



JORGE AMADO PINHEIRO

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDO DO EFEITO DAS ENZIMAS  
NO CONSUMO ENERGÉTICO DO  
PROCESSO DE REFINAÇÃO NA  
FABRICAÇÃO DE PAPEL *TISSUE*

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa  
Setembro, 2023





# ESTUDO DO EFEITO DAS ENZIMAS NO CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE REFINAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL *TISSUE*

**JORGE AMADO PINHEIRO**

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Mário Fernando José Eusébio  
Professor Auxiliar, NOVA FCT

**Coorientadores:** Eng.<sup>a</sup> Isabel Maria Gonçalves Rodrigues,  
Gestora de Serviços de Produção, RENOVA, F.P.A., S.A.

**Júri:**

**Presidente:** Teresa Maria Alves Casimiro Ribeiro,  
Professora Auxiliar, NOVA FCT

**Arguentes:** Ana Cecília Afonso Roque,  
Professora Associada com Agregação, NOVA FCT

**Orientador:** Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar, NOVA FCT



**Estudo do Efeito das Enzimas no Consumo Energético do Processo de Refinação na Fabricação de Papel *Tissue***

Copyright © Jorge Amado Pinheiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



Para a minha família.





## AGRADECIMENTOS

Esta dissertação não poderia ter sido realizada sem a ajuda, acompanhamento e disponibilidade de várias pessoas. Por esse motivo, quero agradecer:

À Eng.<sup>a</sup> Isabel Rodrigues, a minha orientadora responsável no projeto onde estava integrado, que me forneceu grande parte do conhecimento adquirido ao longo destes meses e ao Eng.<sup>o</sup> João Frazão que se tornou como um coorientador para mim, estando sempre disposto a retirar-me qualquer dúvida existente.

Ao professor Mário Eusébio, pelas reuniões de esclarecimento e pela carga exaustiva de trabalho que me impôs, resultando numa dissertação cada vez mais completa.

À empresa RENOVA, pela oportunidade de trabalho cedida e pelo apoio fornecido, em especial a todas as pessoas que formam a equipa de condutores e ajudantes da máquina 7, e aos profissionais de laboratório, que mesmo comigo a chateá-los, nunca deixaram de se mostrar dispostos a ajudar.

À instituição que é a FCT, por ser a minha segunda casa e me proporcionar experiências nos últimos 5 anos.

Aos meus amigos que já faziam parte da minha vida e aos que nela entraram, que sempre estiveram a meu lado nos bons e maus momentos, e me forneceram grandes momentos de distração.

À Sara Silva, por me ajudar e proporcionar momentos de clareza, por ser a minha confidente e não desistir de mim nos momentos mais difíceis.

À minha família, avós, tios, primos, mas em especial à minha irmã, de quem eu gosto tanto, à minha mãe por me educar de forma tão humilde, e ao meu pai que deu a vida para me poder dar tudo o que precisava. Obrigado.



"It may seem difficult at first, but everything is difficult at first."

- Miyamoto Musashi



## RESUMO

O presente estudo tem como objetivo investigar uma forma de diminuir o consumo energético durante o processo de preparação das fibras e, avaliar, se com a adição de enzimas na pasta é possível atingir-se uma redução significativa na energia consumida. É também avaliado se esta adição de enzimas provoca algum efeito nas propriedades das fibras e do papel *tissue*, como o índice de drenabilidade, resistência à tração e espessura. Como tal, foi estudada a aplicação de uma mistura de enzimas de composição desconhecida (Mistura E) em duas misturas de pastas diferentes (Mistura A utilizada na Experiência 1 e Mistura B utilizada na Experiência 2), para a fabricação de dois tipos de papel (15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup>). Este estudo, foi realizado à escala industrial, em ambiente fabril, no qual a enzima foi adicionada no pulper durante a fase de desagregação.

Verificou-se que o tratamento enzimático aumentou o índice de drenabilidade (°SR) e melhorou as propriedades de resistência do papel produzido, em ambas as experiências. Atingiu-se uma redução média no consumo energético dos refinadores, na Experiência 1, de 75% e 58% para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup>, respetivamente e, na Experiência 2, de 58% e 51%, onde se chegou à conclusão de que o uso da Mistura A, utilizada na Experiência 1, é benéfico para se obter uma maior poupança energética.

A aplicação de enzimas nas pastas utilizadas não só favoreceu a poupança energética, como ainda melhorou as propriedades da folha de papel *tissue*. Este resultado indica que os tratamentos enzimáticos na indústria do papel, podem vir a tornar-se cada vez mais frequentes para se atingir uma produção mais sustentável e com menores impactos ambientais.

