UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA

PAULO CÉSAR PAVAN

**Desenvolvimento do processo de biopolpação de
eucalipto em escala piloto para produção de polpas
termomecânicas e quimiotermomecânicas**

Lorena, SP
2008

PAULO CÉSAR PAVAN

**Desenvolvimento do processo de biopolpação de eucalipto em escala
piloto para produção de polpas termomecânicas e
quimiotermomecânicas**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Biotecnologia
Industrial**

**Área de Concentração: Conversão de Biomassa
Orientador: Prof. Dr. André L. Ferraz**

**LORENA
2008**

**FICA AUTORIZADA A REPRODUÇÃO OU DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL
DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO PARA FINS *EXCLUSIVOS* DE
ESTUDO E PESQUISA ACADÊMICOS, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Pavan, Paulo César

Desenvolvimento do processo de biopolpação de eucalipto em escala piloto
para produção de polpas termomecânicas e quimiotermomecânicas / Paulo César

Pavan ; orientador André Luis Ferraz. -- 2008

137 f. : fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial.
Área de Concentração: Conversão de biomassa) – Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo

1. Biopolpação 2. Biodegradação 3. Eucalipto 4. Economia de energia 5. TMP
(Polpação termomecânica) 6. CTMP (Polpação quimiotermomecânica). I. Título.

676.021 - CDU

DEDICATÓRIA

Às mulheres da minha vida que tanto me marcaram no curso desse trabalho. CLARICE, minha querida MÃE, que com tanto amor e carinho me trouxe à vida, me ensinou e me conduziu ao caminho da retidão; que com santidade nos deixou... preparados para a vida. MARGARETH, minha amada ESPOSA, que tendo se casado comigo me suportou nos momentos mais estressantes e de difíceis escolhas, se mostrando fiel parceira nas decisões tomadas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, princípio e fim de todas as coisas, Vos bendigo pelo dom da vida, pelo caminho que ela me reservou, e por todos que encontrei nesse caminho. Seja bendito eternamente.

Aos amigos da empresa Melhoramentos Papéis Ltda., que sendo tantos e tão solícitos tornaria árdua e extensiva sua relação, considerem-se muito agradecidos. O apoio, amizade e compreensão foram combustíveis para o desenvolvimento desse trabalho. Na verdade, se fosse possível somar toda contribuição técnica e operacional do pessoal do pátio de madeira, planta de refino e branqueamento, manutenção, analistas, supervisores, pesquisadores e técnicos, funcionários da Melhoramentos e de empresas parceiras certamente seria constrangedor eu receber qualquer mérito por esse trabalho, vocês todos merecem mais, obrigado. Faço, porém uma menção especial aos dirigentes dessa empresa, que tiveram a ousadia e a visão pioneira necessárias para o início desse projeto. Dentre os dirigentes agradeço de forma especial o Sr. Eduardo Del Manto que além de amigo é aquele sobre quem a empresa confia com segurança o desafio de vislumbrar mundos novos, perpetuando essa sua característica; e também ao Sr. Carlos Fava que com pulso firme e espírito generoso comanda a execução de um dia-a-dia conturbado encontrando tempo para discutir e apoiar inovações.

Ao Prof. Dr. André Ferraz, pelo convite e incentivo dado para que esse projeto se transformasse numa tese; por toda a paciência e auxílio dados na orientação e nos encaminhamentos burocráticos que a distância demandou. Fico pessoalmente feliz por algumas pessoas que conheci ao longo de minha experiência, aquelas que fazem a diferença em nosso modo ver o mundo, abrindo horizontes. O Prof. Ferraz me ensinou formas muito objetivas de conduzir esse trabalho; em nossas discussões fui percebendo que seu

conhecimento tão profundo, exposto e explorado com tanta didática, é na verdade a expressão da humildade que precisa um homem para ser grande. O serviço público precisa realmente de exemplos de vontade, competência e humanidade como os que você proporciona.

Um profissional como esse faz escola no grupo que lidera; assim vários colegas desse grupo de pesquisa também contribuíram em muito para o desenvolvimento dessa tese. Os primeiros, Régis e Anderson, e mais recentemente Fernando, André, Marcos Paulo tiveram papel importante para a expansão do conhecimento que serviu de suporte para as discussões apresentadas nessa tese. Esses, além de excelentes técnicos, se mostraram também amigos em todos os momentos necessários. A todos agradeço, e espero que esse sentimento chegue tão alto que possa encontrar o Anderson, outra grande pessoa de quem a ausência é sentida por todos os que o conheceram.

Aos professores e coordenadores da Escola de Engenharia de Lorena e também da Comissão de Pós-Graduação, que por várias vezes viram meu nome na pauta das reuniões com alguma solicitação. Agradeço a todos, pois a compreensão de vocês viabilizou o cumprimento de todas as exigências desse renomado curso, que culmina com essa tese. Aos docentes que dividiram comigo conhecimento, e à secretaria que também não poupou tempo e paciência ao longo desses anos.

Aos meus amados irmãos de quem sempre recebi apoio, e ao meu pai, o conhecido e querido Alemão. Te agradeço no fim da lista por ser o mais importante, a liberdade responsável que recebi de você para desenvolver minha carreira conforme minhas convicções, juntamente com minha querida e sua sempre amada Clarice, foi o estopim para chegar até esse ponto. Fica agora apenas um efeito colateral: é não saber se ou quando parar...

A SIMPLICIDADE É O ÚLTIMO DEGRAU DA SABEDORIA

Vitor Hugo

RESUMO

PAVAN, P. C. **Desenvolvimento do processo de biopolpação de eucalipto em escala piloto para produção de polpas termomecânicas e quimiothermomecânicas**. 2008, 150 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2008.

Na escala evolutiva dos processos de polpação de alto rendimento (PAR), a mais recente promessa é a biopolpação, ou seja, o pré-tratamento microbiológico do cavaco de madeira utilizado na polpação. Esse pré-tratamento tem o potencial de reduzir o consumo de energia necessária ao refino em até 38%, e ainda, ou conseqüentemente, melhorar importantes propriedades mecânicas deficientes nas PAR, como rasgo, estouro, e tração. Enorme atenção foi dispensada ao assunto nos últimos 20 anos com importantes avanços na compreensão dos mecanismos envolvidos, e ainda, com a condução de testes em escala piloto (50 ton de cavacos) por inoculação direta do fungo. Entretanto, esses testes foram conduzidos e se mostraram eficazes num clima temperado, com madeira típica da América do Norte. O presente trabalho detalha o desenvolvimento, implantação e operação de uma planta piloto para biotratamento de cavacos (inoculação e incubação) de *Eucalyptus grandis*, usados num processo de escala industrial de polpação termomecânica (TMP) e quimiothermomecânico (CTMP). Também estão detalhados nessa tese os esforços para se alcançar a eficácia desejada desse biotratamento. Vários testes em diferentes escalas - incluindo 40-50 ton - foram conduzidos em diferentes épocas do ano, sob as condições normalmente encontradas nos pátios de cavacos da indústria de celulose. Diferentes fungos (*Ceriporiopsis subvermispora* e *Phanerochaete chrysosporium*) e sistemas de inoculação (inoculação por aspersão e inoculação por semente) foram testados, e o escalonamento de um processo anteriormente factível apenas em nível laboratorial foi desenvolvido. Os resultados mostram que os sistemas de inoculação de *C. subvermispora* por aspersão com micélio suspenso em água e um auxiliar de crescimento foram sujeitos à contaminação dos cultivos por bolores primários, de ocorrência natural no ambiente de pátios de cavacos de indústrias de celulose. Por outro lado, o sistema de inoculação com cavacos pré-cultivados (inoculação por semente) mostrou-se eficaz na escala piloto, pois não esteve sujeito a ocorrência de contaminantes durante a incubação dos cavacos. Esse sistema de inoculação gerou resultados condizentes com a literatura em termos de economia de energia de refino que foram de 18% e 27% nos processos TMP e CTMP, respectivamente. No caso da inoculação por aspersão com *P. chrysosporium*, os cultivos não apresentaram contaminação por bolores primários, provavelmente devido à temperatura de incubação que nesse caso foi de 38 °C. Nesse experimento foi possível reduzir o consumo de energia em 18,5% no processo CTMP. Uma avaliação da viabilidade financeira do processo é apresentada e simulações de benefícios econômicos foram feitas para diferentes cenários de custo de energia elétrica e níveis de redução no consumo de energia. As simulações mostraram que benefícios econômicos da ordem de R\$10/ton de polpa produzida podem ser obtidos para uma redução no consumo de energia da ordem de 20% advinda do biotratamento. Embora esperados, ganhos de propriedades mecânicas das biopolpas quando comparadas às polpas convencionais não foram observados, fato que limitou a extensão da análise econômica de considerar um processo integrado com máquina de papel na substituição de polpa kraft por polpas bio-CTMP ou bio-TMP.

Palavras-chave: Biopolpação. Biodegradação. Eucalipto. Economia de energia. TMP. CTMP

ABSTRACT

PAVAN, P. C. **Development of the eucalyptus biopulping process in a pilot scale to produce thermomechanical and chemithermomechanical pulps.** 2008, 137 s. Thesis (Doctoral in Industrial Biotechnology) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2008.

In the evolution of the high yield pulping processes (HYP) biopulping have been considered the latest promise. Biopulping, defined as the microbiological pretreatment of wood chips prior to the pulping process, have the potential to reduce the refining energy consumption in 38%. Besides this benefit, or consequently, it can also enhance important mechanical properties usually poor in HYP pulps like tear, burst and tensile strength. Considerable efforts have been deposited in this issue during the last 20 years with important advances on understanding the involved mechanisms. Between these efforts trials were conducted in a pilot scale (50 ton of wood chips) by the direct spraying of the fungus. However such successful tests were conducted in a region of temperate climate, with a wood typically found in North America. The present work details the development, installation and operation of a pilot plant to biotreat (inoculation and incubation) *Eucalyptus grandis* wood chips used in an industrial thermomechanical (TMP) and chemithermomechanical (CTMP) mill. The efforts spent to reach the desired efficacy of this biotreatment are also presented. Several trials with different scales – including 40-50 ton trials – were conducted in different seasons, under the conditions normally found in woodyards of a tropical pulp mill. Different fungi (*Ceriporiopsis subvermispora* and *Phanerochaete chrysosporium*) and different inoculation systems (by direct spraying and by seed introduction) were tested, and one of them developed at the first time in this pilot scale. The results show that when *C. subvermispora* was used with the direct spraying systems of the mycelium suspended in water with corn steep liquor the pile was strongly contaminated by primary molds of natural occurrence at an industrial woodyard tropical environment. On the other hand, the inoculation using pre-cultivated wood chips (seed system) was successfully conducted in pilot scale since it does not showed expressive contamination during the incubation period. The refining of the wood chips prepared by seed inoculation resulted in energy savings of 18% and 27% for the TMP and CTMP processes, respectively. By using the *P. chrysosporium* the pile was not contaminated by primary molds either, probably due to the higher incubation temperature, around 38 °C. The CTMP processing of the wood chips incubated in this experiment refining energy saving of 18.5% was observed. An economic evaluation of the biopulping process is presented and saving of R\$10/ton was simulated for a 20% reduction in refining energy saving. The enhancement of the mechanical properties of the biopulp compared to the reference was not observed, regardless being expected. This fact limited the extension of the economical simulation, since the replacement of kraft pulp by bio-TMP or bio-CTMP is usually considered in an integrated paper mill.

Keywords: Biopulping. Biodegradation. Eucalyptus. Energy saving. TMP. CTMP

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Desenvolvimento histórico e inter-relações entre as diferentes polpas mecânicas.....	17
Figura 1.2	Padrões típicos de ruptura de fibras em diferentes processos de alto rendimento.....	18
Figura 1.3	Evolução da produção de TMP/CTMP e a sua participação na receita média dos papéis tissue da Melhoramentos Papéis Ltda.....	21
Figura 1.4	Demonstração da forma de ação em sinergia das três enzimas celulolíticas, endoglucanases (EG), exoglucanases ou celobiohidrolase (CBH) e β -glucosidase (β G), na conversão de celulose a glicose.....	39
Figura 1.5	Enzimas envolvidas na hidrólise de hemiceluloses.....	41
Figura 1.6	Representação esquemática do mecanismo de ação da LiP.....	43
Figura 1.7	Representação esquemática do mecanismo de ação da MnP.....	44
Figura 1.8	Representação esquemática do mecanismo de ação das Lacases.....	45
Figura 1.9	Representação esquemática do mecanismo de ação da Lacases através de mediadores.....	46
Figura 3.1	Croqui do sistema original para construção de pilha de 50 toneladas de cavaco biotratado.....	51
Figura 3.2	Formato sugerido para a disposição da pilha de 50 toneladas de cavaco biotratado.....	51
Figura 3.3	Esquema do controle do ar de insuflamento. Fluxos de água, vapor e ar.....	52
Figura 3.4a	Layout de montagem do equipamento para construção (descontaminação, inoculação e montagem) da pilha de cavacos.....	52
Figura 3.4b	Layout de montagem do sistema para manutenção da pilha de cavacos inoculados.....	53
Figura 3.5	Foto do equipamento para preparo da pilha (esquerda) e condicionamento (direita).....	53
Figura 3.6	Forma mecanizada de alimentação do silo.....	54
Figura 3.7	Sistema de alimentação.....	55
Figura 3.8	Detalhes do lay-out de inoculação por semente sem descontaminação do cavaco.....	56
Figura 3.9	Sistema de descontaminação.....	57
Figura 3.10	Sistema de resfriamento.....	59
Figura 3.11	Sistema de inoculação por aspersão.....	60
Figura 3.12	Sistema de inoculação por semente.....	62
Figura 3.13	Detalhes da instalação para a inoculação por aspersão dos cavacos com o fungo <i>P. chrysosporium</i>	63
Figura 3.14	Sistema de distribuição de cavaco e detalhes da esteira e da estrutura que promove o movimento oscilatório.....	64
Figura 3.15	Condicionador do ar. Visão geral do condicionador de ar.....	66
Figura 3.16	Sistema de distribuição do ar condicionado.....	67
Figura 3.17	Detalhes do arranjo das estruturas difusoras do ar de condicionamento, e foto de uma pilha de 50 ton formatada nesse arranjo e prestes a ser coberta.....	68
Figura 3.18	Esquema de distribuição de 6 sensores ao longo de uma pilha de cavacos.....	72

Figura 3.19	Fotos de uma pilha de 800 kg (2ª etapa da inoculação por semente) de onde se observa a posição de dois sensores, um cuja sonda está mais próxima à base da pilha, e outro mais próxima ao topo.....	72
Figura 3.20	Fluxograma esquemático do processo de produção de TMP/CTMP da Melhoramentos Papéis.....	83
Figura 3.21	Foto de um dos segmentos que compõem o disco refinador.....	87
Figura 4.1	Evolução da temperatura média em uma pilha de cavacos de <i>E. grandis</i> inoculados com micélio de <i>C. subvermispura</i> adicionado de milhocina.....	94
Figura 4.2	Consumo de energia elétrica total (primeiro e segundo estágios somados) durante o refino de cavacos de <i>E. grandis</i> biotratado por <i>C. subvermispura</i> após inoculação por aspersão de micélio com milhocina e de cavacos controle.....	97
Figura 4.3	Vista aérea da área onde se conduz os testes de biopolpação.....	101
Figura 4.4	Densidade básica de cavacos de <i>E. grandis</i> ao longo do tempo de incubação com <i>C. subvermispura</i> em ensaios de laboratório.....	106
Figura 4.5	Densidade básica de uma pilha de cavacos de <i>E. grandis</i> incubados numa pilha de 800 kg em planta piloto (etapa 2).....	106
Figura 4.6	Consumo de energia no refino do cavaco controle e no cavaco biopolpado cavaco biotratado por 60 dias.....	107
Figura 4.7	Ilustração das quatro etapas envolvidas na obtenção de uma pilha de 45 ton de cavacos biotratados pelo processo via semente.....	111
Figura 4.8	Consumo de energia no refino do cavaco controle e do cavaco biopolpado para as produções de TMP e BioTMP; CTMP e BioCTMP.....	113
Figura 4.9	Comparativo do consumo de energia no refino do cavaco controle e do cavaco biopolpado para as produções de TMP e BioTMP; CTMP e BioCTMP, nos testes com e sem descontaminação do cavaco inoculado.....	113
Figura 4.10	Monitoramento e controle de temperatura da pilha de 10 ton de <i>E. grandis</i> inoculado por aspersão com esporos de <i>P. chrysosporium</i>	119
Figura 4.11	Fotos da pilha antes de sua desmontagem e após as primeiras movimentações.....	119
Figura 4.12	Potência aplicada nos refinadores primário, secundário, e total, durante o período de refino dos cavacos controle e biotratados por <i>P. chrysosporium</i>	120
Figura 4.13	Consumo específico de energia (CEE) nos refinadores primário, secundário, e total, durante o período de refino dos cavacos controle e biotratados por <i>P. chrysosporium</i>	120
Figura 4.14	Resistências das polpas controle e biotratada, das amostras coletadas após o refino final.....	122
Figura 4.15	Curvas de refino de cavacos de <i>E. grandis</i> pré-digeridos com sulfito alcalino.....	124
Figura 4.16	Resistência dos papéis preparados a partir de fibras obtidas frente aos ensaios de tração (A), e rasgo (B).	125
Figura 4.17	Redução dos custos de produção a partir do uso do processo de biopolpação em função do nível de economia e dos custos de mercado da energia elétrica.....	129
Figura 4.18	Simulação do benefício econômico devido a aplicação do processo de biopolpação considerando diferentes níveis de economia de energia e custos variáveis para o processo de biotratamento dos cavacos.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais tipos de polpas mecânicas e semiquímicas.....	16
Tabela 1.2	Economia de energia e variação das propriedades mecânicas e ópticas resultantes da biodegradação de <i>P. Taeda</i> e Aspen por <i>C. subvermispora</i> e <i>P. chrysosporium</i> . Dados percentuais em relação ao controle.....	26
Tabela 3.1	Quadro com as técnicas aplicadas de inoculação, construção e incubação das pilhas de cavacos.....	50
Tabela 4.1	Consumo de energia elétrica e qualidade de polpas TMP de <i>E. grandis</i> observados durante o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de aspersão.....	95
Tabela 4.2	Características físico-químicas e microbiológicas da água utilizada nos ensaios piloto de biopolpação.....	98
Tabela 4.3	Consumo de energia elétrica e qualidade de polpas TMP e CTMP de <i>E. grandis</i> observados com o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de aspersão (segundo teste piloto).....	100
Tabela 4.4	Consumo de energia elétrica de polpas TMP e CTMP de <i>E. grandis</i> observados durante o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de semente (terceiro teste piloto).....	108
Tabela 4.5	Propriedades das polpas e biopolpas obtidas com o refino da pilha piloto inoculada por semente com prévia descontaminação dos cavacos.....	109
Tabela 4.6	Condições de processo com influência no consumo específico de energia e na avaliação da eficiência do processo de biopolpação.....	114
Tabela 4.7	Consumo específico de energia e a importância relativa das variáveis avaliadas no âmbito temporal.....	115
Tabela 4.8	Propriedades das polpas e biopolpas obtidas com o refino da pilha inoculada por semente sem a etapa de descontaminação dos cavacos.....	116
Tabela 4.9	Resultados qualitativos das polpas coletadas após o segundo estágio de refino para o cavaco controle e para o cavaco biotratado.....	121
Tabela 4.10	Tempo de biotratamento, tempo de refino, °SR e rejeito (%) das amostra controle e biotratadas.....	126
Tabela 4.11	Tarifas médias por classe de consumo regional e Brasil (R\$/MWh) referentes ao ano 2007 Junho.....	128
Tabela 4.12	Redução no custo de produção de polpas mecânicas com base na economia de energia advinda do biotratamento da madeira.....	128
Tabela 4.13	Cálculo de créditos de carbono correspondentes ao processo de biopolpação. Combustíveis considerados para termoeletricas: gás e óleo combustível.....	134

LISTA DE SIGLAS

APMP/APP	Polpa (ou Processo) mecânica com pré-tratamento com peróxido alcalino (<i>Alkaline Peroxide Mechanical Pulp – ou Process</i>)
BCTMP	Polpa quimiotermomecânica branqueada (<i>Bleached CTMP</i>)
BDA	Meio de cultura de ágar - caldo de dextrose (<i>Broth Dextrose Agar</i>)
βG	Enzima β-glucosidase
C.A.R.	Comprimento de auto-ruptura - Denominação de um tipo de índice de tração
CBH	Enzima celobiohidrolase
CDH	Enzima celobiose desidrogenase
CEE/CEEE	Consumo específico de energia (elétrica)
CLP	Controlador lógico programável
CTMP	Polpa quimiotermomecânica (<i>Chemithermomechanical Pulp</i>)
CMP	Polpa quimiomecânica (<i>Chemimechanical Pulp</i>)
CSF	Unidade de medida de drenagem (<i>Freeness</i> ou <i>Canadian Standard Freeness</i>)
CSL	Derivado do processo de refino de milho (<i>Corn Steep Liquor</i>)
EG	Enzima exoglucanases
GW/GWP	Polpa de madeira (Stone Groundwood Pulp)
LiP	Enzima lignina peroxidase
LWC	Papel de impressão recoberto com baixa gramatura (<i>Ligth Weight Coated</i>)
MDL	Mecanismo de desenvolvimento limpo
MnP	Enzima manganês peroxidase
NSSC	Processo de polpação sulfito de sódio neutro (<i>Neutral Sodium Sulfite Process</i>)
PAR	Polpa (ou pasta) de alto rendimento
PDA	Meio de cultura ágar - dextrose de batata (<i>Potato Dextrose Agar</i>)
PGW	Polpa de madeira de rebolo com ação de pressão (Pressure groundwood pulo)
RMP	Polpa mecânica de refinador (Refiner Mechanical Pulp)
ROI	Taxa de retorno de investimento (<i>Return on Investment</i>)
RTS	Retenção, temperatura e tempo (<i>Retention Time, Temperature and Speed</i>)
SGW	Polpa de madeira de rebolo, igual a GW (Stone Groundwood Pulp)
SR	Unidade de medida de drenagem (Shopper-Riegler)
TAPPI	Technical association for the pulp and paper industry
TGW	Polpa de madeira de rebolo com ação térmica (Thermo groundwoodpulp)
TMP	Polpa termomecânica (<i>Thermomechanical Pulp</i>)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	PROCESSOS DE POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO.....	14
1.1.1	Histórico.....	14
1.1.2	Polpa de Alto Rendimento de Eucalipto.....	18
1.1.3	Estudo de Caso sobre a produção e consumo de TMP/CTMP de eucalipto na Melhoramentos Papéis Ltda.....	20
1.1.4	Tendências para o uso de polpas mecânicas.....	22
1.2	BIOPOLPAÇÃO.....	23
1.3	MECANISMO DE AÇÃO DOS FUNGOS DECOMPOSITORES DE MADEIRA.....	31
1.3.1	Sucessão Biológica na Decomposição da Madeira.....	31
1.3.2	Considerações sobre o Processo de Biodegradação da Madeira por Fungos de Decomposição Branca.....	34
1.3.3	Aspectos Químicos e Biológicos do Mecanismo de Biodegradação da Madeira.....	37
2.	OBJETIVOS.....	48
3.	METODOLOGIA.....	49
3.1	PROJETO, CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DA PLANTA DE INOCULAÇÃO DE CAVACOS E CONDICIONAMENTO DA MADEIRA INOCULADA.....	50
3.1.1	Sistema de Alimentação.....	54
3.1.2	Sistema de Descontaminação.....	56
3.1.3	Sistema de Resfriamento.....	58
3.1.4	Sistema de Inoculação.....	59
3.1.5	Sistema de Distribuição de Cavaco.....	63
3.1.6	Sistema de Condicionamento da Pilha de Cavacos Inoculados.....	65
3.2	PROCEDIMENTO PREPARATÓRIO PARA INOCULAÇÃO.....	68
3.3	DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA, FLUXO DE CAVACO E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO.....	70
3.4	DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA E DO AR.....	71
3.5	MONITORAMENTO DE TEMPERATURA E UMIDADE DURANTE INCUBAÇÃO NAS PILHAS INOCULADAS.....	72
3.6	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO A PARTIR DE POLPAÇÃO QUIMIOMECÂNICA DE AMOSTRAS BIODEGRADADAS.....	73
3.6.1	Amostragem e Preparo do Cavaco.....	73
3.6.2	Cozimento.....	73
3.6.3	Refino e Classificação.....	74

3.7	AVALIAÇÃO LABORATORIAL DA QUALIDADE DAS BIOPOLPAS.....	75
3.7.1	Avaliação da Drenabilidade (Freeness, CSF – Canadian Standard Freeness).....	75
3.7.2	Distribuição de Tamanho de Fibras (Bauer McNett)	75
3.7.3	Distribuição de Tamanho de Fibras (Ankersmid - Galai).....	76
3.7.4	Determinação da Quantidade Relativa de Rejeitos (palitos – “shives”).....	77
3.7.5	Formação de Folha para Propriedades Mecânicas.....	77
3.7.6	Análise de Alvura.....	78
3.7.7	Análise de Volume Específico.....	78
3.7.8	Análise de Resistência à Tração.....	79
3.7.9	Análise de Resistência à Delaminação.....	79
3.7.10	Análise de Resistência Zero Span.....	80
3.8	REFINO DOS CAVACOS NA PLANTA INDUSTRIAL POR TMP/CTMP.....	81
3.8.1	Alimentação, Tratamento e Condicionamento dos Cavacos.....	84
3.8.2	Impregnação dos Cavacos.....	85
3.8.3	Refino.....	86
3.8.4	Depuração.....	87
3.8.5	Branqueamento.....	88
3.8.6	Deságüe.....	90
3.8.7	Controles e Pontos de Amostragem.....	90
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.1	INOCULAÇÃO DE <i>E. GRANDIS</i> COM MICÉLIO DE <i>C. SUBVERMISPORE</i> APLICADO PELO SISTEMA DE ASPERSÃO.....	93
4.1.1	Considerações sobre os Contaminantes e o Processo de Contaminação.....	101
4.2	INOCULAÇÃO DE <i>E. GRANDIS</i> COM CAVACOS PRÉ-CULTIVADOS COM <i>C. SUBVERMISPORE</i> EM SISTEMA LIVRE DA ADIÇÃO DE MILHOCINA (INOCULAÇÃO POR SEMENTE).....	103
4.3	INOCULAÇÃO DE <i>E. GRANDIS</i> COM ESPOROS DE <i>P. CHRYSOSPORIUM</i> APLICADO PELO SISTEMA DE ASPERSÃO.....	117
4.3.1	Monitoramento do processo biodegradativo na pilha inoculada com <i>P. chrysosporium</i> por meio de ensaios de polpação CTMP em escala de laboratório.....	123
4.4	ANÁLISE DE VIABILIDADE FINANCEIRA DO PROCESSO DE BIOPOLPAÇÃO.....	126
4.4.1	Créditos de Carbono.....	132
5.	CONCLUSÕES.....	135
	REFERÊNCIAS.....	141

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROCESSOS DE POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO

1.1.1 Histórico

Segundo KAPPEL (1999) polpas mecânicas são produzidas através do desfibramento da madeira pela aplicação de temperaturas elevadas e energia mecânica através do uso de rebolos ou refinadores. A fibra assim obtida contém quase todos os componentes da madeira, pois não há perda apreciável de rendimento durante a produção, ou seja, é uma pasta ou polpa de alto rendimento (PAR).

O desenvolvimento de pastas ou polpas mecânicas, que remonta de mais de 150 anos, revolucionou a produção de fibras, haja vista ter introduzido pela primeira vez o uso de madeira como matéria-prima em adição ao linho e ao algodão, cuja disponibilidade estava limitando até então a produção de papel. Sem essa limitação, as polpas mecânicas se posicionaram junto com as fibras secundárias e as polpas químicas como uma das mais importantes fontes de matéria-prima de fibra (KAPPEL, 1999).

Kappel (1999) também apresenta que as modificações ao processo original de se “ralar” a madeira com o uso de rebolos (pedras), também chamado de pasta de reboło, culminou na introdução da tecnologia de refinadores. Com isso, as propriedades da fibra assim produzida podem ser ajustadas, e diminuir as diferenças entre elas e as polpas químicas. Essas modificações aumentaram as resistências e a alvura do papel, aumentaram o comprimento médio das fibras, possibilitaram a recuperação de energia eficiente e diminuiram a quantidade de resíduos não fibrosos (areia do reboło) na polpa final.

Nos últimos anos, o processo de polpação mecânica com uso de rebolos está se estagnando, sendo os investimentos limitados àqueles que já possuem plantas em operação e investem no aumento de capacidade. Por outro lado a polpação mecânica com uso de refinadores tem apresentado forte crescimento. Como exemplo desse crescimento, podemos citar que em 20 anos, de 1974 a 1994 a produção mundial aumentou 20 vezes, e que no final dos anos 90 mais de 1 tonelada de polpa mecânica de refinador por segundo já era produzida mundialmente (KAPPEL, 1999). Se considerarmos apenas as polpas de mercado (daqui se exclui as fábricas integradas), para a produção mundial de 54,25 milhões de ton/ano em 2005, 7% ou cerca de 3,8 milhões ton/ano consistiam de polpas de alto rendimento, sendo as outras 50,45 milhões de ton/ano polpas químicas. (MARKET PULP ASSOCIATION, 2007)

Refinadores são equipamentos nos quais cavacos de madeira ou polpas pré-desfibradas são refinados entre um rotor e um estator, ou entre dois rotores. Tanto o rotor quanto o estator são equipados com discos refinadores que possuem um desenho característico, responsável pelo refino.

Kappel (1999) relata que nos anos 80 o desenvolvimento incluiu inovações como o refino em dois estágios (dois refinadores ligados em série) e recuperação de calor (gerado em quantidade no processo de refino). O processo com dois estágios de refino promoveu a melhoria da qualidade da polpa obtida, e esse fator, juntamente com o processo contemporâneo de branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino a alta consistência significou a possibilidade de utilizar essas fibras para papéis de maior demanda, como os supercalandrados, utilizados para revistas.

