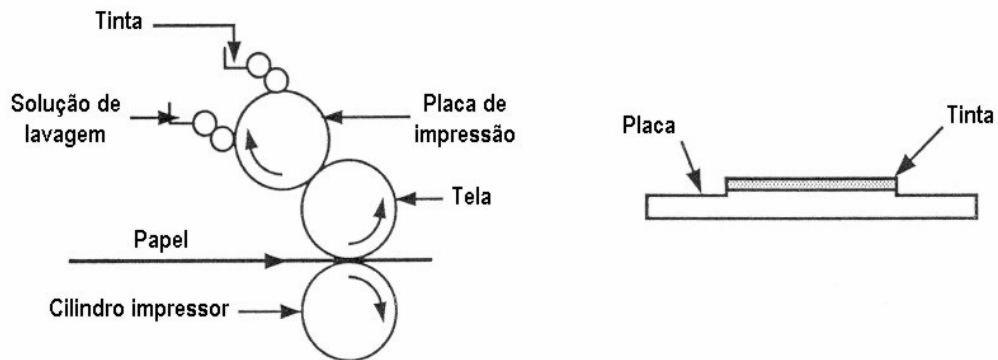
Figura 1.37.: Esquema representativo da impressão tipográfica (apresentado em Shrinath *et al.*, 1991).

FLEXOGRAFIA

Este processo representa uma variante do método tipográfico, desenvolvida com o objectivo de ultrapassar as desvantagens associadas à impressão tipográfica: (i) uma vez que a tinta não é instantaneamente absorvida pela estrutura do papel, pode expandir-se para fora das áreas em relevo, durante a pressão exercida na impressão; (ii) deformação irreversível da superfície do papel devido à rigidez das placas de impressão. Assim, as placas de impressão no processo flexográfico são menos rígidas. As tintas flexográficas são de secagem rápida; a fixação da tinta ocorre por evaporação. Inicialmente era principalmente utilizado na impressão de embalagens e brochuras de baixo custo; actualmente é muito utilizado na impressão de jornais.

Tabela 1.9.: Métodos de impressão – principalmente jornais e revistas (cont.)**LITOGRAFIA**

Este processo baseia-se na imiscibilidade água/óleo. Nas placas de impressão (sem relevo), as áreas a imprimir são receptíveis às tintas à base de óleo, enquanto que as outras são receptíveis à água (repelem a tinta). A litografia é geralmente efectuada através da transferência da imagem da placa de impressão para uma tela intermédia (normalmente, uma placa de borracha à volta de um cilindro), que a imprime no papel (Figura 1.38.); neste caso designa-se por impressão litográfica “ofsete”. A fixação ocorre geralmente por acção do calor ou por exposição a radiação UV. O processo é usado na impressão de revistas (de elevadíssima qualidade), obras de arte, livros e reproduções.

**Figura 1.38.:** Esquema representativo da impressão litográfica (apresentado em Shrinath *et al.*, 1991).**GRAVURA**

A placa de impressão (com reentrâncias que definem a área a imprimir) é imersa num banho de tinta. Antes da compressão do papel sobre a placa, o excesso de tinta é raspado; o cilindro impressor é revestido com uma borracha resiliente (Figura 1.39.). Na impressão a cores, a impressão é feita por áreas de cor; a área seguinte só é impressa depois da anterior estar devidamente seca. As tintas usadas são de secagem rápida, normalmente por evaporação do solvente que serve de excipiente; a viscosidade é baixa para facilitar a transferência para o papel por acção capilar. Este método de impressão é vulgarmente utilizado na impressão dos suplementos dos jornais, bandas desenhadas e vários tipos de papel de embrulho.

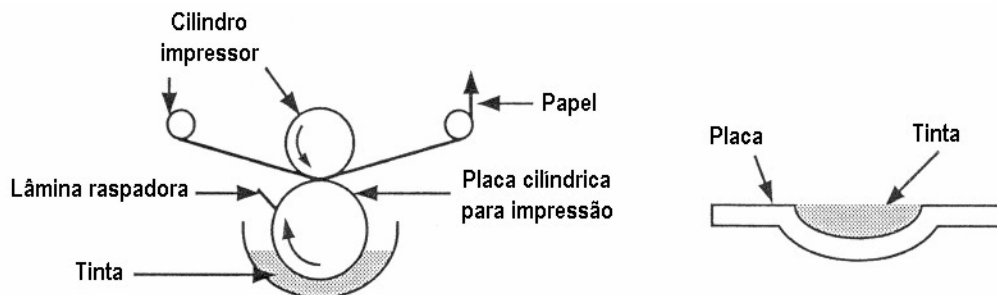
**Figura 1.39.:** Esquema representativo da impressão rotogravura (apresentado em Shrinath *et al.*, 1991).

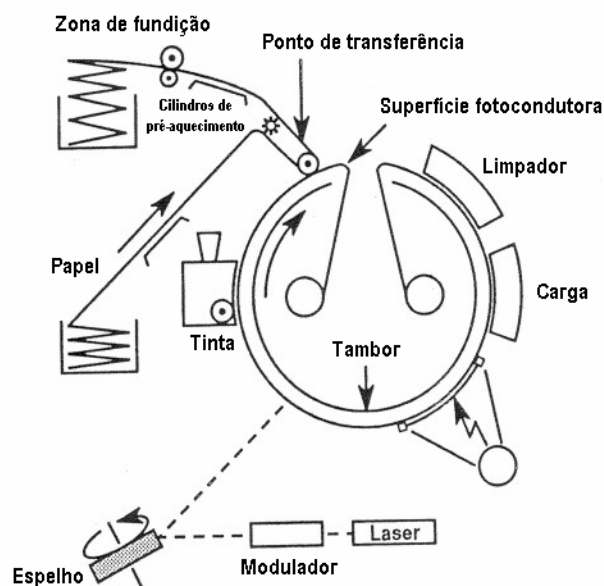
Tabela 1.10.: Métodos de impressão – papel de escritório (Shrinath *et al.*, 1991)**JACTO DE TINTA**

A imagem digital do documento original, armazenada numa fita magnética, é transformada numa imagem impressa mediante a projecção de gotas de tinta sobre o papel. As gotas são formadas pela perturbação de um jacto de tinta e a deposição é controlada pela deflexão mecânica ou electrónica. A viscosidade da tinta é muito reduzida de modo a permitir a passagem através da abertura do injector; o período de secagem da tinta deve ser optimizado de modo a que aconteça rapidamente depois de depositada no papel, mas não prematuramente no injector.

LASER

A imagem latente é formada sobre um tambor carregado, mediante a incidência de um feixe de raios laser, que neutraliza as áreas não impressas. As partículas de tinta aderem às zonas carregadas do tambor e formam uma imagem visível, que será transferida para a superfície do papel (Figura 1.40.). O tamanho das partículas de tinta varia entre 10 μm (equipamentos de alta resolução) e 20 μm (maioria dos equipamentos). Depois de depositadas sobre o papel, a temperatura e a pressão aumentam; o comportamento termoplástico da tinta permite que nestas condições, as partículas se fundam e formem uma massa homogênea e contínua, fortemente aderida ao papel. A impressão obtida é de óptima qualidade, uma vez que a tinta impressa é muito estável e oferece grande resistência à abrasão física. São estas características que dificultam a destintagem deste papel.

O princípio de impressão a laser é semelhante ao do da impressão de fotocópia, apresentado a seguir.

**Figura 1.40.:** Esquema representativo da impressão a laser (apresentado em Shrinath *et al.*, 1991).**IMPRESSÃO DE FOTOCÓPIA**

A imagem é formada numa superfície fotocondutora carregada mediante a reflexão de luz. As áreas não impressas do documento a ser copiado são reflectoras e dissipam a carga da superfície carregada; pelo contrário, as áreas escuras da imagem (áreas impressas) não são e permitem a retenção de carga nessas zonas. Quando a superfície é exposta a partículas de tinta com carga contrária, estas aderem às regiões carregadas e formam a imagem visível, que pode ser transferida para o papel. A tinta é fixada na superfície do papel, fundindo-se por acção do calor.

1.6.2. Metodologias de destintagem

A destintagem do papel envolve duas etapas fundamentais: (i) a separação das partículas de tinta da superfície das fibras; e (ii) a remoção das partículas de tinta que se encontram “livres” na suspensão de fibras. A primeira é geralmente condicionante da segunda, uma vez que determina as características dos materiais a separar. Na presente Secção apresentam-se os processos de destintagem mais usuais (Secções 1.6.2.1 e 1.6.2.2.) e estabelece-se uma relação entre a aplicação destas técnicas e o tipo de amostras a reciclar (1.6.2.3).

1.6.2.1. Separação da tinta da superfície das fibras: tratamentos convencionais

A “receita” de destintagem mais básica consiste na aplicação de alcali (hidróxidos de metais alcalinos), detergentes e agentes dispersantes:

- (i) pela acção do hidróxido (geralmente, de sódio), a estrutura da substância excipiente é desagregada, libertando o pigmento presente na tinta. Quando o excipiente é um óleo, o processo segue uma reacção de saponificação, dando origem a um sabão e a um álcool. Paralelamente à desagregação dos excipientes, a presença de NaOH promove o entumescimento das fibras (Secção 1.5.1.2.) e favorece a libertação das partículas de tinta (a ver a diante na Secção 1.6.2.3.).
- (ii) uma vez libertado o pigmento, promove-se a sua dispersão na fase aquosa. Para isso é necessário aumentar o seu carácter hidrofílico, tendo lugar a adição do detergente. Nos casos em que ocorreu a saponificação, esta operação é conseguida pela acção dos sabões formados.
- (iii) terminada a acção do detergente, recorre-se aos agentes dispersantes, que evitam a re-aglomeração dos pigmentos e a sua re-deposição nas fibras.

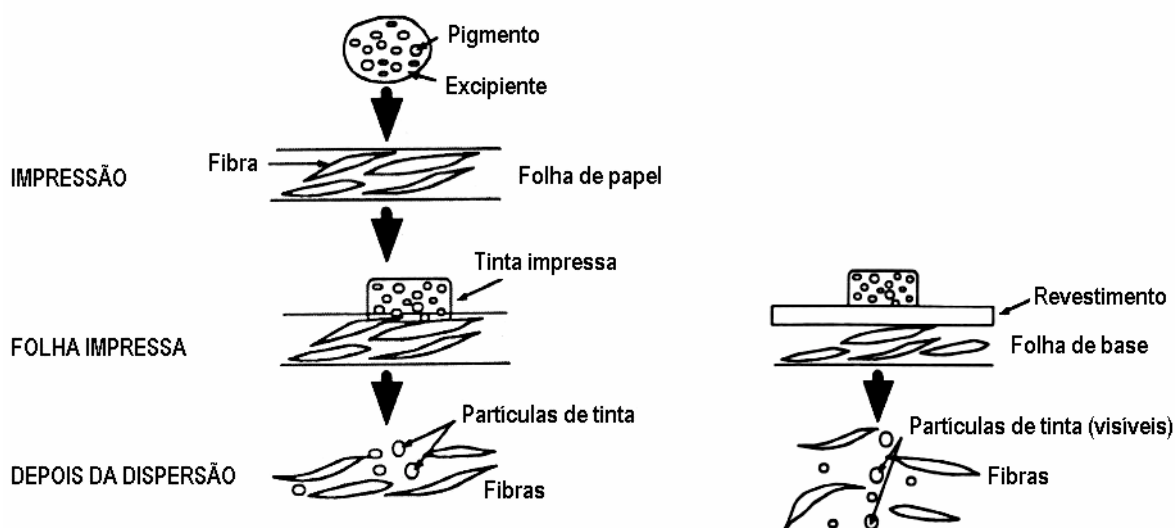
A acção deste tipo de produtos pode ser complementada ou substituída por outros. Com alguma frequência usam-se o silicato de sódio (evita o amarelecimento das fibras causado pelo hidróxido, especialmente nas pastas mecânicas) e o peróxido de hidrogénio (promove o aumento do grau de brancura das pastas) em combinação com o hidróxido de sódio. Os solventes orgânicos já foram muito utilizados na dissolução de ceras e vernizes, mas caíram em desuso devido ao elevado impacto ambiental a que estão associados. A Tabela 1.11. resume alguns dos produtos químicos utilizados na destintagem, indicando as respectivas funções.

Tabela 1.11.: Produtos químicos mais comuns no processo de destintagem
(apresentado em Shrinath *et al.*, 1991)

PRODUTO	FUNÇÃO	TIPO DE PAPEL	DOSAGEM (% peso de fibra seca)
Hidróxido de sódio	Promove o entumescimento da fibra e a ruptura do filme de tinta, a saponificação (tintas à base de óleo), a dispersão da tinta	Todos os tipos, excepto os que contém pasta mecânica	3.0 - 5.0
Silicato de sódio	Actua como agente de “molhamento”, tem acção tamponante, aumenta a alcalinidade, promove a peptização, promove a estabilização do peróxido	Pasta mecânica de nós, papel de registo (com pouca tinta)	2.0 - 6.0
Carbonato de sódio	Promove o amaciamento da água, aumenta a alcalinidade, tem acção tamponante	Pasta mecânica de nós, papel de registo (com pouca tinta)	2.0 - 5.0
Fosfatos de sódio ou potássio	São sequestradores de iões metálicos (promovem a formação de quelatos), promovem a dispersão da tinta, aumentam a alcalinidade, têm acção tamponante e de detergência, promovem a peptização	Todos os tipos	0.2 - 1.0
Surfactantes não iónicos	Favorecem a remoção e dispersão da tinta, actuam como agentes de “molhamento”, emulsionantes ou solubilizantes	Todos os tipos	0.2 - 2.0
Solventes	São agentes de solvatação, amaciam as tintas	Todos os tipos, excepto os que contém pasta mecânica	0.5 - 2.0
Polímeros hidrofílicos	Promovem a dispersão de tinta e evitam a sua re-deposição nas fibras	Todos os tipos	0.1 - 0.5
Ácidos gordos	Adjuvantes de flutuação	Todos os tipos	0.5 - 3.0

Tipo de papel usado na impressão

Além do método de impressão e da qualidade da fibra, as características de acabamento do papel a reciclar afectam o princípio de acção dos produtos de destintagem e consequentemente a separação das partículas de tinta da superfície das fibras. De facto, a presença dos mais diversos aditivos e materiais de revestimento aumentam a complexidade do sistema de destintagem em vários aspectos, principalmente no que se refere ao ambiente químico e às espécies sobre as quais os produtos de destintagem devem actuar (Figura 1.41.).



A remoção de tinta nos papeis revestidos (à direita) é geralmente mais difícil: a acção sobre as fibras é indirecta e limitada pelos materiais de revestimento; as tintas utilizadas são mais resistentes. Num processo eficaz, os produtos de destintagem devem actuar sobre as fibras, a película de revestimento e as partículas de tinta. Quando as condições de operação não são as adequadas, a libertação das partículas de tinta pode ocorrer predominantemente por ruptura mecânica do revestimento e não por dispersão da tinta impressa. Como resultado, as partículas de tinta geradas são substancialmente maiores (normalmente visíveis a olho nu), tornando-se mais difíceis de separar da suspensão de fibras.

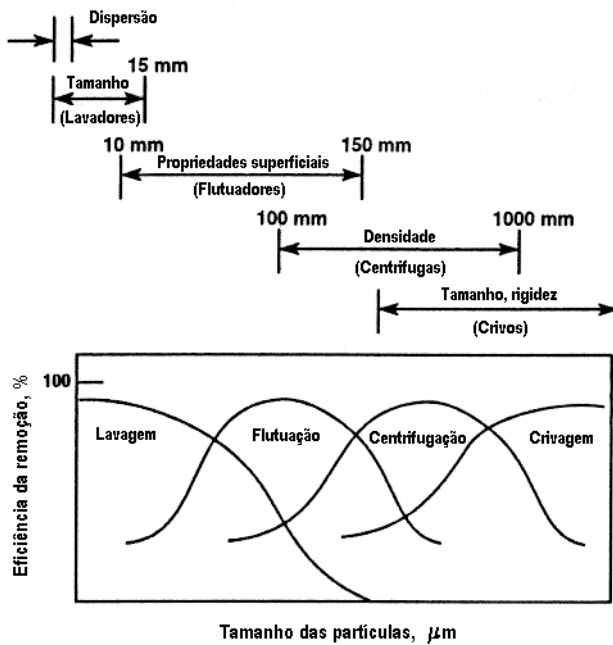
Figura 1.41.: Destintagem de papeis com diferentes características de acabamento (McCool e Silveri, 1983).

1.6.2.2. Sistemas para remoção das partículas de tinta presentes na suspensão de fibra

Depois de separadas das fibras, as partículas de tinta têm de ser removidas da suspensão de pasta. A selecção do equipamento onde se processará a remoção depende essencialmente da distribuição de tamanhos das partículas contaminantes (Harrison, 1991; Shrinath, 1991; Ferguson, 1992). A Figura 1.42. apresenta as operações geralmente utilizadas, indicando a gama óptima de tamanhos que lhes está associada.

Além do tamanho, outros factores afectam a eficiência dos processos de separação: os sistemas de centrifugação dependem da diferença de densidade entre os materiais; os crivos, da rigidez das partículas; e os sistemas de flutuação e lavagem são consideravelmente afectados pelo ambiente químico envolvente (Harrison, 1991; Horacek e Jarrehult, 1991; Shrinath, 1991; Ferguson, 1992). No caso da dispersão, o tipo de partículas é provavelmente o factor mais importante uma vez que

determina o método utilizado na dispersão (adição de “dispersantes” químicos, injeção de vapor ou agitação mecânica) (Harrison, 1991).



Como se pode verificar, as partículas maiores são removidas por crivos e centrifugas; a flutuação remove as partículas de tamanho intermédio; a lavagem é a operação mais eficaz na remoção das partículas de tinta mais pequenas.

Às partículas de menor tamanho está associada a dispersão. Nesta operação, as partículas não são efectivamente removidas da suspensão; pelo contrário, permanecem, embora reduzidas a tamanhos não visíveis a olho nu. Em resultado, verifica-se a redução da brancura das pastas.

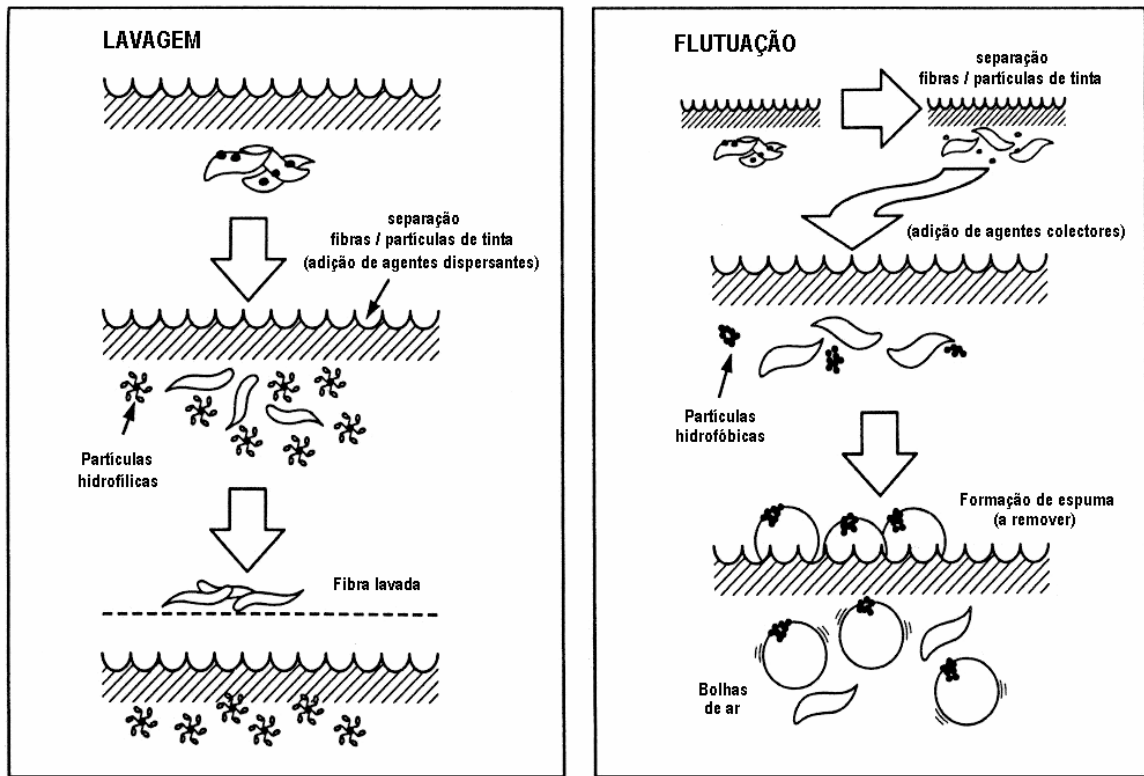
Figura 1.42.: Operações utilizadas na destintagem para remoção de contaminantes (Harrison, 1991).

Flutuação e lavagem

Entre as operações apresentadas, os processos de flutuação e de lavagem exigem especial atenção, uma vez que são os utilizados no trabalho experimental desenvolvido no âmbito desta dissertação (Secção 3.3.). A Figura 1.43. representa esquematicamente o seu princípio de funcionamento.

Na maioria dos casos, as pastas a tratar contêm partículas de tamanho muito variado pelo que os processos de flutuação e lavagem são utilizados em parceria. A utilização de sistemas combinados promoveu o desenvolvimento de uma nova classe de produtos químicos, capazes de garantir eficazmente o funcionamento das duas etapas: os agentes “displectores” (termo formado pela fusão dos termos “dispersante” e “colector”) permitem a adesão entre as bolhas de ar e as partículas de tinta durante a flutuação e garantem o carácter hidrofílico suficiente para que as partículas de tinta possam ser removidas na lavagem. Globalmente, a eficiência do processo combinado é superior à de cada um dos processos individuais devido à situação de compromisso que permite o funcionamento dos dois sistemas (Figura 1.44.). Os sistemas combinados são especialmente utilizados na destintagem de

papeis de fotocópia e impressão laser e jacto de tinta (Heoracek e Jarrehult, 1989; Shrinath, 1991; Ferguson, 1992; Seifert, 1994).

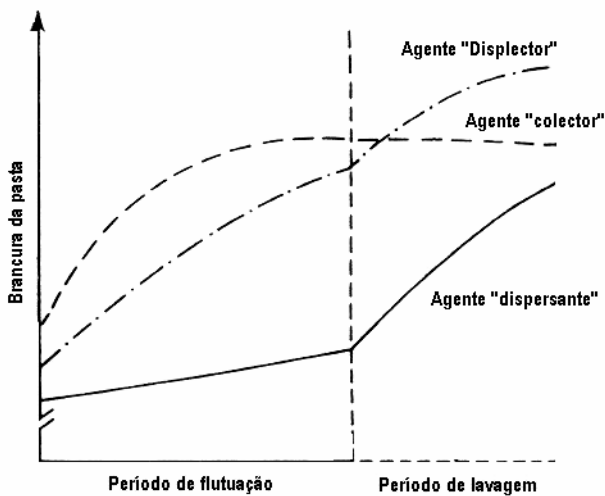


Na lavagem as partículas de tinta devem permanecer na fase aquosa, sendo removidas no efluente de lavagem. O processo é mais eficiente para partículas na gama 1 - 10 μm , uma vez que estas podem facilmente escoar entre a suspensão de fibras e a malha do peneiro lavador; as partículas maiores tendem a ficar retidas na matriz fibrosa da suspensão e as mais pequenas a re-adsorverem na superfície das fibras. O carácter hidrofílico das partículas evita a sua aglomeração e favorece o seu arrastamento na fase aquosa.

Na flutuação as partículas de tinta (previamente separadas das fibras) aderem às bolhas de ar e ascendem à superfície, onde são removidas. A adesão será mais forte se as partículas de tinta apresentarem características hidrofóbicas. Além disso, o carácter hidrofóbico favorece a formação de agregados, facilitando a remoção das partículas mais pequenas.

Para aumentar a eficiência destes processos é vulgar a utilização de produtos adjuvantes (agentes “dispersantes” ou “colectores”), que alteraram as características dos contaminantes e facilitam a sua remoção. A selecção dos produtos mais adequados depende do tipo de amostra (características da tinta, tipo de fibra, presença de aditivos), do tratamento aplicado para desalojar o filme de tinta da superfície das fibras e do processo de fabrico subsequente (não devem afectar a qualidade do papel ou obrigar a condições de produção mais exigentes) (Horacek e Jarrehult, 1991; Shrinath, 1991; Ferguson, 1992; Borchardt, 1993).

Figura 1.43.: Comparação dos processos de lavagem e flutuação (Shrinath *et al.*, 1991).



Actualmente, os adjuvantes mais utilizados nas etapas de flutuação e de lavagem são os surfactantes. Os surfactantes são moléculas de superfície activa, compostos por cabeças hidrofílicas e caudas hidrofóbicas. A parte hidrofílica é solúvel na água e de natureza polar, enquanto que a parte hidrofóbica é solúvel em óleo e de natureza não polar. Com base nesta formulação, a interacção adequada destes compostos com as partículas de tinta, permite alterar a sua carga superficial do modo mais conveniente ao processo. Na flutuação, têm ainda que favorecer a formação de espuma de modo a permitir a recolha dos contaminantes (Ferguson, 1992; Horacek e Jarrehult, 1991).

Figura 1.44.: Evolução da brancura das pastas em função do processo de tratamento e do produto adjuvante aplicado (Horacek e Jarrehult, 1991).

1.6.2.3. Estratégias convencionais para o processamento do papel na etapa de destintagem

A estratégia de destintagem é tanto mais elaborada quanto mais resistente for o filme de tinta a remover. De um modo geral, as recolhas constituídas exclusivamente por papel de jornal (impressão tradicional) são fáceis de destintar (dispersam facilmente em solução aquosa) enquanto que as constituídas por papel de escritório (impressão laser e fotocópia), são extremamente difíceis (não é fácil desagregar o filme de tinta impresso). Na Tabela 1.12. encontram-se descritas as metodologias mais usuais na remoção de tinta de algumas amostras.

Quando se pretende destintar uma mistura de papel, devem ter-se em consideração as características individuais dos componentes afim de conduzir o processo da forma mais favorável. Geralmente, o processamento de amostras com conteúdo elevado em cargas (por exemplo, revistas) inclui a flutuação, explorando a sua eficiência como colectores (favorecem a aglomeração das partículas de tinta). Quando a mistura com outros papeis exige a utilização de sistemas de separação fibra/tinta combinados, a flutuação decorre antes da lavagem; esta sequência permite utilizar as cargas como adjuvantes de flutuação e removê-las a seguir, já que prejudicam o potencial de ligação das fibras.

Tabela 1.12.: Estratégias convencionais para remoção das tintas (Shrinath *et al.*, 1991)

TINTAS TIPOGRÁFICAS E FLEXOGRÁFICAS

As tintas tradicionais para impressão de jornal são fáceis de dispersar em meio aquoso, podendo ser removidas por lavagem. A presença de surfactante favorece a desagregação dos excipientes usados; as resinas das tintas flexográficas actuam como dispersantes a pH elevado. Os sistemas combinados para separação fibra/tinta são bastante eficazes.

TINTAS LITOGRAFICAS

O conteúdo destas tintas em aglutinantes resinosos (40 – 50%) torna-as resistentes à desagregação. A ligação do suporte resinoso às fibras é forte, especialmente para alguns métodos de fixação (ex. exposição à radiação UV). A remoção de tinta é tanto mais difícil quanto mais antigo for o papel a reciclar, uma vez que a resistência do polímero de ligação tende a aumentar ao longo do tempo. A associação de silicatos e surfactante pode favorecer a dispersão; além disso, a aplicação de tensões de corte elevadas sobre as fibras facilita o desalojamento destas partículas de tinta da superfície das fibras e promove a dispersão.

A resistência destas tintas resulta em partículas de tamanho considerável (50-100 µm), eliminado a lavagem como metodologia de separação tinta/fibra; a flutuação é geralmente eficaz.

TINTAS XEROGRÁFICAS (IMPRESSÃO FOTOCÓPIA E LASER)

Estas tintas são pouco susceptíveis à acção de produtos químicos, dependendo essencialmente da etapa de desfibrção para promover a ruptura da película impressa em partículas pequenas (Secção “Fragmentação do filme de tinta xerográfica”). Devido ao seu comportamento termoplástico e amaciamento na gama 70 – 120°C, a utilização de temperaturas elevadas é favorável ao processo: as partículas de tinta tornam-se menos quebradiças (Secção “Fragmentação do filme de tinta xerográfica”) e tendem a aglomerar. Um método bastante eficaz (*kneading*) consiste na manipulação das pastas a consistência muito elevada (30 – 40%) (Galland *et al.*, 1994).

De um modo geral, é difícil obter partículas na gama de tamanhos óptima para separação por lavagem; a flutuação é o método mais utilizado, embora não seja totalmente eficaz (Quick e Hodgson, 1986; Shrinath *et al.*, 1991). McCool e Silveri (1987) sugeriram a aplicação de crivos sob pressão na separação; no entanto, apesar do tamanho, estas partículas de tinta são lisas e achatadas, tendem a alinhar com as ranhuras dos crivos e impedem a separação. Recentemente, Darlington (1989) desenvolveu uma formulação química que promove a remoção destas partículas da superfície das fibras e a sua aglomeração em partículas maiores e esféricas; neste formato, já podem ser removidas nos crivos; a passagem subsequente por centrifugas garante a remoção das partículas mais pequenas.

Fragmentação do filme de tinta xerográfica

A fragmentação das tintas usadas na impressão laser e de fotocópia pode ser justificada com base num mecanismo semelhante ao proposto nas Figuras 1.46. e 1.47. (Johnson e Thompson, 1995; Kakogiannos *et al.*, 1998; Wielen *et al.*, 1999).

A tinta depositada no papel fotocopiado ou impresso a laser, forma uma massa continua e fortemente aderida às fibras (Figura 1.45.). Quando, sobre essa massa, são exercidos esforços superiores à sua resistência à ruptura, a fragmentação ocorre. A Figura 1.46. mostra o comportamento de um filme de tinta depositado sobre o papel, durante o entumescimento das fibras. A acção exercida é limitada, garantindo a fragmentação da tinta, em partículas essencialmente grandes. A associação da acção mecânica permite a fragmentação das partículas em tamanhos mais pequenos, uma vez que a

intensidade das forças exercidas sobre o papel impresso, é consideravelmente maior. Assim, o mecanismo dominante na ruptura dos filmes de tinta (entumecimento ou acção mecânica) é função da gama de tamanho das partículas.

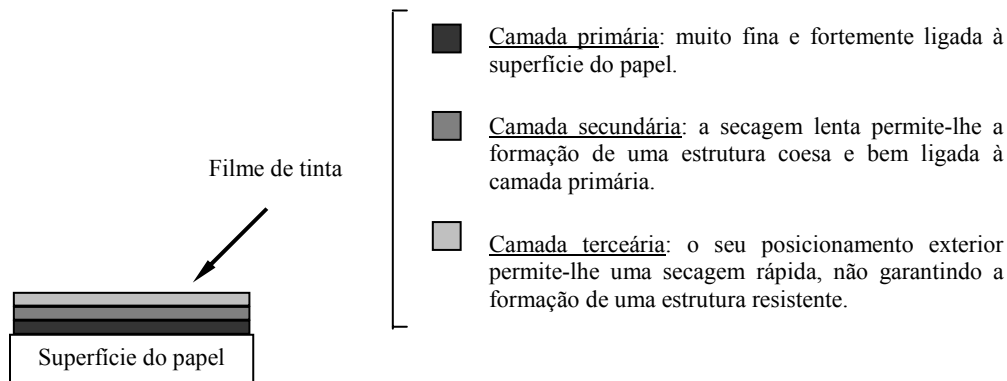
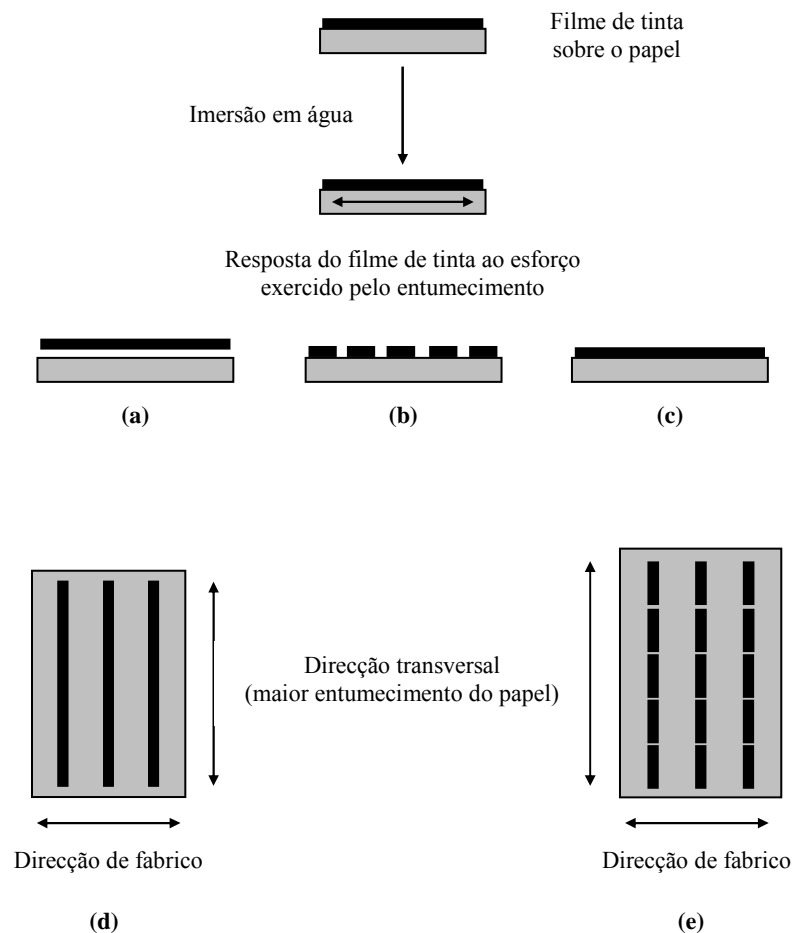


Figura 1.45.: Modelo de estratificação do filme de tinta xerográfica (adaptado de Rao e Stenius, 1998).

A resistência do filme de tinta é afectada pela espessura e porosidade da película depositada sobre o papel, mas o seu factor determinante é a composição (Wielen *et al.*, 1999). De facto, as propriedades das tintas desta natureza, dependem essencialmente do material polimérico que serve de suporte aos pigmentos: o seu carácter termoplástico pode alterar totalmente a resposta da película de tinta à agressão exterior (Figura 1.47.). Kakogiannos *et al.* (1998), por exemplo, verificaram que a temperaturas elevadas, as partículas de tinta sofrem deformações (encurvamento da placa de tinta, ou em casos extremos, a formação de estruturas globulares). Se as temperaturas elevadas são responsáveis pelo amaciamento das tintas com suportes termoplásticos, é provável que a aderência dos filmes de tinta à superfície do papel seja afectada, tornando mais fácil o desalojamento das partículas de tinta. Nesta situação, a acção mecânica sobre o papel impresso pode ser bastante mais efectiva.

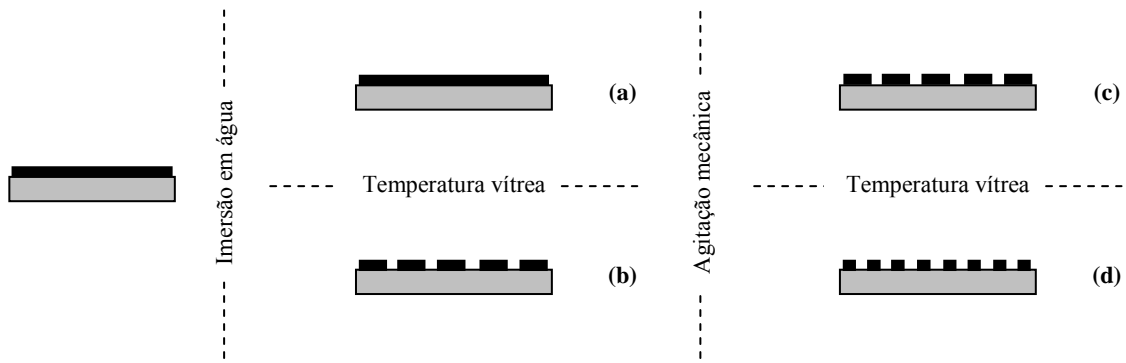
A aplicação destas condições é essencial à formação de partículas de tinta mais fáceis de remover da suspensão de fibras. De um modo geral, o desalojamento das tintas xerográficas está associado à formação de partículas que apresentam fibrilas aderidas à sua superfície (Figura 1.48.) (Johnson e Thompson, 1995). A presença destas fibrilas representa grandes dificuldades durante os processos de separação das partículas de tinta, nomeadamente à flutuação. De facto, verifica-se que as partículas de tinta “limpas” são flutuadas preferencialmente, enquanto que as partículas com fibrilas aderidas são preferencialmente retidas e concentradas no flutuador: as fibrilas presentes na superfície das partículas de tinta, inibem ou tornam impossível, a sua ligação às bolhas de ar (Johnson e Thompson, 1994).



A presença de água no meio, promove o entumecimento das fibras. Este entumecimento resulta num esforço sobre o filme de tinta que, fundido na superfície do papel, tende a resistir ao aumento de volume do papel. A resposta da tinta ao esforço consiste: (a) no desprendimento do papel, (b) na fractura, ou (c) na aderência, sem fractura. A consequência é determinada pela força de coesão do filme de tinta e pela força de adesão da tinta ao papel. Quando o esforço exercido excede a força de coesão do filme de tinta, ocorre a ruptura do filme em pedaços mais pequenos (b).

A ruptura da tinta aderida ao papel vai ocorrer essencialmente ao longo da direcção de fabrico, uma vez que o entumecimento é maior na direcção transversal (cerca de 1.2 a 3x mais do que na direcção de fabrico) (d, e). A fragmentação do filme de tinta pode ser potenciada pela acção mecânica da agitação, durante a desfibração.

Figura 1.46.: Resposta do filme de tinta xerográfica ao entumecimento (adaptado de Wielen *et al.*, 1999).



De acordo com o modelo proposto, abaixo da temperatura de transição vítrea do material de suporte, o filme de tinta comporta-se como um sólido quebradiço: é rígido, resiste às agressões, mas fractura em situações de esforço pouco importantes (b). Acima da temperatura vítrea, torna-se elástico: é flexível, tende a esticar de modo a acompanhar a força exercida, até atingir o ponto de ruptura (a).

Do mesmo modo, afecta o resultado da acção mecânica: abaixo da temperatura de transição vítrea, o comportamento quebradiço permite uma maior fragmentação (d). Acima da temperatura vítrea, o aumento da flexibilidade, reduz a fragmentação (c).

Figura 1.47.: Efeito da temperatura na fragmentação das tintas xerográficas depositadas num material celulósico sujeito a entumescimento (adaptado de Wielen *et al.*, 1999).



Figura 1.48.: Partículas de tinta com fragmentos fibra aderidos à superfície (Johnson e Thompson, 1995).

1.6.3. Métodos alternativos: o tratamento enzimático

A utilização de métodos de destintagem alternativos tem como principal objectivo simplificar as operações de “limpeza” e minimizar a carga poluente que lhes está associada. A substituição dos

métodos convencionais é particularmente conveniente no caso dos papeis impressos xerográficamente (para os quais os métodos de destintagem química não são os mais indicados), que constituem actualmente uma das principais fontes de fibra secundária. Em resposta a esta necessidade, a destintagem enzimática tem demonstrado ser uma solução possível: o processo de desalojamento é mais rápido, mais económico, mais produtivo e mais simples (Kim *et al.*, 1991; Jeffries *et al.*, 1994; Heise *et al.*, 1995; Sykes, 1995; Jobbins e Franks, 1997; Bajpai e Bajpai, 1998; Knudsen *et al.*, 1998).

O tipo de enzimas usado é variável, dependendo do tipo de papel e método de impressão. Contam-se as lipases, esterases, pectinases, hemicelulases e celulases (Bajpai e Bajpai, 1998). O mecanismo de destintagem enzimática depende da afinidade das enzimas pelos constituintes das amostras a reciclar: algumas actuam sobre as fibras do papel (por exemplo, pectinases, celulases e hemicelulases), outras sobre a tinta impressa (por exemplo, as lipases e esterases, que degradam as tintas à base de óleo). A actividade sobre os aditivos adicionados às pastas durante a produção ou sobre os materiais de revestimento utilizados nas etapas de acabamento do papel poderia constituir um outro modo de acção (por exemplo, através das amilases).

Até ao momento, foram vários os mecanismos propostos para a acção das enzimas:

(i) as enzimas hidrolisam parcialmente as regiões entre fibras, facilitando a sua separação durante a desfibracção do papel; as partículas vão sendo desalojadas à medida que as fibras se separam. Além disso, a acção das enzimas enfraquece as ligações fibra/tinta devido ao aumento da fibrilação ou despolimerização gradual da superfície das fibras, conduzindo à sua ruptura (Kim *et al.*, 1991).

(ii) a catálise enzimática pode não ser indispensável, sendo suficiente que as celulases se liguem à superfície das fibras: a desagregação da superfície resultante da adsorção permite o desalojamento das partículas de tinta (Woodward *et al.*, 1994).

(iii) a contribuição das enzimas para a destintagem pode estar associada a um efeito indirecto: a degradação de microfibrilas e finos melhora a drenabilidade, facilitando as etapas de separação fibra/partículas de tinta, nomeadamente a lavagem e a flutuação. Além deste, pode considerar-se o aumento do carácter hidrofóbico das partículas de tinta mediante a hidrólise dos fragmentos de fibra aderidos na sua superfície (Secção “Fragmentação do filme de tinta xerográfica”), favorável à flutuação (Jeffries *et al.*, 1994).

Tal como foi referido na Secção “A efectividade das enzimas no tratamento das pastas”, há vários aspectos a ter em consideração quando se pretende processar as pastas de papel com êxito. Além das relações enzima/substrato já mencionadas, importa conhecer as variáveis de processo mais críticas. Os

trabalhos de investigação na área da destintagem revelam os factores mais importantes, nomeadamente: a acção mecânica, os adjuvantes de destintagem e a sequência das etapas de tratamento.

Segundo alguns autores, a presença de agitação durante o tratamento enzimático é indispensável (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c; Jeffries *et al.*, 1995). Nestas condições, a acção enzimática é privilegiada pela maior acessibilidade da superfície das fibras à adsorção das enzimas (Figura 1.49.) e pela redução do efeito inibitório causado pela presença dos produtos de reacção (melhor homogeneização e dispersão no sistema). O efeito complementar da combinação enzimas/acção mecânica permite uma melhor manipulação das condições operatórias (por exemplo, o aumento da consistência permite a redução da dosagem de enzima, minimizando os riscos de hidrólise extensa) (Jeffries *et al.*, 1995).

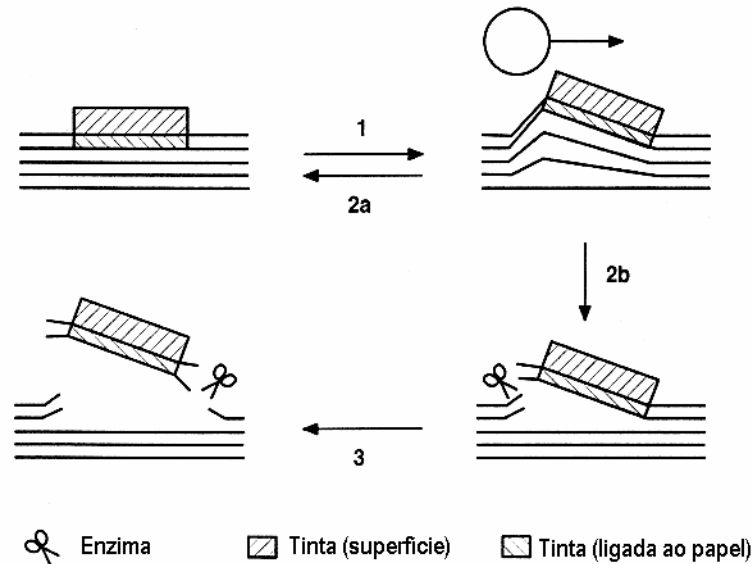
Esta opinião não é, no entanto, partilhada por todos os autores. Putz *et al.* (1994) consideram que as acções que promovem a redução do tamanho das partículas não devem ser associadas à actividade enzimática uma vez que a redução do tamanho das partículas é mais acentuada (ambas favorecem a fragmentação da tinta), não sendo possível manter a distribuição de tamanhos na gama adequada à etapa de separação fibras/partículas de tinta. Além disso, podem promover a penetração das partículas mais pequenas na estrutura porosa das fibras, dificultando a sua posterior remoção.

Na realidade, é provável que a divergência de opiniões esteja relacionada com a variação das amostras tratadas (nomeadamente, qualidade da fibra, quantidade de aditivos presentes, método de impressão e composição da tinta impressa).

Alguns trabalhos evidenciam que acção das enzimas pode ser mais efectiva na presença de determinados adjuvantes de destintagem, nomeadamente os surfactantes (Kim *et al.*, 1982; Park *et al.*, 1992; Helle *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 1995; Jeffries *et al.*, 1995; Sykes, 1995; Duff *et al.*, 1995; Jobbins e Franks, 1997). A utilização destes reagentes pode: (i) facilitar o acesso às fibras do papel, geralmente dificultada pela presença dos aditivos utilizados no ciclo de produção anterior; (ii) desorganizar a estrutura das fibras, tornando-a mais acessível; (iii) facilitar a desadsorção das enzimas, evitando a desnaturação e conseqüentemente aumentando a estabilidade; (iv) minimizar a interacção das enzimas com a interface ar-líquido, evitando as alterações de conformação e a desnaturação; (v) alterar o comportamento dos filmes de tinta impressa.

A selecção do surfactante mais adequado e da razão de concentração enzima/surfactante mais apropriada são factores essenciais à obtenção destes benefícios. De facto, a alteração da actividade e da estabilidade das enzimas (celulases e xilanases) parece estar associada à modificação da sua estrutura molecular em função da interacção com o surfactante (Kaya *et al.*, 1995). A melhor combinação depende da qualidade da água utilizada no processo, do tipo de papel e de todas as outras condições experimentais (nomeadamente, pH de operação, presença ou não de agitação, temperatura,

consistência, duração da operação, etc). De um modo geral as doses de surfactante aplicadas são baixas (inferiores a 0.2%, por peso de fibra).



A agitação promove a fricção entre as fibras e provoca a desorganização das cadeias de celulose, aumentando a área de contacto disponível para a adsorção das enzimas (1). Além disso, remove os aditivos que, presentes na superfície das fibras, limitam a acção hidrolítica (condicionada às cadeias de celulose superficiais). Nestas condições, as enzimas podem mais facilmente romper as ligações glicosídicas (2b). As partículas de tinta são desalojadas da superfície das fibras depois da ruptura de um número significativo de ligações (3). É indispensável que as acções enzimática e mecânica ocorram simultaneamente de modo a evitar a regressão das fibras ao estado inicial (2a) e a re-deposição das partículas de tinta e dos aditivos na superfície das fibras (a eficiência da destintagem enzimática de pastas previamente desfibradas é menor) (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c).

Figura 1.49.: Mecanismo de destintagem enzimática (Zeyer *et al.*, 1994).

Finalmente, a organização da sequência de destintagem é fundamental à eficiência. De acordo com a maioria dos autores, a forma mais efectiva de destintar consiste na aplicação das enzimas na etapa de desfibrilação e na separação imediata das partículas de tinta desalojadas (Kim *et al.*, 1991; Jeffries *et al.*, 1994; Zeyer *et al.*, 1994; Jobbins e Franks, 1997). Este procedimento facilita a separação das fibras e evita os problemas que advém da re-deposição das partículas de tinta, quando as pastas são armazenadas por períodos de tempo prolongados. O período de tratamento deve ser controlado em função das outras variáveis experimentais (concentração de enzima, agitação). O período ideal permite o destacamento das partículas de tinta, evita a re-deposição das partículas destacadas sobre as fibras e mantém o tamanho das partículas na gama mais adequada às operações de separação.

1.7. As enzimas na indústria papelreira: uma contribuição de várias áreas de investigação

A aplicação de enzimas em qualquer processo industrial depende não só da sua eficiência, mas também do seu custo de utilização. No caso da indústria do papel, são necessários dois pré-requisitos para que o uso de enzimas seja viável: (i) estabilidade enzimática nas condições de produção (usualmente bastante agressivas, nomeadamente em pH e temperatura); e (ii) fácil obtenção e baixo custo das enzimas.

A aceitação dos métodos biotecnológicos pelas indústrias exige, da parte dos investigadores, a comprovação inequívoca da sua utilidade e competitividade económica relativamente aos métodos tradicionais. O facto de se tratar de uma indústria de larga escala, associada a um produto final de valor reduzido (relativamente ao de outras indústrias), agrava as dificuldades que envolvem a implementação das novas metodologias. A Tabela 1.13. resume o estado da biotecnologia na indústria da pasta e do papel, em 1994; embora tivessem sido identificadas e testadas soluções biotecnológicas para vários estágios do processo de produção, poucas eram comercializadas. O facto pode ser explicado, em grande parte, pelo elevado custo das enzimas à data.

A área de aplicação que mais rapidamente suscitou o interesse do sector industrial papelreiro foi a de branqueamento (Bajpai, 1999). As desvantagens das tecnologias de branqueamento tradicionais (impacto ambiental e custos elevados), em oposição a um processo biotecnológico potencialmente mais favorável, constituíram a principal motivação. Foi num esforço conjunto da indústria e da investigação, que as tecnologias alternativas foram desenvolvidas e prontamente implementadas nas linhas de produção. As outras áreas de aplicação, associadas à preservação da madeira, desfibrção, modificação das fibras, destintagem, etc, têm vindo a desenvolver-se com base no mesmo princípio de economia, qualidade e eficácia. Actualmente, os seus benefícios já estão demonstrados (Bajpai, 1999). A aplicação de celulasas, já largamente utilizadas noutras áreas (Daniels, 1992: extracção de amido, panificação, processamento de frutas, têxtil), mostra-se a mais atractiva (estão disponíveis a menor custo).

O recurso industrial aos métodos biológicos depende essencialmente do aumento da sua eficiência e da redução dos seus custos. Para atingir estes objectivos, além do progresso na área de investigação do papel, é essencial o desenvolvimento paralelo de outras áreas científicas, como a da biologia molecular, a microbiologia e a engenharia genética:

- A utilização de organismos com elevada capacidade de produção e que permitam a fácil recuperação do material produzido (por exemplo, *Trichoderma reesei*, considerado um dos melhores

produtores de enzimas extracelulares) é provavelmente uma das condições necessárias à produção de enzimas a baixo preço. Uma vez que nem todos apresentam estas características, a manipulação dos produtores de enzimas pode ser indispensável ao progresso da área enzimática.

- A alteração das enzimas de modo a aumentar a sua especificidade e resistência em função da finalidade da produção, pode facilitar o “aperfeiçoamento” dos métodos biológicos.
- O crescente interesse na aplicação de mono-componentes enzimáticos de modo a aumentar a selectividade da hidrólise (Franks e Munk, 1995; Lumme *et al.*, 1998; Richardson *et al.*, 1998a; Suurnäkki *et al.*, 2000; Pere *et al.*, 2000), traduz a importância das soluções de enzima purificadas, em detrimento dos complexos enzimáticos mais frequentes. Actualmente, a sua utilização é ainda dispendiosa e, para reduzir custos, há ainda que justificar a necessidade de produção de volumes elevados. A obtenção destas soluções pode ser mais fácil se os organismos produtores forem “conduzidos” a produzir preferencialmente as enzimas pretendidas.

Tabela 1.13.: Estado da biotecnologia na indústria do papel (Viikari, 1994)

PROCESSO	SOLUÇÃO BIOTECNOLÓGICA		
	Identificada	Testada	Comercializada
1. Tratamento da madeira			
Descasque	+	+	-
Preservação	+	+	-
2. Desfibração mecânica			
Redução do consumo energético	+	+/-	-
Remoção de materiais resinosos	+	+	+
Remoção de material coloidal	+	+	-
3. Desfibração química			
Deslenhificação	+	-	-
4. Branqueamento (com hemicelulases)			
	+	+	+
5. Produção de papel			
Reciclagem (drenabilidade e destintagem)	+	+/-	-
Modificação das propriedades das fibras	+	+/-	+/-
Evitam a formação de depósitos de origem microbiológica	+	+/-	+/-

2. Materiais e métodos

Na presente Secção, apresenta-se uma descrição detalhada de todas as técnicas e procedimentos utilizados no trabalho de investigação desenvolvido. Em alguns casos, optou-se pela integração dos resultados experimentais básicos que permitiram definir os protocolos estabelecidos. São ainda incluídas todas as informações relevantes, relativas aos materiais e instrumentos utilizados.

2.1. Enzimas

No presente trabalho foram utilizados vários preparados enzimáticos (Tabela 2.1.), produzidos industrialmente ou por diferentes centros de investigação. A Tabela 2.1. apresenta as suas características mais importantes, nomeadamente a quantidade de proteína presente no preparado e as actividades enzimáticas sobre o papel de filtro (FPase), a carboximetilcelulose (CMCase) e o xilano (endoXilanase). A FPase mede a actividade celulolítica total e a CMCase, a actividade endoglucanólítica.

Tabela 2.1.: Preparados enzimáticos utilizados

Enzima	Fornecedor ***	Quantidade de Proteína (mg/ml)	FPase (FPU/ml)	CMCase (U/ml)	Xilanase (U/ml)
<i>Xilanase C482</i>	INETI	1	0.2	0.04	57
<i>P. ocitanis L</i>	CBSfax	11	17	8.6	370
<i>P. ocitanis S *</i>	CBSfax	80	136	7.4	3 190
<i>Termamyl</i>	Novo Nordisk Bioindustrials, Inc	52	0	0.3	1 015
<i>Viscozyme L</i>	Novo Nordisk Bioindustrials, Inc	43	16	9.1	710
<i>Pergalase N20</i>	Genencor International	28	5	3.1	470
<i>Ecoston L</i>	Alko Ltd., Biotechnology	58	76	3.9	3 520
<i>Celluclast 1.5L</i>	Novo Nordisk Bioindustrials, Inc	94	57	26.0	680
<i>Primalco H</i>	Primalco Biotec	46	9	2.3	1 532
<i>Primalco G</i>	Primalco Biotec	23	4	2.4	2 233

Tabela 2.1.: Preparados enzimáticos utilizados (cont.)

Enzima	Fornecedor ***	Quantidade de Proteína (mg/ml)	FPase (FPU/ml)	CMCase (U/ml)	Xilanase (U/ml)
<i>Pentopan mono</i> *	Novozymes Biotech Inc.	n.d. **	55	n.d.	11 590
AXC *	Biocon India Ltd.	n.d.	206	n.d.	272 355
<i>Buzyme 2523</i>	Buckman Laboratories International Inc.	6	3	5.3	33
<i>Novozym 342</i>	Novozymes Biotech Inc.	n.d.	20	n.d.	1 598
<i>IOGEN cellulase</i>	IOGEN Corporation	76	87	380	1 100
<i>SAFISYM CP.</i> *	SAF – ISIS	572	48	707	814
<i>Xilanase Cd.</i>	UBC	n.d.	0.04	0.02	1 800
<i>Endoglucanase Cd.</i>	UBC	n.d.	1	12	120
<i>Trichoderma viride</i> CCMI 84 *					
(1ª cultura)	INETI	n.d.	17	n.d.	315
(2ª cultura)	INETI	n.d.	17	n.d.	191
<i>Aspergillus terreus</i> CCMI 498 *	INETI	n.d.	3.4	n.d.	165

* Como os preparados enzimáticos se encontram no estado sólido, as unidades são apresentadas por grama de enzima; ** n.d., não determinado; *** CBSfax: *Centre de Biotechnologie de Sfax*, Tunísia; INETI: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, Portugal; UBC: University of British Columbia, Canadá.

2.1.1. Ensaio para caracterização de enzimas

Os preparados enzimáticos foram caracterizados, de acordo com os protocolos experimentais descritos seguidamente.

2.1.1.1. Quantificação da proteína

A quantificação da proteína foi efectuada com base no método de *Bradford* (Bradford, 1976). Este método é muito sensível, reprodutível e pouco sujeito a interferências. O pigmento Azul de *Coomassie* G-250 sofre um desvio no máximo de absorção de 465 nm (forma vermelha do pigmento) para 595 nm (forma azul) quando se liga a proteínas; estas podem ser quantificadas pelo aumento da absorvância a 595 nm. O seu principal inconveniente está associado à instabilidade do reagente de *Bradford* e da cor

dos complexos proteína/corante. No sentido de minimizar estes problemas usou-se o método de adição de padrão, utilizando soluções padrão de albumina bovina.

2.1.1.2. Actividade enzimática

Os protocolos experimentais utilizados na quantificação da actividade enzimática são a seguir descritos. A unidade de actividade enzimática (U) corresponde à libertação de 1 μmol de equivalentes de glucose por minuto, nas condições ensaiadas. A unidade FPU identifica a actividade sobre o papel de filtro e traduz a libertação de 0.37 μmol de equivalentes de glucose por minuto, nas condições ensaiadas. Em todos os ensaios (FPase, CMCase e Xilanase), as soluções originais de enzima foram diluídas, de modo a evitar a limitação da reacção por falta de substrato. Em condições de excesso de substrato, admite-se que concentração de enzima no meio é directamente proporcional à velocidade de formação dos produtos de reacção, sendo possível determinar correctamente a actividade enzimática nos complexos ensaiados (Cornish-Bowden e Wharton, 1988).

Actividade sobre o papel de filtro (FPase)

A 1 ml de solução tampão citrato 0.05M pH 5.0, contendo uma tira de papel de filtro *Whatman n°1* com cerca de 50 mg (1.0 x 6.0 cm), foram adicionados 0.5 ml de solução de enzima (convenientemente diluída). Decorrida 1 hora de incubação (T = 50°C), os açúcares redutores foram medidos pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS), tendo-se utilizado a glucose como padrão (Bernfeld, 1955; Wood e Bhat, 1988).

Actividade sobre a carboximetilcelulose (CMCase)

Adicionaram-se 0.5 ml de solução de enzima (convenientemente diluída) a 0.5 ml de carboximetilcelulose dissolvida em tampão citrato 0.05M pH 5.0 (1% p/v) e incubou-se a mistura a 50°C, durante 30 min. Os açúcares redutores foram quantificados pelo método do DNS (Bernfeld, 1955; Wood e Bhat, 1988).

Actividade sobre o xilano (endoXilanase)

Preparou-se uma solução de xilano extraído da aveia (Sigma Chemical Co., St.Louis, USA), por suspensão de 1 g deste composto em 100 ml de solução tampão citrato 0.05M, pH = 5.0. Após aquecimento até ao ponto de ebulição, a solução foi arrefecida à temperatura ambiente, e centrifugada

(para remoção dos materiais não dissolvidos). A actividade enzimática foi determinada por incubação de 0.5 ml de solução de enzima (convenientemente diluída) em 1.5 ml de solução de xilano ($T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$). Os açúcares redutores foram quantificados pelo método do DNS (Bernfeld, 1955; Bailey *et al.*, 1992).

2.1.2. Lavagem de um preparado de enzimas comercial

O preparado comercial *Buzyme 2523*, utilizado na destintagem de pastas de papel, foi sujeito a um processo de ultra-filtração de forma a limpar a solução de todos os constituintes de baixo peso molecular. Pretende-se assim obter uma solução que contenha apenas o complexo enzimático (que se admite ser a totalidade da proteína existente). Deste modo, a mistura foi diafiltrada com água destilada (dispositivo de ultra-filtração *Amicon*, equipado com uma membrana de 10-kDa). No início da lavagem a densidade óptica no filtrado (a 280 nm) era superior a 3, diminuindo até 0.120, no final da operação.

2.1.3. Domínios de ligação à celulose (CBD's)

Os domínios de ligação foram obtidos por digestão proteolítica do complexo enzimático *Celluclast 1.5L* com papaína (papaya latex, *Sigma*) e recuperados por ultra-filtração (Lemos *et al.*, 2000). A quantidade de proteína presente nas soluções foi determinada pelo método de *Bradford* (Bradford, 1976).

2.2. Materiais celulósicos

2.2.1. Celuloses comerciais

No presente trabalho foram utilizadas as seguintes celuloses comerciais:

Whatman CF11 (Whatman Chemical Separation, Ltd. England), What

Avicel pH 101 (Fluka), Avi

Sigmacell 101 e Sigmacell 20 (Sigma), SiG101 e SiG20

Celulose Nativa (Merck), Nat

Estas amostras serviram para estudar a aplicabilidade e precisão de algumas técnicas na caracterização dos materiais celulósicos.

2.2.2. Pastas de papel industriais

As amostras utilizadas nos estudos de modificação das propriedades das pastas (Secções 2.4. e 3.2.) foram fornecidas pela empresa *Portucel Viana S.A.* (Viana do Castelo, Portugal):

Pasta primária para produção de cartão (PP), resultante de um processo de cozimento *Kraft* (60% *Pinus Pinaster*, 10% *Eucalyptus Globulus* e 30% *Pinus Caribaea*).

Pasta secundária (PS), obtida a partir da desintegração de cartão velho, cuja composição inclui 60% *kraft*, 20% *fluting* (papel canelado) e 20% *test liner* (cobertura especial).

A partir da amostra de pasta secundária foram obtidas fracções de fibra (PSF) com diferentes tamanhos: < 200 mesh, 200 – 140 mesh, 200 – 100 mesh, 200 – 50 mesh, 100 – 50 mesh, 50 – 40 mesh, > 40 mesh e > 30 mesh. Para o fraccionamento, utilizou-se um classificador *Bauer-McNett*, operado com base na norma T 233 cm-82 (Secção 2.2.2.1.). A fracção mais pequena (<200 mesh) foi recolhida por filtração dos rejeitados do *Bauer-McNett*, através de um filtro de fibra de vidro de porosidade n°2.

A empresa *Renova S.A.* (Torres Novas, Portugal) forneceu algumas das amostras utilizadas nos estudos de destintagem (Secções 2.5. e 3.3.):

Pasta química secundária (PQS), obtida a partir da desintegração de uma mistura de papeis velhos de escritório.

Pasta mecânica secundária (PMS), obtida a partir da desintegração de jornais e revistas velhos.

Pasta química secundária destintada (PQSD), recolhida depois de aplicar o processo de destintagem industrial à pasta PQS.

Todas as pastas utilizadas no presente trabalho foram misturadas com azida sódica (solução a 0.02% NaN_3 , p/v), filtradas sob vácuo num funil de *Büchner* (com passagem do filtrado pelo manto de fibras

para evitar a perda de fibras pequenas e finas) e conservadas húmidas (65 a 80 % humidade), a 4°C. O teor de matéria seca nas amostras armazenadas foi determinado segundo a norma ISO 638: 1978.

2.2.2.1. Fraccionamento de pastas: Classificador *Bauer-McNett*

O classificador *Bauer-McNett* é constituído por 4 unidades em cascata, cada uma construída segundo o princípio ilustrado na Figura 2.1.. Numa situação ideal, as fibras, suspensas em água, dispõem-se paralelamente aos peneiros. Na direcção do fluxo de água, são “empurradas” para junto dos seus orifícios. Em disposição paralela, só os conseguem ultrapassar, se o seu comprimento for inferior ao dobro da maior dimensão dos orifícios (a diagonal).

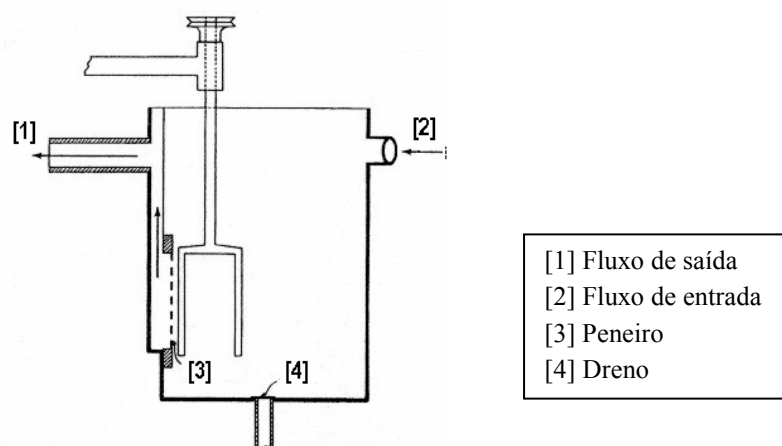


Figura 2.1.: Esquema do classificador *Ruff*, protótipo do *Bauer-McNett* (Clark, 1985).

Na prática, as fibras não são suficientemente rígidas para que se mantenham sempre “esticadas” e alteram a sua posição relativamente aos peneiros. Por isso, além do tamanho, a separação depende da flexibilidade, encurvamento e fibrilação externa. A passagem de uma abertura de dimensões restritas, é mais fácil para as fibras mais flexíveis e encurvadas, do que para as fibriladas. Pode ainda acontecer que, fibras pequenas, que supostamente deveriam ultrapassar um determinado peneiro, sejam retidas devido à retenção noutras fibras, ou porque não atingem o peneiro na posição mais favorável (centro da abertura).

Consequentemente, se se pretender uma medida rigorosa do tamanho médio das fibras presentes em cada fracção, é indispensável medir o seu comprimento através de outros métodos de análise. No

presente trabalho optou-se por uma abordagem aproximada: a estimativa do comprimento das fibras retidas entre peneiros baseia-se, tal como já foi referido, no pressuposto de que um peneiro não é atravessado por fibras de comprimento superior ao dobro da diagonal da abertura (Tabela 2.2.).

Tabela 2.2.: Abertura dos peneiros utilizados no fraccionamento

Nº Peneiro	Abertura * (mm)	Estimativa do tamanho mínimo das fibras retidas (mm)
30	0.595	1.683
40	0.420	1.188
50	0.297	0.840
100	0.149	0.421
140	0.105	0.297
200	0.074	0.209

* lado da secção quadrada da abertura (*American Society for Testing Materials (Designation E11): Specification for wire-cloth sieves*).

O erro associado à estimativa das fibras retidas entre peneiros, é maior para o primeiro peneiro (fibras maiores). Como se pode verificar pela Figura 2.2., a dispersão da distribuição de tamanhos no primeiro estágio de separação é maior. Para melhorar a separação é recomendada a utilização de um peneiro grosseiro no início do processo: pretende-se, assim, evitar a retenção de mais de um 1/3 de pasta, no primeiro compartimento. No presente trabalho, a selecção de peneiros baseou-se nas indicações fornecidas na norma T 233 cm-82, para amostras de fibra curta (peneiros nº 30, 50, 100 e 140/200). Foram efectuados vários fraccionamentos, utilizando duas sequências de peneiros diferentes: (i) nº 40, 50, 100 e 200; e (ii) nº 30, 50, 140, 200.

Apesar da curva de distribuição de tamanhos não ser semelhante para os vários peneiros, os fraccionamentos de uma mesma amostra são muito reprodutíveis, se ocorrerem exactamente nas mesmas condições. A temperatura da água deve ser mantida constante, uma vez que a variação da viscosidade altera o desenvolvimento dos turbilhões. A limpeza dos peneiros é indispensável de modo a evitar a obstrução pelas fibras e pela corrosão. Além destes factores, contam-se ainda o período de tempo e o caudal de água utilizados para o fraccionamento, cujo aumento e diminuição, respectivamente, tendem a melhorar a eficiência do fraccionamento. A escolha dos valores normalizados (10 g pasta seca, 20 min, 11.4 l/min, estabelecidos na norma T 233 cm-82) teve em conta o melhor fraccionamento em função de um período de tempo viável para a sua execução. Apesar da variação das curvas de distribuição de tamanho ao longo do tempo, o tamanho médio das

fibras nessa fracção (ponderado, normalmente, pelo peso), não varia significativamente. A melhoria obtida na separação (estreitamento das curvas de distribuição de tamanho) não é suficiente para aumentar o período de separação no procedimento, já que o processo se tornaria muito mais fastidioso (Clark, 1985).

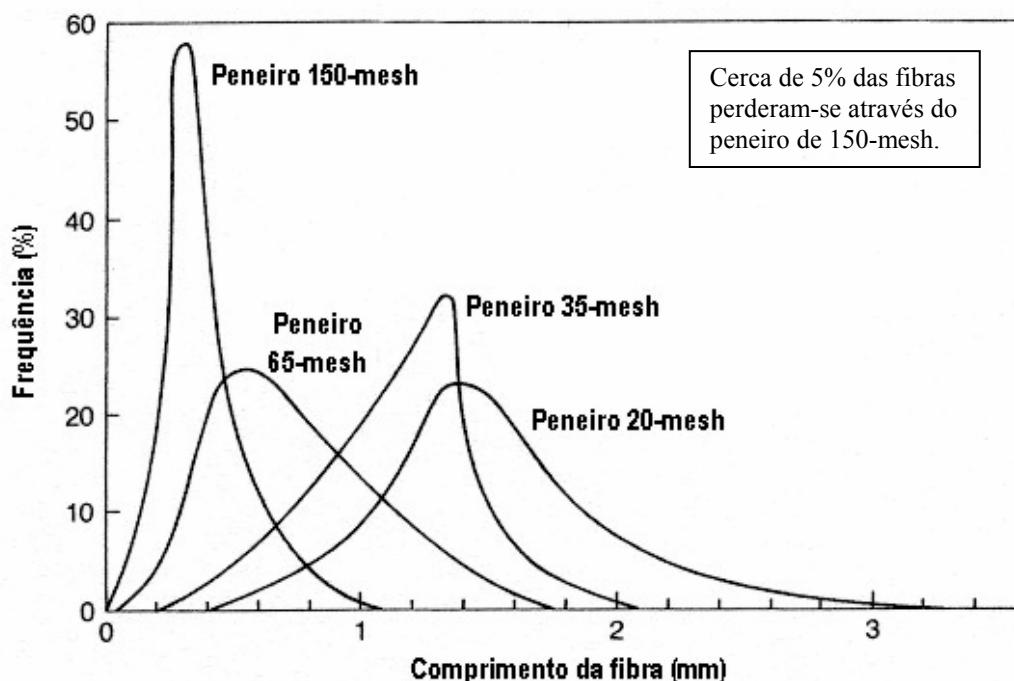


Figura 2.2.: Curvas de distribuição de tamanho obtidas num fraccionamento com o classificador *Bauer-McNett*, nas condições normalizadas (pasta *Kraft* refinada, derivada de madeira das árvores gomíferas) (Clark, 1985).

2.2.3. Pastas de papel preparadas em laboratório

As pastas de papel preparadas laboratorialmente, utilizadas nos estudos de destintagem, resultaram da desintegração de Papel impresso a laser, Papel impresso a jacto de tinta e Papel de fotocópia. Estas amostras foram recolhidas na empresa *Portucel Viana* e consistiam em folhas impressas de um só lado, com áreas de impressão semelhantes.

O processo consistiu em rasgar manualmente os diferentes tipos de papel em bocados pequenos (3 X 3 cm, aproximadamente) e desintegrá-los num desintegrador laboratorial (*Lam'Deinkit*,

Figura 2.3.). De acordo com a composição e com as condições de operação do processo, foram preparadas 6 pastas diferentes:

Pasta de papel de mistura (laser, jacto de tinta e fotocópia) 4%, MIST4%. 600 g de papel (a mistura de cada tipo de papel não foi contabilizada) foram misturados com 15 l de água da torneira a 25°C (4% de consistência), e desintegrados a 1500 rpm (rotor de baixa consistência, Figura 2.3.) durante 15 minutos. A pasta obtida foi misturada com azida sódica para assegurar a sua conservação (0.02%, p/v) e recuperada por passagem através de um peneiro de malha 200-mesh.

Pasta de papel de mistura (laser, jacto de tinta e fotocópia) 10%, MIST10%. 1500 g de papel (a mistura de cada tipo de papel não foi contabilizada) foram misturados com 15 l de água da torneira a 58°C (10% de consistência), e desintegrados a 750 rpm (rotor de alta consistência, Figura 2.3.) durante 15 minutos (temperatura no final da desintegração: 55°C). A pasta obtida foi misturada com azida sódica e recuperada por passagem através de um peneiro de malha 200-mesh.

Pasta de papel de fotocópia 4% (FOT4%) e Pasta de papel impresso a laser 4% (LAS4%). 600 g de papel foram misturados com 15 l de água da torneira a 58°C (4% de consistência), e desintegrados a 1500 rpm (rotor de baixa consistência) durante 20 minutos (temperatura no final da desintegração: 53°C). A pasta obtida foi misturada com azida sódica e recuperada por passagem através de um peneiro de malha 200-mesh.

Pasta de papel de fotocópia 10% (FOT10%) e Pasta de papel impresso a laser 10% (LAS10%). 1500 g de papel foram misturados com 15 l de água da torneira a 58°C (10% de consistência), e desintegrados a 750 rpm (rotor de alta consistência) durante 20 minutos (temperatura no final da desintegração: 53°C). A pasta obtida foi misturada com azida sódica e recuperada por passagem através de um peneiro de malha 200-mesh.

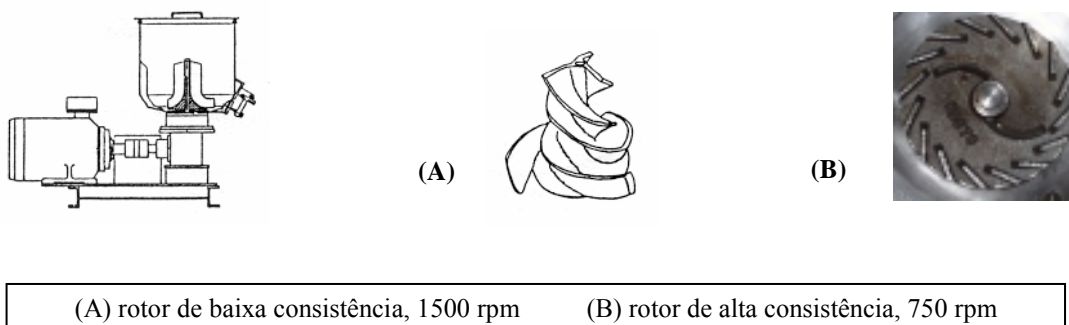


Figura 2.3.: Desintegrador laboratorial (*Lam'Deinkit*, Licar S.A. - Tolosa, Guipúzcoa) e esquema dos rotores utilizados na desintegração das amostras de papel.

A Pasta de papel de fotocópia UM (FOTUM) não foi preparada no desintegrador laboratorial. O processo de desintegração não foi controlado, tendo-se agitado a mistura papel/água quente até obter uma pasta de aspecto considerado homogéneo. A desintegração decorreu na unidade desenvolvida para promover os tratamentos laboratoriais do papel. A pasta foi recuperada por filtração sob vácuo num funil de *Büchner* (com passagem do filtrado pelo manto de fibras para evitar a perda de fibras pequenas e finos) e não foi conservada com azida sódica.

Todas as amostras foram armazenadas húmidas (65 a 80 % humidade), a 4°C. Para a realização dos ensaios pretendidos (Secções 2.4. e 2.5.), quantificou-se o teor de matéria seca nas pastas, segundo a norma ISO 638: 1978.

2.3. Técnicas para caracterização dos materiais celulósicos

As técnicas a seguir descritas foram inicialmente aplicadas aos materiais celulósicos para avaliar as diferenças existentes entre eles. Posteriormente, serviram para caracterizar as amostras sujeitas a tratamento enzimático, na tentativa de esclarecer o modo de acção das enzimas sobre as fibras.

2.3.1. Análise térmica das interacções sólido/líquido

A análise térmica das amostras de celulose incluiu a Termogravimetria (TG) e a Calorimetria diferencial de varrimento (DSC). As Figuras 2.4. e 2.5. esquematizam o equipamento utilizado. As análises TG e DSC são complementares na interpretação e compreensão de resultados. No presente trabalho, estas técnicas permitiram a determinação da quantidade de água adsorvida nas amostras analisadas (TG) e a entalpia específica de desidratação (DSC).

Os registos termográficos são afectados pelas condições de análise, nomeadamente: pela amostra (massa, volume e forma física), pela metodologia de preparação (moagem, corte, empacotamento), pelo material dos cadinhos, pela taxa de aquecimento e pela atmosfera de análise (presença/ausência de gás de arraste) (Pope e Judd, 1977; Warne, 1992; Griffin e Laye, 1992; Yamauchi e Murakami, 1991; Hatakeyama e Quinn, 1994). A selecção da metodologia mais apropriada é essencial à qualidade dos resultados obtidos e depende essencialmente da amostra em questão.

Em particular, a análise térmica de materiais fibrosos (pastas de papel) apresenta algumas dificuldades. O principal problema reside na preparação das amostras, principalmente na reprodutibilidade da razão superfície/volume da amostra. A estrutura fibrosa apresenta uma elevada quantidade de ar, cuja condutividade térmica é baixa. É necessário empacotar devidamente os materiais dentro dos cadinhos de modo a minimizar os gradientes térmicos na amostra, sem no entanto inibir a difusão dos gases no seu interior, o que poderia alterar significativamente os registos obtidos. Além disso, a quantidade utilizada na análise é crítica. Yamauchi e Murakami (1991) detectaram alterações nos perfis DSC de diferentes quantidades de pasta de papel (4.19 – 17.01 mg), que atribuíram a uma condutividade térmica pouco uniforme nas amostras de maior massa.

O gás de arraste é frequentemente utilizado de modo a evitar que os subprodutos de reacção permaneçam na câmara (Figura 2.5.). No caso do sistema em estudo, o vapor de água libertado pela celulose durante o aquecimento seria mais rapidamente removido e a possibilidade de reagir com o alumínio dos cadinhos seria minimizada. Quando esta reacção acontece, observa-se um pico exotérmico a 127°C, devido à formação de hidróxido de alumínio na superfície do interior dos cadinhos. É também frequente evitar o uso de atmosferas de ar, já que este apresenta uma composição complexa e uma quantidade considerável de vapor de água altamente interactivo, que podem alterar o perfil térmico (Brown, 1988; Griffin e Laye, 1992; Harakeyama e Quinn, 1995).

As amostras foram condicionadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), numa câmara com 100% de humidade relativa, até se atingir o equilíbrio de adsorção (desadsorção) da água (peso final constante). Este período foi de cerca de 30 dias para as amostras de pasta de papel (contendo inicialmente cerca de 70% humidade). No caso das celulosas comerciais, o período de condicionamento foi de 10 dias, tal como indicado por Dourado *et al.* (1999). Em seguida, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio (aproximadamente 5.00 mg, medidos com precisão de centésima de miligrama), e fechados com tampas perfuradas, de modo a permitir a saída do vapor de água formado durante os ensaios. Depois de preparados, os cadinhos foram novamente colocados na câmara de condicionamento, afim de restabelecer o equilíbrio.

No caso das pastas de papel, os cadinhos foram preparados com pedaços de fibra húmida, aparentemente homogéneos e de tamanho semelhante. Com este procedimento pretendeu evitar-se a utilização dos métodos de trituração e corte (Brown, 1988; Griffin e Laye, 1992; Harakeyama e Quinn, 1995), minimizando a manipulação das fibras, de modo a preservar a sua integridade. A utilização de amostras húmidas teve em consideração as alterações estruturais das fibras de celulose durante o processo de secagem (menor porosidade, maior rigidez) que dificultam a adsorção de água no interior da amostra, resultando em amostras condicionadas mais heterogéneas.

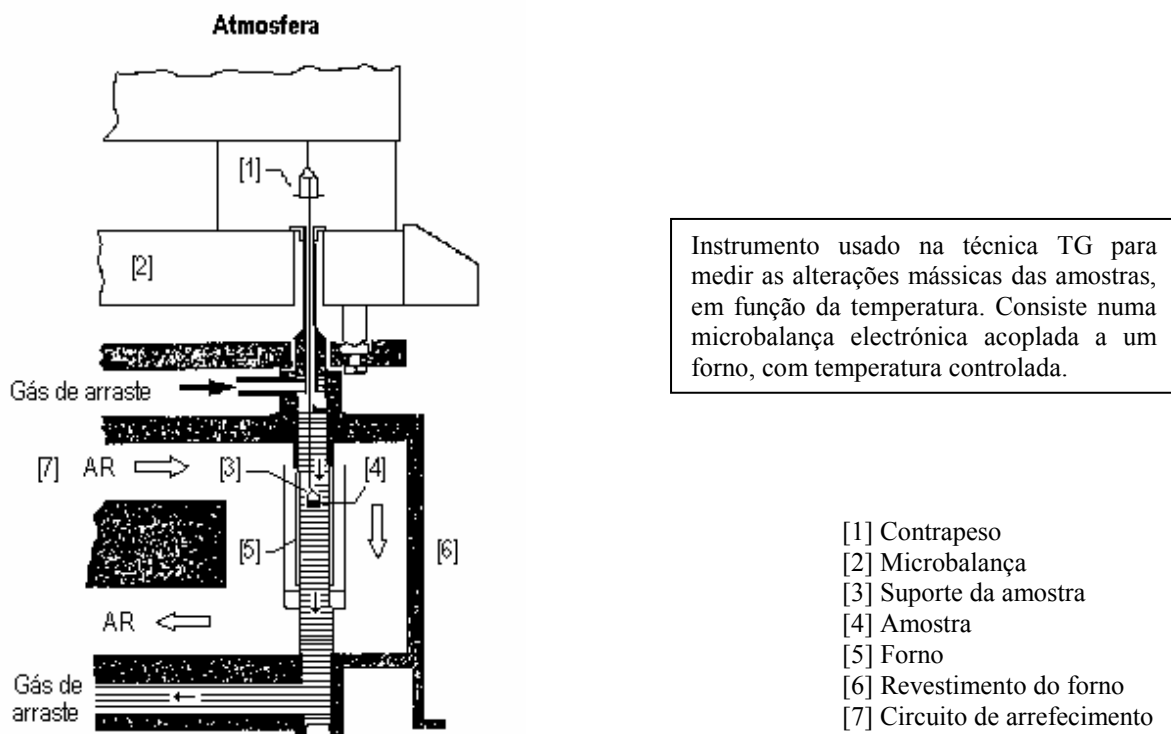
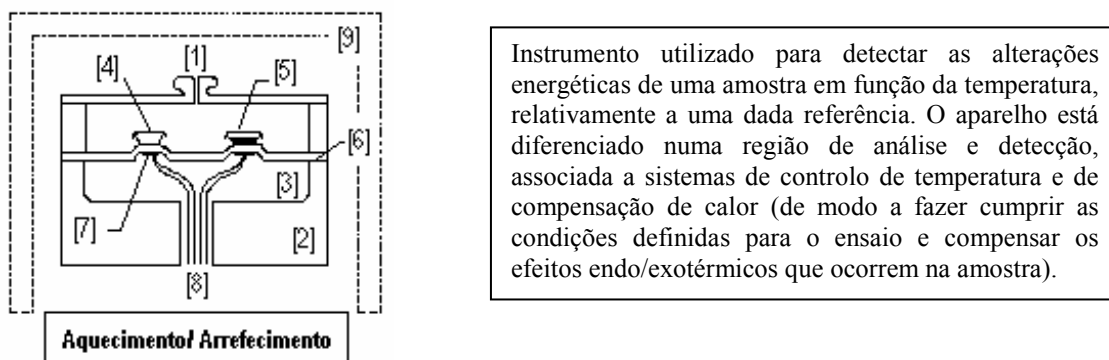


Figura 2.4.: Esquema de uma termobalança (Brown, 1988).



- | | | | |
|---|---|---------------------|----------------|
| [1] Tampa | [2] Receptáculo em prata para condução do calor | [3] Câmara | [4] Referência |
| [5] Amostra | [6] Placa condutora | [7] Disco de crómio | [8] Termopares |
| [9] Cobertura de isolamento (no caso de análises a temperatura negativa, a cobertura pode estar associada a um contentor para azoto líquido, que permite efectuar a refrigeração) | | | |

Figura 2.5.: Secção ampliada de um calorímetro de fluxo diferencial (adaptado de Hatakeyama e Quinn, 1994).

As análises de TG foram efectuadas num aparelho da marca *Shimadzu*, modelo 50, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, entre 20 - 25°C e 200°C. As análises de DSC, foram efectuadas num calorímetro *Shimadzu*, modelo 50, à mesma taxa de aquecimento e nas gamas de temperatura - 60°C a 150°C e 20 - 25°C a 200°C. A temperatura máxima seleccionada evita a decomposição térmica da celulose que, a temperaturas mais elevadas, ocorre através de reacções de pirólise e de combustão (Shafizadeh, 1971). Em nenhum dos casos se utilizou gás de arraste. Para garantir que este procedimento não causava nenhuma interferência no perfil térmico, efectuaram-se alguns ensaios preliminares no DSC: em nenhum caso foi detectada a reacção do vapor de água com o alumínio dos cadinhos.

Tendo em conta a boa reprodutibilidade das medições obtida por Dourado *et al.* (1999), optou-se por efectuar apenas 6 análises para cada amostra. As amostras incluídas neste estudo foram: What, SiG101, PP e PS; as amostras de pasta foram analisadas antes e depois de sujeitas a tratamento enzimático.

2.3.2. Permeabilidade do bolo de fibras

Os ensaios de filtração foram efectuados na tentativa de avaliar a capacidade de desidratação das pastas, expressando-a num coeficiente de permeabilidade. Foi utilizada uma unidade de filtração cilíndrica, com um suporte de porosidade mínima de 200-mesh, conseguida através da sobreposição de duas redes de arame de diferente malha (Figura 2.6.). A pasta de celulose (com peso seco de 2 – 4 g, de acordo com as características da pasta e com a queda de pressão aplicada no ensaio) foi suspensa em 200 ml de água destilada e desintegrada durante 10 min. Em seguida, foi adicionada à unidade de filtração de modo a formar o leito de partículas sobre as redes de suporte. A água de diluição escoou à pressão atmosférica de modo a garantir a deposição mais homogénea das fibras. Depois de formado o bolo, aplicou-se a queda de pressão pretendida e as fibras foram compactadas durante 5 minutos, sem adição de água. Finalmente, encheu-se a unidade de filtração com água e manteve-se constante a altura de líquido durante 10 minutos, de modo a permitir a deposição das fibras que ressuspenderam. Durante os ensaios efectuados, o tempo de escoamento foi medido em função da distância de escoamento (que se convencionou ser de 4 cm). Para cada ensaio, foram efectuadas 6 medições. À excepção dos ensaios efectuados à pressão atmosférica, as quedas de pressão aplicadas foram estabelecidas através de uma bomba de vácuo (Millipore XX5522050), que operou no intervalo 100 – 500 mm Hg. Cada condição experimental foi testada 10 vezes.

As condições experimentais adoptadas nos ensaios de permeabilidade tiveram em consideração informações apresentadas em trabalhos desenvolvidos por outros autores:

- a desidratação das folhas sob a acção de vácuo depende da formação, sendo mais fácil quando esta é mais uniforme. Quando isso não acontece, a água tende a tomar o percurso que lhe oferece menor resistência, formando-se áreas de desidratação preferenciais (Baldwin, 1996).
- a consistência da suspensão de pasta afecta a deposição das fibras, alterando por isso a estrutura do tapete formado. Quando se mantêm constantes a massa de fibra e a pressão aplicada, as consistências mais elevadas são responsáveis pela obtenção de bolos mais porosos e consequentemente menos resistentes à passagem da água. Além disso, as suspensões de concentração elevada requerem tempos de formação mais elevados, para que o bolo de fibra atinja o ponto de equilíbrio de compressão (Ingmanson, 1964).

Assim, de modo a manter constantes as condições de formação do bolo filtrante, usou-se a mesma consistência em todas as repetições de cada condição experimental. O período de formação foi estabelecido em ensaios de permeabilidade preliminares, tendo sido verificado o momento a partir do qual a altura do bolo filtrante se mantinha constante.

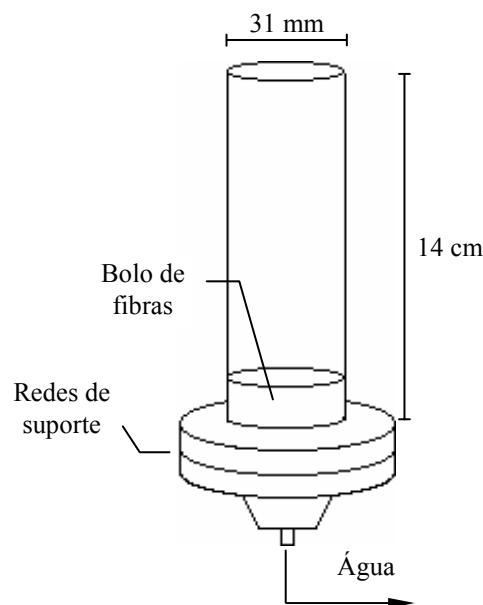


Figura 2.6.: Aparelho de filtração.

A análise de resultados baseou-se no modelo tradicional para escoamento de líquidos através de meios porosos, desenvolvido por *Kozeny-Carman* (Coulson e Richardson, 1984). Os coeficientes de

permeabilidade e de resistência do bolo filtrante foram determinados de acordo com as Equações 2.1. e 2.2. Considerou-se que a resistência oferecida pelas redes de suporte é desprezável relativamente à do leito formado pelas fibras. Como se verificou que a resistência do bolo depende da queda de pressão aplicada, assumiu-se que as pastas têm um comportamento compressível e utilizou-se a Equação 2.3. para determinar o coeficiente de compressibilidade do bolo. A porosidade do leito foi calculada a partir da Equação 2.4.

$$B = \frac{u \cdot \mu \cdot l}{\Delta P} \quad (\text{Equação 2.1.})$$

$$\alpha = \frac{1}{B} \quad (\text{Equação 2.2.})$$

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \Delta P^{s'} \quad (\text{Equação 2.3.})$$

$$C_s \cdot V = l \cdot A' \cdot (1 - \epsilon) \cdot \rho_{\text{sólido}} \quad (\text{Equação 2.4.})$$

Onde: B, coeficiente de permeabilidade (m²);

u, velocidade de filtração (m/s);

μ, viscosidade do filtrado (kg/ms);

l, espessura do bolo (m);

ΔP, queda de pressão através do bolo (kg/ms²);

α, resistência específica do bolo (m⁻²);

s', coeficiente de compressibilidade do bolo (adimensional);

ε, porosidade do bolo (adimensional);

C_s·V, peso seco do sólido no bolo (kg);

A', área de secção transversal do bolo (m²);

ρ_{sólido}, massa volúmica do sólido (kg/m³);

α₀, resistência específica do bolo no início da filtração (s²/kgm): a variável é função da resistência e independente da pressão.

As amostras analisadas através desta técnica foram as pastas PP (sem tratamento) e PS (antes e depois de tratada com enzima). A densidade das pastas foi determinada através da medição do acréscimo de volume resultante da adição de 20 g de amostra húmida (% humidade rigorosamente conhecida) a 150 ml de água (numa proveta de 250 ml). Os valores obtidos foram: 840 kg/m³ (PP), 1000 kg/m³ (PP) e 1100 kg/m³ (PP, tratada com enzima).

2.3.3. Caracterização do tamanho das partículas

A determinação do tamanho de partículas de geometria muito irregular, como é o caso das fibras, é bastante crítica. Tendo em conta as limitações associadas ao processo de medição disponível para efectuar este estudo (Secção 2.3.3.1.), optou-se pela análise apenas de amostras com partículas de tamanho reduzido, para as quais o afastamento da esfericidade é menor: PSF (< 200 mesh) e PSF (200 – 140 mesh), antes e depois do tratamento enzimático. Nestas amostras, as dimensões das fibras estão integradas nos limites de detecção do instrumento de medição: < 0.209 mm e 0.209 – 0.297 mm, respectivamente.

2.3.3.1. Analisador de partículas *Galai CIS-100*

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada no analisador de partículas CIS-100, da Galai. Este instrumento tem um sistema de análise baseado numa técnica laser, que calcula o tamanho de cada partícula a partir do tempo de interacção entre as partículas e o feixe laser, segundo a teoria do tempo de transição (CIS-100 Operation Manual, 1994). As medições são especialmente rigorosas quando são analisadas partículas esféricas, uma vez que as formas irregulares podem distorcer os padrões detectados (Ferreira *et al.*, 1993; Kaye e Trottier, 1995). Esta situação constitui a principal limitação na aplicação desta técnica à análise de fibras, cuja forma é longa e achatada.

O procedimento experimental associado à utilização deste aparelho é de grande simplicidade, o que torna vantajosa a sua utilização. Além disso, Ferreira *et al.* (1993) estudaram a influência da forma das partículas (gama de tamanhos idêntica) na resposta de diferentes analisadores e verificaram que, embora os métodos de medição que se baseiam na difracção de raios laser sejam afectados, é possível dissimular o efeito do factor forma se as partículas estiverem compreendidas numa gama de tamanho restrita.

De facto, Gama *et al.* (1996) utilizaram este equipamento na medição do tamanho das partículas de celulose *Avicel* e *Sigmacell*. Por comparação com outros sistemas de análise (*Coulter Multisizer II* e *Malvern 2600c*, baseados em diferentes princípios de funcionamento), os autores verificaram que o sistema Galai apresentava a menor reprodutibilidade quando as partículas aumentavam de tamanho. Note-se que o valor da mediana, em volume, apresentado no trabalho de Gama, foi de 10.1 µm para a *Sigmacell* e de 50.6 µm para a *Avicel*.

As suspensões de fibra (0.05%) são transferidas para a *cuvette* existente no aparelho e são mantidas em agitação magnética. A gama de tamanho analisada foi de 2 – 600 µm (modo de aquisição SPECIAL/L:

materiais transparentes em solução diluída). O número de ensaios efectuados para cada amostra variou entre 20 e 25. Os resultados apresentados resultam da soma de todas as análises efectuadas, através da função SUM existente no programa de análise do granulómetro.

Antes de se proceder à análise das fibras, o aparelho foi testado com esferas de látex com 20 μm de diâmetro nominal (padrão de denominação LATEX 20 – Coulter Electronics, Ltd., vulgarmente utilizado na calibração do *Coulter Multisizer*). A análise decorreu na gama 0.5 – 150 μm , considerando-se o modo de aquisição SPECIAL/L. Os valores estatísticos do diâmetro (com base no volume), obtidos no analisador de partículas *Galai CIS-100* são: mediana (17.53 μm), média (17.87 μm) e moda (17.69 μm). Os resultados apresentados resultam da soma de 15 análises. O coeficiente de variação associado à mediana da distribuição é de 1.4%. A Figura 2.7. representa a distribuição relativa de tamanhos associada a esta análise.

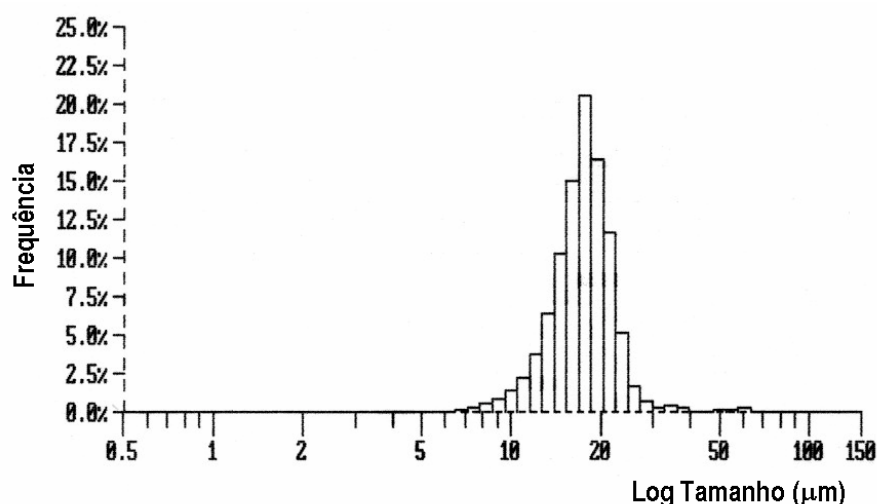


Figura 2.7.: Distribuição relativa de tamanho das partículas de LATEX 20 obtida no *Galai CIS-100*.

2.3.4. Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

Depois de secas a 40°C, as amostras foram pulverizadas com ouro e observadas num microscópio electrónico *Leica-Cambridge S360*. As características gerais da superfície das fibras (poros, rugas, fibrilas) foram detectadas utilizando ampliações no intervalo de 100x a 3000x. Foram analisadas amostras PP e PS (antes e depois de sujeita a tratamento enzimático), bem como a amostra PQS, sem qualquer tratamento.

2.3.5. Grau de polimerização (GP)

O grau de polimerização não depende apenas da origem da amostra em questão e das técnicas usadas na sua preparação, mas também do processo de medição (Doelker *et al.*, 1987). Deste modo, optou-se pela determinação do GP da celulose a partir de três métodos diferentes, afim de examinar a correlação existente entre eles e comparar a sua sensibilidade na detecção da despolimerização da celulose: Método químico, Método Viscosimétrico e Método de cromatografia de exclusão molecular. Analisaram-se as amostras PP, PS e SiG101 (tratadas e não tratadas com enzima), PQS e Avi. Nas amostras tratadas (com enzima activa ou desnaturada), a determinação do GP pelo método químico foi efectuada em 4 ensaios independentes (para cada condição experimental); os métodos viscosimétrico e cromatográfico foram aplicados à mistura das amostras obtidas nesses ensaios.

2.3.5.1. Método químico

A determinação do grau de polimerização da celulose ($GP_{Quím}$) foi efectuada de acordo com a metodologia desenvolvida por Gama *et al.* em trabalhos anteriores (Gama *et al.*, 1991; Gama *et al.*, 1993; Gama e Mota, 1997a). O método permite medir a actividade endoglucanólítica, segundo a despolimerização da celulose, de acordo com a Equação 2.5.:

$$GP_{Quím} = \frac{CT \times 1.1}{PRFI} \quad (\text{Equação 2.5.})$$

Onde: CT, é a massa total de celulose (determinada por gravimetria após secagem durante a noite a 100°C);

1.1, é o factor de correcção da celulose em equivalentes de glucose;

PRFI, é o Poder Redutor das Fibras insolúveis (PRFI), determinado por aplicação do método de *Nelson-Somogyi* (Nelson, 1944).

O método de *Nelson-Somogyi* baseia-se na redução dos sais de cobre solúveis a óxido cuproso, na presença dos açúcares redutores. O óxido cuproso produzido é complexado pelos iões arsenomolibdato para dar origem a um composto azul escuro, que pode ser estimado colorimetricamente a 660 nm.

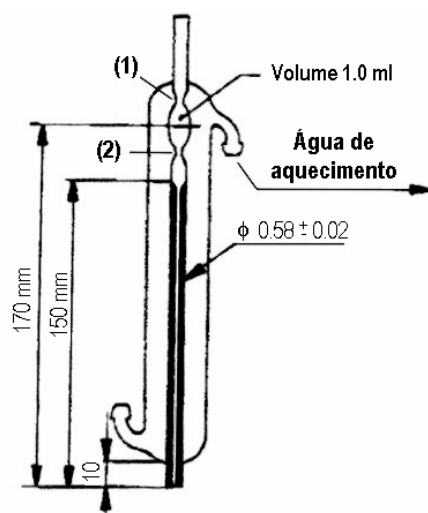
As amostras de celulose (4 para cada condição experimental) foram suspensas em água destilada e analisadas (3 repetições para cada amostra). Tendo em conta o trabalho de Gama *et al.* (1991), a

quantidade de celulose comercial utilizada foi de 10 mg. Esta quantidade foi aumentada para 30 mg quando se analisaram as pastas de papel, uma vez que o GP destas amostra é mais elevado. O coeficiente de variação máximo entre as repetições foi de 3%; relativamente a cada conjunto de amostras (4 ensaios independentes executados nas mesmas condições), foi de 5%.

2.3.5.2. Método viscosimétrico

A determinação do grau de polimerização da celulose pelo método viscosimétrico foi efectuada segundo o protocolo experimental descrito na norma ISO 5351/1: 1981. O método baseia-se na medição do tempo de escoamento de uma solução de celulose em cuproetilenodiamina, num viscosímetro capilar, a 25°C (Figura 2.8.). Foram feitas duas determinações para cada amostra (coeficiente de variação máximo: 2%). A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de cada solução, pode ser determinada através da Equação de *Martin* (ISO 5351/1: 1981). Os valores do grau de polimerização (GP_{Visc}) foram calculados por aplicação da fórmula de *Immergut et al.* (1953):

$$GP_{\text{Visc}}^{0.905} = 0.805 \cdot [\eta] \quad (\text{Equação 2.6.})$$



A solução a analisar (previamente aquecida a 25°C) é introduzida no viscosímetro por aspiração. Para dar início ao ensaio deixa-se a solução escoar; quando o menisco passar na posição (1), inicia-se a contagem do tempo. O ensaio termina quando o menisco passar a posição (2).

Figura 2.8.: Esquema representativo do viscosímetro capilar utilizado na determinação do GP_{Visc} (ISO 5351/1: 1981).

2.3.5.3. Método de cromatografia de exclusão molecular (CEM)

A determinação do grau de polimerização médio de uma amostra de celulose a partir do método de exclusão molecular (GP_{CEM}), envolve a separação cromatográfica dos polissacarídeos de acordo com o seu tamanho. Para isso, os polissacarídeos presentes nas amostras têm de ser transformados em derivados solúveis, analisáveis por cromatografia. No caso das pastas de papel, o processo de derivatização pode decorrer na presença ou na ausência de lenhina. A remoção da lenhina é vantajosa uma vez que aumenta a acessibilidade dos hidratos de carbono aos reagentes de derivatização, tornando possível a utilização de condições experimentais menos agressivas durante o processo (Schroeder e Haig, 1979). Por outro lado, evita a presença de anéis benzénicos na solução, o que poderia alterar os perfis de CEM na zona de baixos pesos moleculares, diminuindo o GP médio aparente (Kössler *et al.*, 1981).

Assim, no presente trabalho optou-se pela preparação de holoceluloses (resíduo de celulose e hemicelulose) a partir das pastas de papel, antes de se proceder à preparação dos derivados. O método de preparação foi o método do ácido peracético, que minimiza a solubilização da hemicelulose (Browning, 1967). A derivatização das holoceluloses e das celuloses comerciais decorreu na presença de fenilisocianato, obtendo-se tricarbamilatos de celulose/fenilcarbamatos de celulose (CTC's) (Figura 2.9.). Segundo vários autores, esta é a metodologia que permite resultados mais rigorosos uma vez que a substituição é completa, os derivados obtidos são mais estáveis e o risco de despolimerização durante o processo é menor (Valtasaari e Saarela, 1975; Daňhelka *et al.*, 1976; Schroeder e Haig, 1979; Kössler *et al.*, 1981; Kleman-Layer *et al.*, 1994). A separação cromatográfica é efectuada após solubilização em tetrahidrofurano (THF), que é usado como eluente. A presença de hemiceluloses favorece a formação de outros derivados, principalmente os tricarbamilatos de xilano, que sendo solúveis em THF, também serão detectados na análise (Ashmawy *et al.*, 1974; Schroeder e Haig, 1979).

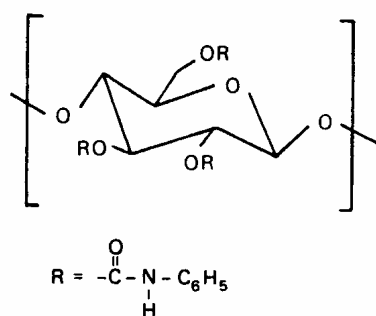
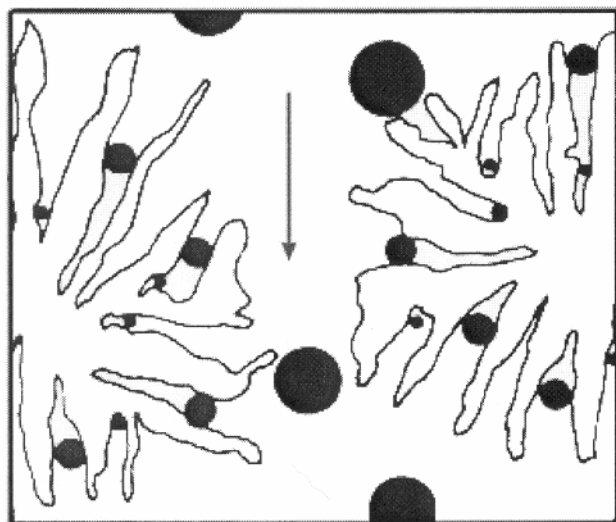


Figura 2.9.: Monómero de Tricarbamilato de celulose (Schroeder e Haigh, 1979).

Na cromatografia de exclusão molecular, as moléculas são separadas por eluição através de colunas contendo material poroso (Figura 2.10.).



As moléculas de tamanho superior ao dos poros da matriz de enchimento são as primeiras eluir, uma vez que a sua retenção na coluna é mínima.

Figura 2.10.: Interação das moléculas com o material de enchimento da coluna cromatográfica (Anónimo, 2000).

A relação entre o peso molecular dos polissacarídeos e o tempo de eluição foi estabelecida mediante uma calibração com padrões de poliestireno, utilizando o método de calibração universal (Yau *et al.*, 1979). A correlação entre os dois pesos moleculares foi obtida a partir da equação de *Mark-Houwink* apresentada em Valtasaari *et al.* (1975):

$$K_p \times M_p^{(\alpha_p+1)} = K_c \times M_c^{(\alpha_c+1)} \quad (\text{Equação 2.7.})$$

Onde: M_p e M_c , são os pesos moleculares dos padrões de poliestireno e dos tricarbnilatos de celulose, respectivamente;

K e α , são constantes características para cada conjunto polímero/solvente. No caso dos padrões de poliestireno/THF, as constantes tomam os valores $K_p = 1.179 \times 10^{-4}$ e $\alpha_p = 0.74$. Para o conjunto CTC's/THF, tomam os valores $K_c = 0.201 \times 10^{-4}$ e $\alpha_c = 0.92$ (Valtasaari e Saarela, 1975).

A análise dos cromatogramas permite a determinação dos pesos moleculares médios por número (M_n) e por peso (M_w) mediante a aplicação das Equações 2.8. e 2.9.:

$$M_n = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} \quad (\text{Equação 2.8.})$$

$$M_w = \frac{\sum h_i \times M_i}{\sum h_i} \quad (\text{Equação 2.9.})$$

onde M_i e h_i são o peso molecular dos tricarbnilatos de celulose e a altura do pico, respectivamente, no tempo de eluição i . Finalmente, os graus de polimerização médios por número e por peso (GP_n e GP_w) são calculados a partir do quociente entre os respectivos valores de peso molecular e 519, o peso equivalente ao monómero da celulose derivatizada.

Produção de holocelulose pelo método do ácido peracético

2.5 g de pasta (peso seco) foram aquecidos com 125 ml de ácido peracético a 10%, num banho a 90°C, durante 30 minutos (contagem do tempo com início depois da temperatura da mistura ter atingido os 75°C). Uma vez terminada a reacção, a solução foi diluída por adição de 125 ml de água (50°C) e a holocelulose formada foi removida por filtração. O filtrado foi lavado abundantemente com água a 50°C e uma mistura de acetona/etanol (1:1 v/v), e finalmente seco a 45°C.

Carbanilação dos polissacarídeos

As reacções de derivatização foram efectuadas em reactores de vidro de 250 ml com parede dupla, para circulação da água do banho de aquecimento, munidos de um condensador de refluxo com exsicante à saída, de agitação magnética e controlo de temperatura (Figura 2.11.). 500 mg de amostra seca (holocelulose ou celulose comercial) foram adicionados a 60 ml de dimetilsulfoxido (DMSO) e mantidos a 70°C, com agitação constante, durante a noite (cerca de 15 horas). Seguidamente, adicionaram-se 10 ml de fenilisocianato (gota a gota) e a reacção de carbanilação decorreu durante 48 horas, nas condições descritas anteriormente. No fim do ensaio, adicionaram-se 40 ml de acetona para reduzir a viscosidade da mistura. A solução resultante foi adicionada muito lentamente a 1000 ml de etanol agitado vigorosamente, de modo a precipitar os tricarbnilatos de celulose formados. Finalmente, os derivados são recuperados por filtração através de cadinhos filtrantes de porosidade nº2, lavados com etanol e secos a 50°C. Tendo em conta a sua complexidade, este protocolo experimental foi aplicado uma vez a cada amostra. Apenas a amostra *Sigmacell 101* (não tratada) foi derivatizada duas vezes, a título de estudo da reprodutibilidade.

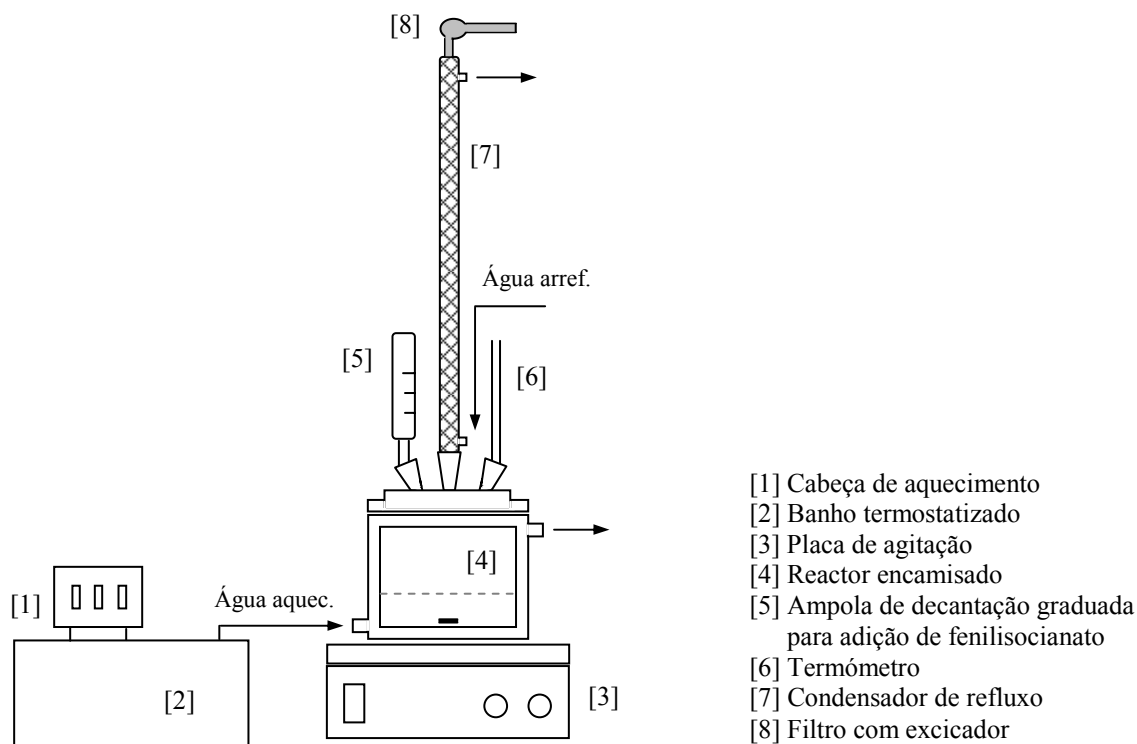


Figura 2.11.: Esquema da instalação laboratorial utilizada na preparação dos CTC's.

Análises CEM

Os derivados de celulose foram dissolvidos em THF e filtrados através de uma membrana de Teflon de porosidade 0.45 μm (filtros para seringas com 13 mm de diâmetro - *Whatman*). As análises CEM foram efectuadas à temperatura ambiente, num cromatografo líquido KNAUER, utilizando uma série de três colunas Chrompack Microgel com porosidade de 10^4 , 10^5 e 10^6 Å. Como solvente de eluição foi utilizado THF previamente filtrado e sonificado, a um caudal de 0.8 ml/min (2.8 MPa). Os derivados foram detectados através de um espectrofotometro UV (WellChrom K-2500), a um comprimento de onda de 235 nm. Para cada amostra foram efectuados 2 análises cromatográficas.