**Palavas chave:** Drenabilidade, Poupança de energia, Enzimas, Composição da fibra, Refinação da pasta, Propriedades de resistência



## ABSTRACT

The aim of this study is to investigate a way of reducing energy consumption during the fiber preparation process and to assess whether a significant reduction in energy consumption can be achieved by adding enzymes to the pulp. It also assesses whether this addition of enzymes has any effect on the properties of the fibers and tissue paper, such as the drainability, tensile strength, and thickness. As such, the application of a mixture of enzymes of unknown composition (Mixture E) in two different pulp mixtures (Mixture A used in Experiment 1 and Mixture B used in Experiment 2) was studied for the manufacture of two types of paper (15.5 g/m<sup>2</sup> and 19 g/m<sup>2</sup>). This study was carried out on an industrial scale, in a factory environment, where the enzyme was added to the pulper during the disintegration phase.

It was found that the enzyme treatment increased the drainability (°SR) and improved the strength properties of the paper produced in both experiments. An average reduction in refiner energy consumption was achieved in Experiment 1 of 75% and 58% for 15.5 g/m<sup>2</sup> and 19 g/m<sup>2</sup> paper, respectively, and in Experiment 2 of 58% and 51%, which led to the conclusion that the use of Mixture A, used in Experiment 1, is beneficial for achieving greater energy savings.

The application of enzymes to the pulps used not only favored energy savings, but also improved the properties of the tissue paper sheet. This result indicates that enzymatic treatments in the paper industry may become increasingly common to achieve more sustainable production with less environmental impact.

**Keywords:** Drainability, Energy savings, Enzymes, Fiber composition, Pulp refining, Physical properties





# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Fabricação .....	2
1.1.1	Desagregação.....	2
1.1.2	Despastilhagem .....	3
1.1.3	Depuração.....	4
1.1.4	Refinação.....	5
1.1.5	Máquina de Papel.....	6
1.2	Contexto do estudo .....	10
1.3	Caso de estudo .....	11
1.4	Objetivos .....	12
1.5	Estrutura.....	12
<b>2</b>	<b>ESTADO DE ARTE .....</b>	<b>13</b>
2.1	A celulose, hemicelulose e lignina.....	14
2.1.1	Constituição das fibras.....	15
2.1.2	Processos de produção de pasta .....	16
2.2	A refinação.....	16
2.2.1	Efeitos da refinação nas fibras .....	18
2.2.2	Efeitos da refinação nas propriedades do papel.....	19
2.3	As enzimas.....	20
2.3.1	Efeitos das enzimas nas fibras.....	22

2.3.2	Efeitos das enzimas nas propriedades do papel.....	23
2.3.3	Tipos de Enzimas.....	24
2.4	Comparação de vários estudos da literatura.....	26
2.4.1	Condições de aplicação.....	26
2.4.2	Índice de drenabilidade.....	27
2.4.3	Índice de tração.....	29
2.5	Utilização de ferramentas estatísticas.....	34
2.6	Princípios laboratoriais.....	35
2.6.1	Determinação da consistência.....	35
2.6.2	Determinação da drenabilidade.....	35
2.6.3	Determinação da resistência à tração.....	36
2.6.4	Determinação da espessura.....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
3.1	Pasta de celulose.....	39
3.2	Mistura de enzima utilizada.....	39
3.3	Procedimentos técnicos.....	40
3.3.1	Drenabilidade e consistência.....	40
3.3.2	Resistência à tração.....	43
3.3.3	Espessura.....	43
3.4	Análise Estatística.....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
4.1	Experiência 1.....	48
4.1.1	Índice de drenabilidade.....	48
4.1.2	Resistência à tração e espessura.....	51
4.1.3	Análise estatística.....	54
4.2	Experiência 2.....	58
4.2.1	Índice de drenabilidade.....	58

4.2.2	Resistência à tração e espessura.....	60
4.2.3	Análise estatística.....	63
4.3	Comparação de Experiências.....	66
4.3.1	Poupança monetária.....	67
4.4	Análise de microscopia .....	68
5	CONCLUSÕES.....	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
A	DISTRIBUIÇÕES DOS DADOS.....	85
B	Tratamento Enzimático.....	91



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma das etapas de fabricação de papel <i>tissue</i> .....	2
Figura 1.2 - <i>Pulper</i> vertical .....	3
Figura 1.3 - Despastilhador.....	4
Figura 1.4 - Depurador de crivos (1), depurador centrífugo (2) e depurador de crivos de maior dimensão (3).....	5
Figura 1.5 - Cuba horizontal (1) e refinador bicônico (2) .....	6
Figura 1.6 - <i>Fan-pump</i> .....	7
Figura 1.7 - Representação do fluxo da caixa de chegada.....	7
Figura 1.8 - Representação da prensa do feltro e folha de papel com dois rolos .....	8
Figura 1.9 - Representação do <i>Yankee</i> .....	9
Figura 1.10 - Diferentes ângulos da lâmina crepadora.....	9
Figura 1.11 - Máquina de papel.....	10
Figura 2.1 - Estrutura química da celulose.....	14
Figura 2.2 - Camadas existentes na parede de celulose (adaptado de [31]) .....	15
Figura 2.3 - Gráfico da evolução das propriedades das fibras (adaptado de [1]).....	17
Figura 2.4 - Representação do processo de refinação (adaptado de [34]) .....	17
Figura 2.5 - Consequências da refinação das fibras (adaptado de [3]).....	19
Figura 2.6 - Representação da reação da hidrólise de celulose pelas enzimas.....	21
Figura 3.1 - Diferentes tipos de consistências (5% no copo 1, 3,5% no copo 2 e <1% no copo 3).....	40
Figura 3.2 - Aparelho de °SR novo (1) e antigo (2).....	42
Figura 3.3 - Guilhotina (1) e aparelho de ensaio de tração (2).....	43
Figura 3.4 - Micrómetro de precisão.....	44
Figura 3.5 - Fluxograma estatístico.....	46