Ainda segundo Kappel (1999), a segunda metade dos anos 80 também assistiu a concepção de grandes refinadores, com motores de até 15 MW, que suplantou a alternativa de se utilizar vários pequenos refinadores em paralelo, tendo sido concebidos para atender a crescente demanda com maiores produtividades.

A Tabela 1.1 e a Figura 1.1 apresentam respectivamente as designações das várias polpas mecânicas obtidas com os diferentes processos através da evolução, e um quadro com referências históricas dessa evolução.

Não obstante o rápido desenvolvimento de polpas mecânicas, ainda havia um grande diferencial qualitativo entre essas e as polpas químicas, de acordo com Kappel. O ideal de produção de polpa – combinar os altos rendimentos do processo de polpação mecânica com certas propriedades de polpas químicas e assim reduzir a participação de polpa química em vários produtos – levou ao desenvolvimento da polpa quimiomecânica CMP (*Chemimechanical Pulp*) e da polpa quimiotertermomecânica CTMP (*Chemithermomechanical Pulp*), que difere da anterior pela quantidade de químicos e pela temperatura utilizada durante o refino. Na maioria desses processos, os cavacos são tratados antes do refino com sulfito e/ou hidróxido de sódio.

Tabela 1.1 – Principais tipos de polpas mecânicas e semiquímicas (KAPPEL, 1999).

Método de Produção			Denominação	Descrição
Somente Mecânico	Alta Temperat.	Com Químicos		Polpa Mecânica de Rebolo
GWP (SGW)			(Stone) Groundwood Pulp	Toras de madeira “raladas” à pressão atm
	TGW		Thermo groundwood	Refino sob leve aumento de pressão, gerada pelo nível de spray da água.
	PGW		Pressure groundwood	Refino sob pressão de aprox. 3 bar e a um spray de água a cerca de 100°C
Somente Mecânico	Alta Temperat.	Com Químicos		Polpa Mecânica de Refinador
RMP			Refiner Mechanical Pulp	Refino de cavacos à pressão atmosférica em refinador (a disco)
	TMP		Thermomechanical Pulp	Pré-tratamento térmico e refino (1º e às vezes 2º estágio) de cavacos sob pressão
	RTS TM		Retention Time, Temperature and Speed	Pré aquecto. muito rápido dos cavacos em alta temperatura e então refino a alta veloc.
		CMP	Chemi-Mechanical Pulp	Pré-tratamento dos cavacos, geralmente com NaOH e Na ₂ SO ₃ , e então refino atmosférico.
		CTMP	Chemithermomechanical Pulp	Mesmo pré tratamto da CMP, mas c/ carga inferior de químico e refino pressurizado.
		BCTMP	Bleached CTMP	CTMP branqueada H ₂ O ₂ em 1 ou 2 estágios
		APMP TM APP	Alkaline Peroxide Mechanical Pulp	Pré-tratamento dos cavacos, com NaOH e H ₂ O ₂ , seguido do refino

continua

continuação

Método de Produção			Descrição
Alta Temp.	Com Químicos	Biológico	Polpas Especiais – Menos Convencionais
Explosion Pulping			Os cavacos são submetidos à alta pressão e temperat. antes do refino. Na etapa seguinte têm um alívio abrupto da pressão, desfibrando-se explosivamente.
	NSSC		Polpa química de sulfito neutro. Polpa semiquímica com 70-75% de rendimento com digestão de cavacos com aprox. 15% de Na_2SO_3 e Na_2CO_3 antes do refino.

Figura 1.1 Desenvolvimento histórico e inter-relações entre as diferentes polpas mecânicas (KAPPEL, 1999).

Essa evolução na qualidade das polpas de refinador tem sido atribuída, em grande parte, à melhoria da qualidade do refino, sendo que aqui a palavra refino deve ser definida como desfibramento, ou separação das fibras da madeira (cavaco). A Figura 1.2 ilustra aquilo que é esperado em nível microscópico no processo de desfibramento de cada uma das principais tecnologias apresentadas, ou seja, de cortes obtusos e aleatórios das fibras no processo RMP até um desfibramento orientado na lamela média obtido com a CTMP.

Outras evidências da melhoria da qualidade da polpa obtida nesses processos são fornecidas pela distribuição do tamanho das fibras e pelas resistências de folhas formadas com tais fibras.

Figura 1.2 Padrões típicos de ruptura de fibras em diferentes processos de alto rendimento. P parede primária; S1, S2 e S3 parede secundária e ML lamela média (SALMÉN et al., 1998).

Com a melhoria nas propriedades da PAR com a CTMP, o campo de aplicação de polpas mecânicas se expandiu para áreas como papéis de imprimir e escrever, “tissue” e “fluff” destinado a fraldas descartáveis (KAPPEL, 1999).

1.1.2 Polpa de Alto Rendimento de Eucalipto

Uma vasta literatura pode hoje ser encontrada acerca dos processos de polpação de alto rendimento, como exemplo, uma busca pelo termo "high yield pulp" no site da associação americana de polpa e papel (TAPPI, 2008) apresenta 257 retornos entre artigos científicos publicados a partir de 1990 nas revistas indexadas e em "proceedings" de congressos promovidos. Se repetirmos essa busca para os termos CTMP e TMP, encontraremos 131 e 315 resultados, respectivamente. Nesse trabalho apresentamos apenas algum esboço histórico, cuja função é localizar o leitor nesse contexto. Entretanto, a quase totalidade das informações da literatura correspondente, e aqui utilizada, refere-se a polpas de alto rendimento obtidas com coníferas (“softwoods”). Da mesma forma como acontece hoje com a polpa Kraft de

eucalipto, cujo mercado mundial, e também o conhecimento específico, é liderado pelo Brasil, situação semelhante envolve as polpas de alto rendimento de eucalipto.

Até o início desse trabalho apenas a venezuelana PAVECA, Papeles Venezolanos CA, além da Melhoramentos Papéis Ltda. no Brasil eram conhecidas por produzir esse tipo de polpa com 100% de madeira de eucalipto. A planta de BCTMP da PAVECA foi inaugurada em 1990 e passou a testar e utilizar eucalipto a partir de 1992, tendo capacidade anual de 35.000 ton (PAVECA, 1999). Mais recentemente houve a conclusão de um projeto para a produção de CTMP de eucalipto na empresa Klabin S.A., também no Brasil, num processo integrado à produção de papel cartão. Essa planta, com capacidade nominal de 140.000 ton/ano, já partiu utilizando eucalipto no segundo semestre de 2007, de acordo com informações de empresas fornecedoras de plantas de polpa de alto rendimento, e aquelas divulgadas pela própria empresa (RODDEN, 2007; KLABIN, 2008).

Entretanto, mesmo com características peculiares da fibra e do processo, o conhecimento tecnológico decorrente da produção de polpa mecânica de eucalipto ainda não está consolidado na literatura científico-tecnológica.

Outras empresas brasileiras com produções relevantes têm também feito uso do eucalipto, mas na forma de mistura com coníferas, para a produção de TMP destinada a papéis imprensa e LWC.

O que fica claro, porém, é a evidente tendência de migração de GW, SGW e TGW para TMP e CTMP. Enquanto a produção nacional de PAR cresceu pouco 16% entre 1997 e 2006, a produção de TMP/CTMP cresceu no mesmo período 68%, tomando espaço das polpas mecânicas de rebolo, segundo anuários da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2007a)

1.1.3 Estudo de Caso sobre a produção e consumo de TMP/CTMP de eucalipto na Melhoramentos Papéis Ltda.

Um exemplo de desenvolvimento contínuo da tecnologia voltada para a produção de polpas mecânicas de eucalipto pode ser ilustrado pelo caso da empresa Melhoramentos Papéis Ltda, na qual se desenvolveu toda a parte experimental aplicada em escala piloto relatada nessa tese. O histórico da produção de polpas mecânicas na planta localizada em Caieiras, SP, mostra que a operação da planta de TMP/CTMP teve início em 1982 com a utilização de coníferas e resíduos de serraria como matéria-prima. Uma limitação ao processo de produção e consumo esteve relacionada aos elevados níveis de palitos (“shives”) e resinas (“pitches”) nas polpas produzidas. Associada à qualidade limitada da polpa produzida, havia a necessidade de gerar volumes crescentes de madeira nas áreas cultivadas com coníferas, que apresentam produtividade inferior à do eucalipto nas condições locais. (BRACELPA, 2007b). Numa estratégia que se mostrou correta, o eucalipto começou a ser introduzido como parte da matéria-prima numa mistura com coníferas. Com o conhecimento que foi sendo acumulado, a participação do eucalipto aumentou rapidamente, e passou a representar 100% da matéria-prima utilizada para a produção de TMP no início dos anos 90. Em todo esse período, a principal utilização da polpa produzida foi para a fabricação de papéis tissue e como componente do miolo de papel-cartão.

Na fabricação de papéis tissue que contenham polpas mecânicas (TMP/CTMP) em sua composição, advém a demanda pela utilização conjunta de polpas Kraft para conferir atributos como maciez superficial, alvura e resistência à tração. Assim, num primeiro momento a fração média de TMP utilizada nos papéis tissue esteve limitada pela baixa alvura praticada (max. 67 °GE). Com a otimização do branqueamento, a alvura se elevou de 67 para 76 °GE e conseqüentemente possibilitou aumento da participação média da TMP nos papéis tissue. A

partir de então os fatores limitantes passaram a ser a resistência mecânica e a elevada liberação de pó no produto e no processo (finos e palitos). Essas limitações da TMP foram minimizadas com a introdução da impregnação química alcalina (estágio C da CTMP) no processo, a partir de 2002. A partir da produção de CTMP branqueada, o nível dessa polpa na mistura para fabricação de papel tissue foi elevado ainda mais, sendo que até mesmo fabricantes de papel cartão passaram a utilizá-la como uma fração do suporte dos cartões, além do tradicional uso no miolo

A Figura 1.3 apresenta as curvas históricas de produção e a participação da fibra TMP/CTMP na receita dos papéis tissue produzidos pela Melhoramentos Papéis Ltda. A ruptura na tendência de incremento da participação de CTMP observada na Figura 1.3 se deve a mudança de estratégia da empresa que reforçou receitas mais nobres, papéis com qualidades especiais e maior produtividade das máquinas de papel. Essa mudança de estratégia esteve associada ao aquecimento do mercado de polpa, que absorveu a produção crescente da planta de CTMP.

Figura 1.3 Evolução da produção de TMP/CTMP e a sua participação na receita média dos papéis tissue da Melhoramentos Papéis Ltda. **Produção** significa o volume anual de produção da planta de TMP/CTMP; e **Consumo** significa a participação da polpa mecânica na própria empresa na fabricação de papéis tissue.

Além de estratégica por substituir polpa Kraft, a utilização de CTMP em papéis tissue é também uma realidade em outros países em função das características alcançadas por essa polpa, e uma delas é a maciez estrutural.

1.1.4 Tendências para o uso de polpas mecânicas

Atualmente, papéis tissue são produzidos principalmente a partir de fibras secundárias, e em menor escala polpas virgens químicas e de alto rendimento (TMP/CTMP). Uma vez que o tissue é descartado do ciclo de reciclagem, ele propicia um importante fluxo de purga para as fibras enfraquecidas pelo reciclo. O fato de que esse papel não é reciclado também aumenta a preocupação de que tal aplicação seja um desperdício de polpa química. No entanto, os mercados de mais alta qualidade ainda são dominados por produtos de polpa química, sendo esse o grande potencial de aplicação da CTMP (KAPPEL, 1999).

Ainda segundo Kappel, outra característica importante do tissue, que pode ser melhorada com o uso de CTMP, é a absorção de água. A literatura nos mostra que a velocidade de absorção de água por fibras BCTMP e polpas químicas são equivalentes, entretanto, a BCTMP tem capacidade de absorver cerca de 15% a mais que as polpas químicas, atingindo valores de 10 a 12 vezes a massa de água absorvida pela massa inicial de fibra (KAPPEL, 1999).

Não obstante as vantagens apresentadas pelo uso de polpas de alto rendimento, sua produção tem se reduzido nos últimos anos nos principais produtores mundiais, como a indústria canadense. Essa redução, que também é observada para polpas químicas, advém de fatores que incluem (i) valorização cambial da moeda local, (ii) custos florestais, (iii) redução no consumo per capita de papel imprensa e de imprimir e escrever nos países desenvolvidos, mas também (iv) do contínuo aumento dos custos com energia elétrica (STAVISKI;

FRANÇA, 2008; TAPPI, 2007; STORA ENSO, 2007). Esse último é especificamente relevante para as polpas de alto rendimento, contribuindo com cerca de 20% do custo total da polpa produzida (SCOTT; SWANEY, 1998). Levando-se em consideração que esse cenário deve se deteriorar ainda mais com contínuos reajustes de tarifas elétricas, ficam evidenciadas as alternativas que possam contribuir na redução expressiva de consumo específico de energia elétrica para refino dessas polpas, como o biotratamento da madeira. Essa nova tecnologia recebeu o nome de biopolpação. Com a aplicação de um processo combinado de biotratamento da madeira seguido de polpação convencional (TMP ou CTMP) tem sido possível preparar polpas com economia relevante de energia elétrica durante o refino além de melhores resistências mecânicas (AKHTAR et al., 1998; FERRAZ et al., 2008).

1.2 BIOPOLPAÇÃO

Do aprofundamento do estudo da ação de fungos decompositores de madeira (revisado no capítulo 1.3), surgiram as idéias originais de aplicar esse processo natural de biodegradação à solução ou minimização de problemas tecnológicos. Assim, a biodegradação da madeira conduzida com fungos selecionados e sob condições controladas previamente ao processo de polpação, tem se mostrado um importante processo biotecnológico denominado biopolpação. (AKTHAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997; MESSNER et al., 1994; SCOTT et al., 1998; WALL; CAMERON; LIGHTFOOT, 1993).

Esse processo tem sido exaustivamente pesquisado ao longo dos últimos 15 anos. Revisões que cobrem o tema com detalhes foram publicadas em 1998 (AKTHAR et al., 1998) e em 2008 (FERRAZ et al., 2008). O foco desses estudos tem sido principalmente o de utilizar a biodegradação da madeira como pré-tratamento para a polpação química ou mecânica, haja vista seu potencial de superar problemas associados com os métodos

convencionais atualmente utilizados, como a quantidade excessiva de produtos químicos e o elevado consumo de energia, respectivamente. Além dessas vantagens, outro benefício associado à biopolpação, é a qualidade da fibra obtida, com propriedades mecânicas superiores, fibras maiores (mais preservadas), e maior nível de fibrilação. Essas mudanças são normalmente atribuídas ao amolecimento do cavaco, provavelmente ocasionado pela ruptura preferencial de ligações BETA-O-4, reduzindo a massa molar da lignina (GUERRA; MENDONÇA; FERRAZ, 2002) e ao aumento de grupos carboxílicos na madeira biotratada para que resulta no aumento no ponto de saturação da fibra com água (HUNT et al., 2004). O cavaco biotratado requer menos energia nas etapas de desfibramento e refino nos processos de polpação mecânica. Essa economia de energia depende do nível de refino exigido para as polpas e pode alcançar valores tão elevados quanto 38% (AKTHAR et al., 1998). Além disso, a fibra refinada de forma mais "amena" sofre um menor nível de impacto durante o processamento, resultando em um material mais preservado e de melhor qualidade. Na obtenção de polpa bio-kraft, as vantagens são menos evidentes, e sua viabilização tecnológica estará mais envolvida com a potencial redução da carga dos reagentes de cozimento, e redução de impacto ambiental (MESSNER et al., 1998; MENDONÇA; GUERRA; FERRAZ, 2002).

Os organismos utilizados em biopolpação pertencem ao grupo dos fungos de decomposição branca. Esses fungos produzem não só todas as classes de enzimas necessárias para a degradação da lignina, mas também agem como um sistema transportador dessas enzimas, conduzindo-as em profundidade nos cavacos de madeira, e ainda, criando as condições fisiológicas necessárias para as reações enzimáticas (MESSNER; SREBOTNIK, 1994).

Com relação à pesquisa acadêmica desse assunto, considera-se que a primeira abordagem consistente da deslignificação por processo biológico através de fungos de

decomposição branca deu-se em 1957, por Lawson e Still (AKTHAR et al., 1998). Desde então várias referências sobre o assunto foram publicadas, sendo um dos grandes avanços para a polpação biomecânica, um consórcio americano lançado em 1987, envolvendo universidades, centros de pesquisa, empresas de celulose e papel, e a partir de 1995 o Centro de Energia de Wisconsin (AKTHAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997; AKTHAR et al., 2000; SCOTT et al., 1998). Nesse projeto, vários fungos foram avaliados em laboratório quanto à sua seletividade e capacidade de crescimento e colonização da madeira. Dessa primeira seleção, aqueles que apresentaram os melhores resultados quanto à economia de energia e melhoria das propriedades do papel foram: *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia tremellosa*, *Phlebia subserialis*, *Phlebia brevispora*, *Dichomitus squalens*, *Poria medullapanis*, *Hyphodontia setulosa*, e *Ceriporiopsis subvermispora*. Entretanto, os resultados mais promissores observados ao final dessa seleção foram obtidos com espécies de *C. subvermispora* e *P. subserialis*, tendo sido o primeiro aquele escolhido para a ampliação de escala do processo.

A literatura apresenta ainda uma série de resultados acerca da eficiência de vários fungos para diferentes processos de polpação. Entretanto, nem só as espécies de fungo variam entre os trabalhos, mas também, cepas diferentes da mesma espécie de fungo, gêneros e espécies de madeira, adição (ou não) de nutrientes, nível de descontaminação dos cavacos, escala utilizada, tempo sob ação do fungo e processo de polpação utilizado. Os processos de polpação determinam ainda a forma de avaliar a eficiência do biotratamento, por exemplo, no processo de polpação mecânica enfatiza-se a economia de energia elétrica para o refino e os ganhos nas propriedades mecânicas das fibras, enquanto que na polpação química, a economia de reagentes no licor de cozimento e diferenças em viscosidade das polpas são o foco principal. De qualquer forma, a maioria dos trabalhos publicados acerca dos efeitos da biopolpação advém de experimentos em escala de laboratório com o uso de frascos de 2 a 20

L de capacidade. (AKTHAR et al., 1998; MESSNER et al., 1998; MENDONÇA; GUERRA; FERRAZ, 2002; FERRAZ et al., 2008).

Dentre os resultados envolvendo a eficiência dos fungos testados, encontram-se na literatura alguns trabalhos utilizando vários fungos/cepas nas madeiras de Aspen e *P. taeda*. A Tabela 1.2 resume o resultado desses trabalhos no que se refere à economia de energia e às propriedades mecânica e óptica das biopolpas.

Tabela 1.2 – Economia de energia e variação das propriedades mecânicas e ópticas resultantes da biodegradação de *P. Taeda* e Aspen por *C. subvermispota* e *P. chrysosporium*. Dados percentuais em relação ao controle.

Madeira	Incubação semanas	Fungo	Economia de Energia %	Resistências Mecânicas			Prop. Ópticas		Ref.
				Estouro %	Rasgo %	Tração %	Alvura %	Opacid. %	
<i>P. Taeda</i>	2	Cs	29	27	34	20			A, B
	4	Cs	42	32	67	-1	-22	-4	A, B
	4	Cs	37	31	69	3	-26	-4	C
	4	Cs	30	10	44	2,5	-11	-1,6	D
Aspen	4	Pc	32	7	56	5			E
	4	Pc	11	220	39	55	-37	0	F
	4	Cs	39	23	131	17	-18	-2	A, B

Onde:

Cs = *Ceriporiopsis subvermispota*

Pc = *Phanerochaete chrysosporium*

A = Scott et al., 1998

B = Akthar et al., 1998

C = Akthar et al., 1993

D = Fisher et al., 1994

E = Wall; Cameron; Lightfoot, 1993

F = Leatham; Myers; Wegner, 1990

Em números aproximados, a Tabela 1.2 mostra que em quatro semanas de tratamento com *C. subvermispota*, há uma redução no consumo de energia para a obtenção da polpa, da ordem de 37%, e incremento das propriedades mecânicas de 24, 77 e 5% para o estouro, rasgo e tração, respectivamente. Entretanto, é clara também a redução na alvura e a tendência de queda na opacidade. Tem sido mostrado que essa redução de cerca de 23% na alvura da polpa não branqueada pode ser revertida com o aumento da quantidade de licor de branqueamento e/ou adição de uma segunda etapa de branqueamento (AKTHAR et al., 1998; GERRA; MENDONÇA; FERRAZ, 2005).

Além dos dados apresentados na Tabela 1.2, duas das referências mencionadas, (FISHER et al., 1994; LEATHAM; MYERS; WEGNER, 1990), apresentam o tamanho médio de fibra para o *P. taeda* tratado com *C. subvermispora* por 4 semanas, e Aspen tratado com *P. chrysosporium* por 4 semanas. Os dados mostram um aumento de 23 e 25%, respectivamente, no tamanho médio das fibras, condizendo com os dados de propriedade mecânica. Outra informação apresentada para duas coníferas submetidas à ação do *C. subvermispora*, indica perda de massa durante o biotratamento de 6,4 e 4%, respectivamente (AKTHAR et al., 1993; FISHER et al., 1994).

Com relação ao processo de inoculação dos cavacos, enquanto que tradicionalmente inocula-se uma suspensão do fungo de interesse com ou sem adjuvante de crescimento diretamente sobre os cavacos descontaminados, encontra-se na literatura trabalhos que apresentam outra forma de conduzir a inoculação dos cavacos (AKTHAR et al., 1993; AKTHAR et al., 1998). Através do processo descrito, a inoculação é efetivada fazendo o uso de cavacos pré-cultivados, assim, cavacos já bem colonizados (que receberam uma carga de fungo) são misturados com cavacos frescos, em frações de 2 a 20% de cavaco pré-colonizado para o cavaco fresco. Esses cavacos pré-colonizados são também chamados de sementes, e usualmente adicionados à razão de 10%.

Outro aspecto da biopolpação de interesse prático refere-se à viabilidade econômica da tecnologia. Dois diferentes grupos publicaram considerações e premissas que lhes permitiram avaliar esse aspecto. No primeiro deles (SCOTT et al., 1998) o capital necessário para o investimento no processo de biotratamento do cavaco para uma planta de refino de 200 ton/dia foi avaliado em US\$ 2.520.000. A partir de uma planta como essa, considerando-se uma economia no consumo de energia de 25 a 30% (a 0,05 US\$/kWh), e os demais custos de operação da planta para biotratamento num cenário otimista e outro pessimista, encontra-se um retorno sobre o investimento entre 29 e 72% para o pior e o melhor cenário,

respectivamente. (ROI = *Return on Investment*, também conhecido como taxa de retorno pode ser definido como o ganho ou perda de um investimento expresso como um percentual da quantidade investida) (FEIBEL, 2003).

Em outro trabalho (AKTHAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997) os investimentos são estimados em duas situações:

- (A) uma delas apresenta como alternativa o uso de um reator isolado termicamente com capacidade para abastecer uma planta de refino de produção de 300 ton/dia (tomando-se 15 dias como o tempo de incubação do cavaco inoculado, ou seja, capacidade mínima de 10.000 m³ sólido de madeira em forma de cavaco);
- (B) a outra considera os investimentos envolvidos num sistema baseado na construção de pilhas de cavaco (ao invés de reator). Nessa situação, três cenários são apresentados com relação aos custos operacionais, um otimista, um pessimista e outro intermediário.

Em ambos os casos, considera-se ainda a perda de biomassa de 5% e uma economia no consumo de energia de refino de 25% (a um preço de 0,035 US\$/kWh). No caso (A), estimando-se o preço desse reator em 10 milhões de dólares num cenário realista encontra-se uma remuneração do capital de 5%. Por outro lado, no caso (B), essa remuneração varia entre 106 e 217% do cenário menos favorável para o cenário mais favorável (AKTHAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997). Um estudo de viabilidade financeira semelhante ao apresentado por Scott et al. foi também apresentado por Kallionen e colaboradores (KALLIONEN et al., 2003), para uma planta de 600 ton/dia. Esse estudo apresenta ainda estimativa de custos operacionais.

Ressalta-se que essas considerações foram feitas tomando-se como único remunerador do investimento, a economia de energia do refino. Entretanto, a maioria das empresas produtoras de polpas mecânicas (TMP e CTMP, principalmente), tem sua planta integrada

com máquinas de papel (imprensa, jornal, tissue, etc.), e geralmente utilizam uma mistura da polpa de alto rendimento com polpa química, para suprir as deficiências da primeira no que se refere às propriedades mecânicas. Assim, com o potencial aumento dessas propriedades com o uso da biopolpação, assume-se como factível a substituição de polpa química pela biopolpa. Dados os preços de mercado praticados para as duas polpas, o retorno sobre o investimento fica muito mais favorável, quando além da economia de energia, soma-se a economia pela substituição de polpa química por biopolpa na produção de papel (SCOTT et al., 1998).

Não obstante os resultados aqui apresentados, a operação dessa tecnologia ainda não foi viabilizada por razões que devem incluir: desconhecimento, insegurança para o uso de organismos vivos nos processos de polpação, investimentos elevados para testes em planta industrial, dificuldade de reprodução dos resultados obtidos em laboratório ou escala piloto na escala industrial e pátios de madeira/cavacos com várias fontes naturais de contaminação.

O trabalho publicado como referência na ampliação da escala de biopolpação é aquele conduzido através do Consórcio de Madison, uma vez que a viabilização da tecnologia de biopolpação em escala industrial também foi um dos alvos desse projeto (SCOTT et al., 1998). A ampliação de escala na biopolpação deve considerar um número expressivo de variáveis adicionais, que muitas vezes não são relevantes quando os experimentos são desenvolvidos em escala de bancada (SCOTT et al., 1998; MASSARIN; FERRAZ, 2008).

Dentre um vasto número de variáveis listadas nesses trabalhos, cumpre destacar a carga de inóculo. Partindo do pressuposto de utilizar o fungo numa suspensão aspergida sobre os cavacos, as avaliações iniciaram com cargas de 3 kg de fungo por tonelada de cavaco (ambos em base seca). Essa variável pode ser reduzida a números tão baixos quanto 5 gramas de fungo por tonelada de madeira, a partir da escolha apropriada de um nutriente rico em nitrogênio usado como auxiliar de crescimento para o fungo. Trata-se de um nutriente facilmente encontrado e com preço acessível que é um subproduto da refinação de milho,

conhecido por Milhocina ou "Corn Steep Liquor (CSL)", no inglês. A adição desse nutriente sem sua esterilização, à base de 10 kg por tonelada de cavaco, possibilitou a redução da carga de inóculo em 600 vezes, o que tornou o processo operacional em escala piloto compatível com testes industriais de polpação (AKTHAR et al., 1998).

Basicamente, o primeiro sistema piloto para inoculação de 50 toneladas de cavaco consistiu das etapas sequenciais resumidas abaixo:

- (i) um silo de alimentação de cavaco (preferencialmente fresco);
- (ii) uma rosca inclinada com isolamento térmico para transporte do cavaco com concomitante passagem de vapor saturado destinado à descontaminação do cavaco;
- (iii) um sistema, termicamente isolado, para estocagem do cavado descontaminado, alimentado pela rosca;
- (iv) outra rosca inclinada, para a coleta do cavaco descontaminado, seu transporte contra corrente de ar frio e filtrado (para resfriamento do cavaco), e para homogeneização do cavaco frio e descontaminado com a suspensão do inóculo, liberando o material a altura suficiente para a formação da pilha.

Como sistemas paralelos, contou-se ainda com aquele destinado ao preparo e dispersão da solução do inóculo sobre os cavacos e com um sistema de insuflamento de ar filtrado sob a pilha formada com o cavaco inoculado. Esse ar sendo aquecido e mantido em condição de umidade relativa tal que se obtivesse a condição considerada ótima para o fungo utilizado (*C. subvermispora*).

O tempo de biotratamento foi de duas semanas, sendo que a madeira biotratada foi processada em uma planta piloto de polpação termomecânica. Os resultados de economia de energia e de qualidade da polpa final obtidos nesse teste piloto foram apresentados como sendo consistentes com aqueles obtidos em escalas menores (SCOTT et al., 1998).

1.3 MECANISMOS DE AÇÃO DOS FUNGOS DECOMPOSITORES DE MADEIRA

1.3.1 Sucessão Biológica na Decomposição da Madeira

O processo conhecido por biodegradação da madeira é parte imprescindível da história natural dos seres vivos, sendo um dos principais responsáveis pela regeneração de constituintes básicos ou elementares a partir de estruturas complexas, decadentes ou mortas. Estima-se que a importância do processo de biodegradação é tal que sem ele, algumas dezenas de anos seriam suficientes para que a superfície terrestre estivesse tão sobrecarregada de lixo composto por restos orgânicos de animais e vegetais que a vida tal como se conhece deixaria de ser viável (LEVY, 1987).

Reconhecida a importância da degradação da madeira como elemento vital no ciclo da matéria, deve-se atentar para sua importância na engenharia estrutural, que estuda esse processo na tentativa de minimizá-lo, aumentando conseqüentemente a vida útil das estruturas construídas com madeira. Essa ciência identificou como formas importantes de decomposição da madeira, a ação mecânica, química, do fogo, e de organismos vivos, principalmente microorganismos.

Estudos sobre os microorganismos envolvidos na decomposição de madeira e observações sobre a seqüência dos eventos nesse processo permitiram a ordenação das espécies envolvidas em pequenos grupos de acordo com o tipo de ação e o momento dentro da decomposição. Pela ordem de atuação na decomposição, segundo Levy (1987) esses grupos são:

(a) Bactérias

Esse grupo inclui uma variedade de bactérias e alguns actinomicetos. Esses microorganismos são geralmente os primeiros colonizadores e podem ser responsáveis por uma série de efeitos

na madeira sendo principalmente: (i) Progressiva ruptura das membranas de pontuações na região do alburno. Isso gera uma abertura na estrutura da madeira, permite a difusão gasosa, provê um caminho livre para água, e dá acesso a microorganismos colonizadores incapazes de abrir pontuações; e (ii) Acesso progressivo de nitrogênio atmosférico em direção ao centro da madeira. Isso possibilita uma fonte adicional de nitrogênio ao desenvolvimento dos microorganismos, aumentando os níveis normalmente baixos encontrados na madeira.

(b) Fungos Primários

Esses organismos compreendem os primeiros fungos colonizadores, sendo o grupo representado por ficomicetos, ascomicetos e deuteromicetos. Aparentemente, tais microorganismos não secretam enzimas capazes de degradar celulose ou lignina nem mesmo seriam aptos a atacar a parede celular da madeira. Suas fontes de alimento são convencionalmente açúcares ou outros carboidratos simples presentes nas células de parênquimas do raio. Sua penetração se dá por aberturas já existentes naturalmente, como aquelas deixadas pela colonização por bactérias.

(c) Fungos de Tingimento

Esse grupo, composto principalmente por ascomicetos e deuteromicetos, é caracterizado pela pigmentação das paredes das hifas que gera um tingimento do alburno da madeira infectada. Assim como os fungos primários, seus nutrientes consistem das reservas de alimento da árvore. As hifas desses organismos são capazes de penetrar através da parede celular de uma forma característica, através de uma constrição na parede e relaxamento à situação normal de tamanho e formato ao emergir num lúmen; uma única hifa pode assim passar através de uma série de paredes celulares.

(d) Fungos de Decomposição Branda

Esse grupo é composto por ascomicetos e deuteromicetos, e são agrupados em função de sua característica de formar cavidades na camada S2 da parede celular, que é destruída através da

formação de uma cadeia de tais cavidades. Esses fungos se estabelecem onde há pouca competição de outros fungos, como os basidiomicetos, que acabam por prevalecer na dominância quando colonizam a madeira em conjunto. A formação das citadas cavidades é de tal maneira regular nas suas extremidades, que mesmo quando vistas através de microscopia eletrônica de transmissão, se pode observar as arestas bem definidas dessas cavidades.

(e) Fungos Decompositores de Madeira (decomposição parda e branca)

Até que os fungos de decomposição branca fossem primeiramente reportados em 1950, os basidiomicetos eram tidos como os únicos capazes de causar grandes perdas econômicas por decomposição de madeira. Resumidamente, os fungos de decomposição branca destroem tanto a holocelulose quanto a lignina, clareando a madeira, ao passo que os de decomposição parda atacam somente a holocelulose. Nos dois casos o desenvolvimento da hifa ocorre longitudinalmente e dentro do lúmen, com incursões para a parede celular e lamela média. Nessa classe de microorganismos, particularmente nos fungos de decomposição branca, se concentram os principais avanços tecnológicos em biopolpação, conforme mencionados anteriormente.

(f) Fungos Secundários

O grupo final de organismos inclui todos aqueles fungos que não aparentam atacar a madeira em si, mas possui um sistema de celulasas ativas. O papel dos fungos secundários, principalmente *Trichoderma vivide* e *Gliocladium roseum*, é provavelmente o de utilizar a celulose derivada da decomposição da madeira pelos fungos de decomposição branca.

Pela ação conjunta desses microorganismos torna-se possível observar o processo natural de regeneração de CO₂ (e água) do ciclo de carbono, respeitando-se evidentemente o longo (e variado) período exigido para que o processo se complete (LEVY, 1987).

1.3.2 Considerações sobre o Processo de Biodegradação da Madeira por Fungos de Decomposição Branca

A ação de fungos de decomposição branca é visualmente observada e caracterizada pela formação de um material esbranquiçado, de baixa resistência mecânica no sentido de separação das fibras lignocelulósicas da madeira. Tal ação é condizente com uma atividade simultânea dessa classe de fungo sobre a lignina e carboidratos (celulose e hemicelulose) da madeira – embora alguns apresentem remoção seletiva de lignina, mantendo a celulose praticamente intacta nas primeiras semanas de ação (KIRK; CULLEN, 1998; FERRAZ, 2004). Essa ação seletiva sobre a lignina é o principal parâmetro utilizado na seleção de fungos para estudos tecnológicos.

Por outro lado, os fungos de decomposição parda agem sobre a madeira tornando-a quebradiça, sendo o resíduo desse ataque semelhante a cubos quebradiços, de coloração parda ou marrom. Esse resíduo, uma lignina quimicamente modificada, só é esperada que ocorra após a ação decompositora sobre os carboidratos do material lignocelulósico. No processo de degradação da madeira em ecossistemas de coníferas, essa classe de fungo é considerada a mais importante, embora seja menos estudada quando comparada aos fungos de decomposição branca (GOODELL, 2003).

Como a grande maioria dos processos microbiológicos, condições como temperatura, umidade, pH e qualidade do substrato, influenciam sobremaneira na velocidade da reação de decomposição (LEVY, 1987). Por ser um processo natural, essas variáveis se concentram em valores próximos às condições encontradas na natureza, e em qualquer processo que queira fazer uso desses microorganismos selvagens devem respeitar tais parâmetros para uma condição otimizada (AKTHAR et al., 2000; SCOTT et al., 1998; WALL; CAMERON; LIGHTFOOT, 1993).

O interesse tecnológico no fomento da biodegradação, paradoxalmente somado àquele mencionado em reduzir esse processo (preservação de madeira), tem dado novo impulso à pesquisa do assunto. Basicamente o que mais se busca nessa linha é uma explicação convincente sobre o(s) mecanismo(s) comum à ação dos fungos decompositores de madeira.

Por razões econômicas e tecnológicas elementares, os fungos de decomposição branca com ação preferencial sobre a lignina são os de maior interesse, e por isso são os mais estudados (AKHTAR et al., 1998; BLANCHETTE et al., 1997; MESSNER; SREBOTNIK, 1994). Dentre esses estudos, verifica-se uma grande variação na capacidade de degradação de lignina, celulose e hemicelulose em função não só da espécie do fungo selecionado, mas também da cepa (selvagem) utilizada dentro de uma mesma espécie (AKHTAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997).

Durante o progresso desse trabalho de seleção, houve um enriquecimento do conhecimento gerado acerca das melhores espécies e seus mecanismos de ação com estudos bastante elucidativos no que se refere às modificações na ultra-estrutura da madeira, às espécies químicas potencialmente reativas em cada etapa, e o resultado observado no processo de obtenção de polpas e na qualidade das mesmas.

Os primeiros trabalhos davam conta que a enzima lignina peroxidase marcada (LiP, que tem massa molar de aproximadamente 45.000 g.mol⁻¹), obtida de extratos filtrados de culturas de *P. chrysosporium*, não era capaz de penetrar a parede celular de madeira não degradada, ou ainda, de madeira em estado inicial ou moderado de degradação. Esse resultado acaba reforçando outro estudo que demonstra que o diâmetro máximo de poro da parede celular é de 2 nm em madeira não degradada, alcançando 5 nm depois de uma degradação de 40% da massa da madeira por um fungo de decomposição branca simultâneo, ou seja, não seletivo (BLANCHETTE et al., 1997; MESSNER; SREBOTNIK, 1994). Demonstrando ainda a expressiva ação de *C. subermispora* e *P. chrysosporium* na ultraestrutura da madeira,

outro grupo fez uso de corantes que apresentam coloração diferenciada para fibras fibriladas e fibras não-fibriladas (teste de tingimento de Simmons). Observaram desse trabalho que as lâminas apresentavam fibras coloridas em amarelo, cor característica da fibrilação em intensidade/frequência proporcional ao tempo de incubação (poucas semanas) (AKTHAR; BLANCHETTE; BURNES, 1995).

Experimentos posteriores com *C. subvermispora* em cavacos de coníferas demonstraram que a permeabilidade da parede da fibra a marcadores à base de acetato de uranila, praticamente indetectável em madeira não tratada, aumenta a partir de 2 semanas de incubação ao longo de toda a extensão da parede secundária. Demonstraram ainda que essa permeabilidade foi maior quanto mais freqüente eram as hifas no lúmen dessas células, muito embora alterações na permeabilidade à longa distância de hifas também tenham sido observadas. Com o uso de enzimas marcadas de diferentes tamanhos, observou-se que (BLANCHETTE et al., 1997):

- (i) Insulina (5,7 kDa) mostrava-se numa faixa circular estreita da parede celular em torno do lúmen, aumentando a penetração dentro da parede secundária após 4 a 6 semanas;
- (ii) Mioglobina (17,6 kDa) – passou a ser observada na parede de algumas células após 4 semanas, sendo evidente na parede secundária após 8 semanas;
- (iii) Ovoalbumina (44,3 kDa) – que tem massa molar que se aproxima daquela das peroxidases – só foi evidente na parede celular já corrompida, após 8 semanas de degradação.

Em resumo, esses estudos mostraram que em poucas semanas, mesmo antes de ser possível a difusão de tais enzimas através da parede, e sem um ataque erosivo, expressivas mudanças ocorrem na superestrutura dos materiais lignocelulósicos, suficientes para serem observadas macroscopicamente no tratamento e uso dessas fibras, conforme comentado a seguir. Nesse sentido, nos estágio iniciais da degradação, fica fortemente evidenciado que somente agentes de baixa massa molar que atuem como mediadores devam estar envolvidos,

embora as proteínas de maior massa molar devam representar importante papel na superfície da parede celular (BLANCHETTE et al., 1997).

Esses resultados corroboram a observação prática do efeito da degradação proporcionada por esses fungos seletivos para lignina logo num estágio incipiente de incubação. Assim, com períodos de incubação que variam de 2 a 4 semanas, em diversas escalas, resultados expressivos têm sido reportados para os vários processos de polpação (química, quimiomecânica, termo ou quimiotermomecânica), tanto para coníferas quanto para madeiras de folhosas. Dentre esses resultados podemos citar alterações em consumo de energia para refino (da madeira biotratada), redução da quantidade de resina, alterações na alvura intermediária e final de biopolpas bem como nas outras características ópticas, reduções no número kappa e do teor de lignina, redução na quantidade de reagentes químicos para polpas Kraft e sulfito, alterações em rendimento, e principalmente, incremento de propriedades mecânicas da fibras biotratadas (AKTHAR et al., 1993; AKTHAR; BLANCHETTE; KIRK, 1997; FISHER et al., 1994; CHRISTOV; AKHTAR; PRIOR, 1998; MOSAI et al., 1999; BAJPAI et al., 2001).

1.3.3 Aspectos Químicos e Biológicos do Mecanismo de Biodegradação da Madeira

De modo geral, a biodegradação de materiais lignocelulósicos por fungos é atribuída à ação de uma série de enzimas e compostos de baixa massa molar extracelulares. O fato de ocorrer de forma extracelular, se deve à necessidade de os componentes dos lignocelulósicos serem inicialmente despolimerizados até compostos menores, que por sua vez são susceptíveis ao transporte pela parede celular e ao metabolismo intracelular dos fungos envolvidos. Fisicamente, o acesso do fungo ao substrato se dá pelo desenvolvimento das hifas através do lúmen das fibras.

Estabelecida, a hifa produz e libera os compostos enzimáticos e de baixa massa molar. A ação desses compostos sobre a parede da fibra (célula) é comumente diferenciada pela característica visual, sendo uma delas erosiva, e a outra visualmente indiferente à fibra original, ou seja, envolve a remoção da lignina e polioses sem ataque erosivo à parede da fibra, que se mantém visualmente intacta. Esse último tipo de ação é aquele característico dos fungos de decomposição branca com ação preferencial na lignina (FERRAZ, 2004), tratados nesse trabalho com maior ênfase.

Com relação aos agentes envolvidos na biodegradação, podemos dividi-los entre enzimas e compostos de baixa massa molar, sendo esses específicos para cada classe de composto lignocelulósico – celulose, hemicelulose e lignina.

Celulose

A celulose é um polímero linear composto por até 5000 unidades de celobiose (duas unidades de glicose) ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Pela organização de unidades de celobiose em um arranjo tridimensional estável através de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, a celulose apresenta regiões cristalinas – menos susceptíveis a ataques químicos – intercaladas por regiões amorfas, mais hidratadas e com frações de cadeia de celulose e hemiceluloses. Do arranjo dessas cadeias tal qual mencionado, formam-se as microfibrilas (KIRK; CULLEN, 1998). As celulasas responsáveis por essa biodegradação são geralmente classificadas em três principais grupos (ERICKSSON, 1990; KIRK; CULLEN, 1998):

- **endo-1,4- β -glucanases**, também chamadas por endoglucanase (EG). Essas enzimas hidrolisam as ligações internas β -1,4-glicosídicas, preferencialmente nas regiões amorfas das microfibrilas da celulose. Tal ação prossegue gerando cadeias menores de

celulose, em outras palavras, aumentando o número de terminais redutor/não-redutor, para a mesma massa;

- **exo-1,4- β -glucanases**, ou celobiohidrolase (CBH). As CBH atuam exatamente nos terminais das cadeias celulósicas liberando unidades de celobiose. Mesmo apresentando similaridade estrutural com as endoglucanases, as CBH apresentam seu sítio ativo ao fundo de uma cavidade tubular, fato que limita sua capacidade de atuação no meio da cadeia, tal qual as EGs.
- **1,4- β -glucosidases**, ou simplesmente β -glucosidases, agem sobre a celobiose hidrolisando-a a duas unidades de glicose. As hifas apresentam a capacidade de absorver como alimento tanto a glicose quanto a celobiose, que deve ser convertida à glicose em nível intracelular.

A ação dessas enzimas está ilustrada na Figura 1.4, apresentada abaixo.

Figura 1.4 Demonstração da forma de ação em sinergia das três enzimas celulolíticas, endoglucanases (EG), exoglucanases ou celobiohidrolase (CBH) e β -glucosidase (β G), na conversão de celulose a glicose. C representa regiões cristalinas, R – terminal redutor, e NR – terminal não-redutor. (KIRK; CULLEN, 1998)

Uma quarta classe de enzima, a celobiose desidrogenase (CDH) também tem sido descrita como pertencente ao grupo celulolítico. Essa enzima atua não só na celobiose, mas também oligômeros de glicose e mesmo na celulose, através da oxidação do terminal redutor.

A CDH é ainda capaz de reduzir Fe^{3+} , possibilitando a **reação de Fenton**, na presença de

fazendo dessa enzima uma espécie que interliga os complexos celulolítico e lignolítico (ERICKSSON, 1990; GOODELL, 2003).

Hemicelulose

Da mesma forma como ocorre com a celulose, a cadeia principal das hemiceluloses consiste de um polissacarídeo constituído por arranjos de pentoses e hexoses através de ligações β -1,4, e eventualmente, por ácidos urônicos. Entretanto, esses polímeros são bem menores que a celulose, com cerca de 150 a 200 unidades monoméricas, e ainda, possuem grupos laterais ou ramificações que dificultam um arranjo cristalino na estrutura. Assim, associa-se fisicamente a hemicelulose mais a um gel do que a fibras orientadas (KIRK; CULLEN, 1998; MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

A mais importante hemicelulose em madeiras de folhosas é a O-acetilglucoronoxilana, ou simplesmente xilana. Por outro lado, as coníferas têm a O-acetilgalactoglucomanana, ou simplesmente manana, como seu principal constituinte hemicelulósico (KIRK; CULLEN, 1998).

Dessa forma, enquanto que para a hidrólise da celulose somente são necessárias enzimas que promovam a quebra da ligação β -1,4-glicosídica, para biodegradação das hemiceluloses há que se envolver xilanases, mananases e glucuronidases (ERICKSSON, 1990).

O grupo de xilanases deve incluir para uma completa degradação as enzimas endo-1,4- β -xilanaase, 1,4- β -xilosidase, α -D-glucuronidase, α -L-arabinofurosidase e acetilxilanaesterase (ERICKSSON, 1990), conforme ilustrado na Figura 1.5.

Figura 1.5 Enzimas envolvidas na hidrólise de hemiceluloses (KIRK; CULLEN, 1998). **A** – Quatro enzimas necessárias para a completa hidrólise da O-cetil-4-O-metilglucurono-xilana (1) endo-1,4-β-xilanase (2) acetilxilana-esterase (3) α-D-glucuroni-dase e (4) 1,4-β-xilosidase. A enzima (5) α-L-arabino-furosidade é requerida para hidrolisar resíduos de arabinose das xilanas de conífera. **B** – Cinco enzimas necessárias para a completa hidrólise da O-acetilgalactoglucomanana (1) endo-1,4-β-mana-nase (2) α-galactosidade (3) acetilglucomananaeste-rase (4) 1,4-β-manosidade e (5) 1,4-β-glucosidade.

As endoxinalases são as enzimas que iniciam um ataque à cadeia principal das xilanas, produzindo oligômeros de cadeia curta substituídos e não-substituídos, xilobiose e xilose. A conversão desses oligômeros solúveis, dímeros, etc., em xilose é conduzida pelas β-xilosidades. Enfim, a liberação dos substituintes ocorre concomitante e sinergicamente, sendo promovida pelas enzimas α-D-glucuronidase, α-L-arabinofurosidade e acetilxilanaesterase (ERICKSSON, 1990).

As galactoglucomananas e glucomananas são ramificadas com heteropoli-sacarídeos, e para sua hidrólise, a ação de uma série de enzimas também é requerida, série composta por:

endo-1,4- β -mananase, 1,4- β -manosidase, 1,4- β -glucosidase, α -galactosidase e acetilglucomanana esterase. A ação dessas enzimas é similar à descrita para as xilanases (KIRK; CULLEN, 1998; ERICKSSON, 1990).

Lignina

Completamente diferente das estruturas consideradas para a celulose e hemiceluloses, a estrutura da lignina consiste de um polímero ramificado de unidades de fenilpropano unidas por ligações carbono-carbono ou carbono-oxigênio-carbono. A principal (mais abundante) delas é a ligação arilglicerol- β -aril éter, que corresponde por 40 a 50% do total de ligações entre as unidades desse polímero. Essa ligação é mais comumente chamada de ligação β -O-4 (leia-se C β -O-C4), por envolver o carbono 4 do anel aromático, o oxigênio do fenol (ligação éter) e o carbono β da fração alifática da unidade monomérica (KIRK; CULLEN, 1998).

Os fungos basidiomicetos de decomposição branca são os únicos microorganismos que degradam a lignina em níveis substanciais a dióxido de carbono e água (embora alguns ascomicetos tenham participação relevante) (ERICKSSON, 1990; LOBOS et al., 2001; MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

A degradação da lignina por fungos de decomposição branca é caracterizada por três fatores determinantes para sua eficácia. O tamanho relativamente grande (alta massa molar) do polímero lignina, exige que o sistema lignolítico seja extracelular. O fato já citado desse polímero ser constituído de ligações C-C e C-O-C demanda um mecanismo oxidativo ao invés de hidrolítico. Em decorrência do fato de a lignina ser sintetizada de forma aleatória a partir dos álcoois precursores – coniferílico, p-coumarílico e sinapílico – resultando num polímero estereoirregular, há que se esperar sistemas lignolíticos complexos, mas não específicos (BREEN; SINGLETON, 1999; KIRK; CULLEN, 1998). Esses fatores foram superados através da evolução dos fungos de decomposição branca, que fazem uso de enzimas peroxidases e oxidases extracelulares, que agem de forma não específica pela geração de

radicais livres de lignina, e desencadeiam rupturas espontâneas de outras ligações (KIRK; CULLEN, 1998).

Assim, chega-se às classes de enzimas envolvidas no complexo lignolítico:

- fenoloxidasas que, em função do reagente de que dependem, são subdivididas em:
 - Dependentes de peróxido, ou peroxidases:

Lignina peroxidase (LiP) e Manganês peroxidase (MnP)
 - Lacases
- enzimas que produzem peróxido de hidrogênio, que atuam na geração *in situ* do reagente mencionado, necessário para ativar a reação da LiP e da MnP.

Lignina Peroxidase (LiP)

As LiP são fortes oxidantes capazes de catalisar a reação de fenóis e aminas aromáticas, éter aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Em ação, a LiP é inicialmente oxidada por H_2O_2 a uma forma intermediária, deficiente de 2 elétrons, aqui denominado composto I. Este oxida os substratos pela abstração de um elétron, resultando no composto II. O Composto II, por sua vez, repete a oxidação do substrato pela remoção de outro elétron, regenerando a enzima no seu estado inicial (BREEN; SINGLETON, 1999; MOSAI et al., 1999). A Figura 1.6 ilustra esse mecanismo através de esquemas simplificados.

Figura 1.6 A – Representação esquemática do mecanismo de ação da LiP. OX = estado oxidado (BREEN; SINGLETON, 1999). B – Representação mais detalhada do mecanismo da LiP (KIRK; CULLEN, 1998).

Manganês Peroxidase (MnP)

A MnP ocorre na maioria dos fungos de decomposição branca, e atua gerando agentes oxidantes de baixa massa molar, capazes de agir à distância da enzima (BREEN; SINGLETON, 1999). O Composto I da MnP pode oxidar substratos fenólicos ou Mn(II), mas o composto II do MnP é aparentemente reduzido apenas pelo Mn(II). O Mn(II) deve ser quelado por quelantes ácidos orgânicos bidentados, como o glioxalato ou o oxalato, que estabilizam o produto Mn(III) e promovem sua liberação da enzima. Os quelatos de Mn(III) resultantes são oxidantes difundíveis que podem atuar a certa distância da enzima. Entretanto, eles não são oxidantes fortes e não conseguem atacar unidades não fenólicas da lignina; ou seja, eles oxidam estruturas fenólicas, que perfazem cerca de 10% das unidades de lignina (KIRK; CULLEN, 1998). Esquemas simplificados que ilustram esse mecanismo podem ser visualizados na Figura 1.7.

Figura 1.7 Representação esquemática do mecanismo de ação da MnP. OX = estado oxidado (BREEN; SINGLETON, 1999).

Lacase

Lacases são oxidases contendo múltiplos átomos de cobre (azul) que catalisam a oxidação em um elétron de compostos fenólicos, aminas aromáticas e outros substratos ricos em elétrons. Como os quelatos de Mn(III), eles oxidam as unidades fenólicas da lignina a radicais fenóxi, que podem promover a ruptura da ligação C α arílica. As lacases catalisam consecutivamente quatro oxidações de um elétron, em seguida transfere os elétrons para oxigênio molecular, reduzindo-o à água, e retornando ao seu estado inicial (BREEN;

SINGLETON, 1999; KIRK; CULLEN, 1998). A Figura 1.8 ilustra de forma esquemática o mecanismo de ação das lacases.

Figura 1.8 Representação esquemática do mecanismo de ação das Lacases. **OX** = estado oxidado (BREEN; SINGLETON, 1999).

Além da capacidade de oxidar diretamente componentes fenólicos da lignina, as lacases também podem reagir com uma vasta gama de substratos através de mediadores. O mediador mais frequentemente citado é o ABTS (6-sulfonato de 2,2'-azinobis-(3)-etilbenzotiazolína), que funciona como um agente difundível de oxidação da lignina. A existência de mediadores tem sido postulada para explicar o fato de que lacases purificadas não conseguem reagir diretamente com a parede celular lignocelulósica. Esse fato indicou que outro componente era necessário e então os mediadores foram apresentados como sendo os hipotéticos compostos de baixa massa molar, que seriam os veículos oxidantes secretados pelos fungos. O composto 3-hidroxiantranilato (ou seu ácido) também foi apresentado como um mediador natural na atividade lignolítica da lacase produzida pelo fungo *Picnoporus cinnabarinus* (BREEN; SINGLETON, 1999; KIRK; CULLEN, 1998). A Figura 1.9 ilustra a forma como os mediadores participariam do processo.

Figura 1.9 Representação esquemática do mecanismo de ação da Laccase através de mediadores. **OX** = estado oxidado (BREEN; SINGLETON, 1999).

Enzimas Geradoras de H_2O_2

As peroxidases LiP e MnP requerem, conforme mencionado, peróxido de hidrogênio extracelular para serem ativas cataliticamente *in vivo*. Uma variedade de enzimas geradoras de H_2O_2 tem sido proposta para essa função, mas algumas oxidases extracelulares têm se mostrado candidatas mais fortes do que várias outras intracelulares (KIRK; CULLEN, 1998).

Dentre as intracelulares têm-se a glicose oxidase e a metanol oxidase, que utilizam glicose e metanol como substratos (LOBOS et al., 2001).

Por outro lado, dentre as extracelulares, a glioxal oxidase tem recebido bastante atenção. Essa enzima oxida uma variedade de aldeídos de cadeias pequenas, incluindo glioxal e o metilglioxal, e transfere elétrons para o O_2 , gerando H_2O_2 . Um outro substrato dessa enzima, glicaldeído, é produzido pela ação da LiP nas ligações β -O-4 lignolíticas. Outros fungos de decomposição branca também produzem essa enzima (BREEN; SINGLETON, 1999; KIRK; CULLEN, 1998).

Outra enzima extracelular que tem sido reportada é a aril-álcool oxidase, que oxida álcoois benzílicos a aldeídos, transferindo os elétrons para o O_2 , gerando H_2O_2 (BREEN; SINGLETON, 1999; KIRK; CULLEN, 1998; LOBOS et al., 2001).

Por fim, há ainda o relato de algumas outras oxidases capazes de gerar H_2O_2 extracelular, sendo a maioria enzimas intracelulares. Entretanto, a Piranose oxidase, que oxida

vários monossacarídeos no C-2, com a subsequente e característica transferência de elétrons para o O_2 gerando H_2O_2 , tem sido encontrada na matriz extracelular de polissacarídeos que cobre o lúmen das células durante a decomposição (também conhecido por mucilagem) (KIRK; CULLEN, 1998; LOBOS et al., 2001).

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento da tecnologia de biopolpação em escala piloto para a produção de polpas termomecânicas e quimiotermomecânicas de *E. grandis*.

Para o atendimento desse objetivo, o presente projeto está desdobrado nas etapas:

- a) Desenhar e construir uma planta piloto para processamento de 50 toneladas de cavacos de eucalipto por batelada;
- b) Operacionalizar o funcionamento da planta quanto às operações unitárias envolvidas; a saber, transporte de massa, descontaminação, resfriamento, sistema de inoculação e condicionamento;
- c) Verificar a eficiência das etapas de descontaminação e resfriamento;
- d) Realizar ensaios piloto para otimização do bioprocessamento;
- e) Desenvolver um procedimento experimental que permita o monitoramento da eficiência da etapa de biotratamento;
- f) Processar em escala industrial cavacos produzidos na planta piloto;
- g) Avaliar a economia de energia no processamento do cavaco e a qualidade das biopolpas geradas;
- h) Avaliar a viabilidade financeira do bioprocessamento.

3. METODOLOGIA

Parte expressiva da metodologia empregada nos experimentos descritos nessa tese está relacionada ao projeto, construção e operação de uma planta piloto destinada ao biotratamento de até 50 ton/batelada de cavacos da madeira de *E. grandis* por fungos de decomposição branca. Dessa forma, as seções foram subdivididas de acordo com o fluxo do processo de inoculação e incubação. A operacionalização da planta piloto com diversas configurações de acordo com o tipo de experimento realizado também está descrita nos itens a seguir. Por fim se apresentam: o processo TMP/CTMP utilizado e os procedimentos experimentais de laboratório envolvidos nas etapas de preparação e controle dos processos de biopolpação.

As técnicas utilizadas para a inoculação, construção e incubação da pilha de cavacos foram sendo desenvolvidas como parte do processo de viabilização dos resultados, um dos objetivos principais dessa tese. Cronologicamente a primeira alternativa avaliada foi a inoculação por aspersão de *Ceriporiopsis subvermispora*, na sequência utilizou-se a inoculação por semente com esse mesmo fungo num processo com e outro sem a etapa de descontaminação, e por fim, avaliou-se a inoculação por aspersão com *Phanerochaete chrysosporium*.

Para facilitar o acompanhamento a Tabela 3.1 apresenta as quatro alternativas testadas, e um resumo de alguns parâmetros-chave envolvidos em cada uma delas.

A descrição detalhada da condução dessas etapas está apresentada nesse capítulo dividida nas seguintes seções:

- Construção do equipamento;
- Avaliação da eficiência de descontaminação de cavacos pelo equipamento;
- Avaliação da operacionalidade do equipamento;
- Condução de dois testes piloto de 50 toneladas com inoculação por aspersão;

- Condução de um teste piloto de 50 ton com inoculação através de semente pré-cultivada.

Tabela 3.1 – Quadro com as técnicas aplicadas de inoculação, construção e incubação das pilhas de cavacos.

	Inoculação por Aspersão com <i>C. subvermispora</i>	Inoculação por Aspersão com <i>P. chrysosporium</i>	Inoculação por Semente Convencional	Inoculação por Semente Otimizada
Descontaminação (aquec ^{to} e resfriam ^{to})	SIM	NÃO	SIM	NÃO
Inoculação	SPRAY (fungo / milhocina)	SPRAY (fungo / milhocina)	Cavaco pré-cultivado	Cavaco pré-cultivado
Etapas	1 x 40 ton	1 x 10 ton	4 x 0,02 - 0,8 - 4,0 - 50 ton	4 x 0,02 - 0,8 - 4,0 - 50 ton
Formato Pilha	U	Cônico	U	Cônico
Temperatura de Incubação	27-30 °C	36-40 °C	27-30 °C	27-30 °C
Tempo Incubação (por etapa)	30-60 dias	40 dias	60, 60, 90 e 30-60 dias cada etapa respectivam ^{te}	60, 60, 90 e 30-60 dias cada etapa respectivam ^{te}

3.1 PROJETO, CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DA PLANTA DE INOCULAÇÃO DE CAVACOS E CONDICIONAMENTO DA MADEIRA INOCULADA

As Figuras 3.1-3.4 ilustram a planta piloto construída no pátio de cavacos da empresa Melhoramentos Papéis Ltda., Caieiras, SP.

O projeto de construção da planta de inoculação seguiu diretrizes que se baseavam em experimentos prévios realizados por pesquisadores da empresa Biopulping International, Madison, WI, EUA (AKTHAR et al., 1998; SCOTT et al., 1998).

A capacidade de projeto para o tratamento foi de 5 ton/h, onde a etapa de descontaminação consumiria vapor na taxa de 1,5 ton/h; ou 0,30 ton_{vapor}/ton_{cavaco}. O sistema de resfriamento por insuflamento de ar atmosférico filtrado foi dimensionado para fornecer 1,8 m³/s; ou 1,3 m³_{ar}/kg_{cavaco}. O sistema de inoculação foi dimensionado para bombear uma suspensão de inóculo numa vazão de 12,2 L/min ou 145 mL_{inóculo}/kg_{cavaco}.

A pilha de cavacos inoculados foi dimensionada para conter 50 toneladas em forma de “U” com 8 m de largura em cada “perna” e 20 m de largura total e altura aproximada de 3,5 m, conforme ilustrado na Figura 3.2. A pilha assim construída foi mantida com insuflamento

de ar condicionado a temperatura e umidade controladas sob a pilha através de um túnel triangular estruturado com cantoneiras de aço e coberto com uma tela quadriculada formada por arames de 2 mm, posicionado na base da pilha. O ar de insuflamento injetado foi filtrado em três estágios até filtro absoluto, com largura de poro de $0,22\ \mu\text{m}$.

Figura 3.1 Croqui do sistema original para construção de pilha de 50 toneladas de cavaco biotratado.

Figura 3.2 Formato sugerido para a disposição da pilha de 50 toneladas de cavaco biotratado. No detalhe a seção transversal do túnel para insuflamento de ar.

Figura 3.3 Esquema do controle do ar de insuflamento. Fluxos de água, vapor e ar.

Um esquema do *layout* do equipamento instalado, e uma imagem em perspectiva podem ser vistos nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Observa-se de imediato a inclusão de um silo e uma esteira para alimentar de cavaco a primeira rosca. Esse esquema apresenta também os nomes que passam a ser doravante utilizados para designar cada componente do sistema, descritos na sequência.

Figura 3.4a Layout de montagem do equipamento para construção (descontaminação, inoculação e montagem) da pilha de cavacos.

Figura 3.4b Layout de montagem do sistema para manutenção da pilha de cavacos inoculados.

Figura 3.5 Foto do equipamento para preparo da pilha (esquerda) e condicionamento (direita).

Tal qual demonstrado, o equipamento consiste de um sistema para preparo da pilha e outro destinado ao condicionamento da pilha ao longo do período de incubação do fungo.

O sistema de preparo é subdividido nas etapas cuja descrição e funções são apresentadas a seguir.

3.1.1 Sistema de Alimentação

O silo de alimentação e a correia transportadora foram incluídos no projeto para viabilizar a operação continuada, uma vez que o desenho de alimentação das roscas/carcaças não facilitava uma alimentação direta com as máquinas, conforme se observa na Figura 3.6.

Figura 3.6 Forma mecanizada de alimentação do silo.

Conforme apresentado na Figura 3.7, esse silo tem uma seção triangular, em cuja base opera uma rosca acionada por um motoredutor, essa rosca é responsável por alimentar a correia transportadora localizada à frente dela, determinando a produtividade de todo o equipamento. A vazão normalmente aplicada foi de 2,2 ton_{Cavaco Seco}/h, sendo essa velocidade ajustada no inversor de frequência que controla o motoredutor.

Figura 3.7 Sistema de Alimentação

- (A) Detalhe do silo e da esteira de alimentação;
(B) Ampliação do motoredutor originalmente instalado;
(C) Detalhe do eixo da rosca abastecendo a esteira

O sistema de alimentação montado tal qual apresentado acima é utilizado no processo de inoculação onde se pressupõe descontaminação quer seja inoculação por aspersão ou por semente. Para os casos em que a inoculação foi conduzida sem descontaminação, tanto o silo quanto a esteira (Figura 3.7 A) foram realocados. Nesse caso, o silo de alimentação foi abastecido com o cavaco semente (na etapa de 800 para 8000 e na de 8000 para 50.000 kg), e tanto ele quanto a esteira foram colocados de tal forma no pátio de cavacos, que a esteira despeja a semente diretamente na esteira principal que recebe o cavaco recém picado do picador (arranjo principal de produção de cavacos).

Nesse caso, tanto a velocidade da rosca do silo quanto a velocidade da corrente que alimenta o picador com as toras são sincronizadas de modo a se buscar a proporção de semente desejada, variável em função da etapa em questão. Essa sincronização foi feita através de medição da velocidade linear da corrente de toras de madeira que abastece o

picador, bem como da construção de uma curva com a vazão (volume aparente) entregue pela rosca do silo para cada rotação imposta à mesma. Imagens desse arranjo podem ser vistas na Figura 3.8, que apresenta também o lay-out da esteira principal bem como a saída utilizada para a construção da pilha.

Figura 3.8 Detalhes do lay-out de inoculação por semente sem descontaminação do cavaco. No sentido horário tem-se: (a) o detalhe da saída do silo de alimentação que nesse arranjo alimenta o cavaco semente; (b) o arranjo da esteira principal do pátio de cavacos; (c) a saída utilizada para a construção da pilha (localizada estrategicamente à frente do sistema de condicionamento de ar) e a pilha em formação.

3.1.2 Sistema de Descontaminação

Conforme apresentado na Figura 3.9, o sistema de descontaminação é composto por uma rosca com 8 metros de comprimento que recebe os cavacos da esteira de alimentação. Em fluxo concorrente a rosca recebe também vapor saturado através de três entradas situadas próximas à sua extremidade inferior. A rosca tem sua carcaça termicamente isolada, e como

acionamento, um motorreductor ligado a um inversor de frequência de mesma potência de saída. Esse inversor proporciona o ajuste de velocidade (RPM) da rosca, que para uma produção de 2,2 ton/h, opera apenas parcialmente preenchida (~25% do seu volume).

Figura 3.9 Sistema de descontaminação

(A) Alimentação de vapor;

(B) Válvula manual para controle da vazão de vapor (ver detalhe);

(C) Divisão tripla do fluxo de vapor na entrada da rosca (ver detalhe);

(D) Carcaça isolada da rosca – forma de U;

(E) Saída de vapor residual;

(F) Acionamento da rosca;

(G) Saída de condensado (ver detalhe);

(H) Alimentação de cavaco (ver detalhe).

3.1.3 Sistema de Resfriamento

O sistema de resfriamento é composto por uma rosca com as mesmas características da rosca de aquecimento. Essa rosca recebe os cavacos da etapa de descontaminação, que apresentam temperatura entre 90 e 95 °C e, em fluxo contracorrente ao cavaco, recebem também ar atmosférico filtrado. A rosca também tem sua carcaça em forma de “U”, sendo que sua cobertura removível (sistema de dobradiças), permitindo o acesso à rosca e ao interior da carcaça ao longo de toda sua extensão. O acionamento da rosca, sua velocidade, seu nível de preenchimento, e o controle disponível por inversor de frequência, são os mesmos descritos para a rosca de descontaminação.

A função dessa rosca é promover o resfriamento do cavaco para que, ao entrar em contato com o fungo (inoculação por aspersão ou semente), ele esteja numa temperatura igual ou inferior a 45 °C. O ventilador que faz parte do sistema é composto por um motor que aciona uma turbina (vazão nominal de 7000 m³/h a 2750 RPM e 0,86 mca). A vazão de ar é controlada por um “dumper” mecanicamente ajustado a 45°.

A interface entre as roscas é obtida com um duto, conforme indicado na Figura 3.10. Esse duto é provido de uma janela para limpeza e amostragem, e duas saídas laterais para descarte de vapor residual. Há também uma grande abertura com defletores para permitir a saída do alto fluxo de ar (contra-corrente), bem como dos palitos e serragem que ele arrasta.

Observa-se também na Figura 3.10 que à sucção da turbina do ventilador é adaptada uma caixa cúbica. Essa caixa acomoda 2 filtros em cada uma das 5 faces expostas (a 6ª face é utilizada para conexão à sucção da turbina). Esses filtros têm 20 x 20 x 1”, proporcionando uma filtração média (Filtrete™ 3M Micro Allergen™ 1000). À saída da turbina, encontra-se adaptada uma caixa para nova filtragem do ar de resfriamento. Essa caixa contém uma área de seção transversal de 0,97 m² (25 x 60 pol²), sendo composta por um corretor de fluxo (tela

estruturada com mesh de aproximadamente 20), uma seção de 3 filtros de 25 x 20 x 1” (Filtrete™ 3M Micro Allergen™ 1000) dispostos lateralmente, e mais duas seções de 3 filtros cada (Filtrete™ 3M Ultra Allergen™ 1250) dispostas da mesma maneira, perfazendo três etapas de filtragem.

Figura 3.10 Sistema de resfriamento. (A) Duto de conexão com a janela de limpeza e amostragem, as saídas laterais para excesso de vapor e ar, e a abertura na face anterior para saída de ar e serragem. (B) Caixas de filtro na sucção (protegida com plástico) e na saída da turbina.

Na inoculação por aspersão de *P. chrysosporium*, e na inoculação por semente otimizada, as etapas de aquecimento e resfriamento (descontaminação) foram suprimidas.

3.1.4 Sistema de Inoculação

O sistema de inoculação varia conforme a técnica empregada, a saber, inoculação por aspersão ou por semente.

O sistema de inoculação por aspersão compreende: (a) 2 tanques de 500 L, com tampa removível, agitador, entrada de água, saída para a captação da bomba e dreno; (b) bomba com capacidade real de até 15 L/min; (c) registro dosador; (d) rotâmetro; e (e) 6 bicos com aspersão em leque dispostos num duto de conexão. Esse sistema está ilustrado na Figura 3.11. No decorrer dos testes o sistema de agitação dos tanques de inoculo foi substituído por bombas de circulação submersíveis a fim de evitar o turbilhonamento (“vortex”) no interior dos tanques.

Figura 3.11

Sistema de inoculação por aspersão.

(A) Tanques para preparo e dosagem da suspensão do inóculo - pode se distinguir a entrada de água, a saída (dreno), a bomba e sua tubulação de saída; (B) Duto de conexão entre a rosca de resfriamento e a esteira de formação da pilha. Orientados concentricamente, os bicos são conectados na estrutura anelar que se distingue na foto indicada pelas flechas, a maior é onde se conecta a linha do inóculo da bomba; (C) Detalhe da tampa do tanque aberta, durante o preparo de uma batelada da suspensão.

Cada batelada de preparo do inóculo (um tanque), totalizou aproximadamente 360 L, sendo composta por água, suspensão do fungo batido em liquidificador, e milhocina (Corn Products do Brasil). A dosagem do fungo que se tem utilizado, o *Ceriporiopsis subvermispora* cepa SS-3, foi de 5 gramas por tonelada de madeira (ambos em base seca), e a de milhocina foi de 10 kg de suspensão por tonelada de madeira (base seca). Essa proporção

obtida pelo ajuste de vazão da suspensão bombeada na razão de 6 L/min que permitia operar cada tanque por aproximadamente 1 hora (360 L), e portanto, inocular 2,2 ton de madeira. Para isso a carga de cada tanque era composta de 11 g do fungo (base seca) e 22 kg de suspensão de milhocina a cada 360 L de volume total. A alternância de bombeamento a cada hora dentre os dois tanques permitiu que o sistema de inoculação operasse de forma contínua, sendo que enquanto um dos tanques estava interligado ao sistema bombeando o inóculo, o outro era manualmente preparado pela adição de água, milhocina e micélio fúngico.

O outro sistema de inoculação (por semente – Figura 3.12) demandou a existência de um pré-cultivo obtido em laboratório. Como foi inviável a produção laboratorial de semente suficiente para inocular 50 ton de cavaco numa proporção de 5% de semente (seriam necessárias 2,5 ton, ou 1250 bioreatores com 2 kg/cada), o processo aplicado compreendeu a construção de uma pilha de 50 toneladas de cavacos em quatro etapas, num sistema de ampliação de escala:

- 1^a inoculação de 40 kg de madeira autoclavada em 20 bioreatores, com uma suspensão de *C. subvermispora* na razão de 500 mg do fungo por kilograma de madeira, ambos em base seca. Os cultivos foram mantidos sob aeração de 23 L/h por 30 dias (MENDONÇA; GUERRA; FERRAZ, 2002);
- 2^a construção de uma pilha de 800 kg, dosando a semente a 5%. A construção dessa pilha foi conduzida com a instalação piloto e manteve-se incubada por 60 dias a uma temperatura entre 27 e 30 °C;
- 3^a construção de uma pilha de 8000 kg utilizando a pilha de 800 kg como semente, a 10%, no mesmo local, e regime de controle da pilha da 2^a etapa, incubada por 90 dias
- 4^a construção de uma pilha de 48 ton utilizando a pilha de 8 ton como semente, a 17%, no mesmo local, e regime de controle da pilha da 2^a etapa;

Figura 3.12 Sistema de inoculação por semente. Dosagem manual (detalhe) na esteira do distribuidor de cavaco para construção da pilha de 800 kg (segunda etapa).

Opcionalmente a etapa 3 e necessariamente a etapa 4 descritas acima, são conduzidas no arranjo demonstrado na Figura 3.8 no caso de inoculação por semente sem etapa de descontaminação (aquecimento-vaporização e resfriamento).

Por fim, a inoculação por aspersão de *P. chrysosporium* ocorreu sem a etapa de descontaminação. A inoculação se deu através de bicos dispersores instalados diretamente no duto de caída dos cavacos da esteira principal. Esse arranjo pode ser observado na Figura 3.13. Para esse teste foram utilizadas 10 toneladas de cavacos, e como suspensão de inoculação uma mistura composta por: 300 L de água; 80 kg (equivalente a 67 L) de suspensão de milhocina; e uma suspensão em água contendo esporos e eventualmente micélio de fungo recuperados de 180 placas de Petri pré-cultivadas com o fungo por 10 dias (cepa RP-78). A taxa de aplicação foi de 30 L/tsa.

A suspensão de esporos foi obtida a partir de placas de Petri cultivadas com o fungo sobre meio composto por 2% de extrato de malte e 0,2% de extrato de levedura, além de 2% de ágar. Os cultivos em placa foram mantidos em estufa microbiológica a 38° C por 10 dias. As placas foram raspadas com espátulas previamente esterilizadas em câmara de fluxo laminar e o conteúdo obtido das espátulas foi colocado em um Erlenmeyer de 500ml com

200ml de água previamente esterilizada. O conteúdo do Erlenmeyer foi macerado em um liquidificador em 3 períodos de 15 segundos com 45 segundos de intervalo a cada batida, obtendo-se uma suspensão. A partir de uma alíquota da suspensão foi determinada a concentração de fungo (g/L). O inóculo foi então adicionado aos tanques juntamente com água e milhocina em uma proporção previamente definida. Os aspersores foram colocados em uma tubulação onde os cavacos passaram a uma vazão definida. A suspensão foi bombeada a um fluxo previamente definido e acima mencionado a fim de se obter uma carga de fungo de 5mg de fungo/kg de madeira em peso seco e 0,5% de milhocina kg/madeira.

Pelo fato do fungo *P. chrysosporium* ter a capacidade de se esporular, e para evitar uma contaminação em madeira estocada, a pilha formada foi coberta com lona plástica. Essa cobertura foi também favorável para o controle de temperatura e principalmente da umidade dos cavacos.

Figura 3.13 Detalhes da instalação para a inoculação por aspersão dos cavacos com o fungo *P. chrysosporium*.

3.1.5 Sistema de Distribuição de Cavaco

O sistema de distribuição dos cavacos inoculados é composto por uma esteira acionada por um motoredutor que opera a velocidade constante. Essa esteira, que tem 7 x 0,5 m e inclinação de 20°, é montada sobre uma estrutura sustentada por duas rodas, que por sua vez, é acionada por um motoredutor que também opera a velocidade constante. Há ainda, dois

sensores de fim-de-curso, que ao serem acionados, invertem/revertem o sentido de rotação do motor que aciona as rodas (transmissão via corrente). Esse sistema permite que o distribuidor tenha um movimento constante de vai-e-vem, formando um semicírculo, que possibilita a formação da pilha no formato de “U”. Algumas fotos foram agrupadas na Figura 3.14 para ilustrar o sistema.

Nas pilhas de até 8 ton esse movimento foi desativado, uma vez que nesses casos se forma uma pilha cônica. Para as pilhas com mais de 40 ton o movimento automático é utilizado somente nas últimas horas de construção da pilha. Inicialmente, constroem-se várias pequenas pilhas adjacentes (conforme ilustrado na Figura 3.14), e só então se aciona o movimento oscilatório do distribuidor. Essa medida visa reduzir a exposição dos cavacos ao ar (ambiente) do pátio de cavacos.

Figura 3.14 Sistema de distribuição de cavaco e detalhes da esteira e da estrutura que promove o movimento oscilatório. A foto ao lado apresenta uma visão geral da esteira de distribuição, sendo indicado através de flechas os motoredutores de acionamento e o local onde se localizam os sensores de fim-de-curso.

Esse sistema não foi utilizado quando a inoculação foi feita por semente, sem a descontaminação. Conforme apresentado, nesses casos utilizou-se do sistema principal de transporte de cavacos do pátio.

3.1.6 Sistema de Condicionamento da Pilha de Cavacos Inoculados

O sistema de condicionamento dos cavacos inoculados (seja por inoculação por aspersão ou com semente) é composto por um ventilador, um sistema de filtração do ar ventilado, uma unidade condicionadora responsável por manter a umidade alta e a temperatura controlada de acordo com um ajuste pré-programado, e um sistema de distribuição desse ar já condicionado.

O ventilador é composto por uma turbina (diâmetro do rotor de 0,125 m) acionada por um motor, e capaz de gerar 8000 m³/h e 0,12 mca a 1750 RPM. A captação do ar atmosférico não é provida de nenhum elemento filtrante. A vazão do ar utilizado é sempre a menor possível, apenas suficiente para manter a pilha na temperatura desejada, e é controlada por um “dumper” mecânico de ajuste manual na saída da turbina.

O ar, ao passar através do condicionador é submetido a

- a) três estágios de filtração, sendo manta acrílica, filtro bolsa e filtro absoluto (0,22 µm) fornecidos pela empresa Trox do Brasil;
- b) sistema de injeção direta de vapor. Normalmente fechado, a válvula que controla a injeção de vapor só se abre se não estiver sendo possível alcançar o set-point de temperatura com o trocador de calor da água (c), e o trocador de calor do ar (e);
- c) sistema de spray de água aquecida, de atuação constante. Esse é o principal meio de ajuste da temperatura do ar, pois além de aquecê-lo ou resfriá-lo com muito mais controle, eleva ou mantém alta a umidade relativa do ar. É composto por uma bomba d'água e um

trocador de calor para a água em recirculação.

- d) retentor de gotículas de água. Barreira mecânica para evitar o arraste de água para a pilha;
- e) trocador de calor. De utilização facultativa, auxilia na elevação do ponto de orvalho do ar com alta umidade relativa, evitando a condensação dessa umidade na estrutura de difusão do ar sob a pilha. Responde por incrementos de cerca de 1 a 5 °C na temperatura.

A Figura 3.15 ilustra cada uma das etapas referidas, e esquematizadas na Figura 3.3.

Figura 3.15 Condicionador do ar. Visão geral do condicionador de ar. Composto, da direita para a esquerda, por:

- filtros
- injeção de vapor
- spray d'água
- trocador de calor da água
- bomba d'água
- retentor de gotas
- trocador de calor do ar
- sensor de temperatura do ar

O controle da temperatura é feito através de uma malha constituída por sensores de temperatura e válvulas proporcionais para vapor, integradas e controladas por um CLP (Controlador Lógico Programável). Faz parte ainda desse controle válvulas on-off, responsáveis pelo fluxo de água dentro da câmara de condicionamento (i.e. purga automática e reposição de nível)

O sistema de distribuição do ar condicionado consiste de estruturas cujas vistas lateral e superior estão esquematizadas na Figura 3.2. Essas estruturas são montadas a partir da saída do condicionador de ar, num formato de “U”, sobre o qual é montada a pilha de 50 toneladas. Quando pilhas menores são construídas, apenas uma ou duas estruturas são utilizadas, e através do “dumper”, vazões menores de ar são insufladas.

Sob as estruturas, distribuem-se longitudinalmente, placas de Isopor® (200 x 50 x 1 cm). A função dessas placas é reduzir a troca térmica entre a pilha e o chão de concreto sobre

a qual ela é preparada. Algumas fotos organizadas na Figura 3.16 ilustram esse sistema.

Figura 3.16 Sistema de distribuição do ar condicionado. Observa-se que a estrutura é aberta por uma tela reforçada, e ainda, as placas de isopor sob a estrutura. Na foto do canto inferior direito observa-se a interface entre o condicionador e o início da estrutura de difusão.

Novamente deve-se ressaltar que na 3^a e 4^a etapas da inoculação por semente sem descontaminação, o arranjo da pilha foi distinto. Utilizando a saída de cavacos mostrada no detalhe (c) da Figura 3.8, que é fixa, a pilha resultante teve o formato cônico convencional. Nesse caso, o sistema de difusão do ar condicionado, ao invés de um formato em “U” foi disposto conforme a Figura 3.17.

Figura 3.17 Detalhes do arranjo das estruturas difusoras do ar de condicionamento, e foto de uma pilha de 50 ton formatada nesse arranjo e prestes a ser coberta.

3.2 PROCEDIMENTO PREPARATÓRIO PARA INOCULAÇÃO

Alguns procedimentos preparatórios são comuns para inoculação por aspersão ou por semente.

A seleção da madeira a ser utilizada considera principalmente sua representatividade no volume processado na produção de TMP/CTMP na planta de refino industrial. Mesmo sendo todas da espécie *E. grandis*, buscou-se trabalhar com aquela fornecida por florestas da mesma região, reduzindo variações genéticas ou nutricionais da planta. Essa madeira foi selecionada de uma entrega recente, buscando a madeira mais fresca, e da mesma forma com relação ao seu processamento, utilizou-se o cavaco picado no mesmo dia ou no dia anterior à sua utilização no teste.

O fungo utilizado foi o basidiomiceto *C. subvermispora*. Dependendo da escala do teste, esse fungo foi importado da empresa Biopulping International, Madison, WI, EUA ou reproduzido nas dependências do laboratório do nosso grupo de pesquisa.

Para a construção de pilhas de 50 toneladas por inoculação por aspersão, utilizou-se 250 gramas do fungo. Essa quantidade foi importada e entrou no Brasil com verificação da EMBRAPA/MAPA, que realizou ensaios acerca da existência de contaminantes, e caracterização taxonômica, liberando posteriormente o inóculo para uso, com uma licença especial. Para testes de inoculação por aspersão em menor escala (dezenas de gramas), ou para o desenvolvimento de semente, o fungo foi reproduzido pela equipe do Prof. A. Ferraz.

Além da reprodução do fungo em condições livres de contaminantes, outra etapa bastante laboriosa da preparação para a inoculação consistiu na limpeza, higienização e descontaminação de todo o equipamento, descrito na seqüência.

O sistema de alimentação (silo e esteira) é lavado somente com água, para retirar resíduos de serragem, restos de cavacos e poeira. Essa limpeza é estendida à todas as áreas que recebem o cavaco (pilhas), bem como os arredores das mesmas, e ainda, às estruturas através das quais se dá a passagem de ar condicionado para a pilha.

A rosca de aquecimento é lavada passando-se água por seu interior, com a rosca em giro contrário, de tal forma que resíduos internos sejam descartados pela saída de condensado.

O duto de interligação entre as roscas de aquecimento e resfriamento, a rosca de resfriamento e sua carcaça, o duto subsequente, a esteira de distribuição do cavaco, e o sistema de inoculação (quando utilizada inoculação por aspersão), são lavados com água e sabão com o auxílio de buchas abrasivas. São enxaguados e descontaminados com solução desinfetante. Como desinfetante já se utilizou solução de perborato, abundantemente jogada nesses equipamentos ou solução de hipoclorito. Em situações mais freqüentes se utilizou formol na sua forma diluída comercialmente denominada Lysoform®, aspergido tal qual com bomba manual nos equipamentos. Essa desinfecção foi conduzida entre as 12 e 18 horas que antecedem a inoculação.

No dia da inoculação, o vapor que alimenta a rosca de aquecimento é aberto, e essa rosca, juntamente com a esteira de alimentação, e a rosca de resfriamento são ligadas. Durante 40 minutos e com um consumo de vapor aproximadamente igual ao utilizado para a descontaminação do cavaco, as roscas e suas carcaças, bem como o duto entre elas já apresentam temperaturas superiores à 70°C, e a partir desse estágio considera-se o equipamento pronto para início da inoculação.

3.3 DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA, FLUXO DE CAVACO E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO

Com a planta em operação com cavacos (teste operacional, sem inoculação), jogou-se uma bola colorida de dimensões reduzidas (bola de tênis) na alimentação da rosca de aquecimento, anotando o tempo de residência dessa bola até o duto que une as duas roscas, e até o final da segunda rosca. Essa medida foi repetida 10 vezes para obter um número médio confiável para o tempo de residência dos cavacos.

Para determinar a vazão de cavaco (base seca), permitiu-se que a planta operasse com cavaco por um determinado tempo, até a vazão estar estável, o que significa principalmente ter roscas cheias. Posteriormente, um tambor de 200 L de massa conhecida foi elevado até a caída da esteira de distribuição de cavaco, acionando-se um cronômetro concomitantemente. Assim que se encheu, encerrou-se a contagem de tempo no cronômetro, e o tambor cheio foi pesado novamente. A diferença de peso forneceu a massa de cavaco úmido. Uma amostra representativa do conteúdo do tambor foi então utilizada para determinar o teor seco do cavaco (estufa 105 ± 3 °C até peso constante). Com o teor seco e a vazão de cavacos úmidos, determinou-se a vazão de cavaco em base seca. Esse procedimento foi repetido em condições semelhantes para a determinação do fluxo de cavacos da esteira de alimentação quando da

inoculação por semente sem descontaminação. Nessa condição, essa esteira alimentada pelo silo, dosa os cavacos semente sobre a esteira principal, conforme procedimento já abordado.

A temperatura do cavaco aquecido (descontaminado) foi determinada coletando-se o cavaco na janela de limpeza e amostragem apresentada na Figura 3.10. Essa coleta foi feita com o auxílio de uma calha de aço inox com aproximadamente 60 cm de comprimento. Essa calha, inserida na janela citada, transporta o cavaco por gravidade a um recipiente de plástico de 10 L. Com no mínimo metade de seu volume preenchido com o cavaco descontaminado, insere-se um termômetro (sensor termopar) no cavaco, aguardando estabilizar a temperatura para a leitura.

A temperatura do cavaco resfriado foi obtida em triplicata coletando-o no início da esteira de distribuição e procedendo como descrito anteriormente.

3.4 DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA E DO AR

A avaliação microbiológica da água utilizada nos testes foi conduzida por empresa especializada que utiliza métodos convencionais de análise de água (físico-químicos e microbiológicos). A coleta da água para análise foi conduzida diretamente do ponto que serve o preparo de inóculo, lavagem de equipamento e demais usos durante o processo de construção da pilha (inoculação) e incubação.

A avaliação microbiológica do ar, conduzida com o uso de placas de PDA, verificou a condição de contaminação do ar insuflado pelo condicionador e do ar de resfriamento do cavaco. Em ambos os casos, as placas foram abertas e mantidas perpendicularmente ao fluxo do ar por um minuto. Especificamente para o ar de resfriamento, em função da elevada vazão, utilizou-se uma saída perpendicular à principal, de vazão expressivamente menor. As placas foram incubadas a 27 °C e observadas entre o 1º e 10º dias de incubação.

3.5 MONITORAMENTO DE TEMPERATURA E UMIDADE DURANTE INCUBAÇÃO NAS PILHAS INOCULADAS

O monitoramento da temperatura nas pilhas inoculadas, independente do seu tamanho ou processo de inoculação utilizado, foi conduzido através da inserção de sondas termopares em diferentes posições da pilha.

O sensor termopar dessas sondas fica posicionado na ponta de um chicote de cerca de 2,5 metros de comprimento. Esse sensor e parte do chicote foram inseridos no interior da pilha na profundidade mínima de 1 metro. Seis sondas foram posicionadas conforme ilustra a Figura 3.18, e as fotos da Figura 3.19.

Figura 3.18 Esquema de distribuição de 6 sensores ao longo de uma pilha de cavacos.

Figura 3.19 Fotos de uma pilha de 800 kg (2ª etapa da inoculação por semente) de onde se observa a posição de dois sensores, um cuja sonda está mais próxima à base da pilha, e outro mais próxima ao topo. No detalhe indicado, a temperatura de interesse (sonda interna), e abaixo, a temperatura e umidade relativa ambiente.

A umidade dos cavacos contidos na pilha foi monitorada através de determinações periódicas em cavacos amostrados ao longo da extensão e profundidade da pilha. Uma

amostragem composta é feita e o material homogeneizado em saco plástico. Cerca de 100 g são colocados em estufa ($105 \pm 3^{\circ}\text{C}$) até peso constante, determinando-se a umidade.

3.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO A PARTIR DE POLPAÇÃO QUIMIOMECÂNICA DE AMOSTRAS BIODEGRADADAS

A extensão da biodegradação durante a incubação tem sido avaliada através de um ensaio laboratorial que envolve a polpação em soda/sulfito e refino em moinho Jökro (GUERRA; MENDONÇA; FERRAZ, 2005). A polpa preparada nesse ensaio foi avaliada quanto às suas características morfológicas e propriedades mecânicas (seção 3.7).

3.6.1 Amostragem e Preparo do Cavaco

A amostragem do cavaco inoculado foi feita da mesma forma como apresentado para a determinação de umidade, ou seja, composta ao longo da extensão da pilha. Esse material foi então lavado em água corrente para remover micélio superficial (embora raro), sujeira e serragem. O cavaco lavado foi drenado e deixado secar ao ar.

3.6.2 Cozimento

Num reator de aço inox, adicionou-se 120 gramas do cavaco (seco ao ar), 16,25 gramas de Na_2SO_3 ; 8,12 gramas de NaOH , e 650 mL de água destilada.

Esse reator foi imerso num banho de silicone, e aquecido até atingir a pressão de 2 kg/cm^2 que é mantida por 2 horas, sendo então desligada a resistência de aquecimento. Em resfriamento, ao atingir 1 kg/cm^2 , a pressão foi completamente aliviada por uma válvula e o

material foi separado (drenado) do licor resultante, e reservado para o refino. O licor foi desprezado.

3.6.3 Refino e Classificação

O material pré-digerido foi dividido em 6 porções de mesma massa, sendo cada uma delas distribuída em cada uma das 6 painéis de um moinho Jökro. Em cada painel foram adicionados 100 mL da solução de cozimento/impregnação (sulfito a 2,50% e soda a 1,25%). As painéis foram fechadas, o moinho acionado e o material refinado durante 60 minutos.

A polpa obtida foi desintegrada e lavada em água corrente por cerca de 30 minutos. Após a lavagem, a polpa foi suspensa em água e classificada num equipamento Sommerville (Regmed), com placa de fenda de 0,15 mm, por 40 a 50 minutos. O material que passa através das fendas foi recolhido e ao final da classificação tem-se separadas as fibras dos palitos “shives”.

As fibras são prensadas para retirada do excesso de água (chegando à cerca de 30% seco), pesadas em sua totalidade, desagregadas num recipiente, e buscando uma boa representatividade, uma amostra de 2 a 4 gramas (massa seca) foi deixada em estufa para determinação do teor seco, podendo-se chegar à massa seca de fibra classificada obtida no processo. Os palitos foram todos coletados e deixados em estufa até peso constante para determinar o teor de rejeitos.

3.7 AVALIAÇÃO LABORATORIAL DA QUALIDADE DAS BIOPOLPAS

3.7.1 Avaliação da Drenabilidade (*Freeness*, CSF – *Canadian Standard Freeness*)

A análise de drenabilidade foi conduzida tanto para polpas obtidas em laboratório (como aquelas descritas na seção anterior), como aquelas obtidas ao longo do processo industrial.

Baseado na norma TAPPI (T 227), pesou-se uma quantidade aproximadamente equivalente a 3 gramas secas da polpa que foi suspensa em água destilada (~ 300 mL), promove-se então a homogeneização completa com um agitador de hélice desprovido de corte. Essa suspensão tem seu volume elevado para 1000 mL, sendo despejada no recipiente apropriado do aparelho para determinação de Freeness (equipamento calibrado, fabricado pela Regmed, modelo CF/A). A análise foi conduzida em duplicada. Quanto menor o valor obtido, menor a drenabilidade, ou seja, mais refinada a polpa. Eventualmente se determinou a drenabilidade em equipamento Shopper-Riegler (SR), no qual utiliza-se uma massa seca de aproximadamente 2 gramas suspensas em 1000 mL de água. Pela concepção do equipamento e do método, a medida de Shoop-Rigler aumente proporcionalmente {a intensidade de refino.

3.7.2 Distribuição de Tamanho de Fibras (Bauer McNett)

A distribuição de tamanho das fibras da biopolpa foi determinada num equipamento, baseado naquele da Bauer McNett. Essa análise foi feita com polpas provenientes do processo industrial, uma vez que requer 10 gramas secas.

A análise consiste em separar as fibras por seu tamanho, ou sua capacidade de atravessar malhas de diferentes tamanhos: mesh 30, 50, 100 e 200. Dessa forma, o resultado é apresentado como fração percentual das fibras retidas na malha 30, 50, 100 e 200 (em teoria, maiores do que 0,85; 0,51; 0,25 e 0,13 mm, respectivamente), e pela diferença de massa (para as 10 gramas secas originais), obtém-se os finos que atravessaram a malha 200.

A suspensão das 10 gramas secas foi submetida à análise, sendo classificada durante 30 minutos sob agitação e sob um fluxo de água de cerca de 2 L/min. As frações foram coletadas individualmente, e colocadas em estufa até massa constante. O resultado expressa a relação de massa de cada malha relativas à massa total original (10 g secas).

3.7.3 Distribuição de Tamanho de Fibras (Ankersmid - Galai)

Outra ferramenta cada vez mais utilizada para a determinação da distribuição de tamanho das fibras de uma amostra de polpa, e que vem substituindo o método Bauer McNett é a análise por imagem.

Utilizando uma massa da ordem de miligramas numa suspensão bastante diluída, o equipamento promove um fluxo da suspensão da fibra através de uma cubeta (caminho óptico), que conta com dois dispositivos adjacentes e diametralmente opostos ao caminho óptico. O primeiro deles emite pulsos luminosos curtos (estroboscópicos) que atravessam o fluxo da fibra e são capturados por uma câmera. Através de algoritmos que desprezam fibras fora de foco (análise por pixels), ou que não se encontram totalmente dentro do campo, as dimensões (comprimento e largura) vão sendo armazenadas, e com um total estipulado de leituras (e.g. 15.000), o programa fornece a distribuição de comprimento aritmético (por número de fibras) e ponderado (pela massa correspondente), além de vários outros parâmetros como largura, índice de curl, etc., disponíveis no programa.

Para a condução da análise, uma fração da polpa em suspensão diluída na proporção de aproximadamente 0,02 mg/L é adicionada ao equipamento (Ankersmid – Galai). O equipamento foi programado para realizar a leitura acumulada de 5000 fibras por amostra.

3.7.4 Determinação da Quantidade Relativa de Rejeitos (palitos – “shives”)

A determinação do teor de rejeitos para polpas obtidas em laboratório já foi descrita na seção 3.6.4. Para polpas obtidas no processo industrial cerca de 25 g de polpa (base seca) foram suspensas em água e classificadas em um equipamento Somerville por 20 minutos. O material retido sobre a placa do classificador foi coletado e seco em estufa até peso constante. O teor de rejeitos foi expresso em porcentagem, em função da massa seca de polpa inicialmente adicionada.

3.7.5 Formação de Folha para Propriedades Mecânicas

Para a avaliação das propriedades mecânicas das fibras da polpa nos diversos equipamentos utilizados para tal, seja a polpa obtida em laboratório ou no processo industrial, se devem formar folhas de teste. Cada folha foi formada a partir de uma suspensão contendo 3 a 6 g de polpa (base seca) e 400 mL de água. Essa suspensão foi despejada na cuba do formador/secador de folhas (Regmed modelo FF/S2), na qual se libera a entrada de água suficiente para um volume total de 4 a 6 litros, passa-se para o modo agitação, e após 20 segundos, para o modo decantação. Após alguns segundos libera-se a drenagem de água com a conseqüente formação da folha e então o equipamento foi alterado para o modo que aplica vácuo na folha recém-formada. A folha foi retirada da tela com o auxílio de papel absorvente e um cilindro revestido de feltro para promover a adesão da folha ao papel absorvente. A

folha foi então colocada entre dois papéis de filtro, e inserida numa câmara de vácuo e aquecimento ($\sim 98^\circ\text{C}$), onde permanece por um período de 20 a 30 minutos. A folha assim preparada foi retirada do secador, adequadamente identificada e colocada em estufa até peso constante (que é anotado). A gramatura resultante foi de de 94 a 188 g/m^2 . Essa folha foi então mantida nas condições de umidade do laboratório (RH de aprox. 50%) por no mínimo 18 horas, quando foi pesada novamente, estando pronta para os ensaios de determinação de resistências e bulk.

3.7.6 Análise de Alvura

A alvura (GE) foi determinada utilizando-se de um equipamento Technidyne (S4-M) calibrado, com resolução decimal. A análise consistiu em posicionar a folha no orifício do equipamento e obter a leitura de cerca de 4 ou 5 posições diferentes da folha. Nos casos em que a gramatura da folha esteve baixa a ponto de permitir a transmissão da luz incidente no orifício, a mesma foi dobrada ou empilhada à outra proveniente da mesma amostra.

Para polpas do processo industrial, essa análise geralmente faz uso de uma folha conhecida por “bolacha”, formada grosseiramente num funil de Buchner (diâmetro de 15 cm) com 5 a 10 gramas da polpa. Essa folha foi seca em forno de microondas ou no secador do formador de folhas.

3.7.7 Análise de Volume Específico

Para a determinação do volume específico, utiliza-se um espessímetro calibrado (Regmed modelo ESP/SA-10), com resolução de 0,005 mm. Da folha condicionada, obtém-se 5 medidas de espessura, que dividida pela gramatura da folha (condicionada) nas mesmas unidades, fornece o volume específico.

3.7.8 Análise de Resistência à Tração

A resistência à tração foi medida num dinamômetro calibrado (Regmed, modelo RE/A-30), com resolução de 25 gF para cargas até 5 kgF e 200 gF para cargas até 30 kgF. Para a análise, desprezam-se 30 mm com cortes tangenciais, formando um quadrado (de 14,2 cm de lado). Desse material obtiveram-se quatro tiras de 15 mm cada, utilizando-se de um cortador de amostras calibrado. Cada uma das tiras foi acondicionada e presa entre as garras, distantes 100 mm, e em seguida, uma das garras foi tracionada.

A resistência à tração, expressa como comprimento de auto-ruptura, foi obtida dividindo-se a média dos resultados de força obtidos (gF) pela gramatura e pela largura da fita (15 mm). Esse valor corresponde tanto às forças de ligação interfibras, quanto à força das fibras individuais, uma vez que algumas se desprendem das vizinhas, enquanto outras se rompem.

3.7.9 Análise de Resistência à Delaminação

A análise de resistência à delaminação faz uso do mesmo equipamento descrito anteriormente para resistência à tração. Entretanto, utilizam-se ainda dois cubos de aço inoxidável, com faces de 1 pol², sendo que uma das faces de cada cubo recebe a amostra, e na face oposta, é preso à garra do dinamômetro por um sistema de gancho. Essa análise é realizada após a análise de resistência à tração, com a porção remanescente da amostra (folha resultante).

Os cubos são preparados colocando-se uma tira de fita dupla face (1 polegada de largura) na face que receberá a amostra. A amostra foi obtida cortando-se um quadrado de 1 polegada de lado, que foi acondicionado entre os dois cubos já preparados. Essa configuração

se assemelha a um sanduíche (cubo/fita/amostra/fita/cubo). Esse conjunto foi levado a uma prensa, sendo submetido à cerca de 6 kg/cm^2 durante 1 minuto. Em seguida, conduz-se a tração dos cubos no dinamômetro, utilizando-se da escala mais precisa do equipamento em função dos valores esperados. Os cubos foram tracionados até que a amostra se delaminasse. O ensaio foi conduzido em duplicada, sendo a média apresentada como resultado em kgF/pol^2 ou gf/pol^2 . Esse resultado corresponde quase que totalmente às forças das ligações interfibras.

3.7.10 Análise de Resistência Zero Span

A medida de resistência zero span segue o mesmo princípio da resistência à tração, a não ser pela distância das garras, que nesse caso é assumida como sendo nula. Na prática, as garras são encostadas uma à outra, com a amostra presa entre elas. Essa é a última análise realizada com a amostra preparada, de onde já se retirara os corpos de prova para tração e delaminação.

Para essa análise utilizou-se um outro dinamômetro calibrado (Regmed, modelo RE/A-30) com a mesma resolução e capacidades anteriormente especificadas. Esse equipamento tem largura de garra de 50 mm, logo, essa é a dimensão crítica do corpo de prova, sendo a outra dimensão suficiente para que seja preso entre as garras (30 a 50 mm). Algumas adaptações foram feitas no equipamento citado para que permitisse que as garras se encostassem. Assim, o corpo de prova foi preso a uma delas e encaixado e preso na segunda, sendo em seguida tracionado. Antes de ser acondicionado entre as garras, o corpo de prova foi umedecido para reduzir ao máximo as forças interfibras, uma vez que o interesse na análise reside no fato de apresentar como resultado uma boa correlação com a força de cada fibra individual.

O resultado também foi apresentado como comprimento de auto-ruptura utilizando-se a média das forças encontradas nas análises (2 a 4 por amostra). Nesse caso, o resultado deve ser fisicamente interpretado como sendo o comprimento máximo da tira que ela suporta hipoteticamente sem interações interfibras.

3.8 REFINO DOS CAVACOS NA PLANTA INDUSTRIAL POR TMP/CTMP

Dentre os processos para obtenção de polpas de alto rendimento de refinador, aqueles que resultam em TMP e CTMP são certamente dos mais difundidos. Nesse item exemplifica-se uma planta desse processo, instalada pela Andritz na Melhoramentos Papéis, em 1982.

O processo tem início com o recebimento de madeira. No pátio de madeira tem-se o descascamento dos troncos, picagem a cavaco e sua estocagem. Posteriormente à essa etapa de picagem, ou seja, na interface entre picador e silo de cavacos se encontraram as etapas de tratamento biológico descritas anteriormente. Previamente à alimentação dos silos da planta de TMP/CTMP, os cavacos passam por um sistema de classificação para remoção de serragem, cascas e lascas. Essa classificação é importante uma vez que no processo, esses materiais podem gerar excesso de finos, resina (“pitches”) e palitos (“shives”). O material considerado aceito é aquele que atravessa uma chapa perfurada de 2”, e fica retido noutra de 1/2”.

A partir do silo de alimentação da planta, o processo TMP/CTMP pode ser esquematizado de forma simplificada conforme ilustrado na Figura 3.20.

Segundo a ordem apresentada no fluxograma, e para facilitar a exposição, podemos dividir o processo em 6 etapas que são abordadas independentemente na seqüência, a saber:

- A. Alimentação, tratamento e condicionamento dos cavacos;
- B. Impregnação;

- C. Refino (primário e secundário);
- D. Depuração;
- E. Branqueamento;
- F. Deságüe.

Figura 3.20 Fluxograma esquemático do processo de produção de TMP/CTMP da Melhoramentos Papéis.

3.8.1 Alimentação, Tratamento e Condicionamento dos Cavacos

Observamos no fluxograma, primeiramente, os **silos (1)**. Esses são geralmente providos de um sistema de raspa que impede a formação de espaços vazios que podem comprometer a vazão de alimentação da planta. Esse sistema permite que os cavacos tenham um fluxo vertical descendente dentro do silo, sendo retirado por meio de roscas transportadoras. Essas roscas conduzem os cavacos até o **lavador de cavacos (2)**.

De acordo com (TIENVIERI et al., 1998) a lavagem dos cavacos com água recuperada tem os seguintes objetivos:

- 1 Remover contaminantes pesados provenientes do fluxo do cavaco, como areia, pedra, etc.;
- 2 Remover cascas e serragem que ainda acompanham o cavaco;
- 3 Aumentar em algum nível a umidade dos cavacos melhorando a uniformidade; e
- 4 Aumentar a temperatura dos cavacos (importante principalmente nos países de clima temperado).

Esse lavador é provido de pás rotativas que submergem os cavacos na água, onde se depositam os contaminantes pesados, que são periodicamente descartados através de uma purga. Depois dessa lavagem os cavacos são transferidos para um reservatório com água que alimenta uma bomba. Essa bomba transfere a suspensão de cavacos (1 a 4% de consistência) para uma **rosca desaguadora (3)**.

A rosca desaguadora é inclinada com fluxo ascendente, e tem duas camisas como carcaças, sendo a interna perfurada. Esse deságüe auxilia ainda a remoção adicional de areia e finos (serragem). A rosca desaguadora transporta então o cavaco drenando-o, até um **vasilhão de vapor (4)**. A água drenada é depurada em hidrociclone retornando ao processo.

O vasilhão de vapor consiste de um reservatório que recebe os cavacos drenados através de uma abertura na parte superior, tendo capacidade para aproximadamente 30 minutos de operação da planta. Dentre as funções principais, destaca-se:

- 5 Remover o ar intersticial dos cavacos elevando e homogeneizando sua umidade;
- 6 Promover uma vazão de alimentação de cavacos constante para as etapas subsequentes.

3.8.2 Impregnação dos Cavacos

Através do fluxo descendente no vasilhão de vapor, os cavacos são entregues a uma rosca chamada *screw-feeder*, ou **rosca de alimentação (5)**. Teoricamente, a vazão de cavacos por essa rosca determina a produtividade da planta.

A rosca de alimentação tem um formato cônico, e promove a compressão dos cavacos entre a rosca e sua carcaça. Essa taxa de compressão é dependente do projeto, e no caso específico usado como exemplo, é de 2, ou seja, o volume alimentado nessa rosca é reduzido à metade ao longo do seu curso. Essa compressão contribui na retirada de excesso de licor do cavaco (condensado e extrativos), na remoção de ar, e finalmente, prepara o cavaco para a impregnação.

No final do curso da rosca de alimentação há um sistema chamado **blow-back (6)**, que libera a passagem dos cavacos comprimidos para uma câmara pressurizada. Dessa forma, a função do *blow-back* é a de interface entre os sistemas atmosférico e pressurizado.

Essa câmara, citada acima, onde os cavacos comprimidos adentram, trata-se na verdade do **impregnador (7)**. O impregnador consiste de duas roscas verticais, paralelas, que recebem o cavaco na sua extremidade inferior, transportando-os até um transbordo localizado na extremidade superior da carcaça dessas roscas. Esse sistema já é pressurizado, podendo operar de 0,5 a 3,0 bar de pressão. Essa carcaça é alimentada não só pelos cavacos, mas também por uma solução que pode ser água (TMP) ou solução de reagentes químicos (CTMP). O nível dessa solução é controlado, de forma tal que o cavaco sofre um alívio da compressão feita na rosca de alimentação dentro dessa solução, garantindo uma penetração

ótima da solução de impregnação. A solução de impregnação é constituída por Na_2SO_3 (4 kg/tsa) e NaOH (10 kg/tsa).

O transbordo do impregnador transfere os cavacos para o **pré-aquecedor (8)**, que pode servir como um depósito intermediário para otimizar a reação dos químicos da impregnação. Comunicando-se diretamente com o impregnador (isobárico), e com uma capacidade de retenção de cerca 20 minutos, o pré-aquecedor dispõe de um sistema de raspador na sua base cuja função é a mesma daquela descrita para os silos de cavaco, ou seja, manter uniformemente carregada as roscas que retiram o cavaco de sua base.

3.8.3 Refino

Conforme demonstrado na Figura 3.20, esse sistema tomado como exemplo é composto por dois refinadores que operam em série, sendo ambos do tipo disco simples, com rotor/estator paralelos de 50 polegadas de diâmetro acionados por motores de 4 MWh.

O **refinador primário (9)** tem sua carcaça pressurizada, opera com cerca de 2,0 bar, e recebe os cavacos do pré-aquecedor transportados através de roscas. A função primordial desse refino é promover o desfibramento do cavaco a feixes de fibras, evitando-se ao máximo níveis de refino que proporcionem drenabilidades inferiores a 700 mL de CSF (*Canadian Standard Freeness*). Essa precaução é atribuída à capacidade de se atingir a drenabilidade desejada em dois estágios, tornando-se desnecessária a aplicação de energia excessiva no refino primário, energia que tende a destruir as fibras e gerar finos já nessa etapa. O refinador primário opera com consistências aproximadas de 30%.

Do refinador primário, a polpa, juntamente com o vapor gerado no refino, é bombeada pela própria pressão para um **separador ciclone (10)**. Esse separador tem a função de reaproveitar o vapor gerado no refino, e através de uma válvula rotativa localizada na parte

inferior do separador, transferir a polpa para o estágio seguinte de refino, já sob pressão atmosférica.

O **refinador secundário (11)** confere à polpa a drenabilidade final desejada. Recebendo a polpa oriunda do separador ciclone, e o retorno do rejeito da depuração, o refinador secundário opera com uma consistência de cerca de 20%. Por responder pelo refino mais pronunciado (e homogêneo), o *gap* entre discos é bem menor nesse refinador quando comparado ao primário. A polpa assim refinada é transferida por gravidade a um sistema composto por roscas e uma bomba de alta consistência.

Os dois refinadores operam com um disco no rotor e outro no estator, composto cada um por 12 segmentos. O exemplo de um segmento do disco refinador está apresentado na Figura 3.21.

Figura 3.21 Foto de um dos segmentos que compõem o disco refinador.

3.8.4 Depuração

A polpa refinada é então bombeada para o topo de uma **torre de retenção/latência (12)**, com capacidade de armazenamento equivalente à cerca de 40 minutos de produção. Com fluxo descendente, a torre recebe a polpa numa consistência de aproximadamente 15%, essa polpa é diluída na base dessa torre para aproximadamente 1%, estando assim com a condição

necessária para a depuração. Outra função que pode ser atribuída a essa torre de retenção, é a remoção de latência (stress natural da fibra devido à elevada energia recebida no refino, caracterizado pelo encurvamento ou enovelamento da fibra).

O **depurador (13)**, também chamado de peneira pressurizada, é alimentado pela suspensão de fibras a 1-3% de consistência, sendo sua função, a remoção de material que não foi devidamente refinado, ou seja, feixes de fibras conhecidos por palitos ou *shives*.

Esse equipamento tem duas configurações possíveis para o cesto depurador (a) furos de cerca de 2 mm de diâmetro, e (b) fendas, em maior número que os furos, porém com largura de 0,10 a 0,35 mm.

A vazão volumétrica de rejeito é controlada para cerca de 20% do volume de entrada. Esse rejeito rico em palitos é bombeado para um tanque intermediário (**tanque de rejeito (14a)**), e desse, para dois engrossadores em série (**14b**) e finalmente para a linha de massa que abastece o refinador secundário. O aceite é bombeado para um **filtro tambor rotativo (15)**. Esse filtro concentra a suspensão de fibra de 1 para 15% através da formação de uma manta a vácuo. Esse vácuo é gerado por uma perna barométrica formada pelo desnível de grande volume de água retirado da polpa. Esse filtro também pode ser utilizado como etapa de lavagem, uma vez que se introduza chuveiro lavador ao longo do perfil da manta de polpa. Essa lavagem promoverá o deslocamento da água branca que carrega a fibra.

A água removida no filtro é armazenada, ficando em sistema fechado com a diluição da torre de retenção/latência.

3.8.5 Branqueamento

O branqueamento da polpa é, no exemplo dado, obtido pelo uso de peróxido alcalino (H_2O_2 , NaOH e Na_2SiO_3), um branqueamento oxidativo largamente empregado para polpas de alto rendimento.

Dentre as variáveis que apresentam forte correlação com a eficiência do branqueamento, e que por isso devem ser controladas, citamos:

- pH do Branqueamento (idealmente entre 10 e 11). Variável crítica uma vez que determina a formação do agente ativo HOO^- , conforme se observa $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}^-$
Para tanto se adiciona a soda em conjunto com o silicato, que por ser um tampão, passa a fornecer o OH^- quando se esgota a soda inicialmente adicionada;
- Tempo de Retenção. Tempo necessário para que a reação alcance o nível de alveijamento e consumo de peróxido almejados. Geralmente se situa entre 1 e 2 horas;
- Temperatura. Assim como o tempo é uma variável que afeta diretamente a cinética da reação. Entretanto, devem-se respeitar valores máximos limitados pela decomposição do peróxido. Espera-se que essa temperatura seja controlada entre 60 e 80°C;
- Consistência. Quanto maior a consistência, mais eficiente o branqueamento, pela simples concentração do meio, e ainda, conseqüente redução de contaminantes carregados pela água do processo. No processo tomado como exemplo, ela é limitada entre 10 e 15% pela eficiência do filtro engrossador e pela corrente da bomba de alta consistência;
- Outras variáveis de menor influência, mas ainda assim relevantes podem ser citadas, como a presença de metais como Mn que degradam cataliticamente o peróxido, e resíduos carregados junto com a polpa, como extrativos. A primeira situação pode ser controlada com o uso de quelantes ou sequestrantes, enquanto que a última é resolvida com lavagens eficientes da polpa antes do branqueamento.

O **licor de branqueamento (16)**, composto pelos produtos químicos mencionados, é adicionado à polpa, na saída do filtro rotativo, imediatamente após uma rosca polpadora. Concomitantemente adiciona-se vapor saturado para reaquecer a polpa, que é então submetida a uma homogeneização ao passar por uma bomba de alta consistência, e despejada nas **torres**

de retenção e estocagem (17). Trabalhando em paralelo, o tempo de retenção combinado é de cerca de 2 horas.

A consistência de entrada das torres (consistência de branqueamento) é de aproximadamente 14%. Essas torres trabalham num regime de fluxo descendente, sendo a polpa diluída em suas bases a 4%, e então bombeadas para os tanques que abastecem as **máquinas desaguadoras (18).**

3.8.6 Deságüe

A suspensão de fibras (polpa) estocada nos tanques a 4%, abastece duas máquinas desaguadoras (não representadas na Figura 3.20). Essas máquinas apresentam uma caixa de entrada, e uma seqüência com *nips* de prensagem que resultam em mantas acondicionadas em paletes, com consistência final de 30%.

3.8.7 Controles e Pontos de Amostragem

Os controles do processo envolvem principalmente os níveis e vazões de diluição, as vazões de químicos (impregnação e branqueamento), correntes de motores, potência aplicada nos refinadores e o espaçamento entre os discos refinadores (estacionário e rotativo). A maior parte desses dados foram coletados em tempo real, e armazenados por meio de sistemas computadorizados.

A polpa, ao longo do processo, foi coletada nos pontos identificados na Figura 3.20 como:

- 10** após o primeiro estágio de refino;
- 12** após o segundo estágio de refino e antes da depuração;

15 após a depuração e antes do branqueamento; e

18 após o deságüe (polpa final).

Em cada um desses pontos, uma série de análises foi conduzida, basicamente, grau de refino (CSF ou SR) em todos os pontos; teor de palitos em todos os pontos; alvura inicial no ponto 15 e no ponto 18; distribuição de tamanho das fibras nos pontos 12 e 18; e propriedades mecânicas também nos pontos 12 e 18.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento operacional da planta piloto de biopolpação usada nessa tese serão apresentados em itens que seguem uma ordem cronológica aproximada de execução experimental. O desenvolvimento da planta piloto em questão demandou uma etapa inicial de otimização operacional de maquinário. Após a otimização de funcionamento mecânico, a planta piloto foi operada pelo sistema de inoculação por aspersão ou pelo sistema de inoculação “por semente”, que resultou da busca por alternativas para alguns problemas observados no sistema de inoculação inicialmente concebido (por aspersão). A grande maioria dos ensaios piloto foi centrada no uso do basidiomiceto *C. subvermispora* como agente degradador da madeira, pois essa espécie foi previamente selecionada por ser a que proporciona os maiores benefícios no processo de biopolpação em escala de laboratório (FERRAZ et al., 2008). Um teste adicional também foi realizado a partir do uso do fungo *P. chrysosporium*.

Os itens descritos a seguir mostram os resultados obtidos com os diferentes sistemas de inoculação de *C. subvermispora*, além dos resultados oriundos do teste com a espécie *P. chrysosporium*. A etapa de otimização operacional de maquinário da planta piloto demandou tempo significativo dentro do trabalho. Apesar disso, optamos por apresentar os dados referentes a esse desenvolvimento somente dentro da parte experimental, onde se descreve o maquinário efetivamente utilizado, já contando com as modificações decorrentes da demanda por otimização operacional.

4.1 INOCULAÇÃO DE *E. GRANDIS* COM MICÉLIO DE *C. SUBVERMISPORA* APLICADO PELO SISTEMA DE ASPERSÃO

Nesse conjunto de experimentos, a planta piloto foi configurada para operar através do sistema que envolvia a inoculação por aspersão de micélio e milhocina sobre cavacos descontaminados com vapor e resfriados por ar filtrado (configuração descrita na seção 3.1). Anterior aos ensaios de biodegradação nessa escala, uma série de adaptações foi realizada no desenho inicial da planta piloto. Em síntese, as adaptações foram realizadas no sentido de ajustar os equipamentos para que operassem de forma ininterrupta por cerca de 24 h a um fluxo aproximado de cavacos de 2,2 ton/h. A configuração descrita na seção 3.1 corresponde aos equipamentos otimizados para esse tipo de operação.

O primeiro experimento de biodegradação da madeira foi desenvolvido a partir da operação da planta piloto por um período aproximado de 18 horas. O micélio de *C. subvermispora* foi aplicado na razão de 5g/ton madeira (ambos em base seca) por aspersão conjunta com uma suspensão de milhocina em água na razão de 5 kg/ton de madeira (ambos em base seca). Um volume equivalente do mesmo cavaco utilizado na construção da pilha inoculada foi reservado numa segunda pilha (isolada) e utilizado nos ensaios de refino industrial como uma das madeiras controle.

Desde os primeiros dias de cultivo observou-se amplo desenvolvimento de espécies contaminantes em toda a superfície da pilha inoculada. Amostras feitas com cavacos retirados do interior da pilha, também apresentaram presença frequente de fungos contaminantes. Em um estudo desenvolvido paralelamente a essa tese, foi determinado que os principais contaminantes observados eram fungos do gênero *Penicillium*, *Aspergillus* e *Trichoderma* (SOUZA-CRUZ, 2005).

A temperatura da pilha inoculada foi determinada com quatro sensores distribuídos à mesma altura ao longo da extensão da pilha e o resultado está apresentado na Figura 4.1. Houve um pico de temperatura de 36 °C entre o terceiro e quarto dias de incubação, provavelmente devido à intensa metabolização da milhocina pelos contaminantes. Logo após a observação desse pico de temperatura, um ajuste adequado na temperatura e umidade do ar de entrada da pilha foi suficiente para retornar a temperatura aos valores desejáveis para o crescimento ótimo de *C. subvermispora* (27-29 °C) (AKTHAR et al., 1998). A umidade média dos cavacos, após 14 dias de incubação foi de 50 ± 2 %, o que corresponde a um valor praticamente igual àquele do cavaco fresco recém cortado. Esses dados indicam que o sistema de fornecimento de ar úmido à pilha foi eficiente para permitir os ajustes necessários de temperatura e também para a manutenção da umidade ideal para o processo de biodegradação da madeira por *C. subvermispora*.

Figura 4.1 Evolução da temperatura média em uma pilha de cavacos de *E. grandis* inoculados com micélio de *C. subvermispora* adicionado de milhocina.

Apesar das evidências da presença de fungos contaminantes na pilha inoculada, os cavacos tratados após 14 dias de incubação foram avaliados frente ao processo de refino industrial operado sob o regime de produção de polpas TMP com grau de refino da ordem de

450-480 mL de drenabilidade (CSF). Para a avaliação da resposta dos cavacos tratados frente ao refino industrial, duas referências (controles) foram utilizadas: a) um controle composto de cavacos recém picados (cavaco fresco) e; b) um controle preparado a partir de cavacos de origem idêntica aos usados na pilha inoculada, porém armazenados numa pilha isolada no pátio de cavacos sem ter recebido inoculação (controle envelhecido). Do refino dessas três porções de aproximadamente 40 toneladas cada, obteve-se toda a caracterização da polpa produzida ao longo do processo, bem como os parâmetros operacionais, sendo o consumo de energia o principal deles. Os dados referentes à qualidade das polpas e ao consumo de energia elétrica durante o refino estão mostrados na Tabela 4.1 e na Figura 4.2.

Tabela 4.1 – Consumo de energia elétrica e qualidade de polpas TMP de *E. grandis* observados durante o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de aspersão

Cavaco	Consumo de Energia	CSF	Resist. à Tração	Resist. à Delamin.	Bauer McNett %			Palitos após o Refino
	MWh/ton				R#30 ¹	P30-R200	P#200	
Controle Fresco	6,2 ± 0,2	478 ± 73	1,0 ± 0,4	4,8 ± 0,5	38 ± 5	35 ± 3	27 ± 3	0,5 ± 0,2
Inoculado	6,2 ± 0,2	459 ± 63	1,1 ± 0,4	4,5 ± 0,7	30 ± 5	42 ± 12	28 ± 9	0,5 ± 0,2
Controle Envelhecido	5,8 ± 0,3	455 ± 76	1,1 ± 0,4	4,4 ± 0,5	36 ± 9	35 ± 6	29 ± 7	0,4 ± 0,1

1 – Na terminologia utilizada, R#30 significa a fração de fibra **retida** na malha 30 (*mesh*); P30-R200 significa toda a fração de fibras que passam pela malha 30 e são retidas em malha 200; finalmente, P#200 compreende a fração que **passa** pela malha de 200 mesh, essa fração é atribuída aos finos.

Os dados da tabela 4.1 mostram a ausência de qualquer efeito benéfico que possa ser relacionado ao processo de biodegradação da madeira por *C. subvermispora*, conforme já amplamente reportado na literatura para ensaios de biopolpação feitos em escala de laboratório ou mesmo em escala piloto de demonstração (AKHTAR et al., 1998). Observa-se claramente que o consumo de energia e as propriedades das polpas obtidas não diferem significativamente entre a amostra inoculada com *C. subvermispora* e os dois controles avaliados. Pode-se observar também que o perfil do consumo de energia durante todo o

período de processamento corrobora a ausência de diferenças entre as amostras de cavacos avaliadas (Figura 4.2).

Figura 4.2 Consumo de energia elétrica total (primeiro e segundo estágios somados) durante o refino de cavacos de *E. grandis* biotratado por *C. subvermispota* após inoculação por aspersão de micélio com milhocina e de cavacos controle.

Considerando o elevado nível de contaminação dos cavacos nesse primeiro ensaio piloto, uma série de experimentos foi desenvolvida a fim de diagnosticar qual etapa do processamento seria a maior responsável pela contaminação dos cavacos.

O fluxo de madeira ao longo dos equipamentos de descontaminação e de resfriamento foi de 2,2 ton/h, o que correspondeu a um tempo de permanência do cavaco em cada rosca da ordem de 55 segundos, com um desvio de cerca de ± 10 segundos. A temperatura do cavaco descontaminado, medida em diversas oportunidades num ponto de amostragem situado na saída da rosca de descontaminação, se situou sempre entre 90 e 95 °C. Por outro lado, a temperatura do cavaco resfriado sofreu grande influência da configuração do sistema de injeção e do fluxo de ar na segunda rosca. A configuração apresentada na seção 3.1.3 permitiu resfriar eficientemente os cavacos a temperaturas entre 40 e 45 °C, determinadas num ponto de amostragem localizado na saída da segunda rosca.

A contaminação observada na pilha de cavacos poderia ser oriunda principalmente de um processo de descontaminação ineficiente ou ainda da re-introdução de esporos de fungos através do ar de resfriamento dos cavacos. Para avaliar a eficiência da etapa de descontaminação foram coletados cavacos no ponto de amostragem localizado ao final da primeira rosca. A coleta foi realizada com biorreatores previamente esterilizados e após resfriamento à temperatura ambiente, os mesmos foram inoculados com micélio de *C. subvermispora* na razão de 5 mg/kg de madeira (base seca) e 0,5% de milhocina (base seca) sob condições assépticas de laboratório. Esses biorreatores não apresentaram níveis apreciáveis de contaminação e mostraram o crescimento efetivo de micélio de *C. subvermispora* após 15 dias de incubação. Esse resultado indicou que a etapa de descontaminação em planta piloto era eficiente para minimizar a ocorrência de esporos contaminantes na superfície dos cavacos e com isso permitia a efetiva colonização por *C. subvermispora*. Por outro lado, os cavacos coletados após a etapa de resfriamento (final da segunda rosca) e inoculados em laboratório sob condições idênticas às descritas anteriormente, exibiram contaminação expressiva após 15 dias de incubação. Em alguns testes paralelos onde se suprimiu a milhocina na etapa de inoculação em laboratório, o nível de contaminação observado nos cavacos contidos nos biorreatores diminuiu, sugerindo que a milhocina promove o crescimento intenso dos contaminantes em questão.

Outros materiais e operações que também poderiam contribuir para a contaminação dos cavacos em planta piloto foram avaliados. A qualidade microbiológica da suspensão de micélio, água e milhocina usada na inoculação foi avaliada. Uma amostra dessa suspensão foi coletada durante um ensaio de inoculação em escala piloto e foi levada ao laboratório para inocular cavacos de *E. grandis* previamente esterilizados em autoclave. Nesse caso, também se observou contaminação, indicando que o tanque de armazenamento de inóculo pode ter contribuído para os níveis de contaminação observados nos ensaios piloto.

A água utilizada na planta piloto para a preparação da suspensão de micélio com milhocina também poderia ser uma fonte de contaminação. Os dois tipos de água disponíveis para utilização foram avaliados (água tratada pela própria empresa e armazenada num tanque de 10 m³ localizado num local próximo à planta piloto, ou água recentemente tratada mas não armazenada por tempo apreciável). Nos dois casos, a qualidade da água pode ser considerada adequada (Tabela 4.2), embora a água armazenada no tanque tenha apresentado um maior número de colônias de bolores e leveduras e de bactérias heterotróficas por mL.

Tabela 4.2 – Características físico-químicas e microbiológicas da água utilizada nos ensaios piloto de biopolpação.

Parâmetro	Unidade	Água Armazenada ³	Água Recém Tratada ³
PH a 25 °C¹		7,1	7,1
Cloro Residual¹	mg/L	0,00	0,00
Sólidos Totais¹	mg/L	150	149
Bactérias Heterotróficas (35°C/48h)²	UFC/mL	10	1
Bolores e Leveduras²	UFC/mL	10	<10
Coliformes Fecais²		Ausência/100 mL	Ausência/100 mL
Coliformes Totais²		Ausência/100 mL	Ausência/100 mL
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>²		Ausência	Ausência

1 – Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz

2 – USP XXIII/1995

3 – Água tratada captada no Rio Juqueri.

Outra fonte de contaminação da pilha de cavacos da planta piloto poderia ser o sistema de injeção de ar úmido destinado à manutenção da temperatura e da umidade durante a etapa de biotratamento. Esse sistema contém, em seu último estágio, filtros de ar de 0,22 µm o que deveria eliminar a possibilidade de passagem de esporos de fungos. Para avaliar se a filtragem do ar era efetivamente eficiente, seis placas contendo meio BDA foram abertas no interior da câmara de ar filtrado, num ponto anterior à entrada sob a pilha de cavacos. A exposição das placas ao ar filtrado foi de 1 min. Após a exposição ao ar filtrado, as placas foram incubadas por 6 dias e observadas quanto à presença de colônias. Somente uma das 6 placas apresentou

a formação de uma colônia, indicando que o sistema de filtragem de ar em questão era eficiente e não deveria causar níveis apreciáveis de contaminação da pilha de cavacos.

Esse grupo de experimentos indicou a dificuldade no controle pleno das fontes contaminantes, além de mostrar que a etapa de descontaminação foi eficiente, a etapa de resfriamento se apresenta como uma fonte clara de contaminação e, também a milhocina pode ser uma fonte e/ou um promotor de crescimento para os fungos de ocorrência natural.

Em função da contaminação observada no primeiro grupo de experimentos na escala de 40 toneladas, um segundo teste piloto foi realizado após a instalação de uma nova etapa de filtração no sistema de resfriamento de cavacos (Figura 3.10) e ao invés dos 5 kg de milhocina/ton de madeira (base seca), utilizou-se 2 kg/ton.

A segunda pilha inoculada por aspersão foi construída durante 20 horas de operação da planta piloto. Nesse teste, utilizou-se a inoculação direta com os mesmos 5 gramas de fungo por tonelada de madeira seca utilizados no primeiro teste.

Não obstante as melhorias introduzidas na planta piloto houve a contaminação dos cavacos, embora menos intensa que no primeiro teste. Em vista dessa contaminação, a pilha foi mantida sob controle de umidade e temperatura por um período mais longo (52 dias), a fim de verificar se *C. subvermispora* seria capaz de se estabelecer nos cultivos, sobrepondo a população de contaminantes. A extensão do tempo de cultivo teve como base o fato de os contaminantes serem essencialmente fungos classificados como não degradadores de madeira que consomem somente a milhocina adicionada e também os compostos de fácil assimilação presentes em células de reserva da madeira e em parte dos extrativos (LEVY, 1987). Após essa incubação prolongada, os cavacos da pilha foram então submetidos ao processamento em planta industrial operando sob dois regimes distintos. Iniciou-se o refino de cavacos controle (fresco) num processo TMP (água na impregnação) seguido do refino de parte da madeira biotratada ainda sob o regime TMP. Em seguida, a segunda parte do cavaco biotratado foi

refinada sob um regime CTMP (impregnação química com soda/sulfito) e finalmente a planta industrial voltou a operar com cavacos controle sob o regime CTMP. Aproximadamente 4 horas de refino foram consideradas para cada uma das quatro condições distintas.

Os valores médios encontrados na análise das polpas produzidas, bem como o consumo de energia, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Consumo de energia elétrica e qualidade de polpas TMP e CTMP de *E. grandis* observados com o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de aspersão (segundo teste piloto).

Cavaco	Energia Refino MWh	CSF ML	Bauer McNett %			Palito %
			R#30	P30-R200	P#200	
TMP Controle	5,8 ± 0,1	457 ± 64	8 ± 3	48 ± 9	44 ± 10	0,5 ± 0,2
Bio-TMP	5,8 ± 0,1	413 ± 64	9 ± 4	63 ± 8	27 ± 10	0,9 ± 0,6
Bio-CTMP	6,0 ± 0,1	464 ± 40	13 ± 7	63 ± 6	24 ± 9	1,0 ± 0,5
CTMP Controle	5,8 ± 0,2	455 ± 31	9 ± 1	62 ± 6	29 ± 7	1,0 ± 0,4

A ausência de resultados positivos já era esperada antes mesmo da análise das polpas, uma vez que nenhum indício de biodegradação por *C. subvermispota* foi refletido no consumo de energia. Novamente o insucesso foi atribuído à contaminação, que subentende o não desenvolvimento do fungo *C. subvermispota*.

Como se observa na Figura 4.3, a área utilizada para a construção e incubação das pilhas inoculadas está cercada por fontes contaminantes (formação de pilhas de cavaco para processo / formação de pilhas de cavaco para caldeira / armazenamento de casca e serragem), que por ser aberta, fica susceptível à serragem que traz consigo esses fungos nativos.

Figura 4.3 Vista aérea da área onde se conduz os testes de biopolpação. (A) corrente que abastece o picador de madeiras (B) picador de madeiras (C) esteira de transporte e formação de pilhas de cavaco processo e caldeira (D) área destinada a estocagem de cavaco para processo (E) área coberta destinada a estocagem de cavaco para caldeira (F) área de preparação e condicionamento – incubação – das pilhas biotratadas (G) área de estocagem de casca e serragem.

4.1.1 Considerações sobre os Contaminantes e o Processo de Contaminação

Em decorrência dos elevados níveis de contaminação observados nos ensaios piloto descritos na seção 4.1, um trabalho paralelo a essa tese avaliou em detalhes a capacidade natural de *C. subvermispora* para competir com esses tipos de fungos contaminantes (MASARIM; FERRAZ, 2008). Esses autores avaliaram a capacidade de *C. subvermispora* prevalecer em cultivos sobre cavacos *E. grandis* recém cortados. Foi observado que se por um

lado as culturas com cavacos autoclavados se desenvolveram livre de contaminantes, aquelas com cavacos frescos mostraram rápido e denso desenvolvimento de contaminantes, não obstante a razão de *C. subvermispora*/madeira (testadas 5, 50 e 3000 mg_{MICÉLIO}/kg_{MADEIRA}). Uma extensão do estudo realizada em meios com adição de benomyl indicou que os contaminantes não eliminam as células viáveis de *C. subvermispora*. O que existe nos cultivos sobre cavacos frescos é uma competição das espécies envolvidas pela assimilação dos nutrientes mais facilmente disponíveis, e nesse caso específico o *C. subvermispora* foi claramente menos eficiente que os contaminantes.

Com base em um levantamento bibliográfico sobre o tema de competição de fungos basidiomicetos e bolores classificados principalmente como fungos mitospóricos e alguns ascomicetos, observamos que há uma série de trabalhos que propõem exatamente o uso desses bolores na preservação da madeira contra agentes naturais de degradação, como os fungos de decomposição branca e parda (BRUCE et al., 1991; HIGHLEY, 1994; HIGHLEY; RICARD, 1988). Em outras palavras, a contaminação observada tem sido classicamente estudada como alternativa de preservação de madeira, exatamente para evitar a degradação promovida por fungos como o basidiomiceto *C. subvermispora*. Curiosamente, tal qual podemos afirmar para o mecanismo de biodegradação da madeira por basidiomicetos, tema dessa tese, também para o mecanismo de proteção da madeira por fungos classificados genericamente como bolores, muitas dúvidas cercam esse detalhamento. Assim, não se observa na literatura a descrição de um mecanismo predominante que possa descrever as observações experimentais, e que seja aceito e referenciado pelos principais pesquisadores. Há, por outro lado, investigações isoladas que procuram enfocar pontualmente alguns aspectos envolvidos ou potencialmente envolvidos nesse mecanismo aparentemente complexo (BRUCE; HIGHLEY, 1991; SCORE et al., 1997; BRUCE et al., 1995; BRUCE et al., 2000). De forma geral, o mecanismo de competição pode envolver desde o micoparasitismo (interação antagonista entre dois fungos

durante a qual o agressor entra em íntimo contato com o outro fungo antes de liberar enzimas líticas que facilitam a degradação da parede celular do organismo) até a inibição do basidiomiceto pela secreção de antibióticos por parte do contaminante, além da competição direta por substrato baseada nas diferentes velocidades de colonização que cada classe apresenta, sendo que os basidiomicetos tipicamente são mais lentos no processo inicial de colonização da madeira.

4.2 INOCULAÇÃO DE *E. GRANDIS* COM CAVACOS PRÉ-CULTIVADOS COM *C. SUBVERMISPORA* EM SISTEMA LIVRE DA ADIÇÃO DE MILHOCINA (INOCULAÇÃO POR SEMENTE)

Uma possibilidade que passou a ser considerada como forma de minimizar as fontes de contaminação na planta piloto foi a busca por sistemas de cultivo que pudessem ser eficientes mesmo sem a adição de milhocina. A utilização de inoculação por semente veio à tona por dois fatores. O primeiro deles refere-se a contaminação, presente nas duas corridas de 40 toneladas com inoculação por aspersão. Ao se utilizar inoculação por semente, a presença de milhocina não é condição necessária para o desenvolvimento do fungo, além do que, ao não se utilizar o sistema de inoculação por aspersão, reduz-se uma outra potencial fonte de contaminação que são os tanques de suspensão de micélio. O segundo fator leva em conta o potencial de simplificação do processo, principalmente se considerarmos que as etapas de descontaminação e resfriamento poderiam até mesmo ser descartadas do processo, conforme discutido mais adiante.

Assim, o terceiro teste piloto foi conduzido com inoculação por semente. Conforme descrito na metodologia, 4 etapas foram conduzidas até atingir uma pilha de madeira com 45 toneladas.

a) Etapa 1

A primeira semente foi obtida por cultivo em laboratório. Nessa etapa, foram cultivados 20 bioreatores com capacidade útil aproximada de 18 L ou 2 kg de cavaco. Esse cultivo inicial foi realizado com uma carga de inóculo na forma de micélio de 500 mg/kg de madeira (ambos em base seca), sem adição de nutrientes, e incubado por 30 dias até seu uso. Esse processo gerou 40 kg de semente.

b) Etapa 2

A segunda fase consistiu em utilizar os 40 kg de semente obtidos na Etapa 1 como inoculante já em planta piloto, numa fração semente/cavaco de processo de 5%. Dessa etapa, obtivemos 800 kg de cavaco, que se transformaram em nossa segunda geração de semente após uma incubação por 60 dias.

c) Etapa 3

A terceira geração de semente foi obtida através do uso dos 800 kg de semente da etapa anterior. Para a condução desse processo, já se fez necessária a mecanização da transferência da semente para a esteira de saída de cavacos (distribuidor). Em 3,5 horas de operação de nossa planta piloto, obteve-se uma pilha com aproximadamente 8000 kg, ou seja, adicionamos a semente numa fração de 10%. Essa pilha foi incubada por 90 dias. Esse tempo foi excepcionalmente prolongado por ter havido coincidência da existência dessa pilha com outro teste de biopolpação que fez uso do processo convencional de inoculação.

d) Etapa 4

A pilha de 45 toneladas foi construída numa operação ininterrupta da planta piloto de biopolpação por 24 horas. Para tanto utilizamos as 8 ton de semente (3ª geração) numa fração de aproximadamente 18%. Essa pilha foi incubada por 60 dias.

Desde a etapa 2 foi notório que os cavacos eram eficientemente colonizados por *C. subvermispora* e a presença de contaminantes foi significativamente menor que aquela

observada nos ensaios anteriores em escala piloto inoculados pelo sistema de aspersão. As observações visuais das pilhas, realizadas por inspeção diária, revelavam a ausência de contaminação expressiva, o aparecimento eventual de micélio branco fortemente aderido aos cavacos (típico de *C. subvermispota*) e, principalmente, a liberação de um odor adocicado muito característico dos cultivos de *C. subvermispota* sobre madeira.

A partir dos cultivos com inoculação por semente, houve uma maior demanda por métodos de quantificação da eficiência do processo de colonização da madeira por *C. subvermispota*. Isso porque a pilha de cavacos não é colonizada de forma propriamente homogênea, já que a inoculação por semente promove uma dispersão de micélio fúngico (agora aderido aos cavacos pré-cultivados) menos eficiente do que o sistema de inoculação por aspersão.

Uma das formas avaliadas para quantificar o processo biodegradativo na escala piloto foi o monitoramento da densidade básica da madeira ao longo do período de biodegradação. A determinação da densidade básica dos cavacos mostrou-se uma via simples de monitoramento da biodegradação. A ação fúngica acarreta na perda de massa da madeira devido a mineralização dos componentes. Por outro lado, não há alteração significativa do volume da madeira no mesmo período, indicando que a densidade básica deve diminuir em função do tempo de cultivo. Em ensaios iniciais feitos em laboratório, sob condições controladas e elevado grau de assepsia, obtivemos os dados mostrados na Figura 4.4. Pode-se notar que há uma diminuição significativa da densidade pelo 28º dia de cultivo (95% de confiança com base no teste de Tukey para n=3) e que a tendência foi sempre no sentido de se obter cavacos com menor densidade ao longo do tempo de cultivo.

Figura 4.4 Densidade básica de cavacos de *E. grandis* ao longo do tempo de incubação com *C. subvermipora* em ensaios de laboratório.

No ensaio piloto com inoculação por semente, obtivemos os dados de densidade básica mostrados na Figura 4.5.

Figura 4.5 Densidade básica de uma pilha de cavacos de *E. grandis* incubados numa pilha de 800 kg em planta piloto (etapa 2).

Observamos um comportamento não esperado na densidade básica dos cavacos nas primeiras semanas de incubação, com uma flutuação frente ao resultado inicial para só então iniciar o processo de diminuição a partir de 28 dias de cultivo. A variabilidade nos dados de densidade deve estar relacionada à dificuldade de se obter amostras representativas durante o procedimento de amostragem, uma vez que a obtenção de cavacos da região mais central da

pilha é bastante difícil e também por que nas amostras obtidas podia haver parte considerável de cavacos oriundos da fração de semente inoculante que sofreu biodegradação por tempo bastante prolongado como descrito anteriormente. De qualquer forma, a partir da quarta semana de cultivo observa-se o comportamento de diminuição de densidade esperado. Assim, se considerarmos uma densidade básica inicial de 408 kg/m^3 (média das quatro primeiras determinações) e a última analisada após 9 semanas de incubação (387 kg/m^3), observaremos uma redução de 5% na massa inicial. Na quarta etapa dessa série, de 40 ton, observou-se uma perda de cerca de 9% da massa inicial (413 e 376 kg/m^3 de densidade básica inicial e final, respectivamente), com flutuações semelhantes à demonstrada na figura 4.5. Esses exemplos excedem a perda normalmente considerada de 2% no ponto otimizado de custo x benefício entre envelhecimento e propriedades da pasta obtida (AKTHAR et al., 1998).

A madeira biotratada no terceiro teste piloto também foi refinada no processo industrial operando sob os dois regimes, TMP e CTMP. Diferentemente do que se observou nos dois primeiros testes, o refino dos cavacos dessa pilha obtida pelo sistema de inoculação por semente mostrou redução significativa no consumo de energia elétrica nos refinadores, conforme se observa na Figura 4.6.

Figura 4.6 Consumo de energia no refino do cavaco controle e no cavaco biopolpado cavaco biotratado por 60 dias. Ensaio de biopolpação iniciado com inoculação por semente.

Através das curvas azul e lilás, respectivamente, primeiro e segundo estágios de refino, pode-se observar a acentuada queda no consumo de energia, que foi mais pronunciada no primeiro estágio (curva azul). A curva cinza representa o total de energia consumida, ou seja, a soma dos dois estágios. A figura está segmentada de forma a indicar os diferentes tipos de cavaco usados na alimentação dos refinadores (TMP = cavacos controle sob regime TMP; BTMP = cavacos biotratados sob regime TMP; BCTMP = cavacos biotratados sob regime CTMP e; CTMP = cavacos controle sob regime CTMP). As médias do consumo de energia bruta, bem como o consumo de energia específico para cada uma dessas polpas está apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Consumo de energia elétrica de polpas TMP e CTMP de *E. grandis* observados durante o processamento de madeira biotratada após inoculação pelo sistema de semente (terceiro teste piloto)

Polpa	Potências Aplicadas MWh			Consumo Específico	
	1°	2°	Total	ton/h	kWh/ton
TMP	3,63	2,51	6,14	6,73	913
CTMP	3,92	2,52	6,44	6,20	1038
BioCTMP	2,87	1,82	4,69	6,20	756
BioTMP	2,74	2,01	4,75	6,38	745

O uso dos cavacos biotratados causou uma redução na produtividade da planta de refino industrial, provavelmente porque a densidade do cavaco biotratado era menor que aquela dos cavacos controle. Com relação ao consumo específico de energia, observamos uma redução expressiva na BioTMP comparada com a TMP (18%) e outra ainda maior entre a BioCTMP e a CTMP (27%).

As propriedades das polpas e biopolpas obtidas estão organizadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Propriedades das polpas e biopolpas obtidas com o refino da pilha piloto inoculada por semente com prévia descontaminação dos cavados.

Polpa	CSF	Alvura	C.A.R.	Delamin.	Vol. Esp.	Palitos	Bauer McNett (%)		
	mL	°GE	km	kgF/pol ²	cm ³ /g	%	R#30	P30-R200	P#200
TMP	472 ± 31	55 ± 2	1,2 ± 0,2	6,1 ± 0,6	3,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	15 ± 7	58 ± 11	28 ± 4
CTMP	485 ± 61	53 ± 3	1,6 ± 0,3	7,0 ± 2,1	3,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	18 ± 13	57 ± 10	25 ± 2
BTMP	455 ± 26	45 ± 2	1,2 ± 0,2	6,3 ± 0,7	3,3 ± 0,1	0,5 ± 0,2	16 ± 3	58 ± 1	26 ± 2
BCTMP	409 ± 23	46 ± 1	1,6 ± 0,2	8,3 ± 0,9	3,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	18 ± 4	53 ± 6	30 ± 2

A economia de energia observada resulta da maior facilidade de refino dos cavacos biotratados. Isso permite aumentar a distância entre os discos refinadores o que acarreta num menor consumo de energia elétrica. Operacionalmente se observou que mesmo afastando os discos refinadores significativamente, a madeira biotratada ainda produzia polpas com um maior grau de drenabilidade (maior CSF).

A alvura inicial das biopolpas foi significativamente menor que a alvura das polpas controle (Tabela 4.5), entretanto isso não afetou de forma expressiva a linha de branqueamento, pois a alvura final de todas as polpas obtidas nesse período foi constante com cerca de 80° GE, mantendo-se a mesma dosagem de peróxido alcalino para o branqueamento (9% de peróxido em base polpa seca). De fato, um estudo detalhado sobre o branqueamento de biopolpas TMP de eucalipto mostrou esse efeito. Nesse estudo polpas TMP obtidas com cavacos biotratados, mais escuras que o controle, foram submetidas a um tratamento com DTPA seguido de uma lavagem (extração) alcalina. Como resultado, observou-se ganho de 11 pontos de alvura para a bio-TMP, e um ganho desprezível para a polpa TMP controle. Adicionalmente, a bio-TMP teve uma branqueabilidade superior à da polpa TMP controle, ganhando mais pontos de alvura para uma carga definida de peróxido. Isso resultou em polpas bio-TMP e TMP controle com alvuras muito similares em branqueamentos com cargas de peróxido alcalino superiores a 5% (GUERRA; PAVAN; FERRAZ; 2006).

A resistência à tração (expressa como comprimento de auto-ruptura) não apresentou tendência clara ou definida na comparação entre polpas controle e biopolpas, mostrando valores muito próximos entre si (TMP x BioTMP e CTMP x BioCTMP). Por outro lado, a resistência à delaminação apresentou valor médio de 6,6 kgF/pol² para as polpas controle, e 7,3 kgF/pol² para as biopolpas, ou seja, aumento de 11%.

O volume específico das polpas também não mostrou tendência definida, com valores muito próximos entre si. O teor de palitos foi maior para as biopolpas (0,40%) comparado ao das polpas controle (0,12%) apesar de as distribuições de tamanho de fibras terem sido muito semelhantes. Uma observação a ser feita é que a fração de fibras correspondente a finos foi 5% maior nas biopolpas comparado às polpas controle, entretanto, essa diferença tem magnitude menor ou igual ao erro do método analítico empregado.

Considerando que o sistema de inoculação por semente foi bastante promissor para a operação da biodegradação em escala piloto, um teste adicional de biodegradação foi realizado aplicando essa metodologia de inoculação, porém simplificando ainda mais a operação do sistema, já que se utilizou cavaco fresco recém picado para alimentar a planta piloto buscando eliminar as etapas de descontaminação e resfriamento dos cavacos. Essa abordagem poderia simplificar bastante o processo como um todo, tanto do ponto de vista operacional, quanto do ponto de vista de custo, pela eliminação de consumo de vapor, de energia elétrica das roscas e ventiladores, além de minimizar os custos de mão de obra para operação do processo de inoculação.

O escalonamento utilizado nesse quarto ensaio piloto foi o mesmo descrito para o teste piloto anterior, porém o cavaco misturado à semente a partir da etapa 2 foi sempre cavaco fresco recém picado, que não passou pelo sistema de descontaminação por vapor e pelo resfriamento. Nesse caso, a pilha final de 45 ton foi montada na forma cônica em não em U como no teste descrito anteriormente, pois essa configuração de pilha foi operacionalmente

mais simples e rápida de ser preparada. A Figura 4.7 ilustra esse procedimento de aumento de escala a partir de fotos obtidas nos ensaios em escala piloto.

Figura 4.7 Ilustração das quatro etapas envolvidas na obtenção de uma pilha de 45 ton de cavacos biotratados pelo processo via semente.

Outra alteração introduzida na preparação das pilhas durante as etapas de escalonamento foi o uso do sistema de silo e roscas (originalmente usados para as etapas de descontaminação e resfriamento) simplesmente como transportadores e homogeneizadores de cavacos frescos com a semente inoculante na etapa 3, que corresponde a formação da pilha de 8 ton. O uso do sistema de roscas nessa etapa se mostrou um procedimento equivocado, pois não obstante observar-se um excelente desenvolvimento da semente até o final da Etapa 2, houve um pronunciado desenvolvimento de contaminantes na pilha de 8 ton da Etapa 3. A partir da etapa 3, esse ensaio mostrou pouca eficiência de colonização dos cavacos por *C. subvermispora* e conseqüentemente os resultados de refino industrial do material biotratado não apresentaram os benefícios de redução no consumo de energia esperado e já obtidos no terceiro ensaio de biopolpação piloto (dados não apresentados).

A contaminação observada a partir da terceira etapa desse teste permitiu identificar mais uma importante fonte de contaminação no processo de biopolpação em escala piloto, o próprio sistema de transporte de cavacos. Esse cenário mostra-se ainda mais provável se considerarmos a dificuldade observada no controle de contaminação nas tentativas de inoculação por aspersão, com o uso de auxiliar de crescimento. Isso pressupõe considerarmos

que o sistema de transporte através do qual se conduz as etapas de aquecimento e resfriamento do cavacos é uma fonte de contaminação independentemente dos processos de lavagem física e descontaminações químicas (com bactericidas) e físicas (temperatura) que precederam seu uso. Essa constatação é relevante na importância que arestas e acessos devem ter no projeto do sistema de inoculação, de forma que permita fácil acesso para limpeza e descontaminação, e dificulte pontos de acúmulo de sujeira.

Em função da contaminação observada na terceira etapa do escalonamento o processo foi repetido desde a primeira etapa. Nesse novo escalonamento, as instalações da planta piloto de descontaminação/resfriamento não foram utilizadas em nenhuma etapa, sendo que o cavaco inoculado foi picado com no máximo algumas horas antes de ser misturado à semente, ou seja, fresco e sem descontaminação. As pilhas de 800 kg (Etapa 2) e 8000 kg (Etapa 3) mostraram-se muito bem colonizadas por *C. subvermispora*. Em todas as etapas procurou-se cobrir as pilhas com uma lona plástica para se evitar perda excessiva de umidade, já que numa faixa de cerca de 30 cm adentrando-se na profundidade da pilha não foi possível manter a umidade elevada devido à configuração cônica e não em “U”.

O procedimento utilizado para o refino da madeira biotratada nesse ensaio foi semelhante àquele usado anteriormente, preparando-se polpas pelos processos TMP e CTMP. Os resultados de consumo de energia para produzir polpas com 500-550 mL de drenabilidade (CSF) estão apresentados na Figura 4.8.

Figura 4.8 Consumo de energia no refino do cavaco controle e do cavaco biopolpado para as produções de TMP e BioTMP; CTMP e BioCTMP.

Observa-se de imediato o efeito de redução do consumo de energia, entretanto, essa economia de energia foi inferior àquela observada no teste que utilizou cavacos descontaminados com inoculação por semente. A Figura 4.9 apresenta os resultados combinados para facilitar a análise.

Figura 4.9 Comparativo do consumo de energia no refino do cavaco controle e do cavaco biopolpado para as produções de TMP e BioTMP; CTMP e BioCTMP, nos testes com e sem descontaminação do cavaco inoculado

De fato, os dois testes de refino industrial não são propriamente comparáveis, pois existiu um longo intervalo de tempo entre os dois ensaios e, conseqüentemente, os parâmetros de operação da planta industrial, tanto sob regime TMP como CTMP não foram idênticos nos dois casos. No teste com cavacos não descontaminados a planta industrial apresentava uma maior produtividade geral, o grau de refino das polpas produzidas era menor (500-550 mL de CSF) e o consumo específico de álcali no regime CTMP era maior. Também os discos refinadores usados nesse teste foram alterados, sendo mais eficientes que os anteriores no sentido de minimizar o consumo específico de energia. A Tabela 4.6 apresenta um panorama das condições médias citadas para os dois períodos dos ensaios sob comparação (testes com e sem descontaminação dos cavacos com inoculação por semente de *C. subvermispora*). De fato, a comparação dos resultados desses 2 últimos ensaios em escala piloto com refino em escala industrial reforçam uma observação que nosso grupo de pesquisas tem feito comparando dados obtidos em escala de laboratório com aqueles obtidos em escala industrial (FERRAZ et al., 2008). Em síntese, temos observado que quanto menor é o grau de refino e quanto maior a eficiência dos refinadores, menor é o benefício obtido com o biotratamento da madeira. Ou seja, claramente a madeira biotratada facilita o funcionamento de refinadores, uma vez que o biotratamento diminui a coesão estrutural da madeira facilitando seu desfibramento e refino mecânico. Entretanto, esse benefício será tão maior quanto mais exigido em intensidade e qualidade estiver sendo o processo de refino, logo, processos desenhados para a produção de polpas menos refinadas ou refinadas a consistências inferiores serão menos sensíveis à economia potencial de energia.

Tabela 4.6 – Condições de processo com influência no consumo específico de energia e na avaliação da eficiência do processo de biopolpação.

Ensaio de Biopolpação	Produtividade (tsa/h)	CSF mL	Álcali Impreg. ¹ (kg/tsa)	Discos Refinadores Fornecedor	C.E.Energia (KWh/tsa)
Com Descont.	6 a 7	420 a 480	10 a 12	Inox (nacional)	900 a 1000
Sem Descont.	9 a 10	500 a 550	30 a 35	JL/Metso (importados)	800 a 850

1 – Válido apenas para CTMP e Bio CTMP

Uma análise baseada nos consumos de energia específica observados em cada teste (com e sem descontaminação) pode indicar a importância de cada uma das variáveis citadas anteriormente e mais uma, a eficiência do biotratamento. Os dados para essa análise estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Consumo específico de energia e a importância relativa das variáveis avaliadas no âmbito temporal.

Polpa	Cons. Espec. Energia (kWh/tsa)		Variação	Variáveis Influentes			
	C/ Descont.	S/ Descont.		Grau de Refino	Padrão de Disco Refin.	Nível Impregn.	Eficiência Bioratam ^{to}
TMP	913	717	-21%	✓	✓		
Bio TMP	745	670	-18%	✓	✓		✓
CTMP	1038	698	-27%	✓	✓	✓	
Bio CTMP	756	614	-19%	✓	✓	✓	✓

Pela indicação da Tabela 4.7 verificamos que no teste em que os cavacos foram inoculados sem prévia descontaminação, o consumo de energia foi de 20 a 30% inferior àquele observado no primeiro teste, e ainda, que as biopolpas foram aquelas que menos energia demandaram. Além dessas observações podemos inferir através da comparação entre as linhas:

TMP e CTMP: vemos que as condições de refino envolvendo a redução na intensidade de refino, o desenho dos discos refinadores, e eventualmente outros fatores como consistência de refino, contribuíram com um redução de cerca de 20% no consumo específico de energia ao longo do intervalo compreendido entre os testes com e sem descontaminação (cerca de 3 anos). De forma análoga, podemos supor que o aumento na impregnação química foi responsável por uma redução adicional de cerca de 5%;

BioTMP e BioCTMP: os mesmos fatores acima mencionados, embora também estivessem ativos no refino da madeira biotratada, foram menos intensos. Essa constatação está alinhada com a discussão já apresentada, de que a economia de consumo de energia é proporcional à

intensidade de refino, i.e. quanto mais refinado e quanto mais mecânico o refino (menor impregnação) maior será a economia observada. Assim, constatamos que ao longo do tempo considerado, as duas variáveis foram direcionadas no sentido de se reduzir o ganho no consumo específico de energia.

As propriedades mecânicas das polpas obtidas no ensaio que utilizou cavacos não descontaminados está mostrada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Propriedades das polpas e biopolpas obtidas com o refino da pilha inoculada por semente sem a etapa de descontaminação dos cavacos.

Polpa	CSF¹	C.A.R.	Delamin.	Vol. Esp.
	ML	Km	kgF/pol²	cm³/g
TMP	535	1,4 ± 0,2	7 ± 1	3,2 ± 0,1
CTMP	495	2,3 ± 0,3	14 ± 1	2,5 ± 0,1
BioTMP	544	1,3 ± 0,2	7 ± 1	3,4 ± 0,1
BioCTMP	537	2,1 ± 0,2	13 ± 1	2,6 ± 0,1

1 – Apresentado sem desvio-padrão por ser obtido pela conversão de Shopper-Riegler

Comparando-se as Tabela 4.8 e Tabela 4.1, observa-se realmente o acréscimo nos valores de CSF (menor intensidade de refino), e ainda, maiores diferenças nas propriedades de resistência à tração e à delaminação entre as polpas impregnadas (CTMP e BioCTMP) comparadas com aquelas refinadas essencialmente com ação termomecânica (TMP e BioTMP). Como haveria de se esperar, uma redução considerável foi observada nos valores de volume específico das polpas impregnadas, concomitantes (comprometidas) com o acréscimo dos níveis de tração.

A comparação das biopolpas com as polpas convencionais novamente mostrou que a resistência das biopolpas não foi significativamente alterada em relação aos respectivos controles, demonstrando que o objetivo de se aumentar as propriedades mecânicas das biopolpas comparadas às convencionais não foi atingido também nesse teste piloto.

De fato os ganhos em propriedades mecânicas das fibras provenientes de cavacos biopolpados são tão maiores quanto mais intenso for o uso de força mecânica para promover o desfibramento/refino da polpa. Um fenômeno similar pode ser observado quando se comparam as propriedades de resistência e opacidade de polpas TMP, CTMP e Kraft. Nesse caso, quanto maior a força mecânica empregada no desfibramento/refino, menor é a resistência e maior é a opacidade das polpas em análise, sendo que a resistência aumenta no sentido inverso da demanda por força mecânica de desfibramento/refino ($TMP < CTMP < Kraft$) (SALMÉN et al., 1998). Poderíamos imaginar que da mesma forma que cargas crescentes de impregnação química substituem a demanda por energia mecânica, o biotratamento proporcionaria ganhos de qualidade na polpa quando pudesse substituir parte expressiva da demanda por energia mecânica de desfibramento/refino.

4.3 INOCULAÇÃO DE *E. GRANDIS* COM ESPOROS DE *P. CHRYSOSPORIUM* APLICADO PELO SISTEMA DE ASPERSÃO

Conforme discutido nos itens anteriores, um grande problema observado nos ensaios piloto de biodegradação iniciados com o sistema de inoculação por aspersão foi a contaminação da pilha de cavacos por bolores oportunistas que crescem rapidamente, minimizando a capacidade de colonização da madeira por *C. subvermispora*. Uma das alternativas para contornar esse problema foi o uso do método de inoculação por semente, que por um lado tornou o meio menos propício ao desenvolvimento de contaminantes naturais, porém demandou maior tempo de biotratamento para a completa colonização dos cavacos na pilha de 45 ton (60 dias). Uma alternativa discutida e avaliada em escala laboratorial dentro de nosso grupo de pesquisas, foi a utilização do fungo *Phanerochaete chrysosporium* (MASARIN; VICENTIN; FERRAZ, 2007). Por essa opção, esperava-se inocular diretamente

o fungo sobre os cavacos sem descontaminação prévia, e ainda, utilizando o auxiliar de crescimento milhocina. Esse formato baseava-se em duas premissas:

- a) o fungo *P. chrysosporium* apresenta uma temperatura ótima de crescimento em cerca de 38°C o que acarretaria numa dificuldade para o desenvolvimento da maioria dos contaminantes nativos mesmo com o uso de milhocina;
- b) a capacidade de esporulação exibida por esse fungo, fato que facilita a produção de inóculo de *P. chrysosporium* relativamente ao *C. subvermispora*, pois a preparação de esporos para inoculação é consideravelmente mais simples que a produção de micélio por fermentação submersa. Além disso, o uso de esporos pode significar uma carga efetiva de inóculo muito superior em quantidade de células viáveis e nucleadoras de colonização, comparado ao uso de fragmentos de micélio no caso de *C. subvermispora*.

Essas vantagens foram parcialmente confirmadas em escala laboratorial no que se refere à capacidade de competição com contaminantes (MASARIN; VICENTIN; FERRAZ, 2007). Assim, buscando ganhos em propriedades mecânicas, mas principalmente economia em energia de refino com redução no tempo de incubação da pilha inoculada, conduziu-se um teste piloto com 10 toneladas de cavacos frescos inoculados com uma suspensão de esporos de *P. chrysosporium* em água e milhocina pelo sistema de aspersão. O teste foi realizado com apenas 10 ton de cavacos para garantir que o sistema de condicionamento de ar existente na planta piloto pudesse manter a condição de temperatura elevada (38°C) e umidade apropriadas em toda a pilha de cavacos.

A umidade da pilha foi mantida em níveis elevados através da umidificação do ar utilizado para o controle de temperatura da pilha. A temperatura, por sua vez, foi mantida em torno de 38 °C, com alguma variação, conforme se observa na Figura 4.10.

Figura 4.10 Monitoramento e controle de temperatura da pilha de 10 ton de *E. grandis* inoculado por aspersão com esporos de *P. chrysosporium*.

Na escala de 10 ton, o sistema de manutenção da pilha de cavacos com ar úmido foi eficiente para manter a temperatura entre 36 e 40 °C durante todo o período de cultivo. A diminuição da temperatura nos 3 dias que antecederam o refino dos cavacos ocorreu pelo desligamento proposital do sistema de condicionamento de ar. Algumas fotos da pilha, após os 39 dias de incubação estão apresentadas na Figura 4.11. A pilha foi mantida completamente coberta para evitar a liberação de esporos de *P. chrysosporium* ao ambiente, já que algumas espécies desse gênero apresentam risco de fitopatogenicidade (FAO, 2007). Observamos ainda que os níveis de contaminação encontrados na pilha foram relativamente baixos, concentrando-se no extremo interior da pilha.

Figura 4.11 Fotos da pilha antes de sua desmontagem e após as primeiras movimentações.

Para o refino industrial dessa pilha de cavacos, a produtividade da planta foi reduzida, pois o pequeno volume de cavacos disponível (10 ton) era suficiente para alimentar somente um dos silos de estocagem, enquanto a condição normal atual de operação da planta requer o uso concomitante dos 2 silos existentes. Os cavacos foram processados somente sob o regime CTMP, pois as 10 ton disponíveis não seriam suficientes para permitir a avaliação nas duas formas de refino, como utilizado nos casos anteriores. Os consumos bruto e específico de energia observados durante o refino são mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

Figura 4.12 Potência aplicada nos refinadores primário, secundário, e total, durante o período de refino dos cavacos controle e biotratados por *P. chrysosporium*.

Figura 4.13 Consumo específico de energia (CEE) nos refinadores primário, secundário, e total, durante o período de refino dos cavacos controle e biotratados por *P. chrysosporium*.

O resultado de 18,5% a menos no Consumo Específico de Energia (CEE) obtido já inclui a correção oriunda da redução de produtividade, que por sua vez, foi estimada pela diferença na consistência das amostras biopolpadas e controle (consistência 25% inferior na biopolpada, equivalendo à redução na produtividade). Constata-se que mesmo partindo de um valor bastante baixo de CEE (749 kWh/t) observado para a polpa CTMP controle, obteve-se expressivos 610 kWh/t para a BioCTMP.

As características das polpas obtidas com o cavaco controle e com a madeira biotratada estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados qualitativos das polpas coletadas após o segundo estágio de refino para o cavaco controle e para o cavaco biotratado.

		Controle	Biopolpa
Consistência	%	11,4	8,5
Somerville (0,15mm)	%	0,12	0,08
Shopper-Riegler	°SR	22	25
Freeness	mL CSF	470	390
Comprimento Fibra	µm (média)	557	540
Largura Fibra	µm (média)	30,5	31,8
Compr. Auto Ruptura	m (média ± 1DP)	2503 ± 113	3375 ± 104
Delaminação	kgF/pol ² (média)	14,3	17,5
Volume Específico	cm ³ /g (média)	2,9	2,7

Além da redução na consistência, já mencionada, observa-se que o teor de palitos (Somerville) da biopolpa foi 33% inferior comparada ao controle, indicando melhor aproveitamento da energia aplicada (que foi menor para biopolpa). Essa indicação é também confirmada pelos dados de Freeness e Shopper-Riegler, que indicam menor drenabilidade para a biopolpa. Outra observação consiste no conjunto dos resultados morfológicos, (comprimento e largura média das fibras) que se mostrou semelhante para a polpas analisadas.

As resistências à tração (comprimento de auto ruptura) e à delaminação mostraram tendências coincidentes, no sentido de ganhos na biopolpa comparado à polpa controle, conforme apresentado na Figura 4.14.

Figura 4.14 Resistências das polpas controle e biotratada, das amostras coletadas após o refino final.

Observa-se, para o caso da tração um ganho de 35%, ao passo que na delaminação o ganho foi de 22%. Esses resultados estão coerentes com o volume específico, 7% inferior para biopolpa, ratificando o compromisso existente entre volume específico e resistência da fibra.

Cumprе ressaltar que as diferenças apresentadas nas propriedades mecânicas não podem ser atribuídas unicamente ao grau de refino (Shopper-Riegler ou Canadian Standard Freeness), já que a experiência operacional com polpas CTMP demonstra que a diferença em drenabilidade observada é pequena e insuficiente para promover os resultados observados.

Por outro lado, dadas as condições do teste, que não permitiam muitos ajustes na planta industrial, os resultados observados não podem ser computados somente ao biotratamento, uma vez que a condição de consistência foi alterada (mantendo-se constante vazões de água de diluição e reduzindo-se involuntariamente a vazão de massa seca), e também a de impregnação, onde o consumo específico de álcali deve ter sido cerca de 30% superior à polpa controle.

Não obstante as dúvidas levantadas quanto às condições de consistência de refino, esse foi o teste em que a economia de energia foi associada a ganhos na qualidade da fibra, tendo se aproximado ainda mais dos objetivos inicialmente propostos nesse projeto.

Por fim nota-se que o tempo de incubação de 39 dias, embora inferior ao teste bem sucedido com o *Ceriporiopsis subvermispora* com o uso de semente (60 dias), ainda está além dos 15 dias que temos como objetivo, embora já demonstre um bom potencial de redução.

4.3.1 Monitoramento do Processo Biodegradativo na Pilha Inoculada com *P. chrysosporium* por Meio de Ensaio de Polpação CTMP em Escala de Laboratório.

Durante todo o desenvolvimento desse trabalho houve uma clara demanda por processos eficientes de monitoramento que indicassem com segurança a evolução do processo da biodegradação em escala piloto. Os métodos tradicionais de determinação de crescimento fúngico não se aplicam a escala piloto, visto que os contaminantes eventualmente presentes também apresentam em sua constituição os indicadores característicos de crescimento como teor de ergosterol, teor de proteínas totais ou teor de quitina. A determinação de atividade enzimática de MnP (enzima tipicamente produzida por *C. subvermispora*) foi avaliada em trabalhos paralelos dentro de nosso grupo de pesquisa, porém as etapas de extração das enzimas e determinação de atividade se mostrou muito morosa e não aplicável para a realidade instrumental momentaneamente disponível na planta piloto. Por outro lado, uma forma eficiente de acompanhamento do processo biodegradativo foi desenvolvida a partir de ensaios de polpação CTMP realizados em escala de laboratório (GUERRA; MENDONÇA; FERRAZ, 2005). Nesse caso, amostras de cavacos retiradas periodicamente das pilhas em estudo foram submetidas a polpação CTMP em laboratório e as polpas preparadas foram avaliadas quanto a drenabilidade e a resistência mecânica.

Esse tipo de monitoramento está exemplificado aqui para o caso específico da pilha de 10 ton inoculada com *P. chrysosporium*. Nesse caso, o acompanhamento foi ainda mais relevante, pois pode corroborar os dados obtidos posteriormente com a polpação em escala industrial, já que o processamento de somente 10 ton de cavacos biotratados na planta industrial poderia gerar dados que não fossem totalmente conclusivos.

Cavacos da pilha em questão foram amostrados aos 14, 21, 28, 35 e 42 dias após a inoculação, além de um controle não inoculado. Os cavacos foram pré-digeridos com sulfito

alcalino e refinados em moinho Jökro por tempos progressivos variando entre 60 à 220 minutos, em seguida as amostras foram classificadas. Com o aceite foi estimado o nível de refino através da determinação do Shopper-Riegler e formadas folhas para os ensaios físicos. O rejeito foi recolhido e seco em estufa para que fosse quantificado.

Conforme se observa na Figura 4.15, tal qual esperado, os cavacos biotratados apresentaram maior refinabilidade quando comparados com cavaco fresco.

Figura 4.15 Curvas de refino de cavacos de *E. grandis* pré-digeridos com sulfito alcalino. As diferentes curvas indicam os resultados para madeira controle (não biotratado) e madeira biotratada por 14, 21, 28, 35 e 39 dias.

Nota-se que para qualquer tempo de refino estudado, as amostras biotratadas geram polpas com maior grau de fibrilação, ou ainda, quando se avaliam as polpas preparadas a um mesmo grau de fibrilação, pode-se observar que as amostras biotratadas demandam menor tempo de refinamento, o que poderia ser traduzido como economia de energia no processo de obtenção de polpas bio-quimiomecânicas, corroborando dados já publicados (LEATHAM; MYERS; WEGNER, 1990; WALL; CAMERON; LIGHTFOOT, 1993; KALLIONEN, et al. 2003; GUERRA; MENDONÇA; FERRAZ, 2005).

As propriedades mecânicas das polpas produzidas são apresentadas nas Figuras 4.16A a 4.16B. Pode-se notar que os índices de tração são relativamente maiores (Figura 4.16A), no entanto, devido a diferença no grau de refino do controle em relação às amostras biotratadas, a

interpretação dos dados se tornou mais difícil. Os índices de resistência ao rasgo mostraram-se superiores para os cavacos biopolpados na maior parte da curva de refino (Figura 4.16B), neste caso mesmo com a diferença no grau de fibrilação foi possível uma boa interpretação dos dados.

Figura 4.16 Resistência dos papéis preparados a partir de fibras obtidas frente aos ensaios de tração (A), e rasgo (B). As curvas indicam os resultados para a madeira controle (CTR) e madeira biotratada por 14, 21, 28, 35 e 39 dias.

A Tabela 4.10 mostra a fração de rejeitos da amostra controle e biotratadas. A quantidade de rejeitos ao longo do tempo de refino foi menor para as amostras biotratadas frente ao controle. Estes dados estão de acordo com a maior refinabilidade apresentada na Figura 4.16.

Pode-se verificar que o resultado de uma batelada de testes referentes a um período de incubação demora vários dias para ser obtido, uma vez que inclui a amostragem, lavagem do cavaco, secagem ao ar, cozimento, refino, lavagem e classificação da polpa, formação da folha, condicionamento da folha e ensaios. Esse tempo é demasiado longo para permitir que a metodologia em questão seja usada como ferramenta de controle do processo, principalmente se o objetivo do controle for a definição do momento ideal de interromper o cultivo para enviar os cavacos ao processo de refino industrial. Por outro lado, a técnica de polpação CTMP em laboratório permitiu corroborar os benefícios observados pelo processamento

industrial dos cavacos com relação à redução no consumo de energia e a melhora das propriedades mecânicas da biopolpa.

Tabela 4.10 Tempo de biotratamento, tempo de refino, °SR e rejeito (%) das amostra controle e biotratadas

Tempo de incubação	Tempo de refino (min)	°SR	Rejeito (%)
Controle	60	15,4	8,90
	120	20,0	2,90
	220	46,2	2,90
14 dias	60	15,7	3,63
	120	32,7	1,36
	220	48,7	0,81
21 dias	60	16,7	4,77
	120	33,8	1,36
	220	51,9	0,54
28 dias	60	16,1	4,86
	120	28,3	1,04
	220	53,4	0,23
35 dias	60	15,7	2,72
	120	26,8	0,63
	220	45,5	0,54
39 dias	60	16,7	6,54
	120	31,6	2,00
	220	51,0	1,36

4.4 ANÁLISE DE VIABILIDADE FINANCEIRA DO PROCESSO DE BIOPOLPAÇÃO

Com base nos ensaios de biodegradação de *E. grandis* em escala piloto e do refino industrial da madeira biotratada foi possível realizar um estudo sobre os custos e os benefícios que poderiam ser obtidos com a implementação do bioprocesso. A análise de pré-viabilidade financeira foi conduzida a partir dos benefícios econômicos esperados com a redução no consumo de energia elétrica pelos refinadores industriais. A premissa inicial dessa análise foi de que a economia de energia obtida deveria ser, no mínimo, suficiente para custear os gastos da etapa de biotratamento que incluem:

- produção do inóculo (seja ele na forma de micélio, esporos, ou semente);
- aditivos de crescimento rápido (e.g. milhocina);
- mão-de-obra para construção e manutenção da pilha;

- d) utilidades (água, vapor, energia elétrica) necessárias na construção e manutenção da pilha;
- e) perda de biomassa (madeira – 5%)
- f) custo de capital.

Um outro benefício a ser considerado, e especialmente relevante para o custeio de capital (financiamento), refere-se aos créditos de carbono que poderiam resultar da economia de energia. Esse assunto será discutido no capítulo 4.7.1.

Na análise que apresentamos a seguir, as principais variáveis consideradas foram a produtividade da planta de CTMP, o consumo específico e o custo da energia elétrica usada no refino, e, por fim, a economia esperada com o processo de biopolpação.

A produtividade de uma planta industrial de polpação TMP com opção de funcionamento no regime CTMP com a configuração apresentada na seção 3.8 da Metodologia pode ser admitida como sendo de **220 tsa/dia**. O consumo específico médio de energia elétrica de uma planta industrial com essa configuração (avaliado com base em dados obtidos diretamente em uma indústria de polpa CTMP) pode ser assumido como **816 ± 45 kWh/tsa**.

O preço da energia elétrica a ser considerado pode ser encarado sob dois diferentes aspectos. O primeiro deles é o preço efetivamente pago em contratos que negociam expressiva demanda em longo prazo no mercado livre, conseguindo assim condições mais ou menos vantajosas em função da oferta/demanda existente no período da negociação. Nesse caso, um exemplo de custo de energia praticado no ano de 2007 no mercado nacional era da ordem de R\$ **134,00/MWh**. A outra possibilidade para computar o custo da energia elétrica seria considerar o preço normal de mercado apresentado na Tabela 4.11, que se refere a dados disponibilizados recentemente e correspondem aos valores praticados em Junho de 2007 no Brasil. Nesse contexto, o custo de energia elétrica para uso industrial na região sudeste seria da ordem de R\$ **225,00/MWh**.

Tabela 4.11 – Tarifas médias por classe de consumo regional e Brasil (R\$/MWh) referentes ao ano 2007 - Junho

Classe de Consumo	Norte	Nordeste	Sudeste	Sul	Centro-Oeste	Brasil
Residencial	293,00	276,29	313,32	278,78	302,90	300,46
Industrial	215,88	207,98	224,66	204,44	220,58	216,88
Comercial	291,06	290,29	279,42	252,75	282,33	278,08
Rural	217,39	177,32	202,29	150,35	207,04	181,15
Poder Público	306,90	317,77	290,78	277,82	291,52	296,90
Iluminação Pública	166,06	171,79	171,84	145,66	165,11	167,03
Serviço Público	188,31	183,21	199,04	180,17	184,24	191,36
Consumo Próprio	286,94	303,51	303,24	244,79	297,65	294,58
Tarifa Média Total	263,51	250,69	269,34	226,29	263,42	258,07

Fonte: Aneel (<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=98&idPerfil=2>)

Na Tabela 4.12 está mostrado um exemplo de cálculo da redução no custo de produção de polpas mecânicas considerando uma economia de energia de 18% no refino industrial dos cavacos biotratados. Nesse exemplo, a economia no consumo específico de energia elétrica proporcionada pelo biotratamento dos cavacos foi considerada como **18%**, pois esse seria um valor plausível de se obter com base nos dados dos ensaios piloto que variaram de 7% a 18% no caso da polpação TMP e de 12% a 27% no caso da polpação CTMP com *C. subvermispora* e 19% com *P. chrysosporium*.

Tabela 4.12 – Redução no custo de produção de polpas mecânicas com base na economia de energia advinda do biotratamento da madeira.

		Energia elétrica ao custo de R\$ 134/MWh	Energia elétrica ao custo de R\$ 225/MWh
Produtividade	tsa/dia	220	220
Consumo Espec. de Energia Elétrica	kWh/tsa	816	816
Preço da Energia Elétrica	R\$/MWh	134	225
Economia de Energia Elétrica 18%	kWh/tsa	$0,18 \cdot 816 = 147$	$0,18 \cdot 816 = 147$
Economia Estimada	R\$/tsa	$147 \cdot 134 / 1000 = 19$	$147 \cdot 225 / 1000 = 33$
Economia Estimada	R\$/ano	$19 \cdot 220 \cdot 350 = 1.463.000$	$33 \cdot 220 \cdot 350 = 2.541.000$

Os dados da Tabela 4.12 consideraram uma economia de energia de 18%, porém sabe-se que o benefício econômico depende do nível de economia de energia obtido com o uso de

madeira biotratada e também do custo de mercado da energia elétrica. Uma simulação da redução de custos do processo de polpação para valores variáveis de economia de energia nos dois cenários em estudo está mostrada na Figura 4.17.

Figura 4.17 Redução dos custos de produção a partir do uso do processo de biopolpação em função do nível de economia e dos custos de mercado da energia elétrica. As linhas tracejadas indicam as reduções de custo esperadas para uma economia de energia de 18%.

A partir da simulação mostrada na Figura 4.17, pode-se estimar que no cenário com o custo da energia elétrica em R\$225,00/MWh, poderia haver uma economia no custo de produção das polpas mecânicas da ordem de R\$ 1,8/ton para cada ponto percentual de economia de energia obtido pelo uso da madeira biotratada. No cenário que pondera uma tarifa menor de energia elétrica (R\$134/MWh), a redução de custo também seria menor, sendo da ordem de R\$ 1,1/ton para cada ponto percentual de economia de energia obtido pelo uso da madeira biotratada.

Em decorrência das avaliações financeiras sobre o processo de biopolpação apresentados anteriormente, podemos chegar aos valores máximos aceitáveis para o custo operacional do processo de biopolpação. Como já foi mencionado, os custos do processo de biopolpação envolvem desde os gastos com o inóculo até os custos de processamento e

manutenção da pilha de cavacos durante o biotratamento (vapor, energia elétrica e mão de obra). Uma estimativa aproximada para os custos do biotratamento (SCOTT et al., 2002) indica um valor de US\$ 14,76/ton de polpa produzida, dos quais US\$ 2,00/ton representariam o custo do inóculo e de nutrientes como a milhocina e o restante compreenderiam custos de vapor, energia elétrica e mão-de-obra. Com base nesses dados e num valor do dólar americano de R\$ 1,80/US\$, poderíamos estimar um custo para o processo de biopolpação da ordem de R\$ 26,00/ton de polpa. De fato, o custo da etapa de biotratamento é de difícil estimativa, principalmente porque não há até o momento a produção em escala industrial de inóculo de *C. subvermispora* ou *P. chrysosporium*, quer para o sistema de inoculação por aspersão (micélio) ou por adição de semente. A obtenção de estimativas de custo para o consumo de vapor, energia elétrica e mão de obra é factível, porém os dados se limitam a realidade da escala piloto, que, como discutimos anteriormente, ainda carece de otimização e redesenho para uma eventual aplicação industrial.

Uma abordagem alternativa de avaliação econômica pode ser feita para definir valores limite de custo para a etapa de biotratamento em face dos benefícios oriundos da economia de energia decorrentes do uso de madeira biotratada. Na Figura 4.18 A e B estão simulados os valores de ganho real no processo de biopolpação em função da economia de energia e do custo do bioprocessamento. Essa simulação tomou como base o valor originalmente proposto por (SCOTT et al., 2002) para a etapa de biotratamento, além de variações para mais e para menos nas proporções de 0,5 a 2 vezes esse valor.

Figura 4.18 Simulação do benefício econômico devido a aplicação do processo de biopolpação considerando diferentes níveis de economia de energia e custos variáveis para o processo de biotratamento dos cavacos. (A) dados simulados considerando o custo da energia elétrica a R\$ 134,00/MWh; (B) dados simulados considerando o custo da energia elétrica a R\$ 225,00/MWh

Na Figura 4.18A, que parte da premissa da tarifa de energia elétrica no valor de R\$ 134,00/MWh, pode-se verificar que os benefícios econômicos da biopolpação passariam a ser obtidos quando a economia de energia devido ao uso de madeira biotratada superasse cerca de 24% quando se considera o custo do biotratamento sugerido por (SCOTT et al., 2002) (R\$ 26,00/ton). No cenário que considera a tarifa de energia elétrica como R\$ 225,00/MWh (Figura 4.18B), os benefícios econômicos oriundos da aplicação da biopolpação já poderiam ser obtidos a partir de cerca de 14% de economia de energia, quando o custo do biotratamento

é aquele proposto por (SCOTT et al., 2002). Obviamente, custos menores para a etapa de biotratamento permitiriam que os benefícios fossem obtidos mesmo com níveis menores de economia de energia nos dois cenários avaliados.

4.4.1 Créditos de Carbono

A avaliação da viabilidade econômica do processo de biopolpação apresentada anteriormente considerou somente os custos operacionais do processo. Obviamente, a implementação de uma planta industrial destinada ao biotratamento de cavacos numa escala da ordem de 220 ton/dia requer expressivos investimentos. Estimativas do investimento necessário foram apresentadas na introdução dessa tese (SCOTT et al., 1998; AKTHAR et al., 1997), sendo que a depender da tecnologia variavam entre 2,5 e 5-17 milhões de dólares. Esses valores se referem a sistemas de pilha exposta e reatores (cenário otimista e pessimista), respectivamente, para plantas de 300 t/dia e biotratamento de 15 dias. Outro estudo apresenta (KALLIONEN et al., 2003) um investimento de 17,3 milhões de euros para uma planta de 600 ton/dia para um sistema do tipo silo/reator, e 8,6 milhões de euros para um sistema baseado em silo aberto.

Uma alternativa que parece atrativa para o custeio de parte dos investimentos necessários numa planta de biopolpação seria a certificação do processo como uma “tecnologia de desenvolvimento limpo” o que permitiria a geração de créditos de carbono com valor de mercado suficiente para custear o investimento, conforme se detalha a seguir.

Em 1992 as Nações Unidas adotaram um tratado internacional, a *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC – Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima) com o objetivo de atingir a estabilização dos gases de efeito estufa na atmosfera. Os países integrantes deste tratado receberam o nome de Partes.

Em 1997 a Conferência das Partes realizada em Quioto deu origem ao Protocolo de Quito, que determina, principalmente aos países desenvolvidos, a obrigação de reduzirem as emissões de gases de efeito estufa e cria mecanismos financeiros para sua consecução. Entre estes mecanismos está o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), que busca alcançar tal objetivo por meio de implementação de projetos visem a redução destes gases (PROTOCOLO DE QUIOTO, 1998).

Esses projetos, denominados projetos de MDL, são financiados pelos países desenvolvidos e aplicados nos países em desenvolvimento. A forma como estes projetos se materializam varia em função dos grupos de interesses e da conjuntura e estrutura econômica e política dos países envolvidos, podendo envolver empresas, instituições e/ou governos.

Dessa forma, um mercado de créditos de carbono foi instituído, no qual empresas apresentam projetos certificados e quantidade de CO₂ que vai reduzir (como substituição de fontes poluentes por outras menos poluentes) ou captar (como florestas) dentre outras formas.

Embora metodologias de medição devam ser desenvolvidas e certificadas, essa se mostra uma alternativa bastante atraente para financiamento de projetos como o de Biopolpação. Embora a economia que aqui tratamos seja de energia elétrica, devemos considerar a existência de uma quantidade cada vez maior de termelétricas movidas a combustíveis fósseis (gás natural, diesel ou óleo combustível) na matriz energética brasileira. Mesmo sendo concebidas para entrar em operação em momentos críticos, esses momentos são cada vez mais frequentes e longos, de forma que a concepção se mostra passível de defesa.

Com base nessas considerações utilizamos como premissas os dois extremos de combustíveis fósseis quanto à capacidade poluidora, e normalmente utilizados em termelétricas: o gás natural e o óleo combustível, para avaliarmos a economia (em emissão de CO₂) representada por -150 kWh/tsa, obtida na biopolpação. As informações estão organizadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Cálculo de créditos de carbono correspondentes ao processo de biopolpação. Combustíveis considerados para termoeletricas: gás e óleo combustível.

		Gás	Óleo Combustível
Produtividade	t/a/dia	220	220
Consumo Espec. de Energia Elétrica	kWh/t/a	816	816
Preço da Energia Elétrica	R\$/MWh	127	225
Economia de Energia Elétrica 18%	kWh/t/a	$0,18 \cdot 816 = 147$	$0,18 \cdot 834 = 147$
Geração Estimada de CO ₂ ¹	kgCO ₂ /kWh	0,599	0,893
Economia Estimada de CO ₂	kgCO ₂ /t/a	$0,599 \cdot 147 = 88$	$0,893 \cdot 147 = 131$
Economia Estimada de CO ₂ /ano (créditos anuais em CO ₂)	tonCO ₂ /ano	$88 \cdot 220 \cdot 350 \cdot 0,001 =$ 6.780	$131 \cdot 220 \cdot 350 \cdot 0,001 =$ 10.100

¹ - Fonte: [http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/UniqueKeyLookup/SHSU5BPKWX/\\$File/co2emiss00.pdf](http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/UniqueKeyLookup/SHSU5BPKWX/$File/co2emiss00.pdf)
Carbon Dioxide Emissions from the Generation of Electric Power in the United States July 2000
Department of Energy and Environmental Protection Agency

Observa-se, portanto, que créditos anuais da ordem de 7 a 10 mil ton/ano de gás carbônico podem ser justificados. A valorização desses créditos pode ser feita tomando-se o preço médio atualmente praticado no mercado mundial. Para tanto, utilizamos um valor obtido da média de 19 projetos publicados na homepage de uma ONG (ECOBUSINESS, 2008), e atualizados em 05/12/2007. O valor encontrado foi de US\$ 18,3/tonCO₂, com um desvio padrão de US\$ 11,4/tonCO₂.

Assim, de acordo com o preço médio de mercado para a ton de CO₂, os créditos gerados resultariam num valor de mercado de aproximadamente 124 a 185 mil dólares anuais.

Embora a metodologia necessária para a certificação desse tipo de crédito ainda deva ser desenvolvida (pelo proponente), observa-se que tais créditos seriam significativos para o custeio do capital necessário na implantação da tecnologia em escala industrial. Deve-se ressaltar, que devemos ainda contabilizar que tais projetos consideram períodos bastante amplos de anos a décadas (tanto quanto a idade média prevista para o processo).

Assim sendo, a valorização da economia no gasto direto com energia elétrica apresentados na Tabela 4.12 podem ser considerados para o custeio dos gastos variáveis (a) a (e), apresentadas em 4.4.

5. CONCLUSÕES

Ao longo do tempo em que o trabalho se desenvolveu, o objetivo principal de desenvolver a tecnologia de biopolpação em escala piloto para a produção de polpas termomecânicas e quimiotermomecânicas de *E. grandis* praticamente não se alterou. A principal revisão foi uma concentração dos trabalhos no processo quimiotermomecânico, que passou a ser aquele exclusivamente utilizado em condições normais na planta industrial.

O resgate do desmembramento desse objetivo, apresentado na seção 1.4, nos auxilia na avaliação de eficácia do projeto e da hipótese de que é tecnicamente possível replicar em escala piloto e então industrial a tecnologia de biopolpação para *E. grandis* numa condição real de processo (não controlada). As etapas previstas foram:

- a) Desenhar e construir uma planta piloto para processamento de 50 toneladas de cavacos de eucalipto por batelada.

Essa meta foi atendida plenamente, sendo que outras variantes ao projeto original de descontaminação e inoculação direta por spray da suspensão de *C. subvermispora* foram testadas: (i) aquela que fez uso de semente (*C. subvermispora*) em cavaco descontaminado, (ii) em cavaco fresco (*C. subvermispora*); além da inoculação direta tanto de *C. subvermispora* quanto de *P. chrysosporium*.

- b) Operacionalizar o funcionamento da planta quanto às operações unitárias envolvidas; a saber, transporte de massa, descontaminação, resfriamento, sistema de inoculação e condicionamento.

Os mesmos comentários acima são aplicáveis a esse objetivo. Dificuldades relevantes de projetos de potência necessária nos acionamentos, meios de transporte (correias/esteiras), etc.

foram contornadas e relatadas. Diferentes tempos de incubação (manutenção) da pilha a diferentes temperaturas também foram satisfatoriamente conduzidas.

- c) Verificar a eficiência das etapas de descontaminação e resfriamento.

Quando aplicados em conjunto foi possível observar a eficácia da descontaminação depois dos ajustes como a inserção de pontos de aplicação do vapor no silo de alimentação. Por outro lado o resfriamento foi alterado de diversas formas, tanto no fluxo do ar refrigerante quanto nas etapas e desenhos de filtragem. Essas modificações visaram atingir o limite de temperatura, que foi alcançado, e também eliminar esporos contaminantes arrastados com o ar. Esse último esforço, embora houvesse reduzido substancialmente a ocorrência de contaminantes, não foi eficaz para sua eliminação.

- d) Realizar ensaios piloto para otimização do bioprocessamento.

Testes em várias escalas foram satisfatoriamente conduzidos no processo de biotratamento (0,8; 4; 10; 20 e 40-50 ton), e algumas dessas (10 e 40-50 ton) testadas no refino industrial. O resultado de cada um dos testes foi utilizado para otimizar o seguinte, num processo que provavelmente persistiria inclusive após a implantação da tecnologia em definitivo.

- e) Desenvolver um procedimento experimental que permita o monitoramento da eficiência da etapa de biotratamento.

Essa meta, embora perseguida, não resultou numa metodologia que desse resultado seguro e tampouco num tempo razoável para que fosse utilizado na identificação do momento ideal de biotratamento da pilha. Tentativas como a coleta de gases gerados com o biotratamento, e ainda, o nível de dissolução de material em solução alcalina ao longo do biotratamento foram conduzidos e se mostraram impraticáveis ou insensíveis às alterações esperadas como determinantes do tempo de incubação para o refino.

- f) Processar em escala industrial cavacos produzidos na planta piloto.

Satisfatoriamente conduzidos e com resultados válidos para a imensa maioria dos testes com escala superior a 10 ton, conforme mencionado no item (d) acima.

- g) Avaliar a economia de energia no processamento do cavaco e a qualidade das biopolpas geradas.

Essas metas foram atendidas em sua plenitude. A economia de energia chegou à mesma ordem de grandeza daquelas publicadas, entretanto, os ganhos de qualidade das biopolpas frente às polpas convencionais não foram observados. Essas duas características podem certamente ser observadas num processo otimizado e estável, com níveis de refino mais acentuado do que aqueles utilizados e/ou, mais intensamente nos processos termomecânicos.

- h) Avaliar a potencial economia na produção de papel tissue pela substituição de polpa Kraft por biopolpas.

A relevância dessa meta foi sendo reduzida à medida que os ganhos esperados em qualidade (geração de finos e tração, por exemplo) não foram observados. Assim sendo a economia a ser considerada passou a ser aquela advinda unicamente da economia de energia de refino. Algumas simulações foram então conduzidas com respeito à essa economia. Como resultado adicional, estimou-se ainda os custos variáveis envolvidos no processo de biotratamento, e uma análise crítica de viabilidade baseado nas premissas foi conduzida.

Resumidamente podemos concluir que a hipótese desse processo ser tecnicamente viável em condições industriais não controladas, com ambientes abertos não assépticos, para a madeira *E. grandis* foi testada e comprovada, mesmo que não otimizada ao limite que se julga possível. A análise financeira da tecnologia, por outro lado, não mostrou que a viabilidade para implementação industrial dependeria do nível de economia de energia obtido e dos custos da energia elétrica no momento da aplicação. As simulações preparadas mostram um cenário amplo para a questão financeira. Ao tomador de decisões na indústria caberia julgar a

viabilidade da aplicação, dependendo do momento econômico, principalmente no que diz respeito ao preço da energia elétrica.

Além das questões técnicas mencionadas nesse último item, o trabalho executado permitiu a divulgação de uma série de trabalhos científicos (listados a seguir) que certamente contribuíram com o aprimoramento do conhecimento no tema da biopolpação.

Artigos publicados em periódicos

- FERRAZ, A.; GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; MASARIN, F.; VICENTIN, M.P.; AGUIAR, A.; PAVAN, P.C. Technological advances and mechanistic basis for fungal biopulping. *Enzyme and Microbial Technology*, v. press, p. 000-001, 2008.
- GUERRA, A.; PAVAN, P.C.; FERRAZ, A. Bleaching, brightness stability and chemical characteristics of Eucalyptus grandis-bio-TMP pulps prepared in a biopulping pilot plant. *Appita Journal*, v. 59, n. 5, p. 412-415, 2006.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- FERRAZ, A. ; MENDONÇA, R. ; GUERRA, A. ; KITAZURO, E.R. ; PAVAN, P.C. Dissolução de polissacarídeos e propriedades das fibras durante a polpação bio-kraft de Pinus taeda. In: Congresso Iberoamericano de Investigacion en Celulosa y papel - CIADYCIP, 2006, Santiago. Proceedings do CIADYCIP 2006. Santiago : Universidad de Chile, 2006. v. 1. p. 1-6.
- GUERRA, A.; PAVAN, P.C.; FERRAZ, A. Bleaching, brightness stability and chemical characteristics of Eucalyptus-bio-TMP pulps prepared on a biopulping pilot plant. In: 13th Int Symp on Wood, Fiber and Pulping Chemistry, 2005, Auckland. Proceedings of the 13th Int Symp on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. Auckland: APPITA, 2005. v. 1. p. 317-321.

- FERRAZ, A.; SOUZACRUZ, P.B. ; AGUIAR, A.; VICENTIN, M.P.; MASARIN, F.; DOMINGOS, M.; MENDONÇA, R.; GUERRA, A.; PAVAN, P.C. Avances Recientes en el Proceso de Biopulpaje. In: 2005 IAWS e X Reunion Sobre Investigacion y Desarrollo de Productos Forestales, 2005, Concepción.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

- FERRAZ, A.; GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; VICENTIN, M.P.; AGUIAR, A.; MASARIN, F.; SEABRA, G.; PAVAN, P.C. Mill evaluation of wood chips biotreated on a 50-ton biopulping pilot-plant and advances on understanding biopulping mechanisms. In: 10th International Congress on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 2007, Madison. Proceedings of the 10th International Congress on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 2007. p. 1-2.
- GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; PAVAN, P.C.; FERRAZ, A. Bleaching and brightness stability of bio-CMP and bio-TMP pulps from Eucalyptus grandis. In: 9th Int Symp on Biotechnology in the Pulpa and Paper Industry, 2004, Durban. Book of Abstracts of 9th Int Symp on Biotechnol. Pulp Paper Ind, 2004. v. 1. p. 67-68.

Patentes depositadas

Projeto de patente depositado sobre a tecnologia baseada no uso de semente. Esse projeto foi descrito a partir do Exame de Qualificação desse projeto de tese, e intitulado: “Processo Industrial de Biopolpação de Eucalipto para a Produção de Polpas Termomecânicas e Quimiotermomecânicas”

Finalizo com a manifestação de minha expectativa pessoal de que esse processo ainda tem muito a ser otimizado, desde as manipulações genéticas dos fungos, até as sinergias esperadas com os cada vez mais atuais conceitos de biorefinarias. As preocupações globais acerca do aquecimento global, do uso de fontes limpas de geração de energia, e de processos

energeticamente mais eficientes e limpos nos indicam que a biopolpação é uma tecnologia que vem ao encontro dessas demandas, e por essa razão possivelmente receba novo impulso tecnológico. O horizonte para a viabilização financeira vai dessa tecnologia vai depender possivelmente de dois fatores:

- 1) do preço da energia elétrica (que deve se cada vez mais escassa e mais cara); e
- 2) dos investimentos para novos desenvolvimentos nessa tecnologia.

Nesse sentido espero que a tese tenha contribuído com essa nobre e urgente causa.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, M.; ATTRIDGE, M.C.; MYERS, G.C.; BLANCHETTE, R.A. Biomechanical pulping of loblolly pine chips with selected white-rot fungi. *Holzofrschung*, v. 47, p. 36-40, 1993.

AKHTAR, M.; BLANCHETTE, R.A.; BURNES, T.A. Using Simons stain to predict energy savings during biomechanical pulping. *Wood and Fiber Science*, v. 27, p. 258-264, 1995.

AKHTAR, M.; BLANCHETTE, R.A.; KIRK, T.K. Fungal delignification and biomechanical pulping of wood. *Advances in Biochemical/ Engineering Biotechnology*, v. 57, p. 159-195, 1997.

AKHTAR, M.; BLANCHETTE, R.A.; MYERS, G.; KIRK, T.K. An overview of biomechanical pulping research. In YOUNG, R.A.; AKHTAR, M. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. 1a. Edição. Nova York: John Wiley & Sons, 1998, p. 309-340. ISBN 0471157708.

AKHTAR, M.; SCOTT, G.M.; SWANEY, R.E.; SHIPLEY, D.F. Biomechanical pulping: a mill-scale evaluation. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, p. 241-252, 2000.

BAJPAI, P.; BAJPAI, P.K.; AKHTAR, M.; JAUHARI, M.B. Biokraft pulpikng of eucalyptus with selected lignin-degrading fungi. *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 27, p. 235-239, 2001.

BLANCHETTE, R.A.; KRUEGER, E.W.; HAIGHT, J.E.; AKHTAR, M.; AKIN, D.E. Cell wall alterations in loblolly pine wood decayed by the white-rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Journal of Biotechnology*, v. 53, p. 203-213, 1997.

BRACELPA, Associação Brasileira de Celulose e Papel, Anuários do Setor, 2007a [on-line]. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/index.html>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

BRACELPA, Associação Brasileira de Celulose e Papel, Desempenho do Setor em 2007 e Projeções, 2007b [on-line]. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/desempenho_setor_abril2008.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2008.

BREEN, A.; SINGLETON, F.L. Fungi in lignocellulose breakdown and biopulping. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 10, p. 252-258, 1999.

BRUCE, A.; HIGHLEY, T.L. Control of growth of wood decay Basidiomycetes by *Trichoderma* spp. and other potentially antagonistic fungi. *Forest Products Journal*, v. 41, p. 63-67, 1991.

BRUCE, A.; KING, B.; HIGHLEY, T.L. Decay resistance of wood removed from poles biologically treated with *Trichoderma*. *Holzforschung*, v. 45, p. 307-311, 1991.

BRUCE, A.; SRINIVASAN, U.; STAINES, H.J.; HIGHLEY, T.L. Chitinase and laminarinase production in liquid culture by *Trichoderma* spp. and their role in biocontrol of

wood decay fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 35, p. 337-353, 1995.

BRUCE, A.; WHEATLEY, R.E.; HUMPHRIS, S.N.; HACKETT, C.A.; FLORENCE, M.E.J. Production of volatile organic compounds by *Trichoderma* in media containing different amino acids and their effect on selected wood decay fungi. *Holzforschung*, v. 54, p. 481-486, 2000.

CHRISTOV, L.P.; AKHTAR, M.; PRIOR, B.A. The potential of biosulfite pulping in dissolving pulp production. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 23, p. 70-74, 1998.

ECOBUSINESS, Mercado de crédito de carbono [on-line]. Disponível em:

<http://www.ecobusinesslinks.com/carbon_offset_wind_credits_carbon_reduction.htm>.

Acesso em 05 dez. 2007.

ERICKSSON, K.-E. L. Biotechnology in the pulp and paper industry. *Wood Science and Technology*, v. 24, p. 79-101, 1990.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations - Forestry Department.

Overview of forest pests - Brazil. In FOREST Health & Biosecurity Working Papers. Rome, Italy, 2007. Forest Resources Development Service Working Paper FBS/11E. Forest Management Division FAO.

FEIBEL, B.J. *Investment Performance Measurement*. New York: John Wiley & Sons, 2003.

Part One: Return Measurement. Cap. 2: Single Period Return, p. 25. ISBN 0471268496.

FERRAZ, A. Fungos decompositores de materiais lignocelulósicos. In: ESPOSITO, E.;

AZEVEDO, J.L. *Fungos: uma Introdução à Biologia, Bioquímica e Biotecnologia*. Caxias do

Sul: EDUCS, 2004, p. 215-242. ISBN 8570612443.

FERRAZ, A.; GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; MASARIN, R.; VICENTIM, M.P.;

AGUIAR, A.; PAVAN, P.C. Technological advances and mechanistic basis for fungal

biopulping. *Enzyme and Microbial Technology*, 2008, in press.

FISHER, K.; AKHTAR, M.; BLANCHETTE, R.A.; BURNES, T.A.; MESSNER, K.; KIRK,

T.K. Reduction of resin content in wood chips during experimental biological pulping

processes. *Holzofrschung*, v. 48, p. 285-290, 1994.

GOODELL, B. Brown-rot fungal degradation of wood: our evolving view. In GOODELL, B.;

NICHOLAS, D.D.; SCHULTZ, T.P. *Wood deterioration and preservation – advances in our*

changing world. Washington: Am. Chem. Soc, 2003. p. 97-118. ACS Symposium Series.

845ISBN 0841237972

GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; FERRAZ, A. Characterization of the residual lignins in

Pinus taeda biodegraded by *Ceriporiopsis subvermispora* by using in situ CuO oxidation and

DFRC methods. *Holzfoschung*, v. 52, p. 157-60, 2002.

GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; FERRAZ, A. Molecular weight distribution of wood components extracted from *Pinus taeda* biotreated by *Ceriporiopsis subvermispora*. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 33, p. 12-18, 2003.

GUERRA A.; MENDONÇA R.; FERRAZ, A. Bio-chemimechanical pulps from *Eucalyptus grandis*: strength properties, bleaching, and brightness stability. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 25, p. 203-16, 2005.

GUERRA, A.; PAVAN, P.C.; FERRAZ, A. Bleaching, brightness stability and chemical characteristics of *Eucalyptus grandis*-bio-TMP pulps prepared in a biopulping pilot plant. *Appita Journal*, v. 59, p. 412-5, 2006.

HIGHLEY, T.L.; RICARD, J. Antagonism of *Trichoderma* ssp. and *Gliocladium virens* against wood decay fungi. *Material und Organismen*, v. 23, p. 157-169, 1988.

HIGHLEY, T.L. Colonization and control of decay by *Trichoderma* in Douglas-fir and southern pine exposed above ground. In LLEWELLYN, G. D.; DASHEK W.V., O'REAR, C.E. Biodeterioration Research 4: Mycotoxins, wood decay, plant stress, biocorrosion, and general biodeterioration: In: MEETING OF THE PAN AMERICAN BIODETERIORATION SOCIETY, 4., 1991. New York: Plenum Press, 1994. p. 295-305.

HUNT, C.; KENEALY, W.; HORN E.; HOUTMAN, C. A biopulping mechanism: creation of acid groups on fiber. *Holzforschung*, v. 58, p. 434-439, 2004.

KALLIONEN, A.; PERE, J.; SIIKA-AHO, M.; LEHTILÄ, A.; MÄLKKI, H.; SYRI, S.;

THUN, R. Biotechnical methods for improvement of energy economy in mechanical pulping:

Cost estimate of the biotechnical methods. In: *VTT Tiedotteita – Research Notes 2183*.

Helsinki: Edita Prima Oy, 2003. cap. 5, p. 40-43. ISBN 9513861260.

KAPPEL, J. *Mechanical pulps: From wood to bleached pulps*. Atlanta, GA: Tappi Press,

1999. cap. 2, p. 3-44; cap. 4, p. 79-172; cap. 11, p. 361-377. ISBN 0898523540.

KIRK, T.K.; CULLEN, D. Enzymology and Molecular Genetics of Wood Degradation by

White-Rot Fungy. In YOUNG, R.A.; AKHTAR, M. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. 1a. Edição. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. p. 273-

307. ISBN 0471157708.

KLABIN S.A. O Projeto MA1100, Objetivos [on-line]. Disponível em:

<<http://www.klabin.com.br/ma1100/pt-br/objetivos.aspx>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

LEATHAM, G.; MYERS, G.C.; WEGNER, T.H. Biomechanical pulping of aspen chips:

paper strength and optical properties resulting from different fungal treatments. *TAPPI*

Journal, v.73, p. 249-255, 1990.

LEVY, J.F. The natural history of the degradation of wood. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. A321, p. 423-433, 1987.

LOBOS, S.; TELLO, M.; POLANCO, R.; LARRONDO, L.F.; MANUBENS, A.; SALAS, L.; VICUÑA, R. Enzymology and molecular genetics of the lignolytic system of the basidiomycete *Ceriporiopsis subvermispota*. *Current Science*, v. 81, p. 992-997, 2001.

MARKET PULP ASSOCIATION, Overview of the Wood Pulp Industry [on-line].

Disponível em: <http://www.pppc.org/en/2_0/2_1.html>. Acesso em: 25 abr. 2008.

MASARIN, F.; VICENTIM, M.P.; FERRAZ, A. Polpação quimiomecânica de *E.grandis* biotratado por *P.chrysosporium*. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3., 4-7 Março, 2007, Belo Horizonte - MG. *Proceedings*, 2007.

MASARIN, F.; FERRAZ, A. Evaluation of *Eucalyptus grandis* biopulping with *Ceriporiopsis subvermispota* under non-aseptic conditions, *Holzforschung*, v. 62, p. 1-7, 2008.

MENDONÇA, R.; GUERRA, A.; FERRAZ, A. Delignification of *Pinus taeda* wood chips treated with *Ceriporiopsis subvermispota* for preparing high-yield kraft pulps. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 411-418, 2002.

MESSNER, K.; SREBOTNIK, E. Biopulping: An overview of developments in na environmentally safe paper-making technology. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 13, p. 351-364, 1994.

MESSNER, K.; KOLLER, K.; WALL, M.B.; AKHTAR, M.; SCOTT, G.M. Fungal Treatment of Wood Chips for Chemical Pulping. In: YOUNG, R.A.; AKHTAR, M.

Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. 1a. Edição. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. p. 385-419. ISBN 0471157708.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*. Lavras, UFLA, 2002. Capítulo 5, p. 202-207. ISBN 8587692127.

MOSAI, S.; WOLFAARDT, J.F.; PRIOR, B.A.; CHRISTOV, L.P. Evaluation of selected white-rot fungi for biosulfite pulping. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 89-93, 1999.

PAVECA, Papeles Venezolanos C.A., La Planta de Pulpa [on-line]. Disponível em: <<http://www.paveca.com.ve/quienes%20somos.html>>. Acesso em 25 abr. 2008.

PROTOCOLO de Quioto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, [on-line]. Editado e traduzido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT com o apoio do Ministério das Relações Exteriores. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0012/12425.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2008.

RODDEN, G. Klabin MA-1100. *Pulp and Paper International*, 2007, Suplemento Abril.

SALMÉN, L.; LUCANDER, M.; HÄRKÖNEN, E.; SUNDHOLM, J. Cap. 4, Fundamentals of mechanical pulping. In GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. *Papermaking Science and Technology*. Atlanta: Tappi Press, 1998. v. 5, cap. 4. ISBN 9525216055.

SCORE, A.J.; PALFREYMAN, J.W.; WHITE N.A. Extracellular phenoloxidasas and peroxidase enzyme production during interspecific fungal interactions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 39, p. 225-233, 1997.

SCOTT, G.M.; AKHTAR, M.; LENTZ, M.J.; SWANEY, R.E. Engineering, Scale-Up, and Economic Aspects of Fungal Pretreatment of Wood Chips. In YOUNG, R.A.; AKHTAR, M. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. 1a. Edição. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. p. 341-384. ISBN 0471157708.

SCOTT, G.M.; SWANEY, R. New technology for papermaking: biopulping economics. *Tappi Journal*, v. 81, p. 153-157, 1998.

SCOTT, G.M.; AKHTAR, M.; SWANEY, R.E.; HOUTMAN, C.J. Recent developments in biopulping technology at Madison, WI. In VIIKARI, L.; LANTTO, R. *Progress in Biotechnology*. Amsterdam: Elsevier; 2002. p. 61-71. ISBN 0444510788.

STORA ENSO to cut magazine paper, newsprint and pulp capacity and reduce administrative staff. Stora Enso Oyj Stock Exchange Release 25 October 2007 [on-line]. Disponível em: <http://www.storaenso.com/CDAvgn/main/0,,1_-8683-18293-en,00.html>. Acesso em 11 mai. 2008.

SOUZA-CRUZ, P.B. *Morfo-fisiologia da biodegradação de madeiras por Ceriporiopsis subvermispora (Pil.) Gilbn. & Ryv. e Phebia tremellosa (Schrad.: Fr.) Nakas. & Burds. (Fungi, Basidiomycetes)*. 2005. 126 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP.

STAVISKI, N.; FRANÇA, L. Norske registra perdas e admite situação delicada. *Gazeta Mercantil de São Paulo*, 09 maio 2008. Caderno 5.

TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry. M-real Launches New Program to Improve Profits, Reduce Complexity [13-11-2007] [on-line]. Disponível em: <http://www.tappi.org/s_tappi/doc.asp?CID=183&DID=557852>. Acesso em: 07 mai. 2008.

TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry [on-line]. Disponível em: <<http://www.tappi.org>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

TIENVIERI, T.; HUUSARI, E.; SUNDHOLM, J.; VUORIO, P.; KORTELAINEEN, J.; NYSTEDT, H.; ARTAMO, A.; Cap. 7, Thermomechanical pulping. In GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. *Papermaking Science and Technology*: Atlanta: Tappi Press, 1998. v. 5, cap. 7. ISBN 9525216055.

WALL, M.B.; CAMERON, D.C.; LIGHTFOOT, E.N. Biopulping process design and kinetics. *Biotechnology Advances*, v. 11, p. 645-662, 1993.