A interpretação das curvas de eluição obtidas depende da calibração do sistema, que permite relacionar o peso molecular dos polissacarídeos a um dado tempo de eluição. O sistema foi calibrado com padrões de poliestireno com peso molecular médio por peso na gama entre 484 e 2 530 000 Daltons. A curva de calibração experimental foi traduzida por uma função polinomial de sexto grau com um coeficiente de correlação de 99.92%. O sistema cromatográfico foi ainda calibrado relativamente à concentração de cada padrão, tendo-se obtido aproximações lineares entre os valores de concentração, para todos os padrões (coeficientes de correlação: 99.77–99.91%). Depois de aplicar a relação de

Mark-Houwink aos pesos moleculares dos padrões de poliestireno, obtiveram-se os pesos moleculares dos derivados de celulose, que puderam ser associados aos respectivos tempos de eluição (Tabela 2.3.).

Tabela 2.3.: Peso molecular médio por peso dos tricarbnilatos de celulose *versus* tempo de eluição

Peso mol. CTC (M_w)	1 595 855	688 122	409 508	178 783	104 530	57 792	32 123	18 051	10 884	4 061	1 968	681
Tempo de eluição (min)	16.9	18	19.1	20.9	22.5	24.2	25.6	26.8	27.6	28.8	29.3	30.3

2.3.6. Cristalinidade

A cristalinidade é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais semi-cristalinos. Conhecem-se várias técnicas para a sua medição, as quais, baseando-se em diferentes princípios de funcionamento, remetem a valores de cristalinidade diferentes. No presente trabalho, seleccionaram-se três métodos distintos, no sentido de comparar os seus resultados e verificar as limitações que lhes estão associadas: Difracção de raios X, Ressonância magnética nuclear e Espectroscopia de Infravermelhos. As análises foram efectuadas às amostras PP, PS, PSQ, What, Avi, SiG101, SiG20 e Nat (amostras secas).

2.3.6.1. Difracção de raios X (DRX)

Quando incidem num material, os raios-X são parcialmente absorvidos, difractados e transmitidos. A difracção resulta da interacção com os electrões do material e ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente e as distâncias inter-atómicas são semelhantes. Os raios-X difractados interferem entre si de modo construtivo ou destrutivo e produzem um padrão de difracção variável (traduzido pela intensidade da radiação emitida), segundo o ângulo de difracção (2θ). A sua interpretação permite obter informação sobre os arranjos atómicos no interior do material, podendo ser efectuada com base na equação de *Bragg* (Equação 2.10., Figura 2.12.). Segundo esta equação, as variações de intensidade detectadas a um ângulo θ pequeno, estão relacionadas com características estruturais de grande dimensão na amostra (Borges, 1996).

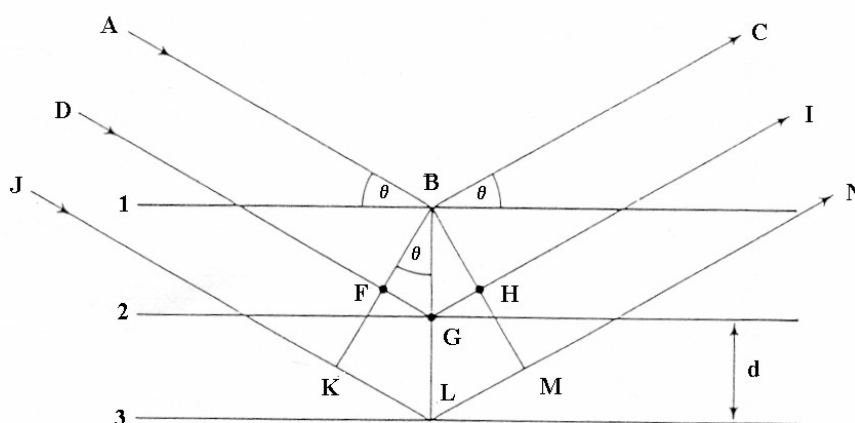
$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad (\text{Equação 2.10.})$$

Onde: n , é um número inteiro que refere a ordem da difracção;

d , é o espaço interplanar;

θ , é o ângulo de incidência de um feixe de comprimento de onda λ (ângulo de *Bragg*).

O perfil de difracção de um cristal perfeito é formado por picos estreitos e bem definidos a um dado ângulo de *Bragg*. Pelo contrário, um material completamente amorfo produz um difractograma mais alargado e difuso. Deste modo, só quando aplicada a materiais cristalinos, é que a técnica de DRX permite obter informações precisas e detalhadas acerca da estrutura do material. Tendo em conta a composição das fibras (constituídas por moléculas que se orientam ao acaso, numa direcção comum), os resultados são necessariamente diferentes: os conjuntos de moléculas com a mesma orientação podem ser detectados, mas não é possível obter qualquer informação sobre a estrutura a nível atómico. De facto, a cristalinidade dos polímeros não é perfeita, sendo afectada pela existência de defeitos estruturais ou de regiões cristalinas finitas. Nestas condições, o perfil de difracção obtido consiste na sobreposição dos perfis correspondentes às zonas cristalinas e amorfas. Embora estes registos apresentem normalmente zonas cristalinas e amorfas distintas, a determinação rigorosa do índice de cristalinidade implica a correcção do difractograma. Geralmente, o processo envolve a separação e a avaliação ponderada da contribuição de cada uma das fases no desenvolvimento do perfil total (Heideleh e Johnson, 1972, 1974, 1978; Ramos *et al.*, 1993).



As radiações A, D e J incidem nos planos reticulares 1, 2 e 3 e são reflectidas (C, I e N). A diferença de percurso entre cada radiação será um número inteiro de comprimento de onda λ . Assim, para o plano 2 pode considerar-se que: $\overline{FG} + \overline{GH} = n\lambda$; $\text{sen } \theta = \overline{FG} / d$ e $\text{sen } \theta = \overline{GH} / d$. Ou seja: $2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta = n\lambda$.

Figura 2.12.: Difracção de raios-X a partir de planos reticulares paralelos (Zoltai e Stout, 1985).

Índice de cristalinidade (ICr)

A análise por DRX foi efectuada num difractómetro *Rigaku*, operado com uma tensão e corrente de filamento de 30 kV e 20 mA, respectivamente. O comprimento de onda da radiação Cu/K α produzida é 0.154 nm. As amostras foram analisadas entre 5° e 50° (2 θ), a uma velocidade de varrimento de 0.6°/min.

Para calcular o índice de cristalinidade da celulose e o tamanho dos cristalitos recorreu-se a um sistema de desconvolução automática dos picos do difractograma. Inicialmente, o programa corrige os registos relativamente às interferências causadas pelo instrumento, e em seguida, procede à resolução dos perfis de DRX nas contribuições relativas a cada plano de difracção. O ruído de fundo detectado é atribuído à componente amorfa da celulose. Os picos foram separados pela determinação da melhor aproximação matemática. Segundo Hindeleh e Johnson (1972, 1974, 1978), a escolha de uma função Gaussiana só é possível para cristais perfeitos, de largura constante; no caso de estruturas paracristalinas, ou de cristalitos de tamanho variado, deve escolher-se um perfil do tipo *Cauchy*. Tal como foi proposto por aqueles autores, o índice de cristalinidade (ICr) foi calculado pelo quociente entre a área dos picos resolvidos e a área total do perfil não resolvido (Equação 2.11.).

$$ICr(\%) = \frac{\int I_T d\theta - k' \int I_A d\theta}{\int I_T d\theta} \times 100 \quad (\text{Equação 2.11.})$$

Onde: I_T , é a intensidade total de difracção no difractograma;

I_A , é a intensidade total de difracção associada à zona amorfa da amostra;

θ , é o ângulo de *Bragg*;

k' , é o quociente entre as intensidades relativas às contribuições amorfa e cristalina, a um determinado ângulo 2 θ , não localizado na região do pico cristalino. Neste estudo, o valor de k' não foi calculado, tendo sido considerado igual a 1.

Os valores de cristalinidade assim obtidos foram comparados com os determinados pelo método empírico descrito por Segal *et al.* (1959), através da Equação 2.12.

$$ICr'(\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.12.})$$

Onde: I_{002} , é a intensidade máxima de difracção correspondente ao plano 002 dos cristais de celulose (reflexão atribuída às zonas cristalinas da amostra; detectada a um ângulo $2\theta = 22^\circ$);

I_{AM} , é a intensidade de difracção registada a um ângulo $2\theta = 18^\circ$ (reflexão atribuída às zonas amorfas da amostra; corresponde ao ruído de fundo do difractograma).

Tamanho dos cristalitos

Depois da desconvolução dos picos, o programa de computador utilizou a equação de *Scherrer* para estimar as dimensões dos cristalitos de celulose em cada plano de difracção (Equação 2.13.).

$$t'(hkl) = \frac{K' \cdot \lambda}{B' \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 2.13.})$$

Onde: t' , é a espessura do cristal no plano de difracção (hkl);

λ , é o comprimento de onda dos raios-X;

K' , é a constante de *Scherrer* (traduz o factor de forma médio dos cristalito; admitiu-se 0.9);

B' , é a largura total do pico resolvido, a metade da sua altura máxima.

2.3.6.2. Reflectância difusa em Espectroscopia de infra-vermelhos (DRIFT)

A espectroscopia de infra-vermelhos identifica as diferenças estruturais das espécies analisadas a partir da energia vibracional dos seus componentes. De facto, a radiação necessária para promover a passagem de um estado vibracional para outro (estado excitado) tem um comprimento de onda (na região IV) específico para cada espécie molecular, o que permite a sua identificação a partir dos espectros de absorção obtidos.

Além de exigir radiações de energia apropriada, a absorção em átomos ou moléculas implica um mecanismo de interacção que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos eléctricos nas moléculas durante as suas vibrações; a transferência de energia ocorre por interacção destes dipolos oscilatórios com o campo eléctrico oscilatório da luz IV, quando a frequência com que variam é a mesma.

As moléculas diatómicas homonucleares (por exemplo, H_2 , N_2 , O_2) não têm dipolo eléctrico, qualquer que seja a respectiva energia vibracional. Por isso, só as moléculas diatómicas heteronucleares (por exemplo, HCl , CO) têm espectros de absorção vibracional. No caso das moléculas poliatómicas sem

dipolo eléctrico (por exemplo, CO₂), há certas vibrações que produzem dipolos flutuantes; é o que se verifica com a flexão da molécula.

No caso de moléculas diatómicas, a única vibração a considerar é a que faz variar o comprimento de ligação: vibração de distensão. Em moléculas poliatómicas as vibrações são mais complexas, podendo ser considerados dois grupos gerais mais simples: as vibrações de distensão e as vibrações de flexão (que fazem variar os ângulos das ligações). De um modo geral, a excitação de vibrações de flexão exige menor energia do que as de distensão (Figura 2.13.).

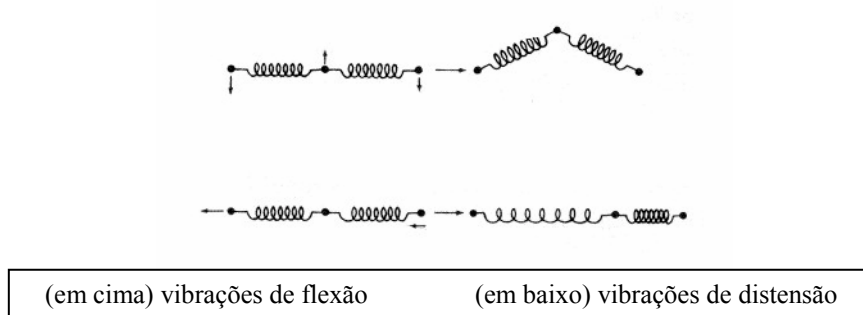


Figura 2.13.: Tipos de vibração (analogia macroscópica de bolas e molas) (Gil e Cardoso, 1987).

A análise dos espectros de infra-vermelho de moléculas poliatómicas é bastante complexa, sendo no entanto possível atribuir determinadas bandas de absorção a determinado tipo de ligações ou grupos de átomos. São as correlações que têm vindo a ser formuladas ao longo dos anos que facilitam a interpretação dos espectros IV. As pequenas alterações da frequência vibracional das ligações (posição do máximo de absorção), relativamente ao seu valor característico, podem ser associadas a diferentes ambientes moleculares.

Cristalinidade (X_c)

As amostras (celuloses em pó e pastas de papel) foram previamente misturadas com Brometo de potássio (~4% p/p), seleccionado como padrão não-absorvente para efectuar as análises pretendidas. O uso de KBr minimiza a perda de radiação incidente por reflexão. As pastas não foram trituradas, de modo a não alterar o tamanho das partículas, factor que condiciona bastante o espectro obtido. As análises foram realizadas num Espectrómetro FTIR *Mattson Research Serie 1*, usando um detector MCT (mercúrio-cádmio-telúrio) de banda larga e um selector *Graseby/Specac*. Um feixe de luz incide sobre a amostra e difunde-se numa mistura de radiação dispersa, cujo padrão é detectado pelo aparelho. Os espectros DRIFT, gravados na gama 500 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução espectral de

4 cm^{-1} , resultaram da razão entre os varrimentos da amostra e os do KBr puro (500, em cada caso), não tendo sido efectuadas correcções à linha de base. Estes espectros foram expressos em unidades *Kubelka-Munk*, através do programa FIRST. Nas amostras de celulose em pó as bandas a 1200 e 1280 cm^{-1} aparecem bem definidas; nas pastas de papel foi necessário desconvoluir as bandas na gama $1250 - 1300\text{ cm}^{-1}$, de modo a definir a banda a 1280 cm^{-1} . A desconvolução foi efectuada com base num método não linear para determinação dos mínimos quadrados, tendo-se admitido um perfil Gaussiano para os diferentes componentes (Ilharco *et al.*, 1997).

A banda a 1200 cm^{-1} (associada à deformação das ligações OH) não depende da cristalinidade da celulose, mas a banda a 1280 cm^{-1} (associada à deformação das ligações CH) é extremamente sensível a este parâmetro (Hulleman *et al.*, 1994, citado em Ilharco *et al.*, 1997). A razão entre a intensidade destas bandas (I_{1280}/I_{1200}) é uma medida da cristalinidade das celulosas, expressa em área do pico ou em altura *Kubelka-Munk*.

A cristalinidade (X_c) pode ser determinada a partir do cálculo da razão entre as áreas ou as alturas das bandas 1280 e 1200 cm^{-1} (R_{ch}), com base na calibração efectuada com várias celulosas semi-cristalinas (tamanho de partículas na gama 50 a $150\text{ }\mu\text{m}$), por comparação dos resultados DRIFT com os obtidos pelo método de Difracção de raios-X em ângulos de grande amplitude (*Wide Angle X-ray Diffraction*, WAXS). A melhor aproximação foi conseguida para a quantificação através da altura das bandas, através da Equação 2.14., válida na gama de cristalinidade entre 0.26 e 0.75 (intervalo definido na calibração):

$$X_c = 1.06 \times R_{ch} + 0.19 \quad (\text{Equação 2.14.})$$

O limite inferior de aplicabilidade do método é imposto pelo facto de a banda a 1280 cm^{-1} tender para zero, para baixos valores de cristalinidade. Este método é aproximado e foi desenvolvido para determinar a cristalinidade da celulose em fibras de plantas. Como as imperfeições dos cristais não são tidas em conta nas análises WAXS, o método DRIFT subestima a cristalinidade (em menos de 10%). A sua utilização está associada à vantagem de não ser afectado pela presença dos componentes não-celulósicos existentes nas fibras.

2.3.6.3. Ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises RMN (polarização cruzada $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$, rotação da amostra a 54.74°) foram efectuadas num espectrometro *Bruker MSL 400P* a 100.62 MHz , tendo-se usado um pulso ^1H 90° de $5\text{ }\mu\text{s}$, um período de contacto de 1 ms , um atraso de 3 s antes da repetição do ciclo e uma velocidade de rotação da

amostra de 4.0 kHz. Os desvios químicos foram quantificados em ppm relativamente ao tetrametilsilano.

A cristalinidade da celulose foi determinada com base nas ressonâncias associadas ao C₄. A ressonância a 89 ppm está associada ao C₄ no interior dos cristalitos (celulose com elevado grau de organização) e a 84 ppm, ao localizado na superfície dos cristalitos (celulose menos ordenada) (Fyfe *et al.*, 1983; Isogai *et al.*, 1989). A determinação da cristalinidade através da espectroscopia de RMN baseia-se no quociente entre a área do pico obtido a 89 ppm e a área total associada ao C₄ (Evans *et al.*, 1995; Newman *et al.*, 1996). As áreas dos picos a 84 e 89 ppm foram estimadas depois da sua desconvolução com aproximação a perfis Gaussianos.

2.3.7. Lenhina

A percentagem de lenhina presente nas pastas de papel foi calculada com base na determinação do número Kappa (K). Segundo a norma seguida (T 236 cm-85), a lenhina presente nas pastas *Kraft* (rendimento total inferior a 70%) pode ser obtida a partir da Equação 2.15.:

$$\% \text{lenhina} = 0.13 \times K \quad (\text{Equação 2.15.})$$

2.3.8. Tratamento enzimático da celulose comercial

Estes tratamentos foram efectuados no âmbito do estudo do efeito das enzimas no grau de polimerização (Secção 2.3.5.).

2 g de celulose (Sigmacell 101) foram suspensos em tampão citrato 0.05 M, pH 5.0 (0.5% de consistência) e tratados na presença de *Celluclast 1.5 L* (32 e 108 FPU/g amostra seca), durante 15 minutos e 4 horas. As reacções decorreram a 50°C, em matrizes de 500 ml, agitados continuamente a 100 rotações por minuto. A enzima foi diluída antes de ser adicionada ao meio de reacção, de modo a facilitar a sua dispersão no seio da solução. No final dos ensaios a suspensão de celulose foi fervida durante 5 minutos para desnaturar a enzima e terminar a reacção enzimática. As amostras tratadas foram recuperadas por centrifugação (15 minutos numa centrífuga *Hettich*, modelo *Universal 16A*) e o sobrenadante foi guardado para posterior análise. O resíduo foi lavado com 100 ml de tampão citrato e novamente recuperado por centrifugação (2 vezes). O terceiro sobrenadante foi guardado para análise de açúcares.

Avaliação da quantidade de celulose degradada

A extensão da hidrólise da celulose foi avaliada com base na análise dos açúcares redutores presentes no sobrenadante recolhido no final dos ensaios. A quantificação foi efectuada pelo método do DNS, tendo-se utilizado a glucose como padrão (Bernfeld, 1955).

A análise do terceiro sobrenadante serviu para confirmar a ausência de açúcares redutores em solução e comprovar a eficiência do processo de lavagem da celulose.

A quantidade de celulose degradada foi expressa em “% de solubilização”, considerando 1.1 como o factor de correcção da celulose em equivalentes de glucose:

$$\text{Glucose total (mg)} = [\text{Glucose}]_{\text{sobrenadante}} \text{ (mg/l)} \times \text{Volume total}_{\text{sobrenadante}} \text{ (l)} \quad (\text{Equação 2.16.})$$

$$\% \text{ solubilização} = \frac{\text{Glucose total (mg)}}{1.1 \times \text{Amostra tratada (mg)}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.17.})$$

2.4. Técnicas para modificação das propriedades das fibras

As pastas primária, secundária e secundária fraccionada (PP, PS e PSF) foram tratadas no sentido de melhorar as suas características. Os estudos efectuados são apresentados na Tabela 2.4. e envolveram os seguintes tratamentos: mecânico, químico, enzimático e com domínios de ligação à celulose (CBD's). O protocolo experimental utilizado em cada uma das etapas é a seguir descrito. A repetição das condições experimentais testadas (ensaios e respectivos controlos) foi variável, nunca sendo inferior a 2 vezes; na generalidade, as mais ensaiadas foram as que se revelaram mais vantajosas.

Tabela 2.4.: Tratamentos aplicados nos estudos para melhoria das propriedades das pastas

Seqüência de trabalho	Trat. mecânico	Trat. Enzimático	Trat. Químico	Trat. CBD's
PASTA PRIMÁRIA (PP)				
I	X			
II		X		
III	X (1ª etapa)	X (2ª etapa)		
V			X	

Tabela 2.4.: Tratamentos aplicados nos estudos para melhoria das propriedades das pastas (cont.)

PASTA SECUNDÁRIA (PS)					
I	X				
II		X			
III	X (1ª etapa)	X (2ª etapa)			
IV	X (2ª etapa)	X (1ª etapa)			
V				X	
VI					X
PASTA FRACCIONADA (PSF)					
II		X			

2.4.1. Tratamento mecânico

As pastas foram modificadas através de um processo de refinação, efectuado num refinador Valley, segundo a norma ISO 5264/1: 1979. A pasta primária foi refinada até 60 minutos e a secundária até 45 minutos. Sempre que foi necessário recuperar amostras, recorreu-se à filtração por vácuo, utilizando uma bomba de vácuo (Millipore XX5522050), operada a 500 mm Hg.

2.4.2. Tratamento enzimático

A Figura 2.14. descreve sucintamente o protocolo experimental base seguido. 30 g de pasta (base seca) (12 g, no caso do tratamento da pasta fraccionada) foram desintegrados em tampão citrato 0.05 M, pH 5.0, durante 10 minutos ($T = 50^{\circ}\text{C}$; agitação rápida); a agitação foi efectuada com um agitador *Heidolph* (modelo RZR-1), utilizando uma hélice não cortante, construída com base no desenho especificado na norma ISO 5263: 1995, para evitar danos nas fibras tratadas (ver Figura 2.18.). Em seguida, a enzima foi adicionada ao meio de reacção, e reagiu durante 30 minutos (adoptado como tempo de referência), com agitação lenta e contínua (3% de consistência). Antes de ser adicionada, a solução enzimática foi diluída (10% do volume total da reacção), de modo a facilitar a dispersão no meio de reacção. A selecção de um período de reacção de 30 minutos teve em conta o protocolo experimental apresentado em alguns dos trabalhos publicados sobre o tratamento enzimático de pastas (Pommier *et al.*, 1989; Bhat *et al.*, 1991; Jackson *et al.*, 1993; Mooney *et al.*, 1998), bem como os

resultados obtidos num conjunto de tratamentos preliminares, que revelaram que a utilização de períodos de tempo mais longos conduziria à solubilização acentuada da celulose. No final do ensaio a enzima foi inactivada, fervendo a mistura durante 5 minutos. A pasta foi recuperada através de um processo de filtração por vácuo, utilizando uma bomba de vácuo (Millipore XX5522050), operada a 500 mm Hg. O filtrado foi recuperado, sendo novamente filtrado através do bolo de fibras formado, afim de evitar a perda das fibras de menores dimensões (finos). Em seguida foi guardado para quantificação dos açúcares redutores, tal como é descrito na Secção 2.3.8..

Para estimar correctamente os açúcares libertados por acção enzimática, bem como o efeito das enzimas nas propriedades da pasta e do papel, realizaram-se ensaios de controlo, paralelamente aos ensaios enzimáticos. Estes decorreram em condições operatórias idênticas às acima descritas, substituindo a enzima activa por enzima desnaturada (fervida durante 5 minutos).

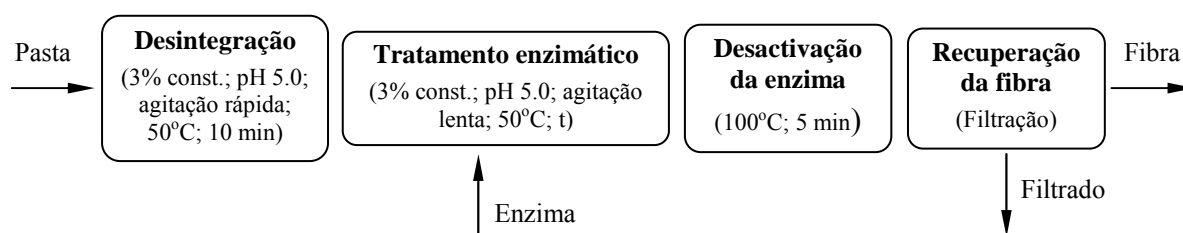


Figura 2.14.: Esquema sequencial do tratamento enzimático.

Condições experimentais: Dosagem de enzima e tempos de reacção

A Tabela 2.5. apresenta as condições em que decorreram os testes enzimáticos às pastas de papel. Em alguns casos (*Celluclast 1.5L* e *Primalco G*), foram aplicadas várias doses, no sentido de verificar qual o efeito da concentração de enzima nas características finais das pastas. O efeito do tempo de reacção na modificação das fibras foi avaliado no caso da fibra secundária.

Tabela 2.5.: Condições experimentais do tratamento enzimático aplicado às pastas de papel**PASTA PRIMÁRIA****Tratamento enzimático: Efeito da dosagem (Sequência de trabalho II)***Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	11.4	5.7	2.9	1.7	1.1	0.6	0.3
---------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tratamento enzimático: Determinação da flexibilidade (Sequência de trabalho II)*Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	2.8
t (min)	15 / 240

Tratamento combinado (mecânico e enzimático): Efeito da dosagem (Sequência de trabalho III)*Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	1.7	1.1	0.6	0.3	0.1	0.06
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	------

PASTA SECUNDÁRIA**Tratamento enzimático: Teste de várias enzimas (Sequência de trabalho II)**

	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase C482</i>	2.0	0.4	0.08	114
<i>P. ocitanis L</i>	1.4	2.2	1.13	49
<i>P. ocitanis S</i>	2.4	4.1	0.22	95
<i>Termamyl</i>	1.4	0.0	0.01	27
<i>Viscozyme L</i>	1.5	0.5	0.31	24
<i>Pergalase N20</i>	8.7	1.6	0.96	146
<i>Ecostone L</i>	1.7	2.2	0.11	100
<i>Celluclast 1.5L</i>	0.4	0.2	0.10	3
<i>Primalco H</i>	0.4	0.07	0.02	12
<i>Primalco G</i>	0.4	0.06	0.04	34

Tratamento enzimático: Dosagem e tempo de reação (Sequência de trabalho II)*Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	1.7	0.6	0.4	0.2	0.1	< 0.1
t (min)	30	30	30	10, 30, 120	10, 30	10

Primalco G

FPase (FPU/g)	0.06	0.03	0.02
t (min)	30	30	30

Tratamento combinado (mecânico e enzimático) (Sequência de trabalho III)*Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	1.7	0.4
---------------	-----	-----

Tratamento enzimático: Preparação de misturas de pastas (Sequência de trabalho II)*Celluclast 1.5L*

FPase (FPU/g)	0.4
---------------	-----

Tabela 2.5.: Condições experimentais do tratamento enzimático aplicado às pastas de papel (cont.)

PASTA SECUNDÁRIA			
Tratamento enzimático: Determinação da flexibilidade (Sequência de trabalho II)			
<i>Celluclast 1.5L</i>			
FPase (FPU/g)	2.8		
t (min)	15 / 240		
PASTA SECUNDÁRIA FRACCIONADA (200 – 50 mesh; > 30 mesh)			
Tratamento enzimático (Sequência de trabalho II)			
<i>Celluclast 1.5L*</i>			
FPase (FPU/g)	2.0	1.0	0.4

* Para efeitos de comparação dos resultados obtidos com as fracções tratadas, estas concentrações também foram aplicadas a uma amostra de pasta secundária não fraccionada.

Ensaio específicos (técnicas de caracterização dos materiais celulósicos)

Algumas das técnicas apresentadas na Secção 2.3. foram aplicadas a pastas tratadas enzimaticamente. Os ensaios foram efectuados na presença da enzima *Celluclast 1.5L* (Tabela 2.6.) e seguiram o protocolo base descrito anteriormente, com as seguintes excepções:

- Grau de polimerização: trataram-se apenas 6 g de pasta (base seca); depois de recuperadas por filtração, as pastas foram lavadas com 250 ml de tampão citrato e novamente filtradas (duas vezes).
- Caracterização do tamanho das partículas: algumas reacções decorreram a 0.05% de consistência, de modo a permitir a análise directa das suspensões, em intervalos de tempo crescentes (30 min, 4 horas e 14 horas). O protocolo de análise encontra-se descrito na Secção 2.3.3.1..

Tabela 2.6.: Ensaio enzimáticos específicos (aplicação das técnicas de caracterização dos materiais celulósicos, Secção 2.3.)

TÉCNICAS	Amostra	FPase (FPU/g seca)	Tempo de reacção
Análise Térmica	PP / PS	2.8	15 min / 4 horas
Permeabilidade	PS	0.4	30 min
Caracterização do tamanho das partículas	PS	2.8	30 min, 4 e 14 horas
Microscopia electrónica de varrimento	PP / PS	2.8	15 min / 4 horas
Grau de polimerização	PP / PS	2.8	15 min / 4 horas

2.4.3. Tratamento químico

O tratamento químico das pastas consistiu na alcalinização do meio pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (500 g/l). Este estudo foi efectuado no seguimento do tratamento enzimático, uma vez que a forma inicialmente utilizada para interromper a acção das enzimas consistiu em aumentar o pH da mistura (redução rápida da velocidade da reacção), seguido de fervura (paragem efectiva da reacção, por desnaturação da enzima). Os ensaios que permitiram avaliar o efeito do pH nas propriedades das fibras foram então efectuados com base no protocolo apresentado na Figura 2.14.. Esta prática foi posteriormente abandonada, pois apresentava o inconveniente de introduzir mais um parâmetro de estudo, do qual seria necessário separar a acção enzimática.

O protocolo experimental aplicado consistiu em desintegrar 30 g de pasta seca em tampão citrato 0.05 M, pH 5.0, durante 10 minutos (3% de consistência; T = 50 °C; agitação rápida). Em seguida, a pasta foi mantida a 50°C durante 30 minutos, com agitação lenta e contínua. No final do ensaio, elevou-se o pH da mistura a 8, 10 e 12 e ferveu-se durante 5 minutos. A pasta foi recuperada através de um processo de filtração por vácuo, tal como é referido na Secção 2.4.2. (Figura 2.15.).

Os ensaios de controlo decorreram em condições operatórias idênticas às descritas, mas o pH não foi alterado no final da experiência.

Condições experimentais: Presença/ausência de agitação

Ainda que moderada, a acção mecânica exercida durante a agitação pode causar abrasão na superfície das fibras. No sentido de avaliar se este efeito é suficiente para modificar as características das fibras, os ensaios acima descritos também foram realizados na ausência de agitação. O protocolo experimental seguido é idêntico ao apresentado, à excepção da fase de incubação a 50°C, que decorre sem agitação (Figura 2.15.).

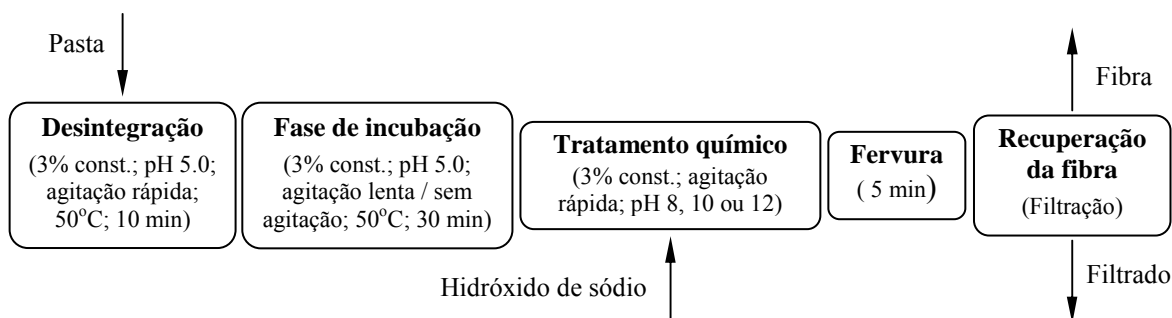


Figura 2.15.: Esquema sequencial do tratamento químico.

2.4.4. Tratamento com Domínios de ligação à celulose (CBD's)

À excepção da fase de fervura, o tratamento da pasta (amostra PS) com CBD's seguiu o protocolo descrito na Secção 2.4.2. (Figura 2.14.). Não sendo necessária, esta etapa foi excluída uma vez que poderia provocar alterações nos CBD's adsorvidos. O doseamento dos domínios de ligação foi efectuado com base na quantidade de proteína presente em solução. Foram testadas duas soluções de CBD's diferentes e as seguintes concentrações: 0.4, 1.4, 2.8 mg/g pasta seca. Os ensaios de controlo foram efectuados na ausência de CBD's.

2.4.5. Preparação de misturas de pastas

Tendo em conta que a *Portucel Viana* fomenta a incorporação de fibra secundária na sua produção, considerou-se necessário o estudo do comportamento da pasta resultante da mistura das fracções primária e secundária. Optou-se pela utilização de uma pasta primária não tratada (PP) e uma pasta secundária tratada com enzima (PSE).

Depois de desintegradas (desintegrador laboratorial especificado na norma ISO 5263: 1995) durante 600 rotações, as duas suspensões de pasta foram diluídas em água (0.3%). As soluções foram misturadas em diferentes quantidades, de modo a obter as seguintes proporções: 100%PSE, 70%PSE, 50%PSE, 30%PSE e 100%PP. Paralelamente foram preparadas pastas de controlo, resultantes da mistura da pasta primária não tratada e do controlo enzimático da pasta secundária.

2.5. Técnicas de destintagem

A destintagem das pastas de papel envolve o estudo de um número vasto de factores, cuja manipulação depende das características das amostras, nomeadamente da composição da fibra, da quantidade e do tipo de aditivos presentes e da técnica aplicada na impressão (Secção 1.6.). Geralmente, um processo de destintagem laboratorial está dividido em 4 ou 5 fases distintas (Figura 2.16.). A forma como decorre cada etapa afecta a eficiência global da sequência de destintagem, mas a importância que cada uma tem para essa eficiência, varia de acordo com as amostras que entram no circuito de tratamento. Deste modo, optou-se pelo tratamento de várias amostras de pastas de papel (Secções 2.2.2. e 2.2.3.) e pela aplicação de variadas condições experimentais. Os estudos efectuados

estão representados na Figura 2.17. e envolveram os processos a seguir descritos: tratamento químico ou enzimático, flutuação e/ou lavagem.

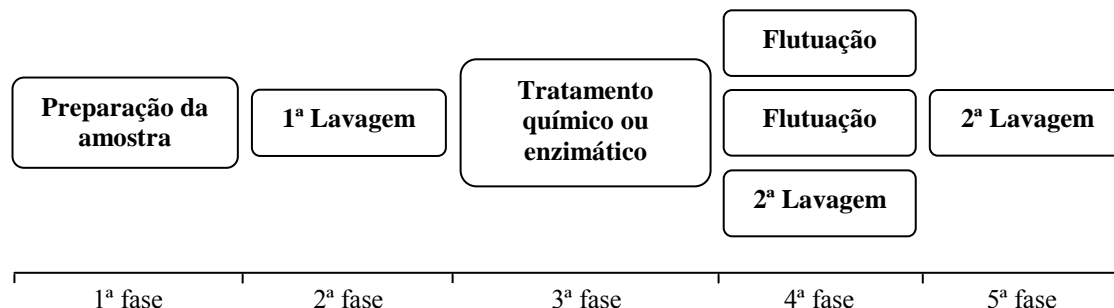


Figura 2.16.: Diagrama geral de um processo de destintagem laboratorial.

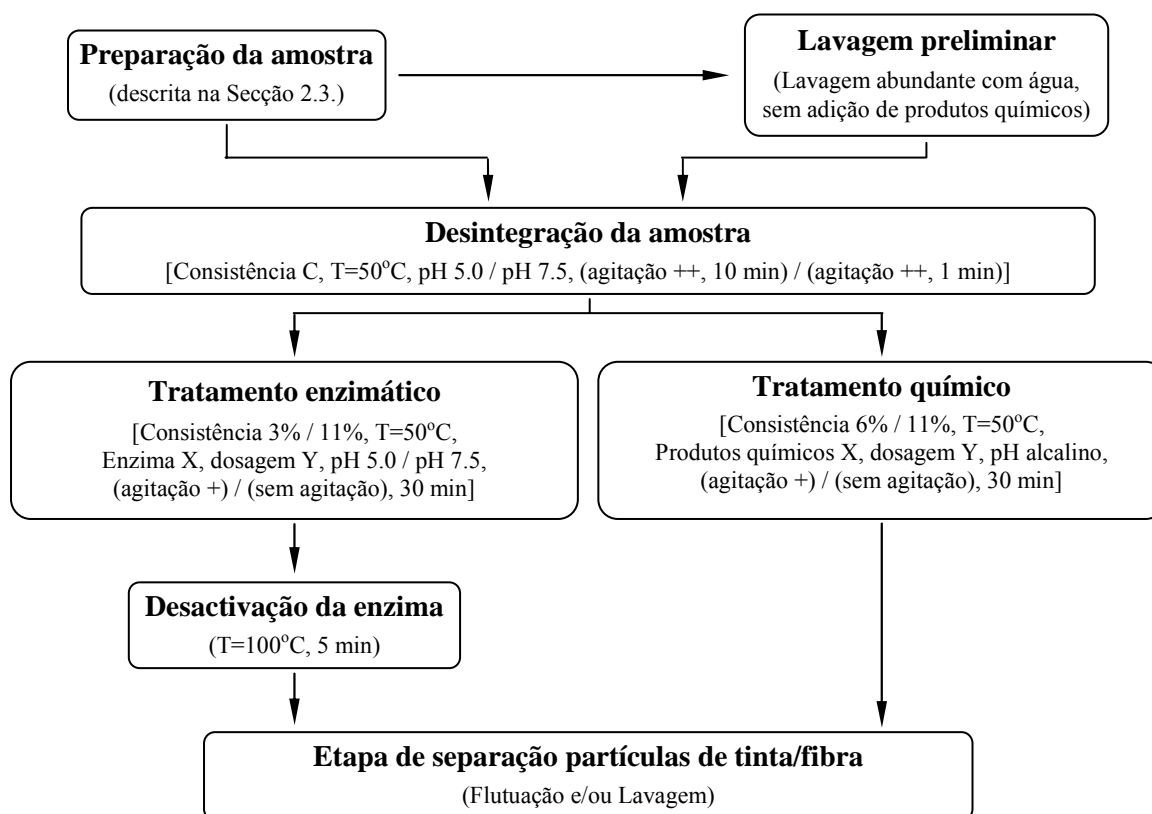


Figura 2.17.: Esquema sequencial de destintagem.

O plano experimental foi elaborado na tentativa de dar resposta a questões, tais como:

- De que modo o método de preparação das amostras condiciona o processo de destintagem?
- Qual a influência da introdução de uma etapa preliminar de lavagem na sequência de tratamento das pastas de papel?
- Qual o efeito da acção mecânica exercida na superfície das fibras durante a agitação das pastas, nas etapas de tratamento químico ou enzimático?
- De que modo as condições de reacção aplicadas durante os tratamentos químico ou enzimático afectam a remoção das partículas de tinta? (consistência, dosagem de produtos, presença/ausência de surfactantes)
- Qual o melhor processo para separação das partículas de tinta e fibras (flutuação e/ou lavagem)? Quais as condicionantes da selecção?

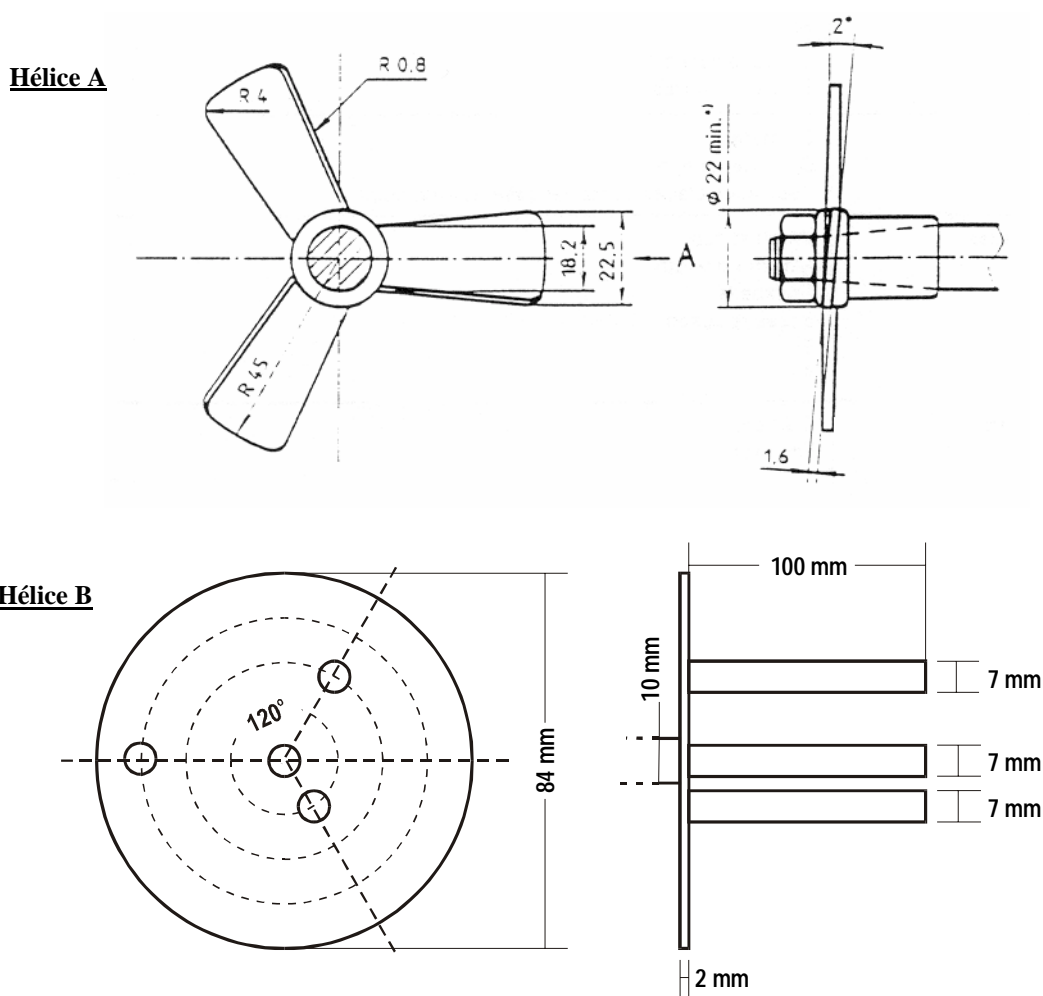
As condições experimentais seleccionadas (ensaios e respectivos controlos) foram testadas, no mínimo, 2 vezes; o maior número de repetições foi efectuado no caso das que se revelaram mais vantajosas.

2.5.1. Tratamento químico

Tendo em conta o princípio de funcionamento dos produtos mais frequentemente usados nos processos de destintagem química (Secção 1.6.2.), optou-se pela utilização de hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio (Na_2SiO_3) e, em alguns casos, peróxido de hidrogénio (H_2O_2). A operação a pH alcalino deve garantir essencialmente o maior entumescimento das fibras, facilitando a quebra do filme de tinta impresso no papel e a sua remoção da superfície das fibras; dependendo da composição da tinta, pode ainda permitir a destabilização da sua estrutura, causando a dispersão das partículas grandes em partículas muito pequenas. Por sua vez, o silicato actua como agente dispersante das partículas de tinta, impedindo a sua re-deposição na superfície das fibras, e evita o amarelecimento das pastas em meio alcalino. Quando o peróxido é usado, o silicato actua como tampão e assegura um pH favorável à acção do peróxido; apresenta ainda a vantagem de o estabilizar, evitando a sua decomposição em presença de determinados metais (cobre, magnésio, ferro). A utilização do peróxido não foi sistemática, uma vez que não é essencial na remoção da tinta. Este reagente evita a reacção que causa o amarelecimento das pastas e aumenta a sua brancura; em casos pontuais pode ajudar na

dispersão de tintas, tornando solúveis os constituintes dos aditivos (amido, caseína, alguns óleos, colas).

O protocolo experimental consistiu na desintegração de 25 g de pasta (base seca), em água a 50°C, durante 10 minutos (ou 1 minuto, se o ensaio decorre na ausência de agitação); a agitação foi efectuada com um agitador *Heidolph* (modelo RZR-1), utilizando uma de duas hélices (não cortantes), dependendo da consistência da pasta durante o ensaio (ver Figura 2.18.). Em seguida, os produtos químicos foram adicionados e misturados na pasta. Decorridos 30 minutos (com ou sem agitação), procedeu-se à separação entre as partículas de tinta destacadas da superfície das fibras e a pasta de



Durante os ensaios (químicos ou enzimáticos) as pastas foram agitadas com hélices de desenho especialmente concebido para minimizar a alteração estrutural das fibras. Para tratamentos a baixa consistência (3%), utilizou-se a hélice A, construída com base no desenho especificado na norma ISO 5263: 1995. Para tratamentos a consistência elevada (>3%), utilizou-se a hélice B, para melhorar a homogeneização das misturas mais “espessas”.

Figura 2.18.: Hélices utilizadas para agitação das pastas durante o tratamento químico ou enzimático.

papel (flutuação e/ou lavagem). A separação decorreu imediatamente após a reacção química, uma vez que o armazenamento prolongado das pastas depois do tratamento favorece a re-deposição das partículas de tinta “livres” na superfície das fibras (Ben e Dorris, 2000; Ben *et al.*, 200). O processo de recuperação da pasta dependeu da etapa final da separação: depois da flutuação, foi filtrada (bomba de vácuo Millipore XX5522050, operada a 500 mm Hg); depois da lavagem, a pasta foi espremida através do peneiro 200 mesh.

Os ensaios de controlo decorreram em condições idênticas às descritas, não tendo sido adicionados produtos químicos.

A Tabela 2.7. apresenta as concentrações testadas nos ensaios efectuados (% produto por massa pasta seca). O hidróxido de sódio e o peróxido de hidrogénio foram adicionados em solução, com concentrações de 4% e 3%, respectivamente.

Tabela 2.7.: Doseamento dos produtos químicos aplicados

Pasta	pH	% Consistência *	% NaOH	% Na ₂ SiO ₃	% H ₂ O ₂
PQS	9.9	6	0.12	2.5	0.1
	10.4		0.36	7.5	0.3
	11.0		0.72	15	0.6
PQS MIST4% LAS10% FOT10%	11.4	11	2	2	--

* A consistência mais elevada implicou a utilização de uma hélice especialmente desenhada para agitação das pastas (Figura 2.18.).

Condições experimentais: Lavagem preliminar, Agitação e Processo de separação fibra/tinta

A introdução de uma etapa de lavagem preliminar, antes da adição dos produtos químicos, foi simulada pela aplicação do tratamento químico à pasta PQS, depois de lavada em água corrente, tal como descrito na Secção 2.5.4..

Para avaliar se a acção mecânica exercida sobre as pastas durante o período de tratamento, pode desgastar a superfície das fibras e facilitar a remoção das partículas de tinta, realizaram-se ensaios na presença e na ausência de agitação. O aumento da consistência das pastas durante a reacção (de 6% para 11%), potenciou o efeito abrasivo causado pela agitação.

Para optimização do processo de separação fibra/partículas de tinta utilizaram-se duas amostras de

diferente composição e tamanho de partículas de tinta (PQS e MIST4%). Tal como referido, as metodologias utilizadas foram a flutuação e/ou a lavagem (Secções 2.5.3.2. e 2.5.4.).

Em todos os casos, o tratamento químico decorreu na presença de 2% NaOH e 2% Na₂SiO₃.

2.5.2. Tratamento enzimático

25 g de pasta (base seca) foram desintegrados durante 10 minutos (1 minuto, se a reacção enzimática decorre na ausência de agitação); a agitação foi efectuada com as hélices apresentadas na Figura 2.18.. O meio de diluição das pastas variou de acordo com o pH pretendido para a reacção enzimática: tampão citrato 0.05M, pH 5, ou água destilada, com o pH “natural” das pastas após diluição. Em seguida, a enzima (previamente diluída em cerca de 10% do volume total de reacção) foi adicionada à mistura e actuou durante 30 minutos, a 50°C (com/sem agitação). A selecção de um período de reacção de 30 minutos teve em consideração os resultados obtidos nos ensaios realizados na Secção 2.4.2., que demonstraram uma acção enzimática mais favorável após períodos curtos (Secção 3.2.). Decorrido o tempo estipulado, a enzima foi desactivada por fervura durante 5 minutos. Recolheu-se uma amostra de líquido para quantificação dos açúcares redutores, tal como é descrito na Secção 2.3.8.. A pasta tratada foi separada das partículas de tinta livres, mediante um processo de flutuação e/ou lavagem, imediatamente após a etapa de fervura de modo a evitar a redoposição da tinta na fibras. A fase de recuperação dependeu do processo de separação usado. Quando a etapa final foi a flutuação, a pasta foi recuperada através de filtração por vácuo (bomba de vácuo Millipore XX5522050, operada a 500 mm Hg); se se tratou da lavagem, foi espremida através do peneiro 200-mesh.

Os ensaios de controlo seguiram o protocolo experimental descrito, mas a solução de enzima activa foi substituída por uma solução de enzima desnaturada (fervida durante 5 minutos). Em alguns casos, nomeadamente nos ensaios realizados com preparações enzimáticas “suspeitas” de conterem adjuvantes de destintagem (*Buzyme 2523*, *SAFISYM CP*. e *Novozyme 342*), prolongou-se o período de fervura até aos 15 minutos.

A selecção dos valores de pH a que decorreram os ensaios de destintagem enzimática teve em consideração dois factores fundamentais: (i) o pH a que a actividade enzimática tinha sido caracterizada; e (ii) o pH mais favorável ao processo de tratamento das pastas. A utilização de um meio tamponado a pH 5.0, apresenta como vantagens o facto de as enzimas estarem caracterizadas para esse valor, podendo ser convenientemente avaliado o efeito da actividade enzimática no processo. A diluição das pastas em água destilada, permitindo um pH próximo de 7.5, facilita a execução dos

ensaios, simulando melhor os ensaios a grande escala. Como o ajuste de pH é dispendioso e difícil de controlar quando a amostra a tratar é variável, o uso do pH “natural” para efectuar a destintagem enzimática é frequente. Alguns autores sugerem que é mais favorável utilizar excesso de enzima para compensar a sua menor actividade (quando aplicadas a pH diferente do óptimo), do que proceder a correcções de pH (Prasad, 1993; Prasad *et al.*, 1993; Sykes, 1995). Por outro lado, um valor próximo da neutralidade favorece o processo de flutuação laboratorial, já que o surfactante aplicado é mais eficaz a pH neutro ou alcalino (Secção 2.5.3.2.).

Condições experimentais: Dosagem de enzima e outras variáveis de processo

A Tabela 2.8. apresenta as condições em que decorreram os tratamentos de destintagem enzimática. Em alguns casos (*Viscozyme L*, *Celluclast 1.5L* e *Buzyme 2523*), as doses aplicadas variaram, no sentido de minimizar os danos causados nas propriedades de resistência do papel.

A influência das características da amostra, no processo de separação das partículas de tinta e das fibras, foi avaliada no tratamento da amostra PQS, utilizando a flutuação e/ou a lavagem.

Pretendeu-se avaliar se a agitação e a consistência afectam a actividade das enzimas ou a remoção das partículas de tinta. A alteração destes dois parâmetros traduz-se na variação das forças mecânicas que provocam desgaste na superfície das fibras. Além disso, o aumento da consistência é favorável ao processo industrial uma vez que optimiza as condições de produção.

Tal como nos ensaios de tratamento químico, verificou-se se a introdução de uma etapa preliminar de lavagem traria alguma mais valia ao processo enzimático. Para tal, a pasta química secundária foi lavada abundantemente em água corrente (Secção 2.5.4.), antes de se introduzir a enzima.

Os surfactantes são de uso corrente na destintagem de pastas, uma vez que alteram a tensão superficial da água e favorecem a remoção ou dispersão das partículas de tinta. A sua integração em processos enzimáticos está associada não só a este efeito, mas também ao seu comportamento na presença das enzimas, aumentando a sua estabilidade e favorecendo a sua acção (Secção 1.6.3.). No sentido de verificar estas alterações, a pasta PQS foi tratada na presença de *Celluclast 1.5L* e de surfactante. O surfactante utilizado (Rhecol OCP) foi adicionado à preparação enzimática, antes da sua aplicação no substrato, na tentativa de favorecer o efeito enzima/surfactante: nestas condições, é provável que se promova uma melhor dispersão da enzima no início do tratamento (Kaya *et al.*, 1995).

Com o propósito de verificar se as preparações enzimáticas comerciais testadas contêm apenas o complexo enzimático, a preparação *Buzyme 2523* foi seleccionada e tratada por ultra-filtração (Secção 2.1.2.). Depois de removidos os eventuais contaminantes da mistura, a solução foi testada na destintagem das pastas PQS e MIST4%.

Tabela 2.8.: Condições experimentais aplicadas à destintagem enzimática**PASTA QUÍMICA SECUNDÁRIA****Teste de várias enzimas: baixa consistência (3%) e pH 5.0; Flutuação**

	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase Cd.</i>	n.d.	0.0	0.00	103
<i>Endoglucanase Cd.</i>	n.d.	0.1	1.24	12
<i>Viscozyme L</i>	6.5	2.4	1.37	107
<i>Celluclast 1.5L</i>	1.4	0.9	0.40	10
<i>Buzyme 2523</i>	1.2	0.6	1.05	7

Estudos com Celluclast 1.5L: alta consistência (11%) e pH 7.5

Influência do processo de separação fibra/partículas de tinta
Influência da presença de surfactantes durante a reação

<i>Celluclast 1.5L</i>				
FPase (FPU/g)	0.46			
Processos de Separação	Flutuação	Flut./Lav.	Lavagem	
Surfactante	(%Rheocol OCP/pasta seca)		0.74%	

Estudos com Buzyme 2523: alta consistência (11%) e pH 7.5

Influência do processo de separação fibra/partículas de tinta
Efeito da agitação e da etapa preliminar de lavagem
Influência da presença de surfactantes durante a reação

<i>Buzyme 2523</i>				
FPase (FPU/g)	0.12			
Processos de Separação	Flutuação	Flut./Lav.	Lavagem	
Agitação			Presença	Ausência
Pré-lavagem			Sim Não	Sim Não

Buzyme 2423 lavada

FPase (FPU/g)	0.12	(etapa de separação fibra/partículas de tinta: Lavagem)		
---------------	------	---	--	--

Teste de várias enzimas: alta consistência (11%) e pH 7.5; Lavagem

	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase Cd.</i>	n.d.	0.0	0.0	103
<i>Viscozyme L</i>	3.4	1.3	0.73	57
<i>Celluclast 1.5L</i>	0.8	0.5	0.26	5
<i>Buzyme 2523</i>	0.2	0.1	0.21	1
<i>Pentopan mono</i>	n.d.	0.5	n.d.	107
<i>AXC</i>	n.d.	0.5	n.d.	654
<i>Novozym 342</i>	n.d.	0.5	n.d.	40
<i>IOGEN cellulase</i>	0.4	0.5	2.19	6
<i>SAFISYM CP.</i>	6.0	0.5	7.38	9

Tabela 2.8.: Condições experimentais aplicadas à destintagem enzimática (cont.)

PASTA QUÍMICA SECUNDÁRIA				
<i>Teste de várias enzimas: alta consistência (11%) e pH 5.0; Lavagem</i>				
	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase CCMI 84</i>				
1ª cultura	n.d.	0.07	n.d.	1.3
2ª cultura	n.d.	0.12	n.d.	1.3
<i>Xilanase CCMI 498</i>				
	n.d.	0.03	n.d.	1.3
PASTA DE PAPEL FOTOCÓPIA 10%				
<i>Teste de várias enzimas: alta consistência (11%) e pH 7.5; Flutuação e Lavagem</i>				
	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase Cd.</i>				
	n.d.	0.0	0.0	104
<i>Celluclast 1.5L</i>				
	0.8	0.5	0.2	5
<i>Pentopan mono</i>				
	n.d.	0.6	n.d.	116
<i>AXC</i>				
	n.d.	0.5	n.d.	670
PASTA DE PAPEL IMPRESSO A LASER 10%				
<i>Teste de várias enzimas: alta consistência (11%) e pH 7.5; Flutuação e Lavagem</i>				
	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Xilanase Cd.</i>				
	n.d.	0.0	0.0	104
<i>Celluclast 1.5L</i>				
	0.8	0.5	0.2	5
<i>Pentopan mono</i>				
	n.d.	0.6	n.d.	116
<i>AXC</i>				
	n.d.	0.5	n.d.	670
PASTA MECÂNICA SECUNDÁRIA				
<i>Estudo com Buzyme 2523: baixa consistência (3%) e pH 5.0; Flutuação</i>				
	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Buzyme 2523</i>				
	1.2	0.6	1.05	7
PASTA PAPEL DE FOTOCÓPIA UM				
<i>Estudo com Buzyme 2523: baixa consistência (3%) e pH 5.0; Flutuação</i>				
	Proteína (mg/g)	FPase (FPU/g)	CMCase (U/g)	Xilanase (U/g)
<i>Buzyme 2523</i>				
	1.2	0.6	1.05	7

2.5.3. Flutuação

A flutuação é um sistema sólido/gás/líquido que permite a remoção dos contaminantes presentes nas fibras. O processo divide-se em várias fases: (i) arejamento da suspensão de pasta; (ii) mistura e

ligação das partículas de tinta às bolhas de ar; (iii) ascensão do complexo bolha de ar/partícula de tinta à superfície do líquido e acumulação na forma de espuma; (iv) remoção da espuma formada. A separação das partículas de tinta depende do seu carácter hidrofóbico, natural ou induzido, que promove a sua ligação preferencial às bolhas de ar; idealmente, as bolhas de ar e as partículas de tintas devem ser igualmente hidrofóbicas (Harrison, 1989; McKinney, 1996; Guest, 1996). Na selecção do sistema de flutuação mais adequado devem ser tidos em conta vários factores (Tabela 2.9.).

Tabela 2.9.: Factores que afectam o desempenho dos sistemas de flutuação

pH E TEMPERATURA

Estes parâmetros podem alterar as características das partículas de tinta, das bolhas de ar e da suspensão, afectando a formação e resistência dos complexos partícula de tinta/bolha de ar. Além disso, podem condicionar a acção dos adjuvantes de flutuação (Guest, 1996; McKinney, 1996; Azevedo *et al.*, 1999).

CONSISTÊNCIA DA SUSPENSÃO

A consistência afecta a formação dos complexos partícula de tinta/bolha de ar (Carrasco *et al.*, 1999) e a sua migração até à superfície (McKinney, 1996). Torna-se indispensável estabelecer um compromisso entre estes factores: a diluição excessiva minimiza a probabilidade de ligação e a concentração excessiva impede a ascensão ou favorece a quebra dos complexos. Geralmente, as unidades de flutuação operam na gama 0.8% - 1.2%.

AGITAÇÃO DA SUSPENSÃO

De um modo geral, a agitação deve aumentar a frequência e a intensidade das colisões entre as partículas de tinta e as bolhas de ar (Guest, 1996; Carrasco *et al.*, 1999), garantir a manutenção das ligações estabelecidas e a migração dos complexos até à superfície, e permitir a acumulação de espuma (Seifert, 1994). A selecção das condições mais favoráveis depende do desenho do flutuador e do tamanho das partículas presentes na suspensão.

CAUDAL DE AR

Por princípio, quanto maior a quantidade de ar introduzida no flutuador, maior a eficiência da flutuação. Esta relação só é limitada pelo aumento da turbulência na unidade, que condiciona a remoção efectiva dos contaminantes. Para fazer cumprir este requisito são possíveis duas alternativas: (i) a aplicação de estádios de flutuação sucessivos, operados a caudais mais baixos; ou (ii) a utilização de células de flutuação, cuja geometria permita a mistura das partículas de tinta com quantidades elevadas de ar, sem aumento excessivo da turbulência (Seifert, 1994). A maioria das células de flutuação operam a uma razão ar/volume entre 30 - 60%.

BOLHAS DE AR

Na suspensão, o tamanho e o número de bolhas de ar afectam a colisão e a ligação com as partículas de tinta; na espuma, afectam a retenção não selectiva de contaminantes (Rao e Stenius, 1998). O tamanho das bolhas de ar tem de garantir a capacidade de flutuação dos complexos formados (Harrison, 1989). O tamanho ideal é conseguido mediante a adição de produtos químicos (por exemplo, surfactantes), e pela optimização da geometria da área de arejamento; o número de bolhas depende da quantidade de ar e do tamanho das bolhas formadas (Harrison, 1989; McKinney, 1996; Rao e Stenius, 1998a).

PARTÍCULAS DE TINTA

As características das partículas de tinta (tamanho e densidade) afectam a eficiência da flutuação, exigindo a manipulação de algumas variáveis de processo, nomeadamente a agitação e as características das bolhas de ar formadas (Snyder e Berg, 1994; Guest, 1996; Harrison, 1989). As partículas muito pequenas obrigam a forças de colisão fortes para promover a captura; as muito grandes, requerem bolhas de ar maiores e menor perturbação do meio para minimizar as agressões ao complexo formado. Além disso, as suas propriedades superficiais condicionam a força das ligações nos complexos partículas de tinta/bolhas de ar (Guest, 1996; McKinney, 1996): após colisão, apenas as que são suficientemente hidrofóbicas conseguem permanecer ligadas.

Tabela 2.9.: Factores que afectam o desempenho dos sistemas de flutuação (cont.)**GEOMETRIA DAS UNIDADES DE FLUTUAÇÃO**

O desenho das células de flutuação deve assegurar a existência de uma zona de mistura (favorável à formação de complexos partícula de tinta/bolha de ar) e uma zona de menor fluxo hidrodinâmico (que permita a formação adequada de espuma e evite a re-mistura dos contaminantes na suspensão). Além disso, deve ter em conta a quantidade de suspensão a tratar de modo a garantir um tempo de residência suficiente à separação fibra/tinta. Quando o período de residência na unidade não é adequado, a tinta e as bolhas de ar não têm tempo para migrar até à superfície e não são removidas. A procura de sistemas de maior eficiência reflecte-se na grande variedade de desenhos existentes (McKinney, 1998).

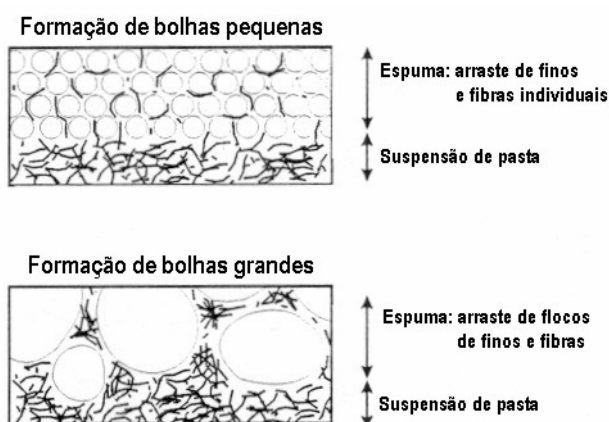
PRESENÇA DE ADJUVANTES DE FLUTUAÇÃO (UTILIZAÇÃO DE SURFACTANTES)

As características (massa molecular e carácter hidrofílico/hidrofóbico) e dosagem do surfactante afectam a formação de bolhas de ar na suspensão (tamanho e número) e da espuma acumulada à superfície (estabilidade, espessura do filme formado). As alterações são causadas pela modificação da tensão superficial na suspensão. No caso das bolhas de ar presentes na suspensão, o aumento da tensão superficial (surfactante menos hidrofóbico), resulta na formação de um menor número de bolhas de ar grandes; o aumento da dosagem resulta na diminuição do tamanho médio e da amplitude da distribuição de tamanhos. No caso da espuma, a formação é tanto mais fácil quanto menor for o peso molecular do surfactante; a espessura do filme formado aumenta em função do aumento do peso molecular e do carácter hidrofílico (Rao e Stenius, 1998a). A dosagem de surfactante deve ser controlada no sentido de minimizar a adsorção nas fibras e de garantir a estabilidade da espuma formada (Ajersch e Pelton, 1999; Deng, 2000).

FORMAÇÃO DE ESPUMA

Uma vez na superfície, os complexos partículas de tinta/bolha de ar acumulam-se na forma de espuma, onde ficam retidos até à sua remoção efectiva (por escoamento, arraste ou aspiração). O filme de espuma deve ter grande estabilidade para evitar que as partículas de tinta já separadas se voltem a misturar na suspensão arejada (Dorris e Pagé, 1997). A estabilidade da espuma depende não só das características do surfactante utilizado, mas também do tipo e quantidade de material retido.

As características da espuma formada também afectam a eficiência da flutuação através da perda de material não contaminante. De facto, ainda que o princípio de funcionamento da flutuação esteja associado à remoção selectiva das partículas mais hidrofóbicas (partículas de tinta), a perda de fibra também pode ocorrer. Os mecanismos responsáveis são: (i) a flutuação (perda reduzida) uma vez que a presença de componentes hidrofóbicos na superfície das fibras permite a sua adesão às bolhas de ar (Deng e Abazeri, 1998, referido em Zhu *et al.*, 1998); e (ii) o arrastamento, que consiste no transporte hidráulico de material para o seio da espuma; o material fica retido na água intersticial entre as bolhas de ar (Figura 2.19.) (Dorris e Pagé, 1997; Ajersch e Pelton, 1999; Deng, 2000).

**Figura 2.19.:** Ilustração esquemática da interface espuma/líquido (Ajersch e Pelton, 1999).

O arrastamento das fibras é determinado pelo seu tamanho, composição, características de sedimentação e disposição entre as bolhas de ar. A retenção na espuma depende da facilidade com que ocorre o escoamento da água intersticial para a suspensão e da disposição da fibra entre as bolhas de ar; estes factores estão directamente relacionados com a estabilidade e estrutura da espuma. De um modo geral, a formação de espuma com pequenos vazios entre as bolhas de ar resulta em perdas de material menores uma vez que os flocos ou as fibras que apresentam uma dimensão superior ao espaço livre não são arrastados para o seio da espuma (Dorris e Pagé, 1997; Ajersch e Pelton, 1999; Deng, 2000).

A influência dos vários factores no processo pode ser justificada com base na probabilidade de colisão e captura, determinante na formação do complexo partícula de tinta/bolha de ar. Esta teoria admite o decurso sequencial de quatro microprocessos (Heindel, 1999): (i) aproximação da partícula de tinta à bolha de ar e conseqüente interacção; (ii) escorregamento da partícula de tinta ao longo da superfície do filme de líquido que separa a bolha de ar da suspensão, redução da espessura do filme e ruptura; (iii) formação de pontos de contacto entre a partícula de tinta, a bolha de ar e o fluido; (iv) estabilização do complexo partícula de tinta/bolha de ar e migração para a camada de espuma para posterior remoção. A estabilidade do complexo depende do balanço entre as forças exercidas sobre as partículas de tinta (a favor do desalojamento e da ligação).

A elevada heterogeneidade das amostras (diferentes tipos de fibra, tinta e aditivos) pode dificultar a selecção do processo mais adequado (Magda e Lee, 1999).

2.5.3.1. Selecção da unidade de flutuação

O sistema de flutuação utilizado no presente trabalho foi seleccionado com base num trabalho experimental que envolveu vários flutuadores (Figuras 2.20. – 2.22.). As unidades foram testadas, tendo em conta alguns dos parâmetros mais críticos para o processo (Tabela 2.9.); a selecção foi meramente experimental, não se tendo recorrido a correlações empíricas entre as variáveis de processo, o desenho das células e a eficiência. Na generalidade, os trabalhos publicados na área da destintagem descrevem unidades de flutuação de grande simplicidade, o que fez supor que as condições de operação mais favoráveis seriam fáceis de determinar. Ferguson (1993), por exemplo, utilizou um tanque cilíndrico com 1 l de capacidade, equipado com tubos de plástico perfurados (no fundo) para arejamento da suspensão de pasta (caudal de ar: 0.6 ml/min); a remoção da espuma formada decorreu por arrastamento ou aspiração. Na verdade, a selecção não foi tão fácil quanto o previsto, como se verá a seguir.

1ª unidade de flutuação: flutuação com ar dissolvido

Este processo consistiu na produção de bolhas de ar muito pequenas através da libertação de água limpa pressurizada a 3 – 5 atm (na presença de ar suficiente para se aproximar da saturação) no seio da suspensão de pasta (Figura 2.20.). Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, a 0.6% de consistência, ao pH natural das pastas (7 – 8) e na presença de um surfactante eficaz (Rheocol OCP – *Allied Colloids*, 0.4% p/p). Esperava-se que a separação fibra/partículas de tinta ocorresse por interacção das partículas de tinta com as bolhas de ar e conseqüente arrastamento até à superfície, onde ficariam retidas na espuma formada (a recolher por aspiração). No entanto, no decurso da experiência

a acumulação de partículas de tinta à superfície não foi visível. É provável que o tamanho das bolhas de ar não fosse suficiente para garantir o seu arrastamento.

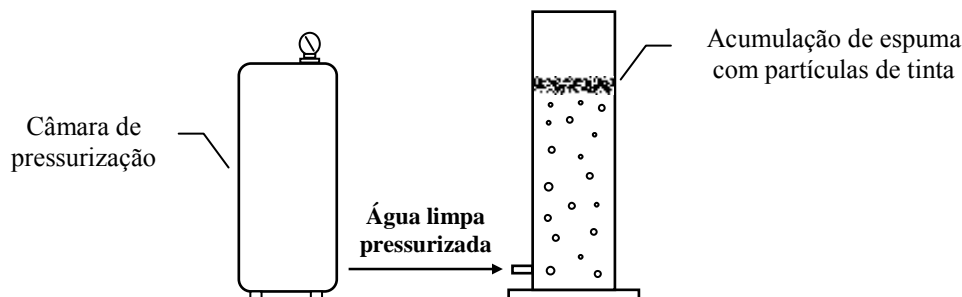


Figura 2.20.: Esquema da 1ª unidade de flutuação testada (flutuação com ar dissolvido).

2ª unidade de flutuação: flutuação com difusão de ar

Neste caso, a fase gasosa foi introduzida no seio da suspensão pela difusão de ar comprimido através de uma placa porosa em fibra de vidro (Figura 2.21.). Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, a 0.6% de consistência (volume útil da célula: 3.5 l), ao pH natural das pastas (7 – 8) e na presença de um surfactante eficaz (Rheocol OCP – *Allied Colloids*, 0.4% p/p); optou-se por variar o caudal de ar e o período de flutuação (Tabela 2.10.).

Nas condições experimentais testadas, a unidade demonstrou uma boa eficiência na remoção das partículas de tinta: redução do valor de ERIC e aumento do grau de brancura, relativamente à pasta não tratada. Além disso, os ensaios preliminares permitiram verificar que:

- o aumento do período de flutuação implica a recolha da espuma acumulada ao longo do processo; se isso não acontecer esta volta a misturar-se na suspensão.
- a eficiência do processo depende do caudal de ar e do período de flutuação: o aumento destes parâmetros favorece a remoção das partículas de tinta (redução gradual do ERIC na gama 0.3 – 1.28 ml/min). No entanto, esta relação perde-se para caudais elevados; é provável que esta situação também se verifique para períodos de flutuação longos.
- o caudal de ar e o período de flutuação condicionam o rendimento do processo: é indispensável estabelecer um compromisso entre a remoção efectiva dos contaminantes e a perda de fibra.
- A modificação das propriedades físicas da pasta e do papel foram semelhantes nas condições testadas (resultados não apresentados).

O inconveniente deste sistema foi a sua fraca reprodutibilidade: a manipulação das pastas conduzia à rápida colmatação da placa porosa, alterando a dispersão de bolhas de ar e formando canais preferenciais na célula de flutuação. Nenhum processo de limpeza (mistura cromo-sulfúrica, solução de hidróxido de sódio, ar comprimido) se revelou suficientemente eficaz na recuperação das placas; o funcionamento adequado da unidade só poderia ser garantido mediante a sua substituição periódica (impraticável).

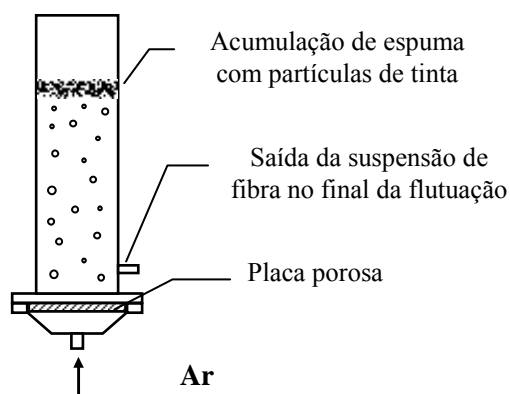


Figura 2.21.: Esquema da 2ª unidade de flutuação testada (flutuação com difusão de ar).

Tabela 2.10.: Teste da 2ª unidade de flutuação

Caudal de ar (l/min)	Período de flutuação (min)	Nº de recolhas de espuma *	Perda de fibra (%)	ERIC** (ppm)	G. brancura ISO** (%)
--	--	--	--	72.9	78.3
0.30	5	3	1.5	66.6	80.4
0.61	5	3	1.6	62.9	80.7
1.03	5	3	1.8	53.8	81.7
1.03	10	6	3.9	44.2	82.8
1.03	15	9	4.4	42.9	82.6
1.14	5	3	3.6	49.7	82.3
1.28	5	3	5.5	43.8	83.0
1.39	5	3	7.9	55.6	82.0

* Recolha de espuma efectuada por aspiração. ** Determinados em condições UVEX (ver Secção 2.6.4.).

3ª unidade de flutuação: airlift

Com base nos resultados obtidos na 2ª unidade de flutuação, optou-se por testar uma unidade de geometria mais elaborada, associada a um sistema de difusão de ar mais económico (difusor de

aquário) (Figura 2.22.). A unidade (Vicente e Teixeira, 1995) foi testada para diferentes caudais de ar, períodos de flutuação e tempos de recolha de espuma (Tabela 2.11.). Os ensaios decorreram à

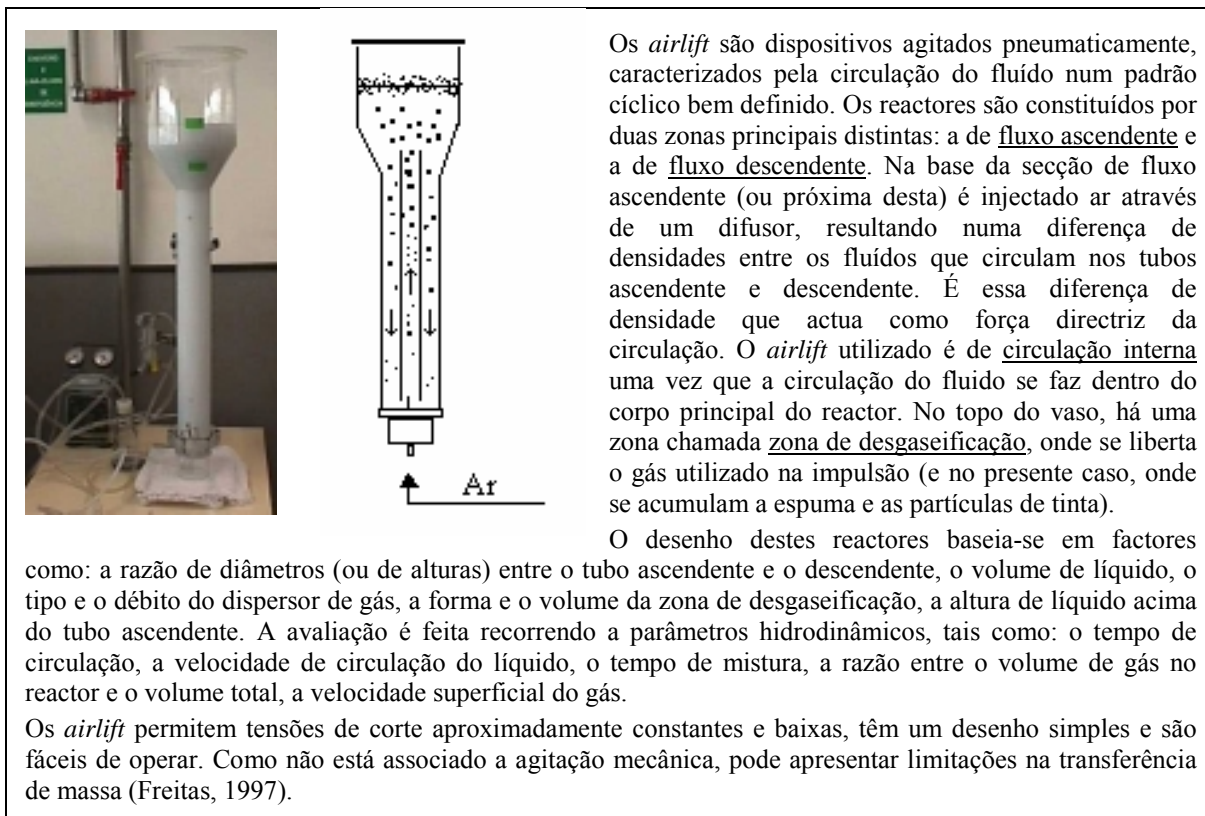


Figura 2.22.: Esquema do *airlift*.

Tabela 2.11.: Teste do *airlift*

Caudal de ar (l/min)	Período de flutuação (min)	Nº de recolhas de espuma *	Perda de fibra (%)	ERIC** (ppm)	G. brancura ISO** (%)
--	--	--	--	115.8	65.9
0.51	20	1	1.1	107.9	67.1
1.03	20	1	1.5	96.0	67.1
1.14	10	1	1.4	96.5	67.3
1.14	20	1	1.7	91.9	67.3
1.14	40	2	2.1	88.6	67.8
1.28	20	1	1.8	93.5	67.7
1.47	5	1	2.2	93.3	67.3
1.47	20	2	3.1	96.2	67.8

* Recolha de espuma efectuada por aspiração. ** Determinados em condições UVEX (ver Secção 2.6.4.).

temperatura ambiente, a 0.6% de consistência (volume útil da célula: 4.5 l), ao pH natural das pastas (7 – 8) e na presença de um surfactante eficaz (Rheocol OCP – *Allied Colloids*, 0.6% p/p).

Nas condições testadas, a unidade demonstrou uma boa eficiência na remoção das partículas de tinta. Os resultados obtidos seguiram a tendência previamente evidenciada na 2ª unidade. As relações caudal de ar/período de flutuação mais interessantes ao processo são: (i) 1.14 l/min e 20 min; e (ii) 1.47 l/min e 5 min. A primeira apresenta a vantagem de permitir uma redução maior no ERIC (91.9 ppm *versus* 93.3 ppm) e um maior rendimento (perda de fibra: 1.7 % *versus* 2.2 %); a segunda, permite uma flutuação substancialmente mais rápida.

2.5.3.2. Operação do sistema de flutuação seleccionado: *airlift*

De acordo com o trabalho experimental descrito na Secção 2.5.3.1., o sistema de flutuação seleccionado foi o *airlift* (Vicente e Teixeira, 1995). O flutuador, no qual se incorporou um difusor de aquário para dispersão do ar de abastecimento no seio da suspensão de pasta, tem capacidade para tratar 4.5 l de suspensão de pasta (a 0.6% de consistência). O processo decorreu à temperatura ambiente e com um caudal de ar de 1.14 l/min, durante 20 minutos, depois da adição de um surfactante (Rheocol OCP - *Allied Colloids*, 0.74% p/p). A espuma formada foi recolhida por aspiração, aos 10 e aos 20 minutos. O surfactante utilizado é eficaz a pH neutro ou alcalino e não sofre a influência da temperatura. A Figura 2.23. apresenta a evolução deste sistema de flutuação durante o período de operação, nas condições seleccionas.

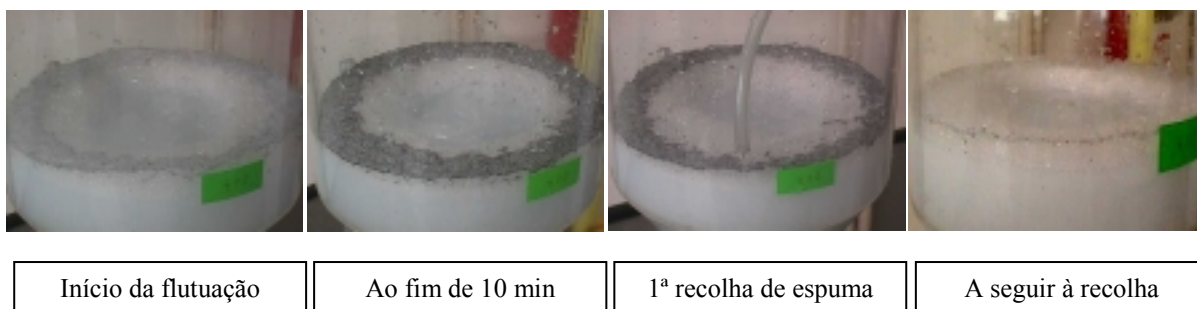


Figura 2.23.: Diferentes fases da flutuação no *airlift*.

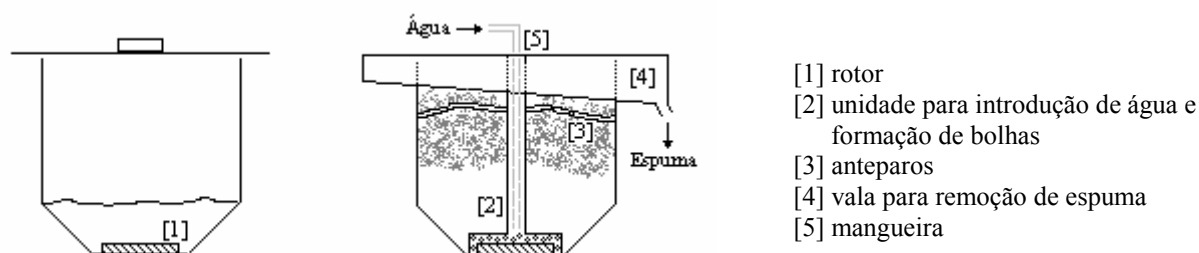
2.5.3.3. Teste à eficiência do sistema de destintagem seleccionado: comparação com um sistema comercial utilizado em testes laboratoriais de destintagem

Uma vez que o sistema de tratamento utilizado nos ensaios de destintagem (em particular a etapa de flutuação) é bastante diferente dos equipamentos vulgarmente associados a este tipo de investigação, optou-se pela realização de alguns ensaios de destintagem química, num flutuador laboratorial comercial (*Lam'Deinkit*, Licar S.A. - Tolosa, Guipúzcoa). Pretendeu-se verificar o funcionamento do equipamento comercial e comparar a sua eficiência com a do sistema desenvolvido. A Figura 2.24. esquematiza o flutuador em questão. A Tabela 2.12. apresenta a síntese de ensaios efectuados; a utilização de pastas com diferentes características permite avaliar a versatilidade dos dois métodos na destintagem.

O protocolo experimental dividiu-se em três fases distintas:

Fase de reacção: 45 g de pasta seca foram desintegrados em 15 l de água da torneira (0.3% de consistência), durante 5 minutos a 750 rpm. Adicionaram-se os reagentes (NaOH, Na₂SiO₃) e manteve-se a suspensão em agitação por mais 10 minutos (Figura 2.24.).

Fase de flutuação: Depois de adicionar o detergente, promoveu-se a mistura com a suspensão de pasta, em agitação muito lenta. Dilui-se a pasta com água à temperatura ambiente, promovendo a formação de espuma. Quando a espuma começou a sair do flutuador, caindo na vala de recolha, cortou-se a alimentação de água ao sistema. Repetiu-se o processo até que a pasta se apresentasse limpa de espuma (Figura 2.24.).



(esquerda) unidade para desintegração do papel (direita) transformação da unidade para flutuação

Figura 2.24.: Esquema do flutuador laboratorial comercial (*Lam'Deinkit*, Licar S.A.).

Fase de recuperação e lavagem: A pasta foi retirada do flutuador e lavada através de um peneiro 200 mesh, de modo a remover o detergente que ainda pudesse estar presente. O processo também pode ajudar na remoção das partículas de tinta mais pequenas. Depois da lavagem a pasta foi espremida e recuperada para análise.

Tabela 2.12.: Condições experimentais testadas no flutuador laboratorial (destintagem química)

Pasta	% Consistência*	Temperatura (°C) **	% NaOH	% Na ₂ SiO ₃	% Detergente***
PQS	0.17	ambiente	2	2	0.5
	0.3	ambiente	2	2	0.5
	0.3	59	2	2	0.5
	0.3	ambiente	2	2	1
MIST4% MIST10%	0.3	ambiente	2	2	0.5

* 0.17%, 25 g pasta seca foram desintegrados em 15l de água; ** a temperatura indicada foi medida no início do processo; *** Solução de detergente a 0.08% (p/v)

De um modo geral, verificou-se que o desenvolvimento das experiências no flutuador comercial é mais difícil de controlar e de reproduzir de modo sistemático:

- a temperatura durante a reacção não é controlada: os ensaios que supostamente deveriam decorrer à temperatura ambiente sofrem um acréscimo de temperatura associado ao funcionamento do equipamento; nos ensaios a “quente” utiliza-se água previamente aquecida, que vai arrefecendo ao longo do tempo.
- uma vez finalizada a reacção, dá-se início à flutuação, que deve decorrer até que a pasta se apresente livre de espuma: na verdade, o procedimento mais apropriado implicaria a quantificação do tempo de flutuação e do caudal de água usado. Seria aconselhável terminar a flutuação por imposição destas variáveis.
- foi visível a perda de uma quantidade considerável de fibra durante a flutuação: o aumento de peso, resultante do entumescimento da fibra, não parece suficiente para evitar o seu arrastamento na espuma retirada do flutuador.

A Tabela 2.13. permite uma comparação sumária dos dois sistemas de flutuação. As duas metodologias promovem a destintagem das pastas testadas (PQS, MIST4% e MIST10%), parecendo

haver uma operação mais vantajosa com o reactor *airlift*. Além de garantir a separação fibras/partículas de tinta, permite obter pastas com melhor resistência. Uma vez que o tratamento das pastas decorreu em condições semelhantes (à excepção da consistência de operação), é provável que a alteração da resistência esteja associada à etapa de flutuação. De facto, as diferenças detectadas não podem ser justificadas apenas com base no aumento da fibrilação da parede das fibras, em função da intensificação dos contactos fibra/fibra a consistência elevada. A justificação mais apropriada poderá ser a perda de fibra durante a flutuação (observada durante a realização dos ensaios), que contribui para a formação de folhas menos homogéneas e compactas.

O tratamento da pasta PQS em diferentes condições experimentais não conduziu a resultados significativamente diferentes; no entanto, o número de ensaios realizado não é suficiente para concluir sobre a sensibilidade do sistema de separação relativamente ao estado da fibra tratada.

Tabela 2.13.: Ensaio de destintagem química (flutuador laboratorial *versus* reactor *airlift*)

	PQS	Consistência		Temp. 59°C	1% Surf.	<i>Airlift</i> *
		0.17%	0.3%			
Drenabilidade (°SR)	33	19	22	23	22	40
Tracção (Nm/g)	35.7	31.9	35.3	35.2	31.0	45.1
Rebentamento (kPam²/g)	2.4	2.3	2.3	2.4	2.2	3.0
Rasgamento (mNm²/g)	8.6	9.9	10.2	10.2	9.5	9.2
Área coberta de tinta (ppm)	7545	4419	5744	4157	3563	3728
G. brancura ISO (UVEX)	63.8	68.1	67.6	68.0	68.0	65.3
ERIC, UVEX (ppm)	103.0	58.5	58.2	59.5	62.0	74.0
	MIST4%	Consist. 0.3%	<i>Airlift</i> *	MIST10%	Consist. 0.3%	
Drenabilidade (°SR)	28	21	37	30	22	
Tracção (Nm/g)	42.9	38.8	50.7	47.0	49.4	
Rebentamento (kPam²/g)	2.6	2.4	3.4	3.0	3.3	
Rasgamento (mNm²/g)	7.8	8.0	8.6	9.4	9.6	
Área coberta de tinta (ppm)	16941	8729	8047	8615	6181	
Mediana (µm²)	2731	3865	8312	4477	8685	
G. brancura ISO (UVEX)	73.5	79.7	80.7	68.3	80.3	
ERIC, UVEX (ppm)	77.9	55.2	48.6	78.2	51.1	

* Os ensaios decorreram a uma consistência de 11%, 50°C, na presença de 2% de NaOH e 2% de Na₂SiO₃; antes de proceder à flutuação adicionou-se surfactante (0.74% Rheocol OCP, p/p).

Apesar das limitações que possam estar associadas ao sistema de destintagem que promove a flutuação no reactor *airlift* (e que serão objecto de estudo do presente trabalho nas Secções 3.3.3.2. e 3.3.4.2.), o presente estudo valida a sua utilização como ferramenta auxiliar na investigação do melhor processo para o desalojamento das partículas de tinta da superfície das fibras.

2.5.4. Lavagem

A lavagem das pastas foi aplicada no sentido de facilitar a remoção das partículas de menor tamanho (Secção 1.6.2.2.). A operação consistiu em fazer passar cerca de 30 l de água da torneira (à temperatura ambiente) através da pasta depositada num peneiro 200 mesh, sem a adição de produtos químicos. Considerando somente a abertura do peneiro utilizado, seria possível remover partículas de tamanho até 200 μm (admitindo partículas rígidas que atravessam o peneiro na posição mais favorável).

Uma vez que a eficiência do processo depende do carácter hidrofílico das partículas, optou-se por realizar alguns ensaios na presença de um adjuvante. Para isso utilizou-se o Rheocol OCP (*Allied Colloids*), cujas especificações técnicas advertem para a possibilidade de actuar em sistemas de flutuação e lavagem.

2.6. Técnicas para avaliação dos métodos de tratamento aplicados às pastas de papel

A qualidade das pastas resulta das características apresentadas pelas fibras e traduz-se nas propriedades do papel produzido. Deste modo, a eficiência dos métodos aplicados na Secção 2.4. (Modificação das propriedades das fibras) foi avaliada a partir da medição de parâmetros tais como: drenabilidade das pastas, densidade, espessura, permeabilidade e resistência do papel e flexibilidade das fibras (Secções 2.6.1. a 2.6.3.).

A apreciação da eficiência das técnicas de destintagem (Secção 2.5.), exigiu também a análise da quantidade de tinta removida durante o processo. Esta medição é tema de alguma controvérsia, já que as várias técnicas capazes de efectuar a medição são dependentes do tipo de amostra e não garantem a uniformidade dos resultados. No sentido de proceder à estimativa mais rigorosa, optou-se pela medição do grau de brancura ISO e do ERIC (*Effective Residual Ink Concentration*) (Secção 2.6.4.) e

pela contagem de partículas de tinta por análise de imagem (Secção 2.6.5.). Estes métodos foram avaliados de forma a verificar o modo como se correlacionam e comparar a sua sensibilidade ao tamanho e à presença das partículas de tinta contaminantes (Secção 3.3.1.).

Importância da qualidade da água

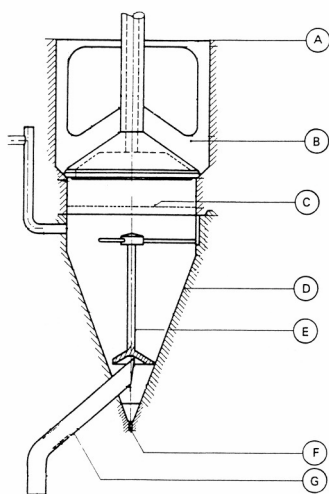
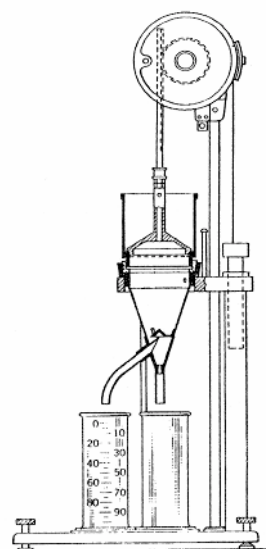
A avaliação correcta das propriedades das pastas e do papel depende da qualidade da água utilizada, sendo indispensável que essa qualidade se mantenha constante. De facto, são vários os trabalhos que descrevem alterações no comportamento das pastas em função do ambiente químico envolvente. Scallan e Grignon (1979) referem que a troca de iões ocorre facilmente nas fibras, justificando as alterações nas propriedades físicas do papel com a modificação da forma iónica. Assim, a água usada nos ensaios deve ser preferencialmente livre de iões.

Hui ren *et al.* (1993) consideram que o problema reside na determinação da drenabilidade. Os resultados obtidos através do método *Schopper-Riegler* são afectados pela concentração dos iões presentes na suspensão e pela condutividade da água.

Lévesque *et al.* (1998a) verificaram que as condições de formação (nomeadamente, o pH e a qualidade da água de diluição) podem causar alterações durante a preparação da folha (por exemplo, perda ou diferente dispersão dos contaminantes ou dos finos), afectando o grau de brancura. Poirier *et al.* (1996) observaram que a magnitude da modificação das propriedades ópticas, causada pelo pH de operação, depende do tipo de fibra em questão.

2.6.1. Drenabilidade das pastas de papel

A pasta a analisar foi desintegrada (desintegrador laboratorial especificado na norma ISO 5263: 1995) durante 600 rotações. A drenabilidade das pastas de papel foi quantificada pelo método de *Schopper-Riegler*, segundo a norma ISO 5267/1: 1979 (Figura 2.25.). O ensaio efectuado fornece uma medida da velocidade a que pode ser removida a água de uma suspensão de pasta diluída, expressa no índice de *Schopper-Riegler* (Figura 2.26.). Este parâmetro é afectado pela temperatura a que decorre o ensaio, verificando-se que quanto mais elevada é a temperatura de operação, menor é o °SR obtido. Os valores apresentados devem ser expressos a 20°C, utilizando-se para isso uma Tabela de Conversão (informação fornecida pela *Portucel Viana*).



Princípio do método:

Drenagem de um volume conhecido de suspensão aquosa de pasta (2 g base seca/l) através de um manto de fibras formado durante o ensaio sobre uma tela metálica, para um funil munido de duas saídas (lateral e axial). Medição da quantidade de filtrado que atravessa o orifício lateral (proveta graduada em unidades °SR).

Legenda:

- (A) Câmara de drenagem
- (B) Cone de vedação
- (C) Tela de arame
- (D) Funil
- (E) Cone de dispersão
- (F) Saída inferior
- (G) Saída lateral

(à direita) Esquema geral

(à esquerda) Pormenor da câmara de drenagem e funil

Figura 2.25.: Esquema do aparelho *Schopper-Riegler* (ISO 5267/1: 1979).

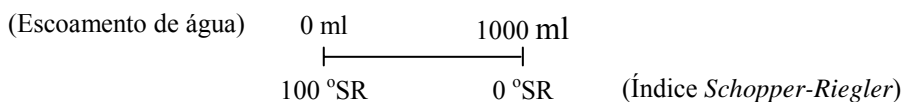


Figura 2.26.: Escala do índice de *Schopper-Riegler*.

Os valores obtidos dependem do tamanho, estado da superfície e entumescimento das fibras, constituindo um indicador bastante útil do estado das pastas e do tratamento a que foram sujeitas. Apesar disso, os resultados laboratoriais não são necessariamente correlacionáveis com o comportamento das pastas na máquina de papel.

Para cada amostra foram efectuados 2 a 3 ensaios, nunca se tendo verificado variações superiores a 1°SR entre as medições. O coeficiente de variação entre amostras obtidas em condições experimentais idênticas (ensaios descritos nas Secções 2.4. e 2.5.) foi sempre inferior a 2%.

2.6.2. Propriedades físicas do papel

As propriedades do papel foram determinadas com base na norma ISO 5270: 1979, que especifica os testes necessários à caracterização das propriedades físicas das folhas preparadas em laboratório. A pasta a analisar foi desintegrada (desintegrador laboratorial especificado na norma ISO 5263: 1995) durante 600 rotações e as folhas laboratoriais foram preparadas de acordo com o protocolo definido na norma ISO 5269/1 de 1979: formação de folhas circulares com cerca de 16 cm de diâmetro (área aproximada: 200 cm²) e com gramagem 60 g/m². Depois de devidamente condicionadas a uma atmosfera normalizada de 23°C ± 1°C e (50 ± 2) % humidade relativa (ISO 187: 1990), as folhas laboratoriais foram testadas. Depois da determinação da gramagem, da espessura e da permeabilidade ao ar, as folhas foram seccionadas tal como é apresentado na Figura 2.27., para quantificação das resistências ao rebentamento, tracção e rasgamento.

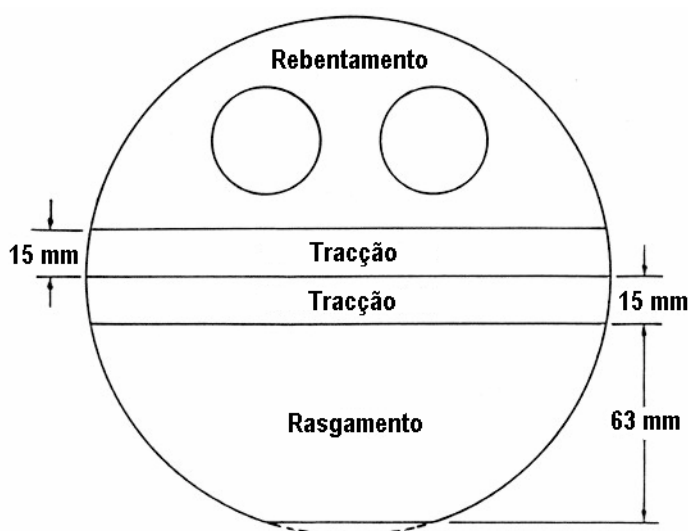


Figura 2.27.: Divisão das folhas para teste (T 220 om-88).

Gramagem

Entende-se por gramagem, a massa por unidade de superfície do papel (g/m²). A determinação deste parâmetro foi efectuada de acordo com a norma ISO 536: 1976, tendo-se utilizado 7 folhas laboratoriais para o efeito.

Espessura e massa volúmica

No presente trabalho mediu-se a espessura média das folhas de papel (μm) e calculou-se a massa volúmica média (g/cm^3), segundo a norma ISO 534: 1988. A espessura foi medida com um micrómetro de alta precisão, a partir de um maço de cinco folhas, sob uma carga estática específica. Foram efectuadas 15 medições, distribuídas pela superfície do maço de folhas, como se este estivesse dividido em 5 linhas e 3 colunas (Figura 2.28.). A massa volúmica é determinada pelo quociente entre a gramagem (g/m^2) e a espessura (μm).

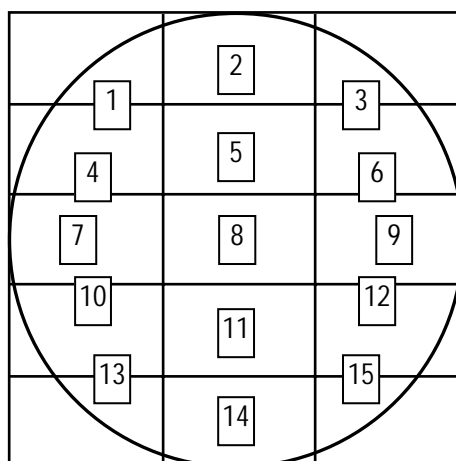


Figura 2.28.: Esquema representativo da distribuição das leituras de espessura.

Permeabilidade ao ar

A permeabilidade do papel à passagem do ar (ml/min) foi determinada pelo método de Bendtsen, descrito na norma ISO 5636/3: 1992. Foram efectuadas 7 medições, uma em cada folha (no centro), alternadas no lado superior (não brilhante) e no lado inferior (brilhante) das folhas (coeficiente de variação máximo: 10%). Esta propriedade é influenciada pela quantidade de finos presentes na amostra e pelo número de ligações entre as fibras.

Resistência ao rebenamento

A determinação da resistência do papel ao rebenamento, quando submetido a uma pressão hidroestática crescente no sentido perpendicular à sua superfície, seguiu a norma ISO 2758: 1983 (Figura 2.29.). Para cada amostra, foram efectuados 12 ensaios (coeficiente de variação máximo: 5%). A relação entre a resistência ao rebenamento (kPa) e a gramagem do papel (g/m^2) traduz o índice de rebenamento (kPam^2/g). Depende essencialmente das ligações entre fibras; também é afectado pelo comprimento da fibra e pela formação da folha.

Para este índice, o coeficiente de variação entre os resultados obtidos para pastas tratadas em condições experimentais idênticas (ensaios descritos nas Secções 2.4. e 2.5.) foi sempre inferior a 2%.

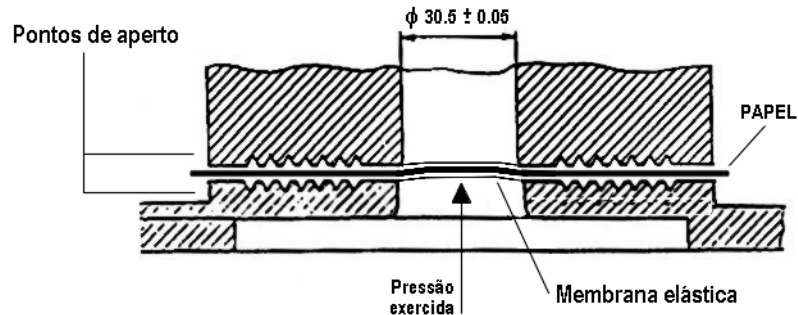


Figura 2.29.: Ensaio de rebentamento (baseado na NP 687: 1989).

Resistência à tracção

A resistência do papel à rotura por tracção consiste na força de tracção máxima suportada pelo papel quando sujeito a um gradiente de alongamento constante, antes de romper, por unidade de largura (ISO 1924/2: 1994) (Figura 2.30.). Para cada amostra, foi efectuada um total de 12 medições, tendo sido calculada a resistência à rotura por tracção através do cociente entre a força de tracção (N) e a largura inicial do provete ensaiado (mm) (coeficiente de variação máximo: 5%). A relação entre a resistência à tracção (kN/m) e a gramagem do papel (g/m^2) traduz o índice de tracção (Nm/g). Este parâmetro depende essencialmente do comprimento da fibra e da quantidade e qualidade das ligações entre as fibras.

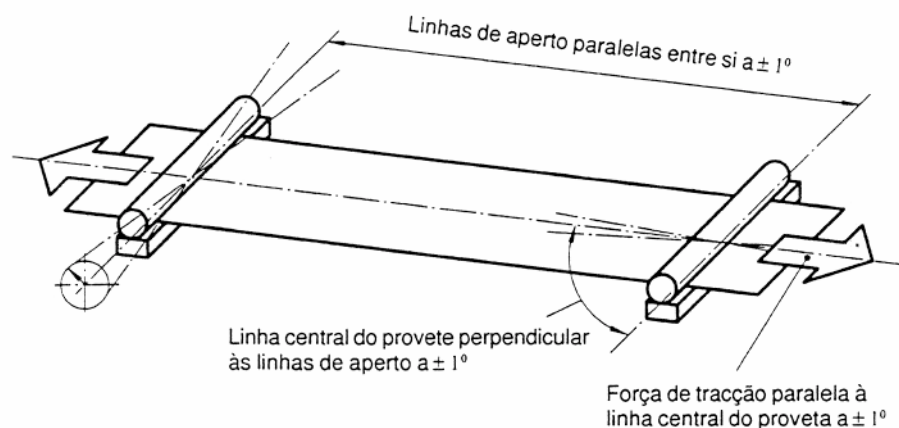


Figura 2.30.: Ensaio de tracção (NP EN ISO 1924-2: 1997).

O coeficiente de variação associado ao índice de resistência à rotura por tracção, entre amostras obtidas em condições experimentais idênticas (ensaios descritos nas Secções 2.4. e 2.5.), foi sempre inferior a 2%.

Resistência ao rasgamento

A resistência do papel ao rasgamento é determinada pela medida da força média necessária para continuar o rasgamento iniciado pelo corte prévio de uma amostra de quatro folhas sobrepostas (Figura 2.31.). A norma é a ISO 1974: 1990. Para cada pasta, foram efectuadas entre 4 a 6 medições (coeficiente de variação máximo: 5%). A relação entre a resistência ao rasgamento (mN) e a gramagem do papel (g/m^2) traduz o índice de rasgamento (mNm^2/g). Este parâmetro depende do comprimento e do número e resistência das ligações entre fibras.

O coeficiente de variação entre amostras obtidas em condições experimentais idênticas (ensaios descritos nas Secções 2.4. e 2.5.) não excedeu os 2%.

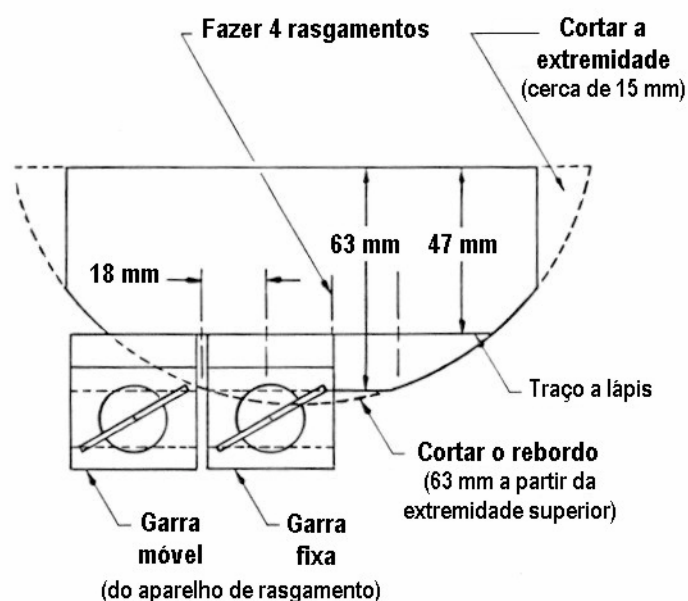


Figura 2.31.: Detalhes do ensaio de rasgamento (T 220 om-88).

2.6.3. Flexibilidade das fibras

Segundo a maioria dos autores, a flexibilidade afecta praticamente todas as propriedades das pastas e do papel, sendo por isso um parâmetro bastante importante na caracterização das fibras (Abitz e Luner,

reimpressão 1995; Paavilainen e Luner, reimpressão 1995).

As pastas (húmidas ou secas) foram desintegradas até que todas as fibras se encontrassem totalmente separadas; no caso das pastas secas, a desintegração efectuou-se depois de um demolhamento prévio de 24 horas.

Depois de convenientemente diluídas (aproximadamente 1 g/l), as amostras foram introduzidas no preparador automático de amostras, *Samplemaker* (*CyberMetrics*), que deposita as fibras, orientadas numa direcção determinada, sobre uma teia de formação. As fibras são posteriormente transferidas por contacto e sob pressão hidráulica constante (50 psi), para a superfície de uma lamina de vidro, onde estão fixados vários fios de arame com 25.4 μm de diâmetro.

O índice de flexibilidade (%WFF) foi determinado através do analisador *Cyberflex* (Figura 2.32.). A medição da flexibilidade baseia-se no método de Steadman e Mohlin, que simula as ligações químicas e as deformações mecânicas das fibras nas folhas de papel. Este método implica que as fibras dobrem e enrolem em torno de um fio metálico que representa uma fibra de dimensões conhecidas (Figura 2.33.). Quanto mais flexível for a fibra, mais ela terá tendência para se enrolar no fio. A extensão de

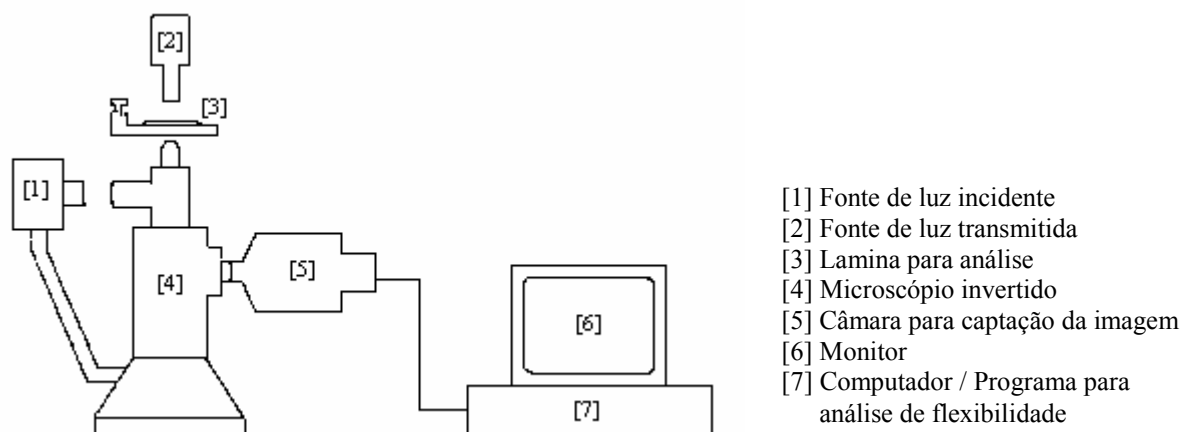


Figura 2.32.: Esquema representativo do equipamento para medição da flexibilidade (*Cyberflex / CyberMetrics*).

fibra não aderida à lamina é medida através de um microscópio invertido, associado a um sistema de luz incidente e transmitida. O aparelho começa por localizar os fios existentes nas laminas (luz incidente) e depois, as fibras depositadas nesses fios (luz transmitida). Quando procede à análise de uma fibra retoma a luz incidente, de modo a encontrar os pontos de adesão mais próximos do fio, que aparecem escuros, enquanto a zona não ligada não é visível (Figura 2.34.). O valor encontrado é

indicativo da rigidez da fibra, que corresponde ao inverso da flexibilidade. A flexibilidade absoluta (FA) da fibra ($N^{-1}m^{-2}$) é determinada a partir da Equação 2.18.

$$FA = \frac{72 \times D}{P \times L \times S^4} \quad (\text{Equação 2.18.})$$

Onde: D, é o diâmetro do fio (m);

P, é a pressão aplicada na preparação da amostra (N/m^2);

L', é a largura projectada da fibra (m);

S, é a extensão entre os pontos de contacto da fibra com o suporte (m).

A flexibilidade “da pasta” é expressa através de um índice compreendido no intervalo 0 – 100 (índice de flexibilidade), que permite a comparação directa de diferentes pastas (Cyberflex User Manual; Petit-Conil *et al.*, 1999). Na medição são consideradas apenas as fibras de comprimento superior a 200 μm . A precisão deste método depende do rigor com que a medição da extensão entre os pontos de contacto da fibra com o suporte é efectuada; quando a fibra “dobra” nesses pontos, a distância pode ser subdimensionada (Lawryshyn e Kuhn, 1996).

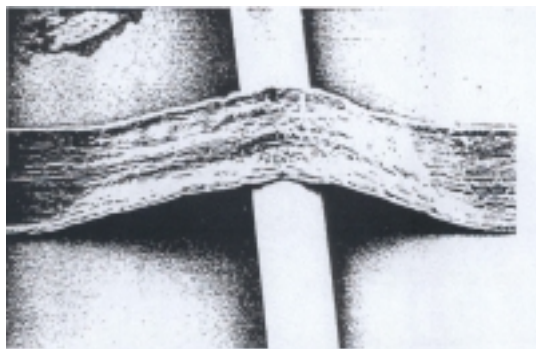


Figura 2.33.: Imagem de uma fibra depositada sobre um fio (Steadman e Luner, re-impressão 1995).

No presente trabalho, a determinação da flexibilidade envolveu a análise de mais de 300 fibras individuais nas amostras de fibra primária (tratada ou não tratada) e nunca inferior a 100 nas amostras de fibra secundária. A menor contagem obtida na análise das amostras de fibra secundária justifica-se pelo facto desta apresentar menor tamanho e maior quantidade de contaminantes. A contagem de cerca de 100 fibras é considerada suficiente para uma análise estatística correcta (CyberMetrics, 2002b).

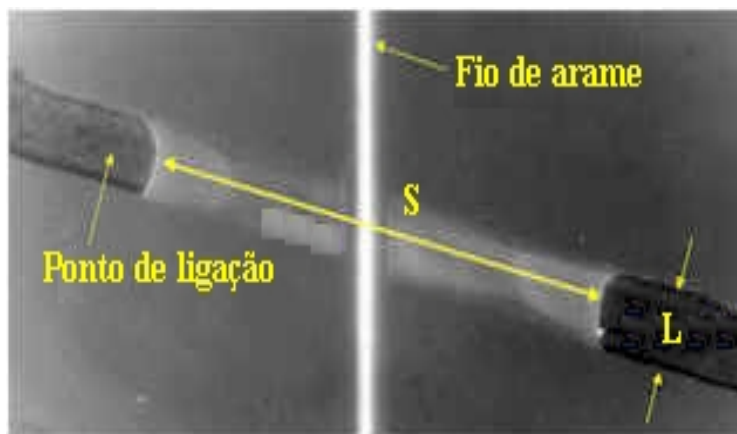


Figura 2.34.: Visualização de uma fibra que atravessa um fio (CyberMetrics, 2002a).

2.6.4. Propriedades ópticas do papel

As propriedades ópticas do papel foram medidas no aparelho COLOR TOUCH™ MODEL ISO, da *Technidyne*. Antes de proceder à análise, as folhas de papel (1.2 g) foram condicionadas a uma atmosfera normalizada de 23 ± 1 °C e 50 ± 2 % humidade relativa (ISO 187: 1990), durante 24 horas. A preparação das folhas seguiu o protocolo definido na norma ISO 5269/1: 1979, tal como foi descrito no início da Secção 2.6.2..

2.6.4.1. Grau de brancura ISO: Factor de reflectância difusa na zona do azul

O grau de brancura ISO (GB) é definido pela reflectância de uma folha quando sobreposta a múltiplas folhas da mesma amostra. Na quantificação do GB considera-se apenas a parte azul do espectro visível, cuja distribuição espectral é especificada nas normas T 452 om-98 e ISO 2469: 1994. A função reflectância distribui-se na gama 400 – 500 nm, apresentando um máximo no comprimento de onda 457 nm, onde é particularmente sensível às diferenças existentes nas pastas (Figura 2.35.).

A quantificação do GB depende das características do instrumento de medição (geometria, fotometria e resposta espectral), não sendo possível correlacionar resultados obtidos por instrumentos diferentes quando se compararam diferentes tipos de papel. A gama de GB, o estado da superfície das folhas, a presença de cargas ou de agentes fluorescentes, tornam ainda mais difícil estabelecer esta relação. No presente trabalho deve considerar-se que:

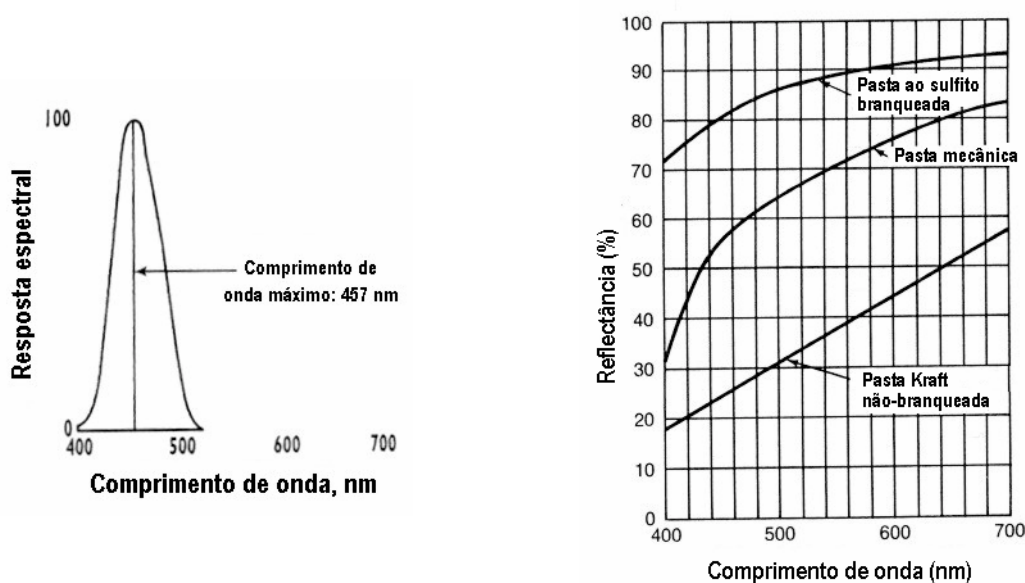
- a geometria do aparelho utilizado (Figura 2.36.), especificada com detalhe na ISO 2469: 1994, consiste numa fonte de iluminação difusa e observação a 0° ($d/0^\circ$). Nestas condições, as análises não são afectadas pela direcção do papel e são representativas de uma área de papel maior (relativamente a outras geometrias, como por exemplo a $45^\circ/0^\circ$, descrita na T 452 om-98), permitindo atenuar as variações associadas a amostras pouco uniformes. Como desvantagens devem apontar-se:

(i) a eliminação deficiente da interferência causada pelo brilho (grau de reflexão de um raio luminoso quando este incide sobre a superfície de um papel segundo um determinado ângulo); e

(ii) a possibilidade de ocorrência de perturbações nas medições de fluorescência (radiação ultra-violeta insuficiente).

- a fotometria consiste na linearidade da resposta do aparelho à variação da intensidade de luz. A precisão dos resultados está associada à linearidade fotométrica, assegurada pela calibração.

- a resposta espectral é afectada pelos diversos elementos constituintes do aparelho, nomeadamente lâmpadas, ópticas, filtros e célula fotoeléctrica.



O gráfico apresentado à direita permite verificar que a diferença nas medidas de reflectância é maior a 457 nm, demonstrando a maior sensibilidade deste comprimento de onda na determinação do Grau de Brancura.

Figura 2.35.: Distribuição espectral da função de reflectância (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994) e influência na análise de diferentes pastas (Clark, 1985).

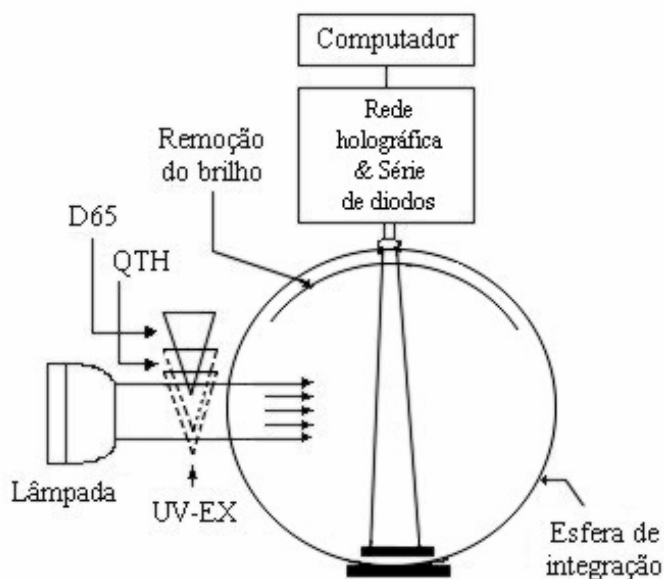


Figura 2.36.: Esquema representativo do COLOR TOUCH™ MODEL ISO (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994).

As leituras do GB devem ser usadas com cuidado na avaliação da eficiência dos sistemas de destintagem. Uma vez que as zonas amarela e vermelha são ignoradas, o grau de brancura não permite a caracterização total das folhas, podendo acontecer que duas folhas visualmente diferentes apresentem o mesmo GB. Apesar disso, este parâmetro é bastante útil, face à sua fácil interpretação relativamente a parâmetros que envolvem todo o espectro (por exemplo, a cor).

Sendo uma medida macroscópica da reflectância, este parâmetro resulta da contribuição das propriedades individuais de todos os constituintes das pastas: fibras, aditivos, produtos químicos e tinta (McCool e Taylor, 1983; Gigac *et al.*, 1995). Se a composição do papel favorecer a capacidade de absorção de luz, o GB vai ser baixo; se a estrutura interna das folhas favorece a difusão (aumento da área superficial da folha pela adição de cargas ou finos), o GB aumenta (Poirier *et al.*, 1996).

De um modo geral, o aumento da concentração de tinta nas amostras está associado à redução do GB. No entanto, este comportamento não é linear, dependendo principalmente da distribuição da tinta no papel e do GB da pasta original. Jordan e Popson (1994) verificaram que a perda de brancura é maior quando a tinta se encontra finamente dispersa no papel e que os papeis de reflectância elevada são mais sensíveis às alterações causadas pela presença de tinta (ex. papel de escrita relativamente ao papel de jornal).

Em alguns casos, a medição do GB pode tornar-se insensível na avaliação da quantidade de tinta presente em amostras de papel (Figura 2.39.) (Jordon e Popson, 1994; Popson *et al.*, 1997).

Fluorescência

A fluorescência é o processo segundo o qual uma radiação é absorvida e reemitida a outro comprimento de onda (normalmente, mais elevado). Em alguns materiais, acontece que a quantidade de luz reflectida é mais elevada do que a incidente.

Como se pode verificar pela Figura 2.37., o fenómeno descrito ocorre de modo significativo no papel, se estiverem presentes agentes fluorescentes para branqueamento óptico do papel (AF): as radiações de comprimento de onda curto (ultra-violeta) são absorvidas pelo material fluorescente e reemitidas a um comprimento de onda mais elevado (na zona azul do espectro). O aumento da reflectância observado nesta zona, faz com que o papel pareça mais branco ao observador. A sua alteração depende da quantidade de AF e de UV presentes na amostra e na luz incidente, respectivamente.

Para evitar esta “falsa” brancura, o COLOR TOUCH™ MODEL ISO permite regular o nível de energia UV presente na fonte de iluminação, filtrando-a antes de atingir os objectos (Figura 2.36.): D65 (UV elevado), QTH (UV moderado), UV-EX (sem UV). A curva de distribuição espectral D65 apresenta um nível de luz UV equivalente à encontrada na luz exterior durante o dia, pelo que as medições efectuadas pelo equipamento a D65, correlacionam-se com o aspecto visual do papel quando observado nessa situação.

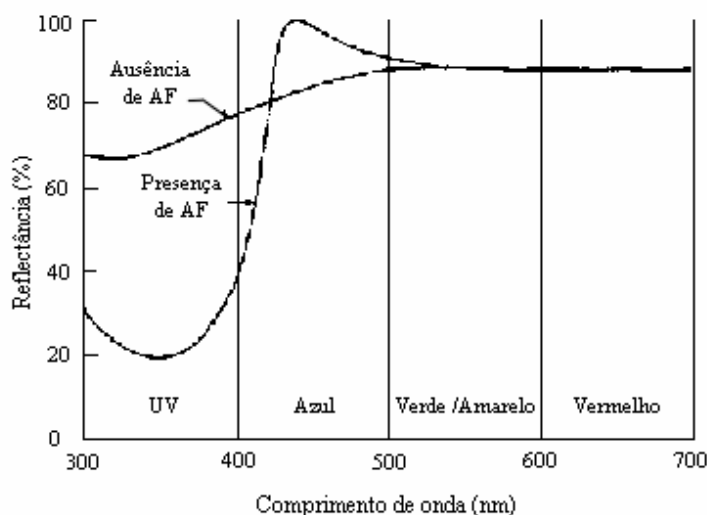


Figura 2.37.: Efeito da presença de agentes fluorescentes para branqueamento óptico do papel (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994).

A Figura 2.38. ilustra a diferença entre as análises efectuadas nas gamas espectrais D65 e UV-EX, quando as amostras contêm AF. Se a análise é efectuada na presença de UV, o valor de GB aumenta consideravelmente, embora não seja uma alteração real, isto é, não traduz uma pasta mais limpa.

As medições preliminares do grau de brancura remeteram para um efeito semelhante ao descrito, em algumas das amostras. Deste modo, optou-se pela realização de todas as análises na ausência de raios UV. No entanto, em alguns casos, este procedimento revelou-se insuficiente, não garantindo a determinação dos valores do GB (nem do ERIC, como se verá adiante). Este facto pode estar associado à excitação dos AF por outro tipo de radiação. Segundo Popson *et al.* (1997), além da radiação UV, a interferência causada pelos AF pode estar associada à presença de luz visível de baixo comprimento de onda (400 – 440 nm). Efectivamente, esta radiação não é excluída durante a análise (Figura 2.38.).

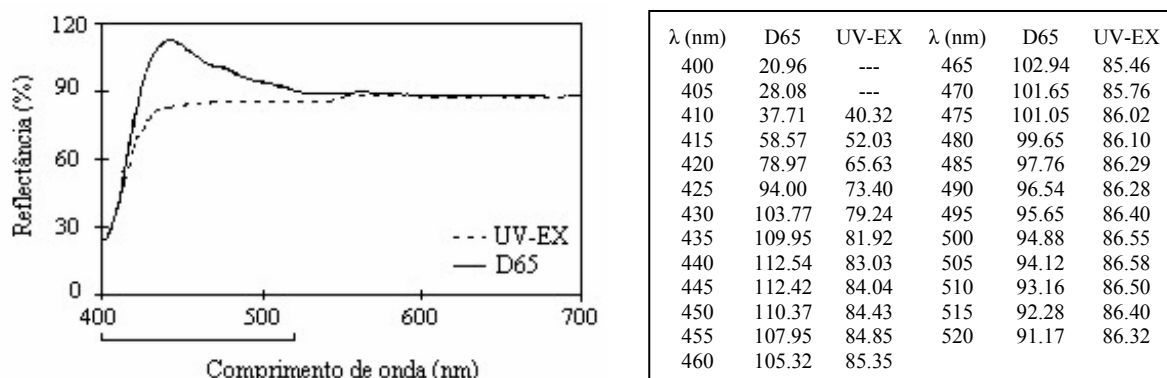


Figura 2.38.: Curvas de reflectância a D65 e UV-EX (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994).

Procedimento para avaliação dos ensaios de destintagem

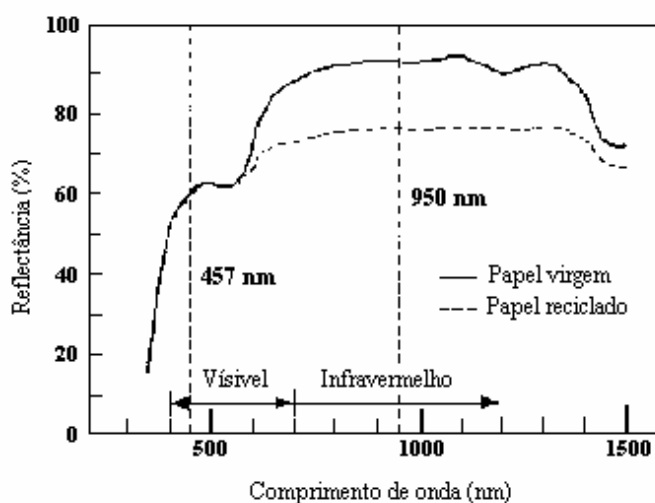
As leituras do GB foram efectuadas no lado superior das folhas laboratoriais (lado não brilhante), tal como recomendado na ISO 2470: 1977. Como o procedimento normalizado aconselha a sobreposição de várias folhas para analisar o GB, as leituras efectuadas no presente trabalho foram efectuadas em folhas dobradas em quatro partes. Pretende-se deste modo formar uma camada mais espessa e suficientemente opaca, capaz de eliminar a interferência de qualquer superfície externa, situada abaixo do bloco de folhas, durante a medição. Para cada folha foram efectuadas 4 leituras, uma em cada $\frac{1}{4}$ de folha. O resultado final consiste na média dos quatro valores recolhidos, que nunca diferiram em mais de 0.1% ISO. Note-se que para fazer a caracterização de um determinado lote de pasta, as normas

T 525 om-92 e ISO 2470: 1977 recomendam entre 5 e 10 medições, respectivamente, a efectuar em folhas diferentes. Uma vez que a quantidade de pasta a caracterizar no presente trabalho era, de um modo geral, substancialmente menor (cerca de 25 g a.s.), considerou-se que a análise de uma folha de papel seria suficiente.

A avaliação de um determinado conjunto de condições de destintagem resultou da média dos resultados obtidos em dois ensaios independentes. O coeficiente de variação associado aos valores de GB obtidos foi sempre inferior a 1%.

2.6.4.2. ERIC (*Effective Residual Ink Concentration*)

A opção ERIC 950 do COLOR TOUCH™ MODEL ISO permite avaliar a tinta residual que permanece numa folha de papel (Figura 2.39.). A análise é efectuada na zona de radiação IV, uma vez que apenas a tinta absorve luz a este comprimento de onda, sendo possível analisar isoladamente os seus efeitos (Figura 2.40.).

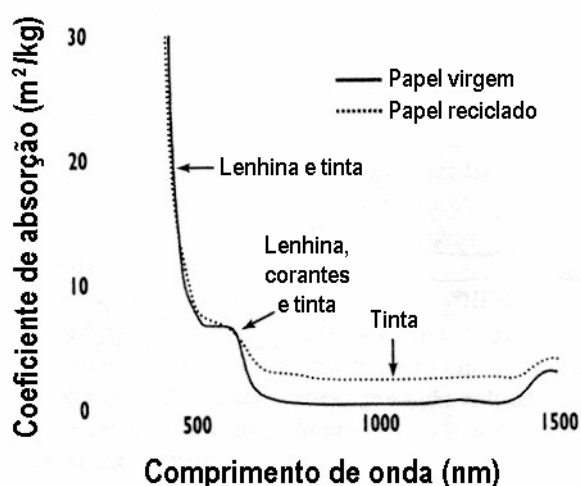


Esta figura mostra a importância do parâmetro ERIC na avaliação da destintagem. Neste caso, a reflectância do papel virgem e reciclado (que contém tinta) é pouco diferente na zona visível do espectro (400 – 700 nm), onde o Grau de Brancura é medido. Só na zona IV (800 – 1200 nm), as variações são significativas, podendo ser detectada a diferença entre as amostras.

Figura 2.39.: Curvas de reflectância obtidas pela análise de papel de imprensa virgem e reciclado (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994, adaptado de Jordan e Popson, 1994).

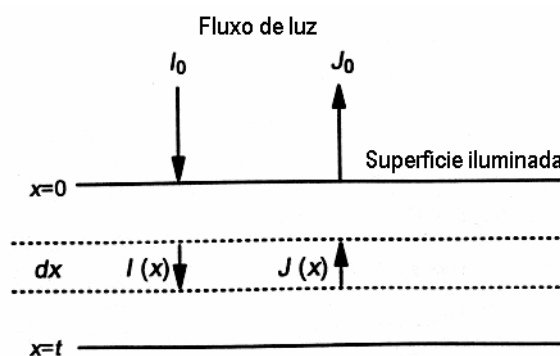
Para quantificar o ERIC, o equipamento mede as reflectâncias R_0 (reflectância de uma folha quando sobreposta a um fundo preto) e R_∞ (reflectância da mesma folha quando sobreposta a múltiplas folhas da mesma amostra), a 950 nm, e manipula os valores obtidos via análise *Kubelka-Munk*, até calcular o valor do parâmetro pretendido. Esta análise permite, através dos valores R_0 e R_∞ , determinar os

coeficientes de dispersão (s) e de absorção (k) nas amostras de papel (Figura 2.41.). Ao contrário da reflectância, o coeficiente de absorção ou o índice k/s apresentam uma relação directa com a concentração de tinta (principalmente quando a sua distribuição na folha de papel é semelhante) (Jordan e Popson, 1994; Popson *et al.*, 1997).



A influência que a tinta exerce sobre o papel é mais fácil de analisar a 950 nm, onde a tinta absorve cerca de 10 a 100 vezes mais do que o papel. De facto, a 457 nm (onde Grau de Brancura é medido) esta análise pode ser perturbada por um coeficiente de absorção do papel superior ao da tinta. Além disso, as medidas a 950 nm apresentam a vantagem de serem relativamente insensíveis à presença de lenhina, corantes e pigmentos.

Figura 2.40.: Coeficientes de absorção dos constituintes do papel em função do comprimento de onda utilizado na análise de papel de imprensa virgem e reciclado (Jordan e Popson, 1994; Popson *et al.*, 1997).



A teoria *Kubelka-Munk* quantifica o fluxo de luz nas direcções I e J, através de um material sólido. A magnitude dos fluxos (I e J) depende dos valores dos coeficientes de difusão (s) e de absorção (k), propriedades intrínsecas do material. O coeficiente s é definido como a fracção de luz incidente que é reflectida pelo material, dividida pela sua espessura (x). O coeficiente k é definido como a fracção de luz incidente que é absorvida pelo material (convertida a calor ou a outra forma de energia), dividida pela sua espessura.

Figura 2.41.: Modelo assumido pela Teoria *Kubelka-Munk* para o fluxo de luz em materiais sólidos (apresentado em Koukoulas e Jordan, 1997).

Pela teoria *Kubelka-Munk*, os coeficientes (s e k) e os valores de reflectância relacionam-se através das Equações 2.19. e 2.20., onde R_0 e R_∞ devem ser usados na sua forma decimal. Os coeficientes (s e k) são expressos em unidades inversas à da gramagem (w), ou seja m^2/kg . A precisão de s e k depende do conhecimento rigoroso do parâmetro w .

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \times R_\infty} \quad (\text{Equação 2.19.})$$

$$s = \left(\frac{1}{w}\right) \times \frac{R_\infty}{(1-R_\infty^2)} \times \ln \frac{R_\infty \times (1-R_0 \times R_\infty)}{R_\infty - R_0} \quad (\text{Equação 2.20.})$$

A análise *Kubelka-Munk* relaciona os coeficientes de absorção e de difusão de uma mistura com os dos seus constituintes (Jordan e Popson, 1994; Jordan e O'Neill, 1994). O coeficiente de absorção de uma mistura (por exemplo, de pasta/papel e de tinta) resulta da média dos coeficientes de absorção dos seus componentes, ponderada pela concentração (C) desses componentes (Equação 2.21.). O mesmo se aplica na determinação do coeficiente de difusão dessa mistura.

$$k_{\text{mistura}} = (1 - C_{\text{tinta}}) \times k_{\text{pasta}} + C_{\text{tinta}} \times k_{\text{tinta}} \quad (\text{Equação 2.21.})$$

Quando a concentração de um dado componente é reduzida (inferior a 1%), a sua contribuição para o coeficiente de absorção (ou difusão) da mistura só é significativa se o seu coeficiente de absorção (ou difusão) for extraordinariamente elevado. É o que acontece com a tinta, quando as medições de reflectância são efectuadas a 950 nm (Figura 2.40.). Pelo contrário, a diferença entre s_{tinta} e s_{pasta} nestas condições, não é significativa ao ponto de alterar o coeficiente de difusão da mistura (s_{mistura}). Com base nestas informações, a correspondência representada na Equação 2.21. pode ser simplificada para misturas com baixa concentração de tinta residual, tomando a forma:

$$k_{\text{mistura}} = k_{\text{pasta}} + C_{\text{tinta}} \times k_{\text{tinta}} \quad \text{e} \quad s_{\text{mistura}} = s_{\text{pasta}} \quad (\text{Equações 2.22. e 2.23.})$$

Os valores dos coeficientes k e s da pasta dependem das características da fibra (determinadas pela composição química e tamanho originais e pelas alterações causadas por acções externas, tais como a abrasão ou a secagem) e da presença de cargas e de finos.

O coeficiente de difusão pode ser utilizado como medida aproximada de algumas propriedades físicas do papel, tais como a opacidade, a área de ligação entre fibras e a densidade (Clark, 1985). Tendo em conta as diferenças observadas entre os diferentes tipos de pasta, a determinação deste coeficiente é recomendada para todas as amostras analisadas (Jordan e Popson, 1994). Quando não é possível, os

valores de referência adoptados pelo COLOR TOUCH™ MODEL ISO são: 47 m²/kg (950 nm) e 52 m²/kg (557 nm), valores representativos da indústria de jornais nos EUA. A determinação do coeficiente *s* permite o cálculo do coeficiente de absorção, através da Equação 2.19..

Para calcular a concentração de tinta na amostra analisada (Equação 2.22.), é necessário conhecer, pelo menos aproximadamente, o coeficiente de absorção da tinta. A metodologia mais adequada para determinar este valor consiste na mediação do coeficiente de absorção em folhas de papel sem tinta e com uma concentração de tinta residual conhecida. A tinta deve ser adicionada à pasta de modo a que seja retida na totalidade, dispersando-se adequadamente na folha sob a forma de partículas pequenas. O coeficiente de absorção da tinta depende do tipo e da distribuição da tinta no papel; a determinação do coeficiente de absorção deverá ser efectuada em condições representativas. A escolha adequada da pasta e da gramagem das folhas analisadas permite a avaliação precisa dos coeficientes de *Kubelka-Munk* numa gama alargada de comprimento de onda. Os valores de referência adoptados no COLOR TOUCH™ MODEL ISO foram os determinados por Jordan e O'Neill (1994) para as tintas negras usadas na impressão flexográfica e ofsete. São considerados os seguintes valores constantes: 15000 m²/kg (457 nm) e 10000 m²/kg (950 nm). Para efectuar esta selecção, a *Technidyne* optou pela matéria prima mais usada na reciclagem (EUA): o papel de jornal.

Ainda que os valores de referência possam não corresponder aos coeficientes de absorção das tintas de impressão presentes no papel analisado, permitem a análise comparativa entre as amostras, fazendo cumprir o objectivo principal deste trabalho. De qualquer modo, Jordan e O'Neill (1994) verificaram que o coeficiente de absorção do negro de carvão varia, na gama 300 – 1200 nm, de modo semelhante às tintas consideradas. Este pigmento é muito utilizado na formulação das tintas de impressão geralmente usadas no papel de escritório (Secção 1.6.1.).

Os valores obtidos dependem muito da qualidade das amostras analisadas, sendo necessário obedecer a certos requisitos para que a análise ocorra nas melhores condições:

- As folhas de papel a analisar devem garantir uniformidade a nível de distribuição de tinta, formação e gramagem. A obtenção de espécimes desta natureza depende essencialmente do método utilizado para a formação das folhas. Os ajustes de pH efectuados às pastas são desaconselhados, uma vez que podem alterar estas características.

No entanto, mesmo utilizando os métodos mais apropriados, é difícil evitar que as folhas apresentem dupla face, uma vez que as partículas de tinta se depositam aleatoriamente durante o processo de formação. Nesta situação, é usual medir o ERIC nas duas superfícies. No presente trabalho este procedimento não foi seguido, tendo-se optado por analisar apenas uma das faces (a não brilhante, também utilizada para medir o grau de brancura e efectuar a análise de imagem).

- A opacidade das folhas testadas não deve ser superior a 97%. Quando a amostra apresenta uma opacidade próxima de 100%, os valores de reflectância R_0 e R_∞ vão ser praticamente iguais, não sendo possível calcular rigorosamente os coeficientes de dispersão e absorção. Nestas condições, não é possível obter um valor de ERIC “absoluto”, mas é possível obter um valor “relativo”, para um dado conjunto de folhas.

O que mede o ERIC?

É importante salientar que o valor de ERIC não é a medida da quantidade de tinta presente nas folhas, mas sim do efeito “visual” que a tinta residual produz. A designação “concentração efectiva” (*effective concentration*) está relacionada com a forte dependência do coeficiente de absorção da mistura, de factores como: o tipo de tinta, o tamanho das partículas de tinta e a dispersão/aglomeração da tinta no papel (Jordan e Popson, 1994). Como exemplo podem considerar-se duas amostras de papel, contendo uma quantidade idêntica de tinta residual (Figura 2.42.). Num dos casos, a tinta está concentrada numa partícula grande; no outro, está distribuída uniformemente no papel, constituindo várias partículas pequenas. A primeira situação remete para um valor de ERIC mais baixo, uma vez que grande parte das partículas de tinta não tem capacidade de absorver radiação já que está rodeada por outras partículas. Na segunda situação, as partículas de tinta encontram-se isoladas, tendo a sua capacidade de absorção praticamente maximizada, pelo que o valor de ERIC será substancialmente maior. O método ERIC 950 é assim muito afectado pela presença de partículas pequenas ($< 3 \mu\text{m}$). A análise das folhas por um observador coincide com a mediação do ERIC: a folha com uma partícula de tinta parecerá mais branca (ERIC baixo) do que a que apresenta partículas de tinta dispersas (ERIC elevado).

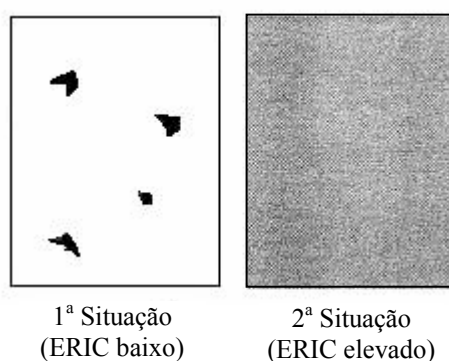


Figura 2.42.: Influência do tamanho das partículas na medição do ERIC (COLOR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual, 1994).

Apesar da influência do tamanho das partículas na análise do ERIC, este parâmetro é considerado útil na avaliação da quantidade de tinta residual no papel, uma vez que garante a quantificação das amostras de modo rápido e prático. Mesmo que não permita uma medida absoluta da tinta presente, possibilita estudos comparativos entre amostras. São vários os autores que já utilizaram esta medida nos seus estudos de investigação (Dorris, 1999a, 199b; Carré *et al.*, 2001).

Procedimento para avaliação dos ensaios de destintagem

Tal como na determinação do GB, a quantificação do ERIC foi efectuada no lado superior das folhas laboratoriais (lado não brilhante), depois de dobradas em quatro partes. Para cada folha foram efectuadas 4 leituras (uma em cada $\frac{1}{4}$ de folha). Como resultado final de um dado ensaio considera-se a média dessas leituras; a dispersão dos valores obtidos foi sempre inferior a 1% (relativamente ao valor médio).

A avaliação de um determinado conjunto de condições de destintagem resultou da média dos resultados obtidos em dois ensaios independentes. O coeficiente de variação associado aos valores de ERIC obtidos foi sempre inferior a 6%.

2.6.5. Análise de imagem

Face às limitações encontradas na avaliação da eficiência dos sistemas de remoção de contaminantes (partículas de tinta, gomas, colas), a técnica de análise de imagem (AI) foi desenvolvida por vários autores (McCool e Taylor, 1983; McCool e Silveri, 1987; Zabala e McCool, 1988; Klungness *et al.*, 1989; Jordan *et al.*, 1993; Stuman, 1994; Zeyer *et al.*, 1995a, 1995b; Riviello *et al.*, 1995; Lévesque *et al.*, 1998b). De facto, a falta de especificidade demonstrada por alguns parâmetros ópticos na quantificação e caracterização dos contaminantes, e o carácter fastidioso e subjectivo associado aos métodos tradicionais para contagem de partículas (por exemplo, pelas normas TAPPI: T 213 om-89, T 437 om-90 e T 537 om-96), são mais fáceis de ultrapassar mediante a utilização desta técnica. Além disso, a estimativa da quantidade de contaminantes através da AI requer áreas de análise menores do que as exigidas pelos métodos de contagem mencionados, facilitando a obtenção de resultados.

A norma T 213 om-89, que expressa a “sujidade” da pasta em termos de “área escura equivalente” (ppm), requer a análise de 6 a 12 m² de papel, de modo a assegurar a precisão do método de contagem. A T 437 om-90, utilizada no papel com o mesmo objectivo, recomenda a análise de 10 m², no mínimo; a T 537 om-96 está associada à análise de 1 m² de papel, mas quantifica apenas o número de partículas presentes (n^o manchas/m² papel).

Em contrapartida, os métodos de análise de imagem remetem para áreas de análise da ordem de 1161 cm² (Zeyer *et al.*, 1995a) ou 0.7 m² (Stuman, 1994). Estes valores foram apresentados nos trabalhos experimentais desenvolvidos pelos autores referidos, devendo ser considerados como valores de referência, uma vez que a área efectivamente necessária à análise de imagem depende das características da amostra a analisar, como se verá ainda nesta Secção.

A baixa precisão dos métodos normalizados está associada à variação dos critérios utilizados por diferentes operadores, na avaliação das amostras: comparação do aspecto visual das manchas presentes no papel e as apresentadas numa carta normalizada (Figura 2.43.).

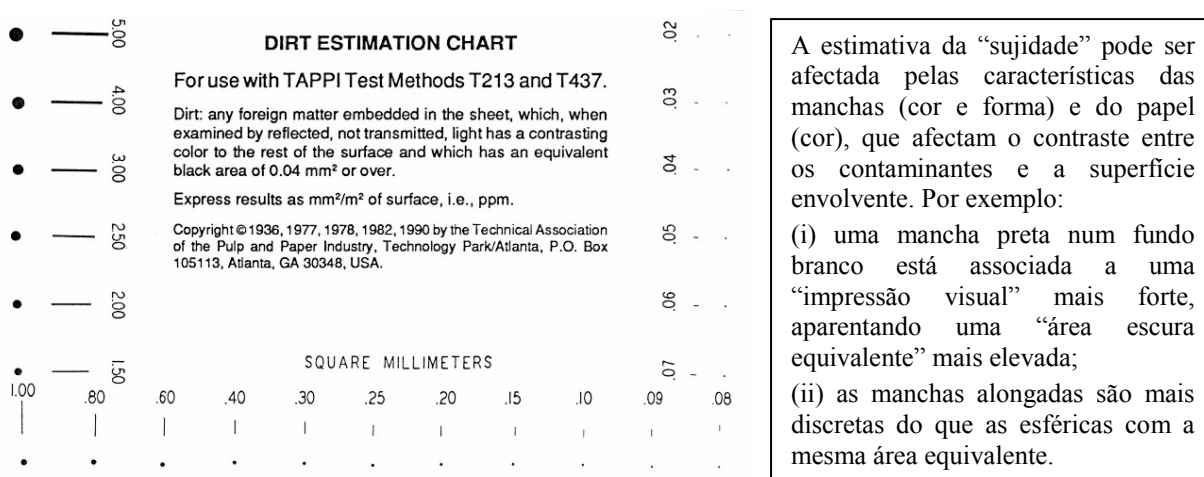


Figura 2.43.: Esquema da tabela de classificação de manchas no papel (T 213 om-89 e T 437 om-90).

Além da variabilidade de critérios, a precisão é condicionada pela “sujidade” presente nas amostras, decrescendo rapidamente quando esta aumenta. No caso da norma T 213 om-89, a avaliação da precisão foi efectuada em folhas de papel com níveis de sujidade na gama 1 – 5 ppm, tendo-se verificado que os resultados apresentados por vários operadores, depois da avaliação da mesma amostra, variavam em cerca de 15%. Note-se que as amostras avaliadas se apresentam praticamente limpas de contaminantes, beneficiando o estudo efectuado.

O método de análise de imagem

A análise de imagem (AI) está dividida em quatro fases essenciais: (i) observação da amostra através de um sistema de ampliação; (ii) transmissão da imagem, através de uma câmara de boa resolução, para um processador de imagem; (iii) tratamento da imagem captada mediante utilização das

ferramentas do processador de imagem (obtenção de uma imagem de grande contraste, a preto e branco); (iv) identificação e caracterização das partículas de tinta presentes na imagem.

A imagem captada e exibida no monitor do computador está dividida numa matriz de pontos (*pixels*). A intensidade de luz de cada *pixel* é avaliada, sendo-lhe atribuída um determinado valor, chamado nível de cinzento, que pode variar entre 0 (preto) e 255 (branco). Deste modo, ao seleccionar um limiar específico para o nível de cinzento, é possível classificar os *pixel* como objectos (neste caso, partículas de tinta) ou como plano de fundo (neste caso, fibras). Os *pixel* que fazem parte de objectos são contados, e os que fazem parte do plano de fundo, são ignorados. A Figura 2.44., apresentada no trabalho de Moss (1993) demonstra a importância da selecção adequada deste parâmetro para efectuar uma AI correcta.

Logo que os objectos presentes na imagem tenham sido individualizados, é possível proceder à sua caracterização (determinação de parâmetros como diâmetro, área, comprimento, largura, entre outros). Esta avaliação é tanto mais rigorosa quanto maior for a resolução do sistema de análise (Figura 2.45.).

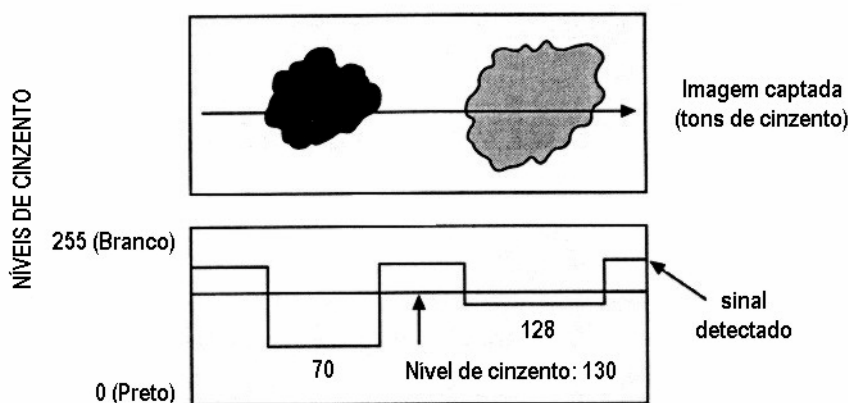


Figura 2.44.: Importância da definição do limiar para o nível de cinzento na quantificação das partículas de tinta (Moss, 1993).

Aquisição, tratamento e caracterização das imagens

O sistema de análise de imagem utilizado no presente trabalho é constituído por uma lupa binocular *Olympus* (modelo SZ-ST), fonte de iluminação *Olympus* (modelo TL2) e uma câmara CCD (*Charge-Coupled Device*) monocromática *Sony*, modelo AVC-DSCE, para aquisição de imagem. O sinal é tratado por um adaptador CMA-D5CE (*Sony*, Tokyo), sendo digitalizado em computador por uma placa de aquisição de imagens DT-3152 (Malboro, MA) (Figura 2.46.).

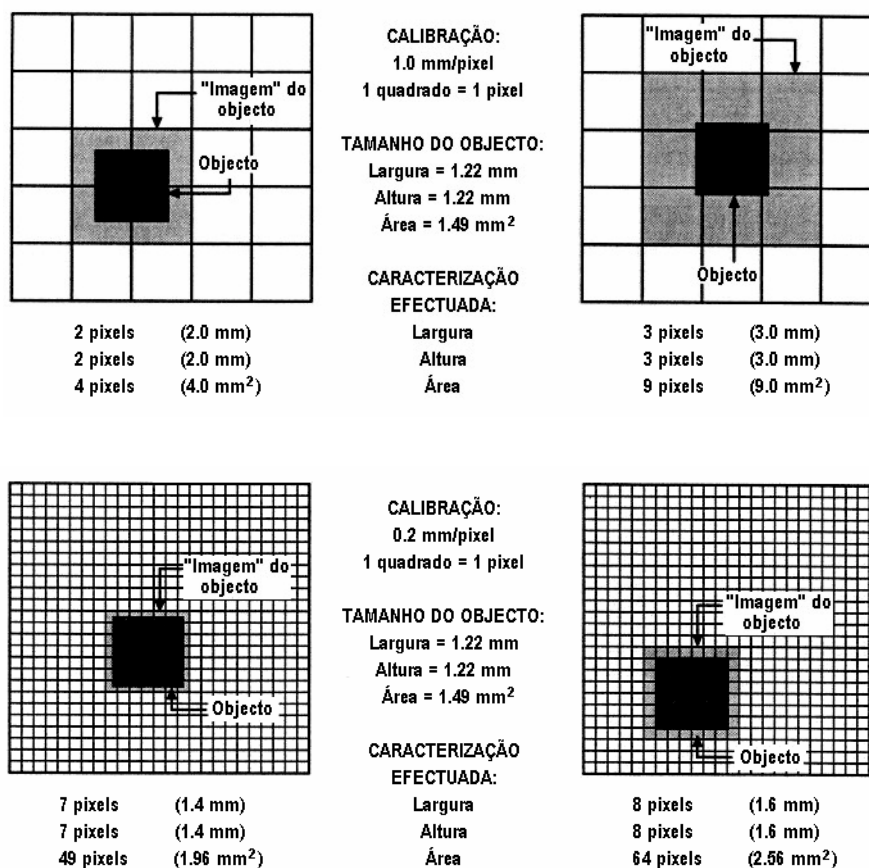


Figura 2.45.: Influência dos limites de detecção na análise de imagem (Moss, 1993).

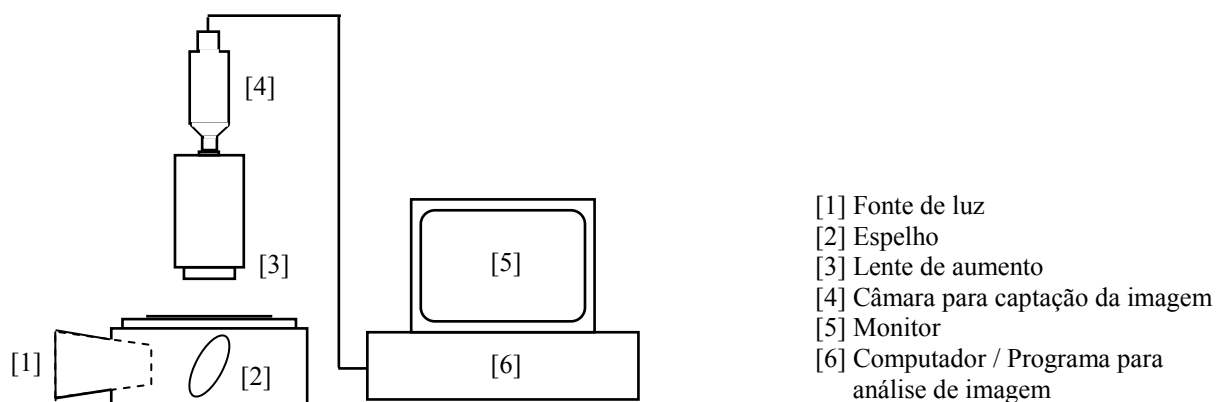


Figura 2.46.: Esquema representativo do equipamento utilizado na análise de imagem.

As imagens captadas em cada folha (40 imagens/folha de 1.2 g), foram recolhidas aleatoriamente através do programa comercial *Image Pro Plus 3.0* (Media Cybermetrics, Silverspring). Para cada tipo de pasta, a aquisição foi efectuada com a mesma ampliação e iluminação, para que os resultados pudessem ser comparados em diferentes amostras (Zeyer *et al.*, 1995a, 1995b; Moss, 1993).

Depois de testar várias ampliações (x10 e x20, com o microscópio óptico invertido modelo *Diaphot* da *Nikon*; x1, x2.5 e x4, com a lupa de aumento), optou-se por utilizar uma ampliação de 4x, uma vez que permite um compromisso razoável entre o aumento da imagem e a área de folha analisada. Além disso, uma menor ampliação (lupa de aumento) permite a observação de um manto de fibras mais homogéneo, focando-se sempre o plano superior. Com as ampliações maiores torna-se difícil estabelecer o plano de focagem pretendido, devido à formação das folhas em camadas e ao seu carácter translúcido (folhas de 1.2 g). As Figuras 2.47. e 2.48. exemplificam o tipo de imagens obtidas com a lupa de aumento, para algumas das pastas utilizadas neste trabalho.

A calibração do sistema de aquisição (ampliação 4x) foi efectuada por medição com um micrómetro, tendo sido encontradas as correlações apresentadas na Tabela 2.14.. A resolução do sistema utilizado é de $29.86 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$.

1 mm (horizontal)	184 pixel
1 mm (vertical)	182 pixel
Área	33488 pixel/mm ²
Perímetro	183 pixel/mm

A área da folha captada em cada imagem foi da ordem de 438528 pixel (764 X 574), ou seja, cerca de 13 mm^2 . A área total analisada em cada folha foi de 5.2 cm^2 . A dimensão da menor partícula detectada foi de $297 \mu\text{m}^2$ (10 pixel), equivalente a um diâmetro de aproximadamente $19 \mu\text{m}$ (admitindo, como referência, partículas esféricas).

A iluminação é um dos pontos mais críticos na AI, uma vez que a “aparência” do fundo das imagens (formado pelas fibras) é determinante na detecção das partículas de tinta; é fundamental estabelecer condições de operação que permitam uma boa uniformidade (Moss, 1993; Jordan *et al.*, 1993). O tipo de luz e o posicionamento da fonte de iluminação são factores importantes pois afectam o comportamento das fibras durante a análise (Figura 2.49.).

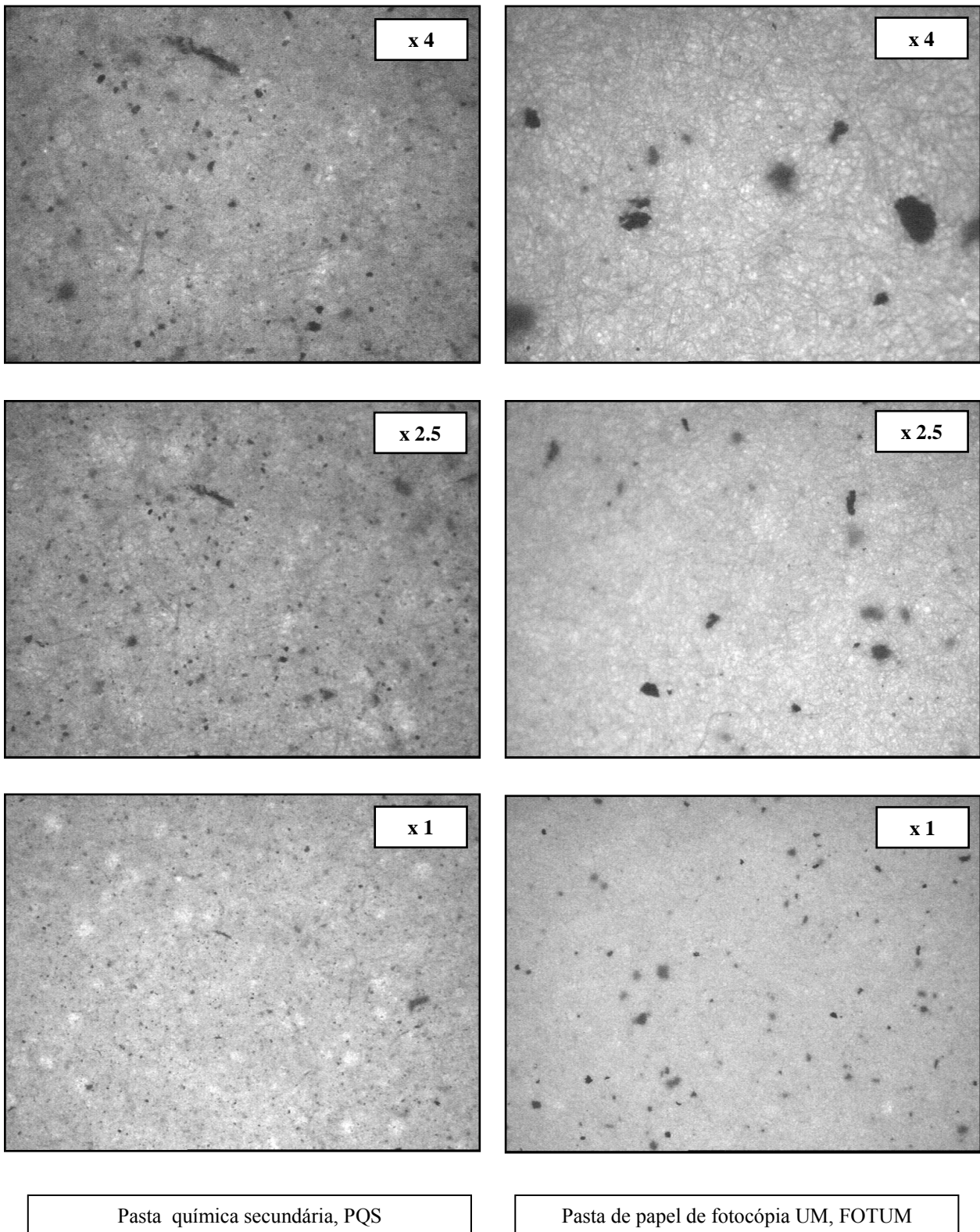


Figura 2.47.: Análise de imagem (observação com diferentes ampliações).

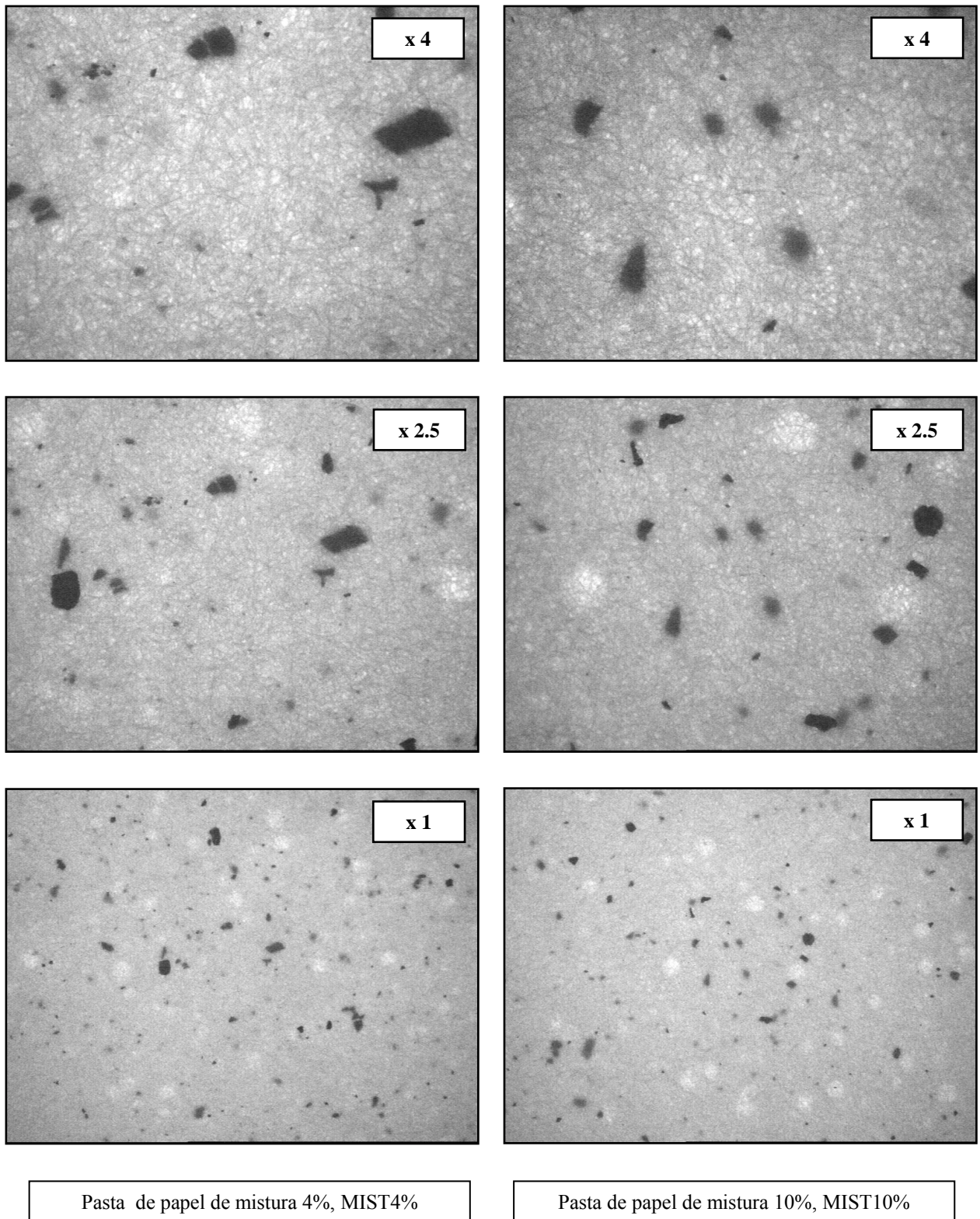
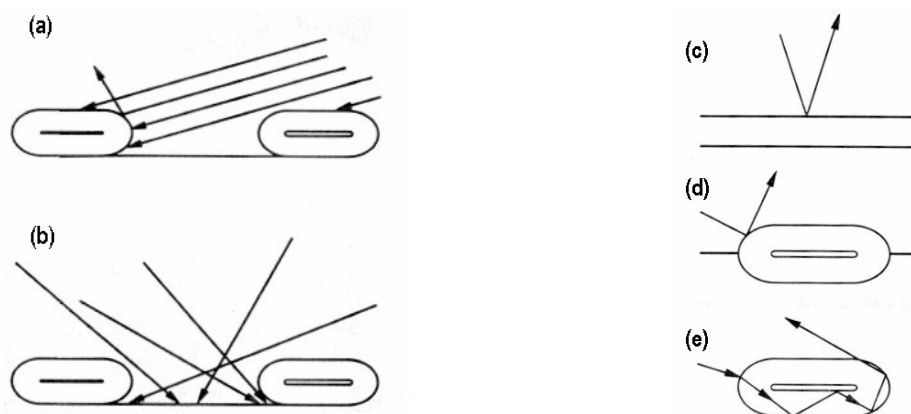


Figura 2.48.: Análise de imagem (observação com diferentes ampliações, outros exemplos).



(a) Quando os raios luminosos incidem sobre as fibras numa única direcção, há formação de sombras. Pelo contrário, quando incidem em todas as direcções, as sombras já não aparecem. (b) O aumento do brilho no plano de fundo (manto de fibras) pode ocorrer por incidência dos raios luminosos na superfície plana das fibras (c), nas reentrâncias criadas pelas fibras à superfície do papel e por reflexão da radiação no interior da fibra até sair novamente para o exterior (d).

Figura 2.49.: Efeito do tipo de luz e posicionamento da fonte de iluminação na observação das amostras de papel (Jordan *et al.*, 1993).

No presente trabalho, optou-se por iluminar as folhas de papel através do plano inferior (Figura 2.46.), fazendo uso de um espelho (superfície baça, para melhor espalhamento da luz) que reflectia sobre as amostras, os raios luminosos emitidos por uma lâmpada incandescente. Com este procedimento pretendeu-se reduzir a acção da luz na superfície de análise. As imagens foram captadas a valores constantes de contraste e brilho (100, nos dois casos), estabelecidos no programa de aquisição.

Nestas condições, verificou-se que as folhas sujeitas a uma luz mais intensa, são mais difíceis de analisar. No caso da análise de folhas menos homogéneas, o excesso de luz agrava o aparecimento de sombras e aumenta os contrastes no plano de fundo, dificultando a distinção entre as zonas escuras que correspondem a aglomerados de fibras e as zonas escuras que correspondem às partículas de tinta. Em folhas bem formadas, este problema é menor, mas a intensidade de luz elevada pode desfavorecer a análise pela atenuação dos contornos das partículas, subdimensionando a sua área. A análise é particularmente difícil em pastas que contenham partículas de tinta de menor tamanho. A Figura 2.50. apresenta imagens obtidas em diferentes condições de iluminação (escala de iluminação da fonte de luz utilizada: 1-6); a análise é exemplificada com duas pastas: pasta PQS (partículas de tinta menores) e pasta LAS10% (partículas de tinta maiores). Note-se que a identificação incorrecta do limite dos objectos também pode acontecer quando a iluminação é fraca, uma vez que não se dispõe do contraste fundo/tinta necessário. Tendo em conta estas análises preliminares, optou-se pela realização das análises no nível de iluminação 5.

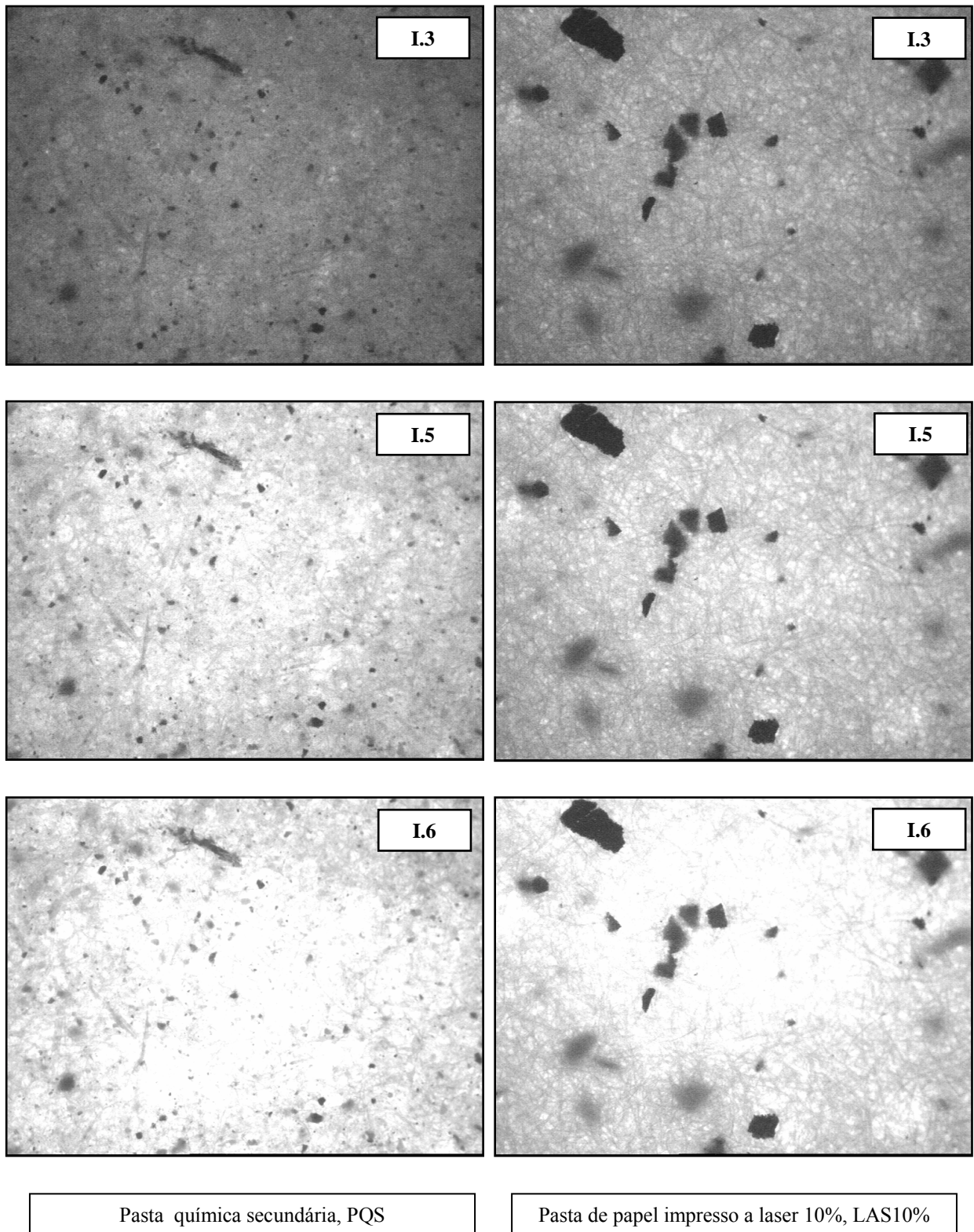


Figura 2.50.: Análise de imagem (observação com diferente intensidade de luz).

Os resultados da análise de imagem dependem do lado da folha onde se processa a análise, uma vez que, durante a formação, os contaminantes não se acumulam de igual modo nos dois lados (Prasad *et al.*, 1992; Jordan *et al.*, 1993; Stuman, 1994; Zeyer *et al.*, 1995a; Dorris, 1999a). Os dois lados de uma folha podem assim ser considerados amostras independentes, quando se pretendem repetidas análises da mesma pasta. No presente trabalho, as folhas laboratoriais foram analisadas apenas de um lado, optando-se pelo lado de cima (lado não brilhante, que não esteve em contacto com a teia, durante a formação), uma vez que é o utilizado nas medições do grau de brancura ISO e do ERIC. Este assunto voltará a ser abordado na Secção “Preparação das amostras para a análise de partículas de tinta”.

Para tratar as imagens captadas, identificar e contar as partículas e determinar a sua forma e tamanho, utilizou-se um programa comercial disponível para a análise de imagem (*Globalab Image 3.2., Data Translation, Marlboro*). O programa disponibiliza um conjunto de ferramentas bastante versátil para o tratamento das imagens. Tendo em conta o elevado número de amostras a analisar, procurou-se estabelecer um protocolo para manipulação das imagens, o mais simples e eficaz possível. A ferramenta que melhor correspondeu aos objectivos demarcados foi o filtro CONVEX, que permite, por si só, eliminar o plano de fundo (convertendo-o a branco), mantendo as partículas de tinta (convertendo-as a preto). A eficiência deste filtro depende da selecção adequada do limiar para o nível de cinzento, uma vez que o tamanho das partículas pode ser alterado de acordo com esse valor: um valor baixo pode subdimensionar a área coberta de tinta e um valor alto pode sobredimensionar essa área. Os valores utilizados variaram na gama 145 – 155, dependendo das pastas analisadas; para utilização deste filtro as partículas foram identificadas como sendo os “objectos escuros”. A determinação do limiar para o nível de cinzento consistiu na análise de uma imagem e variação do valor, até que a superfície de todas as partículas de tinta fosse totalmente convertida a preto. A contagem de partículas é favorecida quando se analisam amostras uniformes, uma vez que se torna possível aumentar o limiar para o nível de cinzento (o risco de quantificar irregularidades no plano de fundo como partículas de tinta é menor). Este procedimento permite que as partículas que se encontram junto à superfície, sob camadas finas de fibras (visíveis com uma cor cinzenta mais clara), sejam incluídas na análise.

Para aumentar a reprodutibilidade dos resultados, o limiar para o nível de cinzento estabelecido para uma dada amostra foi o mesmo em todas as análises efectuadas com esse tipo de pasta (Zeyer *et al.*, 1995a, 1995b). O filtro em questão pode ser aplicado em iterações consecutivas, mas altera a forma dos objectos, uma vez que elimina os elementos côncavos (Figura 2.51.). Para evitar que isso aconteça de modo significativo com as partículas de tinta, o filtro só sofreu uma iteração.

A Figura 2.52. mostra o resultado da aplicação desta ferramenta na análise da pasta de papel de fotocópia desintegrado a 4%, FOT4%: tendo em conta as partículas de tinta, as imagens inicial e

tratada (A e B) são bastante semelhantes; essa situação é facilmente verificada na imagem (C). As principais diferenças residem na periferia das imagens, onde são detectadas algumas irregularidades. Sempre que se verificou, esta situação foi resolvida do seguinte modo: (i) desprezou-se a região problema na etapa de identificação das partículas; (ii) aumentou-se o limite inferior da gama de tamanhos considerada nessa região; ou (iii) não se consideraram as partículas junto aos limites da imagem.

As condições gerais, impostas para a identificação dos contaminantes foram: gama de detecção (10 – 2000/12000 pixel); limiar para o nível de cinzento (150); desprezar as partículas presentes nos limites da imagem. O limite superior da gama de detecção foi mais baixo nas pastas química secundária (PQS), química secundária destintada (PQSD) e mecânica secundária (PMS), nas quais os tamanhos médio e máximo, apresentados pelas partículas de tinta, eram menores.

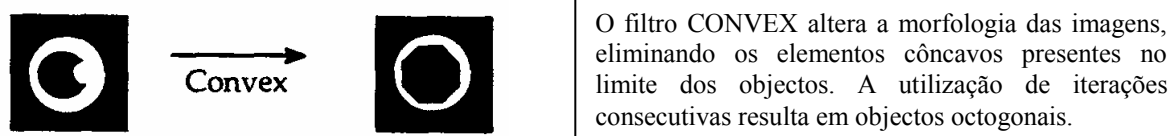
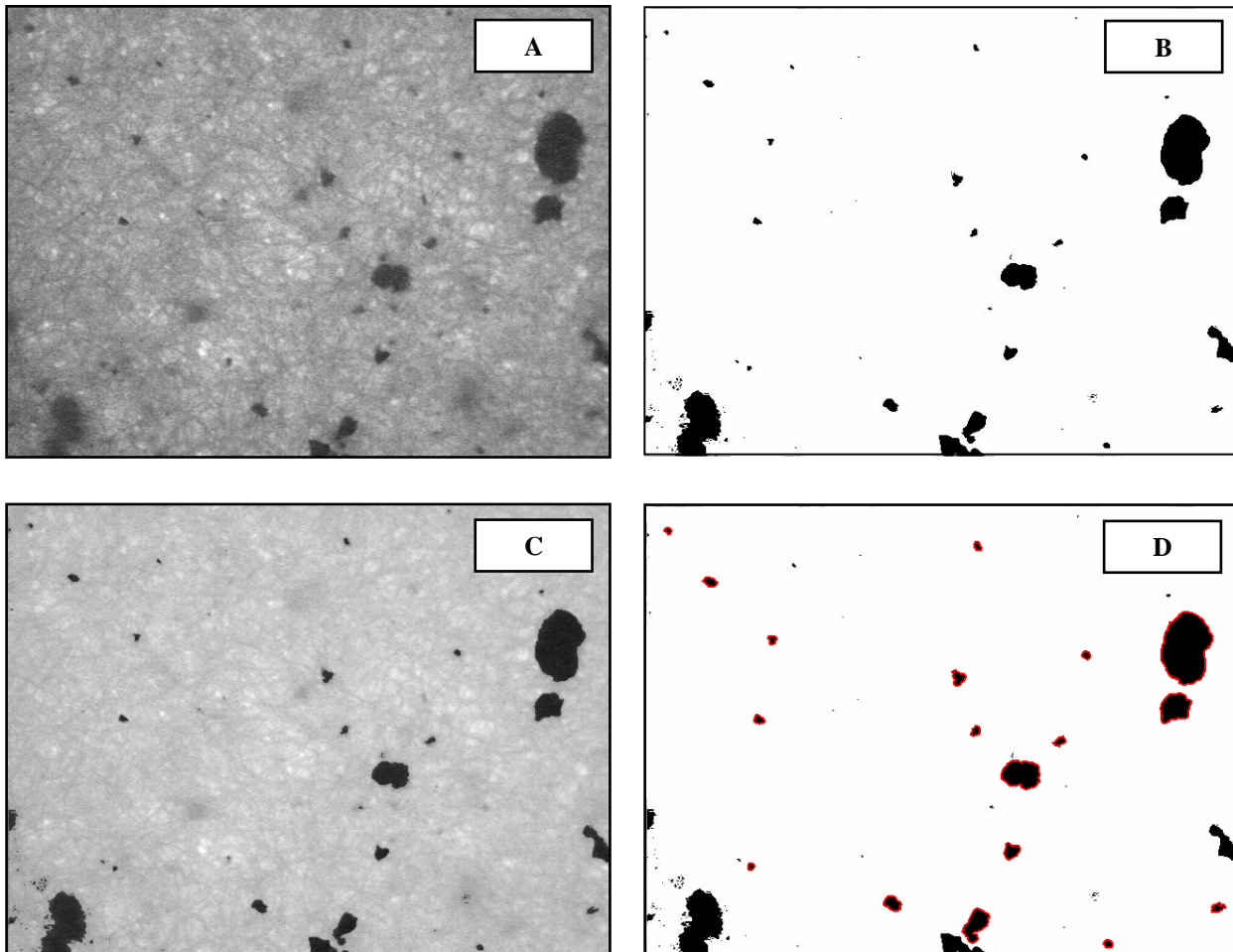


Figura 2.51.: Filtro de morfologia CONVEX (*Globalab Image Instruction Manual*, 1994).

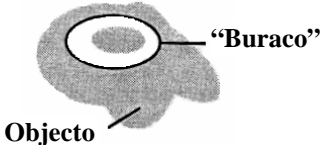
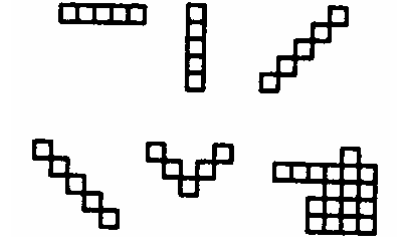
A forma e tamanho das partículas de tinta é muito variada em qualquer das amostras analisadas. A sua caracterização, através do *Globalab Image*, incluiu a determinação de três parâmetros característicos: área total, perímetro e esfericidade (Tabela 2.15.). Estes valores, bem como os valores estatísticos determinados para cada imagem (Tabela 2.15.) foram transferidos para o *Microsoft® Excel 2000*, para compilação e determinação dos resultados para cada folha, através das ferramentas de estatística existentes no programa: área coberta de tinta (ppm), avaliação estatística da forma e tamanho das partículas. O tratamento estatístico dos valores da área coberta de tinta (determinação do desvio padrão e do intervalo de confiança) foi efectuado com base no processo de cálculo proposto por Zeyer *et al.* (1995a, 1995b), tal como é descrito em “Amostragem”.



- (A) Imagem captada, ampliação x4 e Intensidade de luz 5.
(B) Tratamento da imagem com o filtro CONVEX, limiar para o nível de cinzento de 150, opção “objectos escuros”, 1 iteração.
(C) Sobreposição das imagens captada e tratada.
(D) Identificação das partículas de tinta na imagem tratada, limiar para o nível de cinzento de 150.

Figura 2.52.: Aplicação das ferramentas do *GlobaLab Image* na análise das imagens captadas (Pasta de papel de fotocópia 4%).

Tabela 2.15.: Descrição dos parâmetros determinados no *Globalab Image*

Área total	Indica a área total de cada partícula, incluído os “buracos” (se existirem). O valor Área, exclui os “buracos”. Os “buracos” são definidos por valores de nível de cinzento não incluídos na gama estabelecida para os objectos. A Figura 2.53. esquematiza a situação descrita.	
Perímetro	Corresponde ao comprimento do bordo das partículas. O calculo deste parâmetro não é muito rigoroso devido à distribuição apresentada por alguns dos pixel que definem as partículas (distribuição em escada, Figura 2.54.). Para minimizar o erro associado ao parâmetro, o calculo incluí uma correcção que consiste na subtracção de um factor de correcção, ao valor inicialmente determinado. Este factor assume que metade dos pixel estão ligados lado a lado, e a outra metade, através dos cantos.	
Esfericidade	A equação 2.24. permite estabelecer um valor na gama 0.0 – 1.0, que traduz a proximidade da forma da partícula a um círculo.	$\frac{4\pi \times \text{Área}}{\text{Perímetro}^2} \quad (\text{Equação 2.24.})$
Área do ROI	Área total analisada em cada imagem.	
Área das “Part”	Soma da área de todas as partículas da imagem.	
Razão “Part”	Relaciona a área total de partículas presentes numa imagem, com a área total analisada.	$\frac{\text{Área do ROI}}{\text{Área das "Part"}} \quad (\text{Equação 2.25.})$

Amostragem

O erro associado ao processamento de imagem depende de vários factores (Zeyer *et al.*, 1995a):

(i) falta de precisão do sistema de medida. O erro associado a esta situação pode ser estimado mediante análises sucessivas da mesma amostra; segundo a bibliografia, este erro é comparativamente pequeno.

(ii) erros sistemáticos associados às condições estabelecidas pelo operador, para efectuar a análise. Apesar de constituir um problema na comparação de resultados provenientes de outros equipamentos ou de análises efectuadas segundo metodologias diferentes, em termos relativos, para comparação de amostras diferentes, analisadas em condições idênticas, estes erros são anulados.

(iii) da amostragem. Este é o factor de maior importância, uma vez que a distribuição dos contaminantes nas amostras acontece aleatoriamente. O facto de se considerar apenas uma parcela da amostra total durante a análise resulta, necessariamente, em níveis de sujidade ligeiramente diferentes, para diferentes tomas. À partida, quanto maior for a amostragem, menor será o erro associado à análise. O aumento da área analisada é especialmente importante nas amostras que apresentam níveis de impurezas mais baixos, onde o erro relativo da análise tende a aumentar (comprovado na Tabela 2.18., amostras PQS *versus* PQSD).

Zeyer *et al.* (1995a, 1995b) desenvolveram um conjunto de equações que permite, quando a população de partículas presente na amostra é conhecida, estimar a área a analisar, de modo a reduzir o erro da análise a um valor desejado (Equações 2.26. e 2.27). As equações foram testadas na gama 10 – 1000 ppm, onde foi encontrada uma boa correlação. A sua aplicação exige uma deposição aleatória das partículas, não sendo aplicável no caso em que estas tendem a aglomerar. A área necessária à análise é tanto menor, quanto menor for o tamanho médio das partículas (onde a contagem de partículas por área é mais elevada). Este tratamento estatístico é consistente com a norma T 437 om-90, segundo a qual a precisão do método de contagem é dependente do número de partículas contadas.

$$\%DP(A_T) = 100\% \times \left\{ \left[1 + \frac{\text{Var}(A_i)}{A_M^2} \right] / (N+1) \right\}^{0.5} = 100\% \times \left\{ \left[1 + \frac{\text{Var}(A_i)}{A_M^2} \right] / \left[\frac{A_S \times (\text{ppm})}{10^6 \times A_M} + 1 \right] \right\}^{0.5} \quad (\text{Eq. 2.26.})$$

$$\%IC(A_T)^2 = 12000 \left\{ 1 / \left[\frac{A_S \times (\text{ppm})}{10^6 \times A_M} \right] \right\} \quad (\text{Equação 2.27.})$$

Onde: %DP (A_T), é o desvio padrão associado à área coberta de tinta

A_T , é a área total coberta de tinta

$\text{Var}(A_i)$, é a variância associada à área das partículas (equivalente a $[DP(A_i)]^2$)

A_i , é a área de cada partícula

A_M , é a área média das partículas

N , número total de partículas

A_S , é a área analisada

ppm, é a concentração de impurezas presente nas amostras, expressa em ppm (mm^2/m^2)

%IC é o intervalo de confiança associado à área coberta de tinta (é calculado considerando um nível de confiança de 95%, ou seja, em cada 20 medidas, apenas uma não está compreendida no intervalo determinado)

Uma vez que a área coberta de tinta nas amostras utilizadas neste trabalho é superior à estudada por Zeyer *et al.* (<1000 ppm), optou-se por testar a Equação 2.26. nestas condições, antes de a integrar no tratamento de dados. Para isso, o desvio padrão e o intervalo de confiança obtidos com a aproximação de Zeyer *et al.* foram comparados com os obtidos a partir da análise estatística padrão de dados experimentais (Tabelas 2.16. e 2.17.). Este estudo só foi realizado com a pasta química secundária. Foram analisadas 4 folhas. Para cada folha foram recolhidos conjuntos de 10, 20 e 30 imagens.

Tabela 2.16.: Estimativa do desvio padrão e intervalo de confiança associados à área coberta de tinta, em função da área de análise (Equações 2.26. e 2.27.; Zeyer *et al.*, 1995a, 1995b)

	A_S utilizado (cm ²)	Nº imagens nas condições de análise	%DP (calculado) *	%IC (calculado) *
10 imagens	1.3	10	7.5	4.7
20 imagens	2.6	20	5.3	3.3
30 imagens	3.9	30	4.3	2.7

* %DP e %IC foram calculados com base nas características apresentadas na Tabela 2.18. para a amostra PQS.

Tabela 2.17.: Desvio padrão e intervalo de confiança associados à área coberta de tinta, em função da área de análise (análise estatística dos dados experimentais, Excel 2000)

	Área coberta de tinta (ppm)				Média	%DP (experimental)	%IC (experimental)
	Folha 1	Folha 2	Folha 3	Folha 4			
10 imagens	11735	8802	11480	9808	10456	13.3	13.1
20 imagens	11176	10681	11043	10458	10840	3.0	3.0
30 imagens	10714	10080	10031	10325	10288	3.0	3.0

Para recolhas superiores a 20 imagens, os desvios padrão obtidos foram da mesma ordem de grandeza ($\approx 3\%$), pelo que o processo de cálculo proposto por Zeyer *et al.* parece ser aplicável para concentrações de tinta mais elevadas. A menor gama de tamanho, associada às partículas presentes nestas amostras (relativamente às testadas por Zeyer *et al.*), também não afectou a estimativa do erro.

A Tabela 2.18. apresenta a estimativa da área considerada necessária para obter um desvio padrão máximo de 5%, para algumas das pastas testadas. Excepto no caso das pastas PQSD, FOTUM,

MIST4% e MIST10%, o número de imagens a captar é inferior a 40 imagens. Tendo em conta o elevado número de amostras a analisar (antes e depois do processo de destintagem), a utilização de um número limitado de imagens é indispensável. Assim, optou-se pela aquisição de 40 imagens para todas as amostras, prevendo-se um aumento no desvio padrão para 13%, 11%, 14% e 12%, nas pastas PQSD, FOTUM, MIST4% e MIST10%, respectivamente.

Para as amostras apresentadas na Tabela 2.18., deve ainda considerar-se a possibilidade desta avaliação estar associada a um desvio padrão mais significativo, depois de aplicado o tratamento de destintagem. Se a área média das partículas for semelhante em todas as amostras (não tratada e destintadas), quanto menor for a contagem de partículas numa determinada área de análise (em função da menor quantidade de tinta presente), maior será o erro associado à estimativa (equações 2.26. e 2.27.). Esta situação é evidenciada pelas amostras PQS e PQSD, nas quais o valor da área média das partículas é semelhante ($2408 \mu\text{m}^2$ e $2043 \mu\text{m}^2$, respectivamente) e a quantidade de tinta presente é de 10291 ppm e 903 ppm (respectivamente). Nestas condições, a pasta PQSD obriga à análise de mais 259 imagens do que a pasta PQS, de modo a manter o mesmo desvio padrão (5%).

Apesar de em alguns casos, a área analisada (5.2 cm^2) não ser suficiente para manter o desvio padrão inicialmente pretendido (5%), admite-se que a manipulação de quantidades pequenas de pasta durante os ensaios (cerca de 25 g a.s.) e a sua correcta homogeneização antes da formação das folhas, assegura a qualidade da análise comparativa entre pastas não tratadas e destintadas, no estudo a realizar (Secção 3.3.). Deve ainda salientar-se que, nesse estudo, a área total analisada para a avaliação de cada condição experimental será de 10.4 cm^2 , distribuída por duas folhas, obtidas em ensaios diferentes. Assim, ainda que a área de análise possa ser limitada, a coincidência de resultados obtidos em folhas provenientes de ensaios diferentes, garantirá que a utilização desta técnica é adequada aos objectivos a que se propõem: testar a eficiência de vários sistemas de destintagem. De facto, nos ensaios realizados, verificou-se que o coeficiente de variação entre as medições obtidas em folhas formadas a partir de pastas tratadas em condições idênticas foi sempre inferior a 10%. Na Secção 3.3.1., será apresentada uma avaliação do sistema de análise de imagem utilizado que permitirá reforçar as condições aqui estabelecidas.

Do estudo efectuado com a pasta PQS pretendeu-se ainda verificar se a recolha aleatória de imagens condiciona os resultados obtidos, tornando indispensável a recolha localizada (sempre nos mesmos pontos de cada folha). Para recolhas superiores a 20 imagens, os valores de área coberta de tinta resultantes da análise de 4 folhas (recolha aleatória), difeririam em cerca de 3%, pelo que se optou por este tipo de recolha, de mais fácil execução (Tabela 2.17.). A pequena variação estatística associada à análise destas folhas também permite validar as condições de análise seleccionadas. Embora outros

autores (Stuman, 1994; Zeyer *et al.*, 1995a) refiram áreas de análise superiores para análise de imagem, o processo por eles desenvolvido envolve a avaliação de uma população bastante mais extensa do que a utilizada neste trabalho: neste caso, o universo de avaliação varia entre 5 kg a.s. (nas amostras iniciais, Tabela 2.18.) e 25 g a.s. (nos ensaios efectuados). De facto, para estudos semelhantes ao efectuado no presente trabalho, as áreas de análise utilizadas são normalmente inferiores (Prasad *et al.*, 1992; Lévesque *et al.*, 1998b). No entanto, muitos dos estudos de investigação que utilizam esta técnica para quantificar a tinta presente no papel, não descrevem a metodologia e condições de amostragem associadas à AI (Kim *et al.*, 1991; Prasad, 1993; Prasad *et al.*, 1993; Jeffries *et al.*, 1994; Ow *et al.*, 1995). A Tabela 2.19. apresenta alguns dos trabalhos em que foram indicadas as condições utilizadas na análise de imagem; os sistemas de AI em que a aquisição se processa através da digitalização da imagem da superfície do papel estão associados a áreas de análise mais extensas e limites de detecção superiores.

Tabela 2.18.: Estimativa da área a analisar no sistema de análise imagem
(Equação 2.26., Zeyer *et al.*, 1995a)

Pastas (Amostras base)	Características da amostra			A_S (cm ²)	N ^o imagens (condições da análise)
	A_M	DP(A _i)	ppm		
Pasta química secundária (PQS)	2408	3496	10291	2.9	22
Pasta mecânica secundária (PMS)	1020	1783	4073	4.1	31
Pasta química destintada (PQSD)	2043	3562	903	36.6	281
Pasta impr. fotocópia UM (FOTUM)	8360	30112	18526	25.6	194
Pasta mistura 4% (MIST4%)	19265	51758	16941	37.4	288
Pasta mistura 10% (MIST10%)	14870	26814	8615	29.4	226
Pasta impr. fotocópia 4% (FOT4%)	6466	298	17330	1.5	12
Pasta impr. fotocópia 10% (FOT10%)	6356	418	14976	1.7	13
Pasta impr. laser 4% (LAS4%)	20692	298	18120	4.6	35
Pasta impr. laser 10% (LAS10%)	15202	298	13595	4.5	34

* Estimativa obtida num conjunto preliminar de análises de imagem, efectuado segundo o protocolo definido em “Aquisição, tratamento e caracterização das imagens”.

Tabela 2.19: Aplicação da análise de imagem na determinação da quantidade de tinta presente em amostras de papel (condições experimentais apresentadas em alguns trabalhos)

	Prasad et al. (1992)	Stuman (1994) *	Zeyer et al. (1995a)	Lévesque et al. (1998b)	Presente trabalho
Tamanho da menor partícula analisada	Não é referido	0.015 mm ²	0.007 mm ²	1º Método: 15 – 70 µm 2º Método: 69 – 181 µm	297 µm ²
Tamanho das imagens	0.075 mm ²	35000 mm ² (≈ 1/2 folha A4)	5805 mm ² (≈ 1/10 folha A4)	1º Método: 3.2 mm ² 2º Método: 77.11 mm ²	13 mm ²
Número de imagens	20	20	20	Não é referido	40
Área total analisada	0.015 cm ²	7000 cm ² (≈ 11 folhas A4)	1161 cm ² (≈ 2 folhas A4)	Não é referido	5.2 cm ² (≈ 1/120 folha A4)
Método para aquisição das imagens	Não é referido	Através de <i>Scanner</i> , sem ampliação, iluminação das amostras com luz reflectida	Através de <i>Scanner</i> , sem ampliação	1º Método: Através de câmara CCD, amp. x2.5, iluminação das amostras com luz transmitida 2º Método: Através de câmara CCD, s/ ampliação, iluminação das amostras com luz fluorescente (difusa) incidente	Através de câmara CCD, ampliação x4, iluminação das amostras por reflexão através do plano inferior com luz incandescente
Apresentação de resultados	Média dos resultados obtidos nas 20 imagens	Média dos resultados obtidos nas 20 imagens	Média dos resultados obtidos nas 20 imagens	Não é referido	Compilação dos resultados obtidos nas 40 imagens

* Embora o sistema de análise de imagem utilizado permita detectar partículas com área mínima de 0.015 mm², o valor considerado para a análise de resultados foi de 0.04 mm² (valor mínimo das normas TAPPJ).

Preparação das amostras para a análise de partículas de tinta

A preparação das amostras para análise é um factor de grande importância, uma vez que determina a qualidade da imagem captada (McCool e Taylor, 1983). O processo utilizado deve ser mantido na avaliação de todas as amostras, uma vez que as condições utilizadas durante a preparação (nomeadamente, o pH, a concentração da suspensão de fibra, o tipo de equipamento usado na formação dos espécimes e a qualidade da água de diluição) alteram as interacções químicas e físicas nas suspensões, e afectam a formação do manto de fibras e a retenção e distribuição das partículas de tinta (Lévesque *et al.*, 1998b; Dorris, 1999a).

A preparação de espécimes para a análise de imagem pode seguir vários métodos: (i) formação de folhas laboratoriais com gramagem variada; (ii) formação de mantos de fibras em funis de *Büchner*; (iii) retenção de fibras em membranas; (iv) preparação de lâminas microscópicas (McCool e Taylor, 1983; Lévesque *et al.*, 1998b; Dorris, 1999a). O mais indicado parece depender dos objectivos dos autores e do tipo de amostra testada. A análise a partir de folhas laboratoriais é bastante utilizada, provavelmente porque estas representam a base de muitas das análises laboratoriais efectuadas ao papel: no mesmo conjunto de folhas, é possível determinar vários parâmetros. A principal desvantagem está associada ao efeito de dupla face, facilmente visível nas folhas de papel (o lado que esteve em contacto com a teia é mais liso e brilhante). O problema é especialmente importante em amostras que contêm partículas de tinta com características diferentes, uma vez que estas se distribuem e depositam de diferente modo durante a formação das folhas, contribuindo para a alteração das medições. Nos seus estudos, Dorris (1999a, 1999b) considerou dois tipos de partículas de tinta, as “livres” e as que têm fibra aderida à superfície, que podem ser partículas não totalmente desalojadas ou que readeriram às fibras. Segundo aquele autor, as partículas de tinta “livres” acumulam-se na superfície das folhas (lados superior e inferior), enquanto que as partículas com fibra aderida se distribuem aleatoriamente no manto de fibras. Com base neste pressuposto, Dorris (1999b) desenvolveu um modelo matemático capaz de determinar a eficiência efectiva da flutuação (eficiência na remoção de partículas de tinta “livres”), a partir de medições de ERIC ou da contagem de partículas, nos dois lados das folhas (1.2 g), formadas antes e depois da operação de flutuação. O procedimento permitia ainda estimar a quantidade de partículas de tinta com fibra aderida, presentes nas folhas analisadas.

A deposição em membranas maximiza a retenção de tinta e minimiza o efeito de dupla face, verificado nas folhas de papel (Dorris, 1999a); Lévesque *et al.* (1998b) recomenda a formação de mantos de fibra em funis de *Büchner*, relativamente às folhas laboratoriais, uma vez que a retenção de tinta é maior nestas amostras.

No presente caso, optou-se pela utilização de folhas laboratoriais (área circular: 200 cm²). A gramagem mais adequada foi seleccionada através da análise de folhas com diferente peso (0.4, 0.6, 0.8, 1.2 e 2.4 g) no sistema de análise de imagem. Optou-se pela gramagem de 60 g/m² (1.2 g de fibra seca), para a qual se obteve a melhor formação, indispensável à aquisição de imagens com boa definição e fáceis de tratar. As folhas em que a formação é menos homogénea, sendo visíveis “buracos” (acontece nas folhas muito finas, de gramagem baixa) e/ou aglomerados de fibra, estão associadas a imagens com planos de fundo com níveis de cinzento mais variados. Nestes casos, a identificação correcta das partículas de tinta é mais difícil. A selecção adequada do limiar para o nível de cinzento é difícil: a utilização de um valor elevado, que garanta a eliminação total do plano de fundo, pode subestimar as partículas de tinta presentes; um valor menos elevado, que permita a quantificação correcta das partículas de tinta, pode incluir na análise, as manchas associadas aos aglomerados de fibras.

2.6.6. Preparação de amostras para monitorização e validação dos métodos utilizados na avaliação dos sistemas de destintagem

As medidas de grau de brancura ISO, ERIC e da análise de imagem foram comparadas de modo a validar a sua aplicação na avaliação da eficiência dos sistemas de destintagem. Para isso, utilizaram-se dois tipos de amostras:

- Folhas laboratoriais resultantes da mistura de duas pastas químicas, uma bruta e outra já destintada (PQS e PQSD), em diferentes proporções.

Depois de desintegradas (desintegrador laboratorial especificado na norma ISO 5263: 1995) durante 600 rotações, as duas suspensões de pasta foram diluídas em água (0.3%). As soluções foram misturadas em diferentes quantidades, de modo a obter as seguintes proporções: 100%PQSD, 10%, 20%PQS, 40%PQS, 60%PQS, 80PQS e 100%PQS.

- Folhas laboratoriais obtidas com pastas sujeitas a diferentes processos de tratamento (ensaios preliminares de destintagem química); as amostras tratadas provêm da mesma recolha de pasta química secundária.

3. Resultados e discussão

O presente capítulo divide-se em três Secções distintas: “Caracterização dos materiais celulósicos” (Secção 3.1.), “Modificação das propriedades das fibras” (Secção 3.2.) e “Destintagem de pastas” (Secção 3.3.). O trabalho foi desenvolvido tendo como principal objectivo o aproveitamento e beneficiação de fibras secundárias para a produção de papel através da aplicação de enzimas. A primeira Secção envolve a caracterização de vários materiais celulósicos e a avaliação do seu estado de modificação após tratamento enzimático. A segunda e terceira Secções, compreendem o tratamento das pastas de papel através de diferentes metodologias no sentido de verificar as alterações na qualidade do produto final: o papel.

3.1. Caracterização dos materiais celulósicos

A caracterização dos materiais celulósicos e a subsequente avaliação das alterações sofridas, após tratamento, é essencial à interpretação dos resultados apresentados nas Secções 3.2 e 3.3.: foram analisados as interacções sólido/líquido, a permeabilidade do bolo de fibras, o tamanho das partículas e o aspecto geral das amostras, o grau de polimerização e a cristalinidade.

O trabalho desenvolvido pretende contribuir essencialmente para a melhor compreensão do sistema glicanases/fibras/pasta/papel. De facto, ao contrário dos métodos tradicionalmente usados na modificação das propriedades das fibras e pastas de papel, o modo de acção das enzimas no contexto da indústria de papel ainda é objecto de algum desconhecimento. A seguir, discutem-se as diferenças encontradas na caracterização das propriedades acima referidas, antes e depois do tratamento enzimático das pastas e analisa-se o modo como o estado inicial das pastas condiciona a acção das enzimas. Como principal objectivo, fica a tentativa de esclarecer o modo de acção das enzimas sobre as fibras.

Face à disparidade por vezes encontrada nos estudos de caracterização das celulosas, o presente trabalho inclui a análise crítica de alguns métodos, cujo princípio analítico afecta a determinação dos parâmetros quantificados (grau de polimerização, cristalinidade). Discute-se a facilidade de execução, rigor, sensibilidade e correlação de várias técnicas.

3.1.1. Análise térmica das interações sólido/líquido

Na presente Secção pretende-se avaliar o efeito do tratamento enzimático na quantidade de água adsorvida nas amostras de pasta de papel, bem como a força de ligação dos complexos água/fibra formados. Para isso aplicaram-se os métodos de análise térmica (AT), TG e DSC, respectivamente.

A mesma abordagem foi utilizada por Dourado *et al.* (1999) para caracterizar a superfície e as propriedades interfaciais de celuloses purificadas, antes e depois da adsorção das enzimas.

Ao contrário das efectuadas no presente trabalho, as referidas análises foram efectuadas com gás de arraste (árgon, 40 ml/min). Tal como previsto, a quantificação dos parâmetros térmicos varia em função das condições de ensaio. Pela análise das celuloses comerciais *Sigmacell 101* e *Whatman CF11*, verifica-se que os valores de entalpia de desidratação são diferentes, embora os resultados sigam a mesma tendência (Tabela 3.1.): a celulose mais amorfa (*Sigmacell 101*) adsorve uma maior e mais fortemente ligada quantidade de água, evidenciando o seu carácter mais hidrofílico. A maior densidade de grupos hidróxilo, resultante de uma menor cristalinidade, favorece a adsorção de água.

Os resultados da AT para as amostras de pasta de papel (PP e PS), antes e depois do tratamento enzimático, são apresentados na Tabela 3.2.. As curvas DSC e TG (Figura 3.1.) mostram alguns detalhes relativos ao fenómeno de desidratação. A forma da curva TG indica que a alteração da massa da amostra se processa num só estágio, associado à evaporação da água presente no sólido. A taxa de evaporação é independente da adsorção de enzima nas pastas. Na curva DSC, a alteração térmica é apresentada como um desvio negativo da linha de base, que caracteriza o processo endotérmico de desidratação do sólido. Foram obtidos registos semelhantes para todas as amostras.

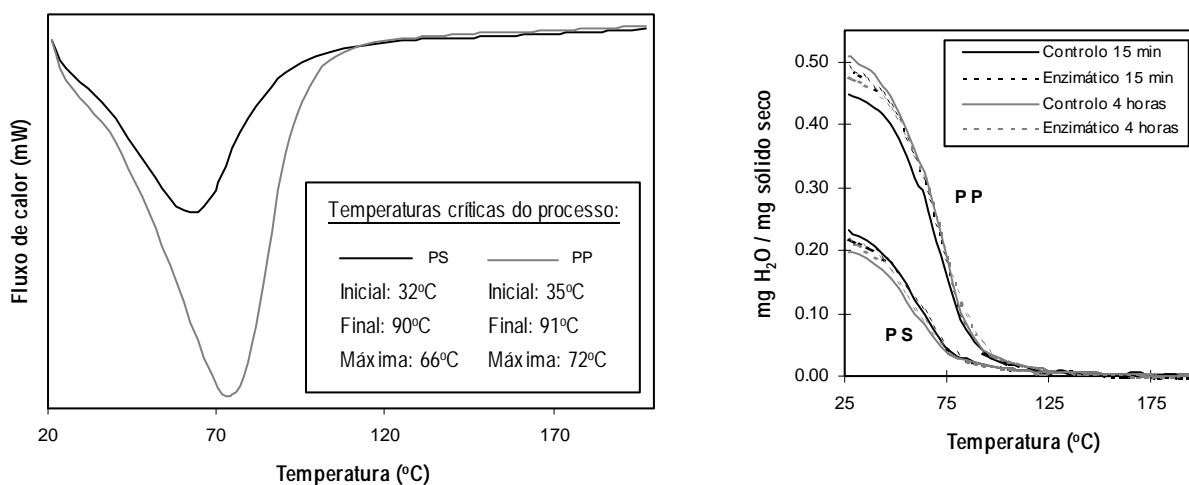


Figura 3.1.: Perfis DSC e TG, obtidos na análise térmica das pastas primária e secundária.

Tabela 3.1.: Resultados da análise térmica para as amostras de celulose em pó

Amostra	Água adsorvida (mg H ₂ O/mg sólido seco)	Entalpia de desidratação (J/g H ₂ O)	Água adsorvida (mg H ₂ O/mg sólido seco)	Entalpia de desidratação (J/g H ₂ O)
Sigmacell 101 *	0.37	1580	0.34	2470
Sigmacell 101 (tratada c/ <i>Celluclast</i>)	0.36	1890	n.d.	n.d.
Whatman CF11 *	0.21	1360	0.21	2100
Whatman CF11 (tratada c/ <i>Celluclast</i>)	0.28	1930	n.d.	n.d.
	Presença de gás de arraste (Dourado <i>et al.</i> , 1999)		Ausência de gás de arraste	

n.d., não determinado. * Índice de cristalinidade da celulose *Whatman CF11* (77%); sendo um valor muito baixo, não foi possível determinar o da celulose amorfa *Sigmacell 101* (a ver na Secção 3.1.6.1.).

Tabela 3.2.: Resultados da análise térmica para as amostras de pasta de papel

Amostra	Água adsorvida * (mg H ₂ O/mg sólido seco ± %CV)	Entalpia de desidratação (J/g H ₂ O ± %CV) *	ICr (%)
Pasta primária (PP)			
Sem tratamento	0.57 ± 5.3	2380 ± 5.5	58
Controlo (15 min)	0.45 ± 2.2	2120 ± 7.1	n.d.
Enzimático (15 min)	0.49 ± 2.0	2350 ± 5.1	
Controlo (4 hours)	0.51 ± 3.9	2190 ± 6.8	
Enzimático (4 hours)	0.48 ± 1.0	2190 ± 6.4	
Pasta secundária (PS)			
Sem tratamento	0.20 ± 5.0	2460 ± 11.4	66
Controlo (15 min)	0.23 ± 4.3	2370 ± 3.8	n.d.
Enzimático (15 min)	0.22 ± 9.1	2520 ± 4.4	
Controlo (4 hours)	0.22 ± 9.1	2730 ± 7.0	
Enzimático (4 hours)	0.20 ± 5.0	3010 ± 5.6	

n.d., não determinado. * CV, coeficiente de variação.

A comparação das amostras PP e PS (sem tratamento) permite verificar que a quantidade de água adsorvida é maior na fibra primária, enquanto que a diferença de entalpia de desidratação entre as duas amostras não é significativa. Estes resultados poderão indicar que a amostra PP é menos cristalina (Child, 1972; Bertran e Dale, 1986; Tabela 3.1., Dourado *et al.*, 1999), o que foi confirmado pela medição dos índices de cristalinidade por Difracção de Raios-X (Secção 3.1.6.1.): 58% (PP) e 66%

(PS). O maior índice de cristalinidade na fibra reciclada está provavelmente associado à etapa de secagem (Marton *et al.*, 1993; Nazhad e Paszner, 1994).

Para além da cristalinidade, a quantidade de água adsorvida está associada à área superficial das amostras analisadas: nas fibras recicladas a área superficial é menor (menor adsorção), devido aos ciclos de produção anteriores. Tal como foi visto anteriormente, o colapso da estrutura fibrosa e a alteração das dimensões das fibras, são frequentemente associados à etapa de secagem (Marton *et al.*, 1993; Weise e Paulapuro, 1999) (Secção 1.4.2.: “Secagem”).

Na tentativa de identificar moléculas de água com propriedades termodinâmicas diferentes nas amostras pré-condicionadas (100% humidade relativa), efectuaram-se análises DSC numa gama de temperaturas mais alargada (-60°C a 150°C). Neste estudo, só foi possível detectar um pico de evaporação, idêntico ao apresentado na Figura 3.1.. O pico de fusão, correspondente à água não ligada, só aparece quando as amostras são analisadas antes do condicionamento (amostras húmidas com cerca de 70% de água). Esta situação era previsível, uma vez que nas amostras condicionadas (numa atmosfera com 100% humidade relativa) só a última camada de água adsorvida é que possui actividade igual a 1, não sendo por isso possível a formação de cristais de água com ponto de fusão igual a 0°C. O pico correspondente à fusão de água adsorvida – cristalizável, não foi detectado (ver Figuras 1.28. e 3.2.).

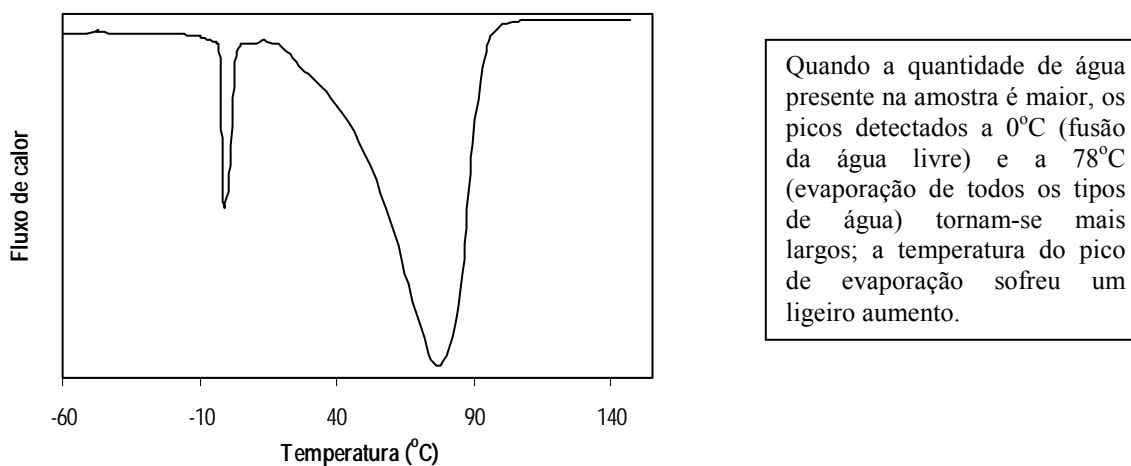


Figura 3.2.: Perfil DSC, obtido na análise das amostras de celulose (70% humidade) a temperaturas negativas.

Outros autores conseguiram, por calorimetria diferencial, identificar interações sólido/líquido com diferente intensidade (Burghoff e Pusch, 1979; Fielden *et al.*, 1988; Yamauchi e Murakami, 1991; Maloney *et al.*, 1998; Maloney e Paulapuro, 1999; Mizutani *et al.*, 1999). As amostras foram

analisadas na presença de excesso de água. Alguns dos trabalhos foram realizados em condições isotérmicas, sendo efectuadas análises a várias temperaturas de modo a identificar os diferentes tipos de água em função das suas temperaturas críticas de fusão (Maloney *et al.*, 1998; Maloney e Paulapuro, 1999).

Aparentemente, a água presente nas pastas primária e secundária não é diferenciável nas condições experimentais aplicadas no presente trabalho. Maloney *et al.* (1998) analisaram o processo de secagem de uma pasta *Kraft* não branqueada derivada de resinosas e definiram dois pontos críticos nesse processo: o primeiro (0.5 – 0.8 g H₂O/g sólido seco), representa o fim da evaporação da água não ligada (ocorre o colapso do sistema macro-reticular); o segundo (0.24 – 0.28 g H₂O/g sólido seco), representa o fim da evaporação da água adsorvida – cristalizável (os poros das fibras colapsam e apenas a água fortemente ligada permanece na estrutura). Ainda que a definição exacta deste pontos críticos dependa da pasta analisada, esperar-se-ia que nas amostras PP (0.57 g H₂O/g sólido seco) e PS (0.20 g H₂O/g sólido seco) tivesse sido possível detectar a água adsorvida – cristalizável.

Ardizzone *et al.* (1999) conseguiram, por análise termogravimétrica, detectar diferentes estádios de desidratação, tendo-os associado à ligação/adsorção de diferentes tipos de água na celulose. Segundos os autores, a análise é essencialmente dependente do período de tempo de análise e não da temperatura. Assim, a utilização de condições quase-isotérmicas e tempos mais prolongados durante a análise pode ser indispensável à diferenciação dos tipos de água presentes em amostras condicionadas em atmosferas a 100% humidade. Além disso, o gradiente de temperatura agrava as condições de não-equilíbrio existentes na análise térmica, podendo dificultar a análise pretendida. De facto, em determinadas condições (função da temperatura, período de exposição, pressão, tipo de pasta), a celulose pode reorganizar-se (Atalla *et al.*, 1984).

Tal como foi observado por Dourado *et al.* (1999) em celuloses comerciais, a adsorção de enzimas na superfície das fibras altera as suas propriedades superficiais (Tabelas 3.1. e 3.2.). Embora não afecte a quantidade de água adsorvida nas pastas primária e secundária, o tratamento enzimático aumenta a força das interações sólido/líquido. A presença de enzima acrescenta novos grupos polares (-NH₃⁺ e -COO⁻) à superfície da fibra, que contribuem não para um aumento na quantidade de água adsorvida, mas para uma maior força de adesão entre as moléculas de água e a superfície das fibras tratadas, aumentando o seu carácter hidrofílico (Dourado, 1997). Esta forte hidratação pode ser de grande utilidade no fabrico do papel, promovendo a inter-repulsão e estabilização das fibras em meio aquoso (o que facilita a drenagem e minimiza a retenção de água na pasta): reforça-se a ideia de que apesar das ligações água/celulose estabelecidas serem mais intensas, a quantidade de água ligada às fibras é semelhante, antes e depois do tratamento enzimático.

Quando as fibras se encontram suspensas em água, tendem a agregar, formando flocos de diferentes dimensões, em função das suas características (carga superficial, forma, flexibilidade, comprimento, *coarseness*) e do ambiente químico e hidrodinâmico envolvente (Elimelech *et al.*, 1995; Kerekes e Schell, 1995; Beghello e Eklund, 1999). A compreensão deste fenómeno é indispensável ao controlo dos processos papeleros, nomeadamente da drenagem e formação da folha (Stratton e Swanson, 1981; Lindström, 1991). De facto, o potencial de formação de uma pasta depende da uniformidade da distribuição das fibras na suspensão e da facilidade com que estas se reorganizam quando o ambiente hidrodinâmico se altera (por exemplo na máquina de papel); estes parâmetros estão inteiramente relacionados com o tipo de flocos (tamanho e resistência) formados (Kerekes e Schell, 1995).

A formação e estabilidade dos agregados de celulose pura (ou de fibras) pode ser explicada como um fenómeno entrópico (Secção 1.3.2.: “Interacções hidrofóbicas”). As moléculas de água confinadas na região entre partículas (ou fibras) muito próximas, têm um valor de energia livre maior (menor entropia) do que as moléculas de água no seio da solução. Como consequência, as moléculas de água existentes nos espaços entre partículas têm tendência a migrar para o seio da solução, onde a energia livre é menor (maior entropia), favorecendo assim o contacto entre a superfície das partículas adjacentes nos agregados. Isto é: as fibras podem agregar por interacção hidrofóbica nas zonas cristalinas.

O efeito de fragmentação e estabilização de celuloses por via enzimática foi objecto de estudo de vários autores. Rabinovich (1982, citado em Klyosov, 1990) considerou que a dispersão dos aglomerados das fibras tratadas com enzima estava relacionada, não só com uma acção hidrolítica, mas também com uma acção mecânica. A acção mecânica dependeria da adsorção das celulases em zonas menos organizadas da estrutura cristalina da celulose e subsequente penetração nos espaços interfibrilares. A concentração de enzimas nas paredes dos poros e nas cavidades da celulose, permitiria o acesso das moléculas de água, promovendo a ruptura das pontes de hidrogénio entre as moléculas de celulose.

Gama *et al.* (1996) interpretaram a estabilização das partículas de *Avicel* por acção de celulases, com base na teoria da estabilidade dos colóides DLVO (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek). Utilizando o medidor de partículas *Galai CIS-100*, foi detectada uma redução de 52% no tamanho dos agregados de *Avicel*, em consequência da adsorção de enzimas (Gama *et al.*, 1996; Dourado *et al.*, 1999). Segundo Gama, a adsorção das enzimas na superfície das partículas de celulose contribui para a diminuição da energia de interacção entre elas (mediante redução da energia de atracção). Observou, contudo, que para além das forças consideradas nesta teoria (forças de atracção de *Van der Waals* e de repulsão da dupla camada eléctrica), outras forças intervêm na interacção entre partículas, podendo contribuir para a sua estabilização: são os efeitos de hidratação e os efeitos estéricos.

A mesma abordagem pode ser feita aos resultados obtidos no presente trabalho. Devido ao carácter hidrofílico das proteínas, as fibras tratadas encontram-se mais fortemente ligadas às moléculas de água. Tanto as forças de solvatação como a proteína adsorvida favorecem o afastamento estérico, evitando as interações hidrofóbicas finos/fibras e fibras/fibras, em suspensão aquosa. De facto, segundo Israelachvili (1992), as forças de hidratação repulsivas surgem sempre que as moléculas de água se ligam fortemente aos grupos hidrofílicos das superfícies de interacção; a força da repulsão depende da energia necessária para desidratar os grupos hidrofílicos, quando as duas superfícies se aproximam.

O efeito da adsorção de Domínios de ligação à celulose (CBD's) na superfície das fibras (péptidos não hidrolíticos) e conseqüente aumento da drenabilidade (a ver na Secção 3.2.5.), é um forte indício de que os resultados obtidos estão essencialmente dependentes da adsorção de proteína e não da actividade hidrolítica das enzimas. A vantagem da estabilização das fibras em solução aquosa, para produção do papel, voltará a ser tratada mais adiante, neste trabalho (Secção 3.2.8.).

3.1.2. Permeabilidade do bolo de fibras

Um dos efeitos que mais consistentemente tem sido apresentado na literatura, quando é estudada a acção das enzimas nas propriedades das pastas e do papel, é o da melhoria da drenabilidade. O mecanismo associado a este processo é analisado nesta Secção.

O comportamento de uma suspensão de fibras durante a drenagem da água é bastante complexo e afecta de modo crítico o processo de manufactura do papel. Os métodos tradicionais para medição da drenabilidade, *Schopper-Riegler* (°SR) ou "*Canadian Standard*" *Freeness* (CSF), permitem uma boa comparação das propriedades das pastas, mas não consideram os mecanismos envolvidos na produção. Como ocorrem na ausência de vácuo, estes testes ignoram totalmente as forças de corte e o efeito compressível do manto de fibras. Mais ainda, não fornecem qualquer indicação sobre a relação entre a estrutura da folha de papel e a drenagem da pasta. Deste modo, pode acontecer que suspensões de pastas com o mesmo índice de drenagem (°SR, CSF), se comportem de modo diferente na máquina de papel. Foram vários os autores que estudaram este problema e propuseram diferentes alternativas para simular os mecanismos que controlam a drenagem na mesa de formação (Ingmanson, 1964; Sampson, 1997; Attwood e Jopson, 1998; Wildfong *et al.*, 2000). Alguns dos equipamentos propostos também permitiram informação sobre a formação do tapete de fibras. Este esclarecimento é crucial à análise das propriedades finais das estruturas fibrosas, que determinam o fluxo de desidratação.

Neste trabalho, utilizou-se um sistema de filtração comum, operado em estado estacionário, para determinar a capacidade de desidratação das pastas, expressa num coeficiente de permeabilidade (B). Os coeficientes de permeabilidade obtidos (medidas da resistência do bolo poroso formado pela deposição das fibras, à passagem da água), são comparados com os valores de grau *Schopper-Riegler* (°SR). Na tentativa de identificar o modo como as enzimas afectam as propriedades de desidratação das pastas, foram medidos outros parâmetros: resistência (α), a compressibilidade (s) e porosidade (ϵ) do bolo de fibras.

Os resultados apresentados na Tabela 3.3. e na Figura 3.3. demonstram que os bolos formados pelas pastas primária e secundária (PP e PS, respectivamente) apresentam diferentes propriedades. Tal como se previa, as fibras primárias formaram um bolo de fibras menos compressível e mais permeável à passagem da água: nunca sujeitas ao processo de secagem, são mais resistentes aos efeitos da pressão. A colapsabilidade está geralmente associada à flexibilidade das fibras (Abitz e Luner, reimpressão 1995): as fibras primárias (%WFF: 53.62%) são menos flexíveis do que as secundárias (%WFF: 63.12%). A diferença está provavelmente relacionada com a manipulação da pasta secundária durante os ciclos de produção anteriores, que alteram a estrutura das fibras: sabe-se que a redução da espessura da parede das fibras (pela desagregação da estrutura) e do *coarseness* são responsáveis pelo aumento da “elasticidade” (Secção 3.2.7.).

Tendo em consideração a diferente composição das pastas estudadas previu-se também que o manto formado com a fibra secundária fosse mais compacto do que o formado com a fibra primária: a fibra primária é mais comprida e apresenta superfícies menos fibriladas (menor área superficial específica); a pasta secundária inclui “material de enchimento” (presença de finos, contaminantes, aditivos). Na verdade, a variação da porosidade não seguiu a tendência esperada. De acordo com Mota *et al.* (2001), a presença de partículas pequenas (tal como os finos), não dando origem a uma redução de porosidade significativa pode, apesar disso, fazer diminuir a permeabilidade drasticamente; esta situação verifica-se mesmo quando estas partículas estão presentes em reduzida proporção.

Nestes ensaios, os valores de °SR são concordantes com as determinações de permeabilidade. Quando se comparam, por exemplo, os valores de permeabilidade obtidos a uma queda de pressão de 13328 kg/ms², um valor de 13° corresponde uma permeabilidade de 8.97E-10 m² (pasta primária) e a um valor de 41° corresponde uma permeabilidade de 2.55E-11 m² (pasta secundária), indicando que a amostra PP drena mais facilmente.

A correlação entre os valores de *Schopper-Riegler* e as medidas de permeabilidade não se mantém nos ensaios efectuados com a pasta PS, antes e depois do tratamento enzimático. Embora os valores de °SR revelem que as enzimas permitem o aumento da drenabilidade das pastas (observa-se uma melhoria de 12%), o método de filtração mostra uma diminuição no coeficiente de permeabilidade da

pasta (obteve-se um coeficiente de $5.40E-12 \text{ m}^2$ para uma queda de pressão de 13328 kg/ms^2), paralelamente à redução da porosidade do bolo (de 0.85 para 0.83). A diferença está certamente relacionada com o princípio de medição seguido pelos dois métodos. O aparelho *Schopper-Riegler* mede a capacidade de drenagem de uma suspensão de fibras muito diluída (0.2%), através de uma rede de porosidade fixa. O manto de fibras exerce muito pouca influência na remoção da água, o que significa que o processo, tal como ocorre na máquina de papel, não é reproduzido.

Tabela 3.3.: Resultados dos ensaios de permeabilidade

Amostra	$\Delta P \text{ (kg/ms}^2\text{)}$	$B \pm \% \text{ CV (m}^2\text{)}^*$	$\alpha \text{ (m}^2\text{/g pasta seca)}$	$\epsilon \pm \% \text{ CV}^*$
PP [Drenabilidade: 13°SR]	392	$1,09E-08 \pm 14$	$4,55E+07$	$0,91 \pm 1$
	13328	$8,97E-10 \pm 7$	$5,54E+08$	$0,88 \pm 2$
	39984	$9,33E-11 \pm 7$	$2,61E+09$	$0,76 \pm 3$
	66640	$2,20E-11 \pm 12$	$1,11E+10$	$0,75 \pm 2$
Equação dos bolos compressíveis: $\alpha = 101620 * \Delta P^{0,98}$				
PS [Drenabilidade: 41°SR]	196	$1,21E-09 \pm 10$	$4,07E+08$	$0,93 \pm 2$
	13328	$2,55E-11 \pm 8$	$1,93E+10$	$0,85 \pm 2$
	39984	$6,26E-12 \pm 16$	$7,87E+10$	$0,83 \pm 2$
	66640	$1,64E-12 \pm 11$	$2,00E+11$	$0,80 \pm 1$
Equação dos bolos compressíveis: $\alpha = 1641301 * \Delta P^{1,0}$				
PS tratada com enzima (30 min, 0.4 FPU/g pasta seca) [Drenabilidade: 36°SR]	196	$8,26E-10 \pm 3$	$6,05E+08$	$0,91 \pm 0$
	13328	$5,40E-12 \pm 32$	$9,26E+10$	$0,83 \pm 2$
	39984	$1,27E-12 \pm 6$	$2,62E+11$	$0,81 \pm 3$
	66640	$1,05E-12 \pm 15$	$3,17E+11$	$0,77 \pm 5$
Equação dos bolos compressíveis: $\alpha = 1893618 * \Delta P^{1,1}$				

* CV, coeficiente de variação.

No método de filtração descrito, ainda que não se simule o processo na máquina de papel, a resistência oferecida pelo manto de fibras à passagem da água é muito importante. Estes ensaios são afectados não só pela quantidade de pasta usada e pela sua diluição inicial, mas também pelo arranjo das fibras no bolo (Baldwin, 1996; Ingmanson, 1964).

Assim, verifica-se que embora a remoção de água da pasta secundária tratada com enzima seja mais fácil de efectuar no aparelho *Schopper-Riegler* (provavelmente pelo aumento da estabilidade da superfície das fibras na presença de enzimas, tal como foi visto na Secção 3.1.1.), o bolo formado com estas fibras é menos permeável à passagem da água (Tabela 3.3.). De acordo com as medidas de

porosidade, o arranjo das fibras tratadas é mais compacto, provavelmente devido à presença de partículas mais pequenas e ao aumento da flexibilidade (a ver na Secção 3.2.7.). É importante salientar que o tratamento enzimático responsável pelas alterações detectadas (0.4 FPU/g pasta seca) conduz apenas à solubilização de 1% das fibras, o que significa que a degradação de finos e de fibras pequenas é reduzida. De facto, ver-se-á adiante (Secção 3.1.3.) que quando a hidrólise enzimática é pouco extensa, não se detectam variações no tamanho das fibras de pequenas dimensões.

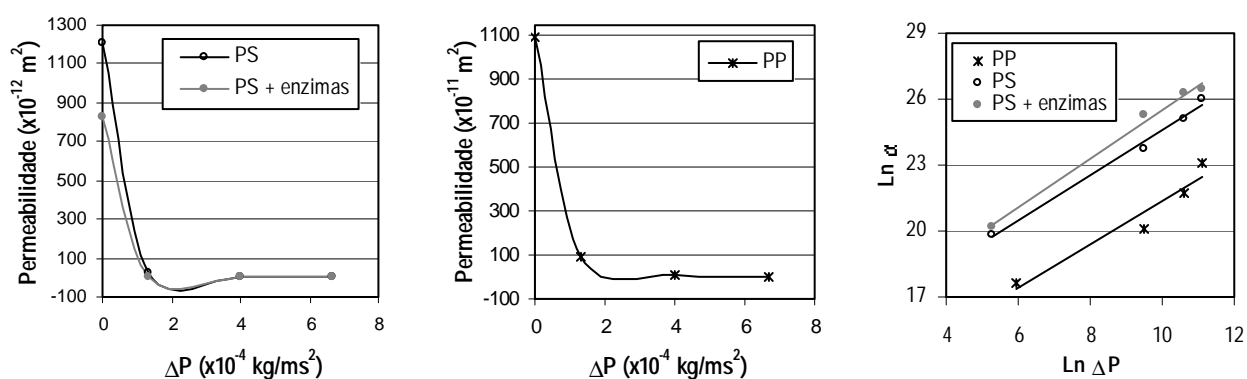


Figura 3.3.: Variação da permeabilidade nas amostras tratadas e não tratadas, em função da queda de pressão aplicada. Comportamento compressível das pastas: correlação entre a resistência do bolo de fibras e a queda de pressão.

De acordo com estes resultados, a presença de enzimas nas pastas de papel parece fomentar o desenvolvimento de dois fenómenos opostos. Por um lado, estabilizam as suspensões de fibra diluídas (aparelho *Schopper-Riegler*) permitindo um melhor escoamento. Por outro, fragmentam os agregados de fibras, libertando finos para o meio líquido; o aumento da quantidade de partículas pequenas é responsável pela perda de porosidade e de permeabilidade.

O fenómeno de estabilização, como resultado da adsorção de proteínas (enzimas), também é evidenciado pelo tratamento das pastas com CBD's (não hidrolíticos), apresentado na Secção 3.2.5.. Depois da adsorção dos domínios de ligação à celulose, o °SR diminuiu.

As diferenças encontradas entre as medidas de escoamento de água (°SR e coeficiente de permeabilidade, B) evidenciam que o aumento habitual de drenabilidade, reportado pelo método *Shopper-Riegler*, depois do tratamento enzimático, pode não se reproduzir na máquina de papel. As condições experimentais usadas são determinantes aos resultados obtidos.

3.1.3. Caracterização do tamanho das partículas

Apesar de não ser o mais adequado à análise de fibras, o analisador de partículas *Galai* foi utilizado, na tentativa de detectar variações na distribuição de tamanho, depois do tratamento enzimático. Optou-se pela análise do efeito das enzimas nas fracções mais pequenas de fibra secundária (200 – 140 mesh e < 200 mesh), mais apropriadas ao princípio de medição do *Galai*. Nestas condições, a caracterização de tamanho fornecida pelo *Galai* não deve ser avaliada em termos absolutos, mas sim como uma medida relativa do tamanho da fibra. A melhor representação dos resultados será a mediana (com base no volume das partículas), menos sensível aos erros de amostragem (Walker *et al.*, 1990).

As análises no granulómetro *Galai* não revelaram nenhuma modificação significativa no perfil de distribuição de tamanhos da fracção 200 – 140 mesh (209 – 297 μm), depois do tratamento enzimático (medições aos 30 min, 4 e 14 horas). As alterações mais evidentes são detectadas nos perfis de tamanho da fracção < 200 mesh (< 209 μm) quando, após 4 horas de tratamento enzimático, a curva cumulativa se desloca para a direita, indicando o aumento da mediana do tamanho das fibras: as partículas pequenas (maior área superficial específica externa) podem estar a ser hidrolisadas mais rapidamente (Jackson *et al.*, 1993; Gama e Mota, 1997a). Ao fim do período de tempo mais longo (14 horas), a curva volta a deslocar-se para a esquerda, mostrando nova diminuição de tamanho (Tabela 3.4. e Figura 3.4.); as diferenças registadas não são porém significativas.

Tabela 3.4.: Valores estatísticos do diâmetro (com base no volume) obtidos no analisador de partículas *Galai CIS-100*

AMOSTRA	Mediana \pm %CV * (μm)	Moda \pm %CV (μm)	Média \pm %CV (μm)
<i>Pasta secundária fraccionada</i>			
140 – 200 mesh	179.9 \pm 4.3	183.1 \pm 4.3	198.5 \pm 3.6
Enzimático (30 min)	188.8 \pm 6.4	221.4 \pm 11.3	208.4 \pm 4.8
Enzimático (4 horas)	189.5 \pm 4.9	183.1 \pm 35.2	208.9 \pm 4.1
Enzimático (14 horas)	176.4 \pm 6.2	166.5 \pm 8.1	198.6 \pm 5.9
< 200 mesh	169.5 \pm 28.5	166.5 \pm 34.3	171.8 \pm 22.7
Enzimático (30 min)	167.8 \pm 15.8	183.1 \pm 22.5	161.8 \pm 15.2
Enzimático (4 horas)	175.3 \pm 11.6	201.3 \pm 12.9	185.0 \pm 7.7
Enzimático (14 horas)	162.6 \pm 10.8	183.1 \pm 13.6	165.3 \pm 13.8

* CV, Coeficiente de variação.

Nas experiências realizadas, não é possível detectar os efeitos de fragmentação sugeridos nas Secções 3.1.1. e 3.1.2.. Estes envolvem a formação de aglomerados fibras grandes/finos/fibras pequenas e nas suspensões de fibra fraccionada, apenas se encontram finos e fibras curtas.

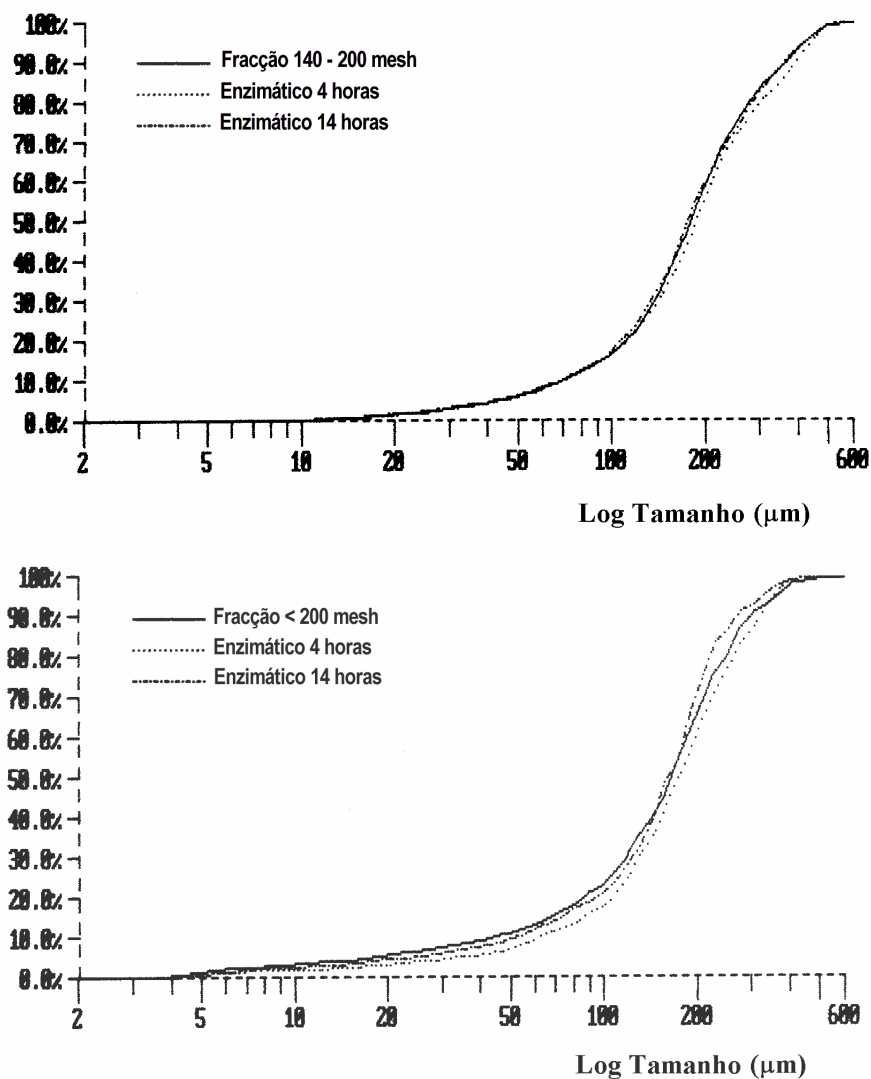


Figura 3.4.: Curvas de distribuição cumulativa de tamanho obtidas no *Galai CIS-100* durante o tratamento enzimático da pasta secundária fraccionada (Fracções 140 – 200 mesh e < 200 mesh).

Após 4 horas de tratamento enzimático, 4% (fracção mais pequena) e 6% (fracção mais longa) da celulose, é libertada sob a forma de açúcares solúveis. Uma vez que o tamanho das fibras condiciona a velocidade de digestão (Puri, 1984; Gama, 1996; Gama e Mota, 1997a), seria de esperar que para a taxa de hidrólise da fracção mais pequena (maior área externa específica) tivesse sido obtida uma

medida de açúcares redutores superior à da fracção mais longa (é o que de facto se verifica adiante, na Secção 3.2.2.1., quando as amostras fraccionadas derivadas da pasta secundária são tratadas enzimaticamente). No entanto, tendo em conta as condições de recolha da amostra < 200 mesh (Secção 2.2.2.), outras partículas, além dos finos, poderão ter sido recuperadas e contabilizadas como celulose. Tendo-se verificado esta situação, a massa de substrato disponível para hidrólise foi inferior à considerada, pelo que a taxa de solubilização foi calculada por defeito. Não é provável que a cristalinidade ou a porosidade das amostras, factores que também afectam a reactividade/digeribilidade dos substratos (Lee *et al.*, 1983; Grethlein *et al.*, 1984; Weimer e Weston, 1985; Wong *et al.*, 1988; Sinitsyn *et al.*, 1991; Gama e Mota, 1997a), justifiquem a diferença encontrada. Os finos são mais amorfos (Maloney e Paulapuro, 1999) o que, em princípio, favorece a hidrólise enzimática (Weimer e Weston, 1985; Sinitsyn *et al.*, 1991). A porosidade da estrutura fibrosa é provavelmente semelhante nas duas fracções: como o tamanho dos poros nos finos é substancialmente pequeno (Maloney e Paulapuro, 1999), a acção enzimática está condicionada à superfície externa das fibras.

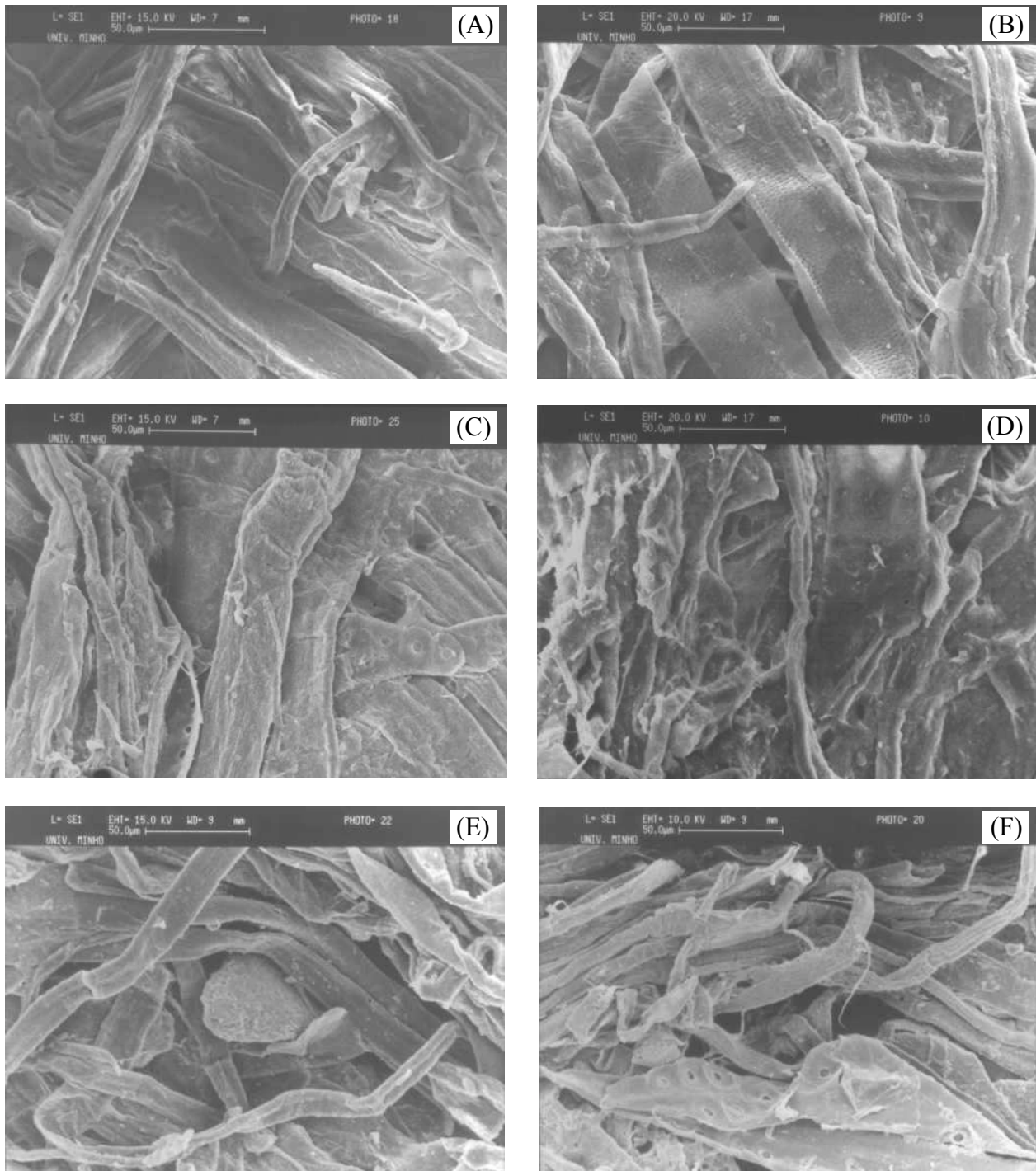
Tendo em conta que, no presente trabalho, o perfil de distribuição de tamanho das fibras só se altera (e de forma pouco significativa) após 4 horas de reacção (Figura 3.4.), a remoção enzimática de finos (Pommier *et al.*, 1989; Jackson *et al.*, 1993; Mooney *et al.*, 1998) não permite explicar a melhoria da drenabilidade quando o tratamento decorre durante períodos de tempo curtos (30 min, Secção 3.2.2.). Assim, a hipótese de estabilização da superfície das fibras parece, mais uma vez, a justificação mais adequada à melhoria drenagem das pastas (ensaio *Schopper-Riegler*).

3.1.4. Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

A acção das enzimas sobre as fibras é por vezes documentada pela apresentação de registos de MEV, obtidos através da análise das amostras antes e depois do tratamento enzimático. Na maioria dos casos, é possível observar alterações morfológicas na superfície das fibras tratadas, embora seja frequentemente difícil estabelecer a relação entre as alterações detectadas e as propriedades de resistência dessas pastas. Torres *et al.* (1998) descreveu alterações, tais como a formação de uma estrutura de fibras mais densa e o aparecimento de flocos e fibrilas, que podem ser associadas a melhores propriedades de ligação entre as fibras e pastas mais resistentes. Pelo contrário, Dickson e Wong (1998) verificaram o mesmo tipo de modificação da superfície de fibras tratadas com enzimas, mas não conseguiram estabelecer qualquer relação com as propriedades de resistência dessas pastas. Mais ainda, os autores demonstraram que algumas das alterações encontradas (principalmente o

3.1. Caracterização dos materiais celulósicos

aparecimento de rugas e poros na superfície das fibras) podiam estar relacionadas com a manipulação das amostras antes das análises de MEV, e não com o tratamento enzimático.



(A) PP (B) PS (C) PS tratada enzimaticamente durante 15 min
(D) PS tratada enzimaticamente durante 4 horas (E e F) PQS

Figura 3.5.: MEV de pastas “brutas” e tratadas com enzima.

As fotografias obtidas no presente trabalho (Figura 3.5.) remetem para uma análise crítica semelhante à de Dickson e Wong (1998). Ainda que as amostras apresentem diferenças significativas, a interpretação da análise microscópica da superfície das fibras pode ser afectada, não só pelos métodos de preparação das amostras, mas também pela ampliação usada durante a análise e pela subjectividade do observador. Estas limitações aplicam-se a qualquer tipo de pasta. Este tipo de observação deve assim, ser encarada com alguma precaução.

A Figura 3.5. (A, B) apresenta imagens de duas amostras secas, pastas primária (PP) e secundária (PS), respectivamente. A sua comparação demonstra a alteração das fibras durante o processo de reciclagem: a primeira apresenta uma superfície bastante mais “limpa” e regular, praticamente livre de fibrilas e flocos.

A Figura 3.5. (C e D) mostra a pasta PS depois de tratada com enzima durante 15 minutos e 4 horas, respectivamente. Relativamente à Figura 3.5. (B), o aumento do número de fibrilas na superfície das fibras é significativo, principalmente na amostra tratada durante o período mais longo. Ao fim de 4 horas de tratamento, o efeito resultante da actividade das enzimas é identificado sem qualquer dúvida, uma vez que a superfície das fibras se encontra extremamente danificada. O trabalho de Oltus *et al.* (1987) apresenta alterações da superfície das fibras semelhantes às observadas nestas figuras, embora estas estejam associadas à acção das enzimas em função da dosagem de enzima (1 hora de reacção) e não em função do tempo de reacção, tal como é apresentado neste trabalho. Os autores consideram que se o ataque da superfície das fibras for suficientemente extenso, pode conduzir à ruptura das fibras.

A Figura 3.5. (E e F) mostra uma pasta obtida a partir do desfibrilamento de papéis velhos de escritório (pasta PQS). Relativamente à pasta reciclada PS, as fibras apresentam uma superfície mais danificada e mais porosa, provavelmente devido ao diferente processamento a que foram sujeitas (pasta branqueada). A quantidade de contaminantes presentes na amostra também é maior.

3.1.5. Grau de polimerização (GP)

Ainda que o estudo do grau de polimerização das celuloses reporte a um conjunto importante de resultados, a sua comparação é muitas vezes difícil, já que os métodos utilizados na determinação são diferentes (cromatografia de exclusão molecular: CEM, viscosimetria, técnicas de dispersão de luz). El Ashmawy *et al.* (1974) fraccionou por filtração em gel, uma pasta de celulose branqueada (20% hemicelulose). O GP das amostras, obtido por CEM, viscosimetria e dispersão de luz, demonstrou existir uma boa correlação entre os métodos. No entanto, neste caso, o peso molecular das amostras

3.1. Caracterização dos materiais celulósicos

analisadas era bastante homogéneo (curvas de distribuição do peso molecular estreitas e simétricas), sendo provável que, no caso de amostra heterogéneas, esta relação seja menos fácil de obter.

É o que se pretende verificar no presente trabalho, onde o estudo do grau de polimerização foi realizado com amostras de diferente complexidade (Tabela 3.5.). A quantificação foi efectuada através dos métodos químico, viscosimétrico e CEM. Além de analisar a correlação entre os valores obtidos (Secção 3.1.5.1), o estudo teve como objectivo verificar a sensibilidade das técnicas na detecção da

Tabela 3.5.: GP obtido para os materiais analisados mediante a aplicação de diferentes métodos

Amostra **	% Solubil.	M. Químico (GP _{Quím})	M. Viscosimétrico (GP _{Visc})	M.CEM (GP _n)	M. CEM (GP _w)	GP _w /GP _n
Pasta primária (PP)						
Amostra não tratada	--	268	1605	258	2179	8.45
Controlo	0	251	1617	251	2227	8.87
Enzimático (15 min, 2.8 FPU)	2	250	1377	241	2111	8.76
Enzimático (4 horas, 2.8 FPU)	9	174	1162	244	2000	8.20
Pasta secundária (PS)						
Amostra não tratada	--	179	767	179	1623	9.07
Controlo	0	186	809	316	1777	5.62
Enzimático (15 min, 2.8 FPU)	3	154	626	221	1617	7.32
Enzimático (4 horas, 2.8 FPU)	12	168	669	161	1511	9.39
Pasta secundária (PQS)						
Amostra não tratada	--	267	868	n.d.	n.d.	n.d.
Controlo	0	265	837	n.d.	n.d.	n.d.
Enzimático (15 min, 2.8 FPU)	4	132	635			
Enzimático (4 horas, 2.8 FPU)	15	166	608			
Avicel						
Amostra não tratada	--	134 *	112 *	129	302	2.34
Sigmacell 101						
Amostra não tratada	--	400	756	105	1037	9.88
Controlo	0	397	673	175	1592	9.10
Enzimático (15 min, 32 FPU)	8	352	663	118	1475	12.50
Enzimático (15 min, 108 FPU)	36	297	589	119	1257	10.56
Enzimático (4 horas, 32 FPU)	14	227	584	112	1493	13.33
Enzimático (4 horas, 108 FPU)	49	188	562	121	1407	11.63

n.d.: não determinado. * Valores apresentados em Gama *et al.* (1991). ** Os valores respeitantes aos ensaios de controlo resultam da média das análises efectuadas às amostras tratadas com enzima fervida durante 15 minutos e 4 horas.

despolimerização enzimática da celulose e identificar o mecanismo de acção das enzimas (Secção 3.1.5.2.). Finalmente, permitiu verificar se o longo e fastidioso procedimento associado à filtração em gel podia ser substituído pelos mais expeditos métodos químico e viscosimétrico, em particular no estudo da despolimerização enzimática.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.5.. A discussão a seguir apresentada divide-se em duas partes. A primeira refere-se à análise dos resultados obtidos com todos os materiais estudados (não tratados); a segunda, à análise do GP das amostras processadas enzimaticamente.

3.1.5.1. Celuloses e pastas de papel comerciais: correlação entre os métodos químico, viscosimétrico e CEM

O facto de cada técnica estar associada a um valor diferente de GP não é surpreendente. Para quantificar o grau de polimerização, os métodos analíticos utilizados recorrem a diferentes propriedades químicas e físicas, nomeadamente o poder reductor, as características de fluxo (viscosidade) e a retenção numa matriz porosa. A forma, a flexibilidade e a hidratação são características que afectam a viscosidade e o tempo de retenção na cromatografia, mas que não exercem qualquer efeito sobre o poder reductor. As análises envolvem diferentes protocolos experimentais para preparação das amostras, que afectam de diferente modo os materiais celulósicos; a solubilização, os tratamentos com solventes e a derivatização são etapas não totalmente controladas.

Em geral, os valores GP_w e GP_{Visc} são superiores aos GP_n e GP_{Quim} (Tabela 3.5.); as medidas de GP fornecidas pelos pares GP_n/GP_{Quim} e GP_w/GP_{Visc} são semelhantes. Esta relação está associada aos seguintes aspectos: (i) o cálculo do valor de GP pelo método químico é semelhante ao de GP_n , verificando-se que o GP médio é função do número de moléculas, da sua proporção relativa e do seu peso molecular; (ii) tendo em conta a metodologia de cálculo apresentada na Secção 2.3.5.3., o GP_w é determinado a partir do peso molecular médio por peso (M_w), cujo valor é sensível aos polímeros de peso molecular elevado que estão presentes na mistura; (iii) uma vez que numa mistura heterogénea, o solvente ocupa uma grande parte da esfera hidrodinâmica das moléculas maiores, a viscosidade é mais afectada pela presença de cadeias flexíveis e longas do que pela de cadeias rígidas e pequenas.

A diferença entre os valores de GP obtidos (GP_w , GP_{Visc} , GP_n e GP_{Quim}) é maior nas pastas de papel. No caso da celulose *Avicel* (Avi), a precisão dos resultados parece aumentar: os valores obtidos através dos três métodos são muito coincidentes (134, 112, 129). Isto deve-se, muito provavelmente, à menor heterogeneidade de pesos moleculares desta amostra (Figura 3.6.), bem como à provável ausência de lenhina.

Os perfis cromatográficos apresentados na Figura 3.6. reflectem bem as diferenças estruturais das amostras analisadas (pastas PP e PS, e celuloses AVi e SiG). O máximo observado na região de elevado GP (≈ 2000) deve-se à celulose; o máximo observado na região de baixo GP indica a presença de hemiceluloses ($\approx 100 - 200$).

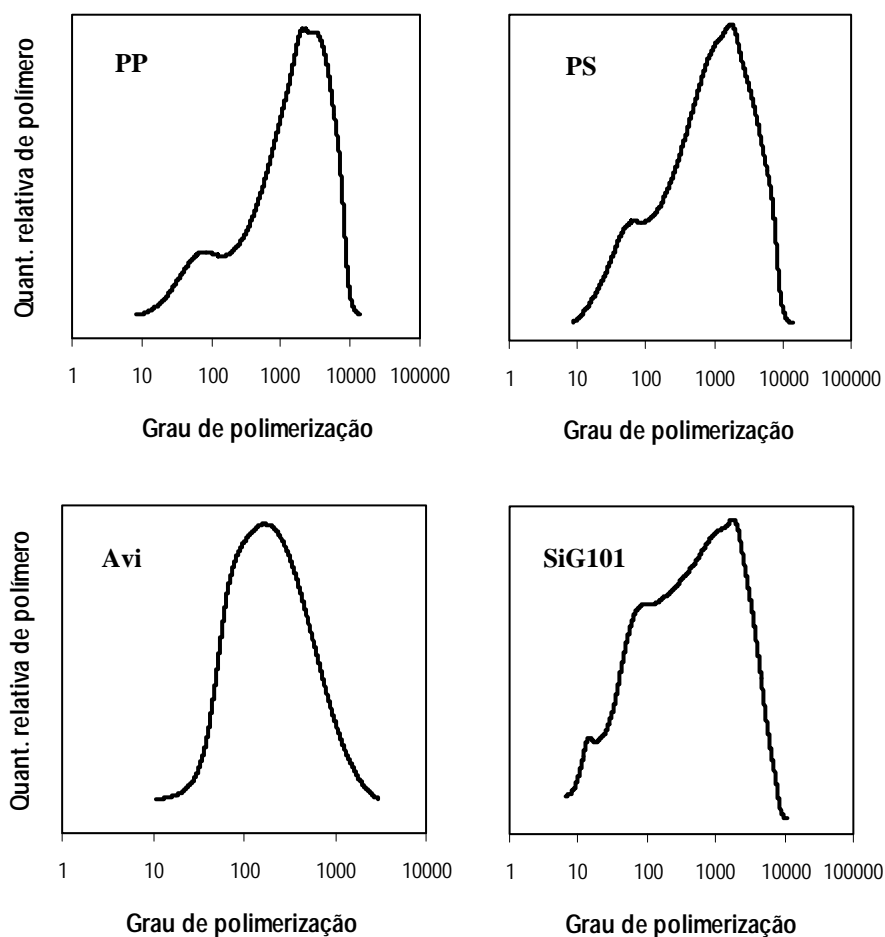


Figura 3.6.: Perfis cromatográficos de diferentes materiais celulósicos.

Por comparação dos perfis PP e PS (apesar da origem das fibras não ser possivelmente a mesma), verifica-se a alteração da curva na zona de peso molecular mais baixo (menor GP), reflectindo a despolimerização da celulose durante o processo de reciclagem das pastas. O pico associado à pasta secundária é mais largo, o que traduz o aumento da polidispersidade da amostra (GP_w/GP_n , uma indicação da gama de pesos moleculares presentes).

As diferenças observadas nos perfis das celuloses comerciais *Avicel* e *Sigmacell* estão certamente associadas ao processo de preparação destas amostras. A *Avicel* é representativa das celuloses microcristalinas e a *Sigmacell* das celuloses pulveriformes. As primeiras são celuloses parcialmente hidrolisadas, preparadas através do tratamento da madeira na presença de ácidos fortes, temperaturas elevadas, agitação vigorosa e secagem por pulverização. As segundas são obtidas por desintegração mecânica da madeira, sendo constituídas por partículas de forma irregular e de tamanho variado (Doelker *et al.*, 1987). O tratamento em meio ácido provoca a despolimerização acentuada da celulose, enquanto que o tratamento mecânico resulta na obtenção de celuloses de GP mais elevado e maior polidispersidade.

Uma vez que se baseia na distribuição de tamanhos das amostras, o método CEM será, por princípio, o que melhor traduz o grau de polimerização dos materiais celulósicos. No entanto, o facto de estar associado a um processo de preparação de amostras longo e complexo não deve ser descurado. É necessário avaliar cuidadosamente o modo como os perfis cromatográficos podem ser afectados. Embora o método do ácido peracético para preparação da holocelulose e a derivatização dos polissacarídeos por carbanilação sejam considerados os menos agressivos para a celulose, não é absolutamente seguro que a degradação não ocorra. As condições óptimas de reacção dependem muitas vezes das celuloses em questão (Browning, 1967; Kossler *et al.*, 1981). Além disso, Wood *et al.* (1986) verificaram que a precipitação dos tricarbnilatos de celulose está frequentemente relacionada com a perda dos derivados de baixo peso molecular ($GP < 40$). Esta perda depende da polaridade do solvente usado, sendo maior quando a polaridade é baixa. Mais ainda, a lavagem extensa da amostra com o solvente, pode resultar na perda de derivados de qualquer peso molecular. Esta situação deve ser tida em conta no presente trabalho, uma vez que o solvente usado (etanol) é o menos polar dos solventes tradicionalmente usados na recuperação dos fenilcarbamatos de celulose (a sua utilização teve em consideração a menor toxicidade e mais fácil manipulação relativamente aos outros solventes, nomeadamente o metanol).

Os resultados obtidos são comparáveis aos publicados por Schroeder *et al.* (1979) ou Ramos *et al.* (1993, 1999) para fibras de pasta de papel. Para as pastas derivadas de *Pinus taeda* e *Acer rubrum*, Schroeder obteve um GP_w de 2000 e para a pasta de *Acer rubrum* branqueada com oxigénio em meio alcalino, um valor de 1230. Ramos obteve valores de 1020 e 1128 para as fracções 48 e 100 de uma pasta *Kraft* totalmente branqueada derivada do eucalipto (fraccionamento no Bauer-McNett); e de 1597, para uma pasta *Kraft* totalmente branqueada derivada do pinho.

Relativamente ao método de cromatografia de exclusão molecular, os métodos químico e viscosimétrico apresentam a vantagem de serem rápidos e simples de executar. No entanto,

apresentam outras limitações, que exigem a interpretação ponderada dos resultados. Gama *et al.* (1991) demonstraram que o método químico pode ser afectado pela presença de compostos polifenólicos, que interferem no desenvolvimento da cor no método de *Nelson-Somogyi*. Deste modo, a correlação entre os métodos químico e viscosimétrico só acontece quando aplicados a celuloses puras (ausência de lenhina).

A Figura 3.7. corrobora estas afirmações. Existe uma correlação entre os valores GP_w obtidos por CEM e GP_{visc} , que se mantém para GP_n e GP_{visc} (gráfico não apresentado). O mesmo não acontece quando se consideram os valores de $GP_{Quím}$, provavelmente devido à presença de lenhina nas pastas de papel. Esta interferência poderia ter sido ultrapassada se se tivesse recorrido ao método de adição de padrão. De facto, os valores GP_{chem} obtidos neste trabalho são sempre semelhantes aos valores GP_n , sugerindo que o método químico permite a medição adequada do GP médio de uma amostra, mesmo no caso dos substrato mais complexos e heterogéneos. Uma análise mais avançada da correlação GP_{chem}/GP_n , em condições experimentais que evitem a interferência da lenhina (método de adição de padrão) deverá demonstrar a utilidade deste método. Além disso, a análise GP_{chem} *versus* GP_{visc} parece fornecer informação sobre a heterogeneidade de tamanhos nas amostras, num modo idêntico ao da razão GP_w/GP_n .

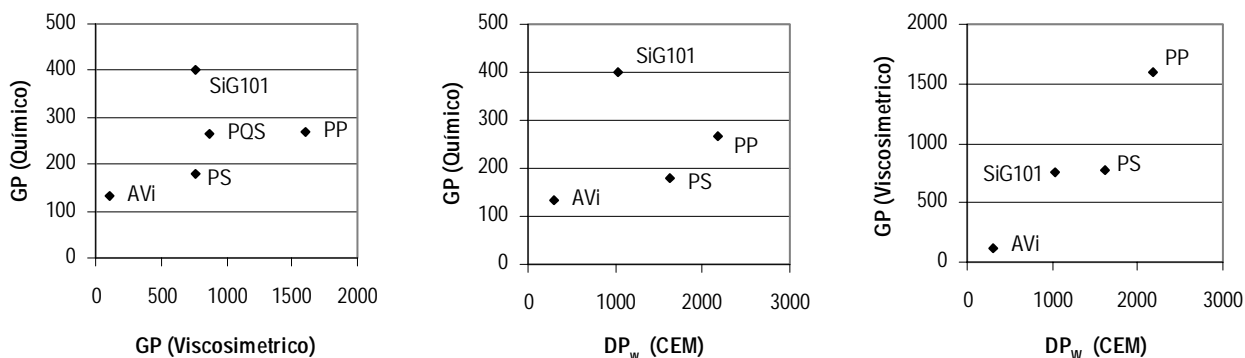


Figura 3.7.: Correlação entre os valores de GP obtidos mediante a aplicação de diferentes métodos.

Relativamente ao método viscosimétrico, Rinaudo (1988) verificou que pode ser pouco sensível à ruptura da cadeia celulósica, quando os oligómeros são formados de modo concorrencial (caso da reacção enzimática da celulose, como se verá adiante). No caso das amostras não tratadas com enzima, um factor que facilmente pode condicionar o GP_{visc} é a presença de lenhina, pois afecta a viscosidade das fibras dissolvidas em cuproetilenodiamina. Durante o processo *Kraft*, a lenhina é reduzida em

fragmentos de menor peso molecular, sendo em grande parte, removida da madeira. Para avaliar o tamanho da lenhina residual presente nas pastas *Kraft* e da fracção removida no licor negro durante o cozimento, recorreu-se ao trabalho de Liitiä *et al.* (2000). Os autores utilizaram a técnica de CEM para caracterizar as diferentes fracções e apresentaram os valores 35200 e 63900 para a lenhina remanescente e 2700 para a lenhina solubilizada no licor. Tendo em consideração o teor em lenhina nas pastas *Kraft* primária e secundária utilizadas neste trabalho (7.8% a 10.4%, determinado a partir do número Kappa, que variou na gama 60 – 80) os valores GP_{visc} foram muito provavelmente afectados; as alterações não prejudicaram significativamente a correlação GP_{visc}/GP_{CEM} . O grau de despolimerização da lenhina na pasta primária é provavelmente o menos significativo.

3.1.5.2. Amostras tratadas com enzima: sensibilidade à despolimerização enzimática e mecanismo de acção das enzimas

As diferenças estruturais nas amostras PP, PS e PQS justificam a libertação de diferentes quantidades de açúcares solúveis durante o tratamento com a mesma dosagem de enzima (Tabela 3.5.). De facto, são vários os factores que podem afectar a acção das enzimas, nomeadamente, a cristalinidade, o grau de polimerização, o volume de poros, área superficial e tamanho das fibras (Lee *et al.*, 1983; Puri, 1984; Grethlein *et al.*, 1984; Weimer, 1985; Wong *et al.*, 1988; Sinitsyn *et al.*, 1991; Nazhad *et al.*, 1995; Gama, 1996; Gama e Mota, 1997a). Nestes trabalhos, a importância atribuída a cada parâmetro é variável, provavelmente porque a influência que eles exercem sobre a actividade enzimática depende do tipo de complexo enzimático e de substrato. No presente caso, não é possível estabelecer uma relação directa entre a solubilização das pastas PP, PS e PQS e as suas características (GP e cristalinidade). Aparentemente, estes não são determinantes para a hidrólise. Nestas amostras, a diferente degradação deve estar associada à diferente acessibilidade da celulose, maior na pasta secundária branqueada (PQS) devido à remoção de lenhina e hemicelulose durante o branqueamento; e à alteração das pastas durante o processo de reciclagem.

No caso da celulose *Sigmacell* foram usadas doses de enzima mais elevadas (32 e 108 FPU/g celulose *versus* 2.8 FPU/g pasta seca). Em qualquer dos casos (pastas ou celulosas), um período de incubação curto é suficiente para solubilizar uma porção significativa de celulose. A taxa de hidrólise é maior no início da reacção, decrescendo ao longo do tempo. A cinética da reacção depende da razão de concentração enzima/celulose e da dinâmica de adsorção (Gama *et al.*, 1997a).

Apesar de terem diferente sensibilidade às alterações de peso molecular, os métodos utilizados detectaram de modo semelhante a modificação global do grau de polimerização (Figura 3.8.): a

despolimerização lenta, mas progressiva, de todas as amostras tratadas com *Celluclast 1.5L*. A variação mais importante ocorreu no início das reacções. No caso das pastas de papel, esta variação pode correlacionar-se com a quantidade de açúcares libertada. No período entre 15 minutos e 4 horas, a variação foi mais suave, provavelmente porque a actividade endoglucanólítica decresceu (Gama *et al.*, 1997a).

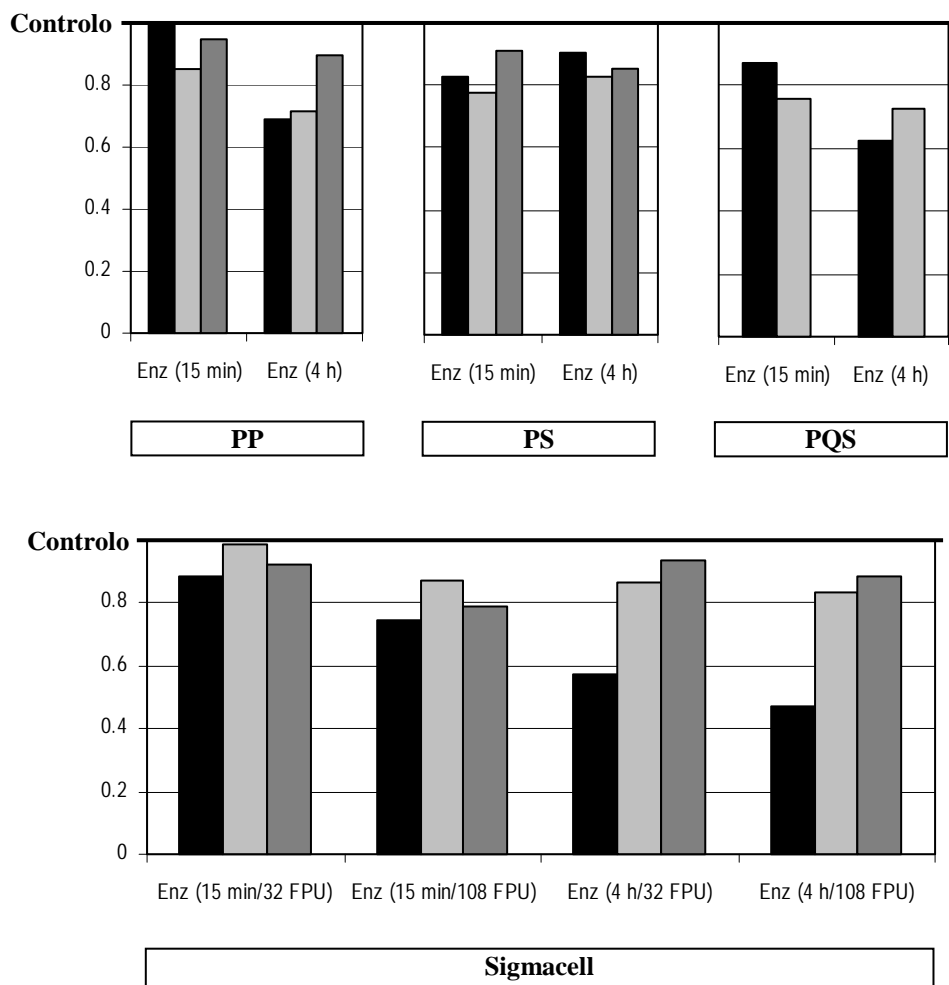


Figura 3.8.: Valores de $GP_{Quím}$, GP_{Visc} e GP_W normalizados (relativamente ao valor do “Controlo médio”).
(a preto) Método Químico (a cinzento claro) Método Viscosimétrico (a cinzento escuro) Método CEM

Apesar das três técnicas permitirem a mesma análise geral, a magnitude da despolimerização enzimática da celulose é registada diferentemente, dependendo do método de análise. As alterações mais significativas foram detectadas pelo método químico. Em alguns casos, observou-se a recuperação do grau de polimerização da celulose, no final da reacção: pasta secundária (métodos

químico e viscosimétrico) e *Sigmacell* - 108 FPU (método CEM). Esta situação pode ser indicativa da actividade das celobiohidrolases que, ao hidrolisarem os oligossacarídeos de baixo peso molecular ($< 10^4$), libertados pelas endoglucanases, garantem o aumento do GP médio da amostra (Gama *et al.*, 1993). No entanto, a falta de coerência entre os métodos, nos valores obtidos ao fim de 4 horas de reacção (PS e *Sigmacell*), relembra as limitações analíticas, indicadas na Secção 3.1.5.1.:

(i) Face à crescente degradação da celulose ao longo do período de reacção, a proporção de lenhina nas pastas varia. Ainda que esta alteração seja muito pouco significativa nos tratamentos efectuados, o factor deve ser tido em conta já que, noutras condições, poderia afectar os resultados obtidos pelo método químico.

(ii) A formação simultânea de moléculas de diferentes tamanhos, durante o tratamento enzimático, pode condicionar os resultados do método viscosimétrico, especialmente em condições de hidrólise acentuada (no presente trabalho, tempo de reacção e/ou concentração de enzima elevados).

(iii) No caso da análise por CEM, as amostras sujeitas a uma acção enzimática mais intensa podem ser mais susceptíveis à degradação, durante os processos de preparação das holoceluloses e/ou dos derivados carbanilados. Essa alteração, bem como a perda de derivados de baixo peso molecular (existentes em maior proporção, ao fim de 4 horas de tratamento com enzima), pode explicar a diferença do GP (normalizado) determinado por cromatografia de exclusão molecular, comparativamente com o método químico.

Relativamente à *Sigmacell*, é visível que a correlação existente entre os valores de $GP_{Quím}$, GP_{Visc} e GP_W , no início da reacção (15 min), não ocorre ao fim de 4 horas. Dada a ausência de lenhina, podem ter sido as alterações causadas nas fibras, pela acção prolongada das enzimas, a afectar os métodos viscosimétrico e CEM. Note-se que, nestas condições, o método químico assinala a despolimerização continua da celulose.

Ao contrário do que se observa para $GP_{Quím}$ e GP_{Visc} , o GP_{CEM} nas amostras não tratadas e nos controlos, é bastante diferente (Tabela 3.5.). Excepto no caso da pasta Primária, o valor tende a aumentar nos controlos, sugerindo a perda de material de baixo peso molecular. A reprodutibilidade das análises efectuadas foi boa, garantindo-se que a diferença detectada não se deveu a um erro accidental. Obteve-se total concordância entre os resultados de duas preparações diferentes de *Sigmacell* não tratada e entre os Controlos “15 min” e “4 horas” (a partir dos quais foi calculado o valor de “Controlo médio”). Face a estes resultados, é possível que a modificação esteja associada à manipulação das amostras durante o tratamento enzimático (agitação, fervura, filtração/centrifugação),

que pode afectar o seu comportamento durante o processamento subsequente. Admite-se que esses factores afectam de igual modo as amostras tratadas na presença de enzima activa ou desnaturada, pelo que a alteração do grau de polimerização é correctamente medida por comparação dos resultados “Controlo/enzimático”.

A análise dos perfis cromatográficos das amostras (Figura 3.9.), antes e depois do tratamento enzimático, permite estabelecer um padrão de comportamento para as enzimas utilizadas, tal como já foi efectuado por outros autores (Ramos *et al.*, 1993, 1999; Kleman-Leyer *et al.*, 1992, 1994; Kleman-Leyer e Kirk, 1994).

Depois da acção enzimática, os perfis da pasta primária sofrem um ténue desvio na direcção da região de baixo peso molecular. O fenómeno é mais evidente após um período de incubação de 4 horas. O registo cromatográfico da amostra tratada durante 15 minutos, permite detectar a redução na concentração de polímeros de menor peso molecular, que reaparecem ao fim de 4 horas de reacção. O abatimento inicial deve-se provavelmente a uma actividade exoglucanólítica intensa. No decurso da digestão, o aumento do número de fibras expostas, devido à fragmentação e hidrólise das primeiras camadas moleculares, favorece a actividade endoglucanólítica. Nestas condições, a despolimerização do substrato acentua-se, pelo que os compostos de menor GP voltam a acumular-se. O modo de acção das EG e CBH do *Trichoderma reesei* está actualmente bem documentado (Pere *et al.*, 1995; Gama, 1996; Ramos *et al.*, 1999), permitindo justificar as alterações detectadas nos perfis cromatográficos obtidos. Ramos *et al.* (1999) detectaram a acumulação de material de peso molecular intermédio depois do tratamento de uma pasta *Kraft* branqueada derivada do pinho, com uma preparação enzimática deficiente na actividade CBH, e uma depolimerização menos acentuada, depois do tratamento com uma preparação deficiente na actividade EG. Pere *et al.* (1995) verificaram que o tratamento das pastas de papel com EG conduzia a uma redução muito acentuada na viscosidade (menor GP); além disso, estes autores relacionaram as alterações de viscosidade com a resistência do papel, demonstrando a importância do modo de acção das enzimas nas propriedades técnicas do produto final.

A alteração dos registos da pasta secundária no decurso da reacção enzimática, é ligeiramente diferente da descrita anteriormente. Neste caso, o perfil alarga, a altura do pico localizado na região de elevado peso molecular diminui, e a região de baixo peso molecular, torna-se mais evidente. O alargamento do perfil traduz o aumento da polidispersidade da amostra, tal como é apresentado na Tabela 3.5.. Apesar do mecanismo envolvido na hidrólise da fibra secundária parecer semelhante ao descrito anteriormente para a pasta primária, esta pasta é aparentemente menos resistente ao ataque enzimático, provavelmente em consequência dos ciclos de produção anteriores.

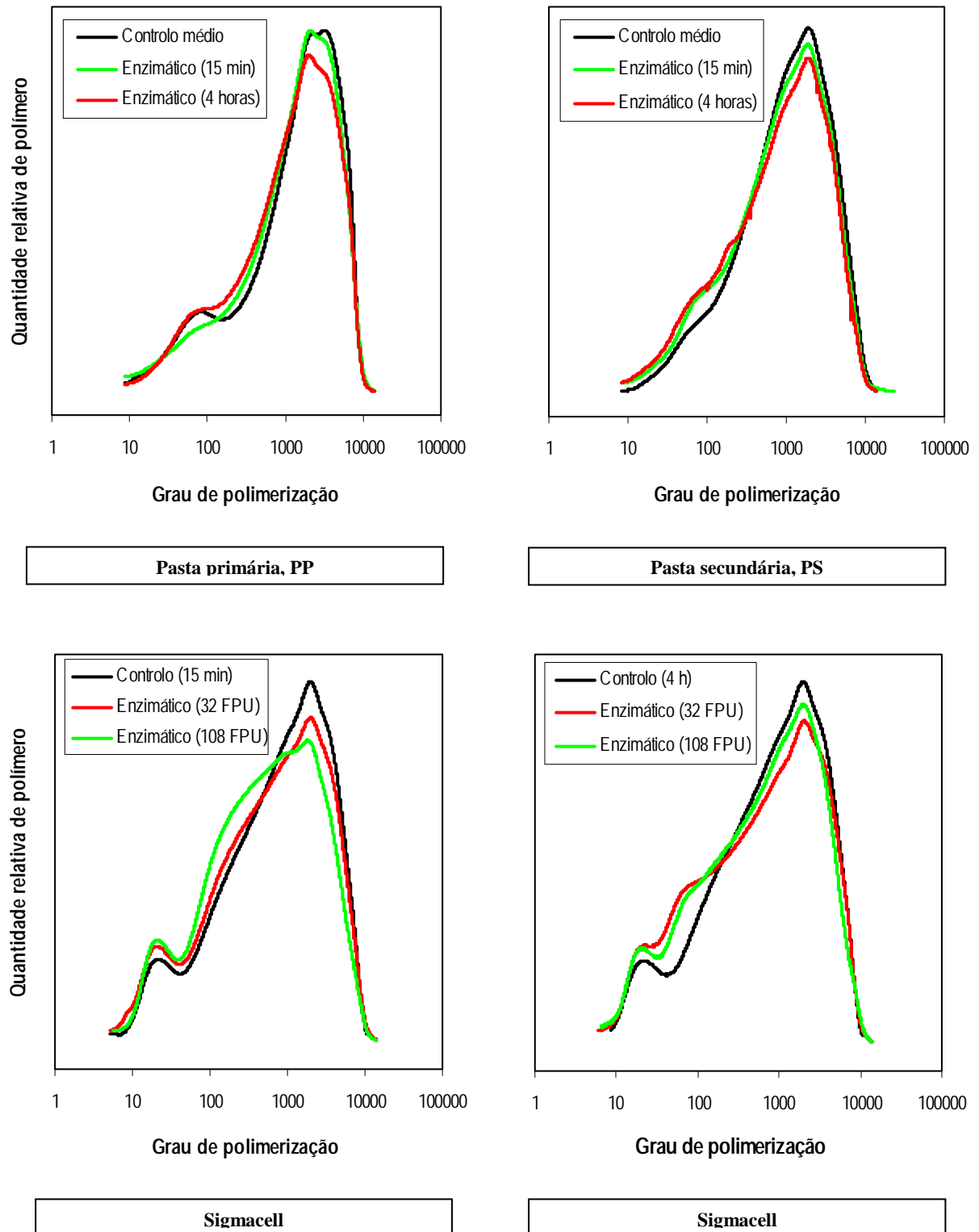


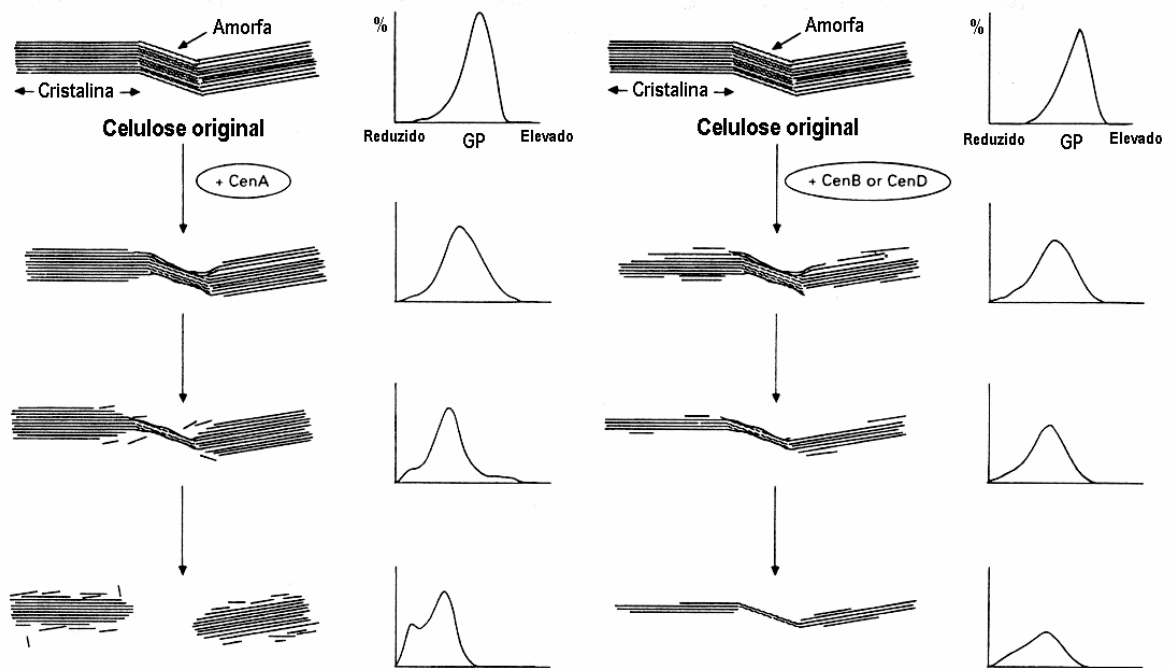
Figura 3.9.: Perfis cromatográficos das amostras tratadas enzimaticamente (PP, PS e *Sigmacell*).

De um modo geral, as alterações detectadas nos registos cromatográficos das pastas de papel, ao longo do período de tratamento enzimático, parecem evidenciar um mecanismo de actuação semelhante ao descrito por Kleman-Leyer *et al.* (1992, 1994). Quando estudaram a despolimerização enzimática do algodão, pela acção do fungo da podridão branca *Phanerochaete chrysosporium* e pelas celulases recombinantes CenB e CenD da bactéria *Cellulomonas fimi*, os autores verificaram alterações pouco acentuadas no GP, embora a solubilização da celulose fosse notória.

Ramos *et al.* observaram o mesmo tipo de alteração quando utilizaram a preparação enzimática *Celluclast*, suplementada com β -glucosidase, para tratar pastas *Kraft* totalmente branqueadas: (i) fracção 28 - 48 mesh de uma pasta derivada de eucalipto (1993); e (ii) pasta não fraccionada derivada do pinho (1999).

Para justificar despolimerização progressiva, Kleman-Leyer *et al.* (1992, 1994) sugeriram que os agentes hidrolíticos actuavam preferencialmente sobre a superfície das fibras, degradando mais intensamente as regiões cristalinas e lentamente as zonas amorfas; além disso, hidrolisavam as moléculas pequenas que libertavam para o meio de reacção, contribuindo assim para a manutenção do GP e da polidispersidade das amostras (Figura 3.10.).

Relativamente à celulose *Sigmacell*, as alterações do perfil cromatográfico são notórias, logo no início da reacção: face à elevada concentração de enzima aplicada, 15 minutos de actividade enzimática foi suficiente para produzir um aumento significativo nos polímeros de baixo e médio peso molecular. O aumento da dosagem de enzima promove o alargamento dos perfis (32 *versus* 108 FPU, 15 minutos), enquanto que o aumento do período de reacção, indica o estreitamento do pico da fracção de maior peso molecular, sugerindo que a amostra residual é mais difícil de hidrolisar. Apesar das alterações destes perfis serem mais evidentes do que as descritas anteriormente para as pastas de papel, provavelmente devido à diferença estrutural existente nas amostras, bem como à maior dosagem de enzima, a manutenção de moléculas de GP elevado no final de reacção sugere um mecanismo de acção enzimática semelhante.



(à esquerda) mecanismo de acção em profundidade, detectado pela acção dos fungos da podridão castanha *Postia placenta* e *Meruliporia incrassata* e da celulase recombinante CenA da bactéria *Cellulomonas fimi* sobre o algodão (Kleyman-Leyer *et al.*, 1992, 1994 e Kleyman-Leyer e Kirk, 1994). A acção preferencial sobre os pontos amorfos conduz à diminuição acentuada do GP mediante uma solubilização reduzida da celulose. (à direita) mecanismo de acção à superfície.

Figura 3.10.: Padrões de acção enzimática *versus* evolução dos perfis de eluição dos derivados carbanilados de celulose (Kleman-Leyer *et al.*, 1992, 1994).

3.1.6. Cristalinidade

A caracterização da cristalinidade das amostras, efectuada pelos métodos de Difracção de raios-X (DRX), Ressonância magnética nuclear (RMN) e Reflectância difusa em Espectroscopia de infravermelhos (DRIFT) é apresentada na Tabela 3.6.. Tendo em conta que os métodos são sensíveis a diferentes aspectos de ordem/desordem, não é surpreendente que tenham sido obtidos diferentes medidas de cristalinidade para a mesma amostra. A Figura 3.11. mostra a correlação obtida entre os valores DRX/RMN e DRIFT/RMN. A correlação entre os métodos DRIFT e DRX não é incluída uma vez que a medida de cristalinidade do DRIFT se baseia numa calibração DRX. Como se pode verificar, quando se consideram todas as amostras, a correlação entre estes métodos é fraca. No caso das pastas de papel, é provável que o facto seja agravado pela presença de impurezas, nomeadamente

3.1. Caracterização dos materiais celulósicos

metais pesados, que afectam qualquer dos métodos em questão; na verdade, as pastas foram analisadas sem nenhum pré-tratamento de limpeza. Entre os valores apresentados, são provavelmente as medidas de cristalinidade obtidas por RMN as mais afectadas (Maunu *et al.*, 2000). Há ainda a considerar a presença de hemiceluloses e de lenhina, que podem alterar a cristalinidade das pastas. Tendo em conta estas limitações, pretende-se verificar a tendência com que as amostras manifestam a sua cristalinidade em função do método de análise.

Tabela 3.6.: Índices de cristalinidade obtidos mediante a aplicação de diferentes métodos analíticos

Amostra	DRX (%)		DRIFT (%)	NMR (%)
	Heideleh e Johnson	Segal <i>et al.</i>		
PS	66	83	70	44
PP	58	74	52	44
PQS	70	84	60	48
SiG101 *	--	--	33	13
SiG 20	76	88	70	55
Avi	80	91	63	55
Wht	77	92	105 **	83
Nat	47	70	36	35

* Não foi possível estimar o *ICr* para esta celulose, devido à fraca resolução do perfil de raios-X, resultante da sua baixa cristalinidade. ** Valor fora dos limites da calibração.

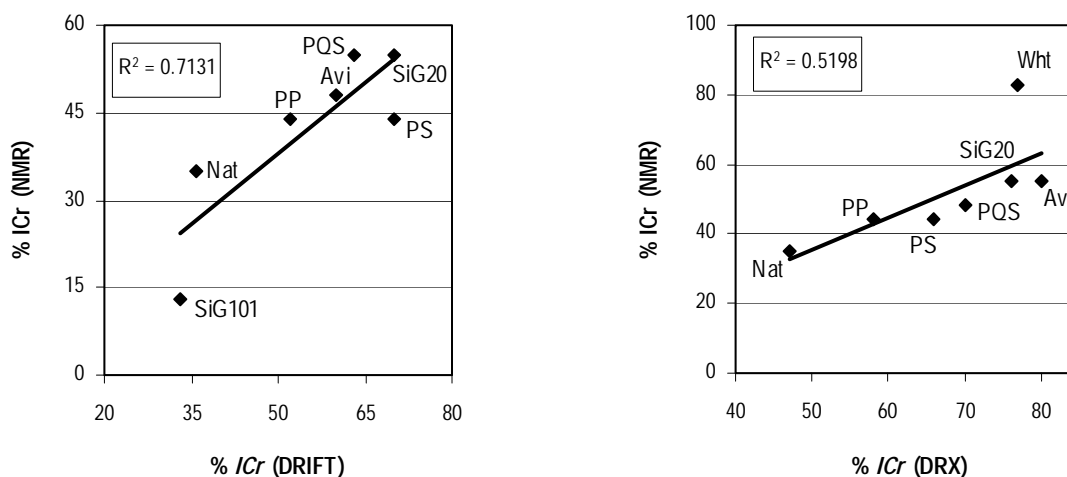


Figura 3.11.: Correlação entre as diferentes medidas de cristalinidade (RMN, DRIFT e DRX).

3.1.6.1. Difracção de raios-X (DRX)

São vários os factores que afectam a estrutura da celulose e consequentemente, a cristalinidade. Entre eles, a proveniência do material e o método de preparação das celuloses. Segundo Doelker *et al.* (1987), a hidrólise, a acção mecânica e as condições de secagem afectam particularmente a formação de microcristais e dos seus agregados. Os autores consideram que, apesar dos valores de cristalinidade variarem nos dois grupos, as celuloses microcristalinas apresentam geralmente maior cristalinidade do que as celuloses pulveriformes. As primeiras são hidrolisadas na presença de ácidos fortes, o que acentua o domínio cristalino, devido à hidrólise preferencial das zonas amorfas mais acessíveis. As segundas são obtidas por tratamento mecânico, que é responsável pela amorfização parcial da celulose.

As cinco celuloses comerciais estudadas no presente trabalho apresentam índices de cristalinidade significativamente diferentes: SiG20, Avi e Wht têm um *ICr* elevado (76 – 80%), Nat e SiG101 têm um *ICr* baixo (0 - 47%). As amostras Avi e SiG101, representativas das celuloses microcristalinas e pulveriformes, respectivamente, parecem confirmar a tendência descrita por Doelker *et al.* (1987).

Relativamente às pastas de papel, o índice de cristalinidade varia de modo decrescente, no sentido PQS, PS e PP. As diferenças obtidas nestas amostras devem estar relacionadas com o processo industrial a que foram submetidas: PQS é uma pasta branqueada reciclada, PS é uma pasta *Kraft* reciclada e PP é uma pasta *Kraft*, recolhida logo a seguir ao processo de preparação. Além do branqueamento, que pode ter contribuído para uma maior exposição do esqueleto cristalino da celulose na amostra PQS, os ciclos prévios de secagem (amostras PS e PQS) também podem justificar a maior cristalinidade. Mousa e Paszner (1994) tentaram relacionar, com base em trabalhos desenvolvidos por vários autores, a perda de resistência da fibra secundária com as alterações sofridas durante o processamento. Um dos factores apontados foi a reorganização da parede celular das fibras, resultante da maior proximidade das superfícies de celulose adjacentes, depois da secagem (Figura 1.31.): se a orientação das áreas mais próximas for coincidente, as forças de ligação desenvolvidas são suficientemente fortes para garantir a formação de novas zonas cristalinas.

O estudo desenvolvido por Marton *et al.* (1993) corrobora a descrição anterior. Os autores utilizaram a difracção de raios-X para caracterizar o efeito da secagem na cristalinidade de uma pasta *Kraft* derivada do pinho. Concluíram que a secagem (à temperatura ambiente ou na presença de calor) é responsável pelo aumento da cristalinidade da pasta e que os ciclos sucessivos de “secagem e molhamento” conduzem a incrementos sucessivos no valor da cristalinidade. As alterações provocadas nas fibras durante a secagem são provavelmente irreversíveis, uma vez que o índice de cristalinidade da pasta seca não reverte ao valor da pasta inicial (não manipulada), quando é novamente molhada.

Como a avaliação da cristalinidade a partir dos perfis DRX não resolvidos continua a ser um processo

simples e correntemente utilizado, os valores obtidos pelo método Heideleh e Johnson (1972, 1974, 1978) foram comparados com os obtidos a partir da equação de Segal *et al.* (1959). Ramos *et al.* (1993) encontrou uma boa correlação entre os dois métodos, quando determinou a influência da hidrólise enzimática no índice de cristalinidade das fracções de fibra, obtidas a partir de uma pasta derivada do eucalipto. A mesma correlação foi verificada no presente trabalho (Figura 3.12.).

A Figura 3.13. apresenta os padrões de difracção de raios-X obtidos para as amostras estudadas. À excepção da amostra SiG101, todos os difractogramas exibem picos que correspondem às reflexões nos planos 101, 10 $\bar{1}$ e 002, que são característicos do polimorfismo da celulose I (Isogai *et al.*, 1989).

A análise dos picos resolvidos permite estimar o tamanho dos cristalitos (Tabela 3.7.). A Figura 3.14. exemplifica os resultados fornecidos pelo programa de computador, depois de efectuada a desconvolução dos picos (amostra *Avicel pH 101*); as outras amostras apresentaram resultados semelhantes. Tal como mostra a figura, a largura dos picos no difractograma é inversamente proporcional à largura (dimensão lateral) dos cristalitos.

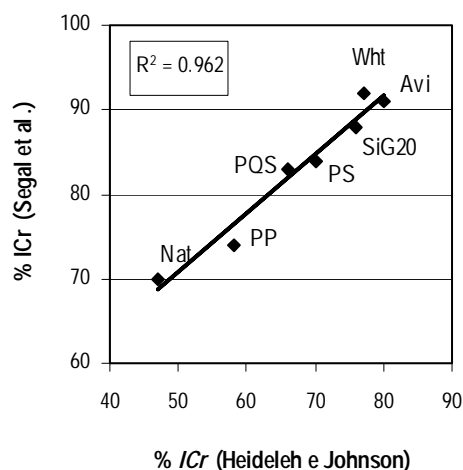


Figura 3.12.: Correlação entre os Métodos de Segal *et al.* (1959) e Heideleh e Johnson (1972, 1974, 1978) para determinação do *ICr* a partir dos perfis de DRX.

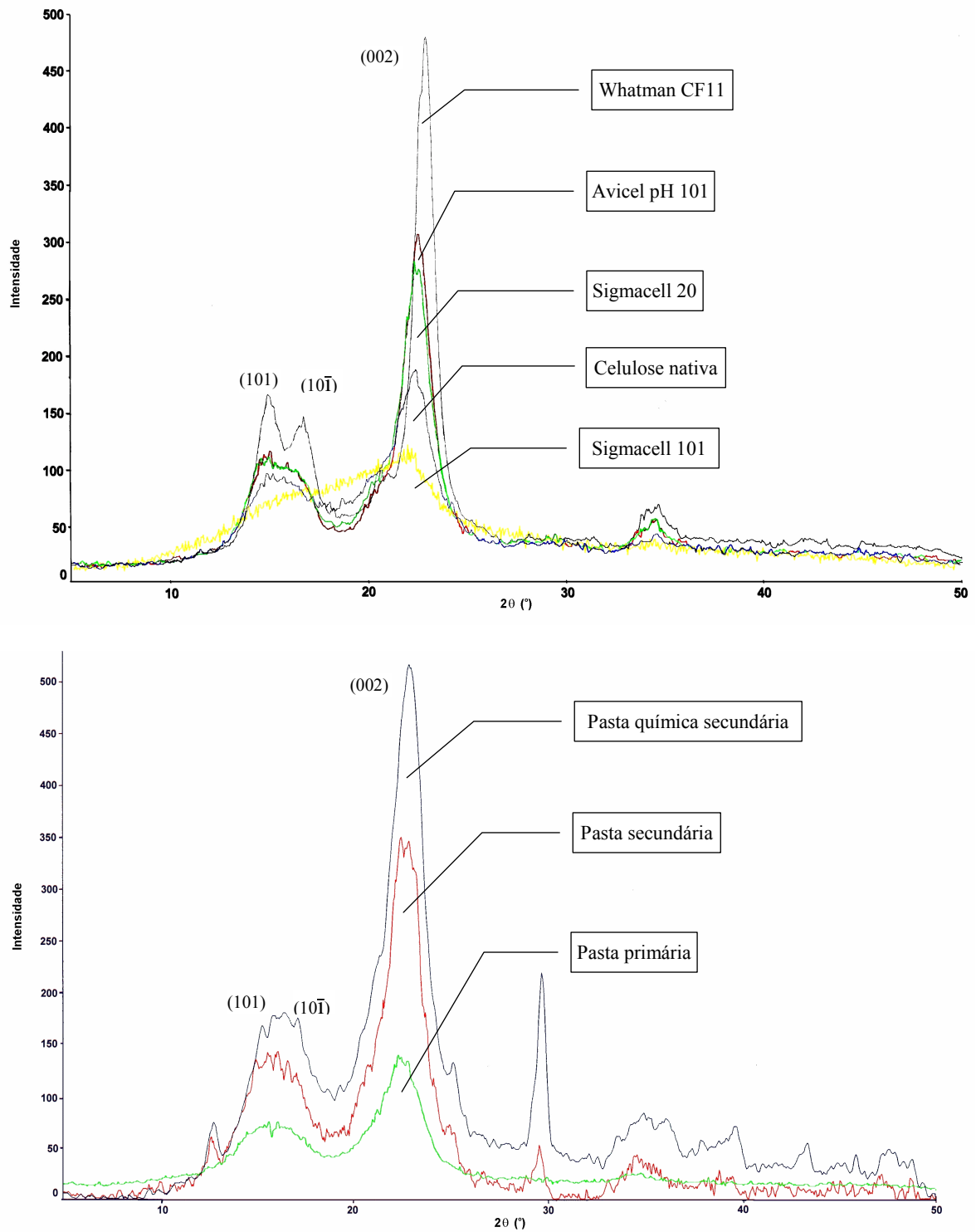


Figura 3.13.: Registos DRX obtidos para os materiais celulósicos analisados.

3.1. Caracterização dos materiais celulósicos

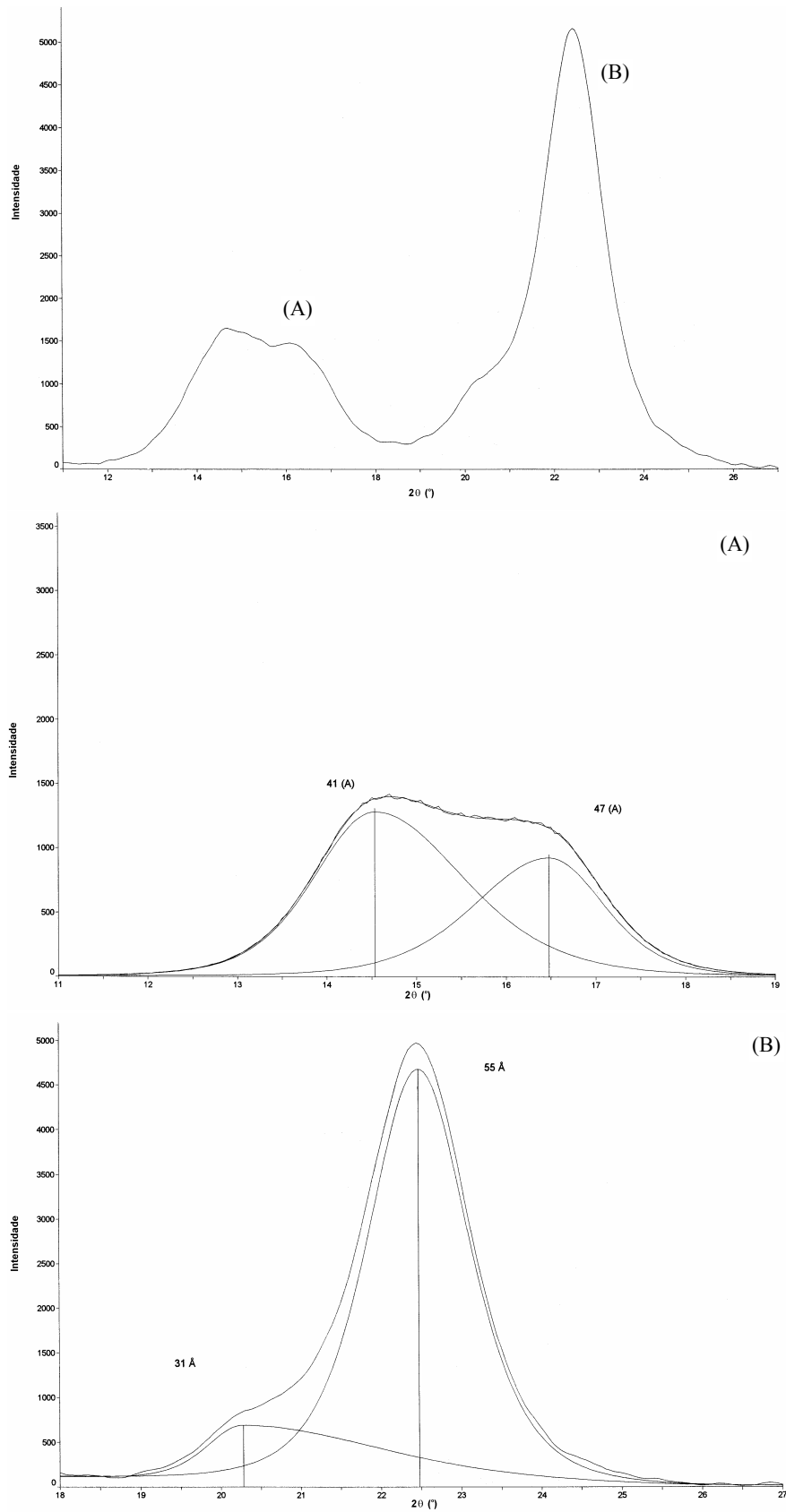


Figura 3.14.: Desconvolução dos picos do perfil DRX e determinação do tamanho dos cristalitos (Amostra *Avicel pH 101*).

Tabela 3.7.: Tamanho dos cristalitos, determinado pelo método DRX

<i>Amostra</i> *	Plano 101 ($2\theta = 14.5^\circ$)	Plano 10 $\bar{1}$ ($2\theta = 16.5^\circ$)	Plano 021 ($2\theta = 20.2^\circ$)	Plano 002 ($2\theta = 22.5^\circ$)
PS	23	--	--	38
PP	45	52	--	38
PQS	27	--	--	41
SiG101	--	--	--	--
SiG 20	41	33	--	47
Avi	41	47	31	55
Wht	66	55	49	75
Nat	34	--	--	40

* Tamanho dos cristalitos (Å).

3.1.6.2. DRX versus DRIFT e RMN

A Figura 3.15. apresentam os espectros DRIFT obtidos para as diferentes amostras. Tal como foi verificado pela análise DRX, as celulosas estudadas são representativas da família I (Ilharco *et al.*, 1997): tipicamente, as celulosas com este tipo de estrutura apresentam bandas características a menos de 3400 cm^{-1} (para as vibrações de distensão das ligações OH) e a 1429 cm^{-1} (para as deformações simétricas no plano do grupo CH_2).

As bandas envolvidas na determinação da cristalinidade encontram-se assinaladas na Figura 3.15.; os perfis desconvoluídos não são apresentados, mas o procedimento para determinação da razão I_{1280}/I_{1200} é ilustrado na Figura 3.16..

A identificação da estrutura cristalina da celulose no espectro RMN (Figura 3.17.) baseia-se no diferente posicionamento dos sinais detectados (Dudley *et al.*, 1983; Fyfe *et al.*, 1983; Isogai *et al.*, 1989). Para o polimorfismo da celulose I, são conhecidos os seguintes valores: C1 (≈ 105), C4 (≈ 89), C2, C3, C5 (74.1 - 72.0) e C6 ($\approx 65 - 66$). Os diferentes polimorfos apresentam picos com diferente intensidade e resolução em função das suas diferenças morfológicas.

O espectro RMN é sensível ao ambiente microcristalino. As regiões cristalina e amorfa são claramente distinguidas na ressonância do C4 e do C6; os pequenos ombros observados a $\approx 64\text{ ppm}$ e $\approx 84\text{ ppm}$ estão associados a carbonos na posição 4 e 6 em regiões menos organizadas, respectivamente (Fyfe *et al.*, 1983; Isogai *et al.*, 1989). Evans *et al.* (1995) atribuíram ao sinal associado ao C1 ($\approx 105\text{ ppm}$), a possibilidade de incluir uma componente não cristalina (celulose amorfa, hemiceluloses ou lenhina).

Segundo alguns autores, a contribuição do C4 no espectro permite estimar a celulose no interior dos cristalitos (sinal a ≈ 89 ppm) e a celulose na superfície dos cristalitos (sinal a ≈ 84 ppm) (Evans *et al.*, 1995; Newman *et al.*, 1996).

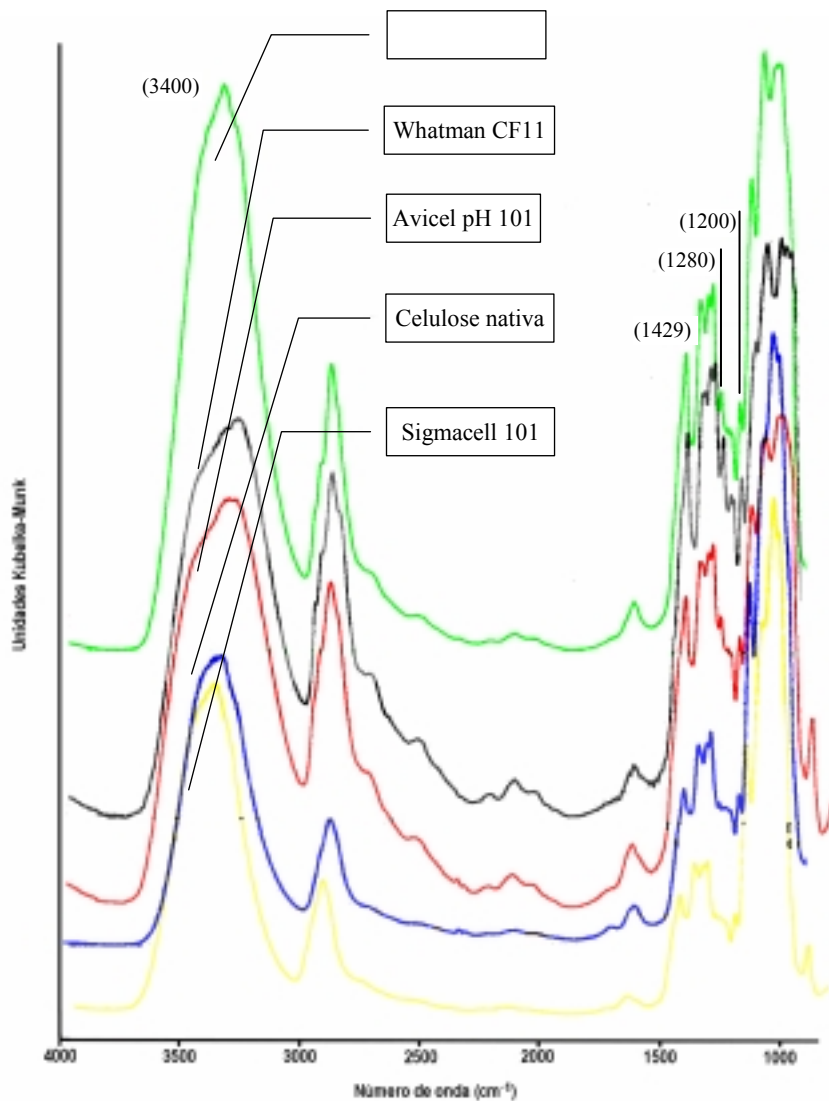


Figura 3.15.: Espectros DRIFT obtidos para os materiais celulósicos analisados.

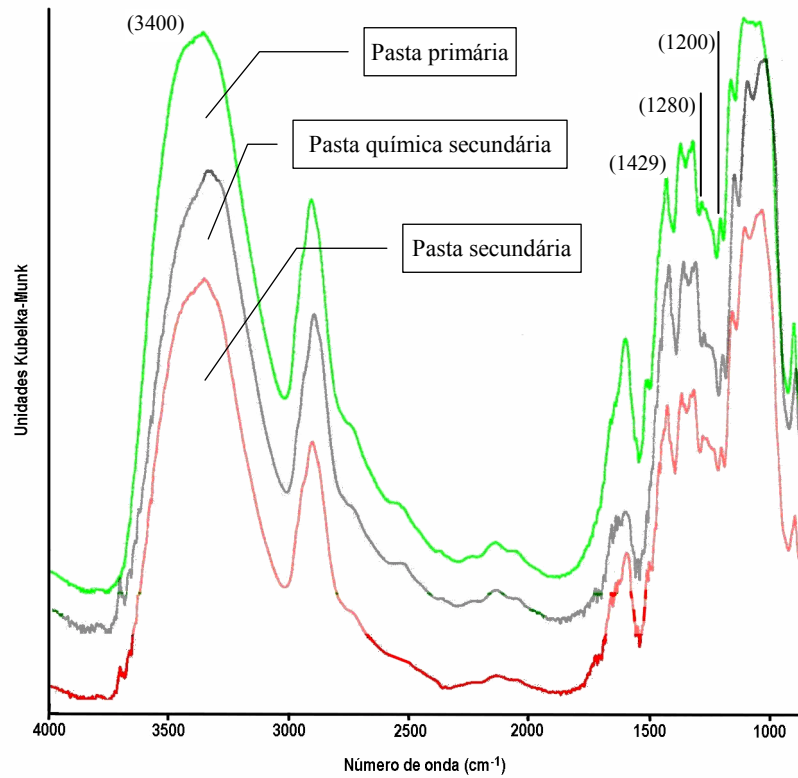


Figura 3.15.: Espectros DRIFT obtidos para os materiais celulósicos analisados (cont.).

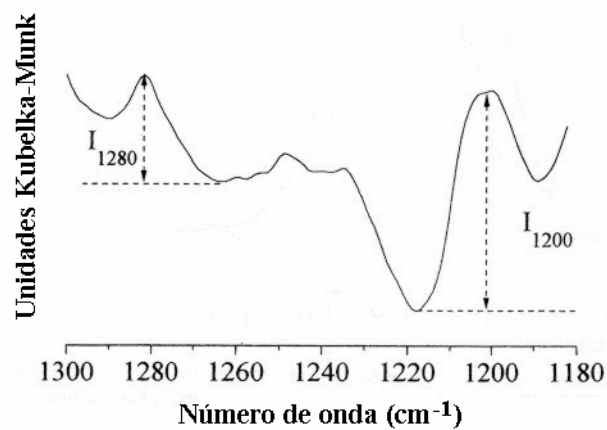


Figura 3.16.: Espectro DRIFT da celulose na região usada na determinação da cristalinidade (Ilharco *et al.*, 1997).

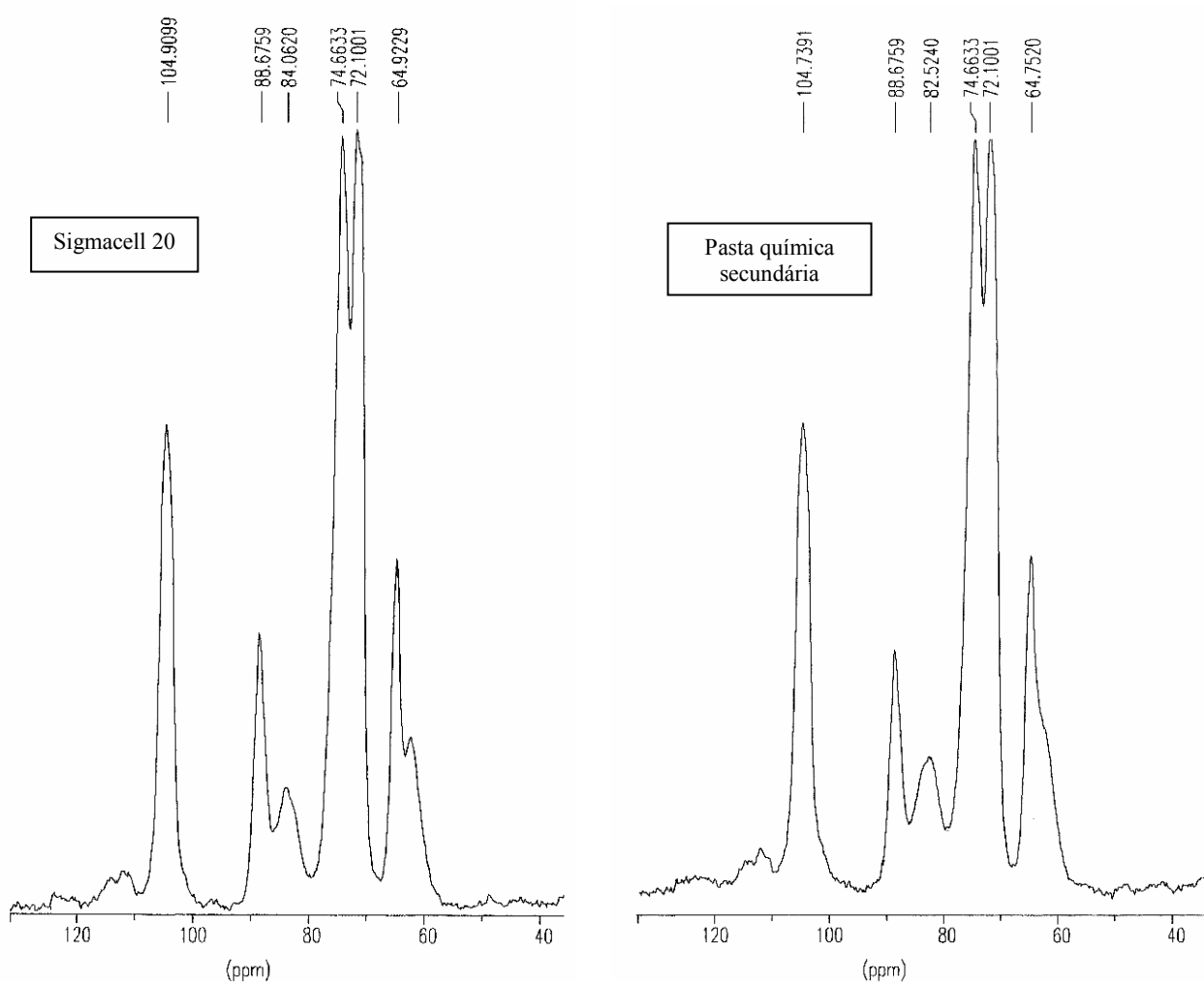


Figura 3.17.: Espectros RMN obtidos para os materiais celulósicos analisados (exemplos).

Nas análises efectuadas, a cristalinidade é afectada pela presença de hemiceluloses (todas) e de lenhina (pastas de papel), podendo resultar da presença de bandas de absorção destes compostos na proximidade da região sensível à cristalinidade (Marchessault, 1962; Evans *et al.*, 1995; Maunu *et al.*, 2000; Hult *et al.*, 2000):

(i) no caso da espectroscopia de infra-vermelhos, uma das bandas associada à lenhina (1270 cm^{-1}) pode afectar a linha de base na região seleccionada para quantificar a cristalinidade ($1200 - 1280\text{ cm}^{-1}$) (Marchessault, 1962; Evans *et al.*, 1995); as outras bandas características não deverão interferir na quantificação (1595 e 1505 cm^{-1}). A presença de hemiceluloses, nomeadamente xilano e glucomanano, também não será um problema, uma vez que estes absorvem a 890 e 1735 cm^{-1} (Marchessault, 1962).

Nas pastas analisadas (PP e PS), a composição em lenhina é ainda significativa (7.8 - 10.4%). No entanto, nos espectros recolhidos não se observa nenhuma alteração nessa região. Como a banda de absorção a 1270 cm^{-1} é de fraca intensidade (Marchessault, 1962), é provável que a interferência causada não tenha sido importante.

(ii) no RMN, a lenhina pode ser detectada a 57 (Evans *et al.*, 1995) e a 150 ppm (Maunu *et al.*, 2000), mas esta região não afecta a quantificação da cristalinidade. Pelo contrário, se a presença de hemicelulose for importante, pode afectar significativamente a sua determinação: as bandas de absorção deste componente aparecem a ≈ 83 e 102 ppm (Maunu *et al.*, 2000); o valor da cristalinidade pode ser condicionado pela banda a 83 ppm, que surge como um pequeno ombro no pico utilizado para quantificar as zonas menos organizadas (ressonância do C4 a 84 ppm). Hult *et al.* (2000) consideram que toda a região 80–86 ppm pode ser afectada pela presença de hemicelulose.

A falta de coerência entre os valores de cristalinidade determinados pelos três métodos em questão não é surpreendente (Tabela 3.6.). De facto, as unidades de glucose anidra podem existir na celulose em regiões com os mais diversos níveis de organização, variando desde zonas perfeitamente ordenadas, como as encontradas no interior dos cristalitos, até zonas completamente amorfas. A forma como o material ordenado é distinguido do desordenado é determinado pela sensibilidade de cada método a diferentes aspectos de ordem e desordem na celulose (Evans *et al.*, 1995; Newman *et al.*, 1996). A complexidade estrutural das amostras agrava a diferença entre os valores (Doelker *et al.*, 1987). Com efeito, a correlação entre os métodos é variável, dependendo muito provavelmente do conjunto de amostras seleccionado para análise (Evans *et al.*, 1995). Para tentar explicar as diferenças obtidas no presente trabalho, devem considerar-se os factores que condicionam a quantificação da cristalinidade e que advém dos princípios de medição dos métodos usados.

Um dos principais problemas na determinação da cristalinidade pelo método DRX consiste na sobreposição das contribuições amorfa e cristalina no perfil difractográfico (Mann, 1962; Hindeleh e Johnson, 1978). A quantificação adequada de cada uma das parcelas é indispensável à determinação rigorosa da cristalinidade. No entanto, há situações que, pelo princípio envolvido na medição, podem condicionar o processo de avaliação:

(i) os graus de organização intermédia da celulose vão reflectir-se no perfil DRX pelo alargamento dos picos e pela dispersão do perfil de fundo (correspondente às zonas amorfas). Os picos adjacentes, mais largos e com caudas longas, sobrepõem-se dificultando o processo de desconvolução: a componente relativa às regiões para-cristalinas pode, erradamente, ser contabilizada como amorfa.

(ii) para que seja reconhecido como cristalino, os cristalitos têm de ter um tamanho mínimo (Mann, 1962; Evans *et al.*, 1995). De facto, o tamanho dos cristalitos interfere com o padrão de difracção, tendo-se verificado que a largura dos picos varia inversamente ao seu tamanho. Assim, mesmo que a fracção cristalina da amostra permaneça constante, à medida que os cristalitos reduzem de tamanho, os picos tornam-se mais largos e o fundo amorfo aumenta até que, eventualmente, se tornam indistintos.

(iii) a sensibilidade do método impede que os pequenos defeitos de organização existentes no interior dos cristalitos sejam detectados como regiões desordenadas, pelo que estes serão incluídos na estimativa da fracção cristalina (Mann, 1962; Evans *et al.*, 1995). Além disso, o material na superfície dos cristalitos (que apresenta maior mobilidade e menor grau de ordem, relativamente ao material no interior dos cristalitos) pode não ser reconhecido como uma região de desordem (Mann, 1962), contribuindo para um aumento aparente do índice de cristalinidade.

Pelo contrário, a técnica RMN é sensível a pequenas variações no nível de organização da estrutura. No espectro, a localização das bandas de adsorção dos carbonos apresenta pequenos desvios em função da alteração do ambiente químico envolvente. Além disso, na análise RMN apenas o material no interior dos cristalitos (sinal a 89 ppm) é considerado cristalino, condicionando a medida de cristalinidade ao tamanho dos cristalitos: para uma fracção constante de celulose cristalina, quanto maiores os cristalitos, maior a cristalinidade (Evans *et al.*, 1997).

O mesmo acontece na espectroscopia IV. A capacidade deste método na medição da cristalinidade depende da sensibilidade das bandas de absorção ao ambiente envolvente (Mann, 1962). Assim, haverá pequenas distorções na organização estrutural dos materiais que poderão parecer totalmente cristalinas na DRX mas que serão consideradas não cristalinas na análise do espectro IV. Apesar disso, Evans *et al.* (1995) obtiveram uma boa correlação entre estes métodos.

Neste contexto, a variação entre os valores obtidos pelos três métodos pode ser justificada. A medida de cristalinidade mais elevada é obtida por DRX (método menos sensível) e a menor por NMR (que considera apenas a componente cristalina de elevada organização). Apesar da fraca correlação entre os valores (Figura 3.11.), verifica-se que a tendência dos valores de cristalinidade nas celulosas comerciais é semelhante nos três métodos. As mais organizadas são a Wht, Avi e SiG20 e as menos organizadas a Nat e a SiG101. No caso da RMN, é possível relacionar a variação de cristalinidade com o tamanho dos cristalitos (obtido na análise DRX) (Tabelas 3.6. e 3.7.). No caso das celulosas Wht, Avi e SiG20, para as quais a componente cristalina é equivalente pelo método DRX, a diferença de tamanho entre os cristalitos pode justificar a diferente avaliação pelo método RMN.

No caso das pastas de papel, as variações são mais difíceis de interpretar. É provável que os resultados tenham sido afectados pelo estado das pastas. Tal como já foi referido, a presença de impurezas pode comprometer de diferente modo as análises efectuadas.

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos é indispensável a análise mais detalhada dos espectros obtidos, nomeadamente, os de RMN. Este estudo não foi efectuado por não se inserir no âmbito dos objectivos principais deste trabalho.

3.1.7. Síntese

A modificação das propriedades interfaciais, pela adsorção de proteína na superfície das fibras, é um dos principais factores da acção das enzimas. Este facto é posto em evidência pelos resultados obtidos no tratamento das pastas com CBD's (não hidrolíticos), que garantem, tal como as enzimas, o aumento da capacidade de perda de água nas pastas (Secção 3.2.).

Nas pastas tratadas com enzima, a quantidade de água adsorvida não é alterada (relativamente às não tratadas), mas fica mais fortemente ligada (Secção 3.1.1.). A presença dos grupos proteicos e o consequente aumento na força de ligação da água, podem ser responsáveis pela estabilização das fibras: as forças DLVO de interacção entre elas diminuem, as forças de solvatação e repulsão estérica aumentam. Nestas condições, os agregados de fibras (formados entropicamente) são fragmentados e o escoamento da água torna-se mais fácil.

Estes resultados são reforçados pelos ensaios de permeabilidade apresentados na Secção 3.1.2.. Ao contrário das medidas obtidas no *Schopper-Riegler*, que indicam uma maior drenabilidade nas pastas tratadas enzimaticamente, os ensaios de filtração mostram que o bolo formado com as fibras tratadas é menos permeável à passagem da água. Esta divergência pode ser interpretada como consequência da adsorção de enzima à superfície das fibras. As enzimas estabilizam as suspensões diluídas de fibras, permitindo um melhor escoamento da água (ensaios *Schopper-Riegler*, fibras suspensas numa solução 0.2%). No entanto, como favorecem a fragmentação dos aglomerados de fibra, as enzimas aumentam a quantidade de partículas pequenas: a porosidade do bolo diminui e a passagem da água através dos bolos comprimidos torna-se mais difícil (ensaios de permeabilidade). A diferença de resultados entre os dois métodos, indica que o aumento habitual de drenabilidade, reportado pelo método *Schopper-Riegler*, depois do tratamento enzimático, pode não se reproduzir na máquina de papel.

Tendo em conta as análises granulométricas (Secção 3.1.3.), não parece provável que as enzimas aumentem a drenabilidade das pastas, pela remoção de finos. As variações de tamanho não são

observadas em tempos de reacção curtos (suficientes à alteração do °SR). A hipótese de estabilização da superfície das fibras parece, mais uma vez, a mais adequada.

As alterações observadas nos registos das amostras tratadas com enzima e de controlo, obtidos por cromatografia de exclusão molecular, permitiram que fosse proposto um padrão de acção para as enzimas testadas (Secção 3.1.5.). De um modo geral, as alterações observadas nos perfis das pastas tratadas com enzima e de controlo são idênticas às detectadas por Ramos *et al.* (1993) e Kleyman-Leyer *et al.* (1992, 1994). O mecanismo hidrolítico será, assim, semelhante: a acção sinérgica das endoglucanases e das exoglucanases promove a remoção das camadas superficiais do cristalito de celulose, de modo a ganhar acesso às camadas interiores, segundo um mecanismo do tipo “descascamento”.

O desfibrilamento é evidente na análise microscópica das amostras de pasta secundária tratadas com enzima: a superfície das fibras é significativamente alterada, pela formação de um número elevado de fibrilas (Secção 3.1.4.). A extensão das alterações depende da duração da acção enzimática.

A despolimerização enzimática da celulose pode ser detectada por qualquer dos métodos utilizados, sendo os métodos químico e viscosimétrico, os mais sensíveis às variações do grau de polimerização. A semelhança dos resultados obtidos é maior quando as amostras analisadas são menos heterogéneas a nível do seu peso molecular (ex. *Avicel*). A proximidade verificada entre os valores GP_n e GP_{chem} , sugere que o método químico (rápido e económico) permite a medição adequada do GP médio de uma amostra, mesmo no caso dos substratos mais complexos e heterogéneos; a análise GP_{chem}/GP_{visc} pode fornecer informação sobre a polidispersidade das amostras analisadas. Existe uma correlação entre os valores GP_{CEM} e GP_{visc} . No caso do $GP_{Quím}$, a presença de lenhina nas pastas de papel interferiu com o desenvolvimento de cor no método *Nelson-Somogyi* prejudicando os resultados; esta interferência pode ser contornada utilizando o método de adição de padrão.

A correlação entre os métodos usados na determinação da cristalinidade (DRX, DRIFT e RMN) depende fundamentalmente do conjunto de amostras seleccionado para a análise. No caso de amostras de menor complexidade estrutural é provável que a correlação seja mais fácil. No presente trabalho, é possível estabelecer uma relação entre a tendência de variação das medidas de cristalinidade das celulosas comerciais obtidas pelos três métodos. Para as pastas de papel, essa relação não foi conseguida (Secção 3.1.6.).

3.2. Modificação das propriedades das fibras

As características morfológicas (comprimento, *coarsness*, flexibilidade, porosidade, fibrilação da superfície) e químicas (composição, grau de polimerização, conteúdo em grupos ácidos) das fibras afectam a drenagem das pastas e as propriedades de resistência do papel (Clark, 1985; Paavilainen e Luner, 1986; Seth e Page, 1988; Scallan, 1993; Agarwal e Gustafson, 1995; Abitz e Luner, reimpressão 1995; El-Hosseiny e Anderson, 1999; Tiikkaja, 1999). Estas características são determinadas não só pela origem das fibras (condicionante principal), mas também pelas etapas de processamento. De facto, com o objectivo de otimizar a qualidade dos produtos, as fibras (primárias ou secundárias) são normalmente tratadas, de modo a que as suas propriedades atinjam o seu potencial máximo.

As fibras primárias podem apresentar características “indesejáveis” tais como, a falta de flexibilidade, a baixa colapsabilidade ou o elevado *coarsness* (estimativa da razão entre o peso e o comprimento, para uma dada população de fibras), que afectam praticamente todas as propriedades do papel, já que limitam a ligação entre as fibras (Secções 1.3.5. e 1.4.1.).

As fibras secundárias sofrem alterações morfológicas graves durante o processo de produção do papel, especialmente durante a secagem. Em consequência, a sua capacidade de entumescimento e potencial de ligação são reduzidos. Além disso, a dificuldade de drenagem da água durante a formação da folha, constitui um dos principais problemas na utilização de produtos reciclados na manufactura do papel (Secção 1.4.2.).

Na presente Secção, discute-se a aplicação de várias técnicas (refinação, tratamento com enzimas ou domínios de ligação, fraccionamento, alcalinização) na modificação das características das pastas primária e secundária, utilizadas pela empresa *Portucel Viana* na produção de cartão.

A aplicação dos domínios de ligação das enzimas na modificação das propriedades da pasta secundária revelou-se prometedora (Secção 3.2.5.). Com base nas alterações detectadas nas características das fibras (Secção 3.1.), é efectuada uma discussão sobre a forma como os CBD's contribuem para a sua modificação.

3.2.1. Tratamento mecânico

Durante a refinação em meio aquoso, as fibras ficam aleatoriamente sujeitas a esforços de tracção, compressão, corte e flexão, de modo a que as suas propriedades sejam modificadas. Em função das

alterações sofridas, as fibras desenvolvem o seu potencial de ligação e a sua capacidade de entumescimento, o que favorece as propriedades da pasta e do papel (Secção 1.5.1.1.). Na presente Secção pretende-se verificar a modificação de duas pastas (uma primária e outra secundária), utilizadas na produção de cartão, em função deste tratamento.

A Figura 3.18. apresenta as características da pasta e do papel, em função do período de refinação. De acordo com diversos autores (Clark, 1985; Karnis, 1994; Seth, 1999), a melhoria dos índices de tracção e de rebentamento resulta do aumento da área superficial (causado pela fibrilação externa das fibras e pelo entumescimento) e da flexibilidade das fibras, que favorecem a sua inter-ligação. Estes parâmetros tendem a aumentar com a refinação até um valor máximo, após o qual decrescem, em resultado da ruptura das fibras, face à sua manipulação excessiva. Embora não se tenha medido a flexibilidade das fibras na pasta PP, este estudo foi efectuado na pasta secundária, tendo-se comprovado o aumento previsto (Secção 3.2.7.): 61.80% (0 min), 62.30% (15 min), 65.00% (30 min). Ainda que não se tenha conhecimento da extensão da modificação, admite-se que esta também ocorreu nas fibras primárias. De facto, a relação flexibilidade/comprimento das fibras/resistência à tracção ou rebentamento foi já demonstrada por vários autores (Agarwal e Gustafson, 1995; El-Hosseiny e Anderson, 1999).

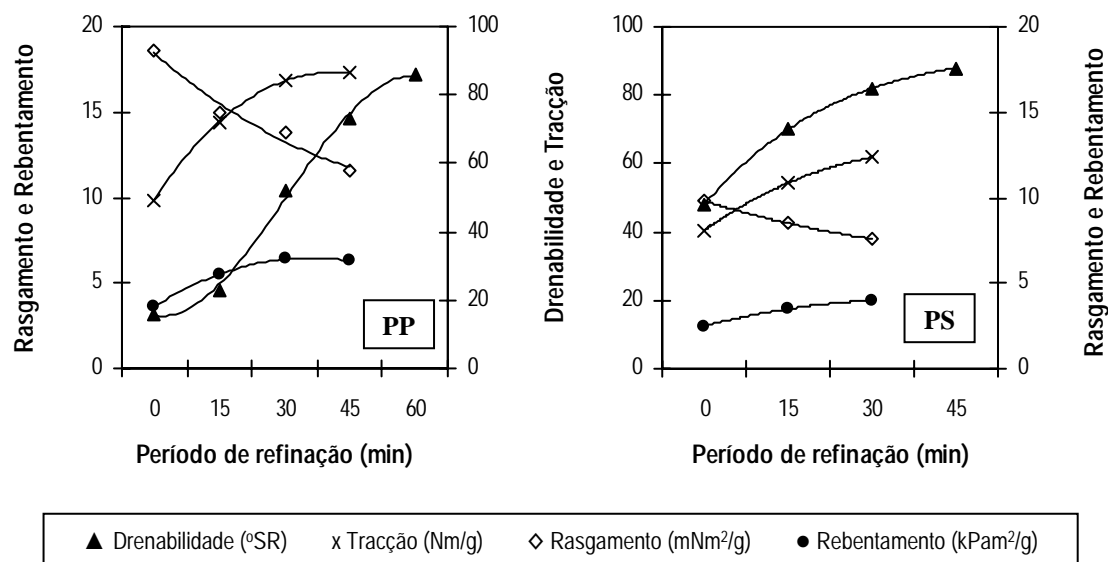


Figura 3.18.: Efeito da refinação nas propriedades da pasta e do papel.

Apesar do aumento dos pontos de ligação entre as fibras, a força das ligações pode diminuir depois da refinação, justificando por exemplo, a perda de resistência ao rasgamento. Além disso, em folhas bem consolidadas (densidade aparente elevada), esta propriedade é dependente da resistência intrínseca das fibras, que pode diminuir durante o processo; o aumento de flexibilidade também pode prejudicar o rasgamento (Seth e Page, 1988; Page e MacLeod, 1992).

A variação da densidade aparente e da permeabilidade retratam as alterações descritas anteriormente (Tabela 3.8.): devido ao aumento dos pontos de ligação entre as fibras e ao aumento da quantidade de finos (que ocupam os espaços entre as fibras maiores), forma-se uma teia de fibras mais compacta e menos porosa.

Tabela 3.8.: Caracterização das folhas de papel formadas a partir das pastas refinadas (valores de densidade aparente e permeabilidade ao ar)

PASTA	Tempo de refinação (min)	Densidade aparente (g/mm ³)	Permeabilidade ao ar (ml/min)
Pasta secundária	0	0.62	480
	15	0.68	98
	30	0.73	17
Pasta primária	0	0.57	4275
	15	0.65	1400
	30	0.72	122
	45	0.75	10

O principal inconveniente da operação de refinação é que os factores que permitem a melhoria da resistência são responsáveis pela perda da drenabilidade. Entre eles, a modificação da capacidade de absorção das fibras é provavelmente a mais difícil de explicar. De facto, as interações fibras/água têm sido objecto de intensa discussão, na tentativa de justificar o fenómeno de entumescimento a que o aumento da hidratação das fibras está associado (Lindström e Carlsson, 1982; Clark, 1985; Scallan, 1983; Milichovsky, 1990: Secção 1.5.1.1.). No caso das pastas primária e secundária (pastas *Kraft* não branqueadas), tratadas no presente trabalho, pode considerar-se a hipótese de haver um aumento nos pontos críticos de hidratação (Maloney e Paulapuro, 1999). Além disso, o facto de não serem branqueadas (menor remoção de lenhina e hemiceluloses) favorece a ionização na presença de água, o que poderia contribuir para um eventual efeito osmótico.

Muito embora existam várias teorias, parece ser reconhecido que a extensão do entumescimento é controlada pela resistência e rigidez da estrutura fibrosa. Assim, a erosão da parede das fibras durante

a refinação (camadas exteriores S1 e/ou primária), favorece o processo de entumescimento, contribuindo para o aumento da quantidade de água adsorvida: Lindström e Carlsson (1982) verificaram que o aumento da espessura da parede celular (depois do entumescimento), era maior nas fibras mais flexíveis (mais refinadas, por exemplo). Para a refinação, contribuem também os pontos onde se encontram as hemiceluloses, mais susceptíveis à fibrilação (interna e externa, Figura 1.33.). Apesar disso, no caso das amostras PP e PS, deve ter-se em consideração a presença de lenhina, que ao estabelecer ligações entre as microfibrilas de celulose adjacentes, restringe a sua separação e constitui uma limitação permanente ao entumescimento. O facto da lenhina residual se encontrar fortemente ligada ao esqueleto celulósico nas fibras das pastas *Kraft* foi comprovada por vários autores (Simonson, 1971; Karlsson e Westermark, 1996).

A delapidação sucessiva da camada superficial das fibras durante a refinação conduz à formação de finos, que alteram a capacidade de entumescimento “global” das pastas e, por consequência, a drenabilidade: Luukko e Maloney (1999) verificaram que os finos formados a partir da parte interior da parede das fibras (camada S2) entumescem mais. Além da drenabilidade, os fragmentos formados afectam de diferente modo as propriedades físicas do papel: o material fibrilar (proveniente da superfície da parede celular) contribui para a densificação e consolidação das folhas (geralmente quanto menores forem as partículas, maior a densidade e a resistência); o material não-fibrilar (proveniente da camada S2) altera as propriedades ópticas (Luukko e Paulapuro, 1999).

Com a pasta secundária (Figura 3.18.), obtêm-se valores de °SR elevados com menor tempo de refinação do que com a pasta primária, o que pode estar associado a uma libertação de finos mais significativa. Estas pequenas partículas consistem essencialmente de microfibrilas fortemente ligadas entre si durante o ciclo de secagem na máquina de papel. A sua elevada área superficial específica, faz com que se comportem como material de enchimento. Segundo Bhat *et al.* (1991), afectam pouco a resistência relativamente ao impacto que exercem sobre as propriedades de drenagem. Aos finos é atribuído um maior número de pontos de hidratação acessíveis do que às fibras maiores, provavelmente devido a uma natureza mais amorfa ou diferente composição química (Maloney e Paulapuro, 1999). De facto, foi verificado que os finos entumescem mais do que as fibras maiores (Laivins e Scallan, 1996; Luukko e Maloney, 1999). O facto das fibras PS serem mais flexíveis do que as primárias (63.12% *versus* 53.62%, Secção 3.2.7.) também pode contribuir para as alterações observadas.

A maior densidade e menor permeabilidade à passagem do ar (Tabela 3.8.), característicos da pasta secundária, são provavelmente indicadores do estado da pasta e do diferente comportamento durante a refinação (relativamente à primária). De facto, a resposta das pastas a um determinado conjunto de

condições de refinação depende das características das fibras (morfologia das fibras, das propriedades físicas e químicas do material constituinte da parede das fibras) (Seth, 1990). Para pastas *Kraft* derivadas do eucalipto português (*E. globulus* Labill), obtidas em diferentes condições de cozimento, Carvalho *et al.* (2000) registaram diferentes potenciais de refinação. As pastas sujeitas a condições mais adversas durante o cozimento *Kraft* (maior carga alcalina e/ou temperatura) apresentaram menor capacidade de resposta, provavelmente devido à maior degradação.

Independentemente das dificuldades inerentes ao processo, é possível melhorar o potencial papelero das pastas de fibra secundária, desde que as alterações nas propriedades das fibras sejam controladas durante o processo de refinação, através da manipulação de variáveis de processo, nomeadamente, velocidade e intensidade de refinação, tempo de residência, temperatura, ambiente químico e desenho do equipamento (Seth, 1999; Kure *et al.*, 2000). É indispensável ter em consideração a maior sensibilidade destas pastas ao tratamento mecânico: a selecção menos adequada de uma variável de operação tem consequências bastante mais graves quando a fibra se encontra “enfraquecida”. Há conhecimento de situações em que a refinação permitiu a melhoria efectiva das propriedades de pastas secundárias (Lumiainen, 1992, 1998).

Além disso, outras estratégias podem ser utilizadas, nomeadamente a combinação de fibras com diferentes características antes da refinação (Lumiainen, 1996). Quando se consideram amostras muito diferentes, como é o caso das pastas primária e secundária utilizadas, procede-se tipicamente a uma refinação separada (tal como foi efectuado neste trabalho). O procedimento é justificado pelo diferente comportamento das fibras durante o processo. No entanto, em alguns casos, a refinação da mistura pode ser vantajosa (Lumiainen, 1996). O facto parece estar relacionado com a capacidade de floculação das fibras. As pastas são refinadas na forma de flocos, neste caso, constituídos por fibras longas à volta das quais aderem as fibras curtas. Se a resistência destes flocos for suficiente para evitar a sua desagregação durante o processo, é possível obter a refinação efectiva de todas as fibras, cada uma à sua medida. O resultado é garantido tanto pelo mecanismo de refinação, como pelos contactos fibra/fibra. As condições da refinação e o desenvolvimento das características da pasta, vão depender da composição relativa e tamanho das fibras da mistura. Outra estratégia consiste na combinação da operação de refinação com a adição de aditivos, nomeadamente enzimas (Secção 3.2.3.).

3.2.2. Tratamento enzimático

Na presente secção pretende-se identificar as enzimas mais eficientes na melhoria das propriedades das pastas e do papel (fibra secundária) e analisar a relação existente entre as alterações dessas

propriedades e a actividade catalítica presente nos preparados enzimáticos.

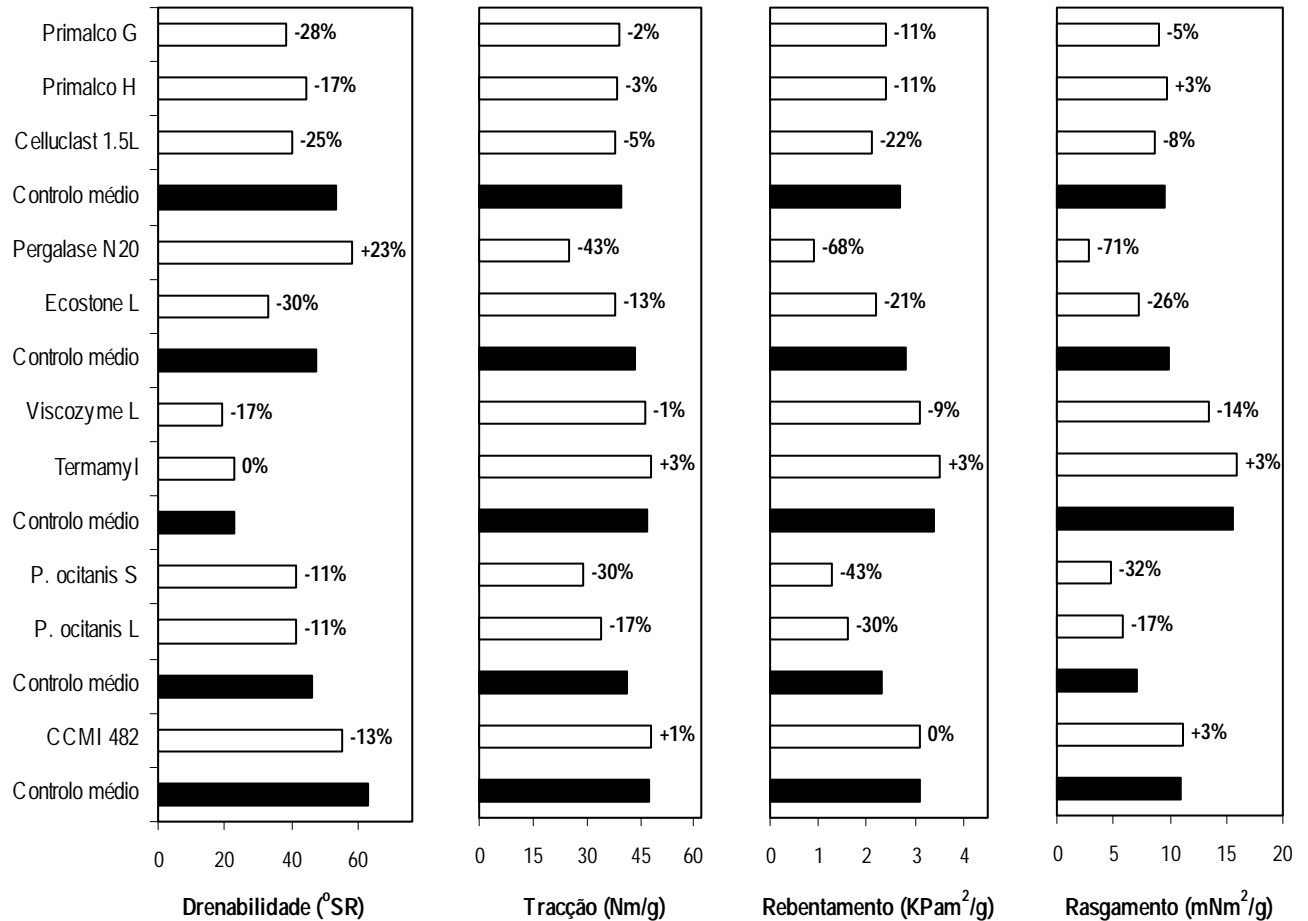
A composição da pasta testada é maioritariamente *Kraft*, o que a torna bastante susceptível ao ataque das enzimas: a etapa de cozimento da madeira promove a fragmentação e libertação de lenhina e de algumas hemiceluloses, o que favorece a exposição do esqueleto celulósico e aumenta a porosidade das fibras. A maior susceptibilidade das pastas químicas ao ataque enzimático (relativamente às pastas mecânicas) já foi demonstrada em várias publicações, verificando-se taxas de hidrólise mais elevadas e maiores prejuízos nas propriedades de resistência (Stork e Puls, 1994; Stork *et al.*, 1995). A acessibilidade é ainda maior quando as pastas são branqueadas (a percentagem de lenhina é menor) (Bhat *et al.*, 1991).

A maioria das enzimas testadas permite o aumento da drenabilidade das pastas (Figura 3.19.). Este benefício foi quase sempre acompanhado por perdas significativas na resistência do papel, o que limita a sua utilização como adjuvantes de drenagem.

As alterações observadas na drenabilidade e na resistência dependem inteiramente da enzima usada. A xilanase *CCMI 482* garante a diminuição do °SR (13%), sem danos na resistência do papel. A redução de °SR é semelhante depois do tratamento com as *P. ocitanis L/S*, mas, neste caso, os índices de resistência sofrem um decréscimo acentuado (17 - 43%). As enzimas mais favoráveis à melhoria da drenagem são a *Primalco G/H*, *Celluclast 1.5L*, *Ecostone L* e *Viscozyme L* (17 - 30%), mas não foi possível manter as características do papel. A enzima *Termamyl* (amilase comercial) não afectou a drenabilidade e a *Pergalase N20* prejudicou todas as propriedades.

Para minimizar os prejuízos do tratamento enzimático é fundamental compreender o comportamento das enzimas na presença das fibras. Em geral, os tratamentos com celulases prejudicam a resistência do papel, sendo indispensável um controlo exaustivo do processo (dosagem de enzima e tempo de reacção) (Oltus *et al.*, 1987; Pommier *et al.*, 1989; Viikari *et al.*, 1998; Jackson *et al.*, 1993; Pere *et al.*, 1995; Stork *et al.*, 1995; Mansfield *et al.*, 1996b; Lumme *et al.*, 1998; Pere *et al.*, 2000). Os resultados dependem largamente das características das fibras tratadas, que definem a resistência ao ataque enzimático. As celulases, dependendo da sua especificidade e modo de acção, afectam de diferente modo as fibras de celulose. As endoglucanases são usualmente as mais agressivas para as fibras, embora lhes seja atribuído o principal papel na melhoria da drenabilidade (Jackson *et al.*, 1993; Stork *et al.*, 1995; Viesturs *et al.*, 1996). Só quando a actividade celulolítica é limitada (Bhat *et al.*, 1991) ou actua selectivamente sobre um determinado tipo de constituinte/fibra (Mansfield *et al.*, 1998, 1999; Lumme *et al.*, 1998; Richardson *et al.*, 1998a; Suurnäkki *et al.*, 2000; Pere *et al.*, 2000), é que se torna possível melhorar as características das pastas. Mansfield (1998, 1999) utilizou celulases no tratamento de pastas fraccionadas. Este tratamento resultou na alteração da morfologia das fibras (flexibilidade e colapsabilidade), com melhoria da sua conformação e potencial de formação de

ligações, favorecendo o empacotamento e consolidação das fibras nas folhas formadas com a pasta final (mistura de amostras tratadas e não tratadas).



A variação da drenabilidade, tracção, rebutamento e rasgamento observada nos ensaios enzimáticos, foi expressa em %, relativamente ao ensaio de controlo. Os diferentes controlos apresentados (“Controlo médio”), correspondem a diferentes recolhas de pasta na *Portucel*, consistindo, em cada caso, na média obtida com vários ensaios efectuados com enzima fervida.

Figura 3.19.: Efeito do tratamento enzimático nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária).

Lumme *et al.* (1998), Richardson *et al.* (1998a), Suurnäkki *et al.* (2000) e Pere *et al.* (2000), aumentaram a selectividade enzimática pela aplicação de monocomponentes das celulases; a selecção adequada das actividades deve ter em conta o tipo de fibra e as alterações pretendidas. Ainda que seja possível manter (ou aumentar) a resistência do papel (pelo aumento do número de ligações entre as

fibras), a resistência intrínseca das fibras é muitas vezes afectada (Lumme *et al.*, 1998; Mansfield *et al.*, 1998, 1999).

No presente trabalho, as enzimas com actividade celulolítica mais elevada (*Ecostone*, *Pergalase* e *P.ocitanis L/S*, com actividade FPase/g pasta seca de 2.2, 1.6, 2.2 e 4.1, respectivamente), provocaram reduções importantes nas propriedades de resistência do papel (Tabela 2.5. e Figura 3.19.).

Os tratamentos com hemicelulases (principalmente, xilanases) não interferem grandemente com a resistência do papel, a menos que as celulasas também estejam presentes (Jackson *et al.*, 1993; Stork *et al.*, 1995; Lumme *et al.*, 1998). Este facto deve-se, essencialmente, à reduzida actividade das xilanases em consequência da inacessibilidade do substrato. Na organização estrutural das fibras (Secção 1.2.3.), a hemicelulose reparte-se entre a matriz celulósica e a matriz lenhosa (que funcionam como escudos protectores), podendo formar complexos com a lenhina (que podem estar acessíveis, mas são resistentes à hidrólise enzimática). Durante o processo de cozimento *Kraft*, alguma dessa hemicelulose é solubilizada no licor negro, precipitando parcialmente no final da operação quando a alcalinidade do licor diminui, e depositando-se na superfície das fibras (Buchert *et al.*, 1995). Se a acessibilidade do substrato não for favorecida, a actividade das xilanases fica pois condicionada à superfície das fibras (Gübitz *et al.*, 1997, 1998a; Puls *et al.*, 1990). Essa actividade é interessante, uma vez que permite o aumento da permeabilidade da estrutura da fibra (Kantelinen *et al.*, 1993) e a remoção da lenhina nos complexos hemicelulose/lenhina aderidos à superfície (de Jong *et al.*, 1997). Deste modo, as pastas tornam-se mais fáceis de branquear (Ragauskas *et al.*, 1994; Rättö *et al.*, 1994; Viikari *et al.*, 1994; Suurnäkki *et al.*, 1996b), mas em muitos casos, este tratamento com xilanases não proporciona a melhoria de outras propriedades (drenabilidade e resistência). No sentido de aumentar a acessibilidade das enzimas ao substrato, são frequentemente utilizados tratamentos paralelos: combinação com outras enzimas, por exemplo endoglucanases (Gübitz *et al.*, 1997), tratamentos químicos (Ryan *et al.*, 1998a) ou mecânicos (Suurnäkki *et al.*, 1996a). Como agravantes de uma actividade xilanolítica reduzida, deve ainda contar-se com a adsorção não selectiva destas enzimas (apesar de reversível, a adsorção ocorre tanto no xilano como na celulose amorfa), e com a inibição provocada pelos contaminantes presentes nas pastas (lenhina residual, metais) (Senior *et al.*, 1990).

A actividade sobre o xilano pode permitir a modificação das propriedades de resistência do papel, uma vez que a presença de hemiceluloses (principalmente xilano), determina o potencial de ligação das fibras e a sua refinabilidade; o conteúdo óptimo depende do tipo de pasta (Fišerová *et al.*, 1987). A carga iónica das fibras, pelos grupos ácidos das hemiceluloses, contribuem para ligações mais fortes (Barzyk *et al.*, 1997; Mansfield *et al.*, 1998). Tendo em conta o seu elevado conteúdo em grupos hidrofílicos e a sua fragilidade estrutural, as hemiceluloses também afectam o entumescimento e a flexibilidade das fibras (Scallan, 1983; Lindström e Carlsson, 1982). De facto, a presença de

hemicelulose introduz nas fibras pontos de maior susceptibilidade às agressões exteriores, o que provavelmente justifica a maior facilidade de refinação (a fibrilação interna e externa ocorre facilmente nesses pontos) (Clark, 1985). Além disso, como parte da hemicelulose se encontra sob a forma de complexo com a lenhina (Simonson, 1971; Clark *et al.*, 1990; Karlsson e Westermark, 1996), a sua remoção reduz a quantidade de lenhina residual nas fibras, aumentando a sua capacidade de entumescimento, flexibilidade e potencial de ligação (Secção 1.2.).

A remoção de hemicelulose (química ou enzimática) deve ser controlada. Fišerová *et al.* (1987) estudaram a extracção química da hemicelulose, tendo verificado que a resistência é favorecida pela remoção das cadeias pequenas, com grau de organização reduzido, uma vez que as cadeias que permanecem, de maior grau de polimerização, estão mais fortemente consolidadas na estrutura fibrosa e permitem uma melhor ligação entre as fibras. Sendo assim, a limitação da actividade enzimática pela estrutura do substrato pode constituir uma vantagem, pois permite uma acção mais selectiva sobre as hemiceluloses. A remoção das cadeias pequenas (mais acessíveis) garante, pelo menos, a melhoria da drenabilidade, por remoção dos grupos com elevada afinidade pela água, presentes na superfície das fibras.

É isso que se verifica no presente trabalho, com as enzimas *CCMI 482* e *Primalco G/H*, nas quais a actividade xilanolítica é predominante (relação FPase:Xilanase de 1:285, 1:558 e 1:170, respectivamente, ver Tabela 2.1.). Tendo em conta a melhoria do parâmetro drenabilidade, o efeito sobre os índices de resistência é pouco significativo.

A aplicação das amilases está associada à acção superficial de remoção do amido (utilizado como aditivo ou como agente de revestimento do papel) que pode estar aderido às fibras, e que prejudica a drenabilidade das pastas (Lascaris *et al.*, 1996). A selecção da amilase *Termamyl*, deveu-se também à sua elevada actividade xilanolítica (Tabela 2.1.). Nenhum dos efeitos que podia estar associado a esta enzima (alteração do conteúdo em amido ou hemicelulose) foi, no entanto, detectado no presente trabalho.

A sinergia entre as diversas actividades enzimáticas contribui para uma modificação mais extensa das fibras. São vários os autores que referem este efeito (Stork *et al.*, 1995; Pere *et al.*, 1995; Viesturs *et al.*, 1996; Lumme *et al.*, 1998; Ryan *et al.*, 1998b). Ainda que a combinação das actividades celulolítica e hemicelulolítica possam conduzir a melhores resultados, estes estão muito condicionados pela dosagem aplicada e tempo de reacção. É o caso da enzima *Celluclast 1.5L*, como se verá adiante, nesta secção.

A relação entre a distribuição da actividade enzimática (Tabela 2.5.) e a modificação das propriedades físicas da pasta e do papel (Figura 3.19.), não se revela simples e directa. A influência da processividade, adsorção e “desenho molecular” das enzimas, pode ser também muito importante.

Além disso, a presença de actividades secundárias não identificadas, pode aumentar a sinergia entre as enzimas e favorecer a sua acção sobre as fibras. Paralelamente às características dos substratos e das enzimas, a eficiência de um tratamento enzimático está dependente das variáveis de processo, nomeadamente, da concentração das enzimas, da consistência da pasta, da agitação, do tempo de reacção e do ambiente químico envolvente.

O difícil compromisso drenabilidade/resistência tem vindo a ser verificado por vários autores. No caso das celulases, Pommier *et al.* (1989) observaram uma diminuição de °SR de 23% associada a uma diminuição de 11% no rebentamento (fibra secundária, mistura de cartão e papeis variados; medições em folhas laboratoriais). Jackson *et al.* (1993) obtiveram um aumento da drenabilidade entre 18 e 31%, paralelamente a uma diminuição de 16% no rebentamento e 7 a 12% no rasgamento (fibra secundária, pasta *Kraft* branqueada derivada de resinosas). Stork e Puls (1994) conseguiram melhorar significativamente o °SR da fibra secundária (mistura de papeis), mas a resistência do papel decresceu (medidas de rasgamento e comprimento de ruptura). Mansfield *et al.* (1996b) apresentaram um aumento de drenabilidade da ordem de 2 - 4%, seguido por uma diminuição muito acentuada nos índices de resistência (11 - 29% na tracção, 0 - 32% no rebentamento e 25 - 75% no rasgamento) (fibra primária, pasta *Kraft* derivada de *Pseudotsuga menziesii*, espécie de abeto).

No caso das xilanases, Ryan *et al.* (1998a, 1998b) detectaram a redução da drenabilidade e do potencial de ligação (redução da tracção e do rebentamento), embora o *coarseness* e a resistência intrínseca das fibras aumentasse (pasta mecânica refinada derivada de *Pseudotsuga menziesii*, espécie de abeto); as propriedades de resistência só foram favorecidas quando a pasta foi sujeita a um pré-tratamento químico (aumento da acessibilidade do substrato). Jackson *et al.* (1993) verificaram que a preparação hemicelulolítica, embora não garantisse a melhoria da drenabilidade, favorecia (ou não prejudicava) as resistências (0% no rasgamento e 6% no rebentamento) (fibra secundária, pasta *Kraft* branqueada derivada de resinosas). Roberts *et al.* (1990) detectaram a redução do potencial de ligação entre as fibras (pasta *Kraft* branqueada derivada de espécies de bétulas: *Betula verrucosa* e *Betula pubescens*); como a resistência intrínseca das fibras se manteve, a manutenção da resistência depende da remoção controlada das hemiceluloses presentes na superfície das fibras. Clark *et al.* (1990) e Dickson *et al.* (2000) verificaram que o tratamento com xilanases permite melhorar a refinabilidade das pastas, reduzindo o consumo de energia (pastas *Kraft* não branqueadas derivadas de resinosas). A remoção selectiva do xilano presente nas fibras foi promovida por outros autores, para a modificação das propriedades das pastas e do papel, tendo sido obtidos resultados bastante satisfatórios (Mansfield *et al.*, 1996a).

São várias as propostas relativas a hipotéticos mecanismos de acção das enzimas, que permitiriam melhorar simultaneamente a drenagem e as propriedades de resistência (Secção 1.5.2.1.: “Mecanismos para modificação enzimática das fibras”). A sugestão de Pommier *et al.* (1989), que garante o aumento da drenabilidade e a manutenção das propriedades de resistência, passa pela remoção selectiva de finos e de fibrilas presentes na superfície das fibras. Só quando a hidrólise se estende a outras zonas das fibras, é que ocorre a perda de resistência. Stork *et al.* (1995) consideraram que o aumento da drenabilidade surge em consequência da hidrólise das regiões amorfas da superfície das fibras (se ocorria mais significativamente nos finos, é-o devido ao seu elevado conteúdo amorfo). Estas hipóteses podem explicar os resultados obtidos com as enzimas *P. ocitanis L/S*, *Ecostone L*, *Primalco G* e *CCMI 482*, onde a medida dos açúcares solúveis indica uma actividade enzimática significativa (Tabela 3.9.). No entanto, as características da pasta e do papel também são afectadas quando a degradação da fibra é pouco importante (por exemplo, *Celluclast 1.5L versus Pergalase N20*). Neste caso, a explicação proposta por Pere *et al.* (1995) parece ser mais adequada. No trabalho referido, mostra-se que a degradação da celulose associada a um importante decréscimo da viscosidade da pasta (cerca de 40%) e da resistência do papel, é inferior a 1%. Assim, os autores sugeriram que as enzimas atacavam especificamente pontos críticos das fibras. Tal como foi sugerido na Secção 3.1.1., a alteração das propriedades superficiais das fibras, em resultado da adsorção das enzimas, também contribui para o efeito detectado na relação drenabilidade/resistência. Contudo, as alterações causadas pela hidrólise enzimática parecem ser, nestes casos, as de maior importância.

As medidas de densidade e permeabilidade das folhas ajudam, por vezes, a compreender melhor a acção das enzimas. Estes parâmetros são normalmente associados ao colapso e aumento da flexibilidade das fibras, ao aumento da fibrilação da superfície das fibras e à presença de finos (Pere *et al.*, 1995; Mansfield *et al.*, 1996b, 1998; Richardson *et al.*, 1998b). Os resultados são apresentados na Tabela 3.9..

Em geral, o tratamento enzimático causa o aumento da densidade das folhas e reduz a resistência à passagem do ar (aumento da porosidade). Não é possível associar a variação da densidade a uma determinada actividade enzimática ou dosagem. Apesar disso, parece provável que as fibras tenham sido afectadas pela acção das enzimas, de modo a colapsarem sob a acção da pressão, durante o processo de formação das folhas (a ver adiante na Secção 3.2.7.). O aumento do número de fibrilas na superfície das fibras (moderado, de modo a ser compatível com a melhoria da drenabilidade), também pode justificar a maior densidade. O colapso das fibras pode reflectir o aumento da área ligada e a consequente melhoria da resistência das folhas (Mansfield *et al.*, 1998). No entanto, excepto no caso das enzimas *CCMI 482* e *Termamyl*, esta situação não se verifica no presente trabalho. A perda da resistência obtida com as outras enzimas parece estar associada à perda da resistência intrínseca das fibras e não ao número e/ou força das ligações estabelecidas.

Tabela 3.9.: Quantificação da celulose degradada (% solubilização) e caracterização das folhas de papel (valores de densidade aparente e permeabilidade ao ar)

Enzima	% solubilização	Densidade aparente (g/mm ³)	Permeabilidade ao ar (ml/min)
Controlo médio	--	0.62	450
<i>CCMI 482</i>	1.6	0.63	382
Controlo médio	--	0.62	496
<i>P. ocitanis L</i>	2.2	0.61	1254
<i>P. ocitanis S</i>	4.5	0.67	1721
Controlo médio	--	0.60	2049
<i>Termamyl</i>	0.1	0.61	2077
<i>Viscozyme L</i>	0.3	0.63	2955
Controlo médio	--	0.60	456
<i>Pergalase N20</i>	0.8	0.61	996
<i>Ecostone L</i>	2.0	0.61	1400
Controlo médio	--	0.61	389
<i>Celluclast 1.5L</i>	0.7	0.62	704
<i>Primalco H</i>	0.6	0.61	532
<i>Primalco G</i>	1.4	0.62	707

A variação da permeabilidade parece estar associada à hidrólise enzimática. A enzima *Termamyl* não afecta a permeabilidade (0.1% solubilização). *P. ocitanis L/S* e *Ecostone L* aumentam a permeabilidade em 150 – 250% (2.0 – 4.5% solubilização). *Primalco G*, *Celluclast 1.5L* e *Primalco H* provocam uma hidrólise (0.6 – 1.4%) e aumento da permeabilidade (82%, 80% e 37%, respectivamente) mais moderados. A xilanase *CCMI 482* e a *Pergalase N20* são as únicas que se afastam da relação permeabilidade/hidrólise descrita: a primeira porque diminui, e a segunda porque conduz a um aumento elevado da permeabilidade, tendo em conta a percentagem de celulose que degradam (1.6% e 0.8%, respectivamente). Entre as variáveis referidas anteriormente, a que mais vulgarmente se relaciona com a permeabilidade, é a quantidade de material de “enchimento” presente na pasta. Para a maioria das enzimas testadas, este facto permite explicar a perda de resistência do papel, como resultado da diminuição da quantidade de finos presentes em solução (que não foi possível compensar pelo maior número de ligações entre as fibras colapsadas) (Mohlin, 1977, 1980b), e fundamentar a hipótese do aumento da drenabilidade, pela hidrólise preferencial dos finos. Para a *Pergalase N20* é possível justificar a perda de resistência, mas não a perda da capacidade de drenagem. No caso da xilanase *CCMI 482*, a remoção de finos parece não ter ocorrido, pelo que o

aumento da drenabilidade pode estar associado, tal como foi sugerido, à remoção das cadeias mais externas de hemicelulose, que afectam a afinidade pela água mas não o potencial de ligação das fibras.

A relação entre as propriedades físicas e a presença de finos depende do tipo de pasta em questão. Mohlin (1977, 1980b) estudou esta relação em pastas mecânicas (de nós) e termomecânicas, tendo verificado que a influência das partículas pequenas era maior no caso das pastas que continham fibras menos flexíveis, de maior *coarseness* e com menor potencial de ligação. A proporção óptima de finos depende da propriedade que se pretende avaliar; no entanto, ela varia geralmente entre um valor mínimo que permite o aumento das resistências e um valor máximo, a partir do qual a melhoria das propriedades é mínima. Como os diversos processos de preparação de pastas conduzem a fibras de características muito variadas, a melhor proporção varia de situação para situação. No presente caso (tratando-se de uma pasta obtida quimicamente), as conclusões apresentadas por Mohlin servem apenas para demonstrar a importância da qualidade e proporção das fracções presentes na pasta, nomeadamente, a percentagem de finos.

Condições experimentais: Dosagem de enzima e tempos de reacção

Na Figura 3.19. foram relacionadas as várias enzimas testadas neste trabalho para a modificação das interacções fibra/água, sendo as mais favoráveis: *Celluclast 1.5L*, *Primalco G/H*, *Ecostone L* e *Viscozyme*. A sua utilização tem a desvantagem de afectar as propriedades técnicas do papel. A extensão da modificação das fibras de papel está dependente de vários factores, nomeadamente da dosagem de enzima e do período de reacção, cuja importância é avaliada nesta Secção. Os ensaios são realizados com as enzimas *Celluclast 1.5L* (Tabela 3.10. e Figura 3.20.) e *Primalco G* (1.1 – 1.7% solubilização de celulose, Figura 3.21.).

Em qualquer dos casos (*Celluclast* ou *Primalco*), o aumento da intensidade da hidrólise enzimática, determinada pelo aumento da dosagem ou do período de reacção, aumenta a drenabilidade e reduz a resistência do papel. Tal como no presente trabalho, Oltus *et al.* (1987) observaram o decréscimo das resistências (rasgamento, tracção e comprimento de ruptura) de papel velho tratado com concentrações de enzima crescentes. A acompanhar estas variações, detectaram modificações estruturais significativas nas fibras, pelo que consideraram que a hidrólise enzimática se desenvolvia em três fases: acção superficial, remoção contínua das camadas e ruptura da fibra. Segundo aqueles autores, a perda de resistência mais significativa está associada à primeira fase de hidrólise, ainda que os danos causados às fibras sejam os menores. De facto, ao observar os tratamentos que decorreram a 0.1 FPU (concentração baixa, para *Celluclast 1.5L*) ou a 0.02 FPU (*Primalco G*), verifica-se um maior incremento na variação das propriedades. Esta situação pode estar relacionada com um factor não considerado por Oltus: a hidrólise preferencial das partículas mais pequenas (finos) (Jackson *et*

3.2. Modificação das propriedades das fibras

al., 1993; Stork *et al.*, 1995; Mooney *et al.*, 1998; Richardson *et al.*, 1998a). De qualquer modo, e independentemente da razão por que acontecem, as alterações detectadas evidenciam a importância e dificuldade encontradas no controlo efectivo da actividade enzimática.

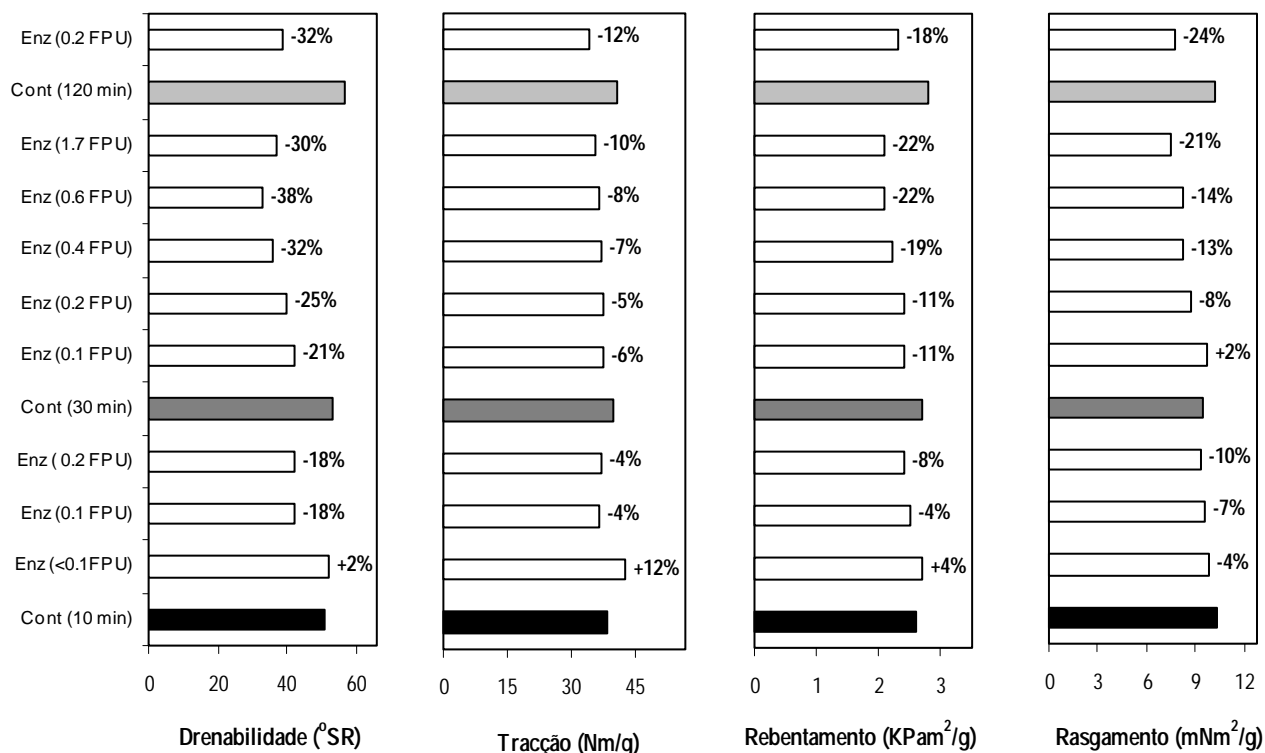


Figura 3.20.: Efeito da enzima *Celluclast 1.5L* nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária).

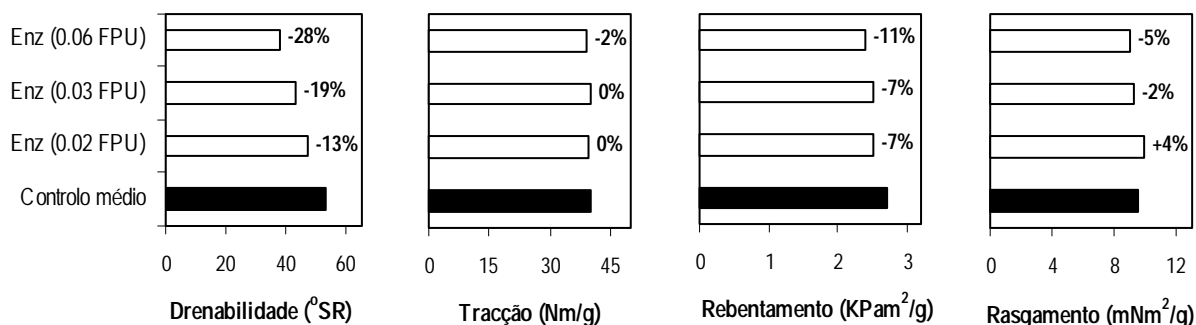


Figura 3.21.: Efeito da enzima *Primalco G* nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária).

Os ensaios efectuados com diferentes concentrações de *Celluclast 1.5L* evidenciam que a tendência descrita é uma função da concentração até um dado valor, a partir do qual, um aumento adicional de concentração não se traduz numa variação proporcional do valor das propriedades referidas. De acordo com a teoria do efeito de “descascamento” proposta por Pommier *et al.* (1989), o aumento da drenabilidade não é favorecido por uma acção enzimática intensa, que afecta o comprimento das fibras e a concentração de finos em solução. Esta situação resulta da delapidação contínua das camadas exteriores das fibras (Oltus *et al.*, 1987), e da consequente produção de finos a uma velocidade superior à da sua degradação.

Tabela 3.10.: Quantificação da degradação da pasta de papel (% solubilização), após tratamento com *Celluclast 1.5L* e *Primalco G*

tempo \ [<i>Celluclast 1.5L</i>]	<0.1 FPU	0.1 FPU	0.2 FPU	0.4 FPU	0.6 FPU	1.7 FPU
10 min	0.2	0.2	0.3	--	--	--
30 min	--	0.4	0.7	1.1	1.3	2.6
120 min	--	--	1.6	--	--	--

Os mecanismos propostos por Oltus *et al.* (1987) e Pommier *et al.* (1989), para justificar a alteração da estrutura das fibras e das propriedades físicas, pressupõem uma acção enzimática significativa. Esse será o caso correspondente a dosagens de enzima superiores a 0.4 FPU e a tempo de reacção mais elevado (120 minutos), onde a percentagem de açúcares solúveis é maior (Tabela 3.10.). Quando a % solubilização é inferior, a modificação das propriedades da pasta e do papel exige outra explicação (Jackson *et al.*, 1993; Pere *et al.*, 1995). A perda de resistência observada nas dosagens 0.1 e 0.2 FPU (*Celluclast 1.5L*), pode estar associada a um processo hidrolítico semelhante ao descrito por Pere *et al.* (1995). Jackson *et al.* (1993) sugeriram a actuação das enzimas como agentes de floculação de finos, em situações de hidrólise pouco significativa. Efectivamente, este fenómeno permitiria uma melhor drenagem das pastas, mas a verificar-se, poderia, em função da resistência dos agregados formados, prejudicar as propriedades de resistência do papel. Os mecanismos de floculação das fibras são correntemente associados à má formação das folhas, justificando a dificuldade em conciliar a melhoria das propriedades de drenagem com as de resistência (Kerekes e Schell, 1995; Beghelli e Eklund, 1999). Pelo contrário, se em vez de existir floculação, a hipótese de estabilização das fibras de papel em suspensão aquosa for verdadeira, talvez seja possível assegurar a melhoria das propriedades de resistência.

Como já foi referido, considera-se que a acção das enzimas pode envolver outros mecanismos. De facto, a alteração das propriedades superficiais das fibras pela adsorção da enzima também encontra fundamento nas alterações obtidas com a menor dosagem (0.1 FPU) e menor tempo de reacção (10 min). Esta questão será retomada mais adiante (Secção 3.2.8.).

A densidade e permeabilidade das folhas de papel foram determinadas (resultados não apresentados), verificando-se que os dois parâmetros aumentam em função do aumento da dosagem de enzima (*Celluclast 1.5L* e *Primalco G*) ou da duração da reacção (*Celluclast 1.5L*). A variação da permeabilidade em função da % solubilização é bastante significativa, reflectindo a redução da quantidade de material. A modificação da densidade é mais ténue, mas evidencia a possibilidade de alterações de colapsabilidade e fibrilação, relativamente ao controlo.

A observação da relação drenabilidade/resistência permite verificar que embora seja possível reduzir a dosagem de enzima (*Celluclast 1.5L* ou *Primalco G*) ou o período de reacção (*Celluclast 1.5L*), de modo a evitar a perda de resistência, a deterioração das propriedades de drenagem é inevitável (Figuras 3.20. e 3.21.).

3.2.2.1. Amostras fraccionadas

Alguns trabalhos sugerem a degradação enzimática preferencial dos finos e fibras curtas (Pommier *et al.*, 1989; Richardson *et al.*, 1998a). A maior reactividade dos finos tem sido associada à sua maior área superficial específica (Jackson *et al.*, 1993; Mooney *et al.*, 1998) ou à sua composição química (Stork *et al.*, 1995).

O presente estudo pretende avaliar a resposta de duas fracções de fibra de diferente comprimento (200 – 50 mesh e > 30 mesh) ao tratamento enzimático, e comparar os resultados com os obtidos para a pasta não fraccionada. As reacções foram efectuadas na presença de diferentes dosagens de *Celluclast 1.5L* (0.4, 1.0 e 2.0 FPU/g pasta seca).

A Tabela 3.11. mostra a % de celulose solubilizada depois do tratamento enzimático. A quantidade de açúcares libertada foi maior na hidrólise da fracção de fibras 200 – 50 mesh, provavelmente devido à concentração de locais acessíveis às enzimas nessas fibras. A diferença entre as % de solubilização é reduzida, mas foi consistentemente observada nos ensaios efectuados. Mansfield *et al.* (1996b) estudaram a acção das enzimas em fibras de diferentes tamanhos (derivadas de *Pseudotsuga menziesii*), e verificaram maior afinidade sobre as mais curtas, apresentando uma variação máxima de 0.5%, na quantificação da degradação da celulose em diferentes fracções.

Tabela 3.11.: Quantificação da degradação da celulose (% solubilização) nas amostras fraccionadas

Amostra \ Dose de <i>Celluclast 1.5L</i>	0.4 FPU	1.0 FPU	2.0 FPU
200 – 50 mesh	0.9	1.8	3.7
> 30 mesh	0.7	1.7	3.2
Não-fraccionada	1.0	1.9	4.0

Se as fibras menores são preferencialmente hidrolisadas, a maior taxa de hidrólise está certamente associada aos finos. Este facto pode justificar a mais elevada solubilização da amostra que não foi sujeita ao fraccionamento no classificador *Bauer-Mcnett*. Durante este processo, é inevitável a perda de finos, que atravessam o peneiro de 200 mesh.

Os testes físicos revelam que as amostras (fraccionadas e não-fraccionadas) respondem de modo semelhante ao tratamento enzimático (Figura 3.22.). Em geral, observa-se o aumento da drenabilidade, acompanhado pela perda de resistência. Como excepção, distingue-se o índice de tracção, que diminui depois do tratamento da pasta não-fraccionada, mas aumenta nas amostras fraccionadas, especialmente na fracção de menor tamanho. Esta situação tem sido descrita por vários autores, como sendo efeito do colapso das fibras, que aumenta a superfície disponível para efectuar ligações, e conseqüentemente o número efectivo de ligações entre as fibras (Mansfield *et al.*, 1996b, 1998, 1999).

O aumento da concentração de enzima acentua os efeitos descritos. 1.0 FPU é a concentração de enzima limitante, uma vez que, para dosagens superiores, tanto a drenabilidade como a resistência decrescem. A melhoria da tracção, observada nas pastas fraccionadas, tende a diminuir à medida que a concentração de enzima aumenta.

Os resultados evidenciam a importância da fracção de fibras de menor comprimento, na formação de uma rede fibrosa mais apertada e consistente, indispensável a um produto papeleiro mais resistente. De facto, a fracção >30 mesh, livre das fibras de menor tamanho, revela índices de tracção (24.1 Nm/g) e de rebentamento (1.4 kPam²/g) inferiores aos da pasta não-fraccionada (36 Nm/g e 2.2 kPam²/g) e aos da fracção 200 – 50 mesh (25.6 Nm/g e 1.5 kPam²/g, respectivamente). Pelo contrário, o índice de rasgamento é mais elevado na fracção > 30 mesh (13.9 mNm²/g), provavelmente devido à maior resistência intrínseca das fibras maiores (veja-se que na fracção 200 – 50 mesh, este parâmetro é de 3.9 mNm²/g).

Mohlin (1980a) desenvolveu um estudo idêntico com fracções de fibra obtidas a partir de pastas mecânicas (de nós) e termomecânicas, tendo verificado uma relação entre as propriedades físicas das diferentes fracções semelhante à apresentada neste trabalho. Segundo o autor, as propriedades de cada

fracção são definidas pelo potencial de ligação das fibras que a constituem, ou seja, pela sua conformabilidade, colapsabilidade, fibrilação externa e carácter químico; no caso das fracções maiores, a capacidade das fibras para se “ajustarem” na folha de papel é provavelmente a característica mais importante. Efectivamente, as fibras maiores (fracção > 30 mesh) são as menos flexíveis (Secção 3.2.7.), resultando em folhas de baixa densidade e elevada permeabilidade (resultados não apresentados). A melhor conformabilidade da fracção 200 – 50 mesh compensa o menor tamanho destas fibras; as folhas de papel são mais densas e bem consolidadas.

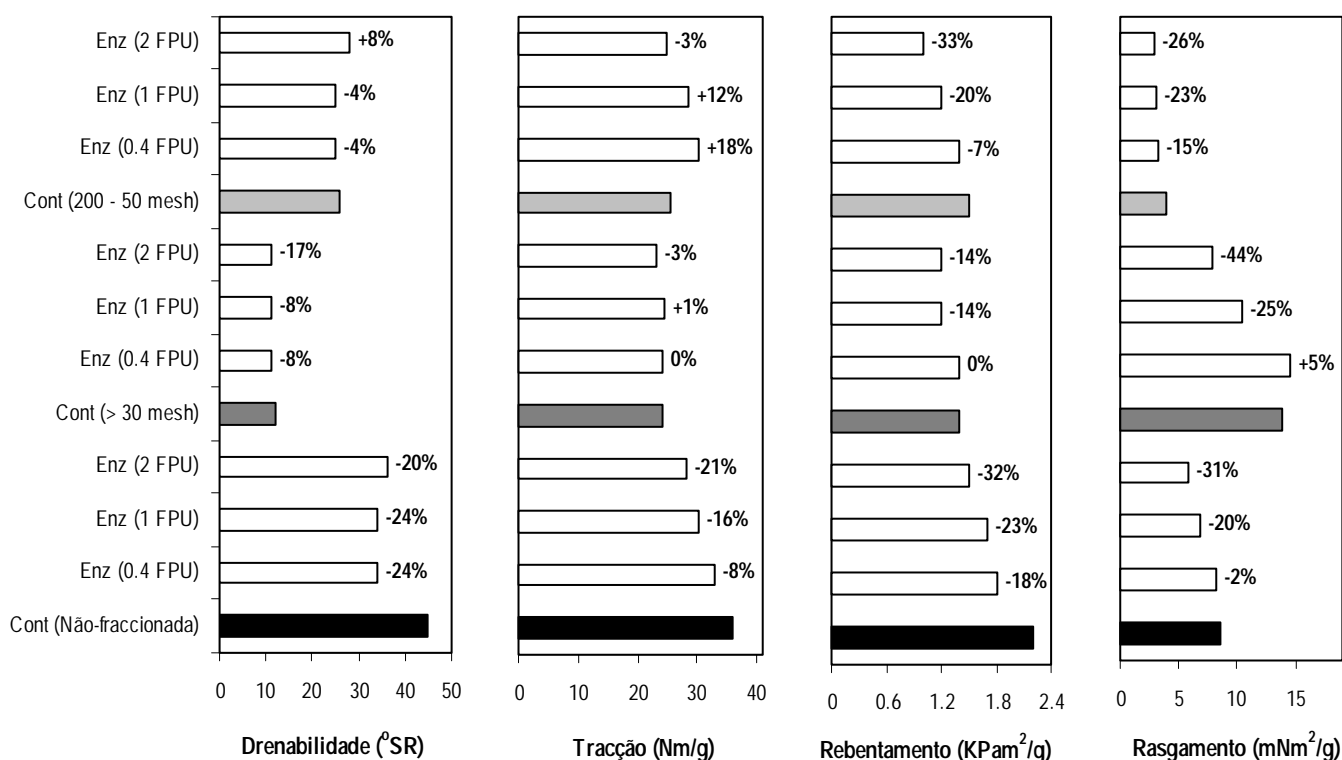


Figura 3.22.: Efeito de *Celluclast 1.5L* nas propriedades da pasta e do papel (Amostras fraccionadas).

O esclarecimento da importância de cada fracção na composição final das pastas, e do seu comportamento diferencial perante o tratamento enzimático, constituem uma ferramenta útil no progresso das técnicas utilizadas na modificação das pastas de papel. Desta proposta, há já vários exemplos de aplicação. Mansfield *et al.* (1998, 1999) melhoraram as propriedades das pastas derivadas de *Pseudotsuga menziesii*, através do fraccionamento prévio das pastas e da aplicação selectiva do tratamento enzimático (com celulasas) às fracções de maior *coarseness*. Deste modo, os autores conduziram a actividade enzimática de modo a aumentar a flexibilidade destas fibras, evitando a perda

das fibras mais pequenas, essenciais à formação da folha. Mohlin (1980b) aplicou uma estratégia semelhante na modificação de pastas termomecânicas, ao promover a refinação de uma das fracções da pasta original (50-200 mesh) e ao integrá-la na pasta inicial. Este procedimento permitiu o aumento significativo das propriedades de resistência (excepto o rasgamento) do papel.

3.2.3. Tratamentos combinados: aplicação de enzimas e refinação

O desenvolvimento das propriedades durante a refinação pode ser facilitado usando determinados produtos (por exemplo, amido ou polímeros de baixo peso molecular) ou tratamentos (por exemplo, alcalinização ou enzimático) no processo de fabrico. Os adjuvantes de refinação modificam as características das pastas, aceleram os efeitos da refinação ou desenvolvem simultaneamente estes efeitos (Pommier *et al.*, 1989; Milichovsky, 1990; Bhat *et al.*, 1991; Stork e Puls, 1994; Stork *et al.*, 1995; Mansfield *et al.*, 1996b, 1999; Bobu *et al.*, 1998; Richardson *et al.*, 1998).

No presente trabalho, optou-se pela aplicação de enzimas, tendo sido comparadas várias estratégias de tratamento: (i) tratamento enzimático, E; (ii) tratamento enzimático + refinação, ER; e (iii) refinação + tratamento enzimático, RE. As pastas primária (PP) e secundária (PS) foram tratadas com uma celulase comercial (*Celluclast 1.5L*).

Pasta primária

Uma das principais condicionantes da acção enzimática é o estado das fibras a tratar (Secção 1.5.2.1.: “A efectividade das enzimas no tratamento das pastas”). Esta situação é evidenciada pela diferente acção hidrolítica desenvolvida sobre as duas amostras de pasta primária: nas pastas pré-refinadas durante 30 minutos (PPRE), a taxa de degradação é maior do que nas pastas não-refinadas (PPE) (Tabela 3.12.). O facto deve-se muito provavelmente à presença de uma maior quantidade de finos e fragmentos de celulose nas amostras refinadas (Secção 1.5.1.1.), responsáveis pelo aumento da área superficial específica disponível para a adsorção. Com efeito, Mooney *et al.* (1998) verificou que a capacidade de adsorção das enzimas aumenta depois da refinação.

Como resultado de uma adsorção/degradação mais intensas, a variação da drenabilidade nas pastas com maior conteúdo de finos por acção das enzimas, acentua-se (Figura 3.23.). Qualquer dos efeitos atribuídos à acção enzimática nomeadamente, a remoção das fibrilas de celulose com grande afinidade pela água, a degradação de finos ou a modificação das propriedades interfaciais (Secção 3.2.2.), será mais significativa nos casos em que a adsorção é maior.

Tabela 3.12.: Quantificação da degradação da pasta primária (% solubilização), após tratamento com *Celluclast 1.5L*

pasta \ [<i>Celluclast 1.5L</i>]	0.06 FPU	0.1 FPU	0.3 FPU	0.6 FPU	1.1 FPU	1.7 FPU
<i>PPE (0 min)</i>	--	--	0.2	0.6	1.0	1.7
<i>PPRE (30 min)</i>	0.1	0.3	0.4	1.0	1.6	2.2

De acordo com os resultados apresentados (Figura 3.23.), o processamento da pasta primária na presença de enzimas não beneficia a qualidade do papel. É no entanto provável, que a modificação enzimática destas fibras possa favorecer um processo subsequente de refinação: o aumento de flexibilidade após tratamento enzimático (Secção 3.2.7.) pode resultar no aumento da susceptibilidade das fibras durante a refinação. Abubakar *et al.* (1994) associaram o comportamento das pastas pré-tratadas com enzima durante a refinação, ao ataque enzimático nas áreas de ligação inter-fibra e à despolimerização da celulose/hemicelulose na superfície das fibras. O aumento da refinabilidade das pastas tem grande interesse a nível industrial, uma vez que permite reduzir o consumo energético associado à operação.

No caso da pasta pré-refinada, a acção das enzimas parece ser favorável, embora o sucesso do processo dependa da optimização da dosagem aplicada (tal como se verificou na Secção 3.2.2.). As concentrações mais elevadas (1.1 – 1.7 FPU) prejudicam as propriedades do papel, contrariamente às mais reduzidas, que podem não modificar significativamente os índices de resistência. A tracção, seguida pelo rebentamento, são os parâmetros menos afectados pela acção enzimática. O índice de rasgamento decresce em todos os tratamentos, e a drenabilidade aumenta.

O tratamento que inclui a refinação da pasta até 30 minutos, seguido de tratamento enzimático (1.1 FPU), parece representar a combinação mais bem sucedida. De facto, neste caso (PPRE, 1.1 FPU), o tratamento enzimático permite recuperar uma drenabilidade semelhante à da pasta não refinada, conservando-se a melhoria de resistência conseguida com a refinação. Como os resultados da refinação e da aplicação de celulasas apresentam, normalmente, tendências contrárias, esta associação parece permitir um bom compromisso entre as duas operações.

A refinação aumentou a densidade das folhas e diminuiu a permeabilidade à passagem do ar, enquanto que o tratamento enzimático aumentou estes dois parâmetros (Secções 3.2.1. e 3.2.2.). Na aplicação combinada dos tratamentos, a evolução ocorreu tendo em conta estas variações parciais. O aumento da

flexibilidade e colapsabilidade das fibras parece estar relacionado com o processo de refinação, resultando no aumento da superfície de contacto entre as fibras e consequentemente, na melhoria das propriedades de resistência.

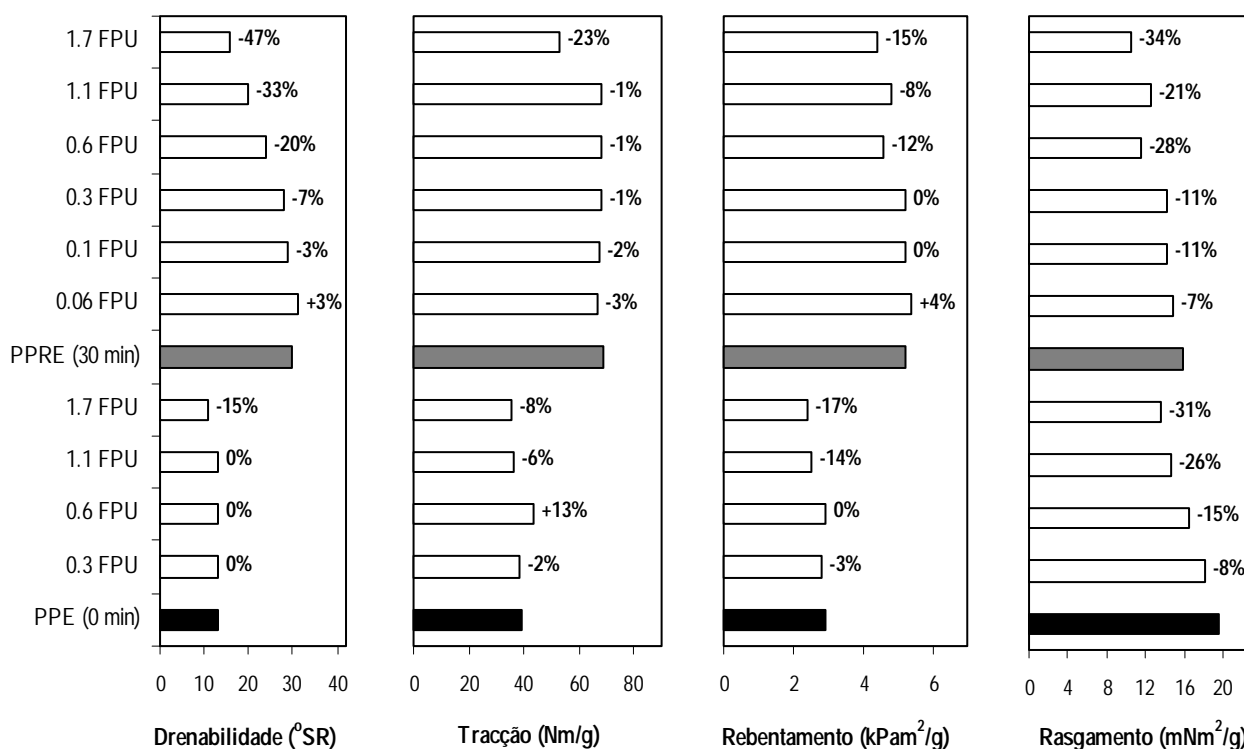


Figura 3.23.: Efeito do tratamento enzimático nas propriedades da pasta primária não refinada e refinada durante 30 minutos (Sequências PPE e PPRE, respectivamente).

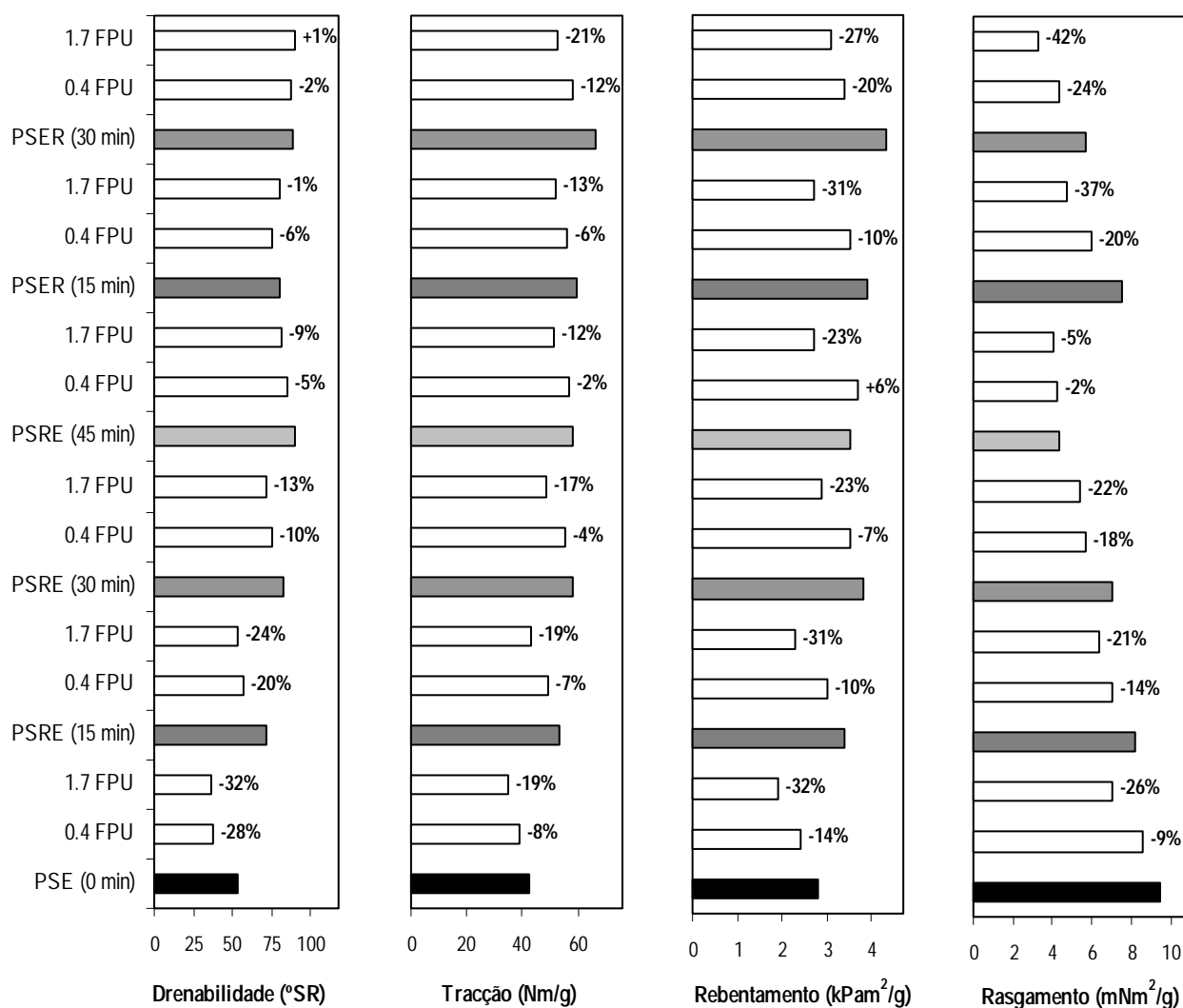
Pasta secundária

No caso da pasta secundária, as enzimas melhoram a drenabilidade e prejudicam a resistência do papel, independentemente da sequência de tratamento (directamente, antes ou depois da refinação) (Figura 3.24.). A utilização da dosagem menor (0.4 FPU, Sequência PSRE) permite controlar a perda de resistência (relativamente a 1.7 FPU), mantendo um ganho ainda acentuado na drenabilidade. É possível que a redução da dosagem de enzima a valores ainda mais baixos permitisse resultados mais favoráveis (Secção 3.2.2.: “Condições experimentais: dosagem de enzima e tempo de reacção”).

O tratamento enzimático (antes da refinação) afecta a evolução das propriedades da pasta e do papel durante esta operação (Sequência PSER). No início da refinação (entre 0 – 15 min), a redução de drenabilidade é mais rápida, principalmente quando a concentração de enzima é elevada. Decorrido

3.2. Modificação das propriedades das fibras

esse período, a drenabilidade evolui de modo idêntico ao ensaio de controlo. Infelizmente, o desenvolvimento do potencial de ligação das fibras não acompanha a evolução da drenabilidade na mesma proporção: apesar de se esperar que a refinação pudesse compensar as perdas de resistência causadas pelas enzimas, isso não aconteceu. Esta sequência foi considerada por alguns autores como a mais favorável ao efeito das enzimas na drenabilidade das pastas e no potencial de ligação das fibras obtidas a partir de cartões velhos (Bobu *et al.*, 1998).



As estratégias de tratamento: (i) Tratamento enzimático, PSE; (ii) Refinação + Tratamento enzimático, PSRE; e (iii) Tratamento enzimático + Refinação, PSER.

Figura 3.24.: Efeito do tratamento enzimático e da refinação nas propriedades da pasta secundária.

A solubilização das pastas tratadas (não refinada - refinada aos 45 min) variou entre 0.9% - 1.1% e 2.8% - 3.1%, consoante a dosagem de enzima aplicada (0.4 FPU e 1.7 FPU, respectivamente). Assim como se verificou no caso da pasta primária, esperar-se-ia que a acção das enzimas nas pastas refinadas fosse bastante mais acentuada, repercutindo-se numa variação maior do $^{\circ}\text{SR}$. No entanto, a $\Delta^{\circ}\text{SR}$ é inferior nas pastas refinadas. É possível que a maior quantidade de fibras pequenas, presente nas pastas refinadas durante períodos de tempo prolongados, afecte o desenvolvimento do ensaio de *Schopper-Riegler*, diminuindo o efeito da acção das enzimas no escoamento.

A comparação dos resultados obtidos (pastas primária e secundária) demonstram que, para pastas diferentes é necessária a aplicação de estratégias de tratamento diferentes, e nem sempre é garantida a melhoria de todas as propriedades físicas. A diversidade dos resultados apresentados por outros autores confirma esta situação.

Mansfield *et al.* (1996b) modificaram as características dos produtos derivados de *Pseudotsuga menziesii* (pastas *Kraft* e mecânica) com uma preparação enzimática de celulasas (*Novozyme SP342*, *Novo Nordisk*). O tratamento permitiu o aumento da densidade e da lisura das folhas de papel, a melhoria da drenabilidade (CSF) e a redução do *coarseness*, mas as resistências sofreram um pequeno decréscimo. A aplicação de uma estratégia de tratamento diferente à pasta *Kraft* (fraccionamento da pasta, tratamento enzimático da fracção maior e recombinação com as fracções não tratadas) permitiu que as perdas de resistência fossem minoradas: embora tivessem detectado a diminuição da resistência intrínseca das fibras e do rasgamento, a tracção e o rebentamento aumentaram (Mansfield *et al.*, 1999). A aplicação deste tratamento, antes da refinação, permitiu que as propriedades das pastas se desenvolvessem mais rapidamente. No entanto, só quando a enzima foi usada em dosagens reduzidas, é que as pastas apresentaram características comparáveis às da pasta que só foi refinada. Para as concentrações elevadas, a evolução dos resultados foi semelhante à observada neste trabalho.

Richardson *et al.* (1998) introduziram um tratamento enzimático antes do segundo estágio de refinação de uma pasta mecânica (derivada de uma espécie de árvore resinosa), na tentativa de reduzir o consumo energético. Neste caso, a acção enzimática não alterou significativamente as propriedades das fibras, mas o objectivo dos autores também não foi cumprido (o gasto energético foi maior).

Stork e Puls (1994) e Stork *et al.* (1995) investigaram a resistência (comprimento de ruptura e rasgamento) de diversas pastas, em função da drenabilidade, depois do seu tratamento segundo uma estratégia combinada de acção enzimática e refinação. Tal como no presente trabalho, os autores

verificaram que a eficiência do processo dependia da composição das pastas, que comprometia a sua resposta ao tratamento.

Pommier *et al.* (1989) trataram uma mistura de cartão e papeis velhos, e verificaram que se a pasta fosse refinada, antes da aplicação da enzima (celulases), era possível obter melhores propriedades de resistência, a um *freeness* semelhante ao da pasta não tratada. Os ensaios foram efectuados à escala piloto, pelo que os autores puderam tirar vantagem da maior facilidade de drenagem, através da melhoria das condições de formação do papel. A diferença de escala pode justificar a diferença entre os resultados apresentados por estes autores e os obtidos no presente trabalho, bem como nos descritos anteriormente (Mansfield *et al.* e Richardson *et al.*).

3.2.4. Tratamento químico

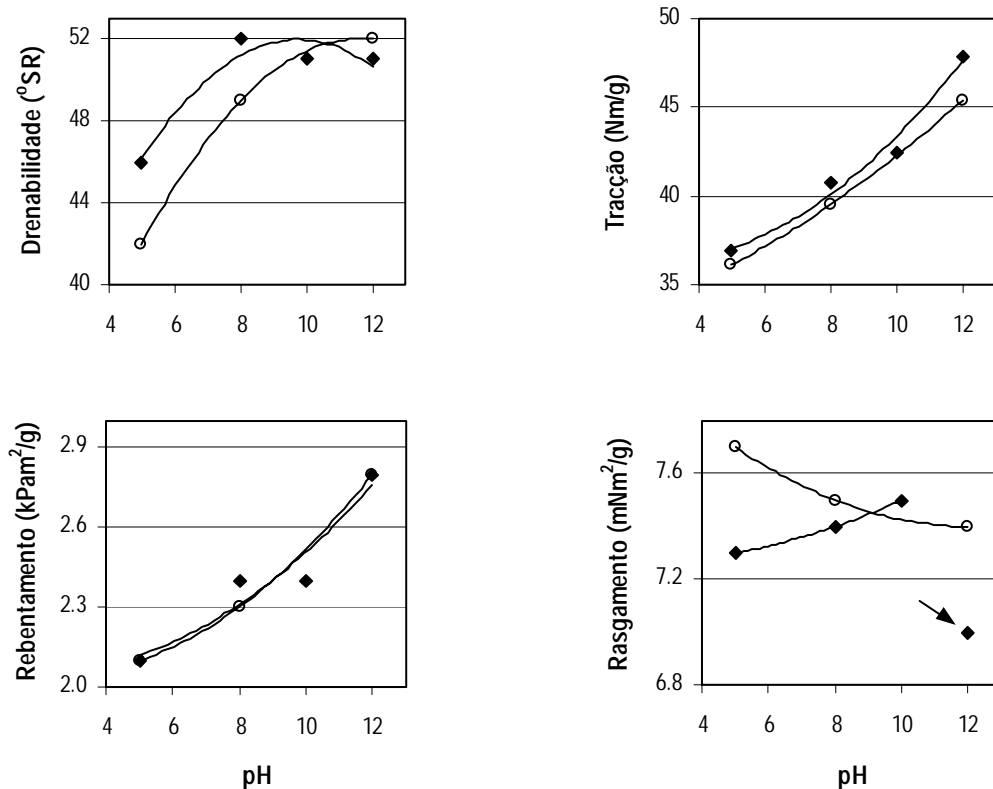
O tratamento das pastas em meio alcalino tem como objectivo o aumento da resistência do papel. As alterações dependem do tipo de pasta e das condições operatórias utilizadas (de Ruvo *et al.*, 1986; Bhat *et al.*, 1991; Marton *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1998; Wistara e Young, 1999).

Neste trabalho, utilizou-se uma pasta química não branqueada (fibra secundária para produção de cartão) e analisou-se o efeito do pH na gama 8 – 12, mediante adição de uma solução de hidróxido de sódio; o ensaio apresentado a pH 5 representa o controlo das experiências efectuadas, e permite avaliar o processamento das pastas antes da adição da base (Secção 2.4.3.).

O aumento da resistência do papel é verificado nos índices de tracção e de rebentamento; estes parâmetros sofrem um incremento máximo de 29% e 33%, respectivamente, na gama de pH seleccionada (ensaios realizados na presença de agitação). Paralelamente, observa-se a diminuição do índice de rasgamento (4%) e da drenabilidade das pastas (11 - 13%), a pH elevado (Figura 3.25.). Estas modificações são usualmente explicadas com base no maior entumescimento e conformabilidade das fibras em meio alcalino (Bhat *et al.*, 1991; Marton *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1998):

- (i) o aumento da área superficial e da flexibilidade desenvolvem o potencial de ligação (aumento dos índices de tracção e de rebentamento);
- (ii) o maior número de pontos de ligação não assegura a manutenção do índice de rasgamento, provavelmente devido à menor resistência das ligações formadas ou à alteração da flexibilidade;
- (iii) o comportamento das fibras relativamente à água é alterado: as fibras tornam-se mais hidrofílicas, favorecendo a integração da água na matriz celulósica e dificultando a sua posterior drenagem.

O aumento do pH conduz à densificação das folhas e à diminuição da permeabilidade à passagem do ar (resultados não apresentados). A tendência demonstrada por estes parâmetros, acusa as alterações descritas anteriormente: o aumento da flexibilidade (e colapsabilidade) e da área superficial da fibra, favorecem as ligações, reduzem a porosidade das folhas e melhoram a resistência.



-○-, sem agitação -◆-, com agitação
(O ponto assinalado com → foi desprezado por falta de coerência com os restantes resultados obtidos)

Figura 3.25.: Efeito do pH e da agitação nas propriedades das pastas e do papel (fibra secundária).

A alteração da flexibilidade em meio alcalino pode resultar da plasticização ou remoção de lenhina residual e da separação de feixes de fibras, em fibras individuais (Marton *et al.*, 1993). Segundo Katz *et al.* (1981), a “deslenhificação” deverá ser pouco extensa; o efeito da adição de hidróxido de sódio é comparável à fase inicial de uma desfibração em meio alcalino, onde estas reacções não predominam. De acordo com o autor, as reacções mais prováveis são as que envolvem as hemiceluloses (hidrólise dos grupos éster e lactona) e resultam na alteração do conteúdo das pastas, em grupos ácidos. Estas

observações foram apresentadas para a modificação de pastas mecânicas derivadas de *Picea mariana* (espécie de abeto) e *Populus trichocarpa* (espécie de faia), não sendo seguro que o mesmo suceda com outro tipo de pastas, nomeadamente as pastas químicas (como a utilizada no presente trabalho). De qualquer modo, é um facto que as limitações de flexibilidade, causadas pela ligação do material celulósico à lenhina, controlam o entumescimento (uma vez que reprimem o afastamento das cadeias celulósicas). A hipótese de ocorrer um aumento de grupos ácidos nas fibras é favorável ao aumento da sua área superficial, uma vez que o entumescimento e o carácter hidrofílico das fibras estão relacionados.

A capacidade de entumescimento é um dos factores determinantes do potencial de ligação. Tal como foi referido anteriormente, o fenómeno é objecto de diversas interpretações, tendo em consideração efeitos electrocinéticos e de modificação da pressão osmótica no interior e no exterior das fibras (Scallan e Grignon, 1979; Grignon e Scallan, 1980; Katz *et al.*, 1981; Lindström e Carlsson, 1982; Scallan, 1983: Secção 1.5.1.2.). A modificação ocorre, provavelmente, pelo desenvolvimento simultâneo dos dois mecanismos: a concepção de uma dupla camada eléctrica com espessura e rigidez suficientes para garantir a variação da dimensão da parede da fibra não parece suficiente para justificar o efeito de entumescimento (Scallan e Grignon, 1979); pelo contrário, a “entrada” de água na estrutura fibrosa representa, provavelmente, uma contribuição importante para esse fenómeno. A componente electrocinética constitui um factor importante na interpretação da alteração da capacidade de drenagem em função da modificação das propriedades superficiais das fibras (resultados apresentados na Secção 3.1.1.), mas dificilmente explicaria sozinha, a alteração de uma propriedade intrínseca, como a dimensão da parede da fibra.

Em qualquer dos casos, é evidente que o grau de entumescimento depende do conteúdo das pastas em grupos ácidos, bem como da extensão da sua dissociação: quanto maior for a densidade de carga na parede das fibras e a presença de catiões em solução, maiores serão as forças de repulsão electrostática e de diferencial de pressão osmótica (maior entumescimento). No presente caso, os catiões em solução são provenientes principalmente da dissociação do NaOH (embora a pasta também possa conter outros iões); a presença de catiões sódio é particularmente vantajosa, uma vez que os metais alcalinos de baixa valência são os que estão associados a alterações de pressão mais significativas. Além disso, a presença de hidróxido de sódio aumenta o pH na suspensão e contribui para a dissociação dos grupos hidrofílicos. O grau de ionização depende da sua natureza: os grupos carboxilo (presentes, por exemplo, nas hemiceluloses) ionizam facilmente, mas os hidróxilo (presentes na celulose) exigem valores de pH elevados (Grignon e Scallan, 1980).

Nesta perspectiva, a selecção de um tratamento de alcalinização deverá ter em consideração o processamento prévio das pastas. Em termos práticos, é possível utilizar a alcalinização na

modificação das pastas mecânicas e químicas não branqueadas (Katz *et al.*, 1981; Lindstöm e Carlsson, 1982); nas pastas branqueadas, onde o conteúdo de grupos ácidos é menor (especialmente dos facilmente ionizáveis), é preferível outro tipo de tratamento, uma vez que as alterações sofridas na capacidade de entumescimento das fibras não são significativas (Lindstöm e Carlsson, 1982; Wistara e Young, 1999).

Segundo Lindstöm e Carlsson (1982), o número Kappa serve como indicador da concentração de grupos ácidos nas pastas. Na pasta utilizada neste trabalho, o valor do número Kappa é ainda elevado (encontra-se na gama 60 – 80), permitindo justificar a modificação observada nas propriedades da pasta e do papel, em função do aumento de pH, com base nos mecanismos anteriormente indicados. As fibras processadas a pH 5 (sem adição de base) apresentam menor resistência e maior drenabilidade, provavelmente devido ao menor entumescimento das fibras, visto que os grupos ácidos permanecem na sua forma não dissociada (esterificados).

Considerando a contribuição electrostática, Lindstöm e Carlsson (1982) verificaram o decréscimo do entumescimento em função do aumento da força iónica do meio. Do mesmo modo, a força iónica pode afectar a mobilidade dos catiões e conseqüentemente o diferencial de pressão osmótica gerado pelo seu gradiente de concentração. Assim, quando a concentração de hidróxido de sódio aumenta na suspensão, pode verificar-se a redução do entumescimento devido ao comportamento electrolítico do NaOH. Neste trabalho, este efeito não parece ter ocorrido, uma vez que o tratamento da pasta secundária por alcalinização a valores de pH elevados, conduziu ao aumento da tracção e do rebentamento.

Scallan e Grignon (1979) compararam os resultados do tratamento químico com soluções aquosas alcalinas contendo diferentes catiões, aos obtidos mediante a refinação das pastas. Segundo os autores, o método químico apresenta a vantagem de garantir o aumento da resistência, sem reduzir tão extensivamente a drenabilidade (não há redução do tamanho das fibras, nem formação de finos). De facto, os efeitos de fibrilação interna e entumescimento da parede celular parecem ser semelhantes nos dois processos; pelo contrário, a fibrilação externa, responsável pela maior fragmentação das fibras, não é provavelmente apreciável no tratamento químico.

Condições experimentais: Presença/ausência de agitação

A agitação garante a melhor dispersão dos produtos (químicos ou enzimáticos) no início do tratamento e assegura a homogeneização da suspensão durante a reacção. Quando aplicada em condições moderadas, não afecta significativamente as propriedades de tracção e de rebentamento, relativamente

ao efeito produzido pelo aumento do pH (Figura 3.25.). Pelo contrário, as alterações provocadas nas fibras parecem ser suficientes para afectar o índice de rasgamento, uma vez que este diminui quando os ensaios decorrem na presença de agitação: com base no trabalho de Seth e Page (1988), é provável que as fibras tenham sofrido alterações adicionais de flexibilidade e de resistência intrínseca. A drenabilidade é afectada pela agitação, principalmente na gama de pH 5 – 8; em meio alcalino (8 – 12), o efeito do pH parece remeter a agitação para um papel menos importante.

As pastas que não sofreram esta acção mecânica produzem folhas de densidade e permeabilidade ligeiramente mais elevadas (resultados não apresentados). A diminuição da permeabilidade nas pastas agitadas pode estar associada à desfibrilação da superfície das fibras e libertação de pequenas partículas; o empacotamento das fibras aumenta e a porosidade das folhas diminui. A redução da densidade não tem justificação aparente.

Em condições mais agressivas, a influência da agitação não deve ser descurada, uma vez que a erosão da superfície das fibras será mais acentuada e as alterações nas propriedades, mais significativa. Nos ensaios enzimáticos, a agitação pode afectar a acção hidrolítica, por desnaturação da enzima, se a tensão de corte for muito elevada (Kaya *et al.*, 1994).

3.2.5. Tratamento com Domínios de Ligação à Celulose

A importância dos domínios de ligação à celulose (CBD's) no funcionamento de glicanases tem vindo a ser recentemente evidenciada, nomeadamente na hidrólise de celulose insolúvel, especialmente das regiões cristalinas. Vários autores detectaram o decréscimo da solubilização, quando removeram os CBD's às enzimas celulolíticas e utilizaram apenas os domínios catalíticos na hidrólise de substratos (Henrissat, 1994; Kilburn *et al.*, 1990; Suurnäkki *et al.*, 1998, 2000).

O modo como os CBD's afectam o desempenho dos domínios catalíticos é variável, provavelmente devido às diferenças estruturais, topológicas e de carga (Reinikainen *et al.*, 1997), que controlam a afinidade e adsorção na celulose. Na ausência de CBD's a modificação das fibras pela acção dos domínios catalíticos é possível (Woodward *et al.*, 1992; Suurnäkki *et al.*, 1998, 2000), embora o fenómeno possa ter uma extensão diferente da verificada com as enzimas intactas. Suurnäkki *et al.* (1998) trataram uma pasta *Kraft* não branqueada derivada de resinosas, com uma celobiohidrolase intacta e uma proteína obtida a partir da fusão do domínio catalítico dessa celobiohidrolase e o domínio de ligação de uma endoglucanase (celulases CBHI e EGI do *Trichoderma reesei*): os autores verificaram que a modificação das propriedades técnicas da pasta dependiam do CBD utilizado.

Apesar do grande número de trabalhos nesta área, estes debruçam-se geralmente sobre o modo de

interacção dos CBD's com a celulose e a sua função na actividade catalítica. Tal como os domínios catalíticos, os domínios de ligação mantêm a sua funcionalidade quando estão separados do resto da proteína. Nalguns casos, foi demonstrada a capacidade destes péptidos “desorganizarem” a camada superficial das fibras (Din *et al.*, 1991). Xiao *et al.* (2001) identificou esta propriedade no domínio de ligação da endoglucanase III do fungo *Trichoderma reesei*. Esta característica permite uma nova explicação para o diferente impacto dos CBD's na hidrólise: o entumescimento e a destabilização da superfície das fibras, garante a formação de novos sítios para ligação e acção dos domínios catalíticos. Este é, no entanto, um tópico que requer mais evidência experimental ao nível da caracterização das alterações produzidas pelos domínios de ligação na superfície das fibras.

No presente trabalho, pretendeu-se investigar se as alterações causadas pela presença de CBD's na superfície das fibras poderia justificar, por si só, a sua modificação. A Figura 3.26. mostra o efeito da sua aplicação nas propriedades físicas da pasta e do papel (fibra secundária, PS). CBD1 e CBD2 identificam ensaios realizados com diferentes soluções de CBD obtidas por digestão proteolítica da preparação enzimática *Celluclast 1.5L* (mistura de celulases do *Trichoderma reesei*) (Lemos *et al.*, 2000).

Apesar dos resultados obtidos com as soluções CBD1 e CBD2 serem diferentes, a aplicação de domínios de ligação no tratamento das pastas de papel revelou-se bastante promissora. A solução 1 permitiu o aumento simultâneo da drenabilidade e dos índices de resistência (principalmente tracção e rebentamento), relativamente ao controlo. A optimização da dosagem de CBD parece ser indispensável ao tratamento, uma vez que as dosagens mais baixas (0.4 – 1.4 mg proteína/g pasta seca) são bastante favoráveis ao processo (aumento de 14% na drenabilidade, 7% na tracção e 9% no rebentamento), enquanto que a dosagem mais elevada (2.8 mg proteína/g pasta seca) é responsável por alterações menos vantajosas (aumento de 12% na drenabilidade e de 4% nas resistências à tracção e ao rebentamento). Atendendo à natureza proteica dos CBD's, é provável que estes modifiquem as propriedades superficiais das fibras de modo semelhante à obtida após adsorção enzimática (Secção 3.1.1.). Na ausência de actividade hidrolítica, as propriedades técnicas da pasta e do papel foram, neste caso, afectadas de um modo bastante positivo. Nas medições para quantificação da degradação da celulose durante o tratamento com a solução CBD1, não foram detectados açúcares solúveis. Este facto permite assegurar que as alterações de comportamento das pastas e do papel não estão associadas à hidrólise enzimática. Além disso, as folhas de papel formadas com a pasta tratada com CBD's, não apresentam alterações de permeabilidade e densidade (dados não apresentados), ao contrário do que foi observado após o tratamento com enzimas (Secções 3.2.2. e 3.2.3.).

A preparação CBD2 (que possuía actividade hidrolítica residual) permitiu uma diminuição mais significativa no °SR (até 30%) mas, simultaneamente, reduziu a resistência do papel. Só a

concentração de CDB mais baixa, implica o aumento do índice de tracção. O tratamento da pasta com a solução CBD2 conduziu à solubilização de 0.2 – 0.3% de celulose. Apesar dos valores serem reduzidos, comprova-se a existência de actividade enzimática residual na Solução CBD2, o que provavelmente explica a diferença encontrada nos resultados. Neste caso, tanto os domínios de ligação (em maior quantidade) como os catalíticos (em menor quantidade), podem estar a actuar sobre a superfície das fibras, afectando as propriedades das pastas. A extensão das alterações depende da dosagem aplicada. Tal como nos ensaios enzimáticos, a permeabilidade e densidade das folhas de papel formadas com a pasta tratada com a solução CBD2, foram modificadas: o primeiro parâmetro aumentou e o segundo diminuiu.

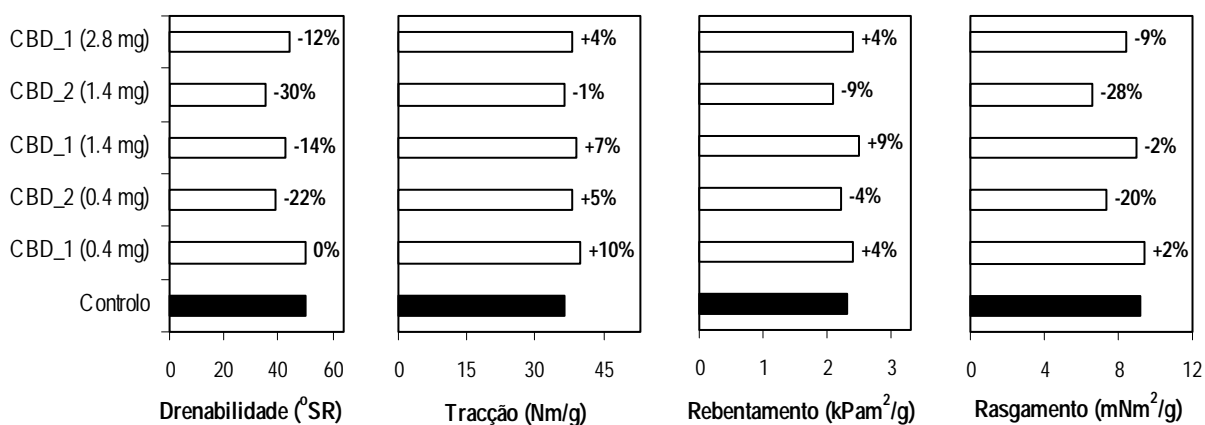


Figura 3.26.: Efeito da aplicação de CBD's nas propriedades da pasta e do papel (Pasta secundária).

A modificação não hidrolítica da superfície das fibras verifica-se em função da elevada afinidade dos CBD's pela celulose, da sua carga superficial e da sua “actividade” na superfície das fibras. A primeira garante a ligação dos péptidos à celulose; as outras, afectam as camadas de hidratação das fibras. Tal como foi sugerido na Secção 3.1.1., o carácter hidrofílico das proteínas aumenta a força das ligações das moléculas de água adsorvidas e justifica a estabilização das fibras. A acção na parede das fibras promove a ruptura da superfície das fibras e a redução da cristalinidade. Xiao *et al.* (2001) observaram o fibrilamento da parede das fibras do algodão e da celulose CF-11 (microscopia electrónica de varrimento) e, através de análises DRX e FTIR, verificaram que os CBD's eram responsáveis pela “desorganização” molecular à superfície, através da destabilização e ruptura das ligações de hidrogénio. O processo parece semelhante ao descrito por Milichovsky (1990), para justificar a alteração das características das fibras durante a refinação (Secção 1.5.1.1.). Os efeitos de hidratação

permitem o melhor escoamento da água. Como se verá adiante, depois da desidratação, o efeito de estabilização deixa de existir, permitindo a consolidação das folhas e o aumento da resistência do papel (Secção 3.2.8.).

3.2.6. Preparação de misturas de pastas

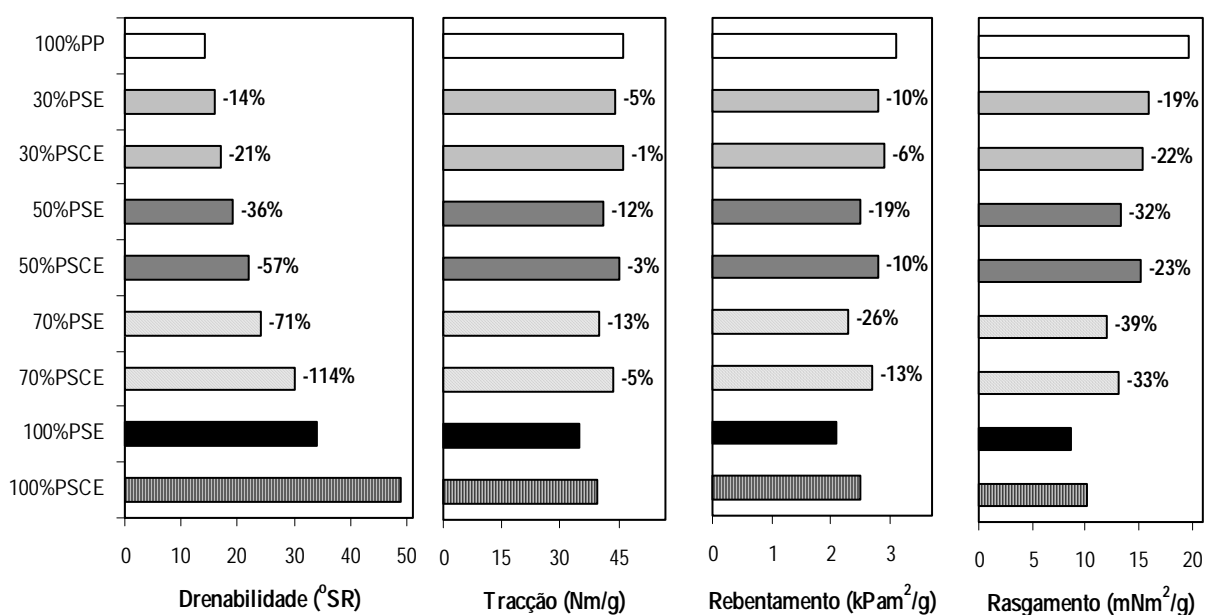
A modificação das pastas depende do tipo de tratamento aplicado e das características das fibras em questão. Independentemente dos resultados conseguidos no pré-tratamento, pretendeu-se investigar o comportamento das pastas primária e secundária, depois de misturadas. O principal objectivo consistiu em verificar se, apesar da menor resistência da fibra reciclada, a sua mistura com a primária permitiria melhorar a consolidação das fibras nas folhas, compensando a menor flexibilidade e conformabilidade da fibra primária. Para efectuar esse estudo, optou-se pela mistura, em diferentes proporções, da pasta primária não tratada (PP) e da pasta secundária tratada com *Celluclast 1.5L* (considere-se: “PSCE”, fibra tratada com enzima desnaturada; “PSE”, fibra tratada com enzima activa) (Figura 3.27.).

Em geral, verifica-se que tanto a drenabilidade como os parâmetros de resistência do papel, se alteram em função das características da fracção presente em maior quantidade. A permeabilidade e a densidade das folhas seguem a mesma tendência (resultados não apresentados). Em nenhum caso, as fibras, primárias ou secundárias, demonstraram exercer um efeito dominante no desenvolvimento das propriedades da mistura.

Cildir e Howarth (1972, citado em Marton 1993) efectuaram um trabalho experimental semelhante e descreveram um comportamento idêntico para as pastas resultantes da mistura das duas fracções. Para compensar a perda de resistência associada à incorporação da fibra secundária, os autores decidiram aumentar a gramagem do papel, tendo verificado que este procedimento era economicamente viável. Esta alternativa não garante os objectivos deste trabalho. Neste caso, a obtenção de uma mistura de fibra de boa qualidade deve depender unicamente das propriedades das fracções individuais, que para isso têm de ser optimizadas antes da integração na pasta final. A modificação da fibra reciclada deve conduzir ao aumento da drenabilidade e das propriedades de resistência, de modo a não desperdiçar o potencial da fibra primária; a fibra primária poderá ser “trabalhada” de modo a maximizar a sua resistência. Para isso, a acção das enzimas ou dos domínios de ligação pode contribuir favoravelmente (Secções 3.2.2. e 3.2.5.).

Nas condições utilizadas no presente trabalho, o tratamento enzimático não permitiu cumprir os objectivos pretendidos. De facto, as propriedades de resistência das misturas de pasta PP com as pastas PS tratadas com enzima fervida (misturas PP/PSCE) são superiores às das misturas PP/PSE

(Figura 3.27.). A utilização da pasta PS tratada com enzima activa só se mostra favorável relativamente à melhoria da drenabilidade, especialmente quando a proporção de pasta PS aumenta (o ganho de drenabilidade é maior do que a perda de resistência). Estes resultados demonstram a vantagem existente em manipular as pastas, em particular as recicladas, no sentido de melhorar as propriedades de drenagem. A vantagem seria reconhecida, principalmente, durante a formação na máquina de papel (Pommier *et al.*, 1989; Mohlin e Pettersson, 2001).



Na análise da figura deve considerar-se que:

1. **PP**, pasta primária; **PSE**, pasta secundária tratada com enzima activa (0.4 FPU/g pasta seca); **PSCE**, pasta secundária tratada com enzima desnaturada.
2. A variação da drenabilidade, tracção, rebutamento e rasgamento, observada nas misturas PP/PSE e nas misturas PP/PSCE, foi expressa em %, relativamente à pasta PP.

Figura 3.27.: Propriedades físicas das amostras resultantes da mistura (em diferentes proporções) da pasta primária não tratada e da pasta secundária tratada (com enzima activa ou desnaturada).

3.2.7. Flexibilidade

A flexibilidade das fibras pode ser interpretada como uma medida da sua capacidade de entumescimento (Lindström e Carlsson, 1982). São vários os autores que investigaram as propriedades da pasta e do papel, em função deste parâmetro. De um modo geral, todos verificaram que o

desenvolvimento das propriedades de resistência está dependente do ganho de flexibilidade, sendo usual que pequenas variações neste índice estejam associadas a grandes alterações nas propriedades (Abitz e Luner, reimpressão 1995; Paavilainen e Luner, reimpressão 1995; Mansfield *et al.*, 1998; Bobu *et al.*, 1998). Segundo Paavilainen e Luner (reimpressão 1995), esta relação deve-se ao facto da flexibilidade controlar as ligações efectuadas entre as fibras. No presente trabalho esta correlação nem sempre foi encontrada (Tabela 3.13.). As pastas estudadas, primária e secundária, revelam que o comportamento apresentado, depende do tipo de tratamento a que as fibras foram sujeitas.

Tabela 3.13.: Índice de flexibilidade (% WFF) em fibras primárias e secundárias

MODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS		<i>Amostras secas</i>	<i>Amostras húmidas</i>	Variação de WFF (secas/húmidas)
Pasta primária (PP)		52.89	53.62	0.73
<i>Tratamento enzimático</i> (2.8 FPU/g pasta seca)	Controlo (15 min)	62.96	52.07	--
	Enzimático (15 min)	61.01	58.39	--
	Controlo (4 horas)	58.93	60.00	1.07
	Enzimático (4 horas)	58.05	59.93	1.88
Pasta secundária (PS)		62.66	63.12	0.46
<i>Fraccionamento</i>	> 30 mesh		56.17	
	50 - 30 mesh	Não determinado	55.95	Não determinado
	140 – 50 mesh		69.52	
<i>Refinação</i>	0 min	67.35	61.80	--
	15 min	65.53	62.39	--
	30 min	63.71	65.00	1.29
<i>Tratamento enzimático</i> (2.8 FPU/g pasta seca)	Controlo (15 min)	60.59	63.45	2.86
	Enzimático (15 min)	60.50	64.81	4.31
	Controlo (4 horas)	58.28	66.42	8.14
	Enzimático (4 horas)	63.28	67.24	3.96

A análise amostras secas / amostras húmidas reflecte o efeito da secagem nas propriedades das fibras. Em geral, os ciclos de secagem e molhamento reduzem a flexibilidade. A magnitude da alteração depende do tipo de pasta. De acordo com alguns autores, quanto maior for a modificação das fibras durante o tratamento, maior será a perda de flexibilidade (Marton *et al.*, 1993; Nazhad e Paszner, 1994; Weise e Paulapuro, 1999). Essa tendência só é confirmada por algumas das amostras, provavelmente pelas alterações introduzidas na etapa de preparação da fibra para análise no *Cyberflex*.

De facto, uma vez que a separação das fibras secas foi mais difícil do que a das húmidas, o período de desintegração utilizado foi maior. Os casos em que as amostras secas apresentaram índices de flexibilidade superiores aos das respectivas amostras húmidas, também podem estar relacionados com esta situação.

A comparação dos valores de flexibilidade em amostras submetidas a diferentes processamentos é efectuada com base nos valores obtidos com as amostras húmidas.

O tratamento enzimático da pasta primária desenvolve a flexibilidade das fibras, mas as propriedades de resistência são substancialmente afectadas. Após 15 minutos de acção enzimática (2.5% solubilização), a melhoria da flexibilidade (12%) está associada a um aumento de 8% na drenabilidade e de 6% na tracção, e a um decréscimo de 4% no rebentamento e de 45% no rasgamento (amostras húmidas). Decorridas 4 horas de tratamento (10% solubilização), o índice de flexibilidade é semelhante ao do controlo, mas as propriedades da pasta e do papel são fortemente prejudicadas (Tabelas 3.13. e 3.14.).

Tabela 3.14.: Alteração das propriedades físicas das pastas primária e secundária tratadas (refinação/*Celluclast 1.5L*)

MODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS		Drenabilidade (°SR)	Tracção (Nm/g)	Rebentamento (kPam ² /g)	Rasgamento (mNm ² /g)
Pasta primária		13	43.2	2.8	16.6
<i>Trat. enzimático</i> (2.8 FPU/g pasta)	Controlo (15 min)	13	41.9	2.8	17.7
	Enzimático (15 min)	12	44.3	2.7	9.7
	Controlo (4 horas)	14	41.4	3.1	17.3
	Enzimático (4 horas)	27	12.6	0.7	1.8
Pasta secundária		39	31.3	1.7	8.6
<i>Refinação</i>	15 min	72	52.7	3.2	6.8
	30 min	80	53.6	3.1	5.8
<i>Trat. enzimático</i> (2.8 FPU/g pasta)	Controlo (15 min)	45	37.3	2.3	9.1
	Enzimático (15 min)	34	31.1	1.6	5.6
	Controlo (4 horas)	52	38.0	2.4	8.3
	Enzimático (4 horas)	61	17.6	0.6	2.2

Relativamente à pasta secundária, tanto a refinação como o tratamento enzimático (solubilização máxima, 12%), aumentam a flexibilidade das fibras (amostras húmidas). A variação da resistência é diferente, de acordo com o tratamento em questão: os índices de tracção e de rebentamento aumentam depois da refinação; depois do tratamento enzimático, todos os índices de resistência diminuem consideravelmente (Tabela 3.14.).

A relação observada nas amostras refinadas é coerente com a apresentada por Abitz e Luner (reimpressão, 1995). A refinação promove a delapidação da camada superior da parede celular, aumentando a “elasticidade” das fibras. Este factor é o que mais contribui para o aumento da flexibilidade. As fibras mais flexíveis apresentam melhor conformabilidade e colapsabilidade, justificando o aumento de resistência.

Porque razão a relação flexibilidade/resistência é diferente nas pastas tratadas enzimaticamente? Dobbins (1970) referiu que as interacções fibra/água são extremamente sensíveis à presença de componentes externos, o que acontece no caso das pastas tratadas enzimaticamente. De facto, verificou-se que a presença de proteína adsorvida na superfície das fibras aumenta a sua afinidade relativamente às moléculas de água, podendo contribuir para a ruptura do arranjo superficial das fibras, num mecanismo semelhante ao proposto por Milichovsky (1990). A presença das enzimas pode assim “auxiliar” o aumento da flexibilidade, ainda que não afecte o entumescimento das fibras, já que a quantidade de água adsorvida não foi alterada (Secção 3.1.1.). Além disso, a actividade enzimática pode promover a erosão da parede celular, desorganizando a estrutura fibrosa. As alterações de resistência podem estar associadas a esta acção hidrolítica, que pode causar o decréscimo da resistência intrínseca das fibras e a perda da carga total das fibras (redução da força das ligações efectuadas). Mansfield *et al.* (1998) reconheceram que o benefício obtido através da modificação enzimática da morfologia das fibras teria de ser suficientemente importante (por exemplo, colapsabilidade, empacotamento, área ligada), de modo a compensar os efeitos negativos associados a essa mesma actividade.

A relação drenabilidade/flexibilidade evidenciada pelos resultados obtidos, está provavelmente “mascarada” pela presença de finos, que condicionam a drenabilidade, mas não a flexibilidade (Abitz e Luner, reimpressão 1995). De facto, o aumento dos valores de °SR parece estar essencialmente relacionado com os factores que promovem uma maior produção de finos (aumento do período de refinação ou de tratamento enzimático), desprezando a tendência da flexibilidade.

Para evitar a influência das partículas mais pequenas, Abitz e Luner (reimpressão, 1995) relacionaram a flexibilidade com a quantidade de água retida num bolo de fibras, após centrifugação em condições pré-definidas (WRV, *Water Retention Volume*), formado por “pastas sem finos”. O WRV é uma

medida do entumescimento e da afinidade da pasta pela água (Lindström e Carlsson, 1980). De acordo com os resultados apresentados por alguns autores, este valor parece variar coerentemente com o índice de *Schopper-Riegler* (Stork *et al.*, 1995; Vidal *et al.*, 1998), quando se comparam pastas da mesma natureza. A evolução do WRV (e conseqüentemente, a sua relação com a flexibilidade) depende do mecanismo que controla a retenção da água nas fibras durante o escoamento (Abitz e Luner, reimpressão 1995):

(i) se as pastas tiverem uma composição química diferente, a água vai ser mais fortemente retida pela pasta com maior conteúdo em grupos ácidos (por exemplo, as pastas não branqueadas, relativamente às branqueadas) (Scallan e Grignon, 1979; Katz *et al.*, 1981; Lindström e Carlsson, 1982; Barzyk *et al.*, 1997); a retenção processa-se, essencialmente, nas fibras. Como geralmente o aumento da flexibilidade é acompanhado pela diminuição do conteúdo em grupos ácidos (ex. durante a preparação de pastas químicas ou do branqueamento), quanto mais flexíveis forem as fibras menor será o valor WRV.

(ii) se a composição química das pastas for semelhante, a retenção da água será controlada pela porosidade do manto fibroso, que depende das características morfológicas das fibras, nomeadamente, a flexibilidade e o *coarseness*. As fibras mais flexíveis e de menor *coarseness* formam malhas mais apertadas, que retêm mais água devido à maior tensão superficial nos poros pequenos.

Assim, poder-se-ia esperar que, na ausência das partículas mais pequenas e para pastas de composição química semelhante, o aumento da flexibilidade fosse responsável pelo aumento do °SR (a drenagem das pastas constituídas pelas fibras mais flexíveis, como as tratadas com enzima, seria mais difícil).

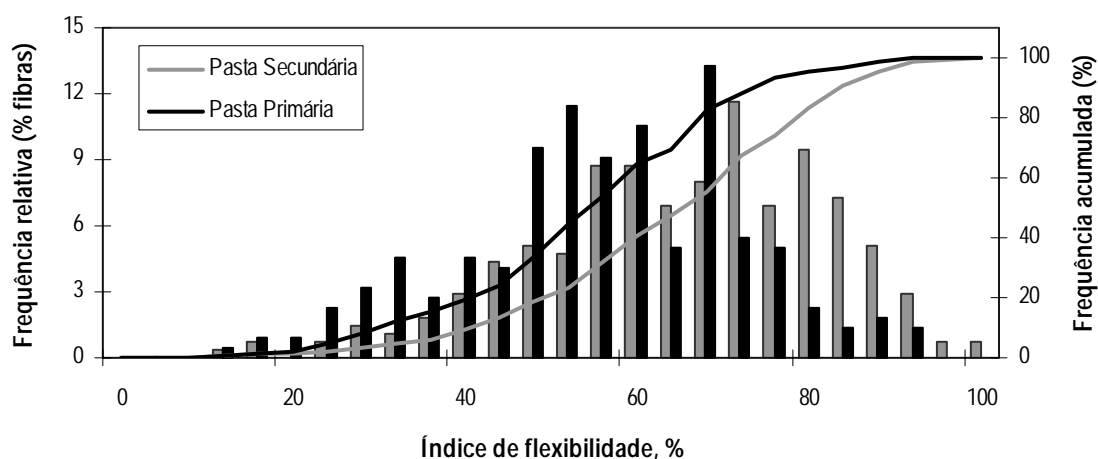
Para além da acção das enzimas e da refinação, a flexibilidade das fibras parece ser susceptível a outros factores: o WFF aumenta nos ensaios de controlo relativamente às amostras não tratadas, quer na pasta primária como na secundária (Tabela 3.13.). De facto, o efeito do pH e da temperatura nas propriedades da pasta primária foi estudado, verificando-se que as condições experimentais (pH 5.0, fervura) são responsáveis pelo aumento da drenabilidade e pela diminuição dos índices de resistência (Tabela 3.15.); o efeito da agitação não foi investigado, mas o seu papel na modificação da flexibilidade das fibras pode ser bastante importante (registou-se um aumento da flexibilidade, após quatro horas de agitação). Para a pasta secundária foi efectuado um estudo semelhante. Neste caso, as condições experimentais (pH, agitação e filtração) também provocam alterações nas propriedades das pastas de controlo (Tabela 3.15.): de um modo geral, a drenabilidade diminui e a resistência aumenta relativamente às pastas que não foram sujeitas a qualquer processamento.

Os estudos efectuados não tem por objectivo estabelecer uma relação entre estas variáveis experimentais e a flexibilidade; pretende-se apenas justificar as diferenças encontradas entre os valores das amostras não tratadas e os respectivos controlos, e mostrar que vários factores podem contribuir para essas alterações.

Tabela 3.15.: Alteração das propriedades físicas das pastas primária e secundária em função das variáveis de processo (pH, temperatura, filtração)

MODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	Drenabilidade (°SR)	Tracção (Nm/g)	Rebentamento (kPam ² /g)	Rasgamento (mNm ² /g)
Pasta primária refinada (0 min)	16	49.2	3.6	18.9
pH 5.0, fervura, filtração	13	39.0	2.9	19.5
Pasta primária refinada (30 min)	61	84.0	6.4	12.9
pH 5.0, fervura, filtração	30	68.9	5.2	15.9
pH 5.0, SEM fervura, filtração	36	72.0	5.6	14.3
pH 7.0, fervura, filtração	49	71.6	5.8	14.4
pH 7.0, SEM fervura, filtração	47	77.3	6.0	13.3
Pasta secundária	37	33.0	1.8	7.4
pH 5.0, agitação, fervura, filtração	46	36.9	2.1	7.3
pH 5.0, SEM agitação, fervura, filtração	42	36.1	2.1	7.7
pH 7.5, SEM agitação, fervura, SEM filtração	39	34.5	1.9	8.0
pH 7.5, SEM (agitação, fervura, filtração)	40	33.6	2.0	8.1
pH 8.0, agitação, fervura, filtração	52	40.8	2.4	7.4

O tamanho das fibras parece condicionar a sua flexibilidade. A análise das fracções de fibra secundária, obtidas no *Bauer-Mcnett*, revela que as fibras de menores dimensões são mais flexíveis. O mesmo se verifica quando o índice de flexibilidade das fibras primárias (maiores) e secundárias (menores) é comparado (Tabela 3.13., Figura 3.28.).



A contagem de fibras foi de 350 para a pasta primária e 279 para a pasta secundária. O índice de flexibilidade é de 53.62% para a pasta primária e de 63.12% para a pasta secundária.

Figura 3.28.: Perfil de flexibilidade das pastas primária e secundária.

A relação entre o comprimento e a flexibilidade das fibras tem vindo a ser investigada por vários autores. Inicialmente, a maior flexibilidade era atribuída às fibras mais longas (Alexander e Marton, 1968). Mais tarde, Steadman (1989, referido em Abitz e Luner, reimpressão 1995) advertiu que as fibras maiores podem não ser mais flexíveis, mas sim, mais facilmente moldáveis, devido ao seu maior comprimento. De facto, a relação directa entre estes dois parâmetros não existe (Paavilainen e Luner, 1986; Abitz e Luner, reimpressão, 1995). O principal responsável pela alteração da flexibilidade é o *coarseness* das fibras que, normalmente associado ao comprimento, permite estabelecer uma relação indirecta.

Assim, a menor flexibilidade da fibra primária (relativamente à secundária) não está associada ao comprimento das fibras, mas sim ao processamento a que foram sujeitas: a maior manipulação da fibra secundária confere-lhe uma estrutura mais “elástica”. A diferença entre as frações maior (> 30 mesh) e menor (140 – 50 mesh) da pasta reciclada, deve estar associada ao *coarseness* e à espessura da parede celular.

Na Tabela 3.16. são apresentados exemplos de algumas das relações que foram descritas. Veja-se a influência do processo de preparação das pastas e da natureza da madeira nas características das fibras obtidas. Apesar de pequenas, as variações observadas no índice de flexibilidade são bastante significativas, uma vez que representam grandes diferenças nas propriedades das pastas e do papel (Abitz e Luner, re-impressão 1995).

Tabela 3.16.: Relação flexibilidade, comprimento da fibra e *coarseness* apresentada por Abitz e Luner (reimpressão 1995)

AMOSTRAS	Índice de Flexibilidade (%)	Comprimento médio das fibras (mm) *	<i>Coarseness</i> (mg/m) *
Pasta de pinho			
Pasta não fraccionada	27.36	2.40	0.27
28-mesh	27.19	2.73	0.42
48-mesh	27.76	2.45	0.24
100-mesh	27.85	1.89	0.16
Pasta Kraft branqueada, abeto			
14-mesh	27.03	3.10	0.19
28-mesh	27.80	2.23	0.14
48-mesh	27.88	1.35	0.13
Pasta termomecânica, abeto			
14-mesh	24.55	3.06	0.40
28-mesh	25.41	2.31	0.23
48-mesh	25.70	1.36	0.19
Pasta mecânica de nós, abeto			
28-mesh	25.41	2.02	0.33
48-mesh	25.65	1.22	0.22

* Medições efectuadas no analisador de fibras Kajaani FS-100.

3.2.8. Síntese

O presente trabalho mostra o efeito de alguns processos de tratamento no desenvolvimento das propriedades das pastas e do papel.

A refinação está virtualmente associada à diminuição da drenabilidade e do índice de rasgamento e ao aumento dos índices de tracção e de rebentamento. A extensão das modificações depende das características das fibras. Os esforços a que as fibras são sujeitas no refinador e a interacção com a água no processo, são os factores responsáveis pela alteração das propriedades. São vários os autores que propõem mecanismos capazes de justificar os efeitos obtidos. É aceitável que todos ocorram

durante o processo, ainda que a importância de cada fenómeno seja variável e dependente do estágio da refinação. A alteração das características morfológicas das fibras é inquestionável, principalmente em estágios avançados da refinação. A alteração da hidratação, como consequência da diferente morfologia, parece depender da pasta em questão. Em algumas situações, as interações fibra/água poderão ser suficientes para justificar as modificações observadas (Secção 3.2.1.).

Na sua maioria, as enzimas melhoram a drenabilidade, mas afectam gravemente as propriedades de resistência. Para minimizar esta perda, é obrigatório ter em conta um largo número de factores, nomeadamente, a composição da pasta e a estrutura da fibras, que afectam a hidrólise. De facto, a actividade enzimática condiciona a modificação das fibras. As celulases causam grandes prejuízos nas propriedades de resistência do papel (*Ecoston L, Pergalase N20, P. Ocitanis L/S*). As xilanases, melhoram a drenabilidade, sem afectar as propriedades de resistência (*CCMI 482*).

Cada pasta representa um novo desafio, exigindo um estudo detalhado de modo a definir a enzima e o processo de aplicação mais eficazes. As experiências efectuadas demonstram a dificuldade existente em melhorar a qualidade de uma pasta de papel, sem que seja estabelecido um compromisso entre a drenabilidade e a resistência. As dosagens baixas e os períodos de reacção curtos são aconselháveis a um processo mais eficaz, com a vantagem de que a degradação da celulose é menor. Independentemente do mecanismo de acção enzimática, é necessário pouco tempo para modificar as propriedades das pastas.

A resposta das fibras à acção das enzimas depende do seu comprimento. De um modo geral, as fibras pequenas são mais susceptíveis ao ataque enzimático, uma vez que dispõem de uma maior área superficial específica.

A aplicação correcta das enzimas só é possível com base no conhecimento do mecanismo de modificação enzimática das fibras. Até ao momento, foram vários os mecanismos propostos para a acção das enzimas. As alterações detectadas na pasta e no papel, depois do tratamento enzimático, têm sido atribuídas à acção hidrolítica na superfície das fibras e à degradação dos finos. Nos casos em que as taxas de hidrólise são reduzidas, sugere-se a flocculação de finos e o ataque das fibras em pontos críticos. Parece, no entanto, ser indispensável acrescentar a alteração das propriedades superficiais das fibras pela acção dos CBD's e pela presença de proteína (da enzima) adsorvida, como se verá a seguir.

A refinação das pastas e o seu tratamento com enzimas, têm consequências diferentes nas propriedades das pastas e do papel. A combinação dos dois processos pode derivar numa estratégia interessante para modificação das propriedades das pastas. Para que a sua aplicação seja bem sucedida, é indispensável um controlo exaustivo das operações (Secções 3.2.2. e 3.2.3.).

Ao contrário do esperado, o aumento da flexibilidade nem sempre está associado ao aumento da resistência do papel. Esta situação verifica-se nas pastas tratadas com enzima. É provável que a acção hidrolítica introduza alterações morfológicas nas fibras, que apesar de aumentarem a flexibilidade, reduzem a sua resistência intrínseca ou as suas interacções na folha de papel. As alterações detectadas pela acção das outras condições experimentais (refinação, secagem, extensão de tratamento) foram idênticas às descritas por outros autores. Depois de sujeitas a um ciclo de secagem e molhamento, a flexibilidade das fibras é geralmente reduzida; a magnitude da alteração depende do tratamento prévio da pasta (Secção 3.2.7.).

O tratamento químico das pastas com hidróxido de sódio, garante o entumescimento e o aumento do carácter hidrofílico e da flexibilidade das fibras. O efeito produzido pode ser comparado ao obtido através da refinação (aumento da hidratação das fibras), não sendo acompanhado pela fragmentação das fibras e produção de finos. Verifica-se o aumento da resistência ao rebentamento e à tracção, no entanto, a redução da drenabilidade não é tão acentuada (Secção 3.2.4.).

A utilização de domínios de ligação à celulose (CBD's) permite aumentar simultaneamente a drenabilidade e a resistência do papel. Sem actividade hidrolítica, os CBD's partilham as vantagens apresentadas pelas enzimas, sem apresentarem as suas desvantagens (solubilização e perda da resistência intrínseca das fibras). Tendo em conta as alterações detectadas nas pastas tratadas enzimaticamente (Secção 3.1.), nomeadamente a modificação das propriedades interfaciais das fibras (Secção 3.1.1.) e a maior desagregação (Secção 3.1.2.), sugere-se que a melhoria das propriedades possa ocorrer, devido ao aumento da hidratação e à ruptura da superfície das fibras (num modo semelhante ao da refinação, embora menos pronunciado). A modificação das fibras pelos CBD's, evidencia a importância destes domínios na acção das enzimas.

Que tipo de mecanismo justifica a melhoria simultânea da drenabilidade e da resistência, por parte dos CBD's?

A presença de CBD's ou de enzima garante a maior hidratação da superfície das fibras, tornando-as mais estáveis na presença da água e promovendo a desagregação dos agregados de fibras e de finos. A estabilização pode conduzir à formação mais homogénea do papel, evitando que sejam estabelecidos canais de escoamento preferenciais. Depois da secagem, a interacção das fibras é novamente possível, verificando-se que a actividade glicanolítica prejudica a resistência do papel, e os CBD's não. A actividade catalítica, e o peso molecular das glicanases (mais elevado do que o dos CBD's), podem contribuir para o diferente efeito nas propriedades. O mecanismo é esquematizado na Figura 3.29.:

- A interacção entre fibras adjacentes é afectada pela presença de água. A constante de *Hamaker*, uma medida das interacções de *van der Waals* (Israelachvili, 1992), é mais elevada quando as interfaces interactuam através do ar, do que quando actuam através da água (Secção 1.3.2.). No caso

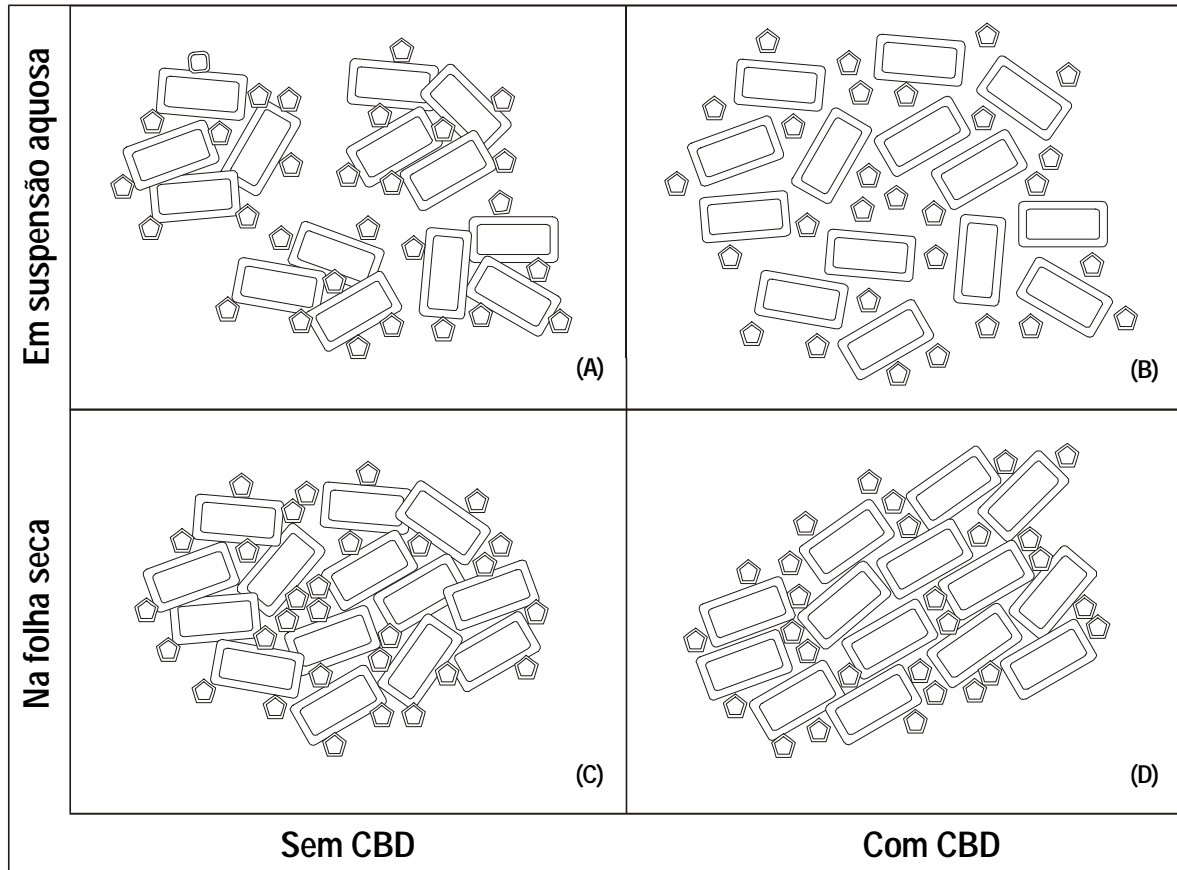
da celulose, as constantes de *Hamaker*, determinadas com base na teoria de Lifshitz, são de 5.8×10^{-20} J (interacção através do ar) e de 0.8×10^{-20} J (interacção através da água) (Bergström *et al.*, 1999). Deste modo, o efeito de estabilização das fibras em meio aquoso (em resultado dos fenómenos de hidratação e estérico), não se aplica depois da desidratação das fibras. Nas fibras desidratadas, as forças atractivas de *van der Waals* são mais fortes e os efeitos de hidratação deixam de existir, permitindo a consolidação e o aumento da resistência.

- A estabilização das fibras favorece a formação de partículas pequenas, pela fragmentação dos agregados. Os finos ocupam os espaços entre as fibras maiores, aumentando a consolidação das folhas, o empacotamento e, por consequência, a resistência.

Além dos resultados associados à adsorção, deve ter-se em conta a “actividade” dos CBD’s, que pode ser interpretada como um processo “idêntico” ao da refinação, de acordo com a interpretação molecular de Milichovsky (1990). A ruptura da superfície das fibras e a redução da cristalinidade (Xiao *et al.*, 2001), afectam directamente as camadas de hidratação das fibras (Secção 3.2.5.).

Para melhor fundamentar estas hipóteses é ainda necessário adquirir mais informações acerca da aplicação dos CBD’s às pastas de papel. Fica também a expectativa de que os processos testados (principalmente o enzimático e a aplicação de CBD’s) resultem melhor quando transpostos para condições de maior escala. De facto, a apreciação dos resultados apresentados envolveu unicamente o processo laboratorial de formação de folhas. Como a formação na máquina de papel não segue o mesmo mecanismo, as propriedades das fibras podem reflectir-se de diferente modo. Já vários autores observaram essa diferença. Pommier *et al.* (1989 e 1990) observaram um aumento de drenabilidade da pasta associado a perdas de resistência do papel, quando avaliaram a aplicação das enzimas através de folhas laboratoriais. No entanto, quando desenvolveram o processo à escala piloto, e mais tarde, à escala industrial, verificaram que as perdas de resistências não ocorriam ou as propriedades eram melhoradas. Os autores atribuíram a diferença ao facto de o processo laboratorial não depender de modo tão significativo da drenabilidade das pastas, como no caso piloto ou industrial. O aproveitamento da melhoria da drenabilidade na máquina de papel é maior, uma vez que permite o aumento da diluição da pasta na caixa de entrada, garantindo melhor formação da folha e maior resistência do papel. A dependência entre os resultados e a escala de análise (laboratorial/piloto) também foi verificada por Mohlin e Pettersson (2001), quando aplicaram uma combinação de tratamento com celulasas e refinação a uma pasta branqueada derivada de resinosas. A formação das

folhas na máquina piloto favoreceu os resultados e evidenciou melhorias não observadas à escala laboratorial (melhor facilidade de refinação e de secagem).



(rectângulos) fibras grandes

(pentágonos) finos

(A) Fibras em suspensão, na ausência de CBD's. O carácter hidrofóbico das fibras favorece a agregação. A presença de agregados afecta a estrutura das folhas, devido à formação de canais de escoamento preferenciais. A organização das fibras na folha (C) não segue um padrão de orientação ideal, afectando as características do produto final.

(B) Fibras em suspensão, na presença de CBD's. As fibras, estabilizadas, permitem o escoamento livre da água, favorecendo a formação da folha: as fibras orientam-se na mesma direcção, aumentando a superfície de contacto para ligação (D). A presença de finos não flocoados garante a sua localização nos espaços entre as fibras maiores, aumentando a consolidação das folhas e o empacotamento.

Figura 3.29.: Modificação interfacial das fibras pela adsorção de enzimas/CBD's.

3.3. Destintagem de pastas

Quando a fibra secundária se destina à produção de papeis isentos de contaminantes, como por exemplo, o papel de escrita e os papeis absorventes, a destintagem é uma das etapas mais importantes na reciclagem. O processo envolve o desalojamento das partículas de tinta da superfície das fibras, a sua dispersão na suspensão e posterior remoção. Independentemente da técnica utilizada, a destintagem é afectada pela composição química do papel e da tinta e pelo processo de impressão, que define as interacções existente entre as fibras e as partículas de tinta. As estratégias de destintagem mais usuais envolvem a aplicação de grandes quantidades de produtos químicos, implicando um elevado impacto ambiental. Além disso, a heterogeneidade das amostras a destintar e o desenvolvimento das técnicas de impressão e da formulação das tintas, tornam o papel mais difícil de destintar (Secções 1.6.1. e 1.6.2.). A garantia da qualidade da pasta destintada e a manutenção de uma situação económica e ambiental favorável, fomentam a procura de novos processos de destintagem.

Na presente Secção, discute-se a possibilidade de destintar enzimaticamente pastas de papel de qualidade variada (pastas químicas e mecânicas), sujeitas a diferentes tipos de impressão (jornais e revistas: provavelmente, impressão tipográfica ou flexográfica; papel de escritório: principalmente, impressão laser, de fotocópia ou jacto de tinta). A eficiência do processo enzimático é comparada com a do processo químico. A importância de cada uma das fases de destintagem (preparação da pasta, “pré-lavagem”, tratamento, separação fibra/partículas de tinta) é analisada, bem como a de algumas variáveis de processo (consistência, agitação, pH, dosagem de enzima ou de produtos químicos, aplicação de surfactantes). O trabalho experimental foi efectuado usando unidades de tratamento (fases de reacção e separação de contaminantes) especialmente desenvolvidas para a sua realização.

O processo de destintagem é avaliado pela quantificação do grau de brancura ISO, do ERIC (*Effective Residual Ink Concentration*) e da contagem das partículas de tinta por análise de imagem. Inicialmente, discute-se sobre a correlação entre os métodos e o rigor e sensibilidade na determinação da quantidade de tinta presente nas folhas de papel.

3.3.1. Monitorização e validação dos métodos utilizados na avaliação da eficiência dos sistemas de destintagem: análise de imagem *versus* propriedades ópticas

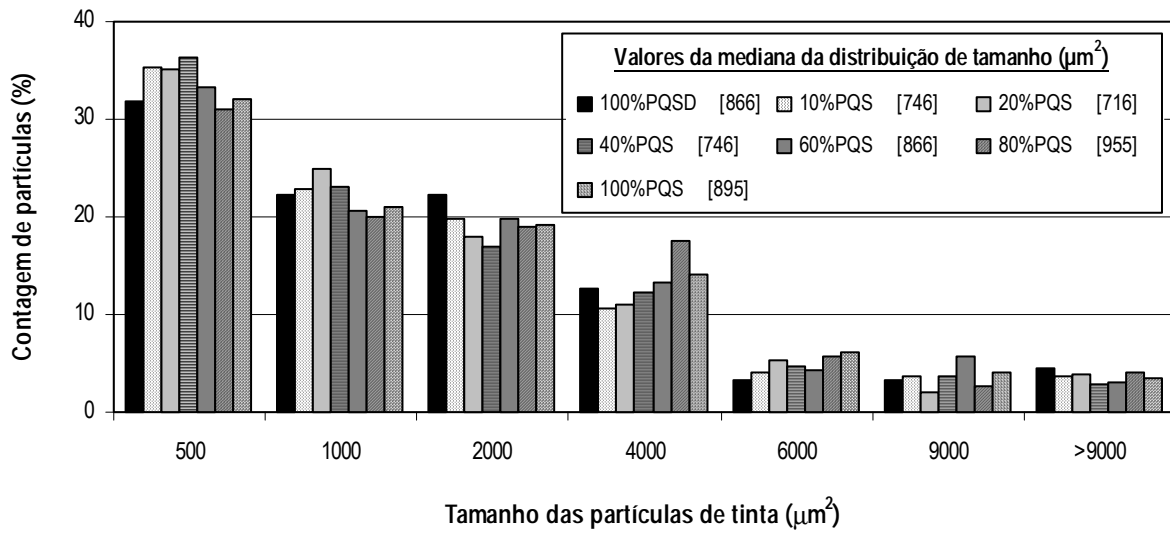
Para avaliar correctamente o desempenho dos sistemas de destintagem é indispensável a utilização de

uma medida fiável e sensível a pequenas variações na “sujidade” do papel. A utilização de um método rápido e fácil de executar também representa um requisito indispensável. Tendo em conta os meios disponíveis para efectuar esta análise, seleccionaram-se as medições de grau de brancura ISO, o ERIC e contagem de partículas por análise de imagem. O grau de brancura e o ERIC, não são medidas directas da quantidade de tinta presente nas pastas de papel. As características das partículas de tinta (por exemplo, cor e tamanho) e a presença de outros materiais contaminantes podem influenciar o valor destes parâmetros (Secção 2.6.4.). Por princípio, a análise de imagem será a que melhor expressa a quantidade de tinta nas amostras, uma vez que permite a identificação e caracterização directa dos objectos (neste caso, as partículas de tinta). Na presente Secção pretende-se validar a aplicação destes métodos e verificar a correlação existente entre eles. Nas condições em que as análises foram efectuadas, pretendeu-se determinar se a AI é efectivamente o método que melhor traduz a eficiência da destintagem. Para isso, utilizaram-se dois tipos de amostras:

- Folhas laboratoriais resultantes da mistura de duas pastas químicas, uma bruta e outra já destintada (PQS e PQSD), em diferentes proporções: 100%PQSD, 10%, 20%PQS, 40%PQS, 60%PQS, 80PQS e 100%PQS.
- Folhas laboratoriais obtidas depois do tratamento (utilizando diferentes sequências) da pasta química secundária.

A principal diferença entre os dois conjuntos de amostras deve-se ao perfil de distribuição de tamanhos das partículas presentes. Nas misturas PQS/PQSD mantém-se constante; nas pastas tratadas varia de acordo com a manipulação prévia das pastas (Figuras 3.30. e 3.31.).

Para validar o método de AI, procedeu-se à análise das folhas laboratoriais com diferente percentagem de tinta. A concentração de tinta prevista em cada amostra da mistura PQS/PQSD foi calculada com base na concentração de tinta determinada por análise de imagem nas folhas 100%PQSD e 100%PQS, e respectiva proporção da mistura. Estes valores (denominados “concentração de tinta prevista”) foram comparados com os obtidos por AI (concentração “real”), tal como é apresentado na Figura 3.32.. A correlação obtida é boa, verificando-se uma concordância quase absoluta entre os valores calculados e as medições efectuadas. De facto, apenas o ponto 20%PQS se afasta ligeiramente da recta de aproximação, tendo-se por isso optado por efectuar o ajuste linear, sem a sua integração no conjunto de dados.



À exceção do último intervalo (> 9000), os valores apresentados no histograma representam o limite superior de cada intervalo da distribuição.

Figura 3.30.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (mistura de pastas).

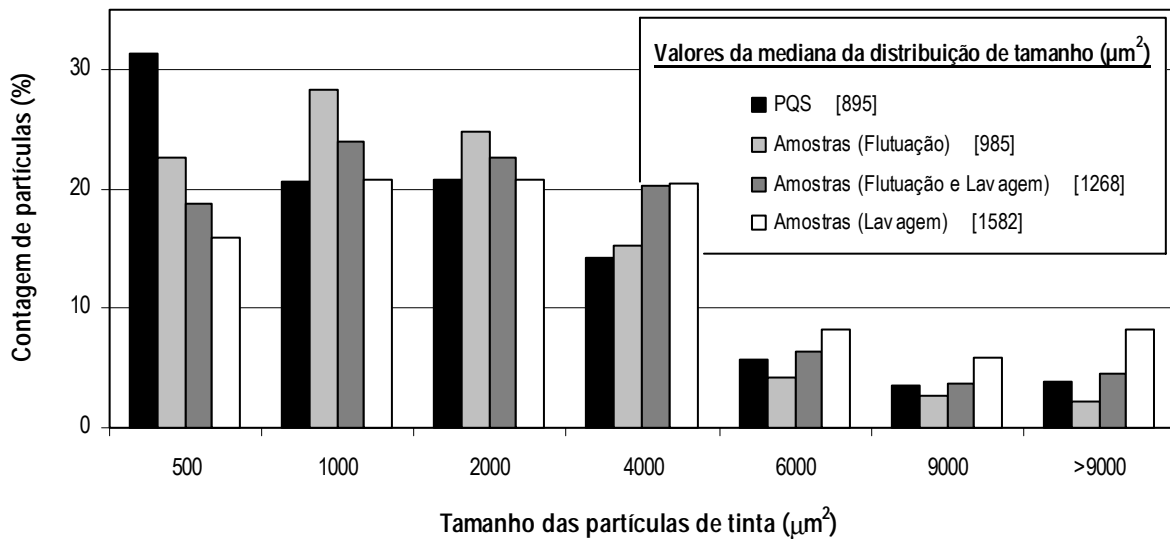
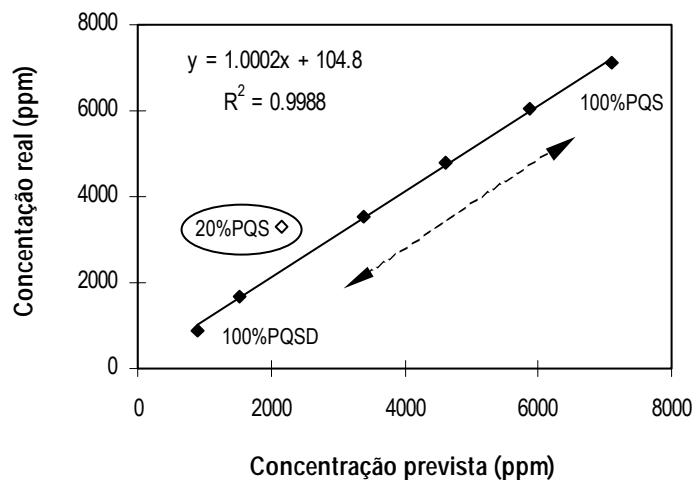


Figura 3.31.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (pastas provenientes de diferentes processos de tratamento).

O erro associado à área coberta de tinta, resultante da amostragem aleatória, foi determinado a partir do modelo proposto por Zeyer *et al.* (1995a) (Secção 2.6.5.). Tal como seria de esperar, quanto mais “limpa” é a pasta analisada, maiores são o desvio padrão e o intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) associados à quantificação da concentração de tinta na amostra (Tabela 3.17.). Para que o erro associado à medição se tivesse mantido constante, seria necessário aumentar a área de papel analisada (Secção 2.6.5.). Esta situação não é particularmente interessante uma vez que implica a recolha e tratamento de um maior número de imagens, aumentando o tempo dispensado na obtenção de resultados. O principal inconveniente está relacionado com a necessidade da presença permanente de um operador, para efectuar esse trabalho.

Tendo em conta a correlação apresentada na Figura 3.32., a aplicação da AI nestas condições parece assegurar a análise comparativa necessária à avaliação dos sistemas de destintagem a estudar: recolha de 40 imagens (5.2 cm²) em apenas uma folha de papel.



A concentração de tinta prevista nas amostras 20%PQS - 80%PQS foi determinada mediante a proporção relativa das pastas 100%PQSD e 100%PQS presente em cada uma delas e considerando os valores de área coberta de tinta (ppm), previamente quantificados nessas amostras, por AI.

Figura 3.32.: Correlação entre a concentração de tinta “prevista” em folhas de papel com diferentes percentagens de contaminantes e a concentração “real” (determinação por análise de imagem).

Tabela 3.17.: Análise da estimativa da concentração de tinta determinada por AI (determinação do desvio padrão e do intervalo de confiança pela abordagem de Zeyer *et al.*, 1995a)

	100%PQSD	10%PQS	20%PQS	40%PQS	60%PQS	80%PQS	100%PQS	
Área coberta de tinta (ppm)	903	1690	3286	3523	4774	6057	7113	
Tamanho médio das partículas (μm^2)	2043	2042	2174	1923	1968	2165	1977	
1 folha (5.2 cm ²)	%DP *	13.2	12.9	13.4	7.7	5.2	5.3	4.2
	%IC	7.2	5.3	3.9	3.6	3.1	2.9	2.5

* %DP, Desvio padrão associado ao valor da área coberta de tinta; %IC, Intervalo de confiança (obtido para um nível de confiança de 95%) associado ao valor da área coberta de tinta.

Quando as medidas de “sujidade” nas amostras 100%PQSD – 100%PQS, determinadas por AI, são relacionadas com as de grau de brancura e de ERIC, a correlação entre estes três parâmetros é evidente (Figura 3.33.). No entanto, quando se efectua a mesma análise com o segundo lote de amostras (provenientes de diferentes métodos de tratamento), a correlação já não se verifica. Tendo em conta as características e limitações associadas a cada método (Secção 2.6.4.), esta situação é provavelmente justificada pela alteração dos perfis de distribuição de tamanho das partículas nas amostras analisadas. No caso das misturas PQS/PQSD, a distribuição é semelhante entre as amostras, garantindo a correlação (Figura 3.30.). No caso das amostras tratadas, altera-se em função do processamento da pasta durante o tratamento, e impede-a (Figura 3.31.).

Como o grau de brancura e o ERIC são afectados pelo tamanho das partículas, principalmente pelas mais pequenas, a sua presença pode tornar estas medições pouco sensíveis à remoção de tinta. Essa situação é evidenciada graficamente, pelo reduzido afastamento nos valores destes parâmetros relativamente ao verificado com as medidas de AI, em amostras com concentração de tinta residual substancialmente diferente (Figura 3.33.). Aparentemente, o grau de brancura é o mais afectado uma vez que, além da reduzida sensibilidade, está associado a uma maior dispersão nos valores obtidos: as amostras mais problemáticas são as flutuadas, nas quais a percentagem de partículas pequenas é maior (Figura 3.31.).

O efeito das partículas de tinta no grau de brancura é bastante complexo: as partículas mais escuras contribuem mais fortemente para o decréscimo do GB que as partículas mais claras, do mesmo tamanho (Riviello *et al.*, 1995) e as partículas mais pequenas fazem com que o GB diminua mais rapidamente (McKinney, 1989). A boa correlação entre o grau de brancura e a área coberta de tinta, para as misturas PQS/PQSD não pode, por isso, ser justificado com base na concentração de partículas

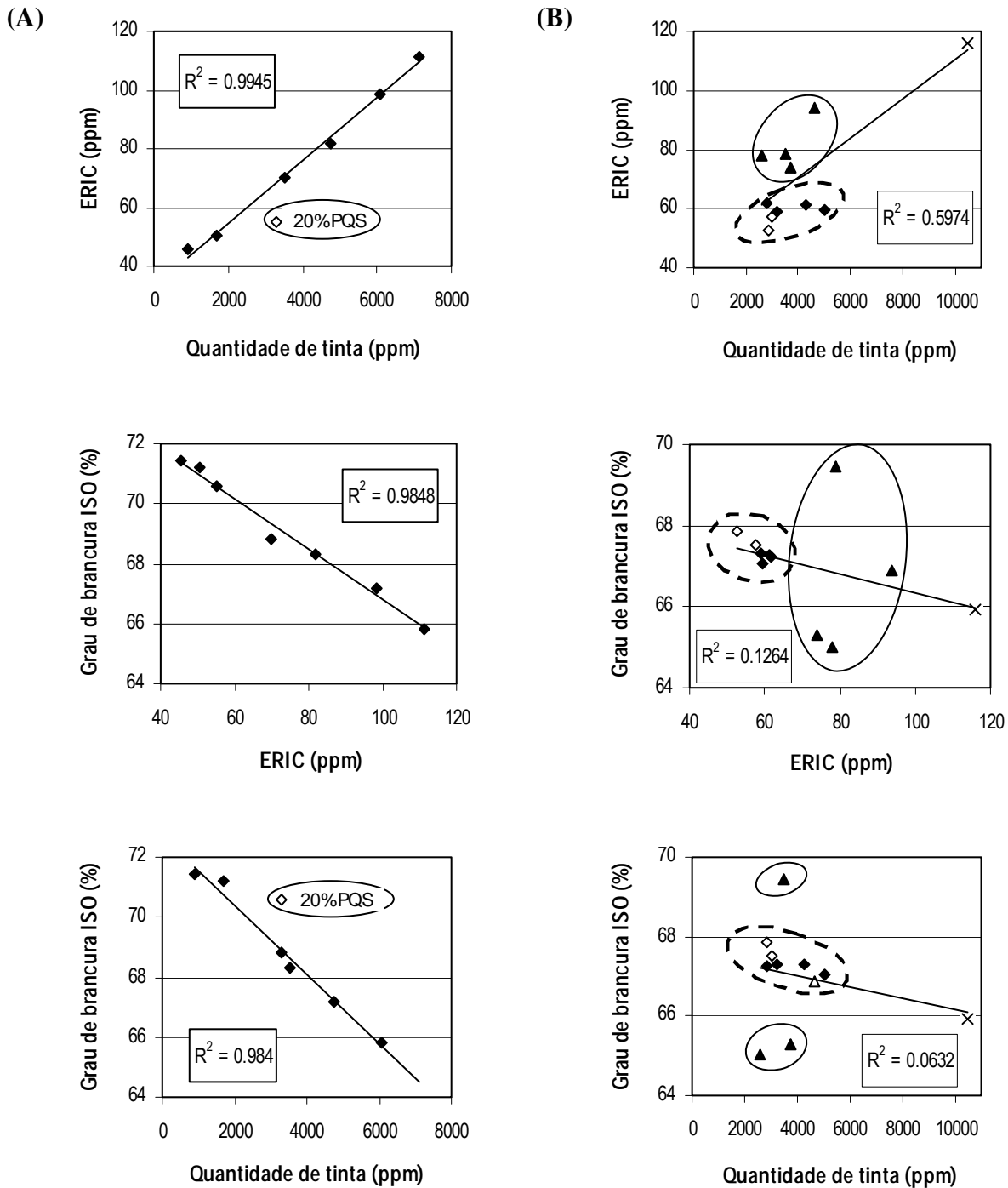
de tinta. Esta situação já foi referida por alguns autores, que verificaram que a relação entre a quantidade de contaminantes presente no papel (determinada por AI ou pela tradicional contagem de partículas) não se correlaciona com os valores determinados para o grau de brancura ISO (Prasad, 1993; Prasad *et al.*, 1993). De facto, em alguns casos a variação do GB é mínima, mas a diferença de sujidade entre as pastas é visível a olho nu.

A relação entre os resultados ERIC e AI parece demonstrar que, embora a correlação entre estes parâmetros não seja boa, é possível verificar a eficiência da destintagem com base em qualquer destas medições. A notar fica a diferente quantificação da eficiência, em função do método de análise. Esta é provavelmente a principal limitação na comparação dos trabalhos de investigação desenvolvidos nesta área; mesmo seguindo o mesmo método, a utilização de equipamentos diferentes, pode introduzir alterações importantes nas medições.

No presente trabalho, é possível que a relação ERIC/AI seja mais próxima em amostras de natureza semelhante: veja-se a partição dos pontos no gráfico, em função da metodologia usada na separação fibras/partículas de tinta (etapa de lavagem e/ou de flutuação).

Além de garantir uma quantificação directa da tinta no papel, a técnica de AI é indispensável pois permite a avaliação de todo o tipo de amostras. De facto, em alguns papeis não é possível quantificar o GB e o ERIC devido à interferência causada pela elevada fluorescência das amostras (Secção 3.3.2.). Ao contrário do que poderia pensar, a manipulação das pastas durante o processo de reciclagem não remove a maioria dos agentes fluorescentes presentes (Earl e Znajewski, 2000); em alguns casos, os reagentes usados (peróxido de hidrogénio, hidrosulfito de sódio, por exemplo) até contribuem para o aumento da fluorescência residual nas fibras: o aspecto visual das pastas e a qualidade do produto final é alterado, “mascarando” os resultados associados à destintagem.

O erro associado às análises GB e ERIC remete para a determinação de uma absorção da tinta a 457 nm, superior à absorção total (tinta, lenhina e pigmentos e corantes). Koukoulas e Jordan (1997) e Rundlöf e Bristow (1997) apresentam estudos acerca da relação entre os coeficientes de absorção (k) e difusão (s), utilizados na determinação do ERIC no papel (Teoria *Kubelka-Munk*). Os autores indicam que estes coeficientes podem ser considerados independentes ao longo do espectro, excepto nos comprimentos de onda em que um deles sofre uma alteração forte, como por exemplo na presença de AF (grande poder absorvente). Esta situação impede ou modifica qualquer determinação que envolva estes coeficientes.



(A) amostras obtidas através da mistura PQS/PQSD;
 (B) amostras obtidas através da destintagem química da amostra PQS (diferentes protocolos experimentais).

Legenda (Série B): ×, Amostra não tratada ◆, Amostras (Lavagem)
 ◇, Amostras (Flutuação e Lavagem) ▲, Amostras (Flutuação)
 △, Amostras flutuadas na área de tendência das amostras lavadas
 Circulo a cheio, tendência das amostras flutuadas
 Circulo a tracejado, tendência das amostras lavadas

Figura 3.33.: Correlação entre os métodos para avaliação da quantidade de tinta residual.

3.3.2. Preparação da amostra (etapa de desintegração)

A desintegração tem como principal objectivo desfibrar o papel velho, dando início ao novo ciclo de produção. Durante o processo, o arranjo da tinta de impressão sobre as fibras é destruído, obtendo-se uma mistura de fibras “limpas”, fibras com tinta residual e partículas de tinta. As características da pasta desintegrada dependem das condições operatórias utilizadas (Prasad *et al.*, 1992; Berg *et al.*, 1997; Dorris e Sayegh, 1997; Bennington *et al.*, 1998).

No presente caso, investigou-se o comportamento de três tipos de papel (em amostras isoladas e/ou em mistura), durante a desintegração: impressão laser, de fotocópia e jacto de tinta (Secção 2.2.3.). As principais diferenças entre estas amostras são o método de impressão e o tipo de tinta utilizados. Pelas suas características, prevê-se que sejam as impressões a laser e de fotocópia as mais difíceis de processar: a presença de polímeros sintéticos com características termoplásticas na composição das tintas permite que estas fundam a temperatura elevada e se integrem no manto de fibras, ficando fortemente aderidas (Secções 1.6.1. e 1.6.2.).

A desintegração foi realizada variando a consistência (4% ou 10%) e a temperatura média (25°C ou 56°C). A modificação da consistência de desintegração implicou, no procedimento experimental, a mudança do rotor e da velocidade de rotação, de acordo com as especificações do equipamento (desintegrador *Lam’Deinkit*): os ensaios a baixa consistência decorreram a 1500 rpm (rotor de baixa consistência) e os outros, a 750 rpm (rotor de alta consistência).

Alguns autores recomendam a introdução de produtos químicos ou enzimas nesta fase do processo, sugerindo um efeito sinérgico entre estes produtos e o atrito produzido pela agitação: a desfibrção é favorecida pela presença dos adjuvantes de destintagem, provavelmente pela diminuição da resistência do papel. Além disso, uma acção química (ou enzimática) apropriada facilita o desalojamento das partículas de tinta da superfície das fibras, evitando a re-deposição durante e após a fase de desintegração (Kim *et al.*, 1991; Prasad, 1993; Jeffries *et al.*, 1994; Zeyer *et al.*, 1994; Bennington *et al.*, 1998). No entanto, o desenvolvimento experimental deste trabalho não foi possível nestas condições, porque:

(i) o funcionamento da unidade de desintegração comercial (*Lam’Deinkit*) obrigava à utilização de quantidades de amostra elevadas (600 – 1500 g de amostra, de modo a manter a consistência pretendida), não sendo viável a execução de um grande número de ensaios a esta escala.

(ii) a solução encontrada para efectuar a desintegração do papel (instalação utilizada para o tratamento das pastas de papel: Secções 2.5.1. e 2.5.2.), sem recorrer aos equipamentos papeleiros (não disponíveis na UM), permitia o uso de quantidades menores (cerca de 25 g), mas não garantia uma

desintegração eficaz e expedita. De facto, pela análise visual da amostra FOTUM (Secção 2.2.3.) verificou-se a existência de uma grande quantidade de aglomerados de fibra (por vezes de grandes dimensões) e de tinta aderida, ainda na forma de letras.

(ii) a opção que se mostrou mais adequada consistiu na preparação de amostras no desintegrador laboratorial *Lam'Deinkit*, por suspensão do papel em água (de abastecimento público). Deste modo foi possível armazenar papel desfibrado em quantidade suficiente para efectuar, posteriormente, os estudos de aplicação de produtos químicos e de enzimas a uma escala inferior.

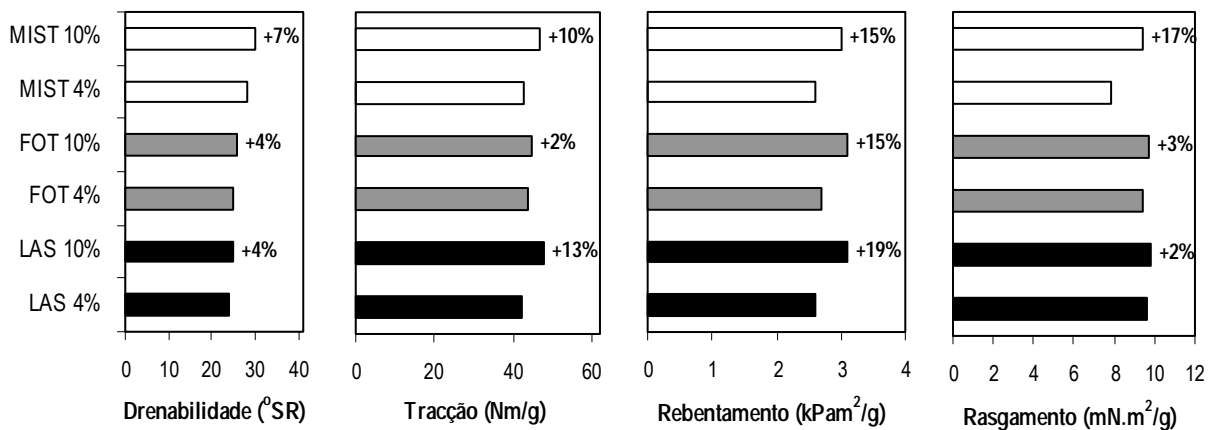
Na avaliação dos efeitos da desintegração foram consideradas: (i) as propriedades físicas e ópticas da pasta e do papel; e (ii) as características das partículas de tinta. A selecção das condições operatórias mais adequadas é assegurada, principalmente, pelo efeito produzido no desalojamento e na fragmentação do filme de tinta aderido à superfície do papel. De facto, são as características das partículas obtidas que condicionam profundamente as etapas de destintagem subsequentes: afectam a retenção na malha de fibras, a re-deposição e a eficiência dos processos de limpeza (Prasad *et al.*, 1992, 1993; Zeyer *et al.*, 1994; Snyder e Berg, 1994; Johnson e Thompson, 1995; Ben e Dorris, 2000).

Para as amostras seleccionadas (LAS – papel impresso a laser, FOT – papel fotocopiado e MIST - mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia), verifica-se que o aumento da consistência de desintegração favorece os índices de resistência. A alteração mais significativa está associada ao de rebentamento (Figura 3.34.). Como é usual, o aumento da resistência é acompanhado pela diminuição da capacidade de drenagem das pastas, medida pelo ensaio *Schopper-Riegler*.

A modificação das propriedades físicas resulta da acção mecânica e do entumescimento das fibras. Os esforços mecânicos originam interações ou atrito entre fibras/rotor, fibras/fibras e fibras/fluido de suspensão, sendo provavelmente as duas primeiras as mais importantes na desintegração a consistência elevada. O entumescimento está associado à interacção entre as fibras e a água, podendo ser afectado pela qualidade da água utilizada no processo: a presença de sais, em concentração variável, na água de abastecimento altera os gradientes de concentração em solução e consequentemente a resposta das fibras em meio aquoso (Secção 1.5.1.1.). Pode admitir-se que os esforços a que as fibras estão sujeitas na desintegração são semelhantes aos que ocorrem no início de um processo de refinação; nesse caso, a variação das propriedades do papel é garantida pela fibrilação e aumento da área superficial das fibras (Secção 3.2.1.). Tendo em conta que o presente estudo envolve a desintegração de pastas com características diferentes das estudadas na Secção 3.2.1. (pastas branqueadas), deve salvaguardar-se que o efeito de entumescimento pode ser, neste caso, menos

extenso que o admitido anteriormente. De facto, o trabalho de Lindström e Carlsson (1982) mostra que a capacidade de entumescimento das pastas químicas totalmente branqueadas, é limitada. Esta alteração está provavelmente associada à remoção de hemiceluloses durante a etapa de branqueamento (Secção 1.3.).

Além do atrito e do entumescimento, a resistência depende directamente da eficiência da desfibracção. De facto, as suspensões de fibra “livre” garantem melhor distribuição das fibras durante a formação das folhas do que as que contêm aglomerados não desintegrados. Para uma dada amostra, a taxa de desfibracção aumenta em função do atrito gerado no meio, justificando a melhoria dos índices de resistência na operação a consistência elevada.



Condições de desintegração das amostras (Secção 2.2.3.):

Período de desintegração: as pastas MIST foram desintegradas durante 15 min; as pastas LAS e FOT foram desintegradas durante 20 minutos.

- Consistência: a desintegração a 4% de consistência, decorreu a 1500 rpm (rotor de baixa consistência); a desintegração a 10%, decorreu a 750 rpm (rotor de baixa consistência).
- Temperatura: a amostra MIST4% foi desintegrada a 25°C; as restantes amostras foram desintegradas a uma temperatura média de 56°C.

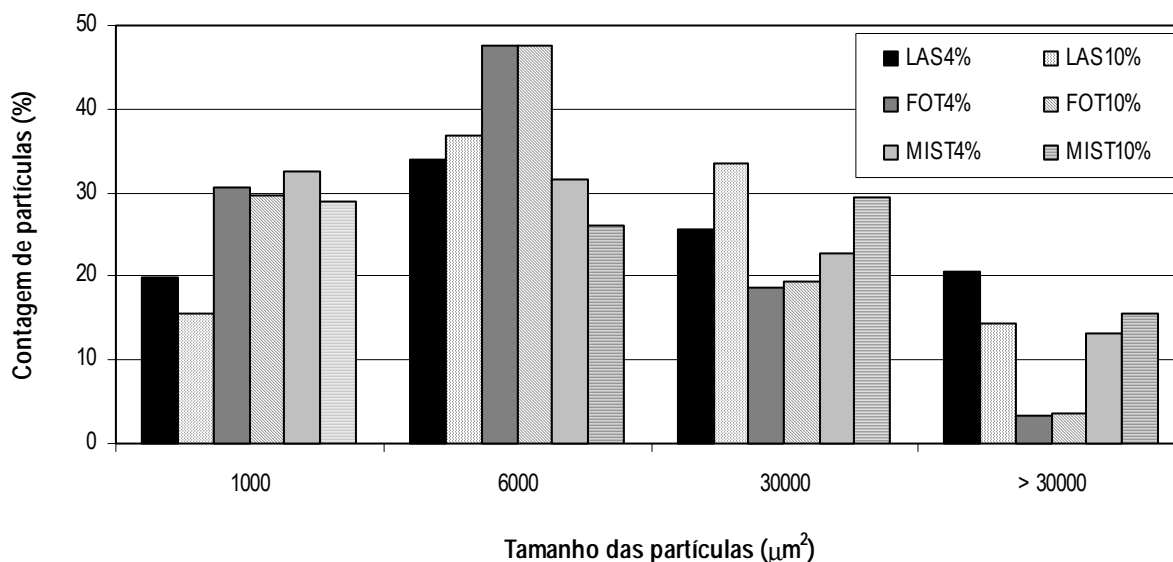
Figura 3.34.: Efeito das condições de desintegração nas propriedades físicas da pasta e do papel (papel de impressão laser, papel de fotocópia, mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia).

As características das partículas de tinta presentes nas amostras de papel desintegrado (LAS, FOT e MIST) são apresentadas na Tabela 3.18. e na Figura 3.35.. Como se pode verificar, a dimensão das partículas depende não só das condições operatórias, mas também da composição da tinta e da natureza do processo de impressão. Como justificar as alterações observadas?

Tabela 3.18.: Efeito das condições de desintegração nas características das pastas (avaliação e caracterização da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)

	Pasta LAS		Pasta FOT		Pasta MIST	
	4%	10%	4%	10%	4%	10%
Área coberta de tinta (ppm)	18120	13595	17330	14976	16941	8615
Contagem de partículas (AI)	366	335	981	861	460	303
Valor mínimo (μm^2)	298	298	298	298	298	298
Valor máximo (μm^2)	340910	203734	252444	194870	426898	214270
Tamanho médio das partículas (μm^2)	20692	15202	6466	6356	19265	14870
Mediana (μm^2)	4880	6029	2089	2119	2731	4477
Grau brancura ISO (UVEX), %			*		73.5	68.3
ERIC (UVEX), ppm			*		77.9	78.2

* Não foi possível determinar o GB ISO e o ERIC, provavelmente devido à interferência de agentes fluorescentes.



À exceção do último intervalo (> 30000), os valores apresentados no histograma representam o limite superior de cada intervalo da distribuição. O gráfico representa a área das partículas na gama de diâmetro 36 – 276 μm , admitindo uma geometria esférica.

Figura 3.35.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (papel impresso a laser, papel de fotocópia, mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia).

Atendendo à composição base das tintas para impressão a laser ou fotocópia (55 - 90% polímeros termoplásticos, 40 - 50% pigmentos e aditivos), não é provável que a água interfira directamente na estrutura da matriz impressa (Bennington *et al.*, 1998; Wielen *et al.*, 1999). Esta situação só será possível no caso da tinta de impressão a jacto, onde as substâncias corantes são solúveis em suportes aquosos ou misturas água/álcool (Secção 1.6.1.: “Tintas de impressão”). Assim, para justificar a fragmentação da tinta nas amostras utilizadas (impressão maioritariamente a laser e de fotocópia), devem considerar-se os efeitos da acção mecânica, do entumescimento e da temperatura de operação, associados num mecanismo semelhante ao proposto nas Figuras 1.46. e 1.47. (Johnson e Thompson, 1995; Kakogiannos *et al.*, 1998; Wielen *et al.*, 1999).

O efeito que a acção mecânica exerce na distribuição de tamanho das partículas de tinta pode ser avaliado comparando os ensaios de desintegração efectuados a 4% e 10% de consistência. A variação da consistência afecta a fragmentação da tinta impressa uma vez que a concentração de material na suspensão aumenta o atrito sobre a superfície do papel (Figura 1.47.); a alteração é função da menor lubrificação pela água e da maior interacção entre as fibras.

Em conformidade, os resultados obtidos indicam que a fragmentação da tinta aumenta com a consistência, na gama testada (Tabela 3.18., Figuras 3.36. - 3.41.). A variação é mais significativa nas amostras LAS (papel impresso a laser) e MIST (mistura de papeis de impressão laser, fotocópia e jacto de tinta), onde o tamanho médio das partículas diminuiu 26% e 22%, respectivamente. A semelhança no comportamento destas amostras pode estar associada à maior contribuição de papel impresso a laser na mistura (amostra MIST); apesar de não ter sido quantificada, pensa-se que a percentagem deste tipo de papel foi maior. Não obstante, a presença dos outros tipos de papel torna a fragmentação mais rápida na amostra MIST: decorrido um período de tempo inferior (15 min *versus* 20 min), o tamanho das partículas de tinta é menor na pasta MIST do que na pasta LAS (4% de consistência: 19265 μm^2 *versus* 20692 μm^2 ; 10% de consistência: 14870 μm^2 *versus* 15202 μm^2). Aparentemente, as tintas para impressão a jacto e de fotocópia são mais susceptíveis à ruptura (Figura 3.35.): a primeira, é mais fácil de dispersar em meio aquoso; a segunda, pode conter polímeros menos elásticos à temperatura da desintegração, tornando-se mais quebradiça. Além disso, o comportamento das tintas xerográficas é afectado pela densidade e espessura do filme impresso: as películas mais finas e menos densas fragmentam mais facilmente (Dorris e Sayegh, 1997).

Para melhor interpretar o mecanismo de fragmentação, as alterações dos perfis de distribuição de tamanho devem ser analisadas em função dos vários parâmetros estatísticos; o tamanho médio das partículas, a mediana e os limites mínimo e máximo da distribuição, fornecem informações complementares. As principais diferenças são visíveis nos perfis de distribuição cumulativa de tamanho (área das partículas) e nos histogramas de distribuição do diâmetro (Figuras 3.36. - 3.41.). A

representação da distribuição da percentagem de partículas em função do seu diâmetro, baseia-se no facto de mais de 50% das partículas apresentarem uma medida de esfericidade superior a 0.8 (Figuras 3.36., 3.38. e 3.40.); apesar deste parâmetro caracterizar as partículas de tinta de modo aproximado, ilustra claramente a modificação das partículas de tinta no processo. Assim, verifica-se que:

(i) o menor tamanho médio das partículas de tinta nas pastas desintegradas a 10% de consistência é resultado do decréscimo do limite superior de tamanho.

(ii) as alterações observadas na mediana da distribuição indicam que a percentagem de partículas mais pequenas não aumentou na desintegração a consistência elevada. Nas amostras LAS e MIST, a mediana da distribuição é maior nas amostras desintegradas a 10% de consistência, evidenciando uma menor quantidade de partículas pequenas (relativamente às amostras desintegradas a 4%); nas amostras FOT, a mediana não varia significativamente, reflectindo a presença de uma percentagem de partículas pequenas idêntica.

De facto, a principal modificação no perfil de distribuição das partículas, causada pelo aumento da consistência de desintegração, ocorre na gama mais elevada de tamanhos (representativa de cerca de 10 – 20% da população). Esta tendência não é a mais usual. Na realidade, é frequente a associação da operação a consistência elevada e/ou durante períodos longos, à produção de um maior número de partículas pequenas (Berg *et al.*, 1997; Dorris e Sayegh, 1997; Kakogiannos *et al.*, 1998). Para justificar esta diferença podem colocar-se algumas hipóteses:

- A extensão da fragmentação das partículas de tinta é limitada pela força exercida sobre elas. Aparentemente, o esforço adicional, associado ao aumento da consistência, tem capacidade, essencialmente, para promover a ruptura das partículas maiores. De um modo geral, a quebra destas partículas não afecta a distribuição das partículas nas gamas de menor tamanho, dando origem especialmente a partículas de tamanho intermédio. Esta situação está associada às condições experimentais utilizadas, principalmente à temperatura a que se realizaram os ensaios (Figura 1.47.).
- Independentemente da sua contribuição para a fragmentação das partículas, o aumento da consistência favorece o desalojamento da tinta presente na superfície das fibras. O aumento do número de partículas desalojadas, condiciona a probabilidade de perda de partículas de tinta durante a etapa de recuperação da pasta desintegrada, através do peneiro 200-mesh. Para a mesma área de análise (5.2 cm²), o número de partículas contadas, é inferior nas folhas de papel formadas a partir de pastas desintegradas a 10% de consistência (Tabela 3.18.). Além disso, a área coberta de tinta é menor nessas amostras.

- Admitindo que na desintegração a 10% de consistência, aumenta a formação de partículas pequenas, pode especular-se sobre a formação de agregados de partículas, que alteram o desenvolvimento real do perfil de distribuição de tamanhos. Pelo contrário, a possibilidade de retenção das partículas pequenas na malha de fibras é maior, podendo não ser adequadamente detectadas pela análise de imagem, que privilegia as partículas que estão na superfície das folhas (1º plano de focagem).

Relativamente às amostras MIST, há ainda que considerar o eventual efeito da temperatura no comportamento das películas de tinta: a amostra MIST4% foi desintegrada a 25°C e a MIST10% a 55°C – 58°C. As temperaturas elevadas são responsáveis pelo amaciamento das tintas com suportes termoplásticos, sendo provável que a aderência dos filmes de tinta à superfície do papel seja afectada; nesta situação, o desalojamento das partículas de tinta é mais fácil e a acção mecânica sobre o papel impresso pode ser bastante mais efectiva (Figura 1.47.). Admitindo que o intervalo 55°C – 58°C se encontra próximo da temperatura de transição vítrea das tintas de impressão presentes na amostra MIST (de todas ou parte delas) (que provavelmente está compreendida entre 50 e 70°C, Quick e Hodgson, 1986), a fragmentação é menos acentuada uma vez que as partículas estão mais flexíveis: estas condições podem justificar a menor percentagem de partículas na gama 1182 – 22767 μm^2 , depois da desintegração a 10% (Figura 3.40.). A modificação da força de adesão da tinta às fibras, pode afectar o tipo de partículas de tinta gerado: partículas “livres” ou agregados tinta/fibrilas (Figura 1.48.).

Na verdade, o facto da desintegração das amostras LAS, FOT e MIST10% ter decorrido a uma temperatura elevada, poderia ter favorecido a obtenção de partículas “livres”. No entanto, tendo em conta a gama de tamanhos característica das partículas de tinta com fibrilas aderidas, a sua presença nestas amostras, é bastante provável: a sua percentagem é considerável para tamanhos superiores a 100 μm , tendendo para 100% para partículas com 300-400 μm , ou maiores. A presença destas partículas diminui a eficiência nas etapas de separação (Secção 1.6.2.3.: “Fragmentação do filme de tinta xerográfica”).

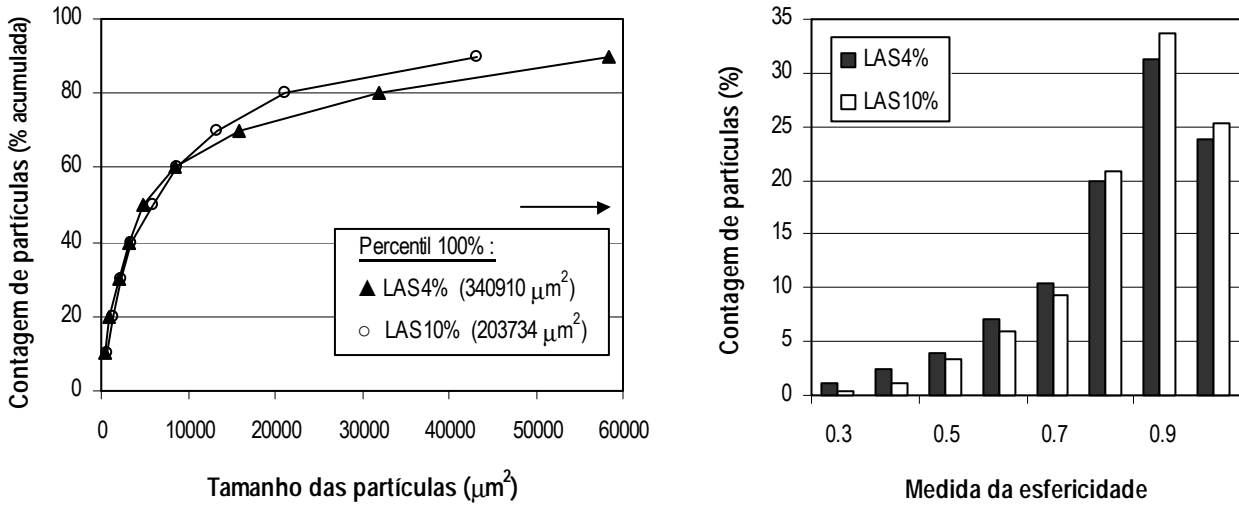


Figura 3.36.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel impresso a laser (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).

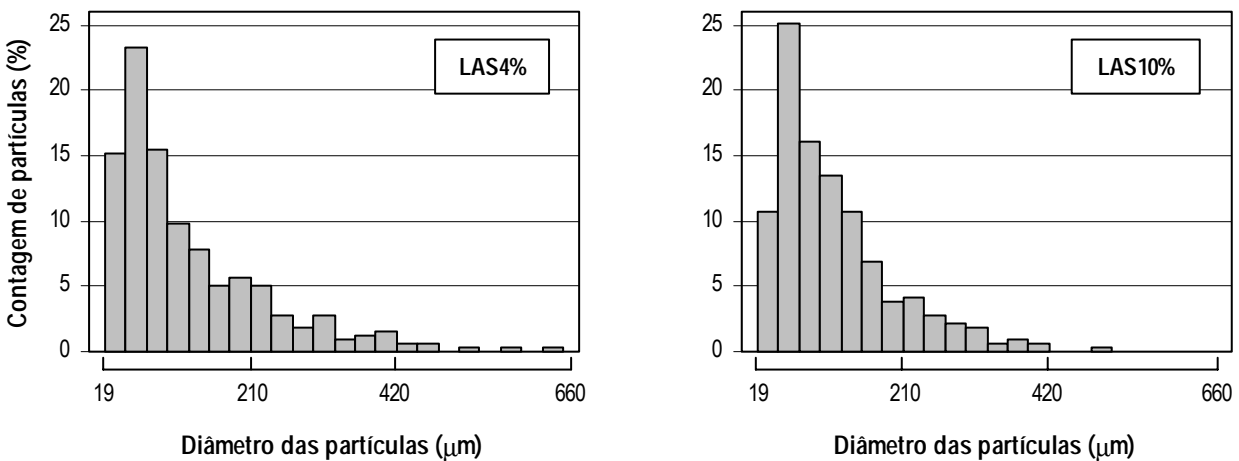


Figura 3.37.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel impresso a laser (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).

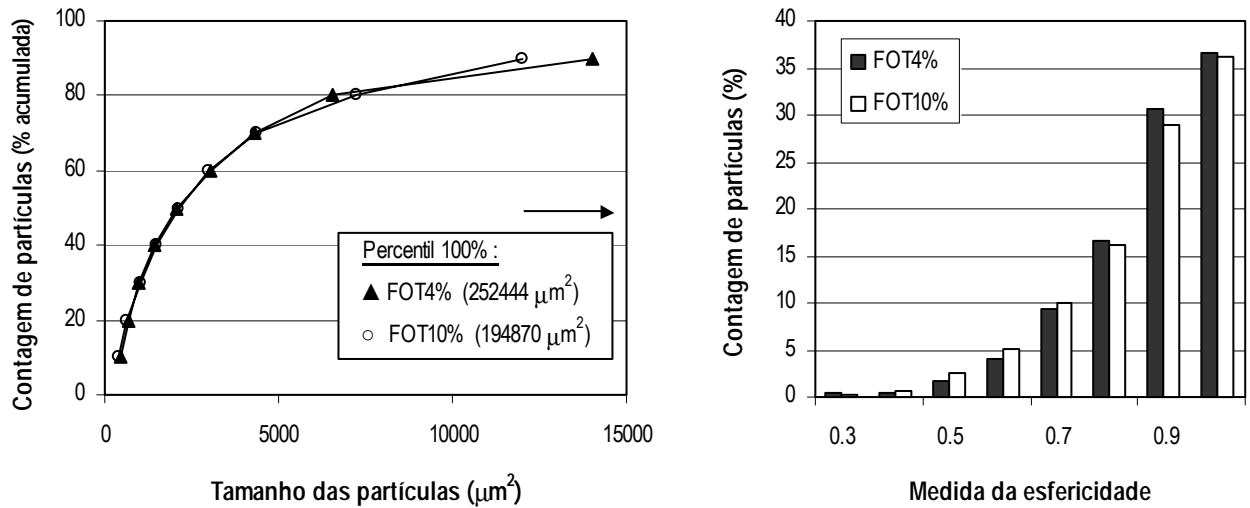


Figura 3.38.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel de fotocópia (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).

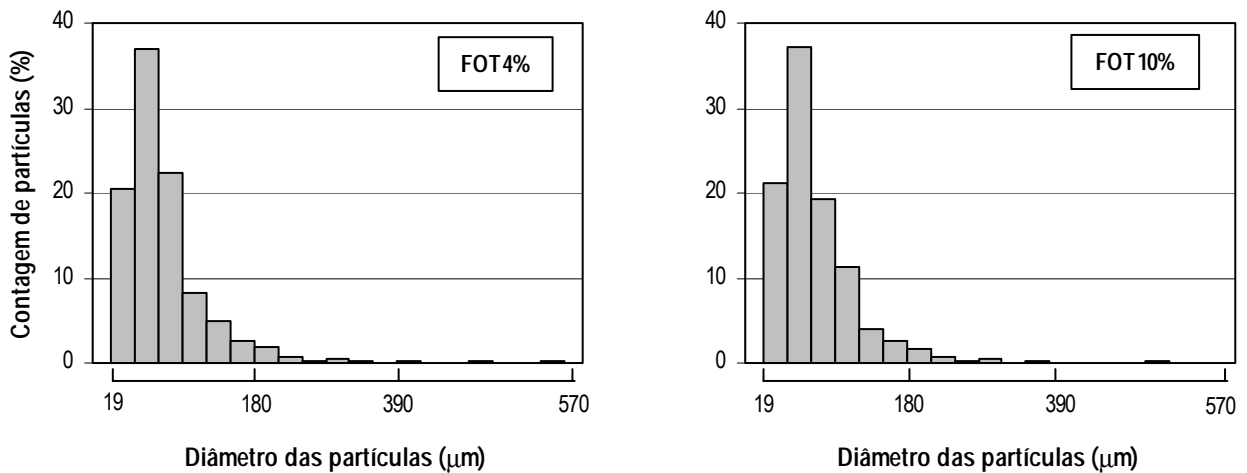


Figura 3.39.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir de papel de fotocópia (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).

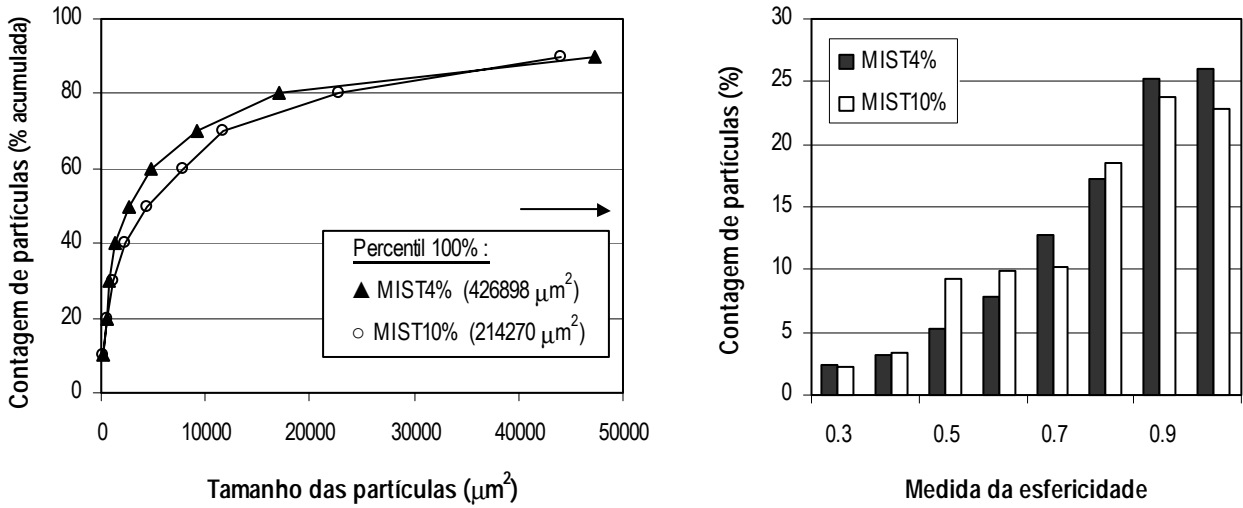


Figura 3.40.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir da mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (Curvas de distribuição cumulativa de tamanho e histograma de distribuição da esfericidade).

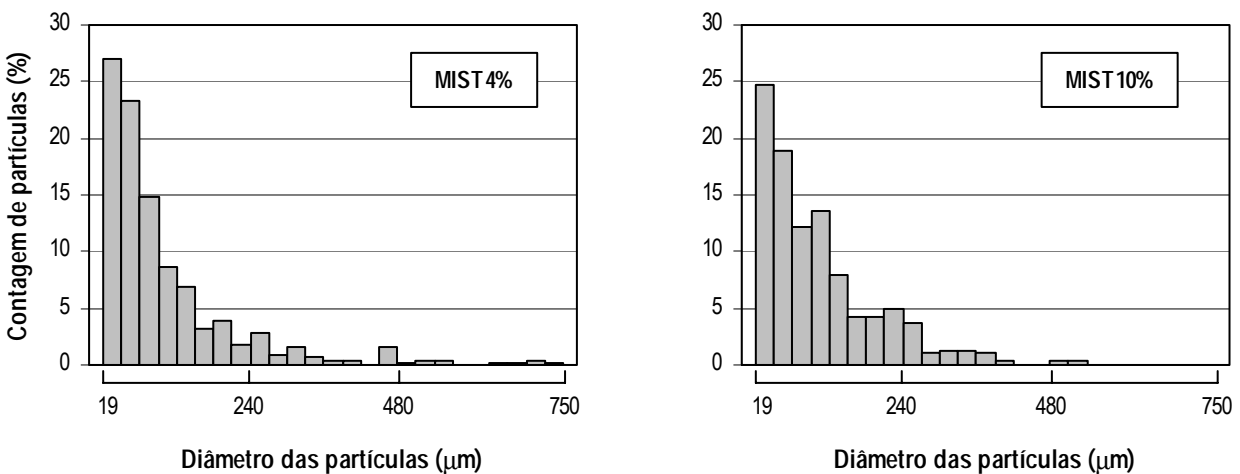


Figura 3.41.: Caracterização das partículas de tinta presentes nas pastas obtidas a partir da mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas).

A leitura dos valores de ERIC e do grau de brancura ISO pode complementar a análise anterior, servindo como indicador da ocorrência de fragmentação. Como se sabe, para amostras contendo a mesma quantidade de tinta residual (como se esperaria no presente trabalho, para as pastas obtidas a partir do mesmo tipo de papel), os valores são afectados pelo tamanho das partículas presentes (Secção 2.6.4.). De facto, no caso das amostras MIST, as medidas de GB (diminuição) e do ERIC (aumento) confirmam a maior fragmentação das partículas de tinta, em função da consistência. Para as amostras LAS e FOT, não foi possível efectuar a mesma avaliação uma vez que estes parâmetros foram afectados por leituras de fluorescência muito elevadas, que não foi possível corrigir (Secção 2.6.4.).

Atendendo aos princípios estabelecidos para a medição do ERIC e do GB, a hipótese da consistência de desintegração afectar a percentagem de partículas de tinta na gama abaixo do limite de detecção fixado para a análise de imagem (partículas de tamanho inferior a $297 \mu\text{m}^2$) deve ser considerada. De facto, estas partículas exercem grande influência sobre o “aspecto” e a brancura do papel, sendo determinantes no valor destes parâmetros ópticos. Para estas partículas, a probabilidade de re-deposição e fixação nas fibras é maior, o que torna particularmente grave a sua presença nas pastas (Dorris e Ben, 2000; Ben e Dorris, 2000; Ben *et al.*, 2000).

O problema de re-deposição é essencialmente importante no caso dos papeis impressos com tintas flexográficas já que estas dispersam facilmente em meio aquoso, originando partículas de tamanho muito reduzido; no entanto, pode ocorrer com qualquer tipo de pasta. No caso das partículas pequenas ($0.1 - 1 \mu\text{m}$), a re-deposição ocorre essencialmente no interior das fibras, provavelmente por difusão. O processo pode ser significativo durante a desintegração, devendo por isso ser considerado no presente trabalho: as forças de corte durante a mistura da pasta podem acelerar a penetração e a adsorção da tinta no lúmen, num mecanismo favorecido pelos factores que maximizam a fragmentação das tintas e estimulam o contacto entre as fibras e as partículas de tinta (como o aumento da consistência, da acção mecânica e do período de desintegração). Além disso, é provável que as pastas preparadas neste trabalho sejam bastante susceptíveis à re-deposição: no primeiro ciclo de reciclagem o lúmen das fibras apresenta-se ainda pouco colapsado e permeável, o que favorece a difusão.

A gravidade da deposição no interior das fibras está associada à sua potencial irreversibilidade: a micro-oclusão das partículas na parede rugosa do interior do lúmen, constitui uma protecção às agressões externas que poderiam promover a sua desadsorção (como por exemplo, as operações de lavagem). Para avaliar o comportamento das pastas nos tratamentos subsequentes, deve considerar-se, além dos efeitos da desintegração, o período de armazenamento a que as pastas estiveram sujeitas; nesta fase, o fenómeno de difusão (ou seja, a re-deposição), ainda que lentamente, continua a ocorrer (Dorris e Ben, 2000; Ben e Dorris, 2000; Ben *et al.*, 2000).

Finalmente, comenta-se sobre a quantidade de tinta presente nas amostras desintegradas. Ao contrário do que seria de esperar (especialmente nas amostras LAS e FOT, onde se tentou uniformizar a área de impressão no papel utilizado), a AI fornece valores de área coberta de tinta bastante diferentes, dependendo das condições de desintegração. De facto, as pastas desintegradas a maior consistência apresentam um menor nível de contaminação. Esta diferença pode estar associada: (i) à perda de partículas na etapa de recuperação da pasta, depois da desintegração; (ii) à formação das folhas, que pode permitir que as partículas mais pequenas se alojem entre as fibras; ou, (iii) à modificação do perfil de distribuição de tamanhos das partículas (relativamente ao das pastas desintegradas a 4%), que pode afectar os resultados da AI.

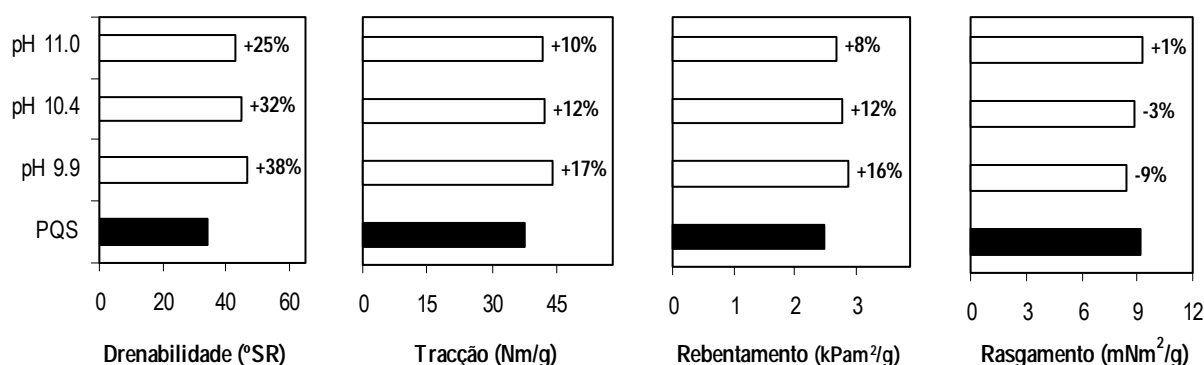
Ainda que as duas primeiras hipóteses possam contribuir para o decréscimo observado na quantidade de contaminantes, não é provável que o justifiquem na totalidade; o método AI é possivelmente o principal responsável por esta divergência. A eficiência do método de análise de imagem na quantificação da tinta presente nas folhas analisadas, foi discutida com pormenor na Secção 2.6.5.. De acordo com os dados apresentados, a AI permite a avaliação das características das partículas de tinta e garante a comparação da quantidade de tinta presente em amostras provenientes da mesma pasta. Quando o perfil de distribuição de tamanhos é diferente, tal como acontece nas amostras desintegradas a diferente consistência, é provável que a AI possa fornecer resultados não comparáveis: é verdade que as mesmas condições de análise, nomeadamente, de luminosidade e ampliação, não permitem avaliar do mesmo modo partículas diferentes; o valor absoluto da área coberta de tinta pode ser afectado se as diferenças em questão forem muito significativas. A contagem de um menor número de partículas nas amostras desintegradas a consistência elevada (onde se verifica maior fragmentação da tinta impressa) pode ser um dos factores indicativos de uma provável anomalia.

3.3.3. Tratamento químico

A selecção criteriosa das condições operatórias é indispensável à optimização da eficiência e economia da destintagem química, bem como à minimização dos aspectos ambientais negativos. Para que estas condições possam ser estabelecidas, é necessário investigar o efeito de cada variável na remoção dos contaminantes presentes nas pastas a reciclar. Na presente Secção, analisa-se o efeito da concentração de produtos químicos, do método de separação fibra/partículas de tinta, da “pré-lavagem” da pasta (antes da adição dos reagentes) e da acção mecânica promovida pela agitação. Tendo em conta que a aplicação de enzimas é o principal objectivo deste estudo, os ensaios químicos aqui apresentados, constituem uma referência para a avaliação da eficiência do tratamento enzimático (Secção 3.3.4.).

3.3.3.1. Concentração de reagentes: efeito do aumento de pH e operação a baixa consistência

O comportamento das amostras de papel durante o processo de destintagem química é geralmente difícil de prever. O facto de se conhecer a função dos produtos químicos utilizados (Secção 1.6.2.), não é suficiente para estabelecer com precisão as alterações associadas à sua acção. Esta situação deve-se, em parte, à diversidade de técnicas e tintas de impressão, que favorece a heterogeneidade das provisões de papel. As amostras que resultam da desintegração do papel proveniente das recolhas selectivas em escritórios, são um exemplo concreto desta diversidade. Este facto, associado à qualidade da fibra, justifica a selecção da pasta química secundária (PQS) para efectuar o presente estudo. As amostras testadas foram todas submetidas a uma sequência experimental semelhante (tratamento das pastas com agitação, separação fibra/tinta por flutuação e recuperação da fibra por filtração), tendo-se variado apenas a dosagem dos produtos químicos aplicados. Nas Figuras 3.42. - 3.44., mostra-se o efeito da destintagem nas propriedades da pasta e do papel, em função do pH do meio de reacção.



As condições de tratamento utilizadas encontram-se especificadas na Tabela 2.7.. No final do tratamento químico, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação.

Figura 3.42.: Efeito da concentração de produtos químicos nas propriedades físicas da pasta e do papel
(Pasta química secundária).

Como se pode verificar (Figura 3.42.), a presença dos produtos aplicados (NaOH, silicato de sódio e peróxido de hidrogénio) aumenta a resistência à tracção e ao rebutamento, fazendo diminuir a drenabilidade e o índice de rasgamento. A extensão dessa variação depende do valor de pH, sendo

menor quando o meio é mais alcalino.

Entre os produtos utilizados, é provavelmente o hidróxido de sódio, o que exerce maior influência na modificação das fibras. São várias as hipóteses capazes de justificar as alterações detectadas:

(i) Tal como foi referido na Secção 3.2.4., a presença de hidróxido de sódio favorece o entumescimento e a conformabilidade das fibras. No entanto, de acordo com a discussão apresentada, para valores de pH muito alcalinos estas alterações podem ser menores. De facto, a concentração elevada de uma base forte no meio de reacção, condiciona o efeito electrostático que, em associação ao efeito osmótico, justifica o entumescimento das fibras. Quando a contribuição electrostática é menor, o entumescimento é menos acentuado, verificando-se o decréscimo da tracção e do rebentamento. O índice de rasgamento não é prejudicado, uma vez que ao contrário das outras resistências, não depende directamente do número de ligações estabelecidas (condicionado pelo entumescimento). A diminuição do entumescimento das fibras justifica a melhoria gradual da drenabilidade, com o aumento do pH.

(ii) A agitação das pastas favorece as interacções fibra/fibra e promove a fibrilação (Secção 3.3.2.). Quando o hidróxido de sódio está presente no meio de reacção, a viscosidade do meio aquoso aumenta, diminuindo o atrito (Azevedo *et al.*, 1999). De facto, se o NaOH “lubrifica” a superfície das fibras, as alterações provocadas na sua superfície são menores a pH elevado: o potencial de ligação das fibras diminui e o aumento da resistência é menor.

(iii) As pastas obtidas a partir da desintegração de papeis de escritório apresentam uma grande percentagem de cargas minerais, usadas para melhorar as suas propriedades de impressão (redução da porosidade e aumento da lisura do papel) e as suas características ópticas (opacidade e brancura) (Clark, 1985). A sua presença durante o reprocessamento da fibra reduz as interacções fibra/fibra, contribuindo para uma menor resistência do papel reciclado (Clark, 1985; Azevedo *et al.*, 1999; Ackermann *et al.*, 1999). Assim, as operações de limpeza utilizadas na destintagem (etapas de separação fibras/partículas de tinta) podem ter grande influência sobre as propriedades da pasta e do papel (Secção 3.3.3.2.). No caso da flutuação (utilizada na sequência experimental aplicada), a remoção das cargas minerais é moderada, uma vez que o processo não é favorável à separação de partículas de dimensões reduzidas (<2 µm). A variação de resistência nos ensaios efectuados pode estar associada ao pH do meio e à presença de silicato de sódio. De facto, a eficiência da flutuação na remoção de cargas depende muito das condições operatórias: Azevedo *et al.* (1999) verificaram que a pH elevado a remoção das cargas minerais é menor; quanto ao silicato de sódio, actua como agente de retenção, limitando a perda destas partículas finas (Ackermann *et al.*, 1999). Esta análise pode justificar o menor aumento de resistência observada no intervalo de pH 10 - 11, onde as dosagens de hidróxido de sódio e de silicato de sódio são mais elevadas.

Para justificar a diminuição detectada no °SR, deve atender-se à perda de finos e fibras pequenas, que

pode ocorrer por exemplo, por arrastamento na espuma formada durante a flutuação (Secção 2.5.3.): quando esta perda se torna significativa, beneficia a drenabilidade, mas resulta na formação de folhas menos consistentes e densas, características indispensáveis à manutenção da resistência (Secção 3.2.2.1.). Admitindo que a perda de fibra durante a flutuação depende essencialmente do comportamento do surfactante utilizado, esta será provavelmente independente do pH do meio já que as especificações técnicas do surfactante seleccionado indicam a sua eficácia em ambiente alcalino.

Relativamente à remoção da tinta presente nas pastas de papel, a acção do hidróxido de sódio pode variar, dependendo do tipo de papel e de tinta de impressão (Shrinath *et al.*, 1991): (i) pode actuar directamente sobre os filmes de tinta impressos, enfraquecendo a sua estrutura e originando a fragmentação; ou (ii) actuar sobre as fibras do papel, “entumecendo-as”. O entumecimento (neste caso, favorecido pela presença da base), facilita o destacamento e fragmentação da tinta, de acordo com o mecanismo descrito na Secção 1.6.2.3., “Fragmentação do filme de tinta xerográfica” (Figura 1.46.). Tendo em conta a diversidade de papeis que podem estar incluídos na amostra PQS, é provável que os dois mecanismos ocorram durante o tratamento da pasta; no entanto, como é usual uma grande percentagem de papeis impressos com tintas com suportes poliméricos neste tipo de amostra (Secção 1.6.1.), prevê-se que a acção dos produtos químicos sobre as tintas seja limitada.

Independentemente do mecanismo predominante, a remoção efectiva dos contaminantes, relativamente à amostra inicial, é demonstrado por todos os parâmetros utilizados na quantificação (Figura 3.43.): ERIC, grau de brancura ISO e área coberta de tinta (AI). Pelo contrário, o aumento da eficiência da destintagem em função da dosagem de produtos químicos, só é observado com clareza através dos resultados da AI (pelos indicadores área coberta de tinta e contagem média de partículas) (Figuras 3.43. e 3.44.). Este facto, provavelmente associado ao princípio de medição dos parâmetros ERIC e GB, permite evidenciar algumas das limitações inerentes ao protocolo de destintagem utilizado. O aumento do valor de ERIC, quando as pastas são tratadas a pH mais alcalino, traduz o aumento da percentagem de partículas pequenas nas folhas (Figura 3.44.). O grau de brancura pode ter sido prejudicado, não só pela presença das partículas pequenas, mas também pelo amarelecimento da fibra: a acção do silicato de sódio e do peróxido de hidrogénio pode não ter sido suficiente para evitar a reversão de cor nas fibras, em meio alcalino.

A acumulação de partículas pequenas nas amostras tratadas, pode ser explicada por uma menor eficiência da flutuação, a pH elevado. De facto, Azevedo *et al.* (1999) verificaram que a alcalinidade do meio pode reduzir o carácter hidrofóbico das tintas xerográficas. Além disso, a flutuação é, geralmente, pouco eficiente na remoção de partículas de tinta de diâmetro inferior a 30 μm (ou seja, $< 1000 \mu\text{m}^2$) (Ow *et al.*, 1994).

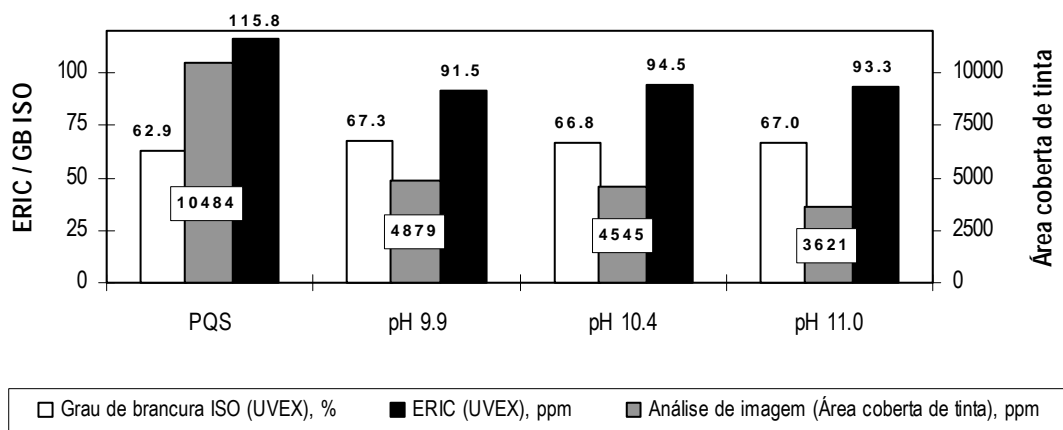
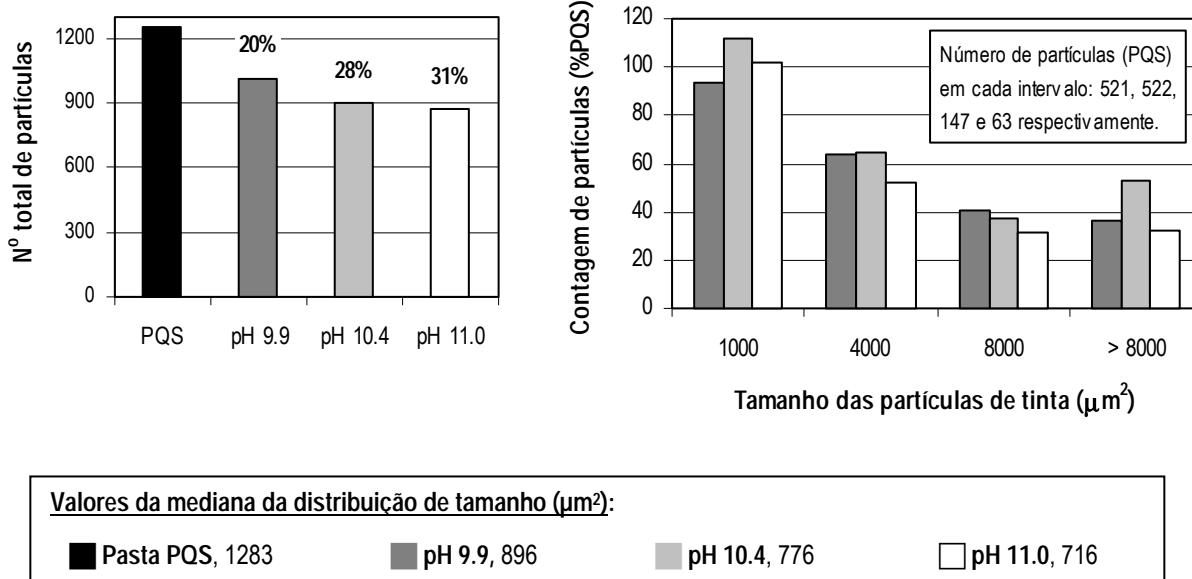


Figura 3.43.: Efeito da concentração de produtos químicos na remoção da tinta da pasta química secundária.



Valores da mediana da distribuição de tamanho (μm²):
 ■ Pasta PQS, 1283 ■ pH 9.9, 896 ■ pH 10.4, 776 □ pH 11.0, 716

Figura 3.44.: Contagem média e perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com diferentes dosagens de produtos químicos).

Esta hipótese parece adequada uma vez que, considerando a contagem média de partículas nas amostras inicial e tratadas quimicamente, verifica-se que não se trata de um aumento efectivo no número de partículas pequenas, mas sim da diminuição no número de partículas maiores; a Figura 3.44., onde os perfis de distribuição de partículas estão normalizados relativamente à amostra não tratada, traduz essa situação. Nestas condições, não é provável que os resultados obtidos estejam

associados a uma maior fragmentação das partículas de tinta a pH elevado. De facto, quando não se espera uma acção acentuada do hidróxido de sódio sobre a tinta impressa, o mecanismo proposto para o desalojamento dos filmes de tinta pressupõe a formação de partículas de tinta de maiores dimensões (Ow *et al.*, 1994; Azevedo *et al.*, 1999): (i) o maior entumescimento das fibras em ambiente alcalino facilita a libertação das partículas de tinta da superfície das fibras, evitando a sua remoção parcial; (ii) a presença de NaOH reduz o atrito sobre a superfície das fibras e consequentemente a probabilidade de fragmentar a tinta aderida.

3.3.3.2. Etapa de separação fibra/partículas de tinta: flutuação e/ou lavagem

A remoção das partículas de tinta que foram desalojadas das fibras é uma das etapas mais importantes no processo de destintagem. A selecção da metodologia mais apropriada à separação depende essencialmente do tamanho das partículas de tinta presentes na suspensão, estabelecido pelas condições utilizadas na desintegração e pelas alterações causadas durante o tratamento químico (Secções 3.3.2. e 3.3.3.1.). Nenhum tamanho deve ser descurado, uma vez que todos são importantes no aspecto visual do papel. A remoção das partículas mais pequenas favorece o aumento do grau de brancura, enquanto que a das partículas maiores melhora a aparência global do papel. A heterogeneidade de tamanhos das partículas a remover pode tornar indispensável a utilização combinada de diferentes sistemas de separação fibra/tinta, de modo a atingir os objectivos pretendidos (Shrinath *et al.*, 1991; Ferguson, 1992; Seifert, 1994; Azevedo *et al.*, 1999).

Na presente Secção optou-se pela aplicação da lavagem e da flutuação, isoladamente e em associação: a lavagem é mais adequada à remoção de partículas pequenas e a flutuação remove preferencialmente partículas maiores (Secção 1.6.2.2.). As pastas testadas foram seleccionadas com o objectivo de apresentarem partículas de tinta com características bastante diferentes (Figuras 3.45. e 3.46.): o tamanho médio das partículas na amostra MIST4% (pasta de papel obtida a partir da desintegração de uma mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia) é mais elevado do que na amostra PQS (19265 μm^2 *versus* 2359 μm^2); a esfericidade das partículas na amostra PQS é mais acentuada; o número de partículas na amostra PQS é inferior (1628 *versus* 460).

Tendo em conta os resultados obtidos na secção anterior, optou-se por padronizar as condições operatórias da destintagem química, estabelecendo-se que passaria a decorrer a uma consistência mais elevada (11%) e na presença de uma quantidade superior de hidróxido de sódio (2% p/p, pH 11.4); optou-se pela permanência do silicato em reacção uma vez que este evita a re-deposição das partículas de tinta e o amarelecimento das fibras; o peróxido foi retirado, uma vez que não é essencial na remoção da tinta (Secção 2.5.1.).

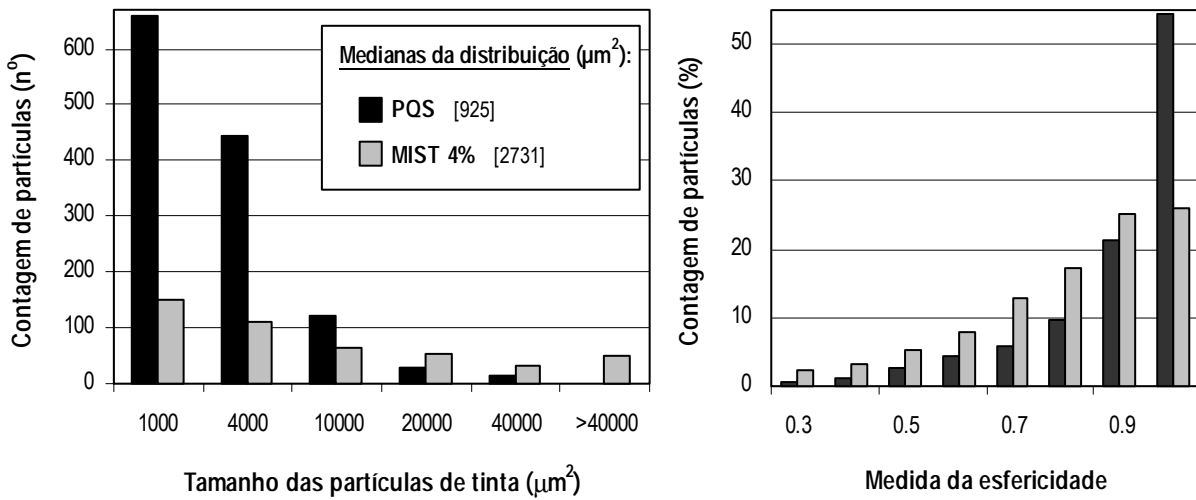


Figura 3.45.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho e da esfericidade das partículas de tinta (Pasta química secundária e Mistura de papéis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia – 4% de consistência).

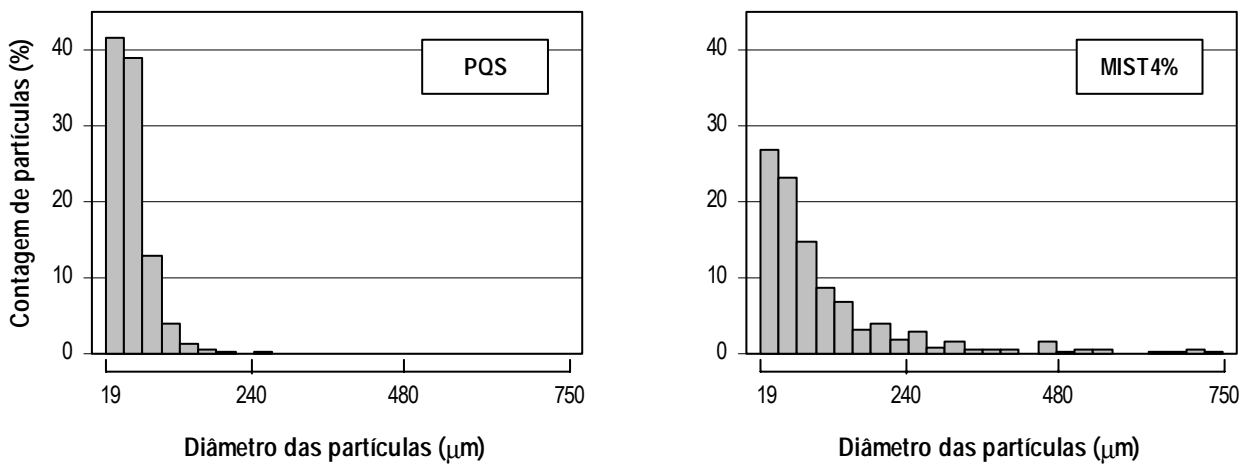


Figura 3.46.: Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas de tinta (Pasta química secundária e Mistura de papéis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia – 4% de consistência).

O aumento da consistência teve em conta dois aspectos fundamentais: (i) a operação a baixa consistência não é interessante a nível industrial, uma vez que envolve a redução de capacidade de produção, requer maior gasto de energia e aumenta o espaço necessário ao armazenamento e processamento (a menor consistência admissível é de 10%); (ii) quando o papel é de difícil

destintagem (por exemplo, impressão a laser ou de fotocópia), recomenda-se o aumento da consistência, que favorece a libertação da tinta impressa (Dorris e Sayegh, 1997; Kakogiannos *et al.*, 1998; Ackermann *et al.*, 1999).

Utilizadas com o objectivo principal de remover a tinta libertada das fibras, as operações de lavagem e de flutuação também podem modificar as propriedades apresentadas pelo papel. De facto, paralelamente à remoção da tinta, as operações de limpeza promovem a remoção de outros materiais, nomeadamente de fibras de pequenas dimensões e de cargas minerais. A quantidade de material que permanece nas pastas é determinante para a resistência do papel. Tal como foi referido anteriormente, as cargas prejudicam a força de ligação entre fibras e os finos favorecem o empacotamento da malha fibrosa. Tendo em conta o tamanho reduzido destes materiais, a lavagem é a operação mais eficiente na sua remoção ($<2 \mu\text{m}$) (Secção 3.3.3.1.). Além disso, a química das operações de lavagem e de flutuação é diferente, o que também pode influenciar a retenção destes materiais. Na primeira, é necessário tornar as partículas suficientemente hidrofílicas para que possam ser removidas na fase aquosa; na segunda, o efeito é o contrário: há que tornar as partículas suficientemente hidrofóbicas para que estas adiram preferencialmente às bolhas de ar e sejam arrastadas com elas até à superfície (Secção 1.6.2.2.). Nestas condições, a perda de material (fibras ou aditivos) durante a flutuação depende, entre outros factores (ver Secção 2.5.3.), da adsorção de surfactante na sua superfície (Deng, 2000; Drabek *et al.*, 1998).

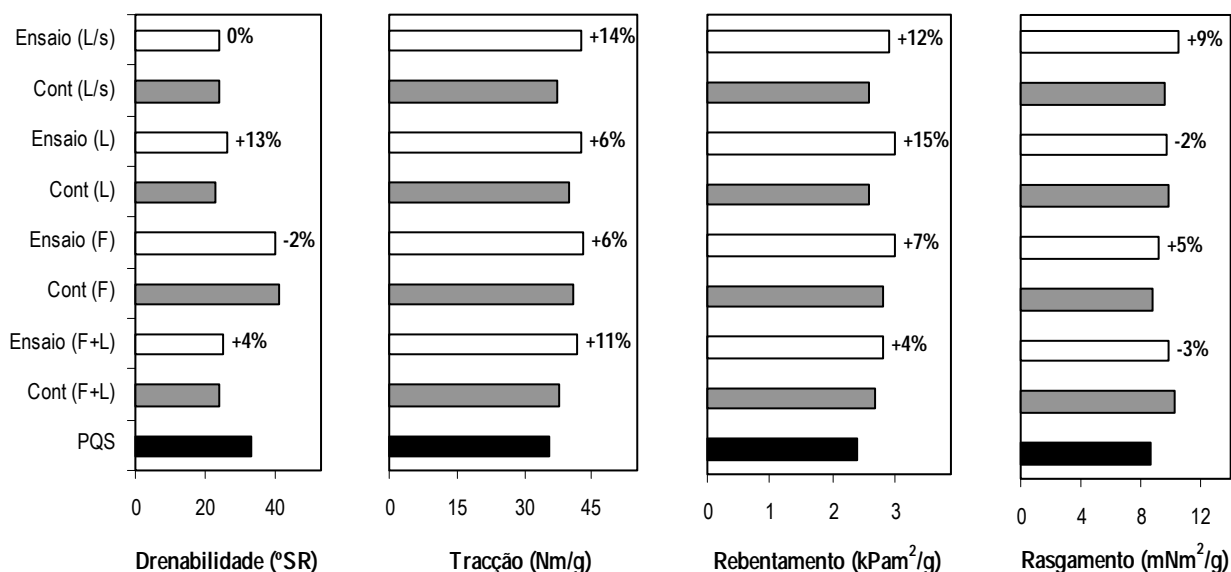
As Figuras 3.47. e 3.48. mostram o comportamento das pastas PQS e MIST4% em função da metodologia de separação utilizada; à excepção desta etapa, as condições experimentais nos “Controlos” (ausência de produtos químicos) e nos “Ensaio” (presença de produtos químicos) foram idênticas. Os resultados apresentados podem ser avaliados com base na descrição anterior. A primeira análise será efectuada mediante a comparação das propriedades entre os controlos (ou os ensaios).

De um modo geral, as pastas lavadas apresentam um $^{\circ}\text{SR}$ menor (≈ 25), demonstrando a remoção significativa de partículas finas, provavelmente fibrilas; a remoção de cargas também deve acontecer, mas a melhor drenabilidade pode não ser indicativa desta situação. De facto, Mahagaonkar *et al.* (1998) verificaram que a perda de cargas afecta a ligação entre as fibras, mas não a drenabilidade. Nas pastas flutuadas o $^{\circ}\text{SR}$ é maior (≈ 40), verificando-se a menor eficiência da flutuação na remoção de partículas de pequenas dimensões; no caso dos ensaios químicos, deve ainda considerar-se a acção de retenção do silicato de sódio.

A tendência das propriedades de resistência não é clara. No entanto, os índices de tracção e de

3.3. Destintagem de pastas

rebetamento das pastas flutuadas (F) são ligeiramente mais elevados (especialmente na pasta MIST4%) e o índice de rasgamento é menor. O facto pode estar associado, não à menor perda de cargas (que só pode justificar o aumento de resistência nas pastas lavadas, relativamente à pasta não processada), mas à presença de uma maior quantidade de finos (não removidos durante a flutuação), que pela sua maior área superficial, favorecem o número de ligações entre as fibras.



As condições de tratamento utilizadas encontram-se especificadas na Tabela 2.7. (ensaios a pH 11.4). No final do tratamento químico, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por: (i) Flutuação, seguida de Lavagem (F+L); (ii) Flutuação (F); (iii) Lavagem (L); ou (iv) Lavagem na presença de surfactante (L/s).

Figura 3.47.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).

Paralelamente ao método de separação, a utilização de surfactantes constitui um aspecto importante na alteração das propriedades das pastas. Por comparação das pastas lavadas na presença (L/s) e na ausência (L) de surfactante (particularmente a pasta MIST4%), verifica-se que a aplicação deste tipo de produto reduz as propriedades de resistência. De facto, a adsorção de surfactante nas fibras altera as suas propriedades superficiais e provoca a perda de resistência, pela diminuição da força das ligações estabelecidas. Esperar-se-ia, no entanto, que durante a lavagem o surfactante fosse removido na totalidade; pelos resultados obtidos, isso parece não ter acontecido.

Tendo em conta as alterações detectadas nas pastas lavadas, é interessante que nas pastas flutuadas (às

A eficiência das operações de limpeza (flutuação e/ou lavagem) na remoção das partículas de tinta pode ser analisada nas Figuras 3.49. a 3.53.. Relativamente à amostra não tratada, qualquer dos processos permite remover partículas de tinta. No entanto, quando se procede à análise comparativa das amostras “Controlo” e “Ensaio”, verifica-se que a eficiência da destintagem nem sempre é favorecida pela presença de produtos químicos. O facto é particularmente evidente quando a lavagem é aplicada à pasta MIST4%. Tal como foi referido no início desta Secção, as condições de reacção utilizadas (produtos químicos e agitação), determinantes no desalojamento das partículas, foram seleccionadas com o objectivo de favorecer a destintagem. Uma vez que foram aplicadas de modo idêntico em todos os ensaios, a perda de eficiência só pode estar associada ao método utilizado na separação fibra/tinta.

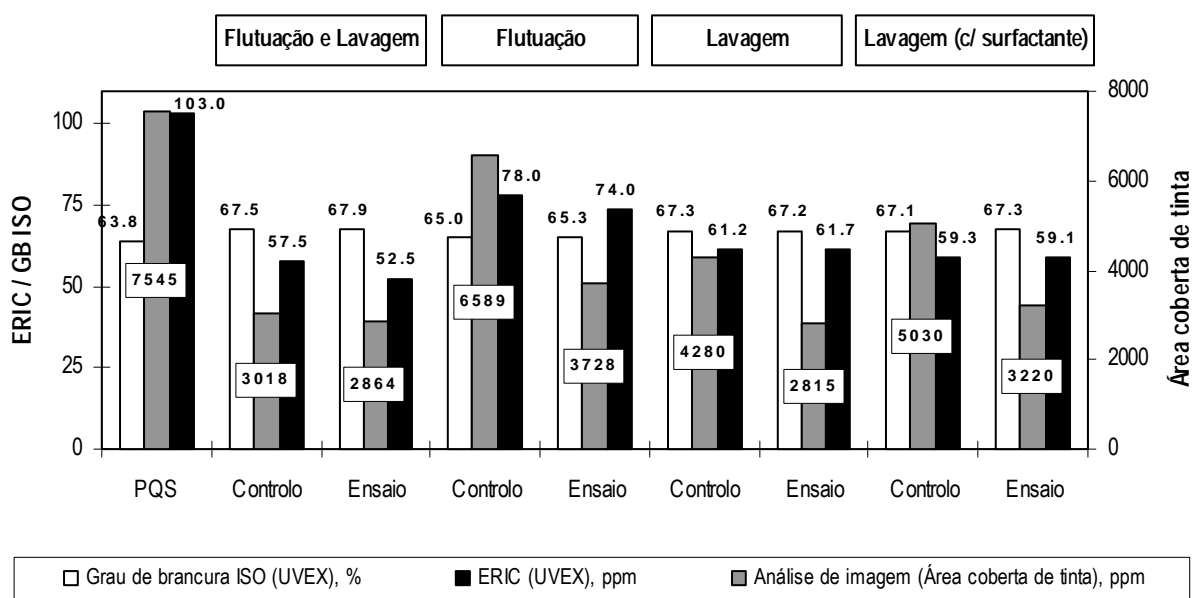


Figura 3.49.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta na remoção da tinta da pasta química secundária.

De facto, a técnica mais favorável à separação fibra/tinta parece ser, no caso da pasta química secundária, a lavagem (eficiência da remoção de tinta, determinada por AI: 34 - 36%); e, no caso da pasta MIST4%, a flutuação (eficiência da remoção de tinta, determinada por AI: 10% - 13%). A contagem do número médio de partículas em cada amostra confirma esta análise (Figuras 3.51. e 3.52.). Além disso, a Figura 3.53. evidencia uma maior acumulação de partículas pequenas nas pastas PQS flutuadas ($< 1000 \mu\text{m}^2$), e de partículas grandes ($> 1000 \mu\text{m}^2$) nas pastas MIST4% lavadas.

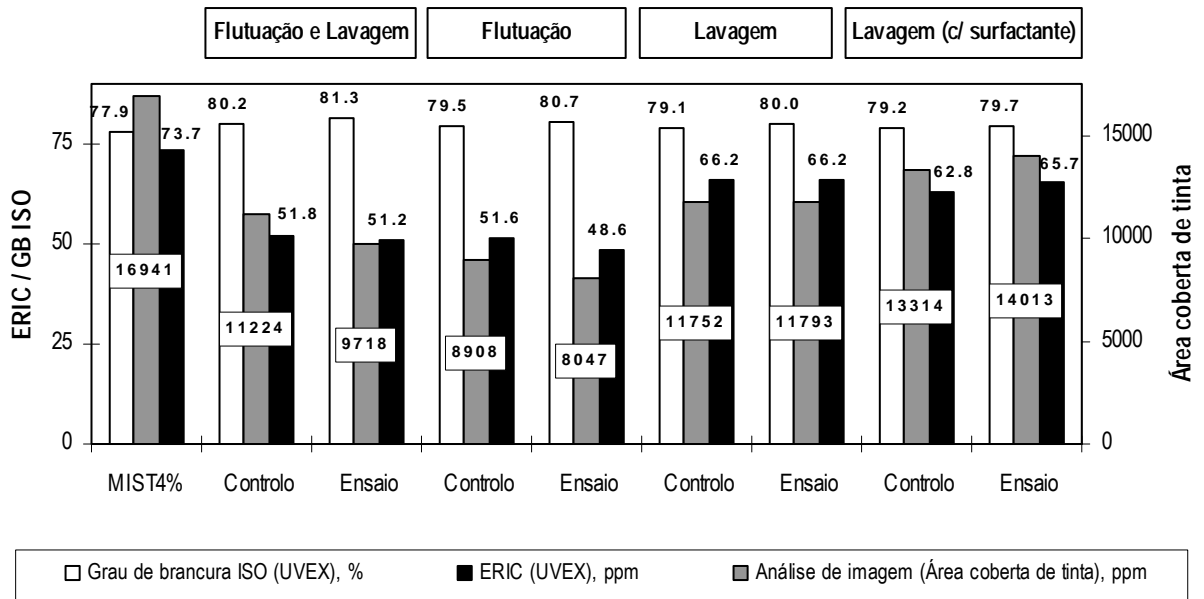
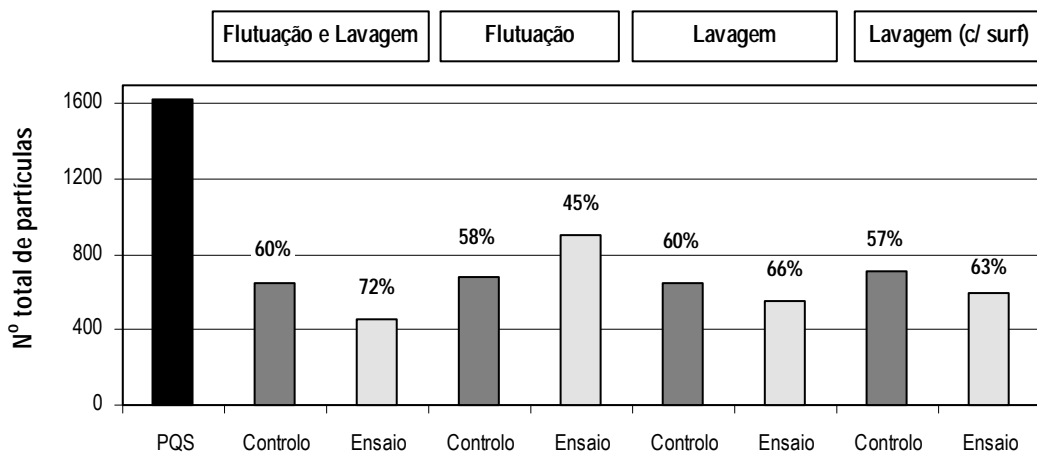


Figura 3.50.: Efeito da etapa de separação fibra/partículas de tinta na remoção da tinta da pasta obtida a partir da mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e de fotocópia (4% de consistência).



Valores da mediana da distribuição de tamanho (μm^2):

Pasta PQS, 925

Controlo [Flutuação e Lavagem], 1268

Controlo [Flutuação], 985

Controlo [Lavagem], 1522

Controlo [Lavagem (com surfactante)], 1582

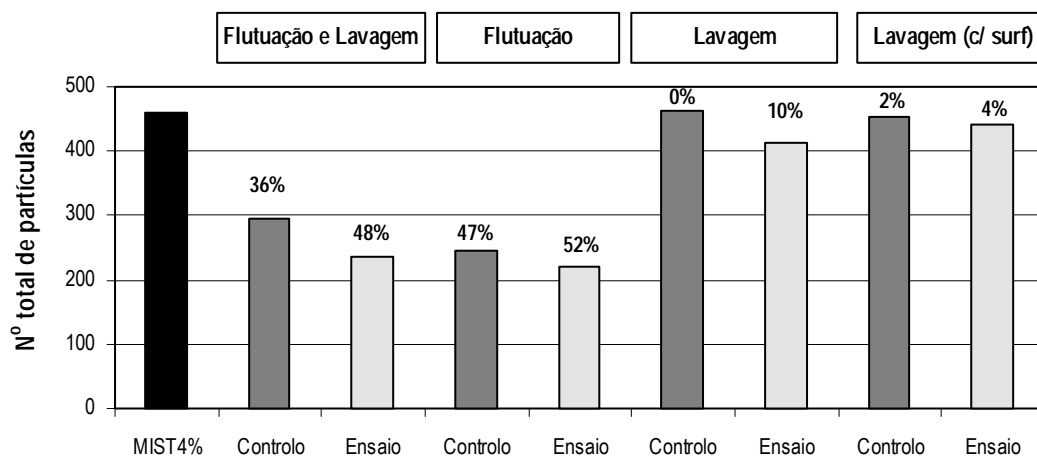
Ensaio [Flutuação e Lavagem], 1201

Ensaio [Flutuação], 1015

Ensaio [Lavagem], 1283

Ensaio [Lavagem (com surfactante)], 1373

Figura 3.51.: Contagem média de partículas (Pasta química secundária).



Valores da mediana da distribuição de tamanho (μm^2):

Pasta MIST4%, 2731

Controlo [Flutuação e Lavagem], 6163

Controlo [Flutuação], 6611

Controlo [Lavagem], 4999

Controlo [Lavagem (com surfactante)], 4999

Ensaio [Flutuação e Lavagem], 9086

Ensaio [Flutuação], 8312

Ensaio [Lavagem], 5731

Ensaio [Lavagem (com surfactante)], 6293

Figura 3.52.: Contagem média de partículas (Mistura de papeis impressos a laser, jacto de tinta e fotocópia - 4% de consistência).

A diferença resulta do tamanho das partículas de tinta presentes nas pastas PQS e MIST4% (Figura 3.46.): na primeira, 50% das partículas apresentam diâmetro inferior a 34 μm (diâmetro médio: 55 μm); na segunda, 50% das partículas apresentam diâmetro inferior a 59 μm (diâmetro médio: 157 μm). Tal como se viu na Secção 1.6.2.2., as gamas óptimas para a aplicação das operações de lavagem e de flutuação são 1 – 10 μm e 10 – 150 μm , respectivamente. Esta exigência tem em consideração factores como a retenção no manto de fibras (lavagem) e a probabilidade de colisão e captura das partículas de tinta (flutuação).

Quando se promove o desalojamento de partículas de tinta de composição polimérica em meio alcalino, é previsível que esta ocorra sob a forma de partículas grandes, mesmo na presença de agitação (Secção 3.3.3.1.). Pelo contrário, se o tratamento ocorre na ausência de reagentes (amostras “Controlo”), o desalojamento está essencialmente relacionado com o atrito provocado pela agitação das pastas, esperando-se, nestas condições, que a fragmentação das partículas de tinta seja mais acentuada. O tamanho, provavelmente maior, das partículas de tinta nas amostras “Ensaio” (relativamente às amostras não tratada e de controlo) justificam a impossibilidade de melhorar a eficiência da destintagem da pasta MIST4%, depois do tratamento químico, quando a lavagem é

utilizada para a separação. Esta situação, não considera a contribuição das tintas que podem ser desalojadas por dispersão (em meio aquoso ou na presença de produtos químicos); no entanto, a sua presença nesta amostra é limitada.

Além do tamanho, as partículas de tinta podem afectar a eficiência dos métodos de remoção pelo seu “estado”. De acordo com as observações de Johnson e Thompson (1994, 1995), as partículas presentes na amostra MIST4% devem, na sua maioria, apresentar fibras aderidas à sua superfície (Secção 3.3.2.). Na forma de agregado fibra/tinta, podem reduzir a eficiência dos processos de flutuação (Johnson e Thompson, 1994) e de lavagem. No caso da lavagem, o principal prejuízo deve estar associado ao volume real das partículas (incluindo as fibras), de facto maior do que o contabilizado pela AI (diâmetro médio $> 157 \mu\text{m}$). Provavelmente por esta razão, o perfil de distribuição de tamanhos da pasta MIST4% traduz uma menor eficiência da lavagem na remoção de partículas na gama $< 1000 \mu\text{m}^2$ (relativamente à mesma gama nas pastas PQS, Figura 3.53.).

Os valores de ERIC e de grau de brancura ISO não permitem verificar a eficiência da destintagem do mesmo modo que a AI. De acordo com estes parâmetros, as alterações na “sujidade” do papel só são significativas quando se comparam as amostras tratadas com as não tratadas. Como se verificou anteriormente, as limitações associadas a estas medições (Secções 2.6.4., 2.6.5. e 3.3.1.) podem justificar o seu desuso na determinação efectiva da eficiência da destintagem. Neste caso, estas medidas são úteis, essencialmente, na interpretação das variações observadas nos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta, em função da sequência experimental testada (Figura 3.53.).

De facto, comprova-se que a flutuação é menos eficiente na remoção das partículas de tinta de menor tamanho, originando amostras PQS com uma percentagem mais elevada de partículas pequenas (essencialmente $< 1000 \mu\text{m}^2$). Esta situação traduz-se num valor mais elevado de ERIC (≈ 76 ppm após flutuação *versus* ≈ 59 ppm, após lavagem ou flutuação e lavagem) e menos elevado de GB ($\approx 65\%$ após flutuação *versus* $\approx 67\%$, após lavagem ou flutuação e lavagem). Pelo contrário, a lavagem remove menos partículas grandes (particularmente evidente para tamanhos superiores a $1000 \mu\text{m}^2$), verificando-se um ERIC menor e um GB maior. O aumento das medianas nas sequências experimentais que incluem a lavagem é um comprovativo adicional da remoção mais acentuada das partículas mais pequenas (Figuras 3.51. e 3.52.).

Quando o tratamento se processa na presença de produtos químicos (análise comparativa “Controlo/Ensaio” PQS) verifica-se, ao contrário do que seria de esperar, que as medianas diminuem nas sequências que incluem a lavagem, evidenciando uma maior percentagem de partículas pequenas. Uma que vez não se prevê que os produtos químicos favoreçam a fragmentação da tinta impressa (que

neste caso também se considera essencialmente polimérica) e se admite que as partículas pequenas são removidas preferencialmente na lavagem (o que efectivamente acontece, de acordo com a Figura 3.51.), é provável que, relativamente ao controlo, o efeito complementar de produtos químicos e da agitação tenham de algum modo promovido a formação de partículas de tinta mais pequenas, durante o período de tratamento.

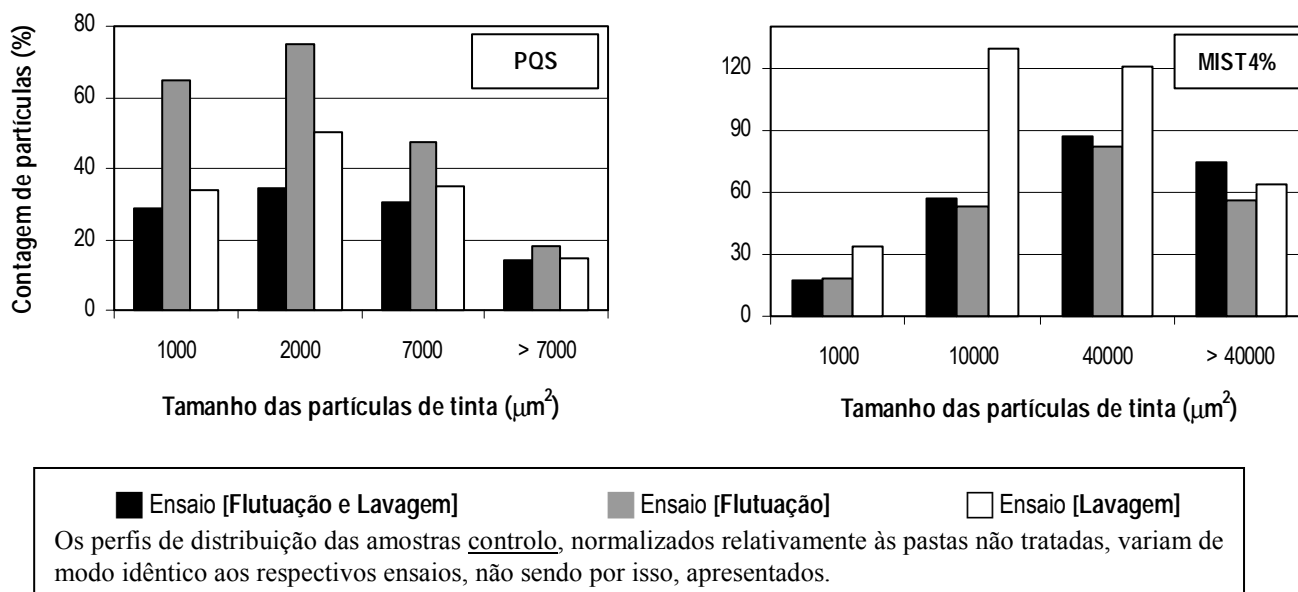


Figura 3.53.: Alteração dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta em função da metodologia de separação utilizada (valores normalizados relativamente aos perfis das pastas não tratadas, PQS e MIST4%).

Para a pasta MIST4% pode efectuar-se o mesmo tipo de análise. Neste caso, verifica-se que as pastas lavadas são as que apresentam valores de ERIC mais elevados (≈ 65 ppm após lavagem *versus* ≈ 50 ppm, após flutuação ou flutuação e lavagem) e um GB ligeiramente mais baixo. Tal como já foi referido nesta discussão, é provável que este facto esteja associado, principalmente, à remoção pouco efectiva das partículas presentes na pasta MIST4%, na etapa de lavagem. Relativamente à utilização de produtos químicos, verifica-se que, ao contrário da pasta PQS, a fragmentação das partículas durante o tratamento químico ocorre apenas para tamanhos intermédios (aumento significativo das medianas da distribuição de tamanho relativamente ao controlo, Figura 3.52.). O aumento que se observa na percentagem normalizada de partículas nas amostras tratadas é indicativa deste tipo de fragmentação (Figura 3.53.).

Nas operações de limpeza é usual o recurso a surfactantes, uma vez que estes permitem alterar as interações água/partículas de tinta de modo a facilitar uma melhor separação das fibras (Rao e Stenius, 1998b). Assim, optou-se pela sua introdução numa das séries de lavagem (L/s), de modo a verificar se a separação decorria de modo mais eficiente. O surfactante adicionado antes da lavagem foi o mesmo que foi aplicado na flutuação que, de acordo com as suas especificações técnicas, pode ser utilizado nos dois processos testados (Secções 1.6.2.2., 2.5.3. e 2.5.4.). Tendo em conta os valores de área coberta de tinta nas amostras lavadas na ausência (L) e na presença (L/s) de surfactante (análise “Controlo” *versus* “Controlo” e “Ensaio” *versus* “Ensaio”), a utilização deste surfactante não melhora a eficiência do processo de lavagem. Pode concluir-se que, neste caso, o carácter hidrofílico das partículas não é limitante no processo de remoção por lavagem.

3.3.3.3. Influência da “pré-lavagem” das pastas e da acção mecânica no processo de destintagem

O estudo a seguir apresentado tem em conta dois dos parâmetros que, na Secção 3.3.2., foram considerados como determinantes para a destintagem: a acção mecânica e o problema da re-deposição das partículas de tinta nas fibras do papel, quando a sua remoção não é imediata. Pretende-se verificar se a acção da agitação é fundamental durante o tratamento químico; e se a remoção dos contaminantes presentes na pasta, imediatamente após a desintegração, garante uma maior eficiência ao processo de destintagem. Tendo em conta as características da pasta utilizada (PQS), a remoção de contaminantes foi efectuada por lavagem (Secção 3.3.3.2.). A lavagem preliminar permitiu a remoção de cerca de 38% da tinta presente na pasta PQS (eficiência determinada com base nos resultados obtidos mediante a aplicação da AI); o número médio de partículas é igual a 1628 (PQS) e 997 (PQSL). Os valores de ERIC e do grau de brancura ISO comprovam de modo evidente a eficiência desta lavagem: diminuição de 43% no ERIC e aumento de 3 pontos ISO no GB. Como se pode verificar pela Figura 3.54., os perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta da pasta PQS e da pasta “pré-lavada” (PQSL) são semelhantes.

Ainda que as propriedades físicas da pasta e do papel não sejam, neste estudo, o principal objectivo, verifica-se que a lavagem permite restaurar de imediato a resistência e a drenabilidade da pasta PQS (Figura 3.55.). Tal como foi referido anteriormente (Secções 3.3.3.1. e 3.3.3.2.), o facto deve-se provavelmente à remoção das cargas, que favorece a ligação entre as fibras do papel, e à remoção de finos, que favorece a drenagem. Paralelamente, interessaria compreender os resultados obtidos com a pasta “pré-lavada” (PQSL) que, ao contrário da não lavada (PQS), aumenta de resistência e reduz a sua capacidade de drenagem quando não é sujeita a agitação. Na verdade, nenhuma das alterações

associadas às etapas de processamento da destintagem (remoção de aditivos e/ou de finos, fibrilação, entumecimento) permitem justificar estas modificações.

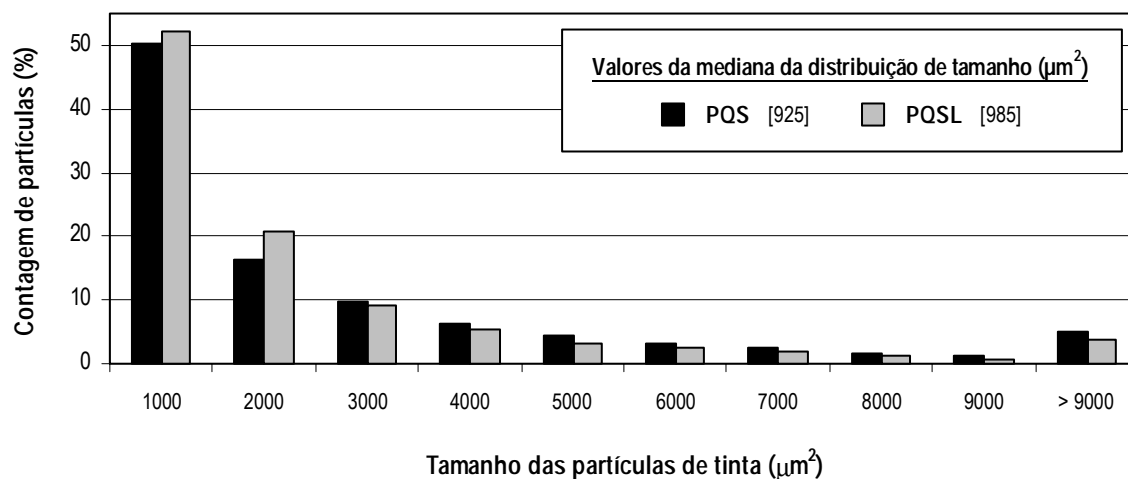
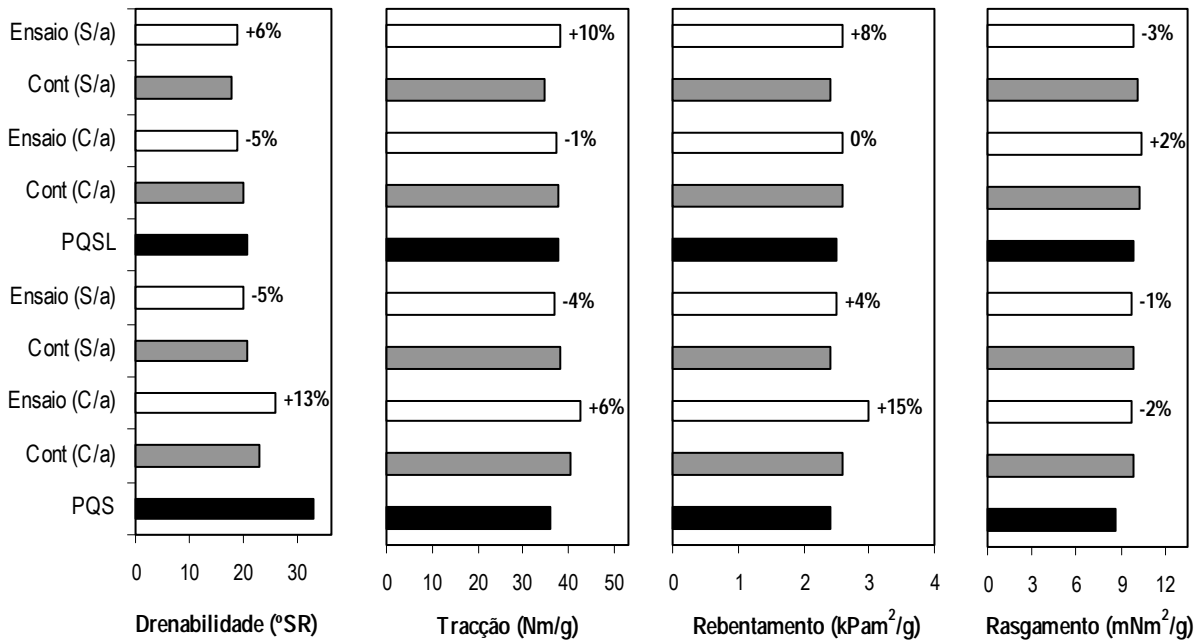


Figura 3.54.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária e Pasta química secundária depois da lavagem preliminar).

Na remoção de tinta, a etapa de “pré-lavagem” parece ser particularmente interessante quando a destintagem decorre na ausência de produtos químicos (comparação PQS e PQSL, comparação dos ensaios de controlo) e quando as pastas são tratadas na ausência de agitação (comparação PQS e PQSL, “Controlos” e “Ensaio S/a”). Nestes casos, o valor de área coberta de tinta (determinado por AI) toma valores mais baixos, nas pastas que foram previamente lavadas; o ERIC é significativamente mais baixo (≈ 50 ppm nas pastas “pré-lavadas” *versus* ≈ 60 ppm) e o GB é mais elevado (GB $\approx 67\%$ *versus* 69%) (Figura 3.56.).

Quando as pastas são tratadas quimicamente e na presença de agitação, a vantagem da “pré-lavagem” é demonstrada através dos valores de ERIC e de GB. Na verdade, enquanto os resultados da AI indicam um papel com menor quantidade de tinta (2815 ppm *versus* 2956 ppm), os parâmetros ópticos certificam que o seu aspecto é menos branco (ERIC: 61.7 ppm *versus* 49.3 ppm; GB: 67.2% *versus* 69.4%). Este facto pode ser explicado pela presença de mais partículas pequenas na amostra que não foi “pré-lavada” (Figura 3.58.). Em todos os casos, a contagem média de partículas é inferior quando a pasta inicial é “pré-lavada” (Figura 3.57.).



As condições de tratamento utilizadas encontram-se especificadas na Tabela 2.7. (ensaios a pH 11.4). O tratamento químico das pastas decorreu na presença (C/a) e na ausência (S/a) de agitação. No final, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por Lavagem.

Figura 3.55.: Efeito da “pré-lavagem” e da agitação nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).

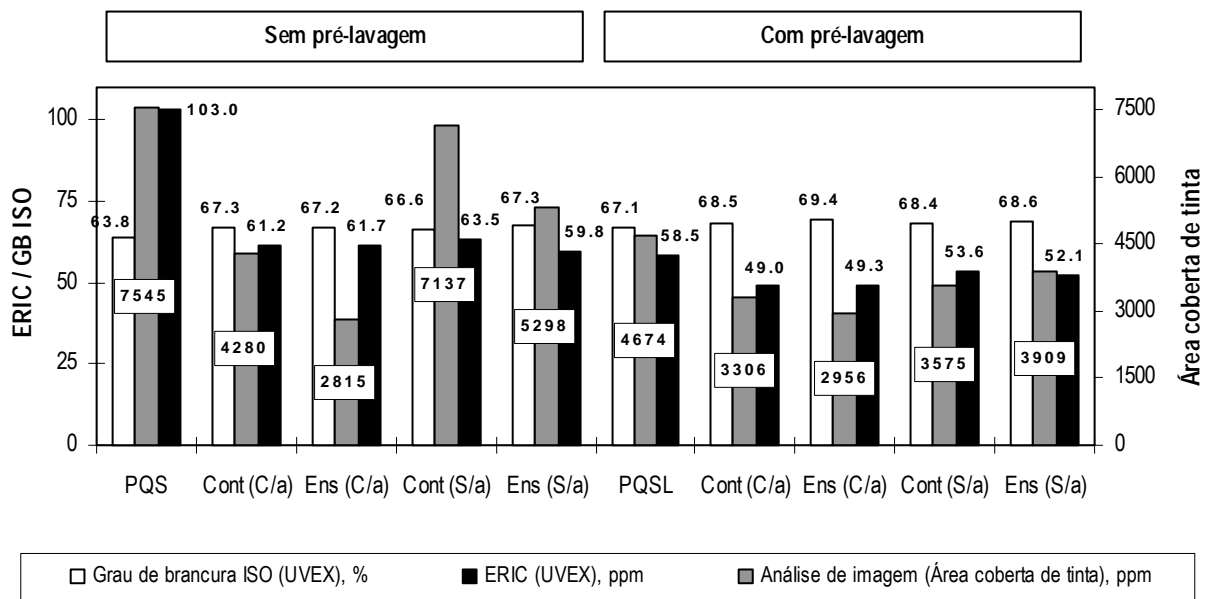


Figura 3.56.: Efeito da “pré-lavagem” e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária.

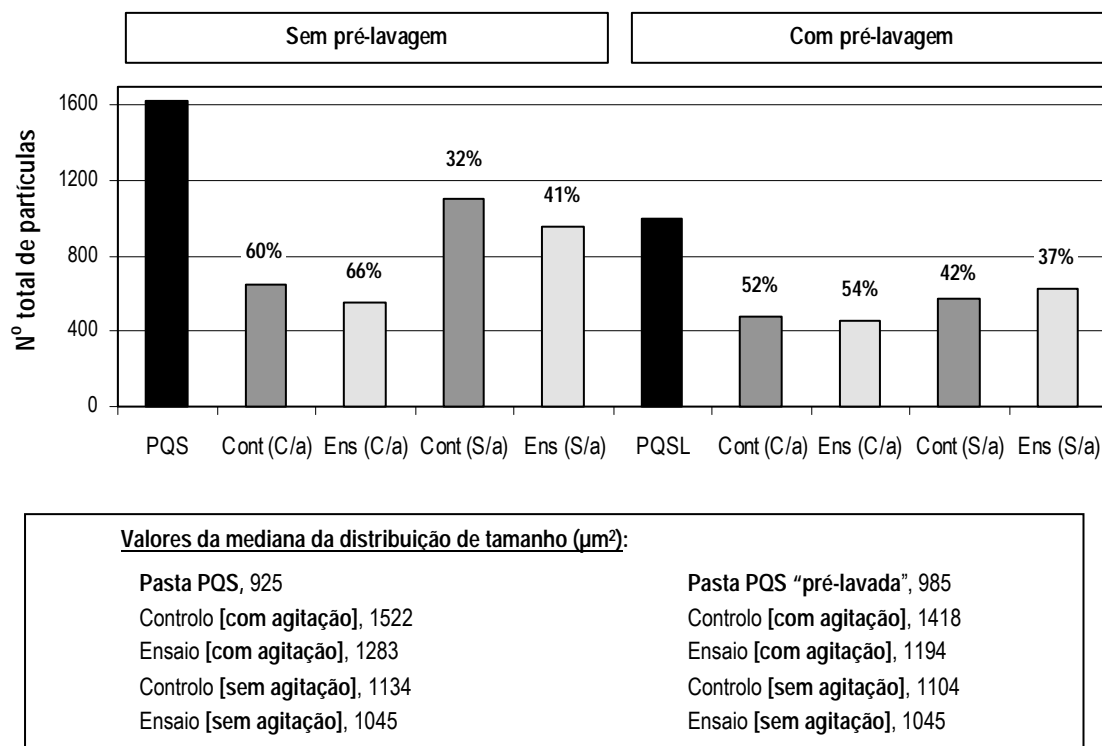


Figura 3.57.: Contagem média das partículas (efeito da “pré-lavagem” e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária).

A eliminação de parte dos contaminantes, antes do tratamento, pode permitir minimizar alguns dos aspectos menos benéficos das operações de destintagem, nomeadamente:

(i) a fragmentação, que depende do atrito causado na superfície das fibras durante a agitação e da quantidade de partículas de tinta na suspensão;

(ii) o fenómeno de re-deposição, que dependendo do tamanho das partículas, pode ocorrer no interior ou no exterior das fibras (Ben *et al.*, 1996, 2000). A re-deposição é função de factores tais como, o tipo de pasta ou de tinta, o período de armazenamento e as condições de operação. A lavagem das pastas a seguir à etapa de desintegração pode reduzir a probabilidade de deposição durante o armazenamento e processamento.

(iii) a utilização excessiva de produtos químicos; é provável que na presença de um menor número de contaminantes, em particular os aditivos, as condições operatórias sejam mais eficazes.

A acção combinada da agitação mecânica e dos produtos químicos parece indispensável à remoção das partículas de tinta mais fortemente aderidas à superfície das fibras. De facto, a presença de produtos

químicos, na ausência de agitação, não conseguiu promover a remoção de mais tinta da amostra PQS do que a lavagem preliminar (Figura 3.56.). Além disso, o perfil de distribuição de tamanhos revela um maior número de partículas mais pequenas nas pastas não agitadas: comparando estes ensaios com os que decorreram na presença de agitação, parece razoável admitir que estas partículas continuam aderidas às fibras e por isso não foram removidas, nem com a presença de produtos químicos. Esta hipótese parece ser confirmada pela amostra PQSL que, depois da lavagem preliminar, reduz a quantidade de contaminantes mas continua a apresentar uma quantidade elevada de partículas pequenas (Figura 3.58.). A agitação pode ainda promover a dispersão dos produtos químicos na suspensão.

Ackermann *et al.* (1999) também verificaram que a acção mecânica é muito importante para a destintagem. Dependendo do modo como essa acção é exercida o efeito pode ser favorável ao processo, ou não. Se o atrito é aumentado prolongando o período de desintegração, o desalojamento das partículas não é favorecido, observando-se uma maior fragmentação das partículas de tinta. Pelo contrário, se o aumento de atrito está associado ao aumento da força exercida, a libertação da tinta é mais fácil, ocorrendo sob a forma de partículas maiores.

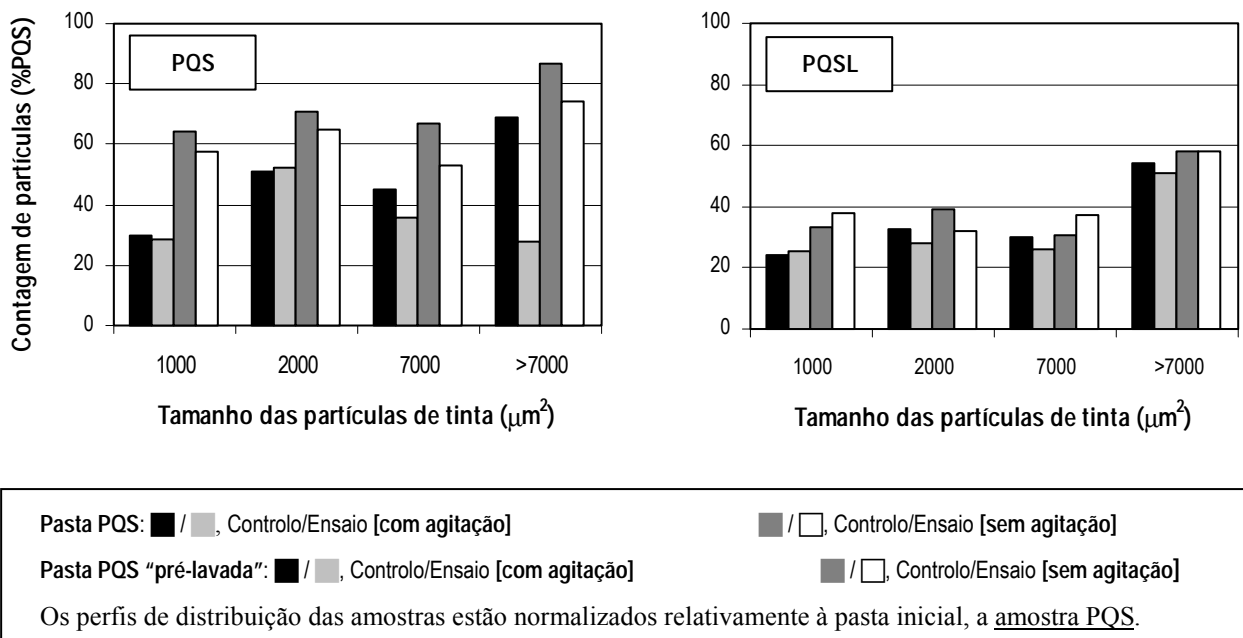


Figura 3.58.: Alteração dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária e Pasta química secundária "pré-lavada").

3.3.4. Tratamento enzimático

Na presente Secção pretende-se identificar as enzimas mais adequadas à destintagem da pasta de papel. A actividade das enzimas (Tabelas 2.1. e 2.8.) deverá ser favorável ao desalojamento das películas de tinta impressa. A sua intervenção poderá estar associada fundamentalmente a três factores: (i) ataque das fibras nas regiões de contacto fibra/tinta, facilitando o desalojamento das partículas aderidas; (ii) remoção de fibrilas que possam estar aderidas à superfície das partículas de tinta livres; e, (iii) melhoria da drenabilidade das pastas, favorecendo as etapas de separação fibras/partículas de tinta (Secção 1.6.3.).

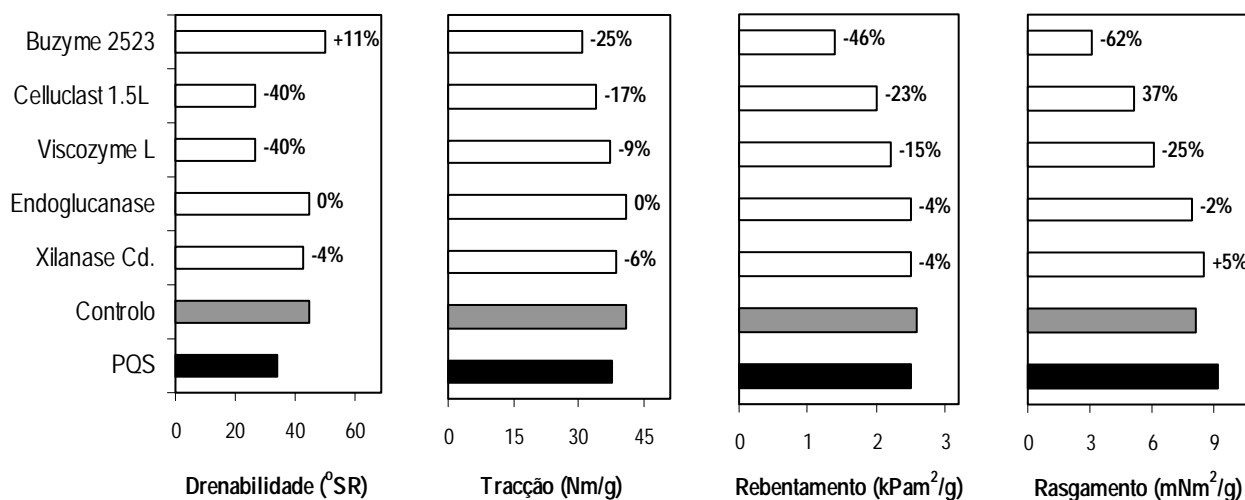
A eficiência das enzimas vai depender do papel tratado (tipo de fibra e aditivos presentes) e do método de impressão utilizado, que determinam as interações entre as fibras e a tinta aderida. No sentido de avaliar esta relação, utilizaram-se vários tipos de amostra: pasta química secundária (PQS), pasta mecânica secundária (PMS), pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM (FOTUM), pasta de papel impresso a laser desintegrado a uma consistência de 10% (LAS10%) e pasta de papel de fotocópia desintegrado a uma consistência de 10% (FOT10%). Todas as pastas são branqueadas, o que as torna mais susceptíveis ao ataque enzimático; entre elas, a pasta mecânica é a mais resistente, uma vez que o processo que promove a desfibrção da madeira limita a remoção da lenhina do esqueleto celulósico (Secções 1.1.: “Produção de pasta” e 1.3.1.). Tendo em conta a utilização dos papeis recolhidos (na impressão e escrita), a presença de aditivos nestas amostras é seguramente importante; a sua adesão à superfície das fibras pode “protegê-las” da acção das enzimas e afectar a eficiência das preparações testadas.

3.3.4.1. Estudo preliminar de destintagem por via enzimática

O estudo de destintagem enzimática teve início com um conjunto de ensaios preliminares, que decorreram em condições experimentais semelhantes às utilizadas nos ensaios de modificação enzimática das pastas de papel (Secção 3.2.): baixa consistência (3%) e pH 5.0. O processo seleccionado para a separação fibra/partículas de tinta foi a flutuação. Os resultados obtidos foram analisados em função da quantidade de tinta removida e da modificação das propriedades físicas das pastas e do papel (que, tal como foi demonstrado na Secção 3.2., podem ser prejudicadas pela acção enzimática). Um processo de destintagem enzimática eficiente deve considerar a optimização de todos os parâmetros.

A Figura 3.59. mostra que, mesmo na ausência de enzimas, a sequência de destintagem altera as propriedades das pastas (análise PQS *versus* “Controlo”). De facto, verifica-se que os índices de

tracção e de rebenamento aumentam na amostra “Controlo”, relativamente à pasta não tratada; paralelamente, a resistência ao rasgamento e a drenabilidade diminuem. Esta situação já foi analisada anteriormente (Secção 3.3.3.), tendo-se associado estas modificações à remoção de cargas e finos (no processo de separação fibra/partículas de tinta) e à manipulação das fibras durante o tratamento (condicionada, por exemplo, pela intensidade e período de duração agitação).



As condições de tratamento encontram-se especificadas na Tabela 2.8.. No final do tratamento enzimático, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação.

A caracterização apresentada para o ensaio de controlo consiste na média obtida a partir dos ensaios de controlo efectuados para cada enzima.

Figura 3.59.: Efeito das enzimas aplicadas na destintagem nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).

Na presença de enzimas, a modificação destas propriedades não decorre do mesmo modo. Nos ensaios com *Celluclast 1.5L* e *Viscozyme L* (actividade celulolítica elevada, Tabela 2.8.), a capacidade de drenagem das pastas melhorou substancialmente e as propriedades de resistência diminuíram. Nas pastas tratadas com *Endoglucanase Cd.* e *Xilanase Cd.*, onde as actividades predominantes são a endoglucanolítica (1.24 U/g pasta seca) e a xilanolítica (103 U/g pasta seca), respectivamente, a alteração das propriedades foi moderada. Esta relação entre a actividade enzimática e as propriedades da pasta e do papel foi estudada com pormenor na Secção 3.2.2., pelo que os únicos resultados surpreendentes foram os obtidos com a preparação *Buzyme 2523*: apesar de não possuir a actividade enzimática mais elevada (Tabela 2.8.), esta enzima foi responsável pelo maior decréscimo nas propriedades de resistência (sem causar a máxima degradação do papel, Tabela 3.19.). Assim, mesmo

que se admita que a hidrólise pode ocorrer especificamente nos pontos críticos das fibras (Pere *et al.*, 1995), não é provável que a actividade enzimática do *Buzyme 2523* seja a única responsável pelas modificações detectadas. Sendo esta uma preparação especificamente comercializada para efeitos de destintagem, pode incluir produtos que, associados à actividade enzimática, melhoram a eficiência do processo. Com efeito, são vários os autores que referem que a eficiência de algumas enzimas é substancialmente melhorada na presença de surfactantes (Park *et al.*, 1992; Helle *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 1995; Jeffries *et al.*, 1995; Sykes, 1995; Duff *et al.*, 1995; Jobbins e Franks, 1997; Gama e Mota, 1997b). O facto de, no tratamento com *Buzyme 2523*, as pastas de controlo (não incluídas na determinação do “Controlo” médio) apresentarem características muito diferentes das dos restantes controlos, parece reforçar esta hipótese (ver Secção “Destintagem com Buzyme 2523”).

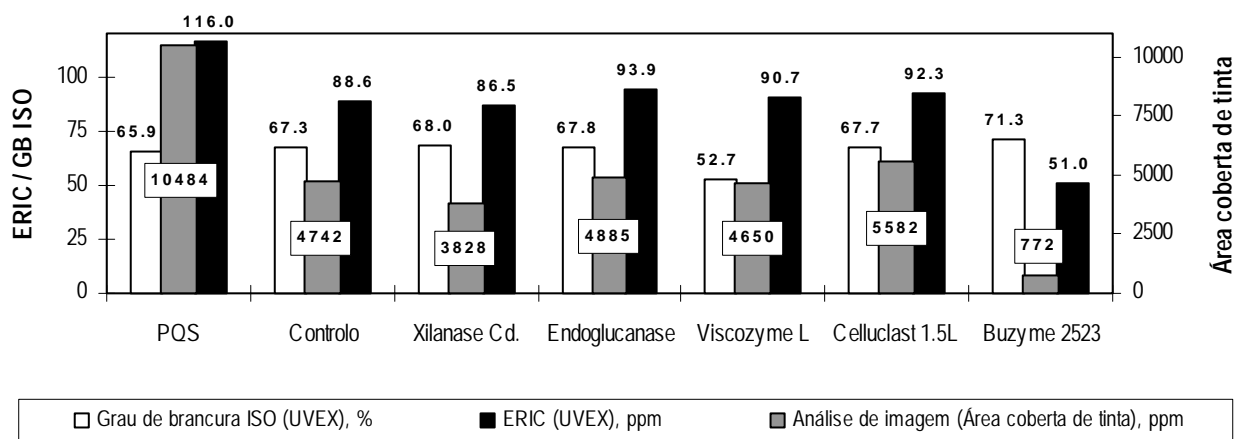
Geralmente, os valores de densidade aparente e de permeabilidade à passagem do ar (Tabela 3.19.) traduzem as modificações causadas nas pastas pelas enzimas (Secção 3.2.2.). No entanto, no presente caso, não é possível estabelecer uma correlação. De facto, é surpreendente que não se tenha observado um aumento visível na densidade das folhas (maior colapsabilidade e flexibilidade das fibras), depois de uma acção hidrolítica significativa. O resultado parece ainda mais inesperado se se tiver em consideração que a %solubilização máxima (10.8%) foi obtida depois do tratamento da pasta PQS com uma concentração de *Celluclast 1.5L* semelhante à que, na pasta *Kraft* secundária (PS), causou uma solubilização de apenas 1.2 – 2.6% (Tabela 3.10.), demonstrando a susceptibilidade da pasta PQS ao ataque das enzimas (Secção 3.2.2.).

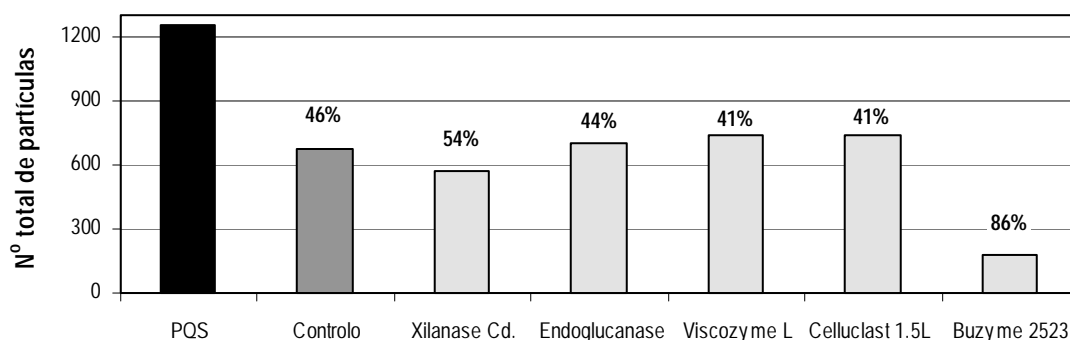
O aumento da permeabilidade pode ser explicado pela remoção hidrolítica de finos, mas não se deve desprezar a influência da fase de separação fibra/partículas de tinta (neste caso, a flutuação). Por princípio, a análise comparativa “Controlo/Ensaio” deveria permitir eliminar as alterações causadas nesta fase. No entanto, pensa-se que este facto pode não ser correctamente aferido no “Controlo”, uma vez que as pastas manipuladas na presença e na ausência de enzima podem estar associadas a comportamentos diferentes durante a flutuação. A modificação da carácter hidrofílico das pastas (Tabela 3.2.) e da sua capacidade de drenagem (Figura 3.59.) alteram o desenvolvimento da flutuação. O aumento da entalpia de desidratação observado nas celulosas com enzima adsorvida traduz o aumento do carácter hidrofílico das fibras (Dourado *et al.*, 1999), o que na flutuação garante uma maior dispersão das fibras em meio aquoso. A alteração da drenabilidade (pela estabilização dos agregados fibrosos e/ou pela remoção de finos) reduz o arrastamento hidrodinâmico, favorecendo a separação. De facto, há autores que referem que a perda de drenabilidade pode prejudicar os processos de separação das partículas de tinta (Jeffries *et al.*, 1994, 1995).

Tabela 3.19.: Quantificação da degradação da pasta de papel (% solubilização) nos ensaios preliminares de destintagem (Pasta química secundária)

Enzima	% solubilização	Densidade aparente (g/mm ³)	Permeabilidade ao ar (ml/min)
Controlo	--	0.66	577
<i>Xilanase Cd.</i>	2.9	0.66	484
<i>Endoglucanase Cd.</i>	1.3	0.65	617
<i>Viscozyme L</i>	8.6	0.65	1359
<i>Celluclast 1.5L</i>	10.8	0.67	1191
<i>Buzyme 2523</i>	6.3	0.68	753

A Figura 3.60. mostra a eficiência das enzimas testadas na destintagem da pasta PQS. À excepção das enzimas *Xilanase Cd.* e *Buzyme 2523*, a remoção de tinta nos ensaios de controlo e nas pastas tratadas com enzima é idêntica. Os tratamentos enzimáticos mais favoráveis traduzem-se em resultados distintos: (i) a *Xilanase Cd.* permite uma eficiência de destintagem de 21% (determinada por AI), associada à perda moderada da resistência do papel; (ii) a *Buzyme 2523* garante uma eficiência de destintagem mais elevada (84%), mas as resistências do papel são drasticamente afectadas. De um modo geral, esta análise é confirmada pelos parâmetros ópticos, grau de brancura ISO e ERIC, e pela contagem do número médio de partículas de tinta presentes nas amostras (Figura 3.61.).

**Figura 3.60.:** Efeito da destintagem enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária.



Valores da mediana da distribuição de tamanho (μm^2):

Pasta PQS, 1283

Controlo, 1010

Xilanase Cd., 1030

Endoglucanase Cd., 1015

Viscozyme L, 1052

Celluclast 1.5L, 1104

Buzyme 2523, 672

Figura 3.61.: Efeito da destintagem enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária (contagem média de partículas).

Não é possível justificar os resultados obtidos com base na actividade enzimática das preparações testadas. Embora a presença de actividade celulolítica e/ou xilanolítica seja correntemente associada a processos de destintagem eficazes (Kim *et al.*, 1991; Prasad *et al.*, 1992; Prasad, 1993; Prasad *et al.*, 1993; Jeffries *et al.*, 1993, 1994), a importância relativa de cada uma nos processos de destintagem não foi, até ao momento, motivo de consenso. Para alguns autores, a maior contribuição para a eficiência da via enzimática é garantida pela actividade endoglucanólítica (Franks e Munk, 1995; Gübitz *et al.*, 1998b), cujo benefício pode ser acrescido pela associação da actividade xilanolítica (Gübitz *et al.*, 1998b). Berlin *et al.* (1997) consideram que a actividade fundamental para uma destintagem eficiente é a xilanolítica. No entanto, de um modo geral, os autores não referem, ou não encontram, uma correlação entre as actividades específicas e a eficiência da destintagem (Kim *et al.*, 1991; Prasad *et al.*, 1992; Prasad, 1993; Prasad *et al.*, 1993; Jeffries *et al.*, 1993, 1994). Este facto pode ser uma consequência da grande diversidade de pastas estudadas, que afectam de diferente modo a actividade das enzimas: o tipo de fibra do papel, o tipo e a quantidade de tinta de impressão, tipo e quantidade de agentes de colagem e a presença de outros contaminantes (Rutledge-Cropey *et al.*, 1994; Jeffries *et al.*, 1995; Zeyer *et al.*, 1994, 1995c). Note-se que uma das enzimas utilizadas neste conjunto de ensaios (*Celluclast 1.5L*) foi eficazmente utilizada por vários autores na destintagem de diferentes tipos de papel (impressão xerográfica, laser e papel de jornal) (Jeffries *et al.*, 1993, 1995; Woodward *et al.*, 1994; Treimanis *et al.*, 1999).

No caso do *Viscozyme L* e do *Celluclast 1.5L*, a ineficiência da destintagem pode estar relacionada com a significativa hidrólise das fibras (8.6% e 10.8%, respectivamente):

(i) Jeffries *et al.* (1994, 1995) verificaram que dosagens de enzima elevadas são prejudiciais à destintagem uma vez que podem intensificar a desfibrilação, ao ponto de prejudicar o processo (diminuição da capacidade de drenagem). A hipótese só não parece aplicar-se no presente trabalho uma vez que, apesar das taxas de hidrólise elevadas, as pastas tratadas apresentam uma boa drenabilidade.

(ii) há ainda a ter em conta, a modificação do tamanho das partículas, já que o desalojamento e a fragmentação da tinta impressa são geralmente consequência do tratamento enzimático (Ow *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 1991; Mørkbak e Zimmermann, 1998; Mørkbak *et al.*, 1999; Treimanis *et al.*, 1999). O controlo da acção das enzimas é essencial à manutenção do tamanho das partículas de tinta na gama adequada ao processo de separação fibra/partículas de tinta. No presente caso, onde se utilizou a flutuação, o tamanho ideal das partículas de tinta situa-se na gama de diâmetro 10 – 150 μm (Secção 1.6.2.2.), ou seja, aproximadamente 79 – 17671 μm^2 de área (admitindo partículas esféricas).

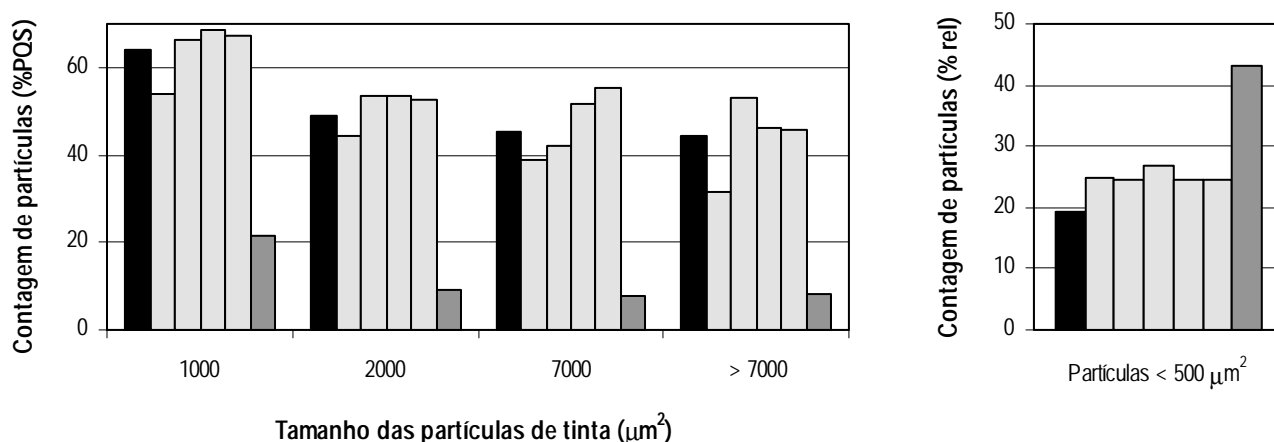
Pela observação da Figura 3.62., verifica-se que, à excepção da *Buzyme 2523*, as enzimas não provocaram alterações significativas no perfil de distribuição de tamanho das partículas. Só no caso da preparação *Buzyme 2523*, é que as partículas maiores foram parcialmente desalojadas (e removidas) ou fragmentadas, justificando a diminuição do tamanho médio das partículas depois do tratamento enzimático e flutuação (a mediana da distribuição decresceu de 1010 μm^2 para 672 μm^2 , comparação “Controlo/Ensaio”); a alteração do perfil ocorre principalmente pelo acréscimo da percentagem de partículas na gama mais baixa de tamanhos (< 500 μm^2).

De acordo com a Figura 3.62., a remoção das partículas de tinta é idêntica no “Controlo” e nas enzimas que não favoreceram a destintagem (*Endoglucanase Cd.*, *Viscozyme L* e *Celluclast 1.5L*); nestes casos, a remoção de tinta parece ter ocorrido independentemente da acção destas enzimas.

O caso particular da enzima *Endoglucanase Cd.* permite constatar que, ao contrário do que foi verificado por alguns autores (Franks e Munk, 1995; Gübitz *et al.*, 1998b), a presença de actividade endoglucanolítica não é suficiente para promover o desalojamento das partículas de tinta da superfície das fibras, na pasta utilizada neste conjunto de ensaios.

Ainda que não tenha sido possível identificar as causas do insucesso nos ensaios efectuados, sabe-se que os tratamentos de destintagem enzimática dependem, além da acção das enzimas, de outras acções simultâneas: abrasão da superfície das fibras (por aumento da consistência da pasta ou da agitação

durante a reacção), modificação da tensão superficial nas fibras e na tinta (pela introdução de surfactantes), redução da quantidade de contaminantes e minimização da re-deposição das partículas de tinta nas fibras do papel (pela introdução de uma etapa de “pré-lavagem”) (Kim *et al.*, 1982, 1991; Park *et al.*, 1992; Zeyer *et al.*, 1994, 1995; Jeffries *et al.*, 1994, 1995; Kaya *et al.*, 1995; Duff *et al.*, 1995; Jobbins e Franks, 1997). A introdução destes factores no processo de destintagem apresenta ainda a vantagem de permitir a redução da quantidade de enzima necessária, indispensável à manutenção das propriedades de resistência do papel. Estes factores serão estudados adiante, neste trabalho, no sentido de verificar se é possível melhorar a eficiência da destintagem enzimática (Secção 3.3.4.2.).



■ Controlo □ Xilanase Cd. / Endoglucanase Cd. / Viscozyme L / Celluclast 1.5L ■ Buzyme 2523

À esquerda, os perfis de distribuição das amostras tratadas (Controlo e Ensaio), normalizados relativamente à pasta não tratada. À direita, a percentagem relativa de partículas de tinta na gama de tamanho mais baixa da distribuição.

Figura 3.62.: Alteração dos perfis de distribuição das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com diferentes enzimas).

Destintagem com Buzyme 2523

A enzima *Buzyme 2523*, que se revelou eficiente na destintagem da pasta química secundária, foi testada com outras pastas de papel: pasta mecânica secundária (PMS) e pasta de papel de fotocópia desintegrado na UM (FOTUM). Pretendeu-se verificar a versatilidade desta preparação no tratamento de amostras com características diferentes (tipo de fibra e de partículas de tinta); essas diferenças são ilustradas nas Figuras 3.59., 3.63. - 3.65..

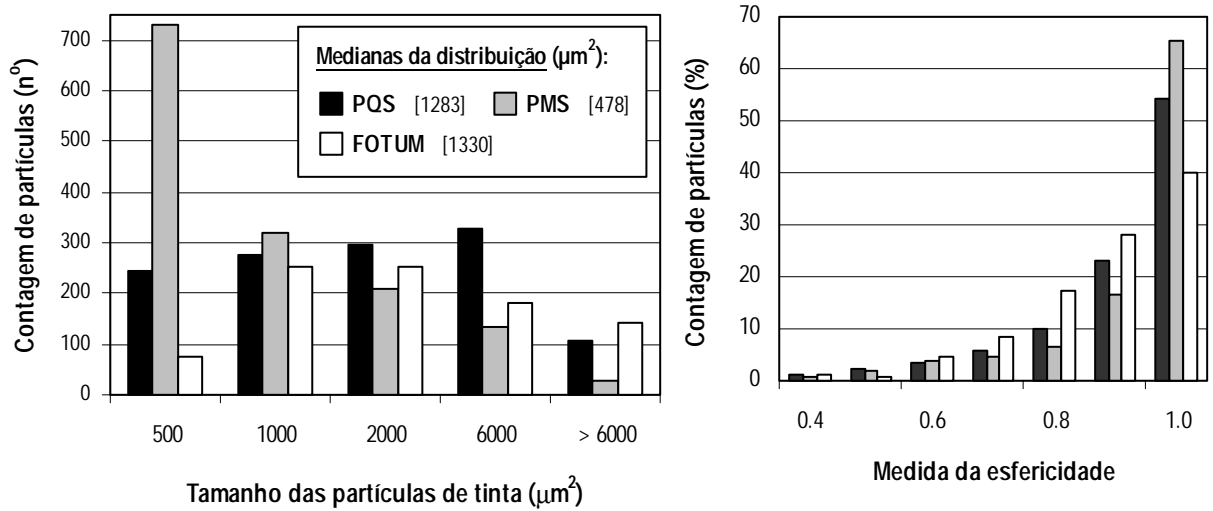


Figura 3.63.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho e da esfericidade das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).

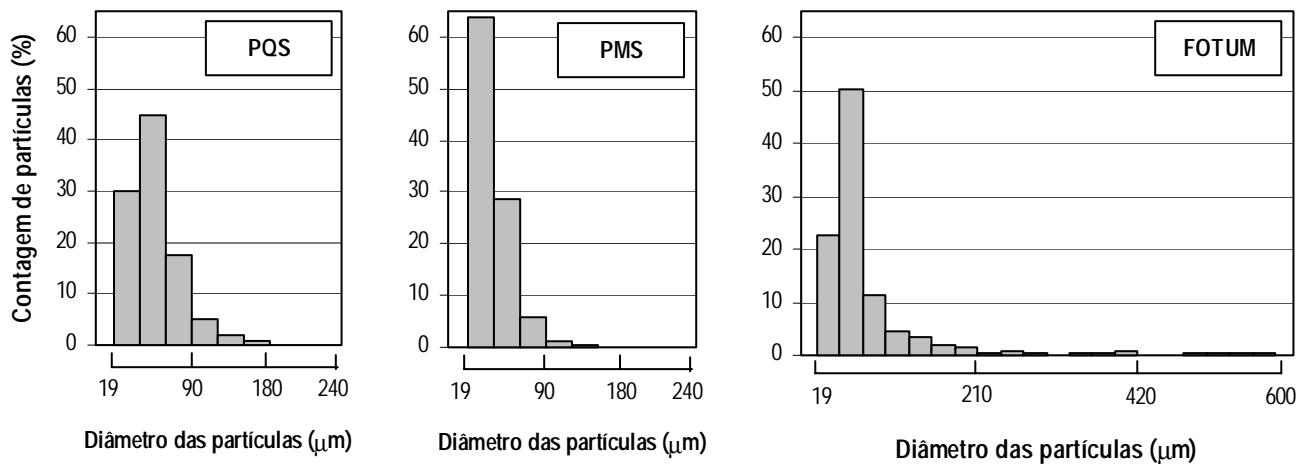


Figura 3.64.: Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).

Tal como se verificou com a pasta química secundária (PQS), o tratamento das pastas PMS e FOTUM com *Buzyme 2523* conduz a perdas de resistência muito acentuadas (Figura 3.65.); a quantificação dos açúcares solúveis após reacção revela um valor idêntico ao detectado anteriormente (6.3% para a PMS

e 5.1% para a FOTUM). Esta análise é efectuada por comparação das pastas tratadas com enzima com as processadas de modo idêntico, na ausência de enzima fervida: neste caso, a adição de enzima fervida ao meio de reacção também alterava significativamente as propriedades destas pastas (Tabela 3.20.), reforçando a hipótese de se tratar de uma formulação com outros compostos, para além da proteína. De facto, uma vez fervida, esta preparação enzimática não apresenta um aspecto semelhante ao das outras preparações. Mesmo depois de um período de fervura maior (15 minutos) a preparação mantém-se límpida, enquanto que na maioria das soluções a desnaturação proteica traduz-se na observação de coagulação, ao fim de 5 minutos. No sentido de verificar se, nestas condições, a preparação enzimática mantém actividade, efectuaram-se ensaios sobre a carboximetilcelulose (Secção 2.1.1.2.); a preparação fervida conservava ainda cerca de 8% de actividade sobre este substrato. Estes resultados comprovam a elevada estabilidade da *Buzyne 2523*. De qualquer modo, não é provável que esta actividade enzimática residual possa, por si só, justificar as alterações observados nos ensaios de controlo (a máxima solubilização das fibras foi de 1.5%). É importante ter em conta que a actividade foi determinada sobre um substrato solúvel (mais facilmente degradável), sendo menos significativa sobre as fibras do papel (substrato de grande complexidade estrutural). Além disso, a quantidade de espuma formada durante o processo de flutuação (depois da adição da *Buzyne 2523*), foi mais importante do que com outras preparações testadas. Mais uma vez, a presença de surfactantes (ou de outros adjuvantes) nesta preparação parece ser uma hipótese provável; algumas publicações referem um aumento da estabilidade das preparações enzimáticas na presença destes compostos (Park *et al.*, 1992; Helle *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 1995). A presença de surfactantes na suspensão de fibra reduz o potencial de ligação das fibras, sendo responsável pela redução da resistência do papel. Tal como foi referido anteriormente, este problema será estudado com mais pormenor, mais adiante, neste trabalho (Secção 3.3.4.2.).

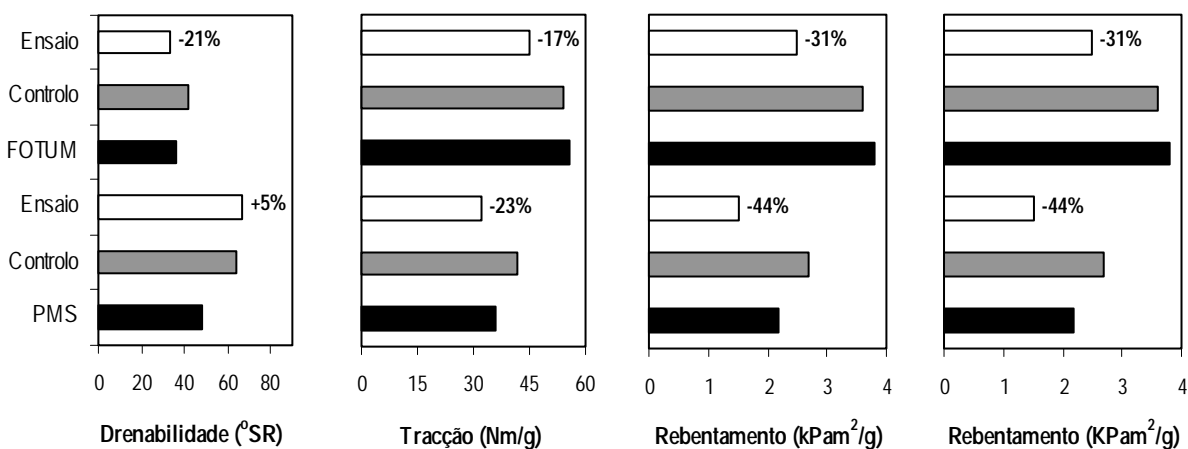


Figura 3.65.: Efeito do tratamento com enzima *Buzyne 2523* nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta mecânica secundária e Pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM).

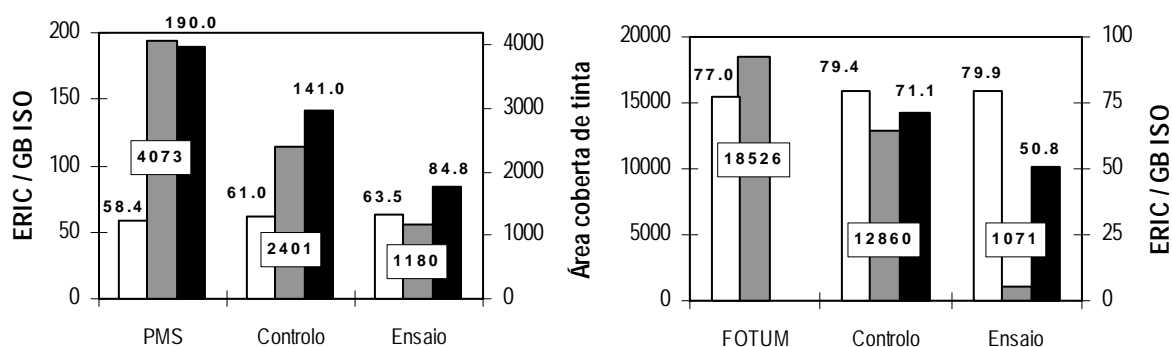
Ao contrário do verificado no presente trabalho, a preparação enzimática *Buzyme 2523* é apresentada num relatório publicado pela empresa fornecedora (*Buckman*) como adequada à melhoria da drenabilidade de diferentes tipos de pastas (diminuição de 7 a 28% no °SR), sem que as propriedades de resistência sejam afectadas (Hill, 1996). A modificação das propriedades físicas da pasta e do papel no sentido contrário ao publicitado, pode estar associada a uma dosagem de enzima muito superior à recomendada (< 1 kg/ton de pasta seca).

Tabela 3.20.: Comparação das pastas tratadas com/sem a preparação *Buzyme 2523* fervida durante 15 minutos (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)

	<u>Pasta PQS</u>		<u>Pasta PMS</u>		<u>Pasta FOTUM</u>	
	s/ <i>Buzyme</i>	c/ <i>Buzyme</i>	s/ <i>Buzyme</i>	c/ <i>Buzyme</i>	s/ <i>Buzyme</i>	c/ <i>Buzyme</i>
Drenabilidade (°SR)	46	50	64	65	42	33
Tracção (Nm/g)	40.5	31.1	41.7	32.6	54.3	46.8
Rebentamento (kPam²/g)	2.6	1.4	2.7	1.8	3.6	2.7
Rasgamento (mNm²/g)	8.9	3.0	8.9	3.5	10.1	4.4
G. brancura ISO (UVEX), %	69.4	67.5	61.0	64.7	79.4	77.3
ERIC (UVEX), ppm	78.7	60.5	141.1	76.9	71.1	51.9

Tal como se verificou anteriormente, apesar da modificação desfavorável das propriedades da pasta e do papel, a eficiência na remoção de tinta é elevada (resultados de AI: 51% e 92%, respectivamente, *versus* 84% na pasta PQS). As medidas de grau de brancura ISO e ERIC corroboram esta eficiência (Figura 3.66.); note-se que a coerência entre os métodos se verifica apenas quando se comparam amostras do mesmo tipo de pasta (Secção 3.3.1.). A análise tem em conta os ensaios de controlo na ausência de enzima fervida; as diferenças detectadas (ERIC e GB) após tratamento com/sem a preparação *Buzyme 2523* fervida (Tabela 3.20.), fundamentam a discussão previamente estabelecida durante a análise de caracterização do papel.

De acordo com os resultados, a pasta PMS é a mais difícil de destintar. Este facto está provavelmente relacionado com o menor tamanho das partículas de tinta presentes nesta amostra (Figuras 3.63. e 3.64.), resultante da fácil dispersão em meio aquoso. Para estas partículas: (i) a probabilidade de re-deposição é maior e pode ocorrer em regiões em que o desalojamento é mais difícil (Dorris e Ben, 2000; Ben *et al.*, 2000), mesmo recorrendo a preparações enzimáticas; (ii) ainda que a preparação enzimática funcione adequadamente, a etapa de flutuação pode ser menos eficiente (na amostra PMS, 50% das partículas têm um diâmetro inferior a 25 µm).



□ Grau de Brancura ISO (UVEX), % ■ ERIC (UVEX), ppm ▒ Análise de Imagem (Área coberta de tinta), ppm

Não foi possível determinar o valor de ERIC na pasta FOTUM não tratada, provavelmente devido à presença de agentes fluorescentes.

Figura 3.66.: Efeito do tratamento com enzima *Buzyme 2523* na remoção da tinta presente na pasta mecânica secundária e na pasta de papel de fotocópia desintegrada na UM.

Além do tamanho das partículas de tinta, pode considerar-se o das fibras presentes na pasta PMS. Segundo alguns autores, as partículas de tinta são mais difíceis de remover quando se encontram adsorvidas em fibras pequenas (Putz *et al.*, 1994), sendo preferencialmente reabsorvidas nas fracções de menor tamanho (Woodward *et al.*, 1994). É provável que este conceito possa ser aplicado ao presente trabalho, uma vez que, atendendo à proveniência da amostra PMS, o tamanho das suas fibras é certamente menor (relativamente ao das fibras que constituem as pastas PQS e FOTUM).

No caso da pasta FOTUM, a acção da *Buzyme 2523* parece ser particularmente importante na remoção das partículas maiores. Os perfis de distribuição de tamanho (não apresentados) evidenciam uma diminuição considerável na percentagem destas partículas, provavelmente como resultado de um desalojamento mais fácil; o aumento simultâneo da fracção de partículas de menor tamanho acusa a fragmentação das películas de tinta impressa durante o desalojamento. Os valores da mediana da distribuição de tamanhos nas amostras são: 1330 μm^2 (FOTUM), 1104 μm^2 (Controlo), 567 μm^2 (Ensaio).

3.3.4.2. Condições de operação: presença de surfactantes e “contaminantes” nas reacções; etapa de separação fibra/partículas de tinta (flutuação e/ou lavagem); efeito da agitação e da etapa preliminar de lavagem.

Contrariando as expectativas iniciais, o estudo preliminar apresentado na Secção anterior (3.3.4.1.) inclui resultados pouco abonatórios da aplicação de enzimas no processo de destintagem. De qualquer modo, a avaliação das metodologias para remoção de tinta é um processo muito complexo, sendo prematuro assumir a ineficácia das enzimas testadas, na destintagem da pasta PQS. Tal como é referido por vários autores, o processo envolve um vasto número de factores, não sendo possível determinar a eficiência do método enzimático apenas com base na medição da actividade hidrolítica (Prasad *et al.*, 1993; Jeffries *et al.*, 1993; Zeyer *et al.*, 1994; Jobbins e Franks, 1997). O mesmo se concluiu no estudo de destintagem química (Secção 3.3.3.), tendo-se verificado que além do efeito dos reagentes químicos é indispensável considerar o efeito das condições gerais de operação: acção mecânica, re-deposição das partículas de tinta, métodos de separação de fibra/partículas de tinta, por exemplo.

Além disso, os resultados obtidos na Secção 3.3.4.1. (em particular, com a preparação *Buzyme 2523*) permitem questionar sobre a composição das preparações comercializadas especificamente para a destintagem. A presença de outros adjuvantes de destintagem, além das enzimas, parece ser relevante para a actividade desta preparação.

Na tentativa de obter resposta para as questões colocadas, a pasta PQS foi tratada enzimaticamente em diferentes condições experimentais. As preparações enzimáticas seleccionadas foram a *Celluclast 1.5L* (uma vez que foi apresentada por outros autores como favorável à destintagem) e a *Buzyme 2523* (uma vez que foi a mais eficiente na remoção de tinta). O protocolo experimental de referência foi alterado relativamente à consistência e ao pH. As reacções passaram a decorrer a 11% de consistência e ao pH “natural” da pasta, condições mais vantajosas para um futuro processo industrial. Além disso, o aumento da consistência favorece o efeito abrasivo produzido entre as fibras, o que poderá auxiliar a acção das enzimas na destintagem (Secção 2.5.2.).

Destintagem com *Celluclast 1.5L*

A nova abordagem para destintar a pasta PQS com *Celluclast 1.5L* teve como base os resultados obtidos nas Secções anteriores (Secções 3.3.3. e 3.3.4.1.) e nos trabalhos publicados por Jeffries *et al.* (1994, 1995) e Jobbins e Franks, 1997, entre outros. Os ensaios efectuados envolveram as seguintes condições:

(i) utilização de uma menor dosagem de enzima: redução de 0.9 FPU/g pasta a.s. para 0.5 FPU/g pasta a.s.. Note-se que os doseamentos de actividade foram realizados a pH 5.0 e que o pH a que a preparação *Celluclast 1.5L* foi aplicada à pasta foi pH 7.5 (não é o óptimo da enzima).

(ii) aplicação de outras metodologias para a separação fibras/partículas de tinta: comparação entre a flutuação e a lavagem. De acordo com os resultados obtidos no estudo de destintagem por via química, a metodologia mais eficaz para a pasta PQS é a lavagem (Secção 3.3.3.2.). Como a eficiência global do processo depende da eficiência de todas as etapas, a optimização da separação é indispensável para avaliar correctamente a aplicabilidade das enzimas.

(iii) adição de um surfactante ao meio de reacção, na tentativa de aumentar a eficiência da preparação enzimática.

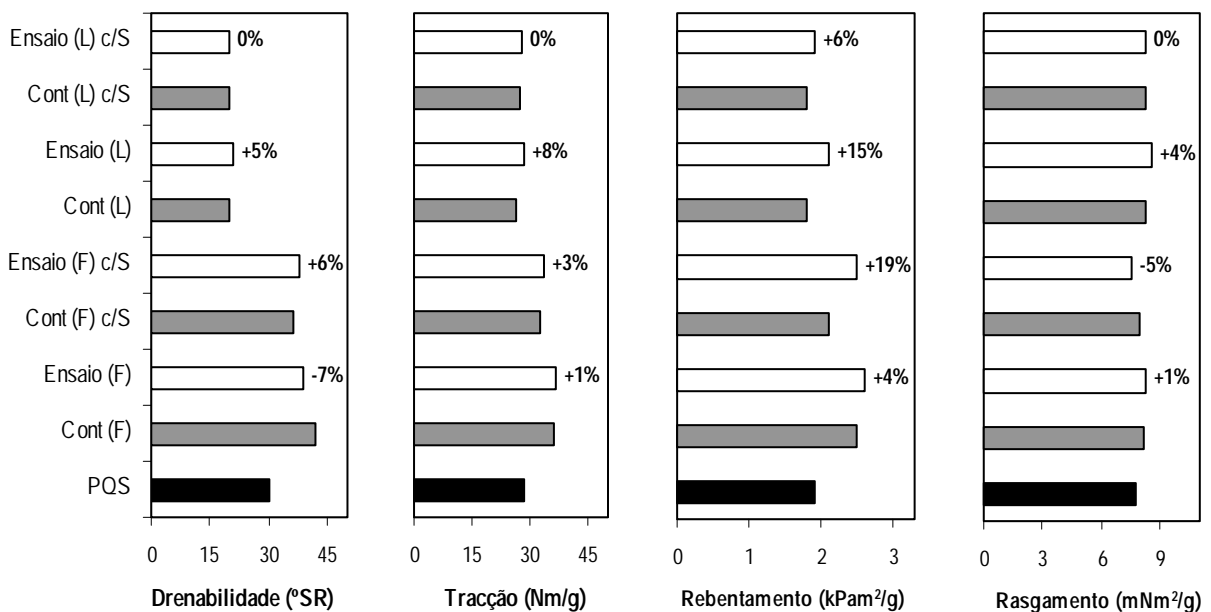
As novas condições de destintagem mostraram ser bastante favoráveis. Relativamente às propriedades físicas da pasta e do papel, a redução da actividade hidrolítica durante o tratamento (% solubilização: 1 - 1.2%), garantiu a manutenção dos índices de resistência. O ganho na drenabilidade foi naturalmente menor do que o obtido com a dosagem de enzima utilizada anteriormente (0.9 FPU/g pasta a.s.) mas, ainda que esta propriedade seja importante na reciclagem, o seu contributo é irrelevante se a perda de resistência não for minimizada. Por comparação dos resultados “Controlo/Ensaio (F)” (Figura 3.67.) com os de *Celluclast 1.5L* (Figura 3.59.) verifica-se que o ganho no °SR passou de 40% (0.9 FPU/g a.s.) para 7% (0.5 FPU/g a.s.) e a perda nos índices de resistência (17% a 37%, 0.9 FPU/g a.s.) é agora marginal (0.5 FPU/g a.s.). Os mecanismos que podem ser responsáveis pela modificação das propriedades das pastas foram detalhadamente discutidos na Secção 3.2.2., não sendo por isso abordados na presente Secção.

Tal como se verificou na Secção 3.3.3.2., a etapa que promove a separação entre as fibras e as partículas de tinta destacadas das fibras, depois do tratamento, afecta as propriedades físicas. O comportamento é semelhante ao detectado previamente: as pastas lavadas apresentam um °SR menor, provavelmente pela remoção mais significativa de finos (e de cargas); as pastas flutuadas apresentam índices de resistência (rebetamento e tracção) mais elevados, possivelmente pela maior retenção de finos, que permitem a formação de uma malha mais compacta e mais resistente.

Pelo contrário, a adição de surfactante não se mostrou, neste caso, prejudicial (análise comparativa dos “Controlos”, Figura 3.47. *versus* Figura 3.67.), podendo admitir-se que o produto foi convenientemente removido das pastas. De facto, a influência da adição de surfactante só é visível pela comparação “Controlo (F)” / “Controlo (F) c/S”, provavelmente pela maior quantidade de surfactante adicionada no caso “Controlo (F) c/S”. Esse acréscimo de surfactante, introduzido porque

o adicionado inicialmente para o tratamento da pasta não garantiu a formação de espuma no início da flutuação, acabou por resultar na formação de uma quantidade maior durante o processo, que pode ter provocado uma maior perda de finos durante a operação. Além disso, na presença de mais surfactante, a quantidade adsorvida nas fibras pode aumentar, alterando de modo mais significativo as suas propriedades superficiais; neste caso, a perda de resistência é causada pela diminuição da força das ligações inter-fibras. De acordo com os resultados, a modificação da resistência (Figura 3.67.) e da permeabilidade do papel (578 ml/min, “Controlo (F)” versus 680 ml/min, “Controlo (F) c/S”) é mais facilmente justificada pela perda de finos. Na verdade, as propriedades mais afectadas são as de tracção e de rebentamento, dependentes essencialmente do número de ligações formadas (maior, na presença de partículas de maior área superficial); a diminuição do índice de rasgamento (dependente da força das ligações) não é significativa.

Os resultados comprovam a impossibilidade de dissociar a actividade enzimática das outras variáveis experimentais.



As condições de tratamento encontram-se especificadas na Tabela 2.8.. Em alguns casos, o tratamento das pastas decorreu na presença de surfactante (c/S). No final do tratamento, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação (F) ou lavagem (L).

Figura 3.67.: Efeito do tratamento com *Celluclast 1.5L* nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).

Ao contrário da generalidade dos trabalhos, os resultados apresentados na Secção anterior (Secção 3.3.4.1.) revelaram que o *Celluclast 1.5L* não é eficiente na remoção de tinta. Como principal causa apontou-se a utilização de uma dose de enzima demasiado elevada. De facto, os resultados apresentados na Figura 3.68. mostram que a aplicação de uma dosagem inferior (acompanhada pelo aumento da consistência da suspensão) permite a destintagem da amostra PQS: a eficiência obtida (30%) é idêntica à do tratamento químico (34%) desenvolvido na Secção 3.3.3.2. (Figura 3.49.). A avaliação é efectuada tendo em consideração os resultados obtidos por AI, sendo manifestamente validada pela comparação dos valores de ERIC nos “Controlos” e respectivos “Ensaio”; as variações do grau de brancura ISO são pouco significativas.

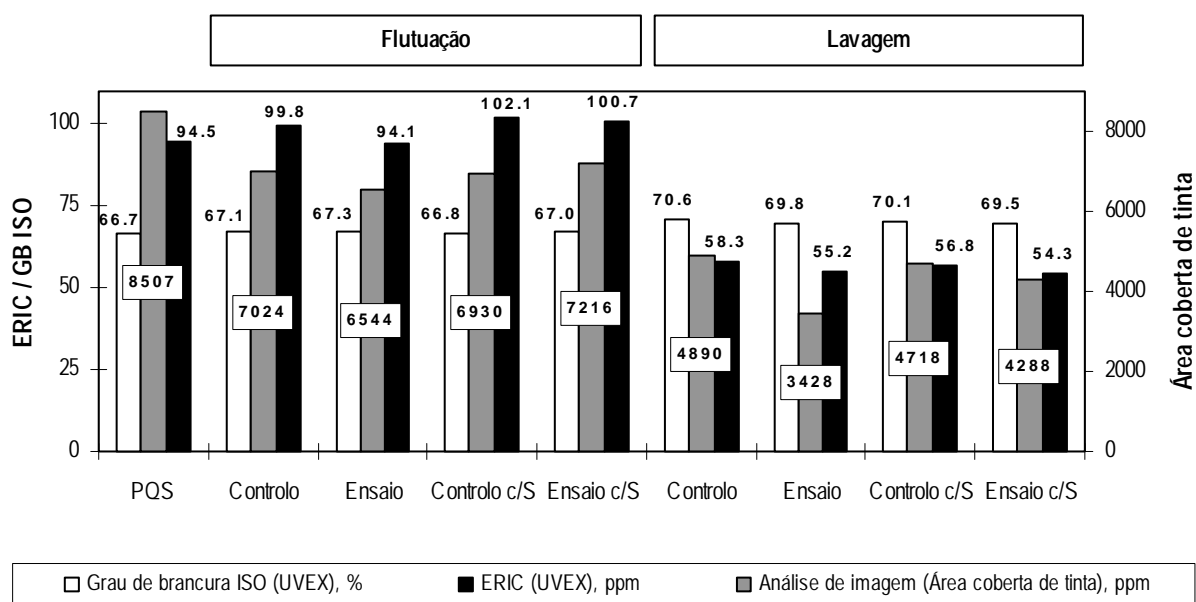


Figura 3.68.: Efeito do *Celluclast 1.5L* na remoção de tinta da pasta química secundária.

A análise da Figura 3.68. indica que a etapa de separação fibra/partículas de tinta é determinante na eficiência do processo. Tal como se verificou no estudo de destintagem química (Secção 3.3.3.2.), a lavagem é o processo mais adequado à separação fibra/partículas de tinta, na amostra PQS (veja-se que, relativamente à amostra PQS não tratada, a remoção de tinta nos “Controlos” é de 18% quando a flutuação é usada e de 44%, depois da lavagem). O facto deve estar associado ao tamanho das partículas de tinta presentes nesta amostra (mediana do diâmetro: $\approx 30 \mu\text{m}$, ou seja, $707 \mu\text{m}^2$). É também possível que o controlo pouco rigoroso do processo de flutuação, provocado essencialmente pelo estado do difusor de ar, possa condicionar os resultados. Além disso, deve ter-se em conta que a

remoção de tinta durante a flutuação é efectuada por sucção da espuma formada e que, embora se tenha tentado manter constantes as condições de operação, os ensaios realizados podem estar sujeitos a pequenas diferenças. Borchartt (1993) adverte para este problema, quando refere os ensaios de destintagem vulgarmente desenvolvidos a nível laboratorial (mais dependentes da manipulação humana do que os desenvolvidos a maior escala).

A utilização de surfactantes no processamento das pastas tem sido alvo de discussão. As vantagens da sua utilização estão relacionadas com a sua acção sobre o papel e a tinta adsorvida ou sobre o comportamento das preparações enzimáticas em solução (Secção 1.6.3.).

Actualmente, o benefício das interacções descritas remete para a utilização de preparações enzimáticas modificadas: Park e Park (1999) promoveram a destintagem de papeis velhos mediante a aplicação de uma celulase modificada com um polímero sintético (polioxietileno).

As desvantagens relacionam-se com a sua utilização abusiva, assinalando-se: interferência com as operações de colagem, promoção da formação de ácido, corrosão dos equipamentos e formação de espuma em excesso (Kim *et al.*, 1991).

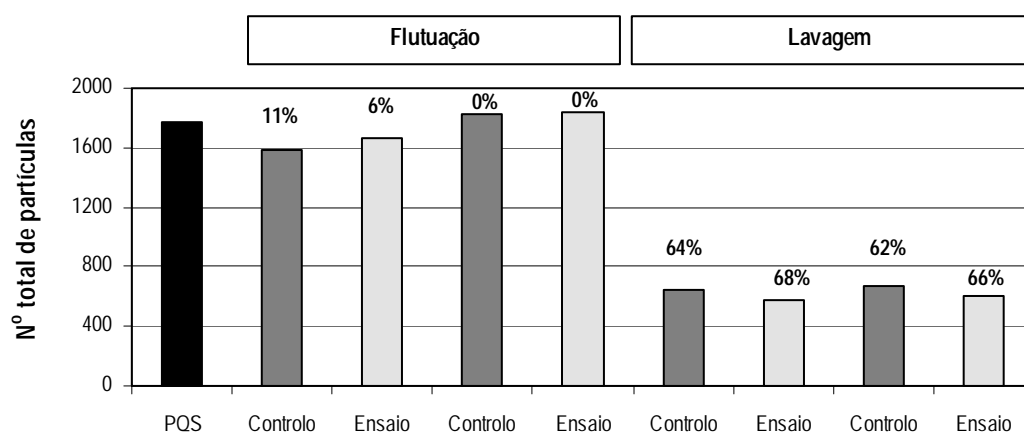
Alguns exemplos de aplicação da combinação enzima/surfactante devem ser referidos: Jobbins e Franks (1997) estudaram a destintagem de uma mistura de papel de escritório através da combinação de uma solução enzimática e de um surfactante. Segundo os autores, o efeito sinérgico enzima/surfactante permite o aumento da eficiência do processo (aumento da quantidade de tinta removida e do grau de brancura, redução da carga orgânica nas águas residuais, melhoria das propriedades físicas do papel), a redução da dosagem dos produtos de destintagem adicionados ao papel e garantem o uso de papel de menor qualidade e de amostras menos seleccionadas na produção.

Sykes (1995) e Jeffries *et al.* (1995) utilizaram uma mistura de celulases e hemicelulases em associação com um surfactante para destintar papel impresso a laser e de fotocópia. Segundo os autores, esta combinação, em associação à operação a consistência média (12%), permite a destintagem eficiente, mediante utilização de baixas doses de enzima: a mistura da suspensão auxilia o desalojamento das partículas de tinta e a presença de surfactante favorece a acessibilidade da celulose e conseqüente adsorção das enzimas às fibras.

No presente trabalho, a presença de surfactante não favoreceu a destintagem. A utilização mais interessante do *Celluclast 1.5L* verificou-se na ausência de surfactante: depois da lavagem das pastas, foi possível remover cerca de 30% da tinta presente, sem afectar as propriedades de resistência do papel. Aparentemente, o aumento da consistência de operação, a redução da quantidade de enzima aplicada e a aplicação de um método de separação fibra/partículas de tinta adequado foram suficientes

para melhorar o processo de destintagem. A fraca contribuição do surfactante pode resultar de uma selecção e aplicação (razão de dosagens enzima/surfactante) inadequadas (Secção 1.6.3.).

Nos ensaios em que se recorre à operação de flutuação, a perda de eficiência também pode estar associada à acção do surfactante sobre as partículas de tinta. A análise dos perfis de distribuição de tamanho (Figuras 3.69. e 3.70.) parece indicar que a utilização de surfactante favorece a fragmentação da tinta. Como se pode verificar, a percentagem relativa de partículas pequenas aumenta depois da flutuação da pasta tratada na presença de surfactante (“Controlo” e “Ensaio” (F) c/S), não ocorrendo nas pastas tratadas na ausência de surfactante (“Controlo” e “Ensaio” (F) s/S): a presença de surfactante durante o tratamento reduz o tamanho das partículas em suspensão, dificultando a sua remoção por flutuação. A alteração de perfil não é visível nas pastas lavadas (“Controlo” e “Ensaio” (L) c/S) uma vez que este processo é favorável à remoção de partículas pequenas. Em conformidade, o número de partículas de tinta tende a aumentar nos “Controlo” e “Ensaio” (F) c/S.



Valores da mediana da distribuição de tamanho (μm^2):

Pasta PQS, 1254

Flutuação: Controlo [sem surfactante], 1194

Controlo [com surfactante], 895

Ensaio [sem surfactante], 1283

Ensaio [com surfactante], 925

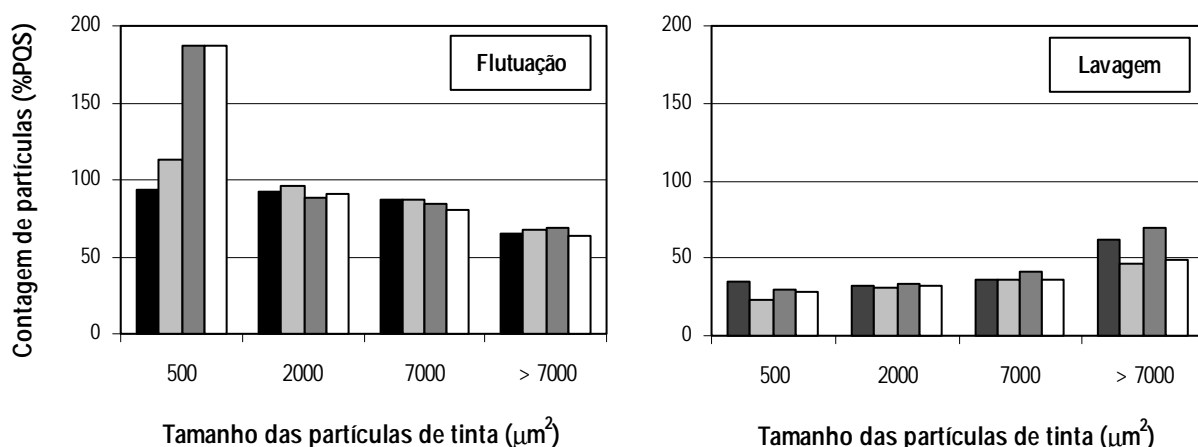
Lavagem: Controlo [sem surfactante], 1344

Controlo [com surfactante], 1393

Ensaio [sem surfactante], 1426

Ensaio [com surfactante], 1314

Figura 3.69.: Contagem média das partículas (pasta química secundária tratada com *Celluclast 1.5L*; separação por flutuação ou lavagem).



Flutuação: ■ / ■, Controlo/Ensaio [sem surfactante]

■ / □, Controlo/Ensaio [com surfactante]

Lavagem: ■ / ■, Controlo/Ensaio [sem surfactante]

■ / □, Controlo/Ensaio [com surfactante]

Os perfis de distribuição das amostras estão normalizados relativamente à pasta inicial, a amostra PQS.

Figura 3.70.: Alteração dos perfis de distribuição das partículas de tinta (pasta química secundária tratada com *Celluclast 1.5L*; separação por flutuação ou lavagem).

Destintagem com Buzyme 2523

Tal como no estudo com o *Celluclast 1.5L*, a preparação *Buzyme 2523* foi aplicada em diferentes condições experimentais, no sentido de avaliar os factores determinantes para a eficiência do processo. Tendo em conta os resultados que a utilização desta preparação permitiu obter (apresentados na Secção 3.3.4.1.), optou-se pelo seguinte plano de análises:

- (i) utilização de uma dosagem de enzima menor: redução de 0.6 para 0.1 FPU/g pasta a.s.. Tal como no caso da preparação *Celluclast 1.5L*, os doseamentos de actividade para a *Buzyme 2523* foram realizados a pH 5.0 e o pH de aplicação na pasta foi pH 7.5 (não é o óptimo da enzima).
- (ii) aplicação de outras metodologias para a separação fibras/partículas de tinta: comparação entre os processos de flutuação, lavagem e combinação das duas metodologias.
- (iii) aplicação da preparação *Buzyme 2523*, depois do seu tratamento por ultra-filtração. Uma vez que as pastas tratadas com *Buzyme 2523* fervida não apresentaram características semelhantes às das tratadas na ausência de enzima (Tabela 3.20.), considerou-se a possibilidade da preparação incluir outros adjuvantes de destintagem, além do complexo enzimático. Na tentativa de “limpar” a preparação inicial dos eventuais contaminantes (provavelmente com pesos moleculares mais baixos do

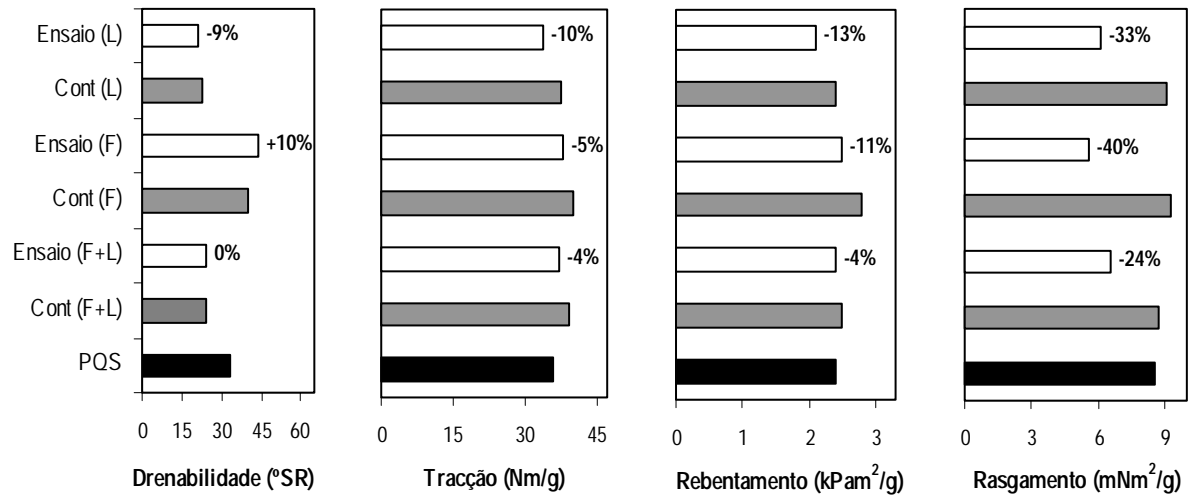
que as proteínas), optou-se pela diafiltração da amostra. O comportamento desta preparação durante a destintagem poderá permitir concluir sobre a sua composição.

(iv) tratamento da pasta de papel na ausência de agitação mecânica. No estudo de destintagem química demonstrou-se que a acção mecânica exercida sobre a superfície das fibras, facilita o desalojamento das partículas de tinta (Secção 3.3.3.3.). Na presente Secção, pretende-se verificar se este procedimento é igualmente importante para a via enzimática.

(v) “pré-lavagem” da pasta desintegrada, antes do tratamento enzimático. Um dos principais problemas da destintagem, consiste na re-deposição das partículas de tinta, quando a sua remoção não é efectuada imediatamente ao seu desalojamento da superfície das fibras (Secção 3.3.3.3.). Pretende-se verificar se a utilização de enzimas pode minimizar os problemas de re-deposição. Além disso, pode analisar-se a eficiência do processo enzimático em pastas idênticas, mas com percentagens diferentes de contaminantes.

Os resultados são apresentados nas Figuras 3.71. a 3.76.. Tal como tem vindo a ser referido, não é viável avaliar a eficiência de um processo de destintagem unicamente com base na quantidade de tinta removida. De facto, um processo que permita uma remoção de tinta elevada, mas ponha em causa as propriedades de resistência do papel (como o apresentado na Secção 3.3.4.1.), não apresenta grandes vantagens para a reciclagem: a resistência é um requisito determinante da qualidade do papel. Nesta perspectiva, a menor eficiência de destintagem obtida pelo tratamento da amostra PQS com uma dosagem inferior de *Buzyme 2523* (eficiência máxima de 19%, após tratamento na baixa dosagem e lavagem *versus* 84%, na alta dosagem, após flutuação), deve ser analisada com alguma atenção, uma vez que está associada a menores perdas de resistência (10% na tracção, 13% no rebentamento e 33% no rasgamento, após tratamento e lavagem *versus* 25% na tracção, 46% no rebentamento e 62% no rasgamento, após flutuação) (Figuras 3.59., 3.60., 3.71. e 3.72.). Para efectuar esta análise, as características das pastas tratadas enzimaticamente foram comparadas com as das pastas tratadas na ausência de enzima (ver discussão Secção 3.3.4.2.). A solubilização da amostra tratada a baixa dosagem foi inferior a 1% (*versus* 6.3%).

Em conformidade com os estudos anteriores (Secção 3.3.3.2. e 3.3.4.2.: “Destintagem com Celluclast 1.5L”), a etapa de separação fibras/partículas de tinta afecta as propriedades físicas do papel e a eficiência global do processo de destintagem (Figuras 3.71. a 3.73.). Independentemente dos produtos de destintagem utilizados (reagentes químicos, *Celluclast 1.5L* ou *Buzyme 2523*), o efeito do método de separação usado é semelhante (a ver nas secções anteriores).



As condições de tratamento encontram-se especificadas na Tabela 2.8.. No final do tratamento enzimático, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação e lavagem (F+L), flutuação (F) ou lavagem (L).

Os ensaios de controlo apresentados foram efectuados na ausência da preparação *Buzyme 2523*: tendo em conta as alterações detectadas na Secção 3.3.4.1. (Tabela 3.20.), não se seguiu o procedimento habitual, evitando-se a utilização da preparação de enzima fervida.

Figura 3.71.: Efeito do tratamento com enzima *Buzyme 2523* nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária).

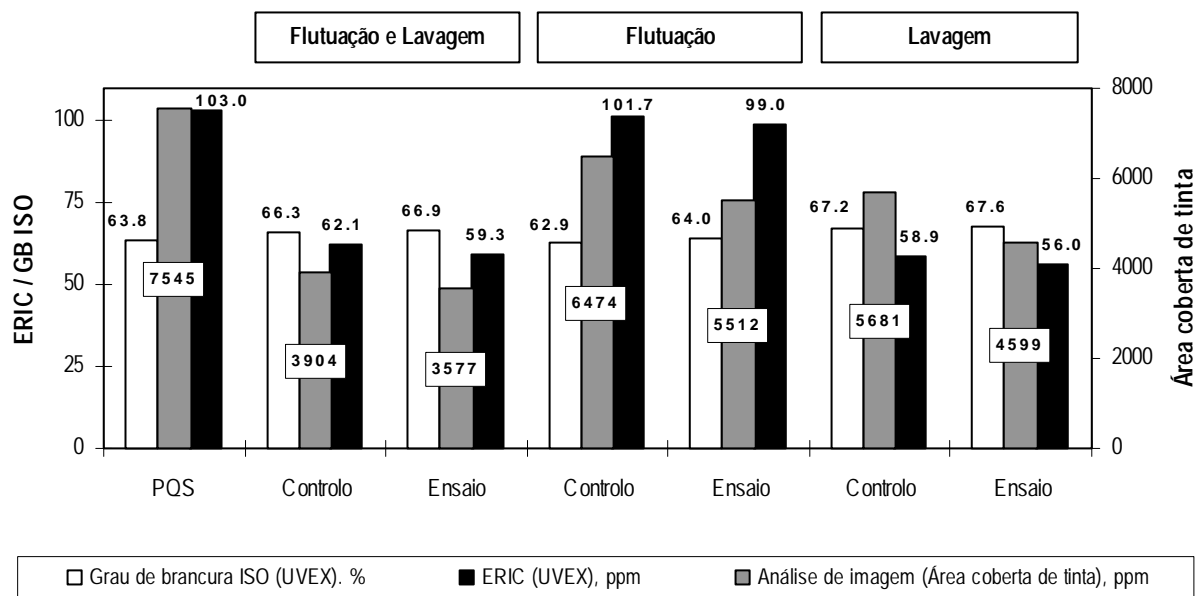


Figura 3.72.: Eficiência da preparação *Buzyme 2523* na remoção de tinta da pasta química secundária (análise em função do método usado para a separação das fibras e das partículas de tinta).

3.3. Destintagem de pastas

Por comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas (alterações “Controlo/Ensaio”) verifica-se que o tratamento da pasta com *Buzyme 2523* é responsável pelo desalojamento e/ou fragmentação das partículas de tinta maiores (Figura 3.73.). Esta situação, também verificada na Secção 3.3.4.1., traduz-se no aumento da % relativa de partículas pequenas nas amostras tratadas (diminuição das medianas da distribuição). A eficiência de destintagem evidenciada pelos resultados de AI é confirmada pela variação dos parâmetros ERIC e grau de brancura ISO (comparação dos “Ensaio” e dos respectivos “Controlos”, Figura 3.72.). O mau desempenho da flutuação (ERIC elevado e GB mais baixo), reflecte o efeito de concentração de partículas pequenas nas amostras, detectado pela análise de imagem (Figuras 3.72. e 3.73.).

De um modo geral, a utilização da preparação *Buzyme 2523* na destintagem está condicionada por alguns factores importantes. A principal limitação consiste na perda de resistência que, ainda que em menor extensão, continua a ocorrer depois de se reduzir a quantidade de solução enzimática aplicada no tratamento. Tendo em conta o decréscimo que também se verificou na eficiência de destintagem, não parece ser possível reduzir a quantidade aplicada, além do que já foi efectuado.

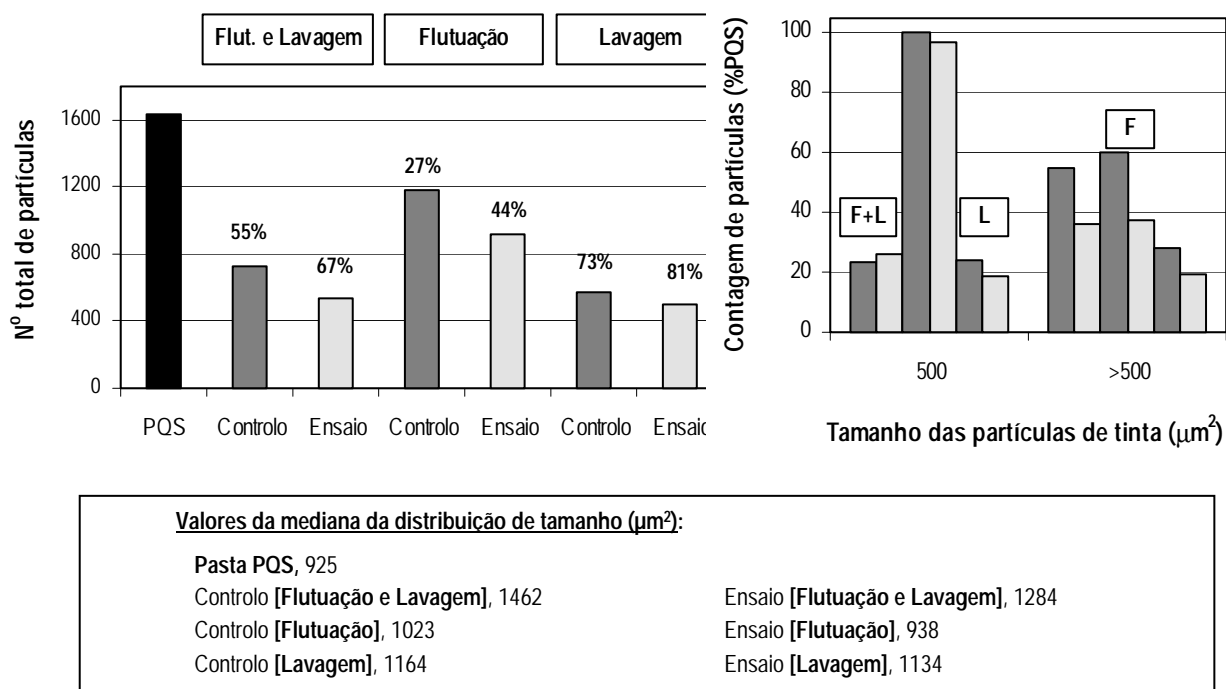


Figura 3.73.: Contagem de partículas de tinta (pasta química secundária tratada com *Buzyme 2523*; separação por flutuação e/ou lavagem).

Apesar dos resultados obtidos com a preparação *Buzyme 2523* não permitirem recomendar a sua aplicação no tratamento desta pasta, interessa esclarecer algumas das dúvidas que a aplicação experimental desta enzima evidenciou. A mais importante será, certamente, a existência de adjuvantes de destintagem na solução original, além da actividade enzimática. Assim compararam-se os processos de destintagem da pasta PQS mediante a aplicação da solução original e de uma solução diafiltrada, supostamente “limpa” dos prováveis contaminantes. Os resultados obtidos não são suficientemente esclarecedores, mas não contradizem a hipótese colocada: de facto, a preparação *Buzyme 2523* não se trata simplesmente de um sistema enzimático complexo, incluindo provavelmente outro tipo de produtos de destintagem.

Por comparação das amostras “Controlo” e “Controlo UF” (pastas tratadas na presença de enzima fervida, “solução original” ou “diafiltrada”, respectivamente) verifica-se que os compostos removidos na ultra-filtração prejudicam a resistência e a drenabilidade (Tabela 3.21.). Esta tendência é idêntica à observada quando as pastas foram processadas na ausência e na presença de solução de enzima fervida (Tabela 3.20.).

As pastas resultantes do tratamento com as preparações activas (Ensaio “*Buzyme 2523*” e “*Buzyme 2523 UF*”) apresentam características semelhantes, não se verificando neste caso, a influência dos produtos removidos na ultra-filtração (a % solubilização foi, nos dois tipos de ensaios, inferior a 1%).

Tabela 3.21.: Efeito do tratamento com *Buzyme 2523* (preparações “enzimática original” e “diafiltrada”) nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária)

	PQS	Controlo	<i>Buzyme 2523</i>	Controlo UF	<i>Buzyme 2523 UF</i>
Drenabilidade (^oSR)	33	24	24	20	21
Tracção (Nm/g)	35.7	38.9	37.2	40.0	36.5
Rebentamento (kPam²/g)	2.4	2.5	2.4	2.7	2.3
Rasgamento (mNm²/g)	8.6	6.2	5.6	7.3	5.5
Área coberta de tinta, ppm	7545	3604	3577	3793	3600
G. Brancura ISO (UVEX), %	63.8	67.1	66.9	66.3	67.5
ERIC (UVEX), ppm	103.0	58.4	59.3	58.1	57.1

Relativamente à eficiência das preparações na remoção de tinta, verifica-se que o “Controlo” obtido mediante a utilização da solução “original” fervida apresenta uma quantidade de tinta residual inferior à do que utilizou a solução “diafiltrada” fervida (resultados AI: 3604 ppm *versus* 3793 ppm). Pelo

contrário, as amostras tratadas com a solução “original” fervida ou activa (“Controlo” e “*Buzyme 2523*”) e com a solução “diafiltrada” activa têm a mesma quantidade de tinta residual (3604 ppm e 3577 ppm *versus* 3600 ppm). Aparentemente, nestas condições experimentais, a enzima e os componentes desconhecidos (removidos por ultra-filtração) desenvolvem o mesmo efeito de destintagem sobre a pasta PQS; a sua combinação na solução “original” não resulta na remoção de mais tinta, mas é o que altera mais significativamente o estado das partículas.

De facto, a análise das medidas de ERIC e de GB não é conclusiva (Tabela 3.21.), mas indica que a solução inicial de *Buzyme 2523* altera o desenvolvimento do perfil de distribuição de tamanho das partículas de tinta (não apresentados), verificando-se o aumento da percentagem relativa de partículas mais pequenas. A diferença mais evidente verifica-se entre os ensaios “*Buzyme 2523*” (ERIC: 59.3%, GB: 66.9%, AI: 3577 ppm) e “*Buzyme 2523 UF*” (ERIC: 57.1%, GB: 67.5%, AI: 3600 ppm).

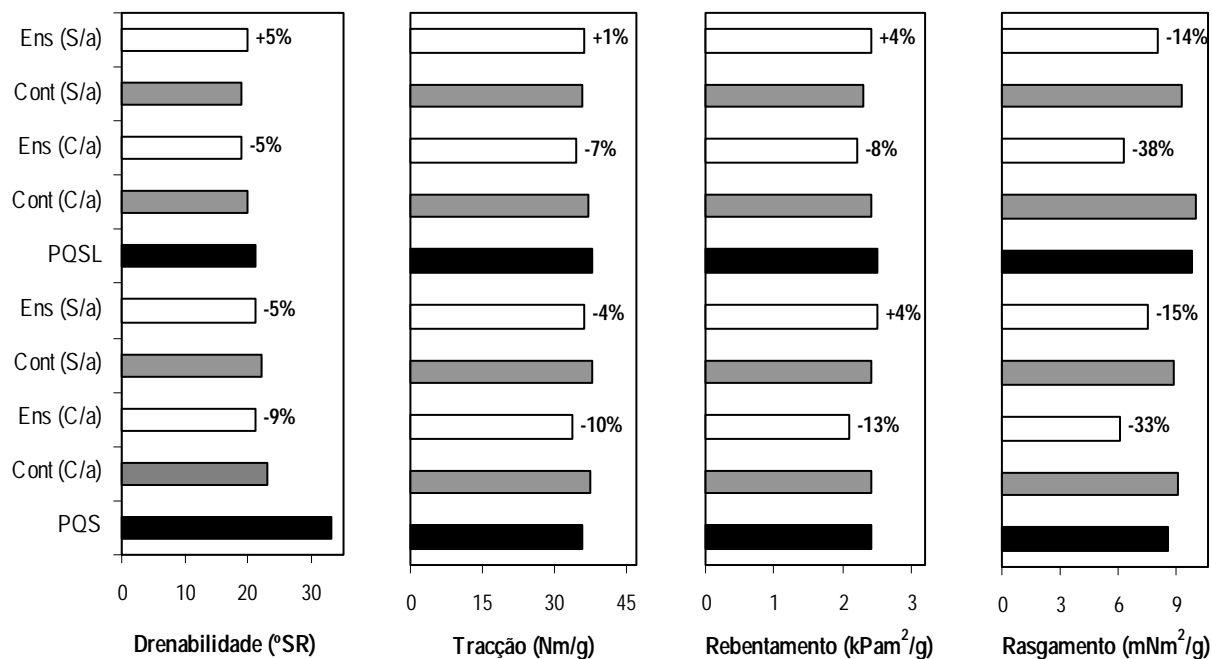
A acção mecânica exercida sobre a superfície das fibras, durante a agitação das pastas, nas etapas de desintegração ou de tratamento, é geralmente considerada benéfica para a destintagem. Quando a operação de destintagem se processa por via química, a acção mecânica é considerada indispensável (Secção 3.3.3.3.). No entanto, quando se processa por via enzimática, as opiniões divergem. De facto, como o tratamento na presença de enzimas garante uma maior fragmentação das partículas de tinta, a utilização de agitação nem sempre é favorável (Kim *et al.*, 1994). A necessidade de introduzir agitação no processo é normalmente avaliada em função da etapa que, posteriormente, será utilizada para promover a separação fibras/partículas de tinta (Putz *et al.*, 1994). O tipo de papel a tratar é provavelmente o principal determinante do processo. As amostras impressas fundamentalmente com tintas poliméricas são as que mais contribuem para a corrente que considera essencial a associação acção enzimática/acção mecânica na destintagem (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c; Jeffries *et al.*, 1993, 1994; Sykes, 1995; Jobbins e Franks, 1997).

Uma vez que a actividade enzimática está condicionada às cadeias de celulose superficiais, o estado da superfície do papel afecta a destintagem. Assim, é importante que, sempre que possível, se promova a remoção de aditivos, antes da aplicação das enzimas (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c). Este procedimento apresenta ainda a vantagem de garantir a remoção das partículas de tinta que já se encontram “desalojadas”, evitando a sua re-deposição na superfície das fibras e a penetração e retenção na sua estrutura porosa. De facto, quando as pastas são armazenadas durante períodos de tempo prolongados ou quando a etapa de separação não é imediatamente aplicada após o tratamento das pastas, a eficiência da destintagem diminui (Kim *et al.*, 1991; Jeffries *et al.*, 1994; Zeyer *et al.*, 1995c).

Tendo em conta a influência que estes factores experimentais exercem sobre a destintagem, pretendeu-se verificar: (i) qual a importância da agitação na eficiência da destintagem enzimática da pasta PQS; e (ii) se a remoção dos contaminantes presentes nesta pasta, imediatamente após a desintegração, contribui efectivamente para a obtenção de uma pasta tratada com menor quantidade de tinta residual. Para fazer cumprir estes objectivos, a pasta PQS foi tratada na presença de *Buzyme 2523*, directamente ou depois de submetida a uma etapa de lavagem preliminar (responsável pela remoção de cerca de 38% da tinta presente na amostra inicial). A lavagem preliminar não altera o perfil de distribuição de tamanho das partículas da pasta (Figura 3.54.). A utilização de *Buzyme 2523* teve em conta que, nos tratamentos efectuados com enzima activa na presença de agitação, se observou a alteração do perfil de distribuição de tamanho das partículas. Além da eficiência de destintagem, pretende-se verificar se esta preparação têm capacidade para alterar o perfil de distribuição de tamanho na ausência de agitação.

As Figuras 3.74. a 3.76. resumem os resultados obtidos. As alterações associadas às pastas PQS, PQSL e amostras “Controlo” foram já analisadas na Secção 3.3.3.3.. Relativamente às amostras “Ensaio”, verifica-se que a perda de resistência associada à acção de *Buzyme 2523* é menor, quando o tratamento se processa sem agitação (comparação “Ens (C/a)” e “Ens (S/a)”, Figura 3.74.): amostra PQS (Tracção, 33.5 *versus* 36.3 Nm/g; Rebentamento, 2.1 *versus* 2.5 kPam²/g; Rasgamento, 6.1 *versus* 7.6 mNm²/g); amostra PQSL (Tracção, 34.7 *versus* 36.1 Nm/g; Rebentamento, 2.2 *versus* 2.4 kPam²/g; Rasgamento, 6.3 *versus* 8.1 mNm²/g). Pode admitir-se que, na ausência de agitação, a actividade hidrolítica foi limitada devido à deficiente homogeneização da suspensão durante a reacção (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c). Além disso, a acção das enzimas pode provocar nas fibras alterações semelhantes às produzidas pela agitação (Secção 1.5.2.1.). Para que se possa beneficiar dessa modificação, o mecanismo de fibrilação tem de ser cuidadosamente controlado. É provável que a associação das duas acções (hidrolítica e mecânica) tornem o estado da superfície das fibras mais vulnerável, afectando o potencial de ligação.

A quantificação da celulose degradada, permeabilidade e densidade nas folhas tratadas, podem auxiliar no esclarecimento destas questões (Secção 3.2.). As variações detectadas nestes parâmetros indicam o aumento da permeabilidade e diminuição da densidade das folhas de papel tratadas com agitação: amostra PQS (permeabilidade, 2242 ml/min *versus* 1863 ml/min; densidade, 0.630 *versus* 0.636); amostra PQSL (permeabilidade, 2384 ml/min *versus* 2092 ml/min; densidade, 0.633 *versus* 0.641). A solubilização das amostras foi de 0.7% (ausência de agitação) e de 0.9% (presença de agitação).



As condições de tratamento utilizadas encontram-se especificadas na Tabela 2.8.. O tratamento enzimático das pastas decorreu na presença (C/a) e na ausência (S/a) de agitação. No final, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por Lavagem.

Figura 3.74.: Efeito da lavagem preliminar e da agitação nas propriedades físicas da pasta e do papel (Pasta química secundária tratada com *Buzyme 2523*).

Assim como se verificou nos ensaios de destintagem química (Secção 3.3.3.3.), a “pré-lavagem” das pastas é indispensável à obtenção de amostras mais “limpas”. Independentemente da aplicação de enzima ou de agitação, o valor de tinta residual é menor, quando as pastas são sujeitas a uma lavagem prévia, imediatamente a seguir à desintegração (Figura 3.75.): o valor mínimo de área coberta de tinta nas folhas formadas com as pastas PQS tratadas (onde não se incluiu a etapa preliminar de lavagem) é de 4599 ppm e nas folhas formadas com as pastas PQSL (pasta “pré-lavada”) é de 3402 ppm. Esta situação é correntemente descrita nos trabalhos de investigação sobre a destintagem, demonstrando a maior dificuldade em remover contaminantes em pastas que não são “pré-lavadas”, possivelmente devido à sua re-adsorção nas fibras (Kim *et al.*, 1991; Jeffries *et al.*, 1994; Zeyer *et al.*, 1995c). Além disso, seria de esperar uma acção mais eficaz da enzima sobre as pastas, depois da sua lavagem preliminar (Zeyer *et al.*, 1994, 1995c), o que não é evidenciado nos resultados apresentados: a eficiência de destintagem com *Buzyme 2523* é de 19% (pasta PQS, com agitação), 12% (pasta PQS, sem agitação), 7% (pasta PQSL, com agitação) e 14% (pasta PQSL, sem agitação). Estes valores são

inferiores aos obtidos na destintagem química, que permitiu uma eficiência máxima de 34%, no tratamento da pasta PQS (mesma amostra) na presença de agitação (Secção 3.3.3.3.).

Nas condições experimentais utilizadas, a agitação é claramente favorável à remoção de tinta (menor área coberta de tinta e menor número de partículas nas amostras tratadas com agitação). Há que ter em conta que, outras condições de agitação podem não ser igualmente favoráveis: se a acção mecânica exercida for elevada, os processos de destintagem agitados podem estar associados à penetração de partículas de tinta na estrutura porosa das fibras, tornando-se menos eficientes (Putz *et al.*, 1994).

A variação do parâmetro ERIC, embora menos importante do que os dados fornecidos pela AI, apresenta uma tendência semelhante à descrita; a alteração do GB não é, na generalidade, significativa.

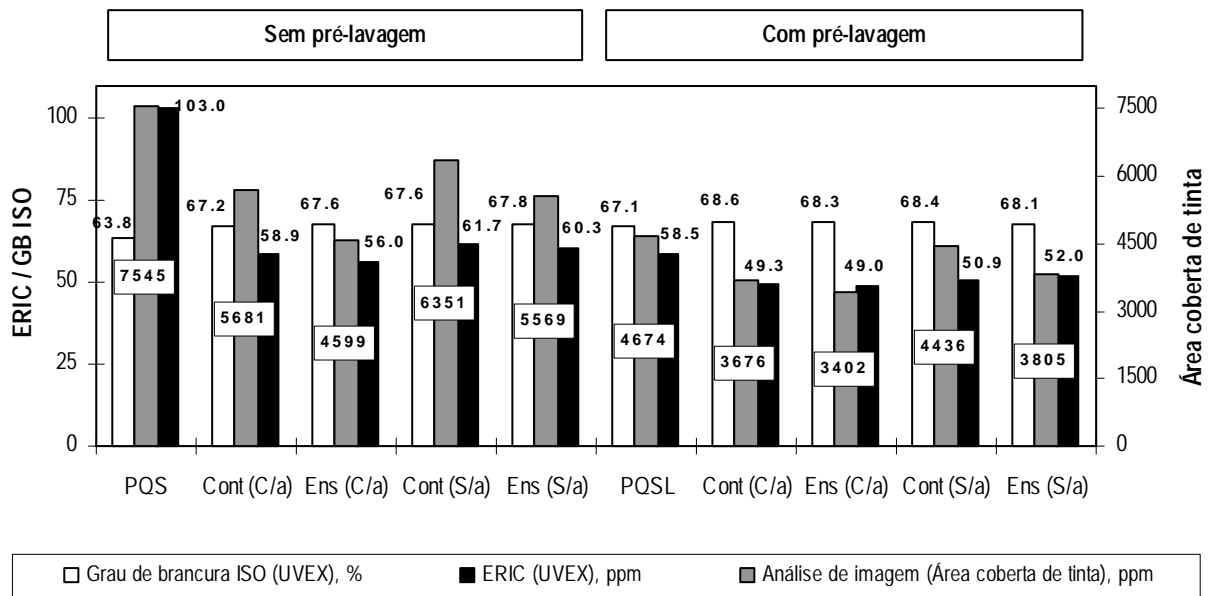


Figura 3.75.: Efeito da lavagem preliminar e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária tratada com *Buzyme 2523* (separação fibra/tinta por lavagem).

As alterações nos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (não apresentados) são menos significativas do que as detectadas depois do tratamento químico da pasta PQS (Secção 3.3.3.3.). Anteriormente, tinha-se demonstrado a importância da agitação na remoção de partículas pequenas, provavelmente mais fortemente aderidas na superfície das fibras. Neste caso, esta situação não é evidente (a modificação das medianas de distribuição de tamanho é menos notória); as partículas de tinta parecem estar a ser removidas independentemente do seu tamanho.

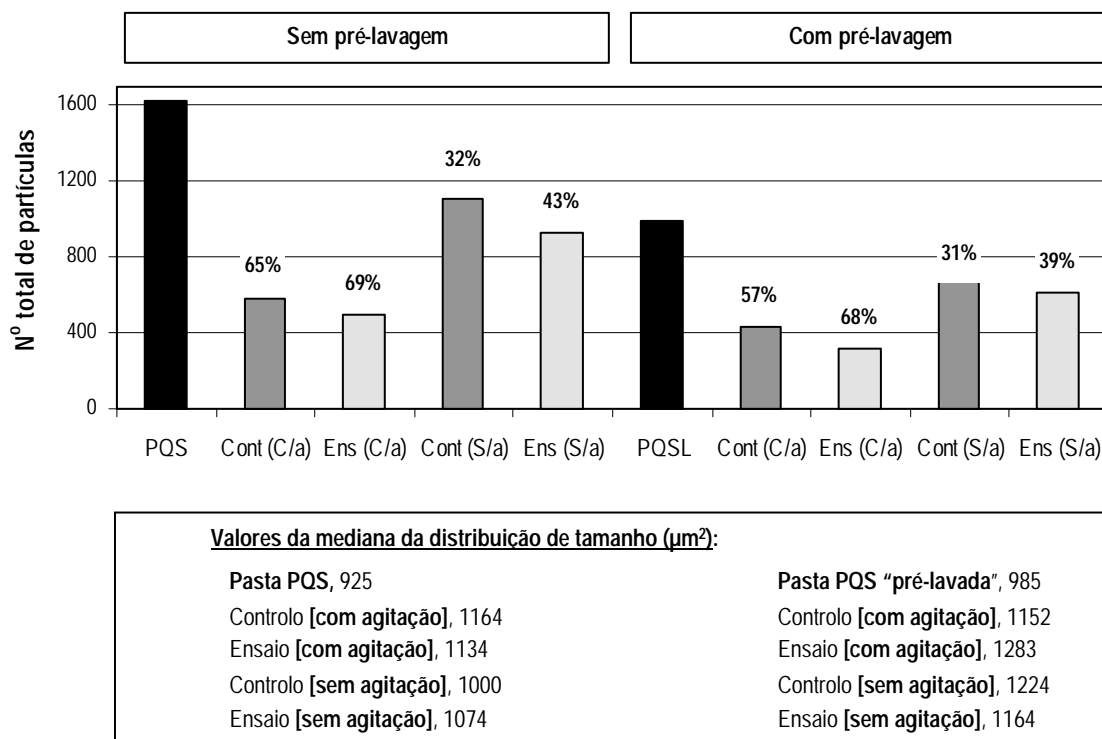


Figura 3.76.: Contagem média das partículas (efeito da "pré-lavagem" e da agitação na remoção da tinta da pasta química secundária tratada com *Buzyme 2523*).

3.3.5. Destintagem enzimática versus destintagem química

Os ensaios apresentados nas Secções 3.3.3. e 3.3.4. permitiram identificar um conjunto de condições operatórias críticas para a destintagem das pastas de papel. De um modo geral, essas condições foram tidas em conta nos tratamentos apresentados na presente Secção.

O principal objectivo do estudo aqui apresentado, consiste na comparação da eficiência dos processos de destintagem por via química e por via enzimática. Pretendeu-se estabelecer esta relação em pastas de papel com diferentes características (tendo em conta, principalmente, o método de impressão e a composição da tinta impressa). Optou-se pelo tratamento de três amostras, nomeadamente a pasta química secundária (PQS) e as pastas de papel de fotocópia e de papel impresso a laser, desintegradas a 10% de consistência (FOT10% e LAS10%, respectivamente). As características destas pastas apresentam-se resumidas na Tabela 3.22.; mais informações sobre estas pastas apresentam-se nas Figuras 3.36. a 3.39. (Secção 3.3.2.). As amostras diferem, essencialmente, na quantidade e tamanho das partículas de tinta presentes nas pastas.

Ainda que se tenha verificado a importância da remoção preliminar de contaminantes (Secções 3.3.3. e 3.3.4.), as pastas foram tratadas sem que essa etapa fosse introduzida, simplificando a sequência experimental. As reacções, tanto químicas como enzimáticas, decorreram a uma consistência de 11%, de modo a intensificar a “erosão” da superfície das fibras durante o tratamento; a metodologia de separação fibra/partículas de tinta foi seleccionada de acordo com o tamanho das partículas presentes nas amostras (Figura 3.77.): a pasta PQS foi lavada e as FOT10% e LAS10% foram sujeitas a

Tabela 3.22.: Resumo das características das pastas PQS, FOT10% e LAS10% (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)

	PQS	FOT10%	LAS10%
Drenabilidade (°SR)	31	26	25
Tracção (Nm/g)	2.8	3.1	3.1
Rebentamento (kPam²/g)	42.5	44.5	47.7
Rasgamento (mNm²/g)	8.8	9.7	9.8
Área coberta de tinta (ppm)	5331	14976	13595
Grua de brancura ISO (UVEX), %	66.8		*
ERIC (UVEX), ppm	88.4		*

* Não foi possível determinar o grau de brancura ISO e o ERIC, provavelmente devido à interferência de agentes fluorescentes.

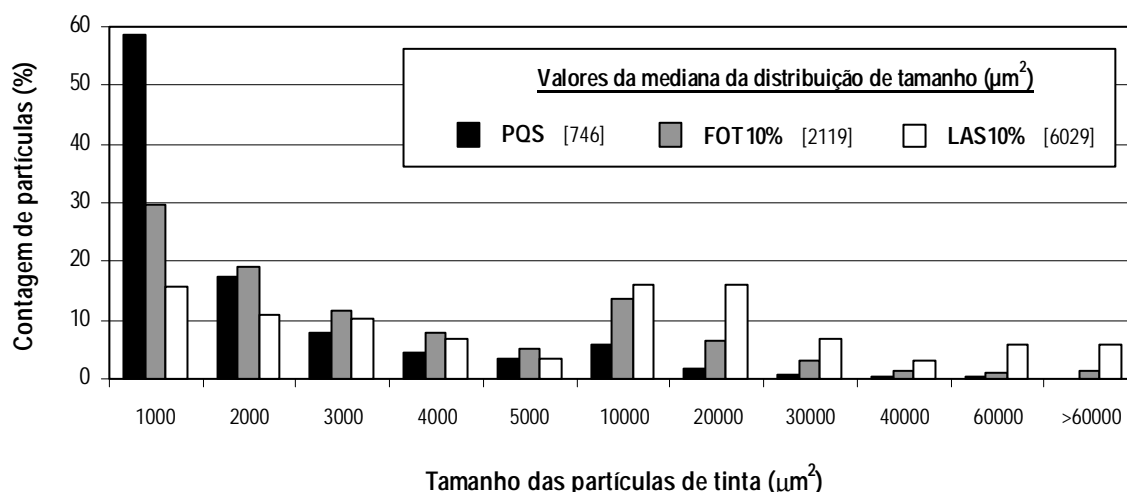


Figura 3.77.: Comparação dos perfis de distribuição de tamanho das partículas de tinta (Pasta química secundária, Pasta de papel de fotocópia desintegrado a 10% de consistência, Pasta de papel impresso a laser desintegrado a 10% de consistência).

flutuação e lavagem. Os tratamentos enzimáticos decorreram ao pH “natural” das pastas; esse valor varia ligeiramente (pH médio das suspensões ≈ 7.5), de acordo com o tipo de pasta em questão (depende essencialmente do tipo de aditivos utilizado no ciclo de produção anterior). Os tratamentos químicos decorreram a pH 11.4, por adição de hidróxido de sódio. As condições gerais de tratamento apresentam-se descritas nas Tabelas 2.7. e 2.8.. A primeira série de ensaios foi efectuada com a pasta PQS, sobre a qual foi testado um maior número de enzimas (entre as quais, algumas das utilizadas na Secção 3.3.4.). A partir destes resultados, seleccionaram-se algumas das enzimas mais interessantes, e só estas foram aplicadas às pastas de papel impresso a laser e de fotocópia. Ainda que a actividade enzimática esteja condicionada pelo tipo de papel, admitiu-se que estas enzimas pudessem resultar eficazmente no tratamento das pastas FOT10% e LAS10%.

3.3.5.1. Pasta química secundária

Tendo em conta as alterações detectadas nas propriedades de resistência do papel, depois do tratamento enzimático da pasta PQS, destacam-se as enzimas *IOGEN celulase*, *CCMI 498*, *CCMI 84* e *Celluclast 1.5L* (Figura 3.78.). Estas enzimas permitem, nas condições em que foram aplicadas, acréscimos nos índices de resistência (Tracção: 6% com *CCMI 84*, 4% com *CCMI 498* e 2% com *IOGEN celulase*; Rebentamento: 11% com *Celluclast 1.5L*, 7% com *CCMI 84*, 11% com *CCMI 498* e 4% com *IOGEN celulase*; Rasgamento: 4% com *Celluclast 1.5L*, 5% com *CCMI 84* e 1% com *IOGEN celulase*). No caso da *CCMI 498*, a drenabilidade também é beneficiada (diminuição de 5% no °SR).

As preparações *Xilanase Cd.*, *Viscozyme L*, *AXC (Biocon)* e *Novozym 342* apresentam perdas de resistência moderadas. Finalmente, as preparações *Buzyne 2523*, *Pentopan mono* e *SAFISYM CP.*, apresentam perdas mais acentuadas e variações mais significativas na drenabilidade (diminuição do °SR entre 10 a 14%).

Tal como se tem vindo a verificar (Secções 3.2.2. e 3.3.4.), dificilmente se estabelece uma relação entre as doses de enzima aplicadas no tratamento (Tabela 2.8.), a actividade hidrolítica das preparações utilizadas (Tabela 3.23.) e as alterações nas propriedades físicas da pasta e do papel (Figura 3.78.).

Nestes ensaios, o comportamento da *Viscozyme L* e da *Xilanase Cd.*, foi bastante diferente do observado anteriormente (Figura 3.59. versus Figura 3.78.); este facto pode ser consequência da dosagem mais baixa (*Viscozyme L*) e da mudança de pH do meio de reacção (ambas).

Relativamente às outras preparações, parece importante considerar o caso da *Pentopan mono* e da *AXC (Biocon)*, onde a relação FPase: xilanase (1:214 e 1:1308, respectivamente, Tabela 2.1.) demonstra

uma actividade xilanolítica predominante que, quando associada à actividade celulolítica, conduz a modificações importantes nas propriedades físicas. Este efeito sinérgico é correntemente referido por vários autores (Secção 3.2.2.). Nas restantes soluções (*Celluclast 1.5L*, *Novozym 342*, *IOGEN celulase* e *SAFISYM CP.*), aplicadas às pastas a 0.5 FPU/g a.s., a relação de actividades (FPase: CMCase: xilanase, 1:0.5:10, 1:--:80, 1:4.4:12 e 1:14.8:18, respectivamente) não permite esclarecer os resultados obtidos. É provável que neste caso, a actividade crítica seja a endoglucanolítica, ou outra, não quantificada. À semelhança do discutido relativamente à drenabilidade, é provável que as características de adsorção e modificação das propriedades superficiais justifiquem a impossibilidade de correlacionar a actividade enzimática com a modificação das pastas e do papel.

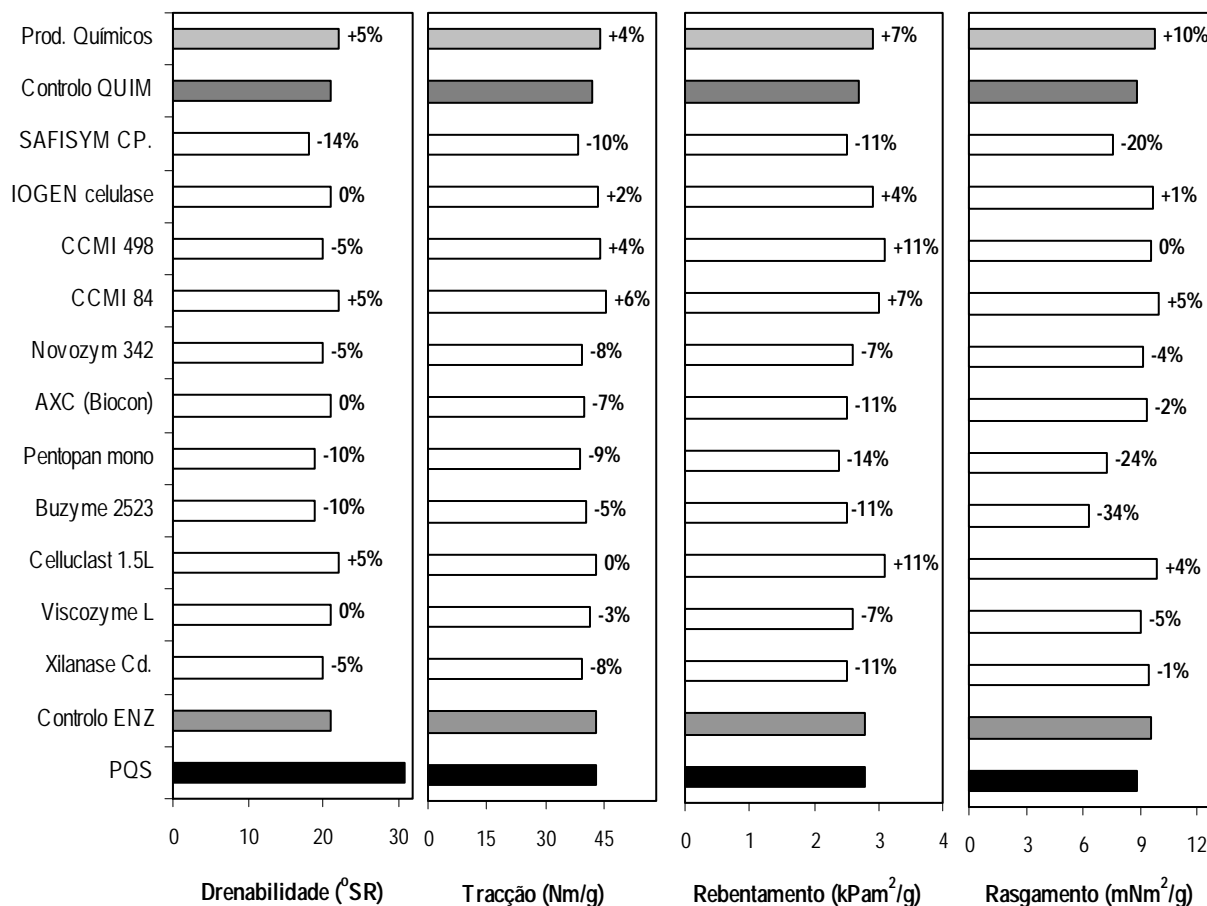
Tabela 3.23.: Quantificação da degradação da pasta de papel e caracterização do perfil de distribuição de tamanho das partículas de tinta (destintagem da pasta química secundária)

ENSAIO	% solubilização	Número total de partículas de tinta	Medianas da distribuição de tamanho das partículas de tinta (μm^2)
Controlo ENZ	--	850	822
<i>Xilanase Cd.</i>	3.1	422	836
<i>Viscozyme L</i>	1.7	872	895
<i>Celluclast 1.5L</i>	1.1	457	806
<i>Buzyme 2523</i>	1.0	310	689
<i>Pentopan mono</i>	2.5	214	940
<i>AXC (Biocon)</i>	2.3	164	896
<i>Novozym 342</i>	0.8	369	1179
<i>CCMI 84</i>	1.1	325	1037
<i>CCMI 498</i>	0.8	583	867
<i>IOGEN celulase</i>	0.5	290	1403
<i>SAFISYM CP.</i>	1.3	317	1597
Controlo QUIM	--	745	1233
Produtos Químicos	--	262	1042

Nas preparações *Buzyme 2523*, *SAFISYM CP.* e *Novozyme 342*, os danos causados na resistência, podem ainda estar associados à presença de outros produtos de destintagem, além da actividade enzimática. Tal como no caso da *Buzyme 2523* (Secção 3.3.4.2.), as pastas de controlo preparadas com *SAFISYM CP.* ou *Novozyme 342* fervida apresentam características bastante diferentes das preparadas na ausência de enzima.

A aplicação de produtos químicos às pastas permitiu a melhoria dos índices de resistência e a diminuição da drenabilidade. Os resultados são comparáveis aos obtidos com algumas das enzimas, nomeadamente, *IOGEN celulase*, *CCMI 498*, *CCMI 84* e *Celluclast 1.5L*.

3.3. Destintagem de pastas



As condições de tratamento encontram-se especificadas nas Tabelas 2.7. e 2.8.. No final do tratamento químico (pH 11.4) e enzimático, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por lavagem.

A caracterização apresentada para a amostra “Controlo enzimático” consiste na média obtida a partir dos ensaios de controlo efectuados para cada enzima; no caso das enzimas *Buzyme 2523*, *SAFISYM CP.* e *Novozyme 342*, as pastas de controlo foram tratadas na ausência de enzima.

Figura 3.78.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta química secundária).

Do conjunto de enzimas testado, apenas uma das enzimas se mostrou totalmente ineficiente na destintagem da pasta PQS (*Viscozyme L*). Independentemente da extensão da remoção, as restantes permitiram a destintagem (Figura 3.79.): *Xilanase Cd.* (16%), *Celluclast 1.5L* (21%), *Buzyme 2523* (26%), *Pentopan mono* (29%), *AXC (Biocon)* (42%), *Novozyme 342* (25%), *Xilanase CCMI 84* (24%), *Xilanase CCMI 498* (8%), *IOGEN celulase* (39%), *SAFISYM CP.* (22%). A eficiência de remoção foi calculada a partir dos valores obtidos por AI (área coberta de tinta, ppm). Excepto no caso da *AXC (Biocon)*, *Xilanase CCMI 84* e *Xilanase CCMI 498*, os valores de ERIC e grau de brancura ISO certificam esses resultados, embora as variações nestes parâmetros sejam menos nítidas. Tal como foi

referido anteriormente não é possível identificar a actividade determinante para a destintagem (Secção 3.3.4.). No caso da pasta PQS, independentemente da actividade predominante (ou da combinação de actividades), as preparações enzimáticas testadas resultam bastante bem, facilitando o desalojamento das partículas de tinta da superfície das fibras. À excepção dos ensaios com *Buzyme 2523*, *Novozyme 342*, *Xilanase CCMI 84*, *IOGEN celulase* e *SAFISYM CP.*, as preparações não alteram o perfil de distribuição de tamanho das partículas (Tabela 3.23.). A *Buzyme 2523* promove a fragmentação e/ou remoção das partículas maiores, aumentando a percentagem relativa das partículas mais pequenas (Secção 3.3.4.1.); as outras (em particular a *IOGEN celulase* e a *SAFISYM CP.*), facilitam a remoção das partículas mais pequenas. A alteração do perfil de distribuição de tamanho das partículas de tinta nas pastas tratadas, não parece ter condicionado a destintagem, nomeadamente a etapa responsável pela separação entre as fibras e as partículas de tinta.

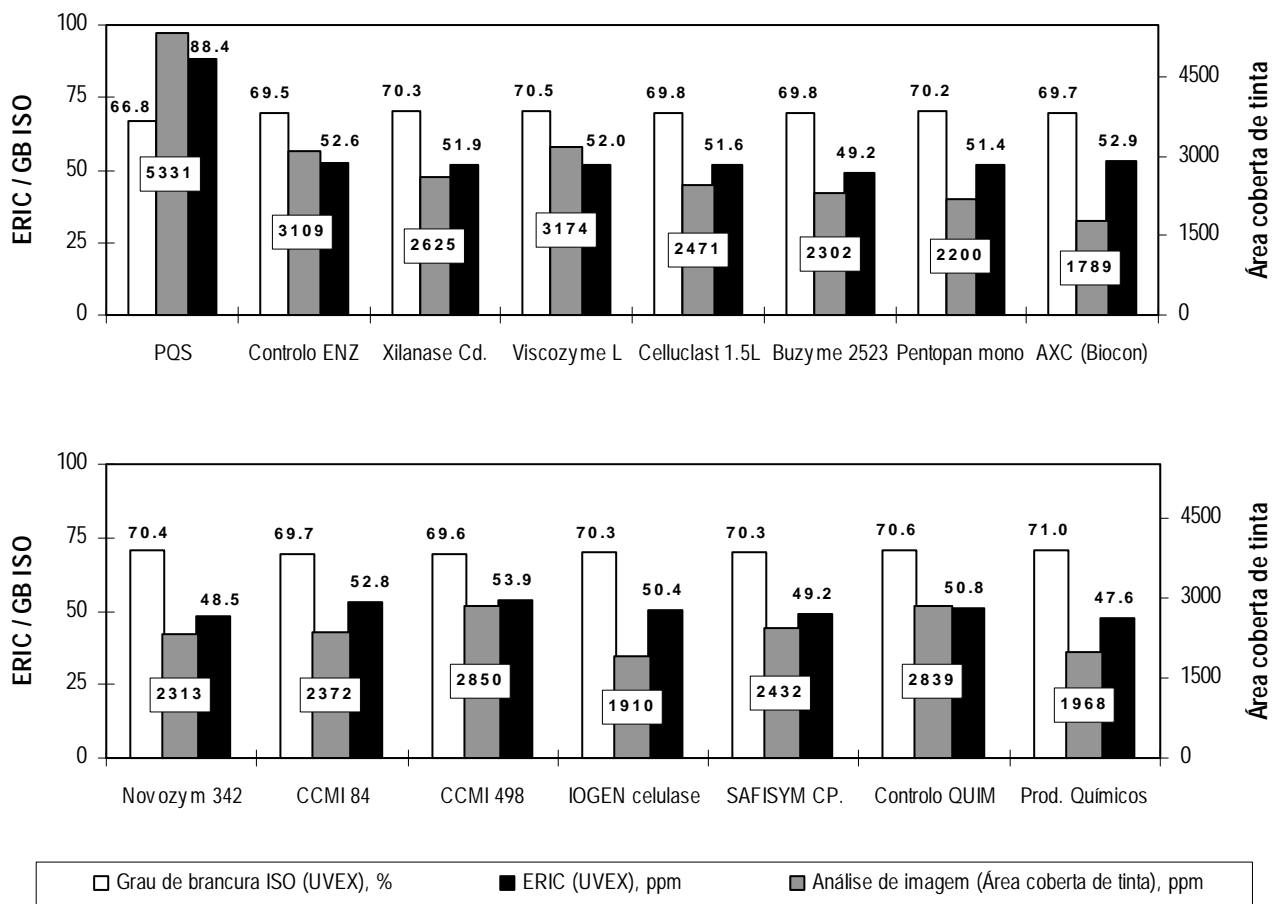


Figura 3.79.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da pasta química secundária.

A eficiência encontrada para a via enzimática, torna-a competitiva com o processo químico (eficiência de 31%), principalmente na aplicação de *Celluclast 1.5L*, *Xilanase CCMI 84* e *IOGEN celulase*, que não causaram danos na resistência do papel, pelo contrário melhoram-na.

Paralelamente aos efeitos na remoção de tinta e nas propriedades físicas do papel, interessa considerar a componente ambiental para cada um dos processos. São vários os estudos onde se avaliou a carga poluente das águas residuais provenientes dos processos químico e enzimático. De um modo geral, o método enzimático está associado a uma menor carga poluente e menor toxicidade, envolvendo um menor impacto ambiental. Além desta, existe ainda uma vantagem económica, associada a menores custos de reagentes e de energia para tratamento das pastas e de águas residuais (Kim *et al.*, 1991; Jeffries *et al.*, 1994; Heise *et al.*, 1995; Jobbins e Franks, 1997; Bajpai e Bajpai, 1998; Knudsen *et al.*, 1998).

Destintagem com *Xilanase CCMI 84*

A enzima *Xilanase CCMI 84* desperta especial interesse neste estudo uma vez que foi desenvolvida especificamente para este trabalho. Perante a sua efectividade na destintagem e manutenção da resistência da pasta PQS, foram efectuados novos testes com esta preparação. Para isso realizou-se uma nova cultura de *Trichoderma viride* CCMI84, para produção desta actividade. Quando se procedeu à destintagem da pasta PQS com a preparação obtida na segunda cultura, mantiveram-se todas as condições experimentais aplicadas anteriormente. A dosagem de enzima baseou-se na actividade xilanolítica dos preparados, tendo sido aplicado 1 U/g a.s. (Tabela 2.8.). No entanto, deve ter-se em atenção que a relação entre as actividades quantificadas, não é a mesma para a *Xilanase CCMI 84* obtida na 1^a e na 2^a culturas: a razão FPase: xilanase é de 1:19 no primeiro caso e de 1:11 no segundo (Tabela 2.1.). Nestas condições, o tratamento com a preparação *Xilanase CCMI 84* (2^a cultura) está associado a uma actividade celulolítica mais elevada. Essa diferença reflecte-se nos resultados obtidos (Tabela 3.24.).

Como se pode verificar, a proporção relativa entre as actividades, parece determinar alterações na eficiência do tratamento. Neste caso, o aumento da actividade FPase durante o tratamento beneficiou a destintagem, provavelmente porque auxiliou no desalojamento das partículas de tinta da superfície do papel, em particular das mais pequenas (veja-se que a mediana da distribuição de tamanho das partículas de tinta aumentou de 1037, nos primeiros ensaios, para 1254, nos segundos). As medidas de ERIC e de grau de brancura ISO não asseguram as mesmas conclusões, provavelmente pelas alterações no perfil de distribuição de tamanho das partículas. Essa situação não é detectada nos valores de GB, mas o ERIC reflecte a alteração na dimensão das partículas (o aumento da percentagem de partículas mais pequenas agrava os valores de ERIC). Tal como seria de esperar, a actividade

celulolítica também afecta as propriedades físicas da pasta e do papel, manifestando-se no aumento da drenabilidade e na diminuição dos índices de resistência (rebetamento e rasgamento).

Tabela 3.24.: Destintagem da pasta PQS com a *Xilanase CCMI 84*, obtida a partir de diferentes culturas (propriedades físicas e avaliação da sujidade por AI, grau de brancura ISO e ERIC)

	PQS	Controlo	<i>Xil. CCMI 84 (1ª cultura)</i>	<i>Xil. CCMI 84 (2ª cultura)</i>
Drenabilidade (°SR)	31	21	22	20
Tracção (Nm/g)	42.5	42.5	45.1	44.0
Rebetamento (kPam²/g)	2.8	2.8	3.0	3.1
Rasgamento (mNm²/g)	8.8	9.5	10.0	9.5
Área coberta de tinta (ppm)	5331	3109	2372	1713
Mediana (µm ²)	746	895	1037	1254
Grau brancura ISO (UVEX), %	66.8	69.5	69.7	69.6
ERIC (UVEX), ppm	88.4	52.6	52.8	51.5

3.3.5.2. Pasta de papel de fotocópia e de impressão laser

Tal como tinha sido referido, algumas das enzimas aplicadas à pasta PQS foram testadas nas pastas FOT10% e LAS10%. Essa selecção teve em consideração:

- (i) a eficiência na remoção de tinta (em ordem decrescente: *Biocon (AXC)*, *IOGEN celulase*, *Pentopan mono*, *Buzyme 2523*, *Novozyme 342*, *Xilanase CCMI 84*, *SAFISYM CP.*, *Celluclast 1.5L*, *Xilanase Cd.*, *Xilanase CCMI 498*);
- (ii) destas, as que ainda estavam disponíveis para testes (*Biocon (AXC)*, *IOGEN celulase*, *Pentopan mono*, *Buzyme 2523*, *Novozyme 342*, *SAFISYM CP.*, *Celluclast 1.5L*, *Xilanase Cd.*);
- (iii) as que não se suspeitava estarem afectadas pela presença de outros produtos de destintagem (*Biocon (AXC)*, *IOGEN celulase*, *Pentopan mono*, *Celluclast 1.5L*, *Xilanase Cd.*);

Sobre este grupo de preparações enzimáticas, salienta-se que:

- (iv) a *Biocon (AXC)* é a mais eficiente na remoção de tinta na pasta PQS;
- (v) a *IOGEN celulase*, é igualmente eficiente na remoção de tinta na pasta PQS, e particularmente vantajosa já que não prejudica as propriedades de resistência do papel;

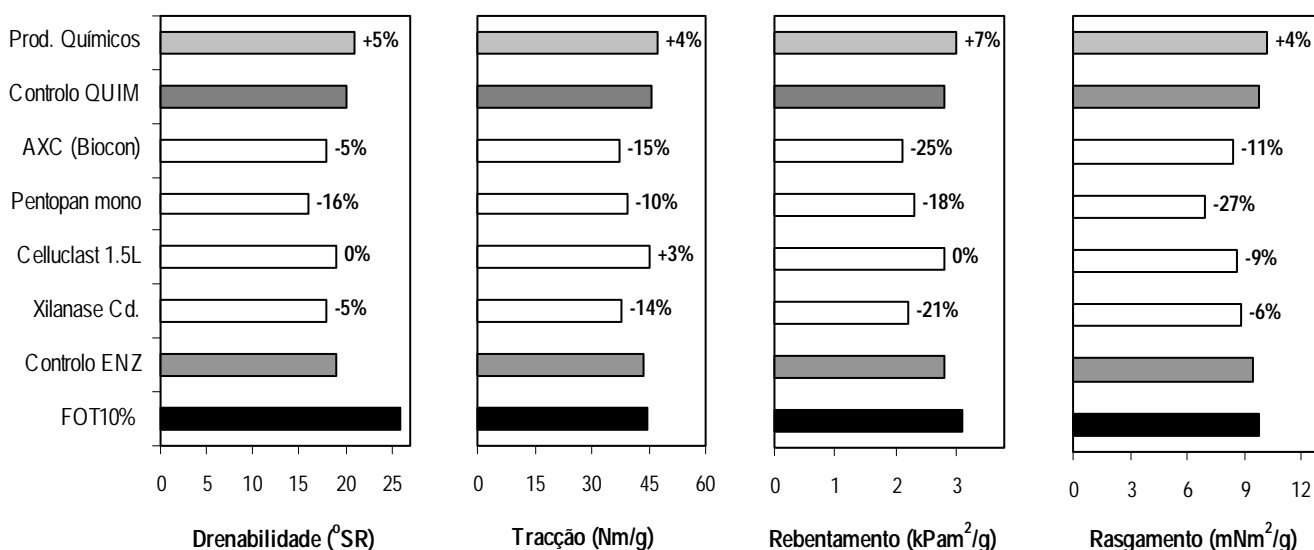
3.3. Destintagem de pastas

(vi) a *Xylanase Cd.*, pela actividade xilanólítica predominante, pode fornecer informações comparativas interessantes;

(vii) o *Celluclast 1.5L*, já foi várias vezes utilizado em trabalhos de destintagem enzimática (Jeffries *et al.*, 1993, 1994; Woodward *et al.*, 1994; Treimanis *et al.*, 1999).

Entre estas, apenas a *IOGEN celulase* não foi testada, meramente por falta de disponibilidade; na altura em que esta enzima foi adquirida, já o trabalho experimental de destintagem tinha terminado, tendo-se apenas efectuado o teste sobre a pasta PQS.

As Figuras a seguir apresentadas resumem os resultados obtidos (Figuras 3.80. - 3.83.).



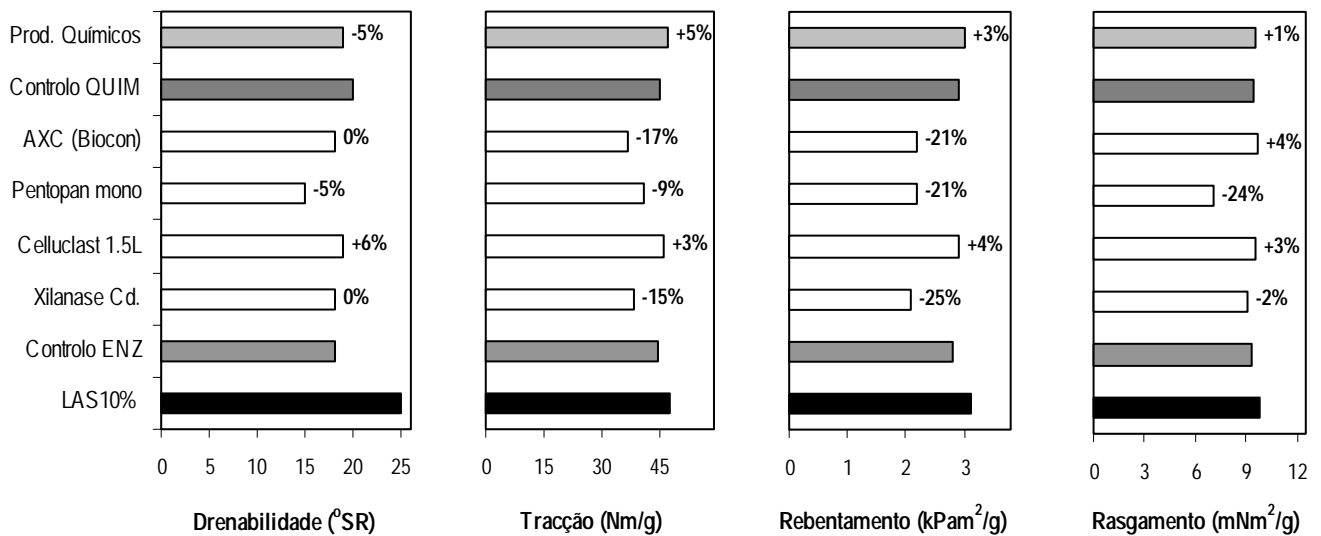
As condições de tratamento encontram-se especificadas nas Tabelas 2.7. e 2.8.. No final do tratamento químico (pH 11.4) e enzimático, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação e lavagem. A caracterização apresentada para o ensaio de controlo consiste na média obtida a partir dos ensaios de controlo efectuados para cada enzima.

Figura 3.80.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta de papel de fotocópia - desintegração a 10% de consistência).

Ainda que a modificação das resistências esteja associada a variações diferentes, dependendo da amostra tratada (PQS, FOT10% ou LAS10%), o efeito das preparações enzimáticas manifesta-se fundamentalmente da mesma maneira: a preparação *Celluclast 1.5L* não provoca danos na resistência do papel (à excepção do índice de rasgamento, na pasta FOT10% tratada), enquanto que as outras,

beneficiam a drenagem das pastas e prejudicam a resistência do papel (Figuras 3.80. e 3.81.). Os danos causados foram mais significativos com estas pastas do que com a pasta PQS. Este facto pode estar associado à composição do papel (sobre o qual não se dispõem dados que permitam dissertar sobre esta hipótese) ou às etapas de flutuação e lavagem (Secção 3.3.4.).

A aplicação de produtos químicos segue a tendência prevista, embora o acréscimo de resistência não seja significativo.



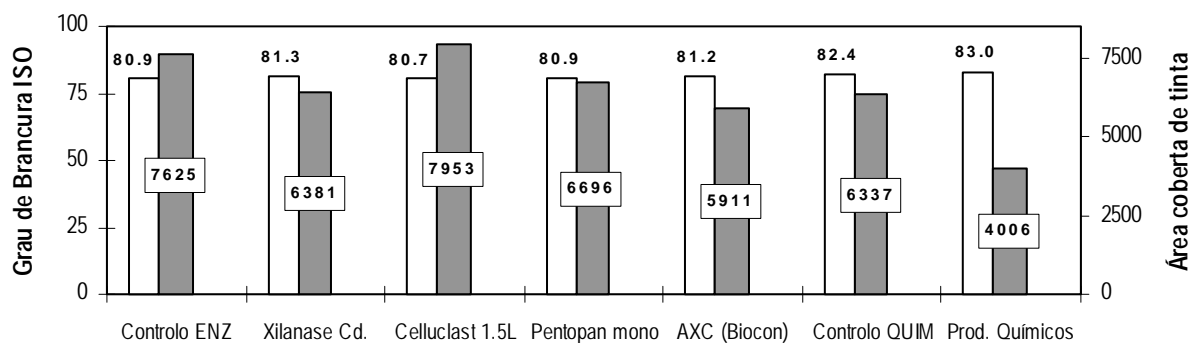
As condições de tratamento encontram-se especificadas nas Tabelas 2.7. e 2.8.. No final do tratamento químico (pH 11.4) e enzimático, a separação das partículas de tinta e das fibras foi efectuada por flutuação e lavagem. A caracterização apresentada para o ensaio de controlo consiste na média obtida a partir dos ensaios de controlo efectuados para cada enzima.

Figura 3.81.: Modificação das propriedades físicas da pasta e do papel em função dos processos de destintagem química e enzimática (Pasta de papel impresso a laser – desintegração a 10% de consistência).

As pastas FOT10% e LAS10%, constituídas unicamente por papel de fotocópia e impresso a laser, respectivamente, são consideradas as mais difíceis de destintar pelos métodos tradicionais. Esse facto tem a ver com o modo como a tinta se deposita na superfície do papel, misturando-se com as fibras e formando filmes fortemente aderidos. Nestas condições, a dispersão completa dos filmes de tinta, em partículas mais pequenas não é, na maioria das vezes, possível (Secção 3.3.3.). Admitindo a estratificação dos filmes de tinta xerográfica, quando aderidos à superfície do papel, facilmente se compreende porque é que os processos de destintagem são, muitas vezes, sistemas complicados. Tal como a Figura 1.45. indica, o problema reside na remoção da camada primária, que se encontra

fortemente aderida às fibras. Os métodos mecânicos e químicos, em condições operatórias moderadas, podem ser bastante efectivos na dispersão da tinta superficial, mas a remoção da camada primária obriga a condições mais agressivas (maior custo, maior impacto ambiental). Uma vez que a composição destas tintas as torna muito resistentes, não é possível garantir eficazmente a quebra da sua estrutura de ligação (como se faz, por exemplo, pela acção das lipases, nas tinta à base de óleo). Nesta situação, a estratégia de intervenção mais favorável, implica que todos os esforços sejam direccionados para o “ataque” das regiões de ligação fibra/tinta, fragilizando-as e contribuindo para o desalojamento da tinta. A acção de algumas enzimas tem vindo a comprovar-se bastante eficaz para este efeito. Além disso, pode promover a eliminação de resíduos de fibras que possam ter ficado aderidos à superfície das partículas desalojadas, facilitando a sua posterior separação do manto de fibras. Esta actuação mostrou-se adequada à pasta PQS, embora neste caso, a dificuldade prevista para a destintagem fosse menor. Mediante a selecção das pastas FOT10% e LAS10%, pretendeu-se verificar a eficiência do método enzimático em situações de destintagem mais complexas.

Tal como previsto, as pastas FOT10% e LAS10%, reagem de modo diferente aos tratamentos químico e enzimático (Figuras 3.82. e 3.83.). A principal alteração está associada à destintagem da pasta de papel impresso a laser, onde nenhuma das enzimas testadas foi favorável à remoção de tinta. Nesta pasta, a destintagem só foi possível mediante a aplicação de produtos químicos, não se conseguindo ultrapassar uma eficiência de 18%. No caso do papel de fotocópia, a destintagem enzimática



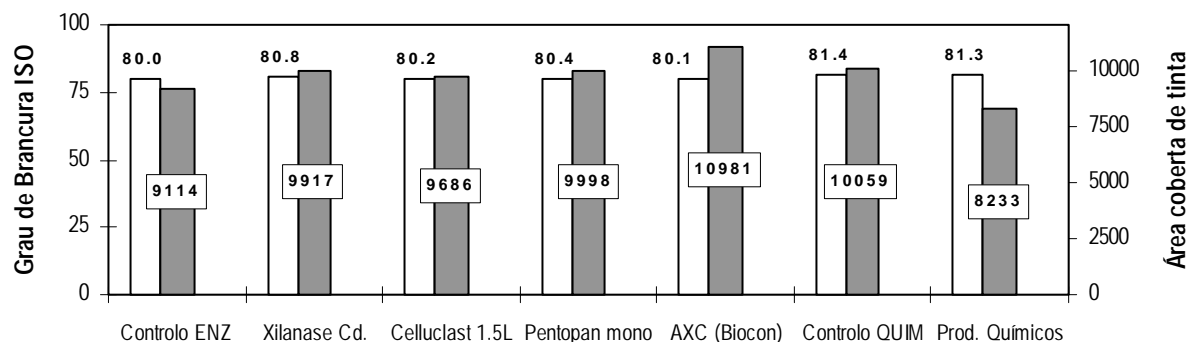
□ Grau de Brancura ISO (UVEX), %

■ Análise de Imagem (Área coberta de tinta), ppm

O valor da área coberta de tinta, determinada por AI, na pasta **FOT10%** é de 14976 ppm. Nesta pasta, não foi possível determinar os valores de ERIC e do grau de brancura ISO, provavelmente devido à presença de agentes fluorescentes; a sua remoção durante o processamento da pasta só permite a quantificação do grau de brancura nas amostras tratadas (“Controlo” e “Ensaio”).

Figura 3.82.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da pasta de papel de fotocópia (desintegração a 10% de consistência).

mostrou-se favorável, ainda que não tivesse sido tão eficiente como a química: 16% (*Xilanase Cd.*), 12% (*Pentopan mono*) e 22% (*AXC (Biocon)*) versus 37% (produtos químicos). Um factor condicionante poderá ser a dosagem de produtos de destintagem (enzimas ou reagentes químicos), não optimizada para a pasta em questão.



□ Grau de Brancura ISO (UVEX), %

■ Análise de Imagem (Área coberta de tinta), ppm

O valor da área coberta de tinta, determinada por AI, na pasta **LAS10%** é de 13595 ppm. Nesta pasta, não foi possível determinar os valores de ERIC e do grau de brancura ISO, provavelmente devido à presença de agentes fluorescentes; a sua remoção durante o processamento da pasta só permite a quantificação do grau de brancura nas amostras tratadas (“Controlo” e “Ensaio”).

Figura 3.83.: Comparação da eficiência dos processos de destintagem química e enzimática na remoção da tinta da pasta de papel impresso a laser (desintegração a 10% de consistência).

3.3.6. Síntese

Para avaliação do efeito das enzimas/produtos químicos na destintagem pode recorrer-se à análise de imagem e ao ERIC; o GB, nem sempre reflecte convenientemente as alterações que ocorrem nas amostras. A eficiência do processo é, no entanto, diferente em função da metodologia utilizada; a correlação entre os resultados só é possível em amostras que apresentem perfis de distribuição de tamanhos das partículas de tinta semelhantes (Secção 3.3.1.).

O conjunto de resultados apresentado neste trabalho permite verificar a complexidade dos sistemas de destintagem. De facto, a quantidade de factores que afectam a eficiência dos tratamentos é muito elevada, não permitindo um estudo rápido e simples. Uma situação de destintagem pouco favorável pode, por vezes, ser modificada pela alteração de um determinado factor experimental. Infelizmente, a identificação da variável “chave”, nem sempre é realizável de modo expedito.

Como agravante, tem-se a grande variedade de amostras a reciclar, para as quais é geralmente difícil definir um protocolo único e eficiente. Este facto foi evidenciado no trabalho, onde se utilizaram as amostras de pasta química/mecânica secundária, papel impresso a laser, papel de fotocópia e mistura de papeis com diferente tipo de impressão.

O trabalho desenvolvido permite apresentar um conjunto de condições essenciais, a considerar na selecção de um método experimental mais adequado:

- Desintegração das amostras: as condições mais efectivas à desfibração vão depender da qualidade do papel a reciclar, nomeadamente da sua resistência, do método de impressão utilizado e da composição da tinta impressa. De um modo geral, a consistência elevada e a acção mecânica são favoráveis, mas implicam um controlo mais cuidadoso do processo; a temperatura de operação também é importante uma vez que pode alterar o comportamento da tinta, favorecendo a sua separação da superfície das fibras. A desintegração modifica o “estado” das partículas de tinta, nomeadamente o seu tamanho e forma (Secção 3.3.2.). Estas alterações são determinantes para as etapas a montante.
- Lavagem preliminar das pastas: independentemente do tipo de tratamento aplicado (químico ou enzimático), este procedimento é essencial à obtenção de pastas finais mais “limpas”; a “pré-lavagem” evita a re-deposição das partículas de tinta desalojadas durante a desintegração e/ou permite uma acção mais efectiva dos produtos de destintagem pela remoção dos aditivos em suspensão (Secções 3.3.3.3. e 3.3.4.2.).
- Acção mecânica: a influência deste parâmetro foi avaliada pela alteração da consistência de reacção (química ou enzimática) e pela presença/ausência de agitação durante o tratamento das pastas. Nas condições experimentais utilizadas, a acção mecânica favoreceu a destintagem química e enzimática, provavelmente porque auxiliou o destacamento da tinta das fibras do papel e melhorou a dispersão dos produtos de destintagem na suspensão (Secções 3.3.3.3. e 3.3.4.2.).
- Etapa de separação fibra/partículas de tinta: a selecção da metodologia mais adequada está associada ao tamanho das partículas que se pretende remover da suspensão. Não é possível considerar a eficiência de um processo de destintagem sem considerar atentamente esta etapa do processo: se não se garantir a sua separação das fibras, o desalojamento das partículas da superfície das fibras é inútil. No presente trabalho, foram testadas as operações de lavagem e/ou flutuação, tendo-se verificado que para a amostra PQS (50% das partículas com tamanho inferior a 34 μm ; diâmetro médio: 55 μm) a mais adequada seria a lavagem e para as pastas MIST4% (50% das partículas com tamanho inferior a 59 μm ; diâmetro médio: 157 μm), FOT10% (50% das partículas com tamanho inferior a 52 μm ; diâmetro médio: 90 μm) e LAS10% (50% das partículas com tamanho inferior a 88 μm ; diâmetro médio: 139 μm) seria a flutuação. Esta etapa de processamento não é inócua para a qualidade das

pastas uma vez que pode provocar modificações importantes nas suas propriedades (Secções 3.3.3.2. e 3.3.4.2.).

- Doseamento de produtos de destintagem: sejam produtos químicos ou enzimáticos, a optimização da dosagem mais adequada ao tratamento é indispensável. O ajuste da concentração deve ter em conta a eficiência de destintagem e o efeito que os produtos exercem sobre as propriedades da pasta e do papel. O tratamento químico em meio alcalino associa ganhos na resistência do papel a perdas na capacidade de drenagem das pastas tratadas (Secções 3.3.3. e 3.3.5.). O efeito do tratamento enzimático depende das características das preparações enzimáticas utilizadas; a actividade hidrolítica das enzimas aplicadas exige que a reacção seja convenientemente controlada de modo a evitar a perda de resistência (Secções 3.3.4. e 3.3.5.). Além disso, deve ter-se em consideração as alterações das características das partículas de tinta geradas. As condições mais favoráveis dependem da amostra a tratar (a ver adiante).
- Utilização de adjuvantes de destintagem: a acção dos adjuvantes de destintagem, geralmente os surfactantes, pode estar associada a alterações no papel ou na tinta e/ou ao comportamento de outros reagentes em suspensão. No caso das enzimas, pode melhorar a sua actividade e aumentar a sua estabilidade, sendo por vezes incluídos nas formulações enzimáticas comerciais. Estas observações foram tidas em conta nos ensaios realizados (Secção 3.3.4.2.: "Destintagem com Celluclast 1.5L"), mas não foi possível comprovar o benefício previsto para a combinação "enzima + surfactante"; é possível que o tipo e/ou a dosagem de surfactante tenham sido mal seleccionados. A presença de adjuvantes de destintagem foi testada numa preparação comercial suspeita; os resultados não permitiram certificar a hipótese colocada (Secção 3.3.4.2.: "Destintagem com Buzyme 2523").

A análise comparativa dos processos de destintagem química e enzimática foi efectuada apenas com três das pastas acima mencionadas: pasta química secundária (PQS), papel de fotocópia (FOT10%) e impresso a laser (LAS10%). Em condições de tratamento semelhantes (à excepção da etapa de separação fibra/partículas de tinta), a amostra mais fácil de destintar foi a PQS e a mais difícil a LAS10%. O processo mais crítico foi o enzimático, demonstrando a importância da relação "tipo de amostra/selectividade das enzimas" (Secção 3.3.5.).

No caso da pasta PQS, foram identificadas algumas enzimas particularmente eficientes, tendo em conta que não prejudicaram os índices de resistência do papel (nas condições de reacção utilizadas): *Celluclast 1.5L*, *Xilanase CCMI 84* e *IOGEN celulase*. A enzima AXC (Biocon) é interessante uma vez que permite a máxima remoção de tinta (42%), mas afecta as propriedades da pasta e do papel (Secção 3.3.5.1.). Embora o estudo desenvolvido esteja provavelmente longe de definir as condições operatórias ideais, indica que a via enzimática é um processo competitivo, capaz de permitir pastas de

qualidade equivalente às obtidas pelo método químico. A principal vantagem da destintagem enzimática é provavelmente o seu menor impacto ambiental; as desvantagens estão associadas à maior dependência deste método das condições de processo (papel, água, equipamento da fábrica).

A destintagem das pastas FOT10% e LAS10% é mais favorável pelo método químico (37% e 18%, respectivamente); na pasta LAS10% a remoção de tinta também é viável pelo processo enzimático (eficiência máxima de 22%), mas as propriedades de resistência são mais facilmente afectadas.

4. Principais conclusões e planos de trabalho

A aplicação de métodos biotecnológicos na indústria da pasta e do papel tem como finalidade o aperfeiçoamento das etapas de processo de modo a minimizar os impactos ambientais, os consumos (energia, água, matéria-prima) e a melhorar a qualidade do produto final. O presente trabalho foi desenvolvido com o objectivo principal de modificar as características das fibras (especialmente das recicladas) e de destintar recolhas de papel variado de modo a melhorar o potencial papelero das pastas; pretendeu-se o aumento da drenabilidade e da resistência, e a redução do número de contaminantes nas pastas testadas. A estratégia de estudo consistiu em tratar enzimaticamente pastas de papel de diferente natureza (aplicação de celulases e/ou xilanases) e comparar os resultados com os obtidos mediante a aplicação dos métodos mais tradicionais. Como conclusão podem destacar-se os seguintes aspectos:

(i) dependendo da pasta a tratar, a aplicação destas enzimas é possível, tanto na modificação das propriedades das fibras do papel como na destintagem. No entanto, a selecção de uma preparação enzimática que não seja prejudicial às propriedades de resistência do papel é um processo difícil. Esta situação será ainda mais crítica a nível industrial, onde a qualidade e selectividade das amostras é, na maioria das vezes, muito variável e difícil de controlar. A solução para uma aplicação industrial futura remete não para as metodologias mais eficientes mas sim para as mais versáteis ou mais facilmente manipuláveis, de modo a compensar as dificuldades apresentadas por algumas amostras.

A modificação da pasta primária parece ser a aplicação enzimática mais simples, provavelmente devido à maior resistência destas fibras à actividade hidrolítica.

(ii) a optimização do processo enzimático depende de todas as variáveis de processo nomeadamente, da consistência, pH, agitação, período de incubação e concentração de enzima. Estas condições, paralelamente às outras etapas do processo (“pré-lavagem” e metodologia de separação fibra/tinta), são particularmente importantes no caso da destintagem das pastas, pois determinam a remoção da tinta impressa da superfície das fibras, o “estado” das partículas de tinta e a facilidade com que estas são separadas das fibras.

A transposição do processo laboratorial para o industrial deverá ser efectuada tendo em consideração as etapas de produção que mais se adequam ao funcionamento das enzimas. De um modo geral, esta situação foi tida em conta na planificação do trabalho experimental desenvolvido, tomando como exemplo a linha de produção da *Portucel Viana*; no entanto, o aumento de escala é suficiente para justificar alterações de comportamento importantes, durante o tratamento.

(iii) no caso da modificação das características das fibras, a aplicação dos métodos tradicionais (refinação e alcalinização) permite a melhoria da resistência do papel, embora sempre acompanha pelo decréscimo acentuado da drenabilidade. Estes processos estão associados a modificações virtualmente opostas às do enzimático.

(iv) no caso da destintagem, o método enzimático pode ultrapassar a eficiência do método químico na remoção das partículas de tinta, mas exige (tal como já foi referido) uma triagem adequada de enzimas. A principal desvantagem da destintagem química é o maior impacto ambiental.

Como solução inovadora, salienta-se a aplicação de domínios de ligação à celulose (CBD) na modificação das propriedades da pasta secundária obtida a partir da desintegração de cartões velhos. Este procedimento permitiu o aumento simultâneo da drenabilidade da pasta e dos índices de resistência do papel. A utilização de CBD's, ainda que num estado inicial de investigação, parece constituir uma das melhores alternativas para o processamento das pastas de papel.

O mecanismo de modificação enzimática foi estudado numa perspectiva experimental diferente da habitual. O efeito das enzimas nas fibras foi avaliado por análise térmica (para caracterizar as interações sólido/líquido) e por ensaios de permeabilidade (para determinar o escoamento através do bolo de fibras, uma situação não assegurada pelo ensaio *Schopper-Riegler*). Analisou-se ainda a alteração de tamanho das fibras mais pequenas durante o tratamento enzimático (fracção < 200 mesh), o grau de polimerização, a flexibilidade, a cristalinidade e o aspecto da superfície das fibras.

Estes resultados sugerem um mecanismo diferente dos usualmente propostos para justificar as alterações de comportamento da pasta e do papel depois de tratamentos enzimáticos associados a uma actividade hidrolítica pouco extensa: a melhoria das propriedades pode ocorrer através do aumento da hidratação e da ruptura da superfície das fibras. A possibilidade de modificar o potencial papelheiro das fibras através dos CDB (sem actividade hidrolítica) reforça esta hipótese.

Planos de trabalho

Para justificar a aplicação de novos produtos na indústria papelreira, é indispensável demonstrar a melhoria do processo de produção nessas condições, atribuindo-lhes indiscutivelmente os benefícios encontrados. No presente caso, foi verificado que a aplicação de CBD's pode, mais facilmente do que a de enzimas, melhorar a qualidade dos produtos papelheiros. O facto deve-se à ausência de actividade

hidrolítica, responsável pela perda de resistência nas pastas tratadas enzimaticamente. Para dar continuidade a este projecto de investigação é agora necessário verificar a aplicabilidade de CBD's noutras pastas e, paralelamente, fundamentar o mecanismo de acção proposto para as alterações observadas. Poderão ser realizados ensaios de floculação para verificar a uniformidade/estabilidade dos flocos formados, de análise térmica para verificar as interacções sólido/líquido em função da adsorção de CBD's e de microscopia electrónica para verificar as alterações na superfície das fibras. Será ainda vantajoso determinar a resistência intrínseca das fibras (T 231 cm-96) e avaliar a quantidade de finos presente nas amostras tratadas (utilização do *Bauer-McNett*).

Tendo em consideração a aplicação de CBD's a diferentes amostras, deve encarar-se a necessidade de estudar a sua efectividade em função do número de ciclos de reciclagem. Neste caso, é interessante investigar a modificação de pastas tratadas com CBD's durante um ciclo de produção, bem como o seu comportamento nos ciclos de produção seguintes. É ainda importante verificar se os CBD's desnaturam completamente durante a secagem, perdendo as suas propriedades, ou se têm alguma capacidade de regeneração, mantendo a sua função adjuvante no ciclo seguinte.

Pode ainda optar-se pela sua aplicação a amostras de pasta primária, tentando, em combinação com ciclos de refinação, melhorar a flexibilidade e a capacidade de ligação destas fibras (tal como foi efectuado com as enzimas).

Uma vez que a realização de experiências a nível laboratorial, embora essencial no estudo de novas metodologias, não é suficiente para transpor um processo aparentemente eficaz para a escala industrial, deve tentar-se uma aproximação ao processo real. Uma das primeiras possibilidades será a utilização de um formador dinâmico onde, ao contrário do que ocorre na formação das folhas laboratoriais, a deposição de fibra não é aleatória. Esta situação tornará mais evidente o interesse de utilizar CBD's como aditivo na produção de papel, uma vez que durante a formação das folhas, a fibra se deposita de modo orientado, valorizando os efeitos de estabilização das fibras.

Relativamente ao futuro da destintagem enzimática, muito há ainda a estudar. A relação fibras/tinta/enzimas precisa de melhor entendimento, devendo incluir-se nessa análise o efeito dos aditivos usados no ciclo de produção anterior nomeadamente, colas, cargas e agentes de revestimento. De facto, embora esta situação não tenha sido considerada no presente trabalho, constitui um factor muito importante no comportamento das enzimas e na efectividade da destintagem. Outro factor a ter em conta é o envelhecimento do papel, especialmente rápido no verão devido ao aumento das temperaturas: a estrutura fibra/tinta modifica-se devido à secagem contínua das tintas de impressão, dificultando a operação de destintagem.

Pode ainda considerar-se a hipótese de aplicar sistemas de destintagem combinados (métodos químico e enzimático), eventualmente mais versáteis e eficientes na eliminação de contaminantes de misturas de papel variado (do que os enzimáticos); esta opção, ainda que não seja a ideal, também poderá reduzir o impacto ambiental do processo já que minimiza o recurso a produtos químicos.

Finalmente, será necessário verificar a viabilidade económica das soluções mais eficazes, tanto no caso da modificação das propriedades das fibras como no da destintagem. A comparação dos custos destes processos com os dos já aplicados industrialmente permitirá decidir sobre a possibilidade de integrar as novas tecnologias nas linhas de produção. Os estudos económicos devem incluir os custos de adaptação da fábrica aos novos processos, pressupondo o máximo aproveitamento das linhas e equipamentos pré-existentes.

Bibliografia

Abitz, P. e Luner, P. (reimpressão 1995) The Relationships of Wet Fiber Flexibility (WFF) to Fiber and Pulp Properties. Empire State Paper Research Association Report #94. Cap. V.

Ackermann, C., Putz, H.-J. e Göttching, L. (1999) Effect of pulping conditions on deinking of wood-containing recovered paper grades. *Pulp & Paper Canada*. 100 (4): 37-41.

Agarwal, N. e Gustafson, R. (1995) Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. *Tappi J.* 78 (1): 97-100.

Ajersch, M. e Pelton, R. (1999) Modelling fibre loss by entrainment during flotation of flocculated pulps. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (1): 30-37.

Alexander, S.D. e Marton, R. (1968) Effect of beating and wet pressing on fiber and sheet properties. II. Sheet properties. *Tappi*. 51 (6): 283-288.

Allen, L.H. e Yaraskavitch, I.M. (1991) Effects of retention and drainage aids on paper machine drainage: a review. *Tappi J.* 74 (7): 79-84.

Anónimo (2000) Gel permeation chromatography – Basic Chemistry.
www.waters.com/waters_website/applications/polymer/gpc_chem.htm

Anónimo (2002a) Pulp production – Pulp mill. www.paperonline.org/cycle/pulpprod/pulpprod.html

Anónimo (2002b) Pulp production – Mechanical pulping. www.paperonline.org/cycle/pulpprod/mechpulp.html

Anónimo (2002c) Pulp production – Chemical pulping. www.paperonline.org/cycle/pulpprod/chempulp.html

Anónimo (2002d) Pulp grades. www.paperonline.org/pulp/level3/grades/grades.html

Anónimo (2002e) Paper and board. www.paperonline.org/cycle/paperboard/paperboard.html

Ardizzone, S., Dioguardi, F.S., Mussini, T., Mussini, P.R., Rondinini, S., Vercelli, B. e Vertova, A. (1999) Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability. *Cellulose*. 6: 57-69.

Atalla, R.H., Ellis, J.D. e Schroeder, L.R. (1984) Some effects of elevated temperature on the structure of cellulose and its transformation. *J. of Wood Chemistry and Technology*. 4 (4): 465-482.

Attwood, B.W. e Jopson, R.N. (1998) Dynamic drainage simulation. *Paper Technology*. 40 (4): 53-56.

Azevedo, M.A.D., Drelich, J. e Miller, J.D. (1999) The effect of pH on pulping and flotation of mixed office wastepaper. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (9): 317-320.

Bailey, M.J., Biely, P. e Poutanen, K. (1992) Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity. *J. of Biotechnology*. 23: 257-270.

Bajpai, P. e Bajpai, P.K. (1998) Deinking with enzymes: a review. *Tappi J.* 81 (12): 111-117.

Bajpai, P. (1999) Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnology Progress*. 15: 147-157.

Baldwin, L. (1996) High vacuum dewatering. *Paper Technology*. 38 (6): 23-28.

Barzyk, D., Page, D.H. e Ragauskas, A. (1997) Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *J. of Pulp and Paper Science*. 23 (2): J59-J61.

Beghello, L. e Eklund, D. (1999) The influence of the chemical environment on fibre flocculation. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (7): 246-250.

Béguin, P. e Aubert, J.-P. (1994) The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*. 13: 25-58.

Ben, Y., Pelton, R. E Dorris, G.M. (1996) Retention and dislodgment of flexographic ink in a fibrous mat during thickening and displacement washing. *J. of Pulp and Paper Science*. 22 (11): J411-J419.

Ben, Y. e Dorris, G.M. (2000) Irreversible ink redeposition during repulping. Part II: ONP/OMG furnishes. *J. of Pulp and Paper Science*. 26 (8): 289-293.

Ben, Y., Dagenais, M. e Dorris, G.M. (2000) Irreversible ink redeposition during repulping. Part I: Model deinking systems. *J. of Pulp and Paper Science*. 26 (3): 83-89.

Bennington, C.P.J., Sui, O.S. e Smith, J.D. (1998) The effect of mechanical action on waste paper defibering and ink removal in repulping operations. *J. of Pulp and Paper Science*. 24 (11): 341-348.

Berg, S.R., Johnson, D.A. e Thompson, E.V. (1997) Toner detachment during repulping of laser-printed office copy paper. *Tappi J.* 80 (4): 171-179.

Bergström, L., Stemme, S., Dahlfors, T., Arwin, H. e Ödberg, L. (1999) Spectroscopic ellipsometry characterization and estimation of the Hamaker constant of cellulose. *Cellulose*. 6: 1-13.

Berlin, G.A., Tikhomirov, D.F. e Sinitsyn, A.P. (1997) Evaluation of enzymatic deinking of toners from MOW. *Abstracts of papers of the American Chemical Society – Division of Cellulose, Paper and Textile*. 213: 63.

Bernfeld, P. (1955) Amylases, α and β . *Methods in Enzymology*. 1 (17): 149-152.

- Bertran, M.S. e Dale, B.E. (1986) Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry. *J. of Applied Polymer Science*. 32: 4241–4253.
- Bhat, G.R., Heitmann, J.A. e Joyce, T.W. (1991) Novel techniques for enhancing the strength of secondary fibre. *Tappi J.* 74 (9): 151-157.
- Bobu, E., Moraru, T. e Popa, V.I. (1998) Papermaking potential improvement of secondary fibers by enzyme treatment. *7th International Conference on Biotechnology Pulp and Paper Industry*. C: C143-C146.
- Borchardt, J.K. (1993) Effects of process variables in laboratory deinking experiments. *Tappi J.* 76 (11): 147-154.
- Borges, F.S. (1996) *Elementos de Cristalografia*. 2^a ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. Cap. 10.
- Bradford, M.M. (1976) A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilising the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*. 72: 248-254.
- Brown, M.E. (1988) *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Chapman and Hall, London. Pag. 5-49.
- Browning, B.L. (1967) *Methods of Wood Chemistry*. Wiley-Interscience, NY. Vol. II. (cap. 19): 388-403.
- Buchert, J., Tenkanen, M., Pitkänen, M. e Viikari, L. (1993) Role of surface charge and swelling on the action of xylanses on birch Kraft pulp. *Tappi J.* 76 (11): 131-135.
- Buchert, J., Telemán, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. e Vuorinen, T. (1995) Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine Kraft pulp. *Tappi J.* 78 (11): 125-130.
- Burghoff, H.-G e Pusch, W. (1979) Characterisation of water structure in cellulose acetate membranes by calorimetric measurements. *J. of Applied Polymer Science*. 23: 473-484.
- Carrasco, F., Pelach, M.A. e Mutjé, P. (1999) Deinking of high-quality offset papers: influence of consistency, agitation speed, and air flow rate in the flotation stage. *Tappi J.* 82 (3): 125-129.
- Carvalho, M.G., Ferreira, P.J. e Figueiredo, M.M. (2000) Cellulose depolymerisation and paper properties in *E. globulus* Kraft pulps. *Cellulose*. 7: 359-368.
- CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002a) Importância da Indústria Papeleira Portuguesa. www.celpa.pt/industria/importancia.html
- CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002b) Indicadores Estatísticos do Sector da Pasta. www.celpa.pt/estatistica/pasta.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002c) Indicadores Estatísticos do Sector do Papel. www.celpa.pt/estatistica/papel.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002d) Indicadores do Sector Florestal. www.celpa.pt/estatistica/index.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002e) Matéria Prima Lenhosa - A Floresta Portuguesa. www.celpa.pt/industria/florestapt.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002f) Matéria Prima Secundária – Reciclagem. www.celpa.pt/industria/secundária.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002g) Matéria Prima Secundária – Recuperação. www.celpa.pt/industria/recuperação.html

CELPA – Associação Nacional da Indústria Papeleira (2002h) Matéria Prima Secundária – Indicadores. www.celpa.pt/industria/indicadores.html

Chen, Z.-X., Heitmann, J.A. e Chang, H.-M. (1998) Secondary fibre quality enhancement – alkaline and oxygen treatment. *Paper Technology*. 40 (9): 45-49.

Child, T.F. (1972) Pulsed n.m.r. study of molecular motion and environment of sorbed water on cellulose. *Polymer*. 13: 259-264.

Clark, J. D.'A. (1985) *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2^a ed. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, USA.

Clark, T.A., McDonald, A.G., Senior, D.J. e Mayers, P.R. (1990) Mannanase and xylanase treatment of softwood chemical pulps: effects on pulp properties and bleachability. *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture – Applications and Fundamental Investigations*. Kent Kirk e How-Min Chang (ed). Butterworth-Heinemann, Boston. Cap. 14: 153-167.

Coleman, M.M. (1990) Infrared-absorption spectroscopy. *Polymers: Polymer Characterisation and Analysis*. Jacqueline I. Kroschwitz (ed). Encyclopedia reprint Series. John Wiley & Sons, NY. Pag. 371-403.

COLOUR TOUCH™ MODEL ISO Instruction Manual (1994) Technidyne Corporation, USA

Cornish-Bowden, A. e Wharton, C.W. (1988) *Enzyme Kinetics*. IRL Press, UK. Cap. 1: 1-18.

Coulson, J.M. e Richardson, J.F. (Trad. CR Carlos) (1984) *Tecnologia Química*. 2nd ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Vol. II (cap. 1 e 2): 1-17 e 53-69.

Cyberflex User Manual (1998) CyberMetrics, USA.

CyberMetrics (2001a) Cyberflex – Principle. *www.cyber-metrics.com*

CyberMetrics (2001b) Fiber flexibility testing. *www.cyber-metrics.com*

Daňhelka, J., Kössler, I. E Boháčková, V. (1976) Determination of molecular weight distribution of cellulose by conversion into Tricarbanilate and fractionation. *J. of Polymer Science*. 14: 287-298.

Daniels, M.J. (1992) Using biological enzymes in papermaking. *Paper Technology*. 34 (6); 14-17.

Darlington, W.B. (1989) A new process for deinking electrostatically-printed secondary fiber. *Tappi J.* 72 (1): 35-38.

de Jong, E., Wong, K.K.Y. e Saddler, J.N. (1997) The mechanism of xylanase prebleaching of Kraft pulp: An examination using model pulps prepared by depositing lignin and xylan on cellulose fibers. *Holzforschung*. 51 (1): 19-26.

de Ruvo, A., Farnstrand, P.-A., Hagen, N. e Haglund, N. (1986) Upgrading of pulp from corrugated containers by oxygen delignification. *Tappi J.* 69 (6): 100-103.

Deng, Y. (2000) Effect of fiber surface chemistry on the fiber loss in flotation deinking. *Tappi J.* 83 (6): 61.

Dickson, A.R. e Wong, K.K.Y. (1998) Microscopic analysis of Kraft fibres after treatment with carbohydrate-degrading enzymes. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. C: C183-C186.

Dickson, A.R., Wong, K.K.Y. e Mansfield, S.D. (2000) Response of xylanase-treated Kraft pulp to Escher-Wyss and PFI refining. *Tappi J.* 83 (7).

Din, N., Gilkes, N.R., Tekant, B., Miller Jr., R.C., Warren, R.A.J. e Kilburn, D.G. (1991) Non-hydrolytic disruption of cellulose fibres by the binding domain of a bacterial cellulase. *Bio/Technology*. 9: 1096-1099.

Dobbins, R.J. (1970) The role of water in cellulose-solute interactions. *Tappi*. 53 (12): 2284-2290.

Doelker, E., Gurny, R., Schurz, J., Jánosi, A., e Matin, N. (1987) Degrees of Crystallinity and Polymerisation of Modified Cellulose Powders for Direct Tableting. *Powder Technology*. 52: 207-213.

Dorris, G.M. e Pagé, M. (1997) Deinking of toner-printed papers. Part I: flotation kinetics, froth stability and fibre entrainment. *J. of Pulp and Paper Science*. 23 (5): J206-J214.

Dorris, G.M. e Sayegh, N.N. (1997) The role of print layer thickness and cohesiveness on deinking of toner-printed papers. *Tappi J.* 80 (4): 181-191.

Dorris, G.M. (1999a) In detachment and flotation efficiency in ONP/OMG blends. Part I: Effect of specimen preparation procedure in estimates. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (1): 1-8.

Dorris, G.M. (1999b) In detachment and flotation efficiency in ONP/OMG blends. Part II: Determination from the sidedness of 1.2 g handsheets. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (1): 9-14.

Dorris, G.M. e Ben, Y. (2000) Remplissage du lumen par des particules d'encre pendant la trituration des vieux papiers. *Les Papetières du Québec*. 29-36.

Dourado, F. (1997) Caracterização das propriedades superficiais da celulose. *Tese de Mestrado*. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

Dourado, F., Mota, M., Pala, H. e Gama, F.M. (1999) Effect of cellulase adsorption on the surface and interfacial properties of cellulose. *Cellulose*. 6: 265-282.

Drabek, O., Sterne, J. and Van de Ven, T.G.M. (1998) Effect of deinking chemicals on the deposition of fines and fillers on an air-water interface. *Journal of Pulp and Paper Science*. 24 (4), 116-120.

Dudley, R.L., Fyfe, C.A., Stephenson, P.J., Deslandes, Y., Hamer, G.K. e Marchessault, R.H. (1983) High-resolution ¹³C CP/MAS NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II. *J. of American Chemical Society*. 105: 2469-2472.

Duff, S.J.B., Moritz, J.W. e Casavant, T.E. (1995) Effect of surfactant and particle size reduction on hydrolysis of deinking sludge and nonrecyclable newsprint. *Biotechnology and Bioengineering*. 45: 239-244.

Earl, P.F. e Znajewski, T. (2000) Removal of fluorescence from recycled fibre using chlorine dioxide. *Pulp & Paper Canada*. 101 (9): 62-65.

Eaton, R.A. e Hale, M.D.C. (1993) *Wood – Decay, pest and protection*. Chapman & Hall, London. Cap. 1: 1-37.

El Ashmawy, A.E., Daňhelka, J. e Kössler, I. (1974) Determination of molecular weight distribution of cellulosic pulps by conversion into tricarbanilate, elution fractionation and GPC. *Svensk Papperstidning*. 16: 603-608.

El-Hosseiny, F. e Anderson, D. (1999) Effect of fiber length and coarseness on the burst strength of paper. *Tappi J.* 82 (1): 202-203.

Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R. (1995) *Particle Deposition and Aggregation – Measuring, Modelling and Simulation*. 1^a ed. Colloid and Surface Engineering Series. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Eriksson, K-E.L. (1991) Biotechnology: three approaches to reduce the environmental impact of the pulp and paper industry. *Science Progress Oxford*. 75: 175-189.

- Evans, R., Newman, R.H., Roick, U.C., Suckling, I.D. e Wallis, A.F.A. (1995) Changes in cellulose crystallinity during Kraft pulping. Comparison of infrared, x-ray diffraction and solid state NMR results. *Holzforschung*. 49 (6): 498-504.
- Fengel, D. e Wegener, G. (1989) *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin.
- Ferguson, L.D. (1992) Deinking chemistry: part 2. *Tappi J.* 75 (8): 49-58.
- Ferguson, L.D. (1993) Laboratory de-inking practices. *Pulp & Paper Canada*. 94 (4): 23-27.
- Ferreira, P.J., Rasteiro, M.G. e Figueiredo, M.M. (1993) Influence of shape on particle size analysis. *Particulate Science and Technology*. 11: 199-206.
- Fielden, K.E., Newton, J.M., O'Brien, P. e Rowe, R.C. (1988) Thermal studies on the interaction of water and microcrystalline cellulose. *J. of Pharmacy and Pharmacology*. 40: 674-678.
- Fišerová, M., Opálená, E. e Farkaš, J. (1987) Effect of hemicelluloses on the papermaking properties of the pulps prepared from poplar wood. *Cellulose Chemistry and Technology*. 21 (4): 419-430.
- Fossum, G. (1992) Pulps and pulping for the 21st century. *Paper Technology*. 34 (3): 26-33.
- Franks, N.E. e Munk, N. (1995) Alkaline cellulases and the enzymatic deinking of mixed office waste. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. 343-347.
- Freitas, C. (1997) Caracterização hidrodinâmica das fases de um bioreactor *airlift*. *Laboratórios de Bioengenharia - Mestrado em Engenharia Biológica*. Dept. de Engenharia Biológica, Universidade do Minho.
- Fyfe, C.A., Dudley, R.L., Stephenson, P.J., Deslandes, Y., Hamer, G.K. e Marchessault, R.H. (1983) Application of High-resolution solid-state NMR with Cross-Polarization/ Magic-angle spinning (CP/MAS) techniques to cellulose chemistry. *J. of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. C23 (2): 187-216.
- Galai CIS-100 Operation Manual* (1994) Galai Production Ltd., Israel
- Galland, G., Julient Saint Amand, F. e Vernac, Y. (1994) Upgrading of recycled pulp by kneading. *Revue A.T.I.P.* 48 (5): 132-138.
- Gama, F.M., Teixeira, J.A. e Mota, M. (1991) Direct determination of endoglucanase activity on cellulose insoluble fibres. *Biotechnology Techniques*. 5 (5): 377-382.
- Gama, F.M., Faro, C.J., Teixeira, J.A. e Mota, M. (1993) New methodology for characterisation of endoglucanase activity and its application on the *Trichoderma longibrachiatum* cellulolytic complex. *Enzyme and Microbial Technology*. 15: 57-61.

Gama, F.M., Carvalho, M.G., Figueiredo, M.M. e Mota, M. (1996) Comparative study of cellulose fragmentation by enzymes and ultrasound. *Enzyme and Microbial Technology*. 20: 12-17.

Gama, F.M. (1996) Mecanismo bioquímico de acção das celulasas de *Trichoderma reesei*. *Tese de Doutoramento*. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

Gama, F.M. e Mota, M. (1997a) Enzymatic hydrolysis of cellulose (I): relationship between kinetics and physico-chemical parameters. *Biocatalysis and Biotransformation*. 15: 221-236.

Gama, F.M. e Mota, M. (1997b) Enzymatic hydrolysis of cellulose (II): x-ray photoelectron spectroscopy studies on cellulase adsorption. Effect of the surfactant Tween 85. *Biocatalysis and Biotransformation*. 15: 237-250.

Gigac, J., Kuña, V. e Schwartz, J. (1995) Effects of fibres and fillers on the optical and mechanical characteristics of paper. *Tappi J.* 78 (2): 162-167.

Gil, V.M.S. e Cardoso, A.C. (1987) *Química – Fundamentos da estrutura e propriedades da matéria*. 3ª ed. Gráfica de Coimbra. Vol. I: 108-112 e 181-184.

González_Martín, M.L., Valenzuela-Calahorro, C. e Gómez-Serrano, V. (1994) Characterization study of carbonaceous materials. Calorimetric heat of adsorption of p-nitrophenol. *Langmuir*. 10: 844-854.

Gregory, J. (1993) The role of colloid interactions in solid-solid separation. *Water Science and Technology*. 27 (10): 1-17.

Grethlein, H.E., Allen, D.C. e Converse, A.O. (1984) A comparative study of the enzymatic hydrolysis of acid-pretreated white pine and mixed hardwood. *Biotechnology and Bioengineering*. XXVI: 1498-1505.

Griffin, V.J. e Laye, P.G. (1992) Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Thermal analysis – Techniques & Applications*. E.L. Charsley e S.B. Warrington (ed). Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Grignon, J. e Scallan, A.M. (1980) The effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. *J. of Applied Polymer Science*. 25: 2829-2843.

Gübitz, G.M., Lischnig, T., Stebbing, D. e Saddler, J.N. (1997) Enzymatic removal of hemicellulose from dissolving pulps. *Biotechnology Letters*. 19 (5): 491-495.

Gübitz, G.M., Csom, G., Johansson, C.I. e Saddler, J.N. (1998a) Enzymatic modification of softwood dissolving pulp. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. C: C167-C170.

Gübitz, G.M., Mansfield, S.D. e Saddler, J.N. (1998b) Effectiveness of two endoglucanases from *gloeophyllum* sp. in deinking mixed office waste paper. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. C: C135-C138.

- Guest, D. (1996) Efficiency gains which are there for the taking. *Pulp & Paper Europe*. Jan./Fev.: 29-31.
- Harrison, A. (1991) Flotation deinking is critical in unit process method of deinking. *Paper Recycling – Strategies, Economics, and Technology*. Ken L. Patrick (ed). Pulp & Paper Focus Book. Miller Freeman, San Francisco. Cap. 35: 144-149.
- Hatakeyama, T. e Quinn, F.X. (1995) *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2^a ed. John Wiley & Sons, Chichester.
- Heindel, T.J. (1999) Fundamentals of flotation deinking. *Tappi J.* 82 (3): 115-124.
- Heise, O.U., Fineran Jr., W.G., Unwin, J.P., Sykes, M., Klungness, J.H. e Abubakr, S. (1995) Industrial scale-up of enzyme deinking of non-impact printed toners. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. 349-354.
- Helle, S.S., Duff, S.J.B. e Cooper, D.G. (1993) Effect of surfactants on cellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*. 42: 611-617.
- Hendrickson, E.R. e Neuman, R.D. (1985) The influence of simple electrolytes on the polyacrylamide adsorption by hardwood Kraft pulps. *Tappi. J.* 68 (11): 120-125.
- Henrissat, B. (1994) Cellulases and their interaction with cellulose. *Cellulose*. 1: 169-196.
- Hill, C.B. (1996) Improvement in fiber drainage with Buzyme® 2523. *Buckman Research Report*.
- Hindeleh, A.M. e Johnson, D.J. (1972) Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 1. Ramie and Fortisan. *Polymer*. 13: 423-430.
- Hindeleh, A.M. e Johnson, D.J. (1974) Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 2. Viscose rayon. *Polymer*. 15: 697-705.
- Hindeleh, A.M. e Johnson, D.J. (1978) Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. *Polymer*. 19: 27-32.
- Hirst, E.L. (1961) The chemical structure of the hemicelluloses. *Proceedings of Wood Chemistry Symposium (Montreal, Canada)*. 53-66.
- Hollenbeck, R.G., Peck, G.E. e Kildsig, D.O. (1978) Application of immersional calorimetry to investigation of solid-liquid interactions: microcrystalline cellulose-water system. *J. of Pharmaceutical Sciences*. 67 (11): 1599-1606.
- Horacek, R.G. e Jarrehult, B. (1991) Chemical application expands in washing/flotation deinking systems. *Paper Recycling – Strategies, Economics, and Technology*. Ken L. Patrick (ed). Pulp & Paper Focus Book. Miller Freeman, San Francisco. Cap. 33: 139-141.

- Huiren, H., Yufeng, X. e Shulan, S. (1993) Effect of water quality in freeness testing. *Tappi J.* 76 (10): 135-138.
- Hult, E.L., Larsson, P.T. e Iversen, T. (2000) A comparative CP/MAS ¹³C-NMR study of cellulose structure in spruce wood and Kraft pulp. *Cellulose.* 7: 35-55.
- Ilharco, L.M., Garcia, A.R., Lopes da Silva, J. e Vieira Ferreira, L.F. (1997) Infrared approach to the study of adsorption on cellulose: influence of cellulose crystallinity on the adsorption of benzophenone. *Langmuir.* 13 (15): 4126 - 4132.
- Immergut, E.H., Schulz, J. e Mark, H. (1953) *Monatshefte für Chemie.* 84: 219-249.
- Ingmanson, W.L. (1964) Filtration of High-Consistency Fibre Suspensions. *Tappi.* 47 (12): 742-750.
- ISO 187 (1990) Paper, board and pulps. Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples.
- ISO 1924/2 (1994) Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method.
- ISO 1974 (1990) Paper – Determination of tearing resistance (Elmendorf Method).
- ISO 2469 (1994) Paper, board and pulps – Measurement of diffuse reflectance factor.
- ISO 2470 (1977) Papier et carton – Mesurage du facteur de réflectance diffuse dans le bleu (degré de blancheur ISO).
- ISO 2758 (1983) Paper – Determination of bursting strength.
- ISO 5263 (1995) Pulps – Laboratory wet disintegration.
- ISO 5264/1 (1979) Pâtes – Raffinage de laboratoire – Partie 1: Méthod à pile Valley.
- ISO 5267/1 (1979) Pulps – Determination of drainability – Part 1: Schopper- Riegler method.
- ISO 5269/1 (1979) Pulps – Preparation of laboratory Sheets for physical testing – Part 1: Conventional sheet-former method.
- ISO 5270 (1979) Pulps – Laboratory sheets – Determination of physical properties.
- ISO 534 (1988) Paper and board – Determination of thickness and apparent bulk density or apparent sheet density.
- ISO 5351/1 (1981) Cellulose en solutions diluées – Détermination de l'indice de viscosité limite – Partie 1: Méthod utilisant une solution de cupri-éthylène-diamine (CED).

ISO 536 (1976) Paper and board – Determination of grammage.

ISO 5636/3 (1992) Paper and board – Determination of air permeance (medium range) – Part 3: Bendtsen method.

ISO 638 (1978) Pulps – Determination of dry matter content.

Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T e Atalla, R.H. (1989) Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules*. 22: 3168-3172.

Israelachvili, J. (1992) *Intermolecular and surface forces*. 2^a ed. Academic Press, London.

Jackson, L.S., Heitmann, J.A. e Joyce, T.W. (1993) Enzymatic modifications of secondary fibre. *Tappi J.* 76 (3): 147-154.

Jeffries, T.W. (1992) Enzymatic treatments of pulps. *American Chemical Society Symposium Series*. 476 (18): 313-329.

Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S. e Rutledge-Cropsey, K. (1993) Preliminary results of enzyme-enhanced versus conventional deinking of xerographic printed paper. *TAPPI Recycling Symposium Notes*. Pag. 183-188.

Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S. e Rutledge-Cropsey, K. (1994) Comparison of enzyme-enhanced with conventional deinking of xerographic and laser-printed paper. *Tappi J.* 77 (4): 173-179.

Jeffries, T.W., Sykes, M.S., Rutledge-Cropsey, K., Klungness, J.H. e Abubakr, S. (1995) Enhanced removal of toners from office waste papers by microbial cellulases. 6th *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. Pag. 141-144.

Jobbins, J.M. e Franks, N.E. (1997) Enzymatic deinking of mixed office waste: process condition optimization. *Tappi J.* 80 (9): 73-78.

Johnson, D.A. e Thompson, E.V. (1994) Fiber/toner detachment studies: Repulping and flotation of laser printed paper. Part I. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. Pag. 1291-1299.

Johnson, D.A. e Thompson, E.V. (1995) Fiber and toner detachment during repulping of mixed office waste containing photocopied and laser-printed paper. *Tappi J.* 78 (2): 41-46.

Jordan, B.D., Nguyen, N.G. e Trépanier, R.J.R. (1993) Measuring the particle-size distribution of residual ink in recycled paper. *Tappi J.* 76 (10): 110-116.

Jordan, B. e O'Neill, M. (1994) The Kubelka-Munk absorption coefficients of several carbon blacks and water-based printing inks. *J. of Pulp and Paper Science*. 20 (12): J371-J374.

Jordan, B.D. e Popson, S.J. (1994) Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint. *J. of Pulp and Paper Science*. 20 (6): J161-J167.

Kakogiannos, A., Johnson, D.A. e Thompson, E.V. (1998) Laboratory high-consistency dispersion studies of laser-printed office copy paper, Part II. *Tappi J.* 81 (4): 159-165.

Kantelinen, A., Hortling, B., Sundquist, J., Linko, M. e Viikari, L. (1993) Proposed mechanism of the enzymatic bleaching of Kraft pulp with xylanases. *Holzforschung*. 47 (4): 318-324.

Karlsson, O. e Westermarck, U. (1996) Evidence for chemical bonds between lignin and cellulose in Kraft pulps. *J. of Pulp and Paper Science*. 22 (10): J397-J401.

Karnis, A. (1994) The mechanism of fibre development in mechanical pulping. *J. of Pulp and Paper Science*. 20 (10): J280-J288.

Katz, S., Liebergott, N. e Scallan, A.M. (1981) A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps. *Tappi*. 64 (7): 97-100.

Kaya, F., Heitmann Jr., J.A. e Joyce, T.W. (1994) Cellulase binding to cellulose fibers in high shear fields. *J. of Biotechnology*. 36: 1-10.

Kaya, F., Heitmann Jr., J.A. e Joyce, T.W. (1995) Influence of surfactants on the enzymatic hydrolysis of xylan and cellulose. *Tappi J.* 78 (10): 150-157.

Kaye, B.H. e Trottier, R. (1995) The many measures of fine particles. *Chemical Engineering*. 102: 78-86.

Kerekes, R.J. e Schell (1995) Effects of fiber length and coarseness on pulp flocculation. *Tappi J.* 78 (2): 133-139.

Kerr, A.J. e Goring, D.A.I. (1975) The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. *Cellulose Chemistry and Technology*. 9 (6): 563-573.

Kilburn, D.G., Gilkes, N.R., Ong, E., Greenwood, J.M., Miller Jr., R.C. e Warren, R.A.J. (1990) Binding domains of *Cellulomonas fimi* cellulases. *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture – Applications and Fundamental Investigations*. Kent Kirk e How-Min Chang (ed). Butterworth-Heinemann, Boston. Cap. 55: 551-557.

Kim, M.H., Lee, S.B. e Ryu, D.Y. (1982) Surface deactivation of cellulase and its prevention. *Enzyme and Microbial Technology*. 4: 99-103.

Kim, T.-J., Ow, S. S.-K. e Eom, T.-J. (1991) Enzymatic deinking method of wastepaper. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. Pag. 1023-1031.

- Kirk, T.K. e Chang, H.-M. (1990) Overview of biotechnology in pulp and paper manufacture. *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture – Applications and Fundamental Investigations*. Kent Kirk e How-Min Chang (ed). Butterworth-Heinemann, Boston. Cap. 1: 1-13.
- Kleman-Leyer, K.M., Agosin, E., Conner, A.H. e Kirk, T.K. (1992) Changes in the molecular size distribution of cellulose during attack by white rot and brown rot fungi. *Applied and Environmental Microbiology*. 58 (4): 1266-1270.
- Kleman-Leyer, K.M. e Kirk, T.K. (1994) Three native cellulose-depolymerizing endoglucanases from solid-substrate cultures of the brown rot fungus *Meruliporia (Serpula) incrassata*. *Applied and Environmental Microbiology*. 60 (8): 2839-2845.
- Kleman-Leyer, K.M., Gilkes, N.R., Miller Jr., R.C. e Kirk, T.K. (1994) Changes in the molecular-size distribution of insoluble celluloses by the action of recombinant *Cellulomonas fimi* cellulases. *Biochemical Journal*. 302: 463-469.
- Klyosov, A.A. (1990) Trends in biochemistry and enzymology of cellulose degradation. *Biochemistry*. 29: 10577-10585.
- Klungness, J.H., Fernandez, L.E. e Plantinga, P.L. (1989) Image analysis for measuring adhesive contaminants in pulp. *Tappi J.* 72 (1): 89-93.
- Knudsen, O., Young, J.D. e Yang, J.L. (1998) Long-term use of enzymatic deinking at Stora Dalum plant. 7th *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. A: A17-A20.
- Kössler, I., Daňhelka, M. e Netopilík, M. (1981) The carbanilate method for determination of the degree of polymerisation of cellulose. *Svensk Papperstidning*. 18: R137-R140.
- Koukoulas, A.A. e Jordan, B.D. (1997) Effect of strong absorption on the Kubelka-Munk scattering coefficient. *J. of Pulp and Paper Science*. 23 (5): J224-J231.
- Kure, K.-A., Sabourin, M.J., Dahlqvist, G. e Helle, T. (2000) Adjusting refining intensity by changing refiner plate design and rotational speed – Effects on structural fibre properties. *J. of Pulp and Paper Science*. 26 (10): 346-352.
- Lascaris, E., Mew, L., Forbes, L., Mainwaring, D. e Lonergan, G. (1996) Drainage improvement of recycled fiber backwater following α -amilase bio-modification. *Appita J.* 49: 83-90.
- Lee, S.B., Kim, I.H., Ryu, D.D.Y. e Taguchi, H. (1983) Structural properties of cellulose and cellulase reaction mechanism. *Biotechnology and Bioengineering*. XXV: 33-51.

Lemos, M.A., Teixeira, J.A., Mota, M. e Gama, F.M. (2000) A simple method to separate cellulose-binding domains of fungal cellulases after digestion by a protease. *Biotechnology Letters*. 22: 703-707.

Lévesque, M., Dessureault, S., Carabin, P. e Barbe, M.C. (1998a) Measurement of deinked pulp quality and deinking efficiency, Part I: Impact of specimen preparation procedures on ISO brightness results. *Pulp & Paper Canada*. 99 (5): 27-34.

Lévesque, M., Dessureault, S., Carabin, P. e Barbe, M.C. (1998b) Measurement of deinked pulp quality and deinking efficiency, Part II: Impact of specimen preparation procedures on ink content results. *Pulp & Paper Canada*. 99 (6): 79-85.

Liitiä, T., Maunu, S.L. e Hortling, B. (2000) Solid-state NMR studies of residual lignin and its association with carbohydrates. *J. of Pulp and Paper Science*. 26 (9): 323-330.

Lindström, T. e Carlsson, G. (1982) The effect of chemical environment on fiber swelling. *Svensk Papperstidning*. 85 (3): R14-R20.

Lindström, T. (1986a) The concept and measurement of fiber swelling. *Paper – Structure and properties*. J. Anthony Bristow e Petter Kolseth (ed). International Fiber Science and Technology Series/8. Marcel Dekker Inc., NY. Cap. 4: 75-97.

Lindström, T. (1986b) The porous lamellar structure of the cell wall. *Paper – Structure and properties*. J. Anthony Bristow e Petter Kolseth (ed). International Fiber Science and Technology Series/8. Marcel Dekker Inc., NY. Cap. 5: 99-120.

Lindström, T. (1991) Electrokinetics of the papermaking industry. *Paper Chemistry*. J.C. Roberts (ed). Chapman and Hall, NY. Cap.3: 25-43.

Lumiainen, J.J. (1992) Refining recycled fibers: advantages and disadvantages. *Tappi J.* 75 (8): 92-97.

Lumiainen, J.J. (1996) Behaviour of fibres in mixed low-consistency refining. *Paper Technology*. 38 (6): 26-33.

Lumiainen, J.J. (1998) Refining of deinked pulp for mechanical printing papers. *Paper Technology*. 40 (2): 29-33.

Lumme, M.S., Mansfield, S.D. e Saddler, J.N. (1998) Effect of enzyme treatment on two British Columbian interior-fir Kraft pulps. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. C: C163-C166.

Luner, P. (1986) Wet flexibility as an index of pulp and paper properties. PIRA International Conference - *Advances in refining technologies*, Birmingham, UK. Vol.1.

Luukko, K. e Maloney, T.C. (1999) Swelling of mechanical pulp fines. *Cellulose*. 6: 123-135.

- Luukko, K. e Paulapuro, H. (1999) Mechanical pulp fines: Effect of particle size and shape. *Tappi J.* 82 (2): 95-101.
- Magda, J.J. e Lee, J.Y. (1999) A critical examination of the role of ink surface hydrophobicity in flotation deinking. *Tappi J.* 82 (3): 139-145.
- Mahagaonkar, M.S., Stack, K.R. e Banham, P.W. (1998) The effects of coated magazines on deinking of newsprint after pulping and flotation. *Tappi J.* 81 (12): 101-109.
- Maloney, T.C., Johansson, T. e Paulapuro, H. (1998) Removal of water from the cell wall during drying. *Paper Technology.* 40 (6): 39-47.
- Maloney, T.C. e Paulapuro, H. (1999) The formation of pores in the cell wall. *J. of Pulp and Paper Science.* 25 (12): 430-436.
- Mann, J. (1962) Modern methods of determining cristallinity in cellulose. *Pure and Applied Chemistry.* 5: 91-105.
- Mansfield, S.D., Wong, K.K.Y., de Jong, E. e Saddler, J.N. (1996a) Xylanase prebleaching of fractions of Douglas-fir Kraft pulp of different fibre length. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 46: 319-326.
- Mansfield, S.D., Wong, K.K.Y., de Jong, E. e Saddler, J.N. (1996b) Modification of Douglas-fir mechanical and Kraft pulps by enzyme treatment. *Tappi J.* 79 (8): 125-132.
- Mansfield, S.D., Dickson, A.R. e Saddler, J.N. (1998) Improving paper properties by selective enzymatic treatment of coarse fibres. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* A: A189-A192.
- Mansfield, S.D., Swanson, D.J., Roberts, N., Olson, J.A. e Saddler, J.N. (1999) Enhancing Douglas-fir pulp properties with a combination of enzyme treatments and fiber fractionation. *Tappi J.* 82 (5): 152-158.
- Marchessault, R.H. (1962) Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure and Applied Chemistry.* 5: 107-129.
- Mark, R.E. (1984) Fiber structure. *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard.* Richard E. Mark e Koji Murakami (ed). Marcel Dekker Inc., NY. Vol. 2 (cap. 28): 445-484.
- Marton, R. Brown, A., Granzow, S. Koepficus, R. e Tomlinson, S. (1993) Recycling and fibre structure. *Progress in Paper Recycling.* 3 (2): 58-70.
- Maunu, S., Liitiä, T., Kauliomäki, S., Hortling, B. e Sundquist, J. (2000) ¹³C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps. *Cellulose.* 7: 147-159.

McCool, M.A. e Silveri, L. (1987) Removal of specks and nondispersed ink from a deinking furnish. *Tappi J.* 70 (11): 75-79.

McCool, M.A. e Taylor, C.J. (1983) Image analysis techniques in recycled paper. *Tappi J.* 66 (8): 69-71.

McIntosh, D.C. (1967) The effect of refining on the structure of the fiber wall. *Tappi.* 50 (10): 482-488.

McKinney, R. (1996) The rise and rise of flotation deinking. *Pulp & Paper Europe.* Jan./Fev.: 21-23.

McKinney, R. (1998) A better insight could help flotation technology take off. *Pulp & Paper International.* 40 (6): 45-48.

Meier, H. (1961) Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood. *Proceedings of Wood Chemistry Symposium* (Montreal, Canada). Pag. 37-52.

Miletzky, F. (1995) Biotechnology in the pulp and paper industry. *6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* Pag. 9-14.

Milichovsky, M. (1990) A new concept of chemistry refining process. *Tappi J.* 73 (10): 221-232.

Mizutani, C., Inagaki, H. e Bertoniere, N.R. (1999) Water absorbancy of never-dried cotton fibers. *Cellulose.* 6: 167-176.

Mohlin, U.-B. (1977) Mechanical pulp properties – the importance of fines retention. *Svensk Papperstidning.* 80 (3): 84-88.

Mohlin, U.-B. (1980a) Properties of TMP fractions and their importance for the quality of printing papers – Part 1. Large variations in properties within fractions are observed. *Svensk Papperstidning.* 83 (16): 461-466.

Mohlin, U.-B. (1980b) Properties of TMP fractions and their importance for the quality of printing papers – Part 2. The influence of particle properties and particle size distribution on pulp properties. *Svensk Papperstidning.* 83 (18): 513-519.

Mooney, C.A., Mansfield, S.D., Beatson, R.P. e Saddler, J.N. (1998) The effect of fibre characteristics on accessibility and hydrolysis of softwood substrates. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* C: C99-C102.

Mørkbak, A.L. e Zimmermann, W. (1998) De-inking of soy bean oil based ink printed paper with lipases. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* C: C187-C188.

Mørkbak, A.L., Degn, P. e Zimmermann, W. (1999) Deinking of soy bean oil based ink printed paper with lipases and a neutral surfactant. *J. of Biotechnology.* 67: 229-236.

- Moss, C.S. (1993) Image analysis standardization. *Tappi J.* 76 (10): 117-122.
- Mota, M., Teixeira, J.A., Bowen, W.R. e Yelshin, A. (2001) Binary spherical particle mixed beds: porosity and permeability relationship measurement. *Transactions of the Filtration Society.* 1 (4) : 101-106.
- Nazhad, M. e Paszner, L. (1994) Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.* 77 (9): 171-179.
- Nazhad, M., Paszner, L., Saddler, J.N. e Ramos, L.P. (1995) Structural constraints affecting the initial enzymatic hydrolysis of recycled paper. *Enzyme and Microbial Technology.* 17 (1): 68-74.
- Nelson, N.J. (1944) A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J. of Biological Chemistry.* 153: 375-380.
- Newman, R.H., Davies, L.M. e Harris, P.J. (1996) Solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance characterisation of cellulose in the cell walls of *Arabidopsis thaliana* leaves. *Plant Physiology.* 111: 475-485.
- NP 687 (1989) Papel – Determinação da resistência ao rebentamento.
- NP EN ISO 1924-2 (1992) Papel e cartão – Determinação as propriedades de tracção. Parte 2: Método a gradiente de alongamento constante.
- Oltus, E., Mato, J., Bauer, Š. e Farkaš, V. (1987) Enzymatic hydrolysis of waste paper. *Cellulose Chemistry and Technology.* 21 (6): 663-672.
- Ow, S.K., Park, J.-M e Han, S.-H. (1995) Effects of enzyme on ink size and distribution during enzymatic deinking process of old newsprint. *6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* Pag. 163-168.
- Paavilainen, L. e Luner, P. (1986) Wet fibre flexibility as predictor of sheet properties. *Empire State Paper Research Association Report #84.* Cap. IX.
- Paavilainen, L. (1998) European prospects for using nonwood fibers. *Pulp & Paper International.* 40 (6): 61-66.
- Page, D.H. (1967) The collapse behaviour of pulp fibers. *Tappi.* 50 (9): 449-455.
- Page, D.H. e de Grâce, J.H. (1967) The delamination of fiber walls by beating and refining. *Tappi.* 50 (10): 489-495.
- Page, D.H. e MacLeod, J.M. (1992) Fiber strength and its impact on tear strength. *Tappi J.* 75 (1): 172-174.
- Park, J.W., Takahata, Y., Kajiuchi, T. e Akehata, T. (1992) Effects of nonionic surfactant on enzymatic hydrolysis of used newspaper. *Biotechnology and Bioengineering.* 39: 117-120.

Park, J.W. e Park, K.N. (1999) Biological de-inking of waste paper using modified cellulase with polyoxyethylene. *Biotechnology Techniques*. 13: 49-53.

Pašteka, M. (1984) Reactive accessibility of cellulose at the heterogeneous reaction conditions. *Cellulose Chemistry and Technology*. 18 (3): 267-274.

Pere, J., Siika-aho, M., Buchert, J. e Viikari, L. (1995) Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of Kraft pulp. *Tappi J.* 78 (6): 71-78.

Pere, J., Siika-aho, M. e Viikari, L. (2000) Biomechanical pulping with enzymes: Response of coarse mechanical pulp to enzymatic modification and secondary refining. *Tappi J.* 83 (5): 85.

Pereira, H. (1995) Structural anatomy and chemical composition of wood. *Curso COMETT Ca 8490 – Pulp and paper biotechnology*. FORBITEC – Associação para a Formação Técnica em Biotecnologia, Portugal.

Petit-Conil, M., Passas, R., Cleuet, J.C., Fournier, R. e Voillot, C. (1999) Fibre characterisation for understanding the effect of plate pattern on TMP and RMP quality. *Paper Technology Symposium*.

Poirier, N.A., Pikulik, I.I., Labadie, M. e Pageau, A. (1996) The effect of pH on the optical properties of paper. *J. of Pulp and Paper Science*. 22 (11): J419-J423.

Pommier, J.C., Fuentes, J.L. e Goma, G. (1989) Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 1: the basic laboratory work. *Tappi J.* 72 (6): 187-191.

Pommier, J.C. (1990) Biotecnologie en papeterie: rêve ou imminence?. *Revue A.T.I.P.* 44 (3): 125-132.

Pommier, J.C., Goma, G., Fuentes, J.L. e Rousset, C. (1990) Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 2: industrial applications. *Tappi J.* 73 (12): 197-202.

Pope, M.I. e Judd, M.D. (1977) *Differential thermal analysis – a guide to the technique and its applications*. Heyden, London. Cap. 2-4.

Popson, S.J., Malthouse, D.D. e Robertson, P.C. (1997) Applying brightness, whiteness, and color measurements to color removal. *Tappi J.* 80 (9): 137-147.

Prade, R.A. (1995) Xylanases: from biology to biotechnology. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. 13 (4): 101-131.

Prasad, D.Y., Heitmann, J.A. e Joyce, T.W. (1992) Enzyme deinking of black and white letterpress printed newspaper waste. *Progress in Paper Recycling*. 1 (3): 21-30.

Prasad, D.Y. (1993) Enzymatic deinking of laser and xerographic office wastes. *Appita*. 46 (4): 289-292.

- Prasad, D.Y., Heitmann, J.A. e Joyce, T.W. (1993) Enzymatic deinking of colored offset newsprint. *Nordic Pulp and Paper Research J.* 2: 284-286.
- Puls, J., Poutanen, K. e Lin, J.J. (1990) Enzymatic accessibility of hemicellulose in hardwood pulps to enzymes. *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture – Applications and Fundamental Investigations*. Kent Kirk e How-Min Chang (ed). Butterworth-Heinemann, Boston. Cap. 16: 183-190.
- Puri, V.P. (1984) Effect of cristallinity and degree of polymerisation of cellulose on enzymatic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*. XXVI: 1219-1222.
- Putz, H.-J., Götttsching, L., Renner, K. e Jokinen, O. (1994) Enzymatic deinking in comparison with conventional deinking of offset news. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. 877-884.
- Quick, T.H. e Hodgson, K.T. (1986) Xerography deinking - a fundamental approach. *Tappi J.* 69 (3): 102-106.
- Ragauskas, A.J., Poll, K.M. e Cesternino, A.J. (1994) Effects of xylanase pretreatment procedures on nonchlorine bleaching. *Enzyme and Microbial Technology*. 16: 492-495.
- Ramos, L.P., Nazhad, M.M. e Saddler, J.N. (1993) Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. *Enzyme and Microbial Technology*. 15: 821- 831.
- Ramos, L.P., Zandoná Filho, A., Deschamps, F.C. e Saddler, J.N. (1999) The effect of *Trichoderma* cellulases on the fine structure of a bleached softwood Kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology*. 24: 371-380.
- Rao, R. e Stenius, P. (1998a) The effect of flotation deinking chemicals on bubble formation. *J. of Pulp and Paper Science*. 24 (5): 156-160.
- Rao, R.N. e Stenius, P. (1998b) Mechanisms of ink release from model surfaces and fibre. *J. of Pulp and Paper Science*. 24 (6): 183-187.
- Rättö, M, Mathrani, I.M., Ahring, B. e Viikari, L. (1994) Application of thermostable xylanase of *Dictyoglomus* sp. in enzymatic treatment of Kraft pulps. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 41: 130-133.
- Reinikainen, T., Takkinen, K. e Teeri, T.T. (1997) Comparison of the adsorption properties of a single-chain antibody fragment fused to a fungal or bacterial cellulose-binding domain. *Enzyme and Microbial Technology*. 20: 143-149.
- Richardson, J.D., Wong, K.K.Y. e Clark, T.A. (1998a) Modification of mechanical pulp using carbohydrate-degrading enzymes. *J. of Pulp and Paper Science*. 24 (4): 125-129.
- Richardson, J.D., Wong, K.K.Y., Robson, C.P. e Anderson, K.B. (1998b) Commercial cellulase seems to yield little change to the papermaking properties of mechanical pulp fines. *7th International Conference on Biotechnology Pulp and Paper Industry*. A: A193-A196.

- Rinaudo, M. (1988) On the use of a viscosimetric method with a CMC solution to monitor endoglucanase activity. *Proceedings of the Symposium on Biochemistry and Genetics of Cellulose Degradation*. Aubert, J.P., Beguin, P. e Millet, J. (ed). Academic Press, NY. Pag. 385-391.
- Riviello Jr., A.E., Scamehorn, J.F., Christian, S.D. e Borchardt, J.K. (1995) The use of image analysis to measure brightness of paper. *TAPPI Pulping Conference Proceedings*. Pag. 165-177.
- Roberts, J.C., McCarthy, A.L., Flynn, N.J. e Broda, P. (1990) Modification of paper properties by the pretreatment of pulp with *Saccharomonospora viridis* xylanase. *Enzyme and Microbial Technology*. 12: 210-213.
- Roe, R.-J. (1990) X-ray diffraction. *Polymers: Polymer Characterisation and Analysis*. Jacqueline I. Kroschwitz (ed). Encyclopedia reprint Series. John Wiley & Sons, NY. Pag. 893-941.
- Rundlöf, M. e Bristow, J.A. (1997) A note concerning the interaction between light scattering and light absorption in the application of the Kubelka-Munk equations. *J. of Pulp and Paper Science*. 23 (5): J220-J223.
- Rutledge-Cropsey, K., Jeffries, T.W., Klungness, J.H. e Sykes, M.S. (1994) Preliminary results of effect of sizings on enzyme-enhanced deinking. *TAPPI Recycling Symposium Notes*. 103-105.
- Ryan, S.E., de Jong, E., Gübitz, G.M., Tuohy, M. e Saddler, J.N. (1998a) Enzymatic modification of pre-treated Douglas-fir refiner pulp. *7th International Conference on Biotechnology Pulp and Paper Industry*. C: C147-C150.
- Ryan, S.E., de Jong, E., Gübitz, G.M., Tuohy, M. e Saddler, J.N. (1998b) The potential of hydrolytic enzymes to modify Douglas-fir derived bleached mechanical pulps. *Carbohydrases from Trichoderma reesei and Other Microorganisms – Structures, Biochemistry, Genetics and Applications*. Marc Claeysens, Wim Nerinckx e Katherleen Piens (ed). Royal Society of Chemistry, Cambridge. Pag. 215-226.
- Salmén, L. (1986) The cell wall as a composite structure. *Paper – Structure and properties*. J. Anthony Bristow e Petter Kolseth (ed). International Fiber Science and Technology Series/8. Marcel Dekker Inc., NY. Cap. 3: 51-73.
- Sampson, W.W. (1997) The interdependence of sheet structure and drainage. *Paper Technology*. 39 (8): 45-50.
- Scallan, A.M. e Grignon, J. (1979) The effect of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidning*. 82 (2): 40-47.
- Scallan, A.M. (1983) The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. *Tappi J*. 66 (11): 73-75.
- Schroeder, L.R. e Haig, F.C. (1979) Cellulose and wood pulp polysaccharides. Gel permeation analysis. *Tappi*. 62 (10): 103-105.

- Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E. e Conrad, C.M. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity on native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research J.* 29: 786-793.
- Seifert, P. (1994) Recent innovations in paper recycling. *Tappi J.* 77 (2): 149-152.
- Senior, D.J., Mayers, P.R., Breuil, C. e Saddler, J.N. (1990) The interaction of xylanase with pulps: non-selective adsorption and inactivation of xylanase. *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture – Applications and Fundamental Investigations*. Kent Kirk e How-Min Chang (ed). Butterworth-Heinemann, Boston. Cap. 15: 169-182.
- Seth, R.S. (1999) Beating and refining response of some reinforcement pulps. *Tappi J.* 82 (3): 147-151.
- Seth, R.S. e Page, D.H. (1988) Fiber properties and tearing resistance. *Tappi J.* 71 (2): 103-107.
- Shafizadeh, F. (1971) Thermal behavior of carbohydrates. *J. of Polymer Science, Part C – Polymer Letters*. 36: 21-51.
- Shrinath, A., Szewczak, J.T. e Bowen, I.J. (1991) A review of ink-removal techniques in current deinking technology. *Tappi J.* 74 (7): 85-93.
- Silveri, L. e Olibano, I. (1992) Recycling paper – Total system supply. *SPCI - ATICELPA*. Pag. 413-435.
- Simonson, R. (1971) The hemicellulose in the sulfate pulping process. *Svensk Papperstidning*. 74 (21): 691-700.
- Sinitzyn, A.P., Gusakov, A.V. e Vlasenko, E.Y. (1991) Effect of structural and physico-chemical features of cellulosic substrates on the efficiency of enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 30: 43-59.
- Sjöström, E. (1993) *Wood chemistry – Fundamentals and applications*. 2^a ed. Academic Press Inc., San Diego, USA. Cap. 9.
- Snyder, B.A. e Berg, J.C. (1994) Effect of particle size and density in flotation deinking of electrostatic papers. *Tappi J.* 77 (7): 157-159.
- Stone, J.E. e Scallan, A.M. (1967) The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi*. 50 (10): 496-501.
- Stone, J.E. e Scallan, A.M. (1968) A structural model for the cell wall of the water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2: 321-342.
- Stork, G. e Puls, J. (1995) Change in properties of different recycled pulps by endoglucanase treatment. 6th *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. Pag. 145-150.

Stork, G., Pereira, H., Wood, T.M., Düsterhöft, E.M., Toft, A. e Puls, J. (1995) Upgrading recycled pulps using enzymatic treatment. *Tappi J.* 78 (2): 79-88.

Stratton, R.A. e Swanson, J.W. (1981) Electrokinetics in papermaking. *Tappi.* 64 (1): 79-83.

Stuman, F.J. (1994) Sampling statistics applied to automated TAPPI dirt counting. *Tappi J.* 77 (5): 179-182.

Sunna, A. e Antranikian, G. (1997) Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. *Critical Reviews in Biotechnology.* 17 (1): 39-67.

Suurnäkki, A., Heijnesson, A., Buchert, J., Tenkanen, M., Viikari, L. e Westermark, U. (1996a) Location of xylanase and mannanase action in Kraft fibres. *J. of Pulp and Paper Science.* 22 (3): J78-J83.

Suurnäkki, A., Heijnesson, A., Buchert, J., Westermark, U. e Viikari, L. (1996b) Effect of pulp surfaces on enzyme-aided bleaching of Kraft Pulps. *J. of Pulp and Paper Science.* 22 (3): J91-J96.

Suurnäkki, A., Oksanen, T., Linder, M., Niku-Paavola, M.-L., Tenkanen, M., Siika-aho, M., Viikari, L. e Buchert, J. (1998) Action and effects of cellulase domains on cellulosic fibres. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.* C: C107-C110.

Suurnäkki, A., Tenkanen, M., Siika-aho, M., Niku-Paavola, M.-L., Viikari, L. e Buchert, J. (2000) *Trichoderma reesei* cellulases and their core domains in the hydrolysis and modification of chemical pulp. *Cellulose.* 7: 189-209.

Sykes, M. (1995) Enzymatic deinking of sorted mixed office waste: recommendations for scale-up. *6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry.*

T 213 om-89. Diffuse brightness of pulp ($d/0^\circ$).

T 220 om-88. Physical testing of pulp handsheets.

T 231 cm-96. Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile).

T 233 cm-82. Fiber length of pulp by classification.

T 236 cm-85. Kappa number of pulp.

T 437 om-90. Dirt in paper and paperboard.

T 452 om-98. Brightness of pulp, paper and paperboard (Directional reflectance at 457 nm).

T 525 om-92. Diffuse brightness of pulp ($d/0^\circ$).

T 537 om-96. Dirt count in paper and paperboard (optical character recognition – OCR).

- Tiikkaja, E. (1999) Fibre dimensions: their effect on paper properties and required measuring accuracy. *Pulp & Paper Canada*. 100 (12): T386-T388.
- Tolan, J.S. (1996) Pulp and Paper. *Industrial Enzymology*. 2^a ed. Tony Godfrey e Stuart West (ed). Macmillan Press Ltd, London, UK. Cap. 2.19: 329-338.
- Torres, A.L., España, C., Blanco, A., Pastor, F.I.J., Colom, J.F., Roncero, M.B. e Vidal, T. (1998) Enzymatic modifications of wheat straw fibres and handsheet properties. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. C: C127-C130.
- Treimanis, A., Leite, M., Eisimonte, M. e Viesturs, U. (1999) Enzymatic deinking of laser-printed white office wastepaper. *Chemical and Biochemical Engineering*. 13 (2): 53-57.
- Tuula, T.T. (1998) Fibre modification in nature: modes of action of cellulolytic enzymes. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. A: A171-A174.
- Uesaka, T. (1984) Determination of fiber-fiber bond properties. *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*. Richard E. Mark e Koji Murakami (ed). Marcel Dekker Inc., NY. Vol. 2 (cap. 25): 379-402.
- Valtasaari, L. e Saarela, K. (1975) Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbanilate derivative. *Paperi Puu*. 1: 5-10.
- Vicente, A.A. e Teixeira, J.A. (1995) Hydrodynamic performance of a three-phase *airlift* bioreactor with an enlarged degassing zone. *Bioprocess Engineering*. 14: 17-22.
- Vidal, T., Gutiérrez, J., Colom, J.F. e Torres, A.L. (1998) Use of enzymes: modifications of fibre and paper properties in secondary fibres. *7th International Conference on Biotechnology Pulp and Paper Industry*. C: C99-C102.
- Viesturs, U., Leite, M., Treimanis, A., Eremeeva, T., Apsite, A., Eisimonte, M. e Jansons, P. (1996) Production of Cellulases and Xylanases by *Trichoderma viride* and Biological Processing of Lignocellulose and Recycled Paper Fibers. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 57/58: 349-360.
- Viikari, L. (1994) Use of biotechnology in the pulp and paper industry. *Comett course* (Espoo, Finlandia).
- Viikari, L., Kantelinen, A., Sundquist, J. e Linko, M. (1994) Xylanses in bleaching: from an idea to the industry. *FEMS Microbiology Reviews*. 13: 335-350.
- Viikari, L., Pere, J., Suurnäkki, A., Oksanen, T. e Buchert, J. (1998) Use of cellulases in pulp and paper applications". *Carbohydrases from Trichoderma reesei and Other Microorganisms – Structures, Biochemistry,*

Genetics and Applications. Marc Claeysens, Wim Nerinckx e Katheleen Piens (ed). Royal Society of Chemistry, Cambridge. Pag. 245-254.

Walker, L.P., Wilson, D.B. e Irwin, D.C. (1990) Measuring fragmentation of cellulose by *Thermonospora fusca* cellulase. *Enzyme Microbiology*. 12: 379-386.

Warne, S.St.J. (1992) Introduction to thermal analysis. *Thermal analysis – Techniques & Applications*. E.L. Charsley e S.B. Warrington (ed). Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Weimer, P.J. e Weston, W.M. (1985) Relationship between the fine structure of native cellulose and cellulose degradability by cellulase complexes of *Trichoderma reesei* and *Clostridium thermocellum*. *Biotechnology and Bioengineering*. XXVII: 1540-1547.

Weise, U. e Paulapuro, H. (1999) Effect of drying and rewetting cycles on fibre swelling. *J. of Pulp and Paper Science*. 25 (5): 163-166.

Wielen, L.C.V., Panek, J.C. e Pfromm, P.H. (1999) Fracture of toner due to paper swelling. *Tappi J.* 82 (5): 115-121.

Wildfong, V.J., Genco, J.M., Shands, J.A. e Bousfield, D.W. (2000) Filtration Mechanics of Sheet Forming. Part I: Apparatus for Determination of Constant-Pressure Filtration Resistance. *J. of Pulp and Paper Science*. 26 (7): 250-254.

Wistara, N. e Young, R.A. (1999) Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose* 6: 291-324.

Wong, K.K.Y., Deverell, K.F., Mackie, K.L. e Clark, T.A. (1988) The relationship between fiber porosity and cellulose digestibility in steam-exploded *Pinus radiata*. *Biotechnology and Bioengineering*. 31: 447-456.

Wood, B.F., Conner, A.H. e Hill Jr., C.G. (1986) The effect of precipitation on the molecular weight distribution of cellulose tricarbonylate. *J. of Applied Polymer Science*. 32: 3703-3712.

Wood, T.M. e Bhat, K.M. (1988) Methods for measuring cellulase activities. *Methods in Enzymology*. 160 (9): 87-112.

Woodward, J., Affholter, K.A., Noles, K.K., Troy, N.T. e Gaslightwala, S.F. (1992) Does cellobiohydrolase II core protein from *Trichoderma reesei* disperse cellulose microfibrils? *Enzyme and Microbial Technology*. 14: 625-630.

Woodward, J., Stephan, L.M., Koran Jr., L.J., Wong, K.K.Y. e Saddler, J.N. (1994) Enzymatic separation of high-quality uninked pulp fibers from recycled newsprint. *Bio/Technology*. 12: 905-908.

- Xiao, Z., Gao, P., Qu, Y. e Wang, T. (2001) Cellulose-binding domain of endoglucanase III from *Trichoderma reesei* disrupting the structure of cellulose. *Biotechnology Letters*. 23: 711-715.
- Yamauchi, T. e Murakami, K. (1991) Differential scanning calorimetry as an aid for investigating the wet state of pulp. *J. of Pulp and Paper Science*. 17 (6): J223-J226.
- Yau, W.W., Kirkland, J.J. e Bly, S.D. (1979) *Modern size-exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography*. Wiley-Interscience, NY. Cap. 1, 9 e10.
- Zabala, J.M. e McCool, M.A. (1988) Deinking at Papelera Peninsular and the philosophy of deinking system design. *Tappi J.* 71 (8): 62-68.
- Zeyer, C., Joyce, T.W., Heitmann, J.A. e Rucker, J.W. (1994) Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber. *Tappi J.* 77 (10): 169-177.
- Zeyer, C. Venditti, R.A., Puangchinda, K.W. e Heitmann, J.A. (1995a) The distribution of impurities in pulp and paper: the effects of the random distribution of impurities on image analysis. *Tappi J.* 78 (2): 168-175.
- Zeyer, C. Venditti, R.A., e Heitmann, J.A. (1995b) The effect of sample size on the confidence interval for image analysis of impurities in pulp and paper. *Tappi J.* 78 (2): 176-179.
- Zeyer, C., Joyce, T.W., Heitmann, J.A. e Rucker, J.W. (1995c) Performance study of enzymatic deinking using cellulase/hemicellulase blends. 6th *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. Pag. 169-172.
- Zhu, J.Y., Wu, G.H. e Deng, Y. (1998) Flotation deinking of toner-printed papers using frother spray. *J. of Pulp and Paper Science*. 24 (9): 295-299.
- Zoltai, T. e Stout, J.H. (1985) *Mineralogy. Concepts and Principles*. Mcmilan Publishing Company, NY.