Figura 4.1 - Gráfico de °SR em função da energia de refinação por tipo de papel e tipo de fibra (Experiência 1) .....	49
Figura 4.2 - Gráfico da resistência à tração e espessura em função da energia total por tipo de papel (Experiência 1).....	52
Figura 4.3 - Gráfico de °SR em função da energia de refinação por tipo de papel e tipo de fibra (Experiência 2) .....	59
Figura 4.4 - Gráfico da resistência à tração e espessura em função da energia total por tipo de papel (Experiência 2).....	61
Figura 4.5 - Linha de fibra curta sem refinação, (1) sem enzimas ampliado 4x, (2) com enzimas ampliado 4x.....	69
Figura 4.6 - Linha de fibra curta após refinação, (1) sem enzimas ampliado 10x, (2) com enzimas ampliado 4x.....	70
Figura 4.7 - Linha de fibra longa sem refinação, (1) sem enzimas ampliado 4x, (2) com enzimas ampliado 4x.....	70
Figura 4.8 - Linha de fibra longa após refinação, (1) sem enzimas ampliado 10x, (2) com enzimas ampliado 4x.....	71
Figura A.1 - Distribuição dos dados de °SR do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 1)	85
Figura A.2 - Distribuição dos dados físicos do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 1).	87
Figura A.3 - Distribuição dos dados de °SR do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 2)	88
Figura A.4 - Distribuição dos dados físicos do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 2).	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipo de enzima e o seu alvo de atuação .....	24
Tabela 2.2 - Condições de aplicação dos tratamentos enzimáticos .....	26
Tabela 2.3 - Efeito da refinação e das enzimas no índice de drenabilidade.....	28
Tabela 2.4 - Efeito da refinação e das enzimas no índice de tração.....	30
Tabela 2.5 - Efeito do tratamento assistido por enzimas na energia de refinação, índice de drenabilidade e índice de tração .....	32
Tabela 4.1 - Valores mínimos e máximos para as propriedades físicas por tipo de papel (Experiência 1).....	53
Tabela 4.2 - Tipo de distribuição dos valores de °SR (Experiência 1).....	54
Tabela 4.3 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para °SR (Experiência 1).....	55
Tabela 4.4 - Tipo de distribuição das propriedades físicas do papel (Experiência 1).....	56
Tabela 4.5 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para as propriedades físicas (Experiência 1).....	56
Tabela 4.6 - Resultados após realização do teste t-Student (Experiência 1) .....	57
Tabela 4.7 - Valores mínimos e máximos para as propriedades físicas por tipo de papel (Experiência 2).....	62
Tabela 4.8 - Tipo de distribuição dos valores de °SR (Experiência 2).....	63
Tabela 4.9 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para °SR (Experiência 2).....	63
Tabela 4.10 - Tipo de distribuição das propriedades físicas do papel (Experiência 2) .....	64
Tabela 4.11 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para as propriedades físicas (Experiência 2).....	65
Tabela 4.12 - Resultados após realização do teste t-Student (Experiência 2).....	65
Tabela 4.13 - Energia de refinação necessária para se atingir o valor de 22 °SR, para cada experiência, tipo de papel, tipo de fibra e com adição ou não de enzimas .....	66

Tabela 4.14 - Valores de energia médios para o índice de drenabilidade, respectivas reduções para cada refinador, tipo de papel e experiência, e poupança monetária.....	67
Tabela 4.15 - Valores de energia médios para as propriedades físicas do papel, respectivas reduções para cada refinador, tipo de papel e experiência, e poupança monetária.....	68
Tabela 4.16 - Energia de refinação aplicada e °SR atingido para cada amostra, com e sem enzima.....	69
Tabela A.1 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados do °SR do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 1) .....	85
Tabela A.2 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados das propriedades físicas do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 1).....	87
Tabela A.3 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados do °SR do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 2) .....	88
Tabela A.4 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados das propriedades físicas do papel de 15,5 g/m <sup>2</sup> e 19 g/m <sup>2</sup> (Experiência 2).....	89



## GLOSSÁRIO

<b>Estatore</b>	Prato estacionário de uma máquina rotativa, como um despastilhador ou refinador, que em conjunto com o rotor, desempenha um papel fulcral para o tratamento mecânico das fibras.
<b>Feltro</b>	Material sintético contínuo que faz parte do vestuário da máquina, composto por fibras sintéticