

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Campus de Araraquara

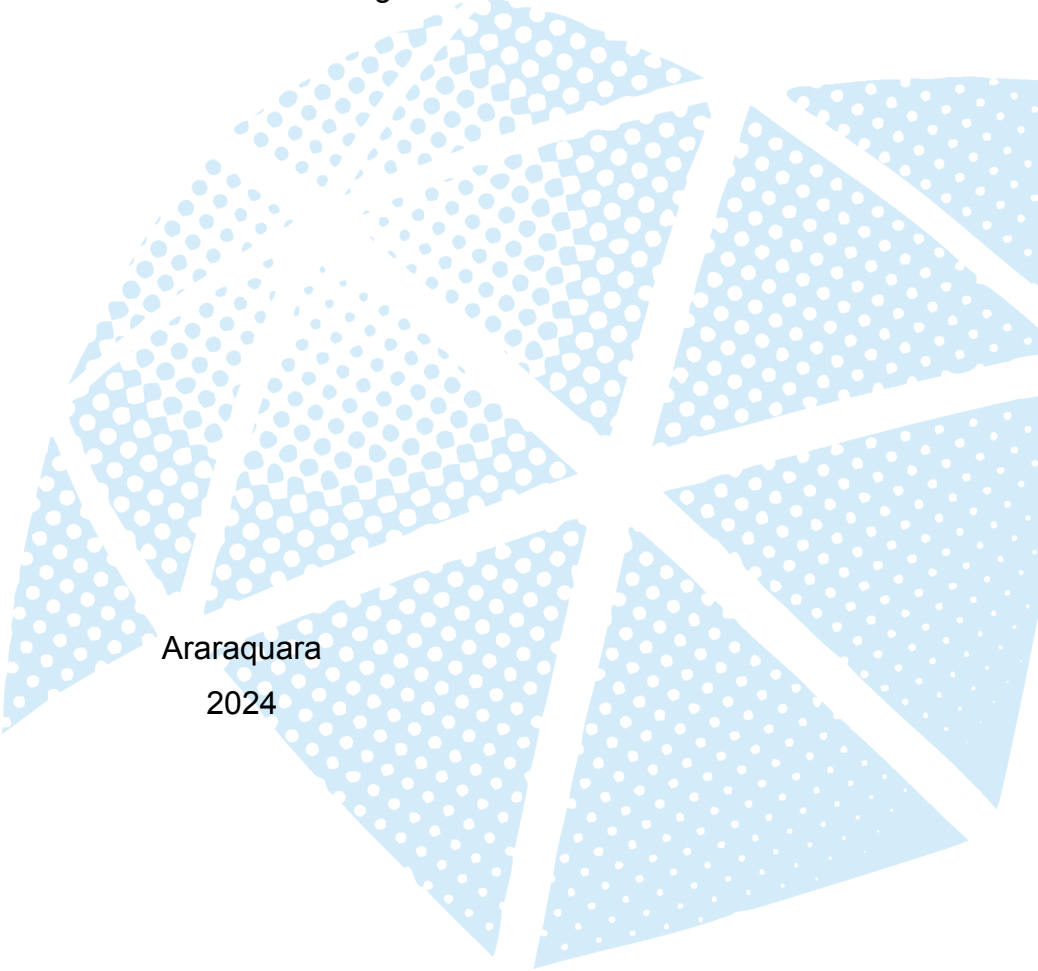
LETÍCIA GONÇALVES PAVAN

REFINO DE PAPEL E BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

Indústria e Biotecnologia

Araraquara

2024



LETÍCIA GONÇALVES PAVAN

REFINO DE PAPEL E BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

Indústria e Biotecnologia

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências
Farmacêuticas, Araraquara, para
obtenção do título de Bacharela em
Engenharia de Bioprocessos e
Biotecnologia..

Orientador(a): Prof. Dr. Álvaro Baptista
Neto

Araraquara

2024

P337r Pavan, Letícia Gonçalves.
Refino de papel e branqueamento de celulose: indústria e biotecnologia / Letícia Gonçalves Pavan. – Araraquara, 2024.
51 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação – Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas.

Orientador: Álvaro de Baptista Neto.

1. Celulose. 2. Papel. 3. Biotecnologia. 4. Branqueamento de celulose. 5. Refino de papel. 6. Sustentabilidade. 7. Biobranqueamento. 8. Biorrefino. I. Baptista Neto, Álvaro de, orient. II. Título.

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação – Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP Campus de Araraquara
Kazumi Tomoyose - CRB 8/10904

Esta ficha não pode ser modificada

LETÍCIA GONÇALVES PAVAN

REFINO DE PAPEL E BRANQUEAMENTO DE CELULOSE:

Indústria e Biotecnologia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Data da defesa: 11/12/2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Baptista Neto

UNESP - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Campus de Araraquara

Prof. Dr. Marcel Otavio Cerri

UNESP - Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Prof. Dr. Guilherme Peixoto

UNESP - Faculdade de Ciências Farmacêuticas

RESUMO

A indústria de papel e celulose exerce papel importante no cenário brasileiro, acumulando uma produção de celulose de 24,3 milhões de toneladas em 2023. Com isso, são realizados estudos para aprimorar a produção, diminuindo tanto o gasto energético quanto o consumo de produtos químicos, essenciais para as etapas de refino de papel e branqueamento de celulose, por sua vez importantes para as propriedades e qualidade dos produtos finais. A compreensão da composição da madeira, em especial dos componentes lignocelulósicos como lignina, hemicelulose e celulose, é fundamental para o desenvolvimento de técnicas mais eficientes de refino e branqueamento. O processo Kraft, amplamente utilizado, permite a separação eficaz da celulose, mas enfrenta desafios relacionados ao alto consumo de energia e à geração de resíduos tóxicos, o que motiva a busca por métodos alternativos mais sustentáveis. O processo usual de branqueamento passa por métodos químicos, como o ECF (Elemental Chlorine Free), ECF-light, e TCF (Totally Chlorine Free), que buscam alcançar a brancura desejada com menor impacto ambiental. A utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio nesses processos contribui para a redução dos subprodutos organoclorados, tornando o processo mais ecológico. O refinamento de papel, por sua vez, é uma etapa crítica que influencia diretamente as propriedades físicas do produto, como resistência, opacidade e suavidade, e que pode ser otimizado para melhorar a eficiência do processo e reduzir o consumo energético. Nesse cenário, atua a biotecnologia, com processos de branqueamento e biorrefino. O biobranqueamento, que utiliza enzimas como xilanases e lacases para remover lignina residual e outras impurezas da celulose, reduz significativamente o uso de agentes químicos agressivos, como o cloro, e minimiza a geração de efluentes tóxicos. O biorrefino, por sua vez, visa otimizar o tratamento das fibras de celulose, empregando enzimas como celulasas para amolecer as fibras e facilitar o entrelaçamento necessário para a produção de papéis com melhores propriedades físicas. Esse processo enzimático não só melhora a qualidade do papel, mas também reduz o consumo de energia, uma vez que o amolecimento das fibras diminui a necessidade de refino mecânico intensivo. O trabalho mostra como essas alternativas se apresentam como vantajosas, mais sustentáveis e capazes de aprimorar os produtos finais, sendo, contudo, necessário o aprimoramento das mesmas para implementação nas indústrias desse setor.

Palavras-chave: celulose; papel; biotecnologia; branqueamento de celulose; refino de papel; sustentabilidade; biobranqueamento; biorrefino.

ABSTRACT

The paper and pulp industry plays a significant role in the Brazilian economy, with a pulp production of 24.3 million tons in 2023. As a result, studies are conducted to improve production by reducing both energy consumption and the use of chemicals, which are essential for the paper refining and pulp bleaching stages—processes that are crucial for the properties and quality of the final products. Understanding the composition of wood, particularly lignocellulosic components such as lignin, hemicellulose, and cellulose, is fundamental for developing more efficient refining and bleaching techniques. The widely used Kraft process effectively separates cellulose but faces challenges related to high energy consumption and the generation of toxic waste, prompting the search for more sustainable alternative methods. The conventional bleaching process involves chemical methods such as ECF (Elemental Chlorine Free), ECF-light, and TCF (Total Chlorine Free), which aim to achieve the desired whiteness with less environmental impact. The use of ozone and hydrogen peroxide in these processes helps reduce organochlorine byproducts, making the process more environmentally friendly. Paper refining, in turn, is a critical stage that directly influences the physical properties of the product, such as strength, opacity, and smoothness, and can be optimized to improve process efficiency and reduce energy consumption. In this context, biotechnology plays a role through processes of biobleaching and biorefining. Biobleaching, which utilizes enzymes like xylanases and laccases to remove residual lignin and other impurities from cellulose, significantly reduces the use of harsh chemicals like chlorine and minimizes the generation of toxic effluents. Biorefining, on the other hand, aims to optimize the treatment of cellulose fibers by employing enzymes like cellulases to soften the fibers and facilitate the interlacing necessary for the production of papers with better physical properties. This enzymatic process not only improves paper quality but also reduces energy consumption since softening the fibers decreases the need for intensive mechanical refining. The study highlights how these alternatives present themselves as advantageous, more sustainable, and capable of enhancing final products. However, further refinement of these processes is necessary for their implementation in industries within this sector.

Keywords: pulp; paper; biotechnology; pulp bleaching; paper refining; sustainability; biobleaching; biorefining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da parede celular vegetal	11
Figura 2 - Esquema do processo Kraft de Papel e Celulose	14
Figura 3 - Processo Kraft Simplificado	15
Figura 4 - Reação de degradação dos anéis aromáticos de lignina mediada por dióxido de cloro	22
Figura 5 - Principais subprodutos gerados a partir do uso de dióxido de cloro como agente branqueador	23
Figura 6 - Etapas do método ECF- <i>light</i>	25
Figura 7 - Etapas do método TCF	25
Figura 8 - Etapas da produção de papel a partir da massa celulósica	29
Figura 9 - Refinador de disco duplo	30
Figura 10 - Aumento das ligações entre fibras após o refino	31
Figura 11 - Refino em circuito fechado	32
Figura 12 - Efeitos primários do refino	33
Figura 13 - Variação das Propriedades do Papel com a etapa de refino	34
Figura 14 - Estudos recentes acerca do uso de combinações enzimáticas no biobranqueamento de polpas celulósicas	41
Figura 15 - Estudos recentes acerca do uso de combinações enzimáticas no biorefino de polpas celulósicas	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da madeira	13
Tabela 2 - Principais reagentes de branqueamento de celulose	17

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Objetivos	10
2.1 Objetivo Geral	10
3.2 Objetivos Específicos	10
3. Revisão Bibliográfica	10
3.1 Composição da madeira	10
3.2 Processo produtivo	13
3.2.1 Branqueamento de celulose	16
3.2.2 Pré-branqueamento	17
3.3.2 Branqueamento	20
3.3.2.1 Cloração	21
3.3.2.2 Método ECF	22
3.3.2.3 Ozônio	23
3.3.2.4 Método ECF-light	24
3.3.2.5 Método TCF	25
3.3.2.6 Peróxido de hidrogênio	26
3.3.3 Qualidade do branqueamento	27
3.4 Refino de papel	28
3.4.1 Formação e propriedades do papel	35
3.5 Biotecnologia e sua contribuição	37
3.5.1 Biobranqueamento	38
3.5.2 Biorrefino	41
4. Conclusão	43
Referências Bibliográficas	45

1. Introdução

A indústria de papel e celulose possui uma relevância notável a nível global e nacional. No Brasil, maior produtor mundial de celulose desde 2022, a produção no primeiro trimestre de 2023 foi de 6,1 milhões de toneladas, representando uma receita de 2,9 bilhões de dólares. Já o setor de papel, nesse mesmo período, totalizou 2,7 milhões de toneladas produzidas (Portal Celulose, 2023). Somados, em 2019, esses segmentos representaram 1,3% do PIB nacional (Valuup, 2022).

O protagonismo exercido pelo país neste mercado se deve a uma combinação de fatores favoráveis à produção em larga escala, como a abundância de recursos naturais e a disponibilidade de áreas para plantio, majoritariamente de eucalipto, uma espécie de crescimento rápido e altamente adaptada às condições climáticas e de solo do país (Klabin, 2023).

O uso predominante de fibra curta de eucalipto permite uma produção com ciclos mais rápidos e maior eficiência no consumo de matéria-prima, o que é uma vantagem competitiva significativa em relação a outros mercados produtores de fibra longa, como os países nórdicos (Klabin, 2023).

Além disso, o clima favorável, os investimentos das empresas pioneiras para alcançar maior produtividade a partir de manejo e linha de produção sustentáveis, os incentivos governamentais e a matriz energética limpa constroem uma base sólida para impulsionar a produção e garantir destaque ao Brasil perante a concorrência internacional (Klabin, 2023).

Outro aspecto que contribui para o protagonismo brasileiro na indústria de celulose é a utilização do processo kraft. Esse método, amplamente empregado no país, é considerado o mais eficiente e sustentável para a obtenção de celulose de alta qualidade, capaz de atender à demanda crescente por produtos de papel, embalagens, higiene e outros usos industriais.

O processo kraft envolve a remoção da lignina, substância que confere rigidez às fibras da madeira, separando as fibras de celulose que serão posteriormente refinadas e utilizadas na fabricação de diversos tipos de papel e outros derivados de celulose. Dentro do processo de produção da celulose kraft, destaca-se a etapa de branqueamento, que visa a remoção da lignina residual, proporcionando uma polpa de alta alvura. Essa etapa é crucial para alcançar a

qualidade exigida para produtos finais como papéis brancos (Batista, 2018).

No entanto, o desafio ambiental desse processo está na utilização de reagentes oxidativos, que geram subprodutos tóxicos. Para resolver tal gargalo, as indústrias estão na busca por reduzir o impacto ambiental dessa fase, com o desenvolvimento de métodos de branqueamento livre de cloro elementar, ECF, e totalmente livre de cloro, TCF, que minimizam a geração de compostos clorados no efluente (Batista, 2018).

Posteriormente, a etapa de refino do papel é igualmente importante no controle das propriedades físicas e ópticas da polpa celulósica. O refino altera o comportamento das fibras de celulose, promovendo mudanças em sua flexibilidade e capacidade de ligação. Essas modificações afetam diretamente a resistência, suavidade e imprimabilidade do papel, afetando diretamente a qualidade do produto final. Entretanto, o refino é uma das etapas mais intensivas em termos de consumo de energia, o que tem motivado a busca por soluções tecnológicas que aumentem a eficiência do processo sem comprometer a qualidade final (Batista, 2018).

O desenvolvimento e a evolução desses processos têm sido impulsionados pela aplicação de biotecnologia, que trouxe inovações significativas para a cadeia produtiva. Um exemplo disso é o melhoramento genético das árvores de eucalipto, que permite a obtenção de plantas com características desejáveis, como crescimento mais rápido, maior densidade de madeira e resistência a pragas. Essas melhorias genéticas, somadas ao manejo florestal sustentável, resultam em maior produtividade e em uma matéria-prima mais adequada para a produção de papel e celulose de alta qualidade.

Além disso, a biotecnologia tem sido fundamental na otimização de processos industriais, como o uso de enzimas no branqueamento de celulose, que permitem uma redução no consumo de produtos químicos e de energia, minimizando o impacto ambiental. As enzimas também podem ser aplicadas no refino, tornando o processo mais eficiente e diminuindo o desgaste das fibras, o que resulta em papéis de maior resistência com menor consumo energético (Batista, 2018).

Portanto, diante da crescente demanda global por produtos de celulose e papel e da necessidade de atender aos requisitos de sustentabilidade, torna-se indispensável avaliar as etapas de branqueamento e refino. O primeiro processo é

fundamental para a obtenção de uma polpa de alta alvura com menor impacto ambiental, enquanto o segundo garante as propriedades físicas adequadas do papel com foco na redução do consumo de energia.

Este trabalho busca, por meio de uma revisão bibliográfica, analisar os métodos e inovações empregados nessas etapas, destacando o papel da biotecnologia na evolução e sustentabilidade da indústria de papel e celulose.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Revisão bibliográfica do processo industrial de branqueamento e refino de papel, através do entendimento da cadeia produtiva, dos processos químicos empregados e, por fim, da avaliação da aplicação da biotecnologia para obter um processo mais sustentável, com o entendimento das etapas empregadas em larga escala e como podem ser aprimoradas por meio de métodos alternativos.

2.2 Objetivos Específicos

- Compreensão da cadeia produtiva de papel e celulose;
- Análise da evolução dos métodos aplicados na indústria para refino de papel e branqueamento de celulose;
- Estudo das técnicas aplicadas na vigência com o auxílio da biotecnologia e como elas contribuem para processos mais sustentáveis.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Composição da madeira

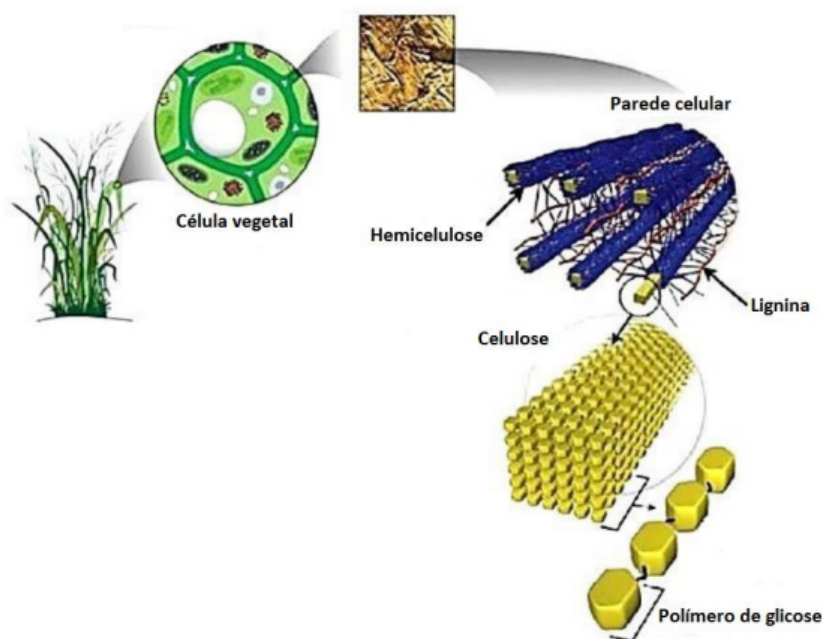
O entendimento do processo produtivo da indústria de papel e celulose perpassa primeiramente pelo estudo dos compostos presentes na madeira, visando compreender quais são os componentes a serem eliminados ou degradados e os alvos para seguirem na sucessão de etapas (Azevedo, 2011).

A madeira é uma biomassa renovável e abundante, composta basicamente por materiais lignocelulósicos, sendo esses divididos, majoritariamente, em: lignina,

hemicelulose e celulose, que se unem através de ligações covalentes e pontes de hidrogênio (Souza, 2024).

Em suma, a celulose é a estrutura intrínseca da parede celular, formando fibras em forma espiral, cuja principal característica é a resistência. A lignina é o composto que envolve tais fibras, oferecendo proteção contra agentes químicos e enzimas. A hemicelulose, como mostrada na Figura 1, funciona como ponte de ligação entre os dois anteriores (Santos, 2017).

Figura 1 - Estrutura da parede celular vegetal.



Fonte: (Santos, 2017).

De forma mais específica, as hemiceluloses, também denominadas polioses, são constituídas basicamente por pentoses, hexoses e ácidos urônicos, dentre eles pectina, mananas, glucanas, xiloglicana, glicomanana, galactoglicomanana, arabinogalactana e a xilana, que é o componente protagonista da hemicelulose (Souza, 2024).

As hemiceluloses, de modo geral, são constituídas por cadeias ramificadas e amorfas, ou seja, sem simetria estrutural, e suas classificações diferem de acordo com os diferentes arranjos de monômeros de açúcares e demais compostos. Com isso, a hemicelulose é mais vulnerável à hidrólise do que os polímeros de celulose,

com maior eficiência em ambiente ácido e, para tal, torna-se necessária a utilização de diversas enzimas, considerando sua complexidade (Souza, 2024).

A celulose, composto alvo da cadeia produtiva, é o polímero mais abundante na natureza e, em suma, possui uma estrutura simples e cristalina, composta por repetições de monômeros de D-glicose, unidos por ligações β -1,4 glicosídicas. Duas unidades de glicose, orientadas a 180° uma em relação a outra, formam a celobiose (Santos, 2017). Sendo assim, a celulose tem uma estrutura linear, o que culmina nas propriedades de alta cristalinidade e resistência, dificultando o acesso de enzimas e de outras moléculas. Entretanto, as celulasas são as enzimas que identificam as ligações entre polímeros de glicose, formadores da celulose, conseguindo rompê-las (Souza, 2024).

Por fim, a lignina é a macromolécula rica em compostos aromáticos e representa entre 20 e 30% do material lignocelulósico. Ela é formada por unidades de fenil-propano e estabelece ligações cruzadas entre xilana e outros polissacarídeos (Santos, 2017).

Com sua estrutura complexa e tridimensional, essa macromolécula não possui repetições de ligações entre monômeros e age na parede celular garantindo coesão às células, mantendo-as unidas, além de atuar no transporte de nutrientes e água pelo organismo vegetal (Azevedo, 2011).

Com isso e sabendo que a estrutura da lignina varia de vegetal para vegetal, a remoção da mesma torna-se difícil, sendo esse o intuito de parte das etapas da indústria de papel e celulose, visando obter uma polpa celulósica mais pura e eficiente. A Tabela 1 mostra a composição geral química da madeira, considerando duas biomassas vegetais (Santos, 2017).

Tabela 1 - Composição química da madeira.

Constituintes	Madeira dura Eucaliptus	Madeira mole Pinus
Celulose (%)	34 - 48	40 - 45
Hemicelulose (%)	20 - 25	10 - 13
Lignina (%)	20 - 29	26 - 34
Cinzas (%)	0,3 - 1,2	0,2 - 0,8
Comprimento da fibra (nm)	0,7 - 1,6	2,7 - 3,6
Diâmetro da fibra (um)	20 - 40	32 - 43

Fonte: (Souza, 2024).

Portanto, a eliminação de lignina corresponde a degradar o equivalente entre 25 a 30% da biomassa vegetal total. Considerando a dificuldade em realizar o processo, conforme citado anteriormente, é essencial que sejam aprimorados os processos produtivos, a fim de maximizar a eficiência da etapa, sem que os demais componentes sejam degradados (Souza, 2024).

3.2 Processo produtivo

O processo produtivo comumente empregado em indústrias de papel e celulose é denominado “Kraft”, ou sulfato, cuja aplicação, em suma, permite obter os polímeros de celulose separados dos demais a partir de propriedades alcalinas. Em 2019, mais de 90% das indústrias mundiais do ramo utilizavam esse processo em suas instalações (Barbosa; Oliveira, 2022).

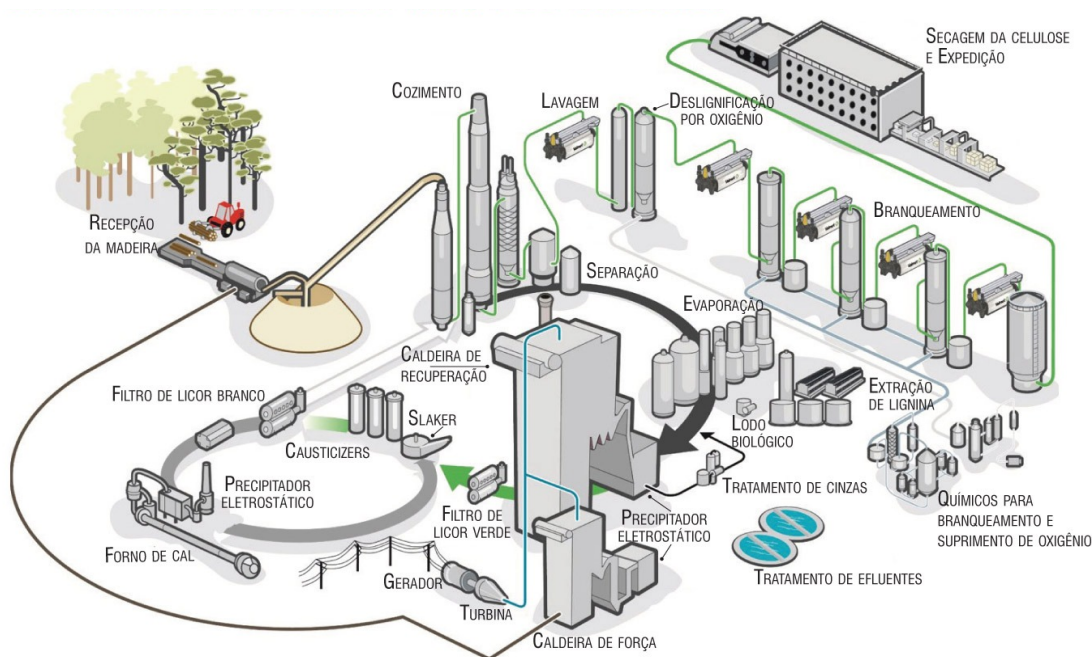
Sua operação se firmou a partir da adaptação do Processo Soda, o qual empregava carbonato de sódio, ou soda cáustica, para obter a celulose em seu estado bruto. A propagação do processo Kraft se deu devido a suas inúmeras vantagens, dentre elas a possibilidade de utilização de diferentes espécies de árvores, garantindo maior flexibilidade à operação (Barbosa; Oliveira, 2022).

Ademais, foi possível concluir o ciclo de cozimento em um menor intervalo de tempo, recuperar o licor resultante dessa etapa com a capacidade de tratamento dos efluentes e, também, obter uma polpa celulósica mais resistente e com maior alvura. Paradoxalmente, o processo sulfato apresenta gargalos, como baixo

rendimento na etapa de polpação, odor oriundo de gases produzidos e altos custos de investimento e da etapa de branqueamento (Barbosa; Oliveira, 2022).

No que tange às etapas do processo, sabe-se que se resumem em: descascamento, picagem, classificação, cozimento, depuração, recuperação do licor negro e branqueamento, que estão esquematizadas mais detalhadamente na Figura 2 (Timmer, 2020).

Figura 2 - Esquema do processo Kraft de Papel e Celulose.



Fonte: (Timmer, 2020).

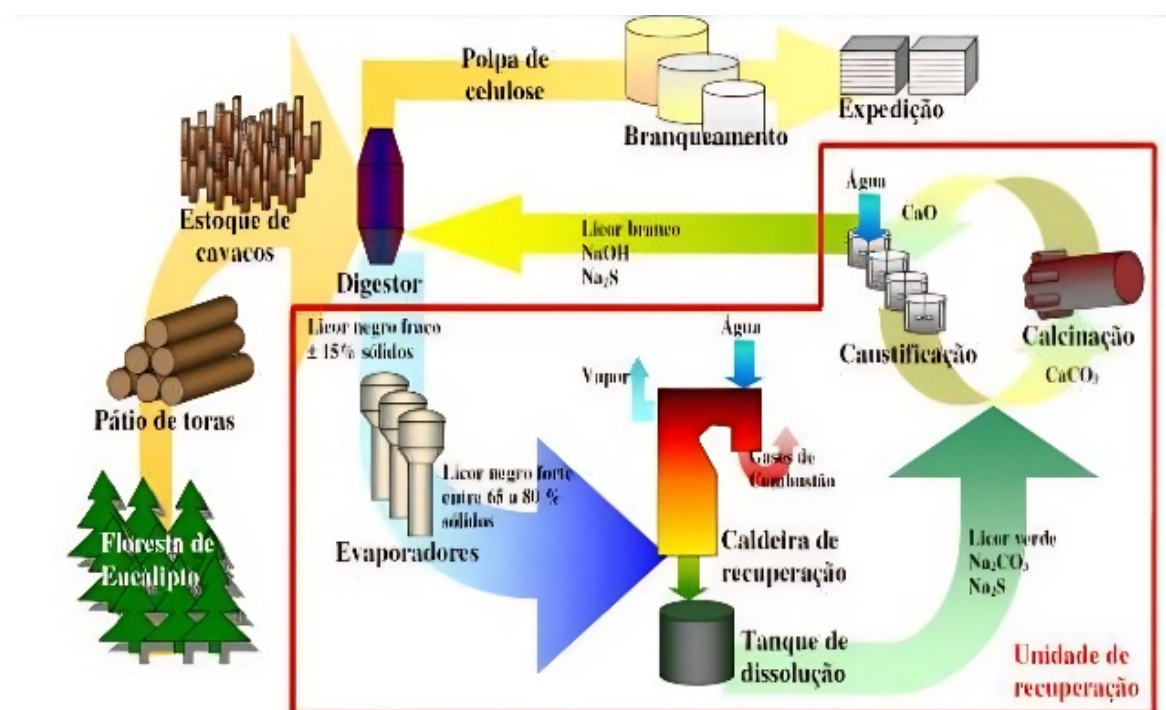
Conforme a figura 2, o processo se inicia com o recebimento dos troncos cortados e o descascamento da madeira em descascadores rotativos. A remoção das cascas resulta em menor uso de reagentes nas próximas etapas, contribuindo positivamente para a lavagem e peneiração, além de evitar que o material deslocado interfira nas propriedades físicas do produto final (IBA, 2021).

Em seguida, realiza-se a picagem, processo físico que objetiva a redução do tamanho das toras facilitando as etapas posteriores. Os fragmentos resultantes são denominados cavacos, os quais, por sua vez, passam por um preparo, que consiste em uma classificação de acordo com os tamanhos obtidos (Barbosa; Oliveira, 2022).

Em sequência, os cavacos são levados aos digestores, onde também é inserido o licor branco, composto por hidróxido de sódio, NaOH, e sulfeto de sódio, Na₂S, em solução a 12,5%, aproximadamente. A temperatura então é elevada a um intervalo entre 165°C e 175°C, dando início ao cozimento, que dura cerca de 3 horas e leva à dissolução da lignina, material lignocelulósico não desejado no produto final (Barbosa; Oliveira, 2022).

Obtém-se a polpa celulósica, que é submetida à etapa de lavagem com água quente e, assim, separada do licor preto, combinação do licor anterior, com lignina e fibras residuais. O licor preto segue para tratamento e recuperação de reagentes, enquanto a polpa passa por sistemas de peneiras e grades a fim de remover sólidos indesejados (Batista, 2018). O processo está simplificado na Figura 3.

Figura 3 - Processo Kraft simplificado.



Fonte: Ferreira (2007).

Neste ponto, é essencial frisar a recuperação do licor negro gerado. Ele é uma mistura complexa formada por lignina dissolvida, hemiceluloses degradadas, compostos orgânicos solúveis e sais inorgânicos, resultantes do processo de cozimento da madeira na produção de celulose kraft. Após sua geração, o licor negro passa por uma série de etapas subsequentes para concentrar seus componentes e possibilitar seu reaproveitamento. Inicialmente, ele é enviado para

evaporadores múltiplos, onde o conteúdo de água é reduzido, aumentando sua concentração. Esse processo é essencial para otimizar seu uso como fonte de energia e para recuperar os produtos químicos utilizados no cozimento (Bajpai, 2018).

O licor negro concentrado é queimado em uma caldeira de recuperação, onde os compostos orgânicos são convertidos em energia térmica e elétrica, atendendo às necessidades da planta de celulose. Durante essa combustão, os compostos inorgânicos são convertidos em smelt, um resíduo sólido que é tratado para regenerar os químicos ativos (soda cáustica e sulfeto de sódio) e reintegrá-los ao ciclo de produção. Essa abordagem permite um sistema fechado, reduzindo custos operacionais e impactos ambientais (Bajpai, 2018).

Além da geração de energia, o licor negro é uma fonte promissora de subprodutos químicos, como lignossulfonatos e outros derivados que possuem aplicações em setores como adesivos, dispersantes e combustíveis renováveis. Dessa forma, o processo de recuperação do licor negro é essencial para aumentar a sustentabilidade e a eficiência econômica da produção de celulose kraft (Bajpai, 2018).

A seguir, realiza-se a deslignificação, ou pré-branqueamento, em que são removidos possíveis resíduos de lignina, a partir do uso de oxigênio em meio composto usualmente pelo licor branco oxidado, caracteristicamente alcalino. Para tal, são usados reatores pressurizados e a 100°C, permitindo maior solubilidade do gás no meio (Batista, 2018).

Por fim, realiza-se o branqueamento da polpa celulósica, etapa primordial para atingir a alvura desejada, bem como níveis estabelecidos de pureza química e limpeza. São utilizados, nesse momento, diversos reagentes, como peróxido de hidrogênio, soda cáustica, dióxido de cloro e oxigênio. Ao fim, obtém-se a pasta celulósica e certifica-se a eficiência a partir da medição de propriedades ópticas, opacidade, e absorção e reflexão da luz (Barbosa; Oliveira, 2022).

3.2.1 Branqueamento de celulose

O branqueamento é a etapa crucial para obtenção de um produto de qualidade, visto que objetiva retirar resíduos de lignina, o que por consequência, garante maior pureza e maior alvura. Isso porque ao final do processo tem-se as

fibras de celulose em seu estado puro, cuja cor característica é branco (Ribeiro, 2022).

Busca-se otimizar o processo, para que haja menor degradação das fibras de celulose. Com isso, são escaladas diversas etapas, com uso ótimo de reagentes de branqueamento, intercaladas por lavagens. A Tabela 2 exibe os agentes químicos mais empregados para esse fim (Souza, 2024).

Tabela 2 - Principais reagentes de branqueamento de celulose.

Estágios	Código	Produto Química
Cloração	C	Cloro gasoso
Extração alcalina	E	Soda cáustica
Hipocloração	H	Hipoclorito de Na ou Ca
Dióxido de cloro	D	Dióxido de cloro
Peróxido	P	Peróxido de hidrogênio
Oxigênio	O	Oxigênio (O ₂)
Ozônio	Z	Ozônio (O ₃)
Extração oxidativa	Eo	Soda cáustica e Oxigênio (O ₂)
Extração alcalina com peróxido	Ep	Soda cáustica e peróxido de hidrogênio

Fonte: (Souza, 2024).

Por se tratar de uma atividade de alta complexidade e impacto econômico e ambiental, é dividida em um estágio prévio, denominado pré-branqueamento, seguido pelo branqueamento em si, que somados maximizam a retirada de lignina da massa celulósica (Azevedo, 2011).

3.2.2 Pré-branqueamento

Considerando a necessidade de aliar um cozimento brando, que não acarrete em perda de rendimento da polpa e não demande altos gastos de energia, com um branqueamento eficaz, conforme apontado anteriormente, surgiu como alternativa o pré-branqueamento, ponte entre as duas etapas (Bonfatti, 2013).

O objetivo de realizar o pré-branqueamento é reduzir o número Kappa, cuja mensuração indica a presença de lignina na massa celulósica. Como são diretamente proporcionais, quanto menor o número Kappa, menor é a quantidade de lignina residual e, portanto, menor é a demanda por reagentes de deslignificação e de branqueamento (Rubini, 2006; Dias; Daltoé, 2012).

Esse passo consiste em remover previamente parte da lignina residual, sob condições de alta pressão e temperatura. Para isso, utiliza-se de um meio alcalino, formado a partir do licor branco oxidado (Ruschel, 2012).

Esse meio resultante é, então, adicionado à polpa celulósica antes de serem alimentados em um reator deslignificador, onde se misturam. Esse processo ocorre antes da bomba de alimentação do reator. Após a bomba, é adicionado oxigênio, dispersado pelo meio através de pequenas bolhas, em fluxo ascendente, para maximizar sua solubilidade em água (Ruschel, 2012).

O emprego de oxigênio se explica pelo fato de que o filtrado resultante dessa etapa possui alta compatibilidade com o licor negro do Processo Kraft, possibilitando uma maior recuperação dos compostos e de energia, diminuindo a capacidade de poluição do efluente final e gerando uma nova fonte de energia a partir da recuperação química (Bonfatti, 2013).

Paradoxalmente, o uso de oxigênio leva a um maior custo de instalação e a um menor rendimento em detrimento ao emprego de cloro, pois demanda o uso de reagentes que atacam as cadeias carbônicas, sendo menos seletivos. Entretanto, o menor custo de aquisição do reagente e o impacto ambiental expressivamente menor tornam o processo atrativo (Favero, 2014)

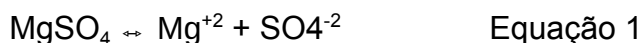
Por se tratar de um composto de baixa seletividade, o oxigênio desencadeia um processo ineficaz, em se tratando de polpas com altos níveis de ácidos hexenurônicos e complexos lignina-carboidrato. Isso porque esses compostos não são removidos durante o pré-branqueamento, diferentemente da lignina, refletindo em um aumento do número Kappa (Mendonça, 2010; Pedrazzi *et al.*, 2010; Caux *et al.*, 2013).

Com isso, obtém-se uma porcentagem máxima de eficiência de 50%. Para contornar a situação, as empresas do ramo buscam alternativas, como otimização das condições do processo: temperatura, pressão, tempo de reação e as quantidades carregadas de álcali e oxigênio (Bonfatti, 2013).

Outrossim, é imprescindível realizar controle sobre o pH do meio. Isso porque a lignina residual presente no início do pré-branqueamento possui grupos fenólicos livres, os quais, caso permaneçam na forma de íons OH^- ao fim do processo, podem ser consumidos e levar o pH a um valor abaixo de 11 e, assim, desencadear uma precipitação da lignina sobre as fibras celulósicas, diminuindo a qualidade da polpa (Rabelo, 2006; Bonfatti, 2013).

Além disso, também deve-se atentar à presença de íons metálicos na polpa e na água, pois estes desencadeiam reações secundárias indesejadas que podem causar uma despolimerização oxidativa das fibras. Para evitar tal cenário, uma alternativa adotada pelas indústrias é também adicionar aditivos ao meio, como o sulfato de magnésio, MgSO_4 , com o intuito de proteger as fibras de celulose contra degradações (Favero, 2014)

Sua ação se dá conforme as Equações 1 e 2, em que o composto se dissocia e reage com os íons hidroxila do meio alcalino. Nota-se, assim, que esta adição também auxilia na manutenção do pH básico, evitando a precipitação da lignina (Favero, 2014).



O produto formado ao fim, hidróxido de magnésio, tem a capacidade de inativar alguns íons metálicos, como ferro, cobre e manganês, os quais são responsáveis por produzir, junto aos peróxidos, radicais livres como hidroperoxila e hidroxila, que, por sua vez, afetam as cadeias carbônicas, diminuindo a viscosidade e, portanto, o potencial produtivo da polpa (Favero, 2014).

Apesar do sulfato de magnésio ser auxiliar na manutenção da viscosidade da polpa, estudos apontam que não beneficia o número Kappa, ou seja, a retirada de resíduos indesejados, citados anteriormente. Nesse sentido, Bonfatti (2013) estudou a utilização de etanol, colaborando para a deslignificação, diminuição do número Kappa e aumento do rendimento.

Por fim, estudos apontaram o uso de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , como um reforço para esta etapa da cadeia produtiva. É um composto encontrado em estado líquido, completamente miscível em água e, em meios alcalinos, atua como alvejante e deslignificante em menor potencial (Caux *et al.*, 2013).

O maior benefício na sua utilização é o aumento da alvura, visto que seu ânion perhidroxila, (HOO^-) reage com grupos cromóforos que contêm carbonilas,

como a lignina. Para maximizar este efeito, deve-se evitar a presença de íons metálicos, capazes de decompor o peróxido de hidrogênio e reduzir a concentração de perhidroxila (Venson, 2008).

Deve-se também controlar o pH e a temperatura, evitando formação de radicais livres hidroxila, que atacam a polpa celulósica. Caux *et al.* (2013) concluiu que o uso de peróxido de hidrogênio colabora para a redução do número kappa e aumento da alvura, influenciando diretamente a branqueabilidade da polpa.

3.3.2 Branqueamento

Após o pré-branqueamento, a polpa celulósica passa, de fato, pela etapa de branqueamento, a qual, além de dar continuidade à deslignificação e ao aumento da alvura, também é responsável por diminuir a viscosidade da massa final, com o objetivo de torná-la mais estável a longo prazo (Pivatto, 2019).

Em suma, o processo incorre na dissolução de grupos cromóforos através de reações químicas, capazes de diminuir a conjugação de elétrons desses grupos, enfraquecendo-os e então removendo-os. Para tal, podem ser utilizados agentes oxidantes ou redutores (Suess, 2010).

Comumente o branqueamento é realizado em várias etapas, com o uso de diversos agentes químicos. Com isso, é possível se atingir uma maior gama de componentes cromóforos atacados, além de ser possível alterar as condições de pH do meio, alterando a solubilidade de compostos em suspensão na polpa, eliminando-os (Suess, 2010).

A realização dessa etapa em vários estágios se deve ao fato de que os compostos responsáveis pela cor da polpa possuem diferentes localizações, reatividades e acessibilidades. Por isso, são utilizados diferentes reagentes, escolhidos de acordo com o custo, a eficiência, a seletividade e com o impacto ambiental, sendo este um importante fator a ser considerado (Pivatto, 2019).

Ao fim do processo, dois parâmetros atestam a qualidade final: alvura e resistência. A alvura é medida de acordo com a escala ISO e diz respeito ao aspecto visual. Já a resistência está ligada à força das fibras. Os dois, juntos, garantem um produto final com condições devidas para aplicações posteriores (Reinstaller, 2005).

Contudo, por um lado, o alcance da alvura ideal se dá através do uso de um agente forte branqueador, enquanto, por outro lado, a resistência demanda um

método que não danifique as fibras. Por esse motivo é imprescindível realizar o pré-branqueamento, que possibilita redução do uso de agentes químicos, reduzindo também os impactos econômicos e ambientais como um todo (Popp; Hafner; Johnstone, 2011).

No que tange aos compostos e métodos utilizados, sabe-se que há preocupação das empresas do ramo em implementar práticas que substituam o uso do cloro, devido aos seus impactos ambientais. Surgem, assim, alternativas, como é o caso do ozônio (Pivatto, 2019).

3.3.2.1 Cloração

Até 1990, a cloração era o processo mais empregado industrialmente para o branqueamento. Isso porque o cloro é um reagente oxidante barato e altamente eficiente. Esse método consiste em aplicar, como primeiro estágio, o gás cloro, Cl_2 , que reage com a lignina e forma clorolignina. Essa substância, por sua vez, é removida no segundo estágio, caracterizado como uma extração alcalina, na presença de hidróxido de sódio (NaOH) (Popp; Hafner; Johnstone, 2011).

Em se tratando do processo Kraft, esse segundo estágio também é capaz de remover resíduos remanescentes na polpa. Em seguida, realiza-se o terceiro estágio, em que se utiliza o dióxido de cloro, ClO_2 , com o objetivo de aumentar a alvura do produto. Repete-se, por fim, o segundo e o terceiro estágios (Popp; Hafner; Johnstone, 2011).

Com esse método, as indústrias alcançaram uma alta resistência das fibras de celulose e um rendimento entre 87 e 90% e, por isso, foi amplamente disseminado e empregado. Todavia, a partir da década de 90, iniciou-se um movimento para a substituição do uso de cloro no segmento de papel e celulose, o que levou o procedimento ao desuso (Pivatto, 2019).

Os motivos que levaram à substituição do cloro foram os altos impactos ambientais e sociais causados pelo mesmo. O branqueamento mediado por esse composto culmina na produção de complexos organoclorados, como dioxinas, os quais são tóxicos, bioacumulativos e não biodegradáveis (Reinstaller, 2005).

Devido à acumulação, esses compostos têm a capacidade de superar níveis letais de organismos, além de efeitos cancerígenos e mutagênicos em humanos adquiridos através da alimentação. Estima-se que, durante os anos em que foi

empregada, a cloração foi responsável por emitir 8 toneladas de organoclorados por dia (Almeida *et al.*, 2004).

Em 1985, emergiu um movimento denominado *Greenpeace*, com o intuito de alertar a sociedade a respeito dos efeitos prejudiciais do cloro. Sua presença foi confirmada tanto em locais onde se encontravam efluentes industriais quanto em produtos de higiene, como fraldas, algodão, absorventes femininos e também em produtos alimentícios, se apresentando como emergência social (Pivatto, 2019).

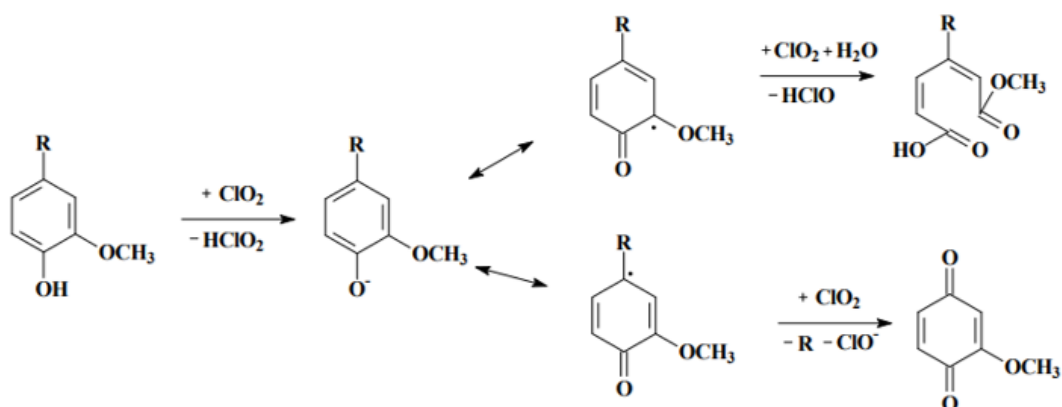
Considerando uma maior incidência de câncer nessas regiões e a força do movimento ambiental, os países iniciaram o estudo para diminuição da cloração por métodos alternativos por parte das indústrias de papel e celulose (Pivatto, 2019).

3.3.2.2 Método ECF

O método ECF, *Elemental Chlorine Free*, não utiliza para o branqueamento o cloro elementar, ou seja, o gás Cl_2 . Sua introdução à indústria tornou-se possível após melhorias na etapa de cozimento, além da implementação do pré-branqueamento mediado por oxigênio, conforme descrito anteriormente (Reinstaller, 2005).

Portanto, em suma, altera-se a primeira etapa do branqueamento, cujo agente passa a ser o dióxido de cloro, ClO_2 , um eletrofílico que ataca os anéis aromáticos da lignina, tal como mostra a Figura 4 (Pivatto, 2019).

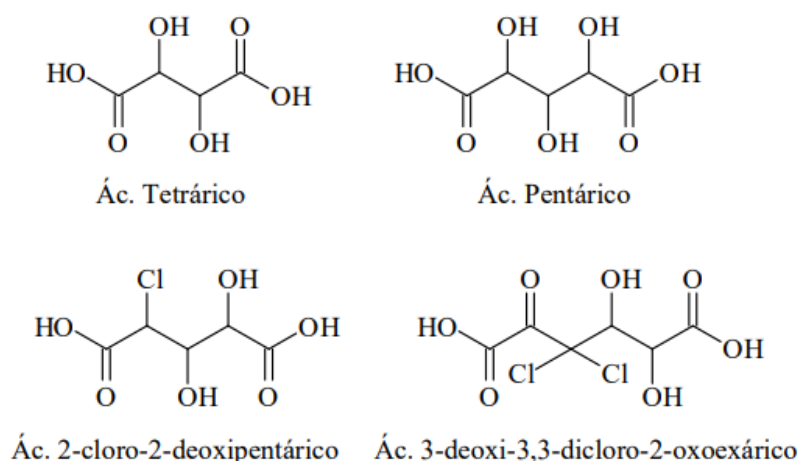
Figura 4 - Reação de degradação dos anéis aromáticos de lignina mediada por dióxido de cloro.



Fonte: (Azevedo, 2011).

A partir dessa reação, são originados subprodutos organoclorados, principalmente ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Principais subprodutos gerados a partir do uso de dióxido de cloro como agente branqueador.



Fonte: (Azevedo, 2011).

A produção desses compostos e de ácidos hexenurônicos se deve ao pH ácido da primeira dioxidação. Entretanto, após a extração alcalina, mediada por hidróxido de sódio, repete-se a dioxidação, e novamente se repetem essas duas etapas. A segunda e terceira dioxidações são realizadas a um maior pH, o que reduz uma parcela dos subprodutos clorados, finalizando o processo a quantidades adequadas de acordo com a legislação (Azevedo, 2011).

Com a aplicação desses estágios, as indústrias de papel e celulose conseguem obter polpas com alta resistência e grau de alvura entre 87 e 90%, adequado conforme exigido pela ISO. Por isso, e também considerando a redução do uso de cloro, o ECF é amplamente empregado na vigência para o branqueamento (Environmental Paper Network - EPN, 2018).

3.3.2.3 Ozônio

O ozônio é um composto inorgânico com alto potencial oxidante, superior ao cloro, ao peróxido de hidrogênio e ao dióxido de cloro. Paradoxalmente, reage lentamente com compostos organoclorados, além de se decompor em solução aquosa, levando à formação de espécies altamente oxidantes e não seletivas, como os radicais hidroxila (Pivatto, 2019).

O mecanismo de branqueamento da polpa por intermédio do ozônio envolve reações radicalares e iônicas. Os anéis aromáticos da lignina são oxidados, gerando

grupos carboxílicos, os quais, na extração alcalina, são saponificados, atingindo a eliminação da lignina da massa (Azevedo, 2011).

O ozônio tem também ação sobre as ligações duplas e núcleos aromáticos da lignina, reforçando sua dissolução. Por atingir as estruturas fenólicas e não fenólicas da lignina, este composto não altera a eficiência da pré-deslignificação com oxigênio, efetiva apenas para aquelas (Azevedo, 2011).

Entretanto, é importante enfatizar sobre o alto custo do ozônio, principalmente em se tratando de escalas industriais. Estudos buscam aprimorar a geração desse gás, reduzindo o custo inerente, o que favorece os métodos ECF-*light* e TCF, visto que os dois utilizam ozônio em suas etapas (Pivatto, 2019).

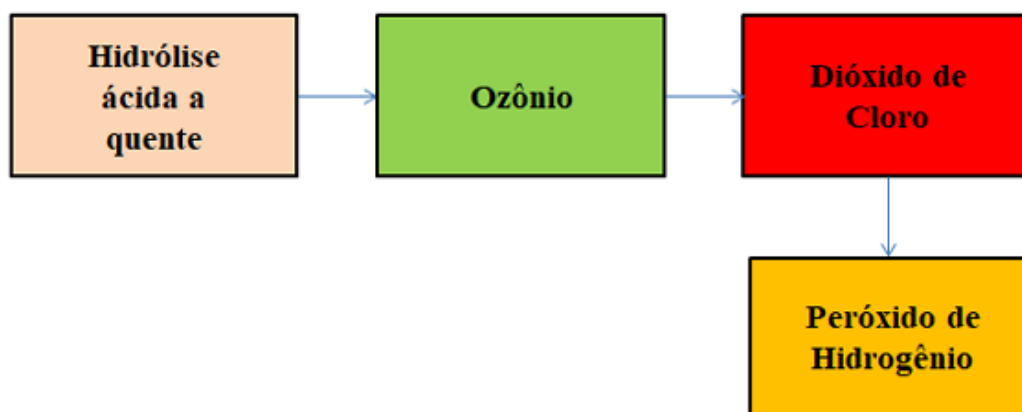
Com isso, torna-se viável a substituição do dióxido de cloro, utilizado nas etapas iniciais e finais de branqueamento dos métodos ECF, sem que haja perda de eficiência e seletividade. Reduz-se, portanto, a formação de compostos organoclorados na polpa e nos efluentes, tornando-se uma alternativa positiva processo e ambientalmente (Azevedo, 2011).

Por fim, como vantagens deste procedimento em relação ao método ECF, têm-se a redução do volume da polpa e de sua cor, além de menor exigência de oxigênio em etapas anteriores e a diminuição do uso de cloro. Por isso, até 2018, 4 novas instalações industriais foram projetadas para utilizar ozônio no branqueamento de celulose e 2 novas foram planejadas para 2019, provando a disseminação do método (Métais; Germer, 2018).

3.3.2.4 Método ECF-*light*

O método ECF-*light* surgiu como um aprimoramento do ECF, considerando seu crescente esgotamento. Esse invento apresenta variações, porém de forma geral consiste em, após o pré-branqueamento, utilizar o ozônio, seguido por uma extração alcalina sem lavagem, aplicação de dióxido de cloro e, por fim, de peróxido de hidrogênio. A Figura 6 esquematiza as etapas comumente aplicadas. (Métais; Germer; Hostachy, 2011).

Segundo Hostachy, van Wyk, Métais, (2012), o emprego de ECF-*light* resulta em uma economia de 20% dos custos operacionais, reduz a formação de efluentes, de ácidos hexenurônicos, de subprodutos clorados e não clorados, além de contribuir positivamente para a manutenção da alvura da polpa.

Figura 6 - Etapas do método ECF-*light*.

Fonte: (Pivatto, 2019).

3.3.2.5 Método TCF

O método TCF, Totally Chlorine Free, diferentemente dos demais discutidos previamente, propõe a eliminação total do cloro como agente de branqueamento e tem como compostos protagonistas o ozônio e o peróxido de hidrogênio. O processo se inicia após a utilização do oxigênio na pré-deslignificação e segue com uma quelação, um mecanismo de adição de componentes que evitam a formação de radicais livres, indesejados, como também a decomposição do peróxido, a ser usado posteriormente. O processo segue com a utilização de ozônio e posteriormente de peróxido de hidrogênio, conforme a Figura 7. (Reinstaller, 2005).

Figura 7 - Etapas do método TCF.

Fonte: Autora (2024).

É importante frisar, nesse ponto, o papel importante exercido pelo peróxido de hidrogênio, pois é um agente nucleofílico que não tem poder de degradar os carboidratos presentes. Porém, em meio alcalino, se decompõe em radicais livres que atuam na deslignificação (Pivatto, 2019).

Nesse método não há extração alcalina, o que diminui a formação de compostos tóxicos, ou até eliminação de compostos, como é o caso de NaOH,

reagente do processo de polpação no processo *Kraft*, que é degradado na presença de ozônio (Pivatto, 2019).

Além de ser mais sustentável, o método TCF consegue atingir um nível de alvura similar ao atingido utilizando-se o método ECF. Outrossim, o efluente resultante pode ser evaporado e os materiais orgânicos podem ser utilizados como fontes de energia da caldeira de recuperação, colaborando para o conceito de biorrefinaria (EPN, 2018).

Entretanto, mesmo considerando suas vantagens em detrimento ao método ECF, por exemplo, muitas indústrias de papel e celulose não são aderentes a ele, devido ao maior custo, menor resistência final das fibras e menor brilho da polpa. Portanto, o esforço por instalações que prezem por menores impactos ambientais ainda é uma necessidade a nível global (EPN, 2018).

3.3.2.6 Peróxido de hidrogênio

Vale ressaltar, nesse ponto, o papel crucial que o peróxido de hidrogênio exerce na etapa de branqueamento. Este composto é compatível com os métodos ECF e TCF, desempenhando protagonismo nesse último. Isso se deve ao fato do peróxido de hidrogênio não produzir moléculas cloradas (Pivatto, 2019).

O composto referido é comumente utilizado em combinação com álcali, como por exemplo, o hidróxido de sódio, com o intuito de remover lignina oxidada. Essa etapa geralmente é empregada após utilização de dióxido de cloro, como no caso do método ECF, ou após emprego de ozônio, como na etapa TCF (Bajpai, 2013).

Além disso, o peróxido de hidrogênio tem poder de aumentar a brancura da polpa, sem danificar suas fibras, quando usado nas etapas finais de branqueamento. Seu mecanismo de ação para tal é a oxidação de compostos remanescentes, como corantes, melhorando a qualidade da celulose para comercialização ou produção de papel (Bajpai, 2013).

Desse modo, considerando seu poder branqueador com proteção às fibras e a redução de formação de moléculas cloradas, a aplicação do peróxido de hidrogênio torna-se muito vantajosa, acrescentando ainda o fato de que se decompõe em água e oxigênio, sem geração de poluentes. Deve-se, todavia, ter o controle de temperatura e pH para maximizar seus efeitos (Bajpai, 2013).

3.3.3 Qualidade do branqueamento

Após os processos de branqueamento, existem requisitos a serem testados e cumpridos para que as etapas sejam validadas e, posteriormente, o produto possa ser comercializado. Conforme citado anteriormente, um parâmetro muito importante é a alvura, que diz respeito à reflectância da amostra da polpa final em relação a uma reflectância padrão. Ou seja, diz respeito à qualidade da intensidade da reflectância da cor branca, sem que haja reflexão de outras cores (Azevedo, 2011).

Nesse sentido, a alvura segue a NBRNM-ISO2470. Para que a celulose possa ser comercializada internacionalmente, a alvura deve ser de, no mínimo, 90%, enquanto que para polpas semi-branqueadas, o valor deve estar entre 60 e 70% (Azevedo, 2011).

Além disso, a medição do número kappa, em estágios iniciais, intermediários e finais, é importante para mostrar a degradação de lignina no processo, evidenciando se foi bem sucedido ou não. Para tal, considera-se a oxidação da lignina por permanganato de potássio em meio ácido. Esse método obedece à norma TAPPI T236 e calcula a quantidade de lignina residual, considerando a relação proporcional à quantidade de permanganato consumida (Segura *et al.*, 2016).

A limpeza também é um fator a ser notado, pois influencia posteriormente no aspecto visual do papel (Pivatto, 2019). Além disso, é importante calcular a estabilidade da alvura, conhecida como reversão de alvura. Para tal, mede-se a alteração da alvura antes e após a celulose ser deixada em estufa por um período de tempo. Espera-se que a reversão implique em resultados mínimos, indicando alta estabilidade da alvura (Azevedo, 2011).

A resistência mecânica da polpa é relevante, porque está diretamente relacionada à degradação da celulose durante o processo de branqueamento. Para tal, utiliza-se a medida da viscosidade da polpa, cuja diminuição indica a despolimerização da celulose, indesejada (Pivatto, 2019).

Nesse passo, segue a norma TAPPI T230 e é utilizado um viscosímetro capilar, que faz o cálculo de acordo com a Eq. 1 (Azevedo, 2011).

$$\eta = K \cdot d \cdot t \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo η a viscosidade a 25°C, em mPa.s;

K = constante do viscosímetro (determinada a partir de substância de viscosidade conhecida e única de acordo com o formato do capilar utilizado);

d = densidade da solução cúrpica da polpa (g.cm^{-3});

t = tempo de escoamento da solução através do capilar, s.

Ademais, a branqueabilidade é outro fator a ser considerado. Ela relaciona a alvura atingida com a quantidade de reagente consumido, podendo esse ser um oxidante, por exemplo; e também pode relacionar a quantidade de polpa por redução do número kappa. Independentemente de quais parâmetros considerados, sabe-se que, quanto maior o consumo de reagentes, menor será a branqueabilidade (Azevedo, 2011).

Por fim, análises das concentrações de reagentes, como de peróxido de hidrogênio e de dióxido de cloro, bem como a análise dos efluentes são cruciais para a comprovação da ocorrência das reações de modo devido, além de fornecer dados sobre potenciais componentes tóxicos restantes e também potenciais destinos dos efluentes, de modo a tornar o processo mais sustentável (Azevedo, 2011).

A medição e apresentação dos parâmetros de qualidade torna-se ainda mais imprescindível considerando a exportação de celulose. Isso porque, durante esse processo, podem ocorrer eventos que afetam o produto. São eles: absorção de umidade, tempo prolongado de transporte que leva ao envelhecimento e degradação, danos físicos, contaminação por componentes químicos e físicos, entre outros. Portanto, averiguar a qualidade da celulose e seguir com o cumprimento das normas relacionadas torna-se chave essencial para uma venda ao consumidor final.

3.4 Refino de papel

O papel é um produto que tem, majoritariamente, como matéria-prima fontes fibrosas, como a massa celulósica. É importante frisar que, para a produção de papel no Brasil, utiliza-se celulose de fibra curta, oriunda, majoritariamente, de eucalipto. Pode-se também, além da celulose virgem, utilizar o papel reciclado para o processo, cujas condições são mais brandas. (Dias; Simonelli, 2013).

Todavia, para que se realize um processo contínuo e viável economicamente, é importante que alguns aspectos sejam estudados e cumpridos. São eles: a disponibilidade da matéria-prima e a resistência em relação ao tempo, de forma que

seja possível armazenar e estocar o produto, sem que se percam as propriedades (Dias; Simonelli, 2013).

Ademais, os custos da logística de colheita e transporte devem ser minimizados e aprimorados e os custos da conversão da matéria bruta em celulose e, posteriormente, em papel, devem ser baixos, acompanhados por altos níveis de rendimento e qualidade (Bedretchuk, 2016).

A realização dos processos de tratamento da celulose de modo adequado, bem como a aplicação e validação dos testes de qualidade, são procedimentos imprescindíveis para a obtenção de papel comerciável e influenciam diretamente em seus atributos (Menegazzo, 2012).

Entretanto, após os processos de branqueamento, tem-se uma polpa celulósica cujas fibras não possuem propriedades para aplicação em embalagens, papéis de impressão e de escrita, entre outras. Assim, a polpa é submetida a processos mecânicos que geram propriedades adequadas, como resistência, opacidade, porosidade e retenção de água, (Bortolan, 2012).

A Figura 8 esquematiza a produção de papel e as respectivas etapas necessárias.

Figura 8 - Etapas da produção de papel a partir da massa celulósica.



Fonte: (Metelski, 2018).

Desse modo, o processo se inicia com a desagregação da massa, que, em suma, se trata do desmembramento das fibras, a partir de agitação, com o intuito de originar uma suspensão que é, então, submetida ao refino, etapa mecânica fundamental na preparação da polpa para a fabricação de papel. Essa etapa envolve a ação de forças de cisalhamento e compressão sobre as fibras em equipamentos chamados refinadores, com o objetivo de modificar as características da polpa e, conseqüentemente, do papel final (Bedretchuk, 2016).

A Figura 9 mostra um refinador de discos duplos, amplamente empregado na indústria de papel e celulose, porque são capazes de estabelecer alta eficiência energética, têm estrutura compacta e versatilidade no processamento de diversos tipos de polpa, como polpa de madeira, polpa química e reciclada. O equipamento possui dois discos que giram em direções opostas, aplicando forças de cisalhamento e compressão nas fibras, o que aumenta a área de superfície das fibras e melhora a ligação entre elas no produto final de papel (Bajpai, 2013).

Figura 9 - Refinador de disco duplo.



Fonte: (Alibaba, 2024).

Além disso, o refino possui o objetivo de aumentar o entrelaçamento das fibras, controlar o comprimento e minimizar o fracionamento das mesmas e culmina no aumento da penetração de água nas fibras, causando maciez e inchaço, que facilitam a produção do papel (Bedretchuk, 2016).

O refino é considerado um processo altamente energético, pois consiste em romper mecanicamente as paredes celulares das fibras, aumentando sua flexibilidade e a capacidade de ligação entre elas. Ele deve ser controlado, uma vez que pode provocar o fracionamento excessivo das fibras, resultando em fibras curtas que podem comprometer certas propriedades mecânicas do papel (Bortolan, 2012).

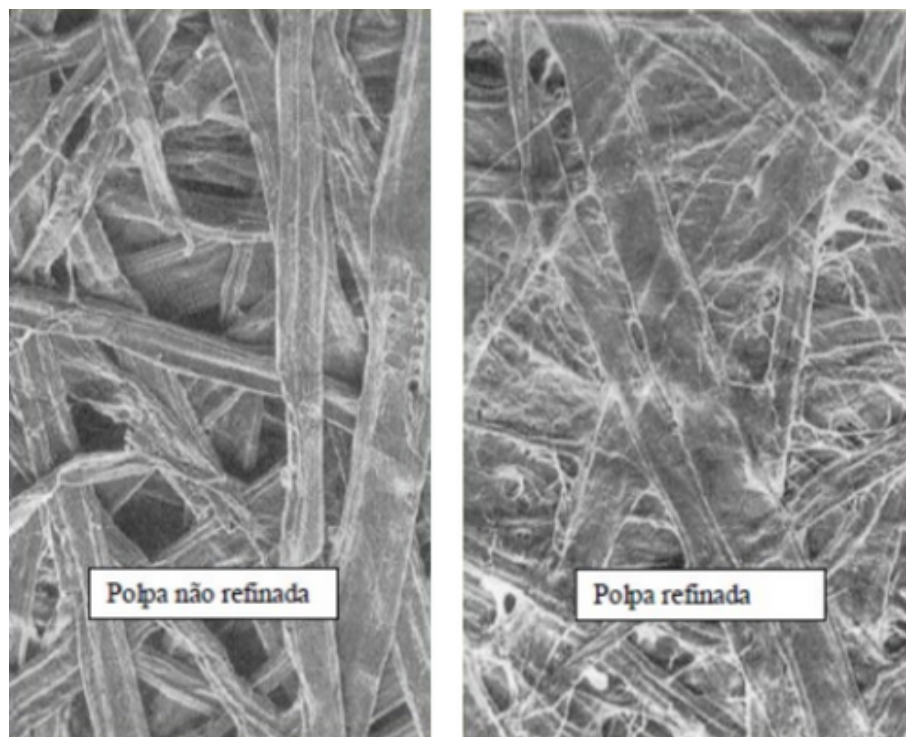
O refino de papel é uma das etapas mais intensivas em consumo energético

na indústria do ramo, com valores médios que variam entre 100 e 400 kWh por tonelada de polpa processada. Durante o refino, a energia mecânica é usada para girar as lâminas do refinador, que aplicam forças de cisalhamento e compressão nas fibras. Isso altera sua estrutura, aumentando a área superficial e a capacidade de ligação entre as mesmas, o que é essencial para ajustar propriedades como resistência, formação e suavidade do papel final (Bajpai, 2018).

Para reduzir o consumo energético no refino, algumas alternativas têm sido exploradas, como o uso de refinadores de alta eficiência, que operam com melhor desempenho energético, e sistemas de automação e controle avançados são estratégias amplamente adotadas. Outra abordagem é o pré-tratamento químico ou enzimático das fibras, o que pode diminuir a resistência inicial das fibras e, conseqüentemente, a energia necessária para refino. Além disso, algumas plantas utilizam calor gerado no processo de refino, como o vapor produzido, para outras etapas da produção, promovendo a recuperação energética e a redução de desperdícios (Bajpai, 2018).

A Figura 10 mostra a diferença entre uma polpa refinada e uma polpa não refinada, mostrando o aumento considerável de ligações entre as fibras.

Figura 10 - Aumento das ligações entre fibras após o refino.

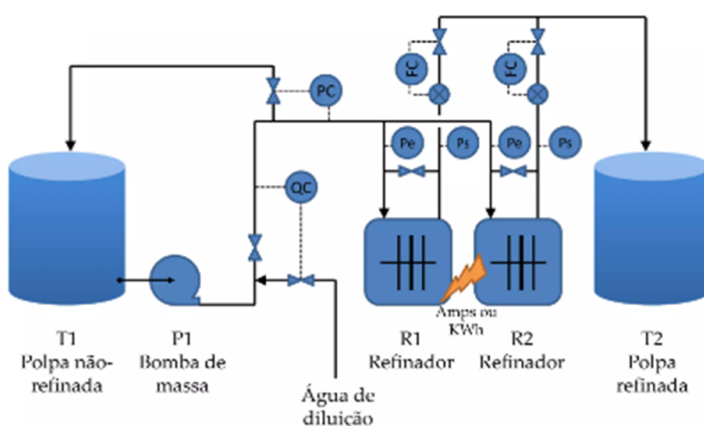


Fonte: (Bortolan, 2012).

É importante frisar que este processo, dentro do refinador, deve ser efetuado de modo estável, considerando condições ótimas, para que assim seja possível gerar uma polpa homogênea, característica essencial para a formação de um papel uniforme com futuras aplicações (Bedretchuk, 2016).

A Figura 11 mostra o processo no geral e evidencia a recirculação da polpa celulósica, passando pelos refinadores mais de uma vez, é o que se denomina refino em múltiplas passagens ou refino em circuito fechado. Esse processo permite um maior controle da qualidade, do comprimento das fibras da polpa e quebra das mesmas. É através da recirculação otimizada também que é possível realizar um processo mais homogêneo e gradual, com maior eficiência e menor gasto de energia (Oliveira, 2016).

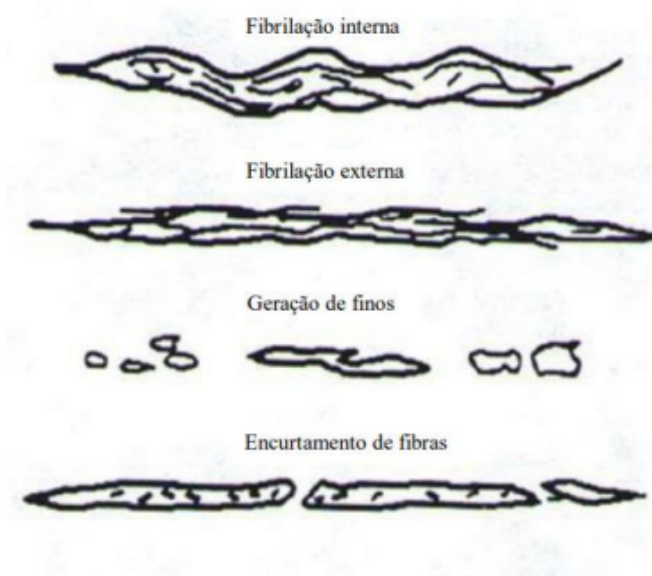
Figura 11 - Refino em circuito fechado.



Fonte: (Oliveira, 2016).

O refino tem como consequência a geração de efeitos primários e secundários, sendo aqueles divididos em fibrilação interna, fibrilação externa, geração de fios e encurtamento das fibras, mostrados na Figura 12, e os secundários estão relacionados às propriedades físicas da folha (Metelski, 2018).

Figura 12 - Efeitos primários do refino.



Fonte: Manfredi (2010).

O primeiro efeito é a fibrilação primária, decorrente de compressões cíclicas ocorridas dentro do refinador, tal como citado anteriormente, que causam a quebra das ligações de hidrogênio e covalentes, tornando a estrutura interna celular porosa, a qual, com penetração de água, torna-se inchada e, assim, frouxa (Gharehkhani *et al.*, 2014).

O inchaço celular é a evidência de que ocorreu o processo de fibrilação interna. Com ele, reduz-se a resistência elástica da célula e eleva-se a flexibilidade das fibras e, por consequência, a maleabilidade das mesmas, proporcionando um maior contato e, assim, maior ligação entre elas. (Gharehkhani *et al.*, 2014). Esse aspecto é extremamente importante para a produção de papel, pois influencia diretamente nas propriedades físicas e ópticas do produto (Torres *et al.*, 2012).

A fibrilação externa é o efeito decorrente do arrancamento das camadas externas das fibras, aumentando a área superficial e facilitando ligações entre as mesmas (Gharehkhani *et al.*, 2014). O arrancamento citado anteriormente permite com que os finos, pequenas partes das fibras que estão desconectadas das paredes celulares, sejam formados e permaneçam na polpa (Bortolan, 2012).

Por um lado, esse efeito pode culminar em um ligeiro ganho na resistência e opacidade da folha de papel, mantendo as partículas mais unidas. Paradoxalmente e de modo mais frequente, esse evento prejudica a retenção de água junto à polpa

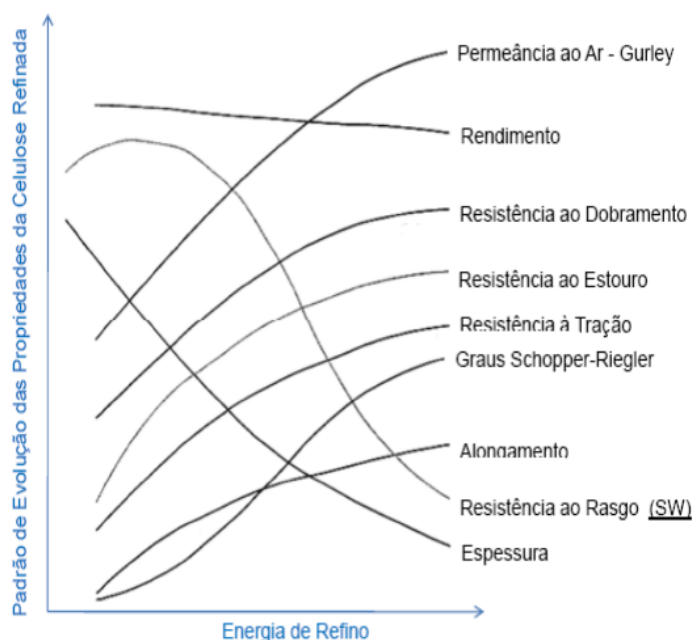
e, conseqüentemente, a etapa de refinação no geral, pois demanda mais gasto para a secagem do produto. (Gharehkhani *et al.*, 2014).

O trabalho mecânico também é responsável por provocar o encurtamento das fibras, que se dá pelo possível corte total da estrutura. Como resultado desse efeito, tem-se a redução da qualidade do papel, cuja resistência ao rasgo e também ao processo de arrancamento tornam-se menores (Torres *et al.*, 2012).

A ocorrência desses efeitos está diretamente relacionada com o intervalo de tempo ao qual a pasta celulósica é submetida ao processo de refino, dentro dos refinadores. Nesse mesmo cenário, maior é também o consumo de energia. Caso o processo de refinação se prolongue, nota-se um papel de má qualidade, devido a efeitos nas propriedades de opacidade, porosidade e volume específico aparente (Menegazzo, 2012).

Tantos os efeitos primários quanto secundários são capazes de afetar as propriedades físicas do papel. A Figura 13 mostra como elas mudam ao decorrer da etapa de refinação. Atrelada ao grande consumo de energia da etapa, a Figura mostra como é importante realizar um controle das condições de refino, além da escolha de um refinador adequado (Bortolan, 2012).

Figura 13 - Variação das Propriedades do Papel com a etapa de refino.



Fonte: (Campos, 2012).

A partir disso, é possível observar que a permeância ao ar, ou Gurley, aumenta conforme o refino avança. Isso porque com o andamento desta etapa cria-se fibras mais flexíveis, que preenchem os espaços vazios anteriores e reduzem a densidade da folha. Com isso, o papel torna-se menos permeável ao ar e, conseqüentemente, sua permeância aumenta. Ou seja, o fluxo de ar que passa através da folha é menor (Manfredi, 2024).

O rendimento apresenta leve decréscimo decorrente da fragmentação e do dano às fibras. É uma importante medida para controlar o custo-eficiência do processo de refino, pois reflete a perda de material durante o processo. A resistência ao dobramento e o alongamento aumentam devido à maior flexibilidade e ligação entre as fibras. Para casos em que essas medidas diminuem, pode-se acusar refino excessivo e comprometimento das fibras (Manfredi, 2024).

A resistência ao estouro e a resistência à tração aumentam pois o entrelaçamento entre as fibras também aumenta, aprimorando a estrutura da folha. Caso haja prejuízo às fibras, a resistência à tração pode diminuir, sendo um indício da necessidade de correção do processo (Przybysz *et al.*, 2020).

A medida de Graus Schopper-Riegler é muito utilizada na indústria de papel para monitorar a etapa de refino. Isso porque a mesma reflete a capacidade de drenagem da polpa. Com o avanço do refino, ocorre a fibrilação e fragmentação das fibras, diminuindo o espaço entre as mesmas e dificultando o escoamento de água. Um alto valor ao final indica uma polpa altamente refinada e com menor capacidade de drenagem. Essa característica é extremamente importante para a fabricação e comercialização de papéis (Manfredi, 2024).

No que diz respeito à resistência ao rasgo, essa medida tende a diminuir pois com o refino as fibras são cortadas e diminuídas, tornando a folha menos resistente. Por fim, a espessura também tende a diminuir, pois com o processo as fibras ficam mais compactas e a estrutura como um todo se torna mais densa (Przybysz *et al.*, 2020).

3.4.1 Formação e propriedades do papel

Em sequência à etapa de refinação, a polpa celulósica passa para um tanque agitado, onde são adicionados produtos químicos com o intuito de aprimorar as propriedades físicas, mecânicas e ópticas do produto. Dentre os aditivos usados,

podem ser citados: auxiliares de retenção, controladores de pH, alvejantes ópticos, matizantes, amidos e colas (Publio, 2012).

A próxima etapa é a entrada na máquina de papel, onde se busca retirar a água da suspensão fibrosa, para que se forme uma folha de fibras uniformemente distribuídas e com características superficiais adequadas. A seguir, passa-se a suspensão por prensas, que efetivamente dão a forma e auxiliam na retirada de água (Publio, 2012).

Com esse passo concluído, já é possível obter uma folha 55% seca. O próximo passo é a secagem, que utiliza rolos aquecidos por vapor a 120°C, para levar à folha a um teor de 4 a 10% de secos. Essa porcentagem pode variar de acordo com o uso final e tipo do papel. Pode-se, por exemplo, durante a secagem, aplicar amido superficial para reduzir a absorção de água e otimizar a distribuição das fibras. Há, ainda, a possibilidade de se realizar a etapa de calandragem, para aumentar o brilho e lisura da folha (Publio, 2012).

Após as etapas produtivas, é possível testar a qualidade do papel obtido. Para tal, são analisadas propriedades como a alvura, cor e brancura, conforme também testados para a celulose e citados anteriormente. São aspectos medidos e refletem a conformidade visual para a comercialização do papel (Metelski, 2018).

Para tal, as indústrias papeleiras seguem normas TAPPI para validar seus produtos. No que diz respeito às propriedades mecânicas e físicas, tem-se: TAPPI T494, que mede a resistência da folha quando aplicadas forças de tensão, crucial para papéis de impressão e embalagem; TAPPI T414, que determina a resistência ao rasgo, a partir também da aplicação de forças que testem essa propriedade; TAPPI T403, que estabelece a resistência de embalagens majoritariamente de papelão ondulado à forças de compressão e TAPPI T818, que testa a resistência desse mesmo produto à forças de compressão lateral, ou seja, ao esmagamento.

No que tange a propriedades ópticas, tem-se a TAPPI T452, que mede a brancura ou reflectância do papel, importante para papéis de escritura e impressão; TAPPI T480, que verifica o brilho através da reflectância em ângulos específicos e a TAPPI T425, que avalia a opacidade do papel, ou seja, o impedimento da passagem de luz, característica importante para papéis destinados à impressão.

Ademais, existe a TAPPI T569, que atesta condições como aderência da tinta, secagem e absorção do papel de impressão. A TAPPI T494 estabelece parâmetros para resistência ao rasgamento em condições úmidas, válido para

papéis sanitários e de uso em ambientes úmidos. E, por fim, a TAPPI T441 avalia a absorção de água, ou Teste de Cobb, imprescindível para papéis que configuram embalagens.

Além dessas, também mede-se a resistência à tração, resistência ao rasgo, resistência ao arrebentamento ou estouro, resistência à passagem do ar, espessura e volume específico aparente, que diz respeito ao quão encorpado está o papel. Com tais medições, avalia-se a adequação do produto final e, conseqüentemente, a eficiência do processo produtivo aplicado (Metelski, 2018).

3.5 Biotecnologia e sua contribuição

A indústria de papel e celulose requer grande gasto de energia para realização de seus processos e entrega de produtos de qualidade. Estima-se que a produção de 1 tonelada de papel gera o equivalente à emissão de 950 quilos de gás carbônico, além de ser responsável por 5,7% do consumo industrial de energia globalmente (Sun et al., 2018; Yakubu *et al.*, 2019).

Com a emergência mundial por processos verdes e sustentáveis deu-se espaço para o estudo da substituição dos métodos físicos e químicos usualmente empregados pela utilização de enzimas. Paice e Jurasek (1984), mostraram em seus estudos que o uso de xilanases extraídas do fungo *Schizophyllum commune* foi responsável por reduzir o conteúdo de hemicelulose de uma polpa deslignificada de 23,4% a 12,9% em 24 horas de hidrólise. Ademais, a obtenção de xilose e xilobiose como produtos provaram a especificidade da reação.

Entretanto, as hidrólises enzimáticas também se provaram de alto custo, instáveis e de baixo reuso (Paice; Jurasek, 1984). Desde então, diversos estudos foram desenvolvidos com o intuito de aumentar a competitividade das enzimas no ramo. A biotecnologia foi um fator crucial nesse sentido, visto que diversas enzimas foram desenvolvidas e melhoradas para emprego na indústria (Yang *et al.*, 2023).

Com isso, consegue-se não apenas aumentar o rendimento da polpa celulósica e melhorar as propriedades do papel, como também reduzir o consumo de energia. É importante frisar que a eficiência dos processos enzimático é influenciada por diversos fatores, como pH, temperatura, propriedades da polpa, concentração de enzimas e, principalmente, as interações entre enzimas e substratos, em especial aditivos, contaminantes e as diferentes fibras presentes (Chen *et al.*, 2018; Immerzeel and Fiskari, 2023; Wei *et al.*, 2021).

Com tal complexidade na aplicação, não há ainda um processo que use apenas enzimas, na totalidade, mas sim processos que contam com seu auxílio para cadeias produtivas mais verdes e econômicas energeticamente (Yang *et al.*, 2023).

É importante ressaltar que em muitos processos e etapas são empregadas combinações de enzimas, tendo em vista as diferentes interações com os substratos, os quais não apenas se resumem à lignina, como também possuem diversos outros componentes. Por isso, com o avanço dos estudos no ramo, muitas enzimas foram selecionadas para somar e atingir um componente alvo (Liu *et al.*, 2018).

3.5.1 Biobranqueamento

O biobranqueamento consiste em uma rota biotecnológica que visa, de forma mais sustentável, eliminar os componentes residuais de lignina da massa celulósica, colaborando para uma polpa mais pura e, portanto, mais eficiente. Para tal, as enzimas empregadas devem ser estáveis tanto a altas temperaturas quanto em ambientes alcalinos, considerando os processos e os meios (Wu *et al.*, 2017).

Nesse sentido, procura-se eliminar, por exemplo, a xilana, um composto da hemicelulose presente na superfície da fibra celulósica que forma, junto com a lignina, o complexo lignina-carboidrato, uma barreira física que restringe o acesso de agentes à lignina. Usualmente, no processo de branqueamento, o complexo é degradado por reagentes químicos, formando elementos tóxicos (Yang *et al.*, 2023).

Com o biobranqueamento torna-se possível o uso de uma combinação de enzimas selecionadas, como endo-b-1,4-xylanase (xilanase), b-xylosidase, acetil esterase, com atenção à primeira, muito empregada e influente no brilho do papel. Com essas, converte-se xilana em açúcares menores, abre-se a estrutura da hemicelulose, possibilitando a remoção de compostos cromóforos (Wu *et al.*, 2017).

O emprego de xilanases se torna vantajosa devido à produção de xilo oligossacarídeos, os quais podem ser utilizados posteriormente como adoçante, em substituição à sacarose, sendo uma alternativa a pacientes com diabetes, além de ser uma enzima benéfica à regulação da flora intestinal (Wu *et al.*, 2017).

Com isso, é possível facilitar o acesso de reagentes à xilana da superfície da fibra, bem como ao complexo lignina-carboidrato, aumentando também o acesso de

reagentes à lignina. Desse modo, remove-se a lignina residual e também diminui-se o emprego de cloro e dióxido de cloro, anteriormente citados como compostos químicos amplamente empregados para esse fim na cadeia produtiva. Por fim, também reduz-se o gasto de energia, água e combustíveis (Yang *et al.*, 2023).

O desafio do uso de xilanase para o branqueamento está na obtenção da mesma livre de celulases, visto que para essa etapa evita-se ao máximo a degradação de celulose. Portanto, segundo Wu *et al.* (2017) é imprescindível a utilização das ferramentas da biotecnologia para que tenha-se uma caracterização da enzima e uma purificação final ótimas, de modo a tornarem vantajosa a aplicação da mesma na indústria. Os autores conseguiram um aumento de 14,5% no brilho da polpa, com a utilização de uma endoxilanase estável em ampla gama pH e atividade ótima em 60°C.

Em adição, existem também enzimas auxiliares, de origem fúngica e extracelulares. Essas são enzimas não específicas, que colaboram para o processo de biobranqueamento, visto que realizam cortes em regiões da parede celular da planta, ou mais especificamente, degradam polissacarídeos e lignina residual presentes, permitindo com que as enzimas específicas para degradação de lignina tenham acesso mais fácil às paredes celulares (Yang *et al.*, 2023).

Alguns exemplos de enzimas auxiliares que atuam nesse sentido são oxidases produtoras de H_2O_2 , como a aril-álcool oxidase, a álcool oxidase, a glioxal oxidase, a glicose oxidase. Além dessas, também desidrogenase de álcool aril e celobiose desidrogenase (Kamimura *et al.*, 2019; Kersten and Cullen, 2007; Wong, 2009).

Sahinkaya *et al.* (2019) conseguiram em seu estudo isolar uma peroxidase, a partir de resíduos florestais, de uma cepa ligninolítica de *Rhodococcus sp* e utilizá-la na etapa de branqueamento de celulose *kraft* proveniente de eucalipto, obtendo como resultado um aumento de 12% na deslignificação da polpa, provando a relevância do uso de enzimas auxiliares para a indústria em questão.

Alguns estudos buscam associar às enzimas proteínas auxiliares naturais não hidrolíticas, com o intuito de potencializar a degradação de lignocelulose e melhoria sinérgica da catálise de celulose. Entre tais proteínas estão módulos de ligação a carboidratos, CBMs, expansinas e LPMOs (polissacarídeo lítico monooxygenase). que modificam a estrutura da área cristalina de celulose, aumentando a acessibilidade de outras enzimas hidrolíticas à lignina, facilitando,

assim, sua degradação e, como segundo efeito, melhorando a brancura do papel (Yang *et al.*, 2023).

Com tais tecnologias e melhorias gradativas, é possível atingir, através do biobranqueamento, considerando a ação protagonista das xilanases, entre 15 a 20% de redução de compostos organoclorados em águas residuais (Yang *et al.*, 2023).

Angural *et al.* (2020) propuseram em seus estudos a testagem de diferentes combinações de enzimas que atuam na degradação de lignina. Foi concluído que a combinação entre lacase e xilanase tem uma boa ação sobre a polpa, melhor que uma combinação entre manase e lacase, por exemplo, atuando efetivamente no aumento do brilho da mesma, além de deslignificação.

Sharma *et al.* (2020) realizaram um teste com polpas de origem agrícola, tratando-as com coquetéis enzimáticos, compostos por xilanase, pectinase, α -amilase, protease e lipase, oriundas de uma cepa bacteriana de *Bacillus halodurans*. Como resultado, obtiveram redução entre 40 a 50% do uso de agentes químicos para o branqueamento, além do aprimoramento de propriedades físicas para produção posterior de papel.

A Figura 14 mostra estudos reportados na literatura, considerando as enzimas aplicadas para a etapa de biobranqueamento e os resultados obtidos, firmando a importância e notoriedade em direção ao avanço dessas técnicas. Apesar de nem todos os estudos estarem relacionados diretamente à polpa celulósica de eucalipto, nota-se a predominância do uso de xilanases, considerando a necessidade de sua degradação, além de resultados alcançados importantes para o avanço da indústria de papel e celulose (Yang *et al.*, 2023).

Figura 14 - Estudos recentes acerca do uso de combinações enzimáticas no biobranqueamento de polpas celulósicas.

Enzimas	Microrganismo	Dose	T (°C)	pH	Tempo de tratamento	Tipo de polpa / Consistência (%)	Resultados	Referência
Xylanase, Laccase	<i>Aspergillus sp.</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i> ATCC 24725	30–40 U	35	4.0–6.5	14 h	Kraft pulp (8% w/v)	11% reduction in kappa number compared to chemical bleaching	García-Rivero et al. (2015)
Xylanase, Laccase	<i>Bacillus halodurans</i> FNP 135 and <i>Bacillus sp.</i>	15 IU/g 20 nkat/g	70	9.0	3h	Eucalyptus kraft pulp	Increased brightness (13%), whiteness (106.15%), breaking length (49%), burst factor (6.9%), tear factor (23%), and viscosity (11.68%); reduced kappa number (15%)	Gupta et al. (2015b)
Xylanase, Arabinofuranosidase, Acetyl xylan esterase	<i>Bacillus sp.</i> NIOKPT6	5 U/g	40	8.0	2h	Kraft pulp	Kappa number reduced by 55% after multienzyme treatment, hypochlorite consumption reduced by 50%.	Parab and Khandeparker (2021)
Xylanase, Pectinase	<i>Bacillus firmus</i> SDB9	2.7 IU/g, 15 IU/g,	50	8.0	2h	Unbleached kraft pulp	7.9% reduction in kappa value, 2.7% increase in pulp brightness, 0.83% increase in pulp viscosity.	Bhagat et al. (2021)
Xylanase, Mannanase	<i>Enterobacter ludwigii</i> MY271	10 U/g	50	7.0	2h	Kraft softwood pulp (10% w/v)	Improved pulp brightness, no remarkable effect on tensile strength	Yang et al. (2017)
Xylanase, Mannanase	<i>Bacillus sp.</i> NG-27, <i>Bacillus nealsonii</i> PN11	55 IU/g	65	8.0	1h	Mixed wood pulp	Brightness and whiteness increased by 11% and 75%, respectively; kappa value and chlorine usage decreased by 45.64% and 30%	Angural et al. (2021)
Xylanase, Pectinase	<i>Bacillus pumilus</i> AJK (MTCC 10,414)	5.0, 1.66 IU/g	55	8.5	3h	Wheat straw pulp	14.75% decline in kappa number, active chlorine reduced by 25%; increases in burst index by 7.98%, tear index by 3.42%, breaking length by 5.30%, and viscosity by 11.22%; decreases in BOD by 20.74% and COD by 17.87%	Sharma et al. (2022)
Xylano-pectinolytic enzymes	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> ADI2	15, 19.5 U/g	40	8.5	3h	Oil palm empty fruit bunches	Improved brightness by 11.25%, decreased chemical consumption by 11.25%	Nawawi et al. (2021)
Laccase (L), Xylanase (X), Mannanase (M)	<i>Bacillus sp.</i> LX and <i>Bacillus sp.</i> LM	1 mL, (3:1)	70	8.5	4h	Mixed wood pulp (5% w/v)	46.32 (L + X)/40.25% (L + M) reduction in kappa number, 13.21/10.01% and 3.36/2.76% improvement in brightness and whiteness	Angural et al. (2020b)
Laccase, Xylanase, Mannanase	<i>Bacillus tequilensis</i> LXM55	50 U/g	60	8.0	4h	Mixed wood pulp (5% w/v)	Brightness and whiteness increased by 11% and 4%, respectively; kappa number and chlorine consumption decreased by 49% and 40%	Angural et al. (2020a)

Fonte: (Yang et al., 2023).

3.5.2 Biorrefino

A ação dos refinadores se resume no tratamento mecânico das fibras, otimizando suas propriedades, aumentando sua capacidade de ligação, para uma melhor formação da folha. Para tal, gasta-se muita energia, etapa a qual é responsável pelo maior gasto energético na indústria de papel e celulose (Menegazzo, 2012; Torres et al., 2012).

Sabe-se que a etapa de secagem é responsável por fechar parcialmente os poros da parede celular das fibras, retirando água e formando ligações de hidrogênio parcial ou totalmente irreversíveis. Com isso, dificulta-se, em caso de

nova hidratação ou polpas recicladas, a permeabilização da água e, portanto, a etapa de refino.

Para contornar esses problemas, busca-se realizar uma etapa de refino enzimático prévio. O emprego de enzimas visa amolecer as fibras, ativando a superfície da fibra, proporcionando a reidratação e inchaço celular (Torres *et al.*, 2012). Para tal, as celulases são as enzimas mais utilizadas, empregadas em conjunto com outras enzimas, como xilanases e lacases (Yang *et al.*, 2023). Segundo Yang *et al.* (2019) o emprego de celulase pode contribuir para uma redução de 24,2% de energia na etapa de refino.

Com apoio do programa Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE) e do Programa de Apoio à Pesquisa em Empresas (PAPPE-Subvenção, Marcos Lourenzoni e Álvaro de Baptista Neto, pesquisadores e sócios da empresa Verdatis, especializada em biotecnologia, concluíram, em 2017, que o emprego de xilanases e celulases é capaz de reduzir em 30% o consumo de energia durante a etapa de refino da polpa celulósica (Tunes, 2019).

Estudos reportam que o refino enzimático pode acarretar em uma desagregação de fibras entre 17 a 20%, o que, consequentemente, torna o processo de refino mais simples e colabora com a economia de energia, sem alterações bruscas nas propriedades do produto final. Entretanto, busca-se otimizar esse passo para que seja implementado em escala industrial, buscando conciliar a economia energética com a retenção das propriedades de flexibilidade, resistência e volume específico aparente, entre outros (Publio, 2012).

A Figura 15 destaca dois estudos com resultados importantes para a etapa de biorrefino.

Figura 15 - Estudos recentes acerca do uso de combinações enzimáticas no biorefino de polpas celulósicas.

Enzimas	Microrganismo	Dose	T (°C)	pH	Tempo de tratamento	Tipo de polpa/Consistência	Resultados	Referência
Celullase	Refining	10.0 U/g	50	4.8	1h	Bleached softwood kraft pulp/2%	Improved cellulase adsorption rate to 63.1%, saved approximately 75% cellulase and reduced energy consumption by 24.2% Increased cellulase adsorption of approximately 20%, increased Fock reactivity, reduced viscosity	Yang et al. (2019a)
FiberCare D (Novozymes)	Refining	0.5–1.5 mg/g pulp	55	4.8	0.5 – 48h	Bleached hardwood dissolving pulp/3%		Wang et al. (2015b)

Fonte: (Yang *et al.*, 2023).

4. Conclusão

O presente estudo abordou a importância e os desafios enfrentados pela indústria de papel e celulose, com foco nas etapas de refino de papel e branqueamento de celulose, processos cruciais para a qualidade e propriedades dos produtos finais. Através de uma revisão dos métodos aplicados na indústria brasileira, constatou-se que o uso intensivo de energia e produtos químicos nesses processos tem um impacto significativo tanto nos custos de produção quanto no meio ambiente.

O avanço da biotecnologia oferece uma alternativa promissora para mitigar esses impactos, proporcionando métodos mais sustentáveis e eficientes. O estudo demonstrou que a aplicação de enzimas específicas, como xilanases e celulases, pode reduzir consideravelmente o consumo de energia e reagentes químicos, como o cloro, e diminuir a geração de efluentes tóxicos. Além disso, essas enzimas contribuem para a melhoria das propriedades físicas da celulose e do papel, como resistência e alvura, sem comprometer a qualidade do produto final.

Contudo, a implementação dessas tecnologias em larga escala ainda enfrenta desafios, como o alto custo de produção das enzimas e a necessidade de

adaptação das indústrias para acomodar novos processos. Isso requer investimentos contínuos em pesquisa e desenvolvimento para otimizar as condições de uso das enzimas e maximizar seus benefícios. Além disso, a resistência das indústrias em substituir métodos já consolidados por novas tecnologias deve ser superada gradativamente.

Portanto, conclui-se que a integração de técnicas biotecnológicas no processo produtivo de papel e celulose não apenas atende às demandas globais por práticas mais verdes, mas também tem o potencial de aumentar a competitividade da indústria brasileira no mercado internacional. A transição para esses métodos mais sustentáveis, embora desafiadores, é essencial para garantir a continuidade e o crescimento da indústria frente às crescentes preocupações ambientais e econômicas. A biotecnologia, assim, se apresenta como uma ferramenta chave para o futuro da produção de papel e celulose, com o potencial de transformar a indústria de maneira significativa e positiva.

Referências Bibliográficas

- ALIBABA. **Polpa fazendo equipamentos duplo disco refinador DD duplo disco refinador dd série duplo disco refinador**. [S.l.]: Alibaba, 2024. Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/g/pulp-equipment-refiner.html>. Acesso em: 03 out. 2024.
- ALMEIDA, E. *et al.* Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-95JVPB/1/tese_marco_vs_final.pdf. Acesso em: 27 jan. 2024.
- BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**: volume 1: raw material and pulp making. 3. ed. Kanpur: Elsevier, 2018. Acesso em: 05 jan. 2025.
- BAJPAI, P. **Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry**. Patiala: Springer, 2013. 273 p. Disponível em: [file:///C:/Users/leticiagp/Downloads/978-3-319-18744-0%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/leticiagp/Downloads/978-3-319-18744-0%20(1).pdf). Acesso em: 03 out. 2024.
- BARBOSA, A. M. M.; OLIVEIRA, C. H. D. **Análise do impacto do ar primário no grau de redução em uma caldeira de recuperação no processo de papel e celulose**. 2022. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2022. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/31032/1/analiseimpactoarreducao.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2023.
- BATISTA, T. S. **A indústria de papel e celulose no brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor**. 2018. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26863/1/IndustriaPapelCelulose.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- BEDRECHUK, J. P. **Estudo de caso: aplicação de um controle de energia específica em refinadores a disco**. 2016. 51 f. Monografia (Especialização) - Curso de Automação Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: https://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/17095/1/CT_CEAUT_2015_16.pdf. Acesso em: 20 jun. 2024.
- BONFATTI, E. A. J. **Desligificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa**. 2013. 113f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Recursos Florestais, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- BORTOLAN, R. H. **Estudo do Efeito do Tipo de Celulose Utilizada e da Intensidade de Refino da Polpa Celulósica**. 2012. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Programa de Pós Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel). São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2012.
- CAUX, L. S.; DALVI, L.C.; AMORIM, S. C, 2013. Avaliação de tecnologias para pré e pós-branqueamento visando a produção de polpa branqueada (EFC-light) de eucalipto urograndis. *In*: INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 46., 2013, São Paulo. **Proceedings [...]**. São Paulo: ABTCP: 2013. p 8-10.
- CHEN, Y.A., ZHOU, Y., QIN, Y., LIU, D., ZHAO, X. Evaluation of the action of Tween 20 non-ionic surfactant during enzymatic hydrolysis of lignocellulose: pretreatment, hydrolysis conditions and lignin structure. **Bioresource Technology**. 269, 329–338. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.119>. Acesso em: 31 mai. 2024.

DIAS, E. M. F.; DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência**, Joaçaba, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

DIAS, O. A.; SIMONELLI, G. **Qualidade da Madeira Para a Produção de Papel**. 2013. 15 f. Goiânia: Enciclopédia Biosfera. 2013.

ENVIRONMENTAL PAPER NETWORK - EPN. **The State of the Global Paper Industry 2018**. [S.l.]: EPN, 2023. Disponível em: https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf. Acesso em: 30 nov. 2023.

GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S. N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M. R.; ZUBIR, M. N. M. Basic Effects of Pulp Refining on Fiber Properties — A Review. **Carbohydrate Polymers**. v. 115, p. 785 - 803, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714008169>. Acesso em 25.nov 2023.

GRUPO PRIMO. **Aplicação da celulose, muito além do papel**. Curitiba: Grupo Pinho, 2020. Disponível em: <https://www.pinho.com.br/post/aplicacao-da-celulose-muito-alem-do-papel>. Acesso em: 26 nov. 2023.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBA. **Relatório anual IBA 2021**. FAO, 2021. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em: 26 nov. de 2022.

IMMERZEEL, P., FISKARI, J. Synergism of enzymes in chemical pulp bleaching from an industrial point of view-A critical review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. 101, 312–321. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.24374>. Acesso em: 31 mai. 2024.

KAMIMURA, N., SAKAMOTO, S., MITSUDA, N., MASAI, E., KAJITA, S., 2019. Advances in microbial lignin degradation and its applications. **Current Opinion in Biotechnology**. 56, 179–186. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.11.011>. Acesso em: 01 jul. 2024.

KERSTEN, P., CULLEN, D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. **Fungal Genetics and Biology**. v. 44, p. 77–87. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fgb.2006.07.007>. Acesso em: 01 jul. 2024.

KLABIN. **Como o Brasil se tornou líder em celulose no mundo**. [S.l.]: Klabin, 2024. Disponível em: <https://blog.klabin.com.br/-/brasil-lider-em-celulose-no-mundo#:~:text=%C3%89%20oficial%3A%20o%20Brasil%20se,alcan%C3%A7ou%20impressionantes%20R%24%20250%20bilh%C3%B5es!>. Acesso em: 26 nov. 2023.

LIU, M., YANG, S., LONG, L., CAO, Y., DING, S. Engineering a chimeric lipase-cutinase (Lip-Cut) for efficient enzymatic deinking of waste paper. **BioResources**. v. 13, p. 981–996. Disponível em: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85041356811&origin=inward>. Acesso em: 26 jun. 2024.

MANFREDI, V. **Eucalyptus Kraft Pulp Refining**. Jundiaí: Springer, 2024. 320 p. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-47285-5_11. Acesso em: 06 out. 2024.

MENDONÇA, L. P. **Aperfeiçoamento da sequência O/OD* para branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. 2010. 30f. Dissertação (Magister Scientiae) - Mestrado profissional em tecnologia de celulose e papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

MENEGAZZO, M. L. **Características Morfológicas de Celuloses Branqueadas de Pinus e Eucalyptus em Analisador Óptico Automático de Fibras**. 2012. 77 f. Dissertação (Programa de Mestrado em Ciências Florestais). Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP. 2012.

MÉTAIS, A.; GERMER, E. **Review of Industrial Ozone Bleaching Practices**. [S.l.]: Paper360, 2018. Disponível em: <https://paper360.tappi.org/2018/09//24/review-of-industrial-ozone-bleaching-practices/>. Acesso em: 27 jan. 2024.

METELSKI, L. **Análise da ação enzimática na produção de papel visando a economia de energia**. 2018. 55 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/16466/1/PG_COENQ_2018_2_18.pdf. Acesso em: 20 jun. 2024.

OLIVEIRA, L. **Análise do Processo de Refino em Baixa Consistência de Polpa Celulósica**. São Paulo: Polpa e Papel - Blogspot, 2016. 33 slides, color.

PAICE, M. G.; JURASEK, L. Removing Hemicellulose from Pulps by Specific Enzymic Hydrolysis. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 2, p. 187–198. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02773818408081152>. Acesso em: 31 mai. 2024.

PAVARO, J. S. C. **Estudos da Polpação Kraft, Branqueamento e Refino de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla**. 2015. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132735/000855548.pdf?sequence=1>. Acesso em: 28 jul. 2023.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. J.; CHAVES, R. O.; COELHO, M. S. M.; GOMIDE, J. L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 123- 135, 2010.

PIVATTO, E. F. Z.. **Avaliação da viabilidade da implementação industrial do ozônio para o branqueamento de papel e celulose**. 2019. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/11568/1/FB_COENQ_2019_1_10.pdf. Acesso em: 15 jan. 2024.

POPP, D.; HAFNER, T.; JOHNSTONE, N. Environmental policy vs. public pressure: Innovation and diffusion of alternative bleaching technologies in the pulp industry. **Research Policy**, v. 40, n. 9, p. 1253–1268, 2011.

PORTAL CELULOSE. **Produção de celulose no Brasil cresce 2,6% no primeiro trimestre de 2023**. [S.l.]: Portal Celulose, 2023. Disponível em: <https://portalcelulose.com.br/producao-de-celulose-no-brasil-cresce-26-no-primeiro-trimestre-de-2023/>. Acesso em: 28 jul. 2023.

PROJETO E PESQUISA EM ENGENHARIA QUÍMICA - PROPEQ. **Aprenda como funciona a produção de papel e celulose**. Campinas: PROPEQ, 2021. Disponível em: <https://propeq.com/papel-producao/>. Acesso em: 30 jul. 2023.

PROJETO E PESQUISA EM ENGENHARIA QUÍMICA - PROPEQ. **Indústria de papel e celulose: importância e tendências**. Campinas: PROPEQ, 2022. Disponível em: <https://propeq.com/industria-de-papel-e-celulose-importancia-e-tendencias/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

PRZYBYSZ, P., DUBOWIK, M., MAŁACHOWSKA, E., KUCNER, M., GAJADHUR, M., AND PRZYBYSZ, K. The effect of the refining intensity on the progress of internal fibrillation and shortening of cellulose fibers. **BioResources**, v. 1, p. 1482-1499. Acesso em: 06 out. 2024.

PUBLIO, R. **Aplicação de celulases no Refino de Fibras Celulósicas Kraft Branqueadas de Eucalipto**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-21062013-101408/publico/Dissertacao_Roberto_Publio.pdf. Acesso em: 11 ago. 2024.

RIBEIRO, G. F.. **Cadeia produtiva de celulose: caracterização, produção e comercialização**. 2022. Editora Científica Digital. Disponível em: <https://downloads.editoracientifica.com.br/articles/220308310.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2023..

REINSTALLER, A. Policy entrepreneurship in the co-evolution of institutions, preferences, and technology Comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden. **Research Policy**, v. 34, p. 1366–1384, 2005.

DUARTE, D. D. **Produção de papel e celulose: desafios e contribuições biotecnológicas**. [S.l]: Profissão Biotec, 2019. Disponível em: <https://profissaobiotec.com.br/producao-de-papel-e-celulose-desafios-e-contribicoes-biotecnologicas/>. Acesso em: 26 nov. 2023.

RUBINI, B. R. **Desenvolvimentos de Modelos Matemáticos para uma Planta de Deslignificação de Polpa Celulósica com Oxigênio**. 2006. 151f Dissertação (mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

RUSCHEIL, M. S. **Produção de celulose a partir do eucalipto**. 2012. 167f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

SAHINKAYA, M., COLAK, D.N., OZER, A., CANAKCI, S., DENIZ, I., BELDUZ, A.O., 2019. Cloning, characterization and paper pulp applications of a newly isolated DyP type peroxidase from *Rhodococcus* sp. T1. **Mol. Biol. Rep.** 46, 569–580. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11033-018-4509-9>. Acesso em: 01 jul. 2024.

SANTOS, F. A. **HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO**. 2017. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/13465/1/FAS140618.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2024.

SHARMA et al. Enzyme cocktail: An opportunity for greener agro-pulp biobleaching in the paper industry. **Biotechnology Reports**, v. 28, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>. Acesso em: 01 jul. 2024.

SOUZA, J. P. N. Revisão do processo de obtenção da celulose kraft e suas tecnologias. **Revista FT**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 1-1, maio 2024. Disponível em: <https://revistافت.com.br/revisao-do-processo-de-obtencao-da-celulose-kraft-e-suas-tecnologias/>. Acesso em: 01 jul. 2024.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Berlin, Germany: De Gruyter, 2010.

THAKORE, A.; OIE, J.; RINGROSE, B.; GIBSON, A.; WAJER, M. The Use Magnesium Hydroxide as a Cost Effective Cellulose Protector in the Pressurized Alkaline Peroxide Bleaching Stage. **Pulp Paper Canada**, v.106, N.5, p.46-49. 2005.

TIMMER, T. Produção de Ácido Sulfúrico a partir de Gases Odoríferos: Indústria de Papel e Celulose. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/producao-de-acido-sulfurico-a-partir-de-gasesodoriferos/>. Acesso em: 27 nov. 2023.

TORRES, C. E.; NEGRO, C.; FUENTE, E.; BLANCO, A. Enzymatic Approeches in Paper Industry for Pulp Refining and Biofilm Control. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 96, p. 327 - 344, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-012-4345-0>. Acesso em: 29 jul. 2023.

TUNES, S. **Biotecnologia pode reduzir custos da produção de papel**. 2019. Disponível em: https://pesquisaparinovacao.fapesp.br/biotecnologia_pode_reduzir_custos_da_producao_de_papel/ 909. Acesso em: 29 jul. 2023.

VALUUP CONSULTORIA. **Mercado de papel e celulose**. Curitiba: Valuup, 2022. Disponível em: <https://www.valuup.com.br/mercado-de-papel-e-celulose/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

VENSON, I. **Estudos em deslignificação de polpas kraft de pinus spp. com oxigênio e peróxido**. 2008. 136f. Tese (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

WEI, S., LIU, K., JI, X., WANG, T., WANG, R. Application of enzyme technology in biopulping and biobleaching. **Cellulose**. v. 28, p. 10099–10116, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-04182-1>. Acesso em: 01 jul. 2024.

WONG, D.W. Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. **Appl. Biochem. Biotechnol.** v. 157, p. 174–209, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8279-z>. Acesso em: 01 jul. 2024.

WU, H., CHENG, X., ZHU, Y., ZENG, W., CHEN, G., LIANG, Z. Purification and characterization of a cellulase-free, thermostable endo-xylanase from *Streptomyces griseorubens* LH-3 and its use in biobleaching on eucalyptus kraft pulp. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Guangxi v. 125, n. 1, p. 46-51, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172317303043>. Acesso em: 26 jun. 2024.

YANG, S., WEN, Y., DUAN, C., ZHANG, H., LIU, X., NI, Y. Poly dimethyl diallyl ammonium chloride assisted cellulase pretreatment for pulp refining efficiency enhancement. **Carbohydrate Polymers**. v. 203, p. 342–348, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.079>. Acesso em 11 ago. 2024

YANG, M. *et al.* Status and trends of enzyme cocktails for efficient and ecological production in the pulp and paper industry. **Journal Of Cleaner Production**, Guangzhou, jul. 2023. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/372525104_Status_and_trends_of_enzyme_cocktails_for_efficient_and_ecological_production_in_the_pulp_and_paper_industry/link/656706b6b1398a779dc46089/download?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19. Acesso em: 31 maio 2024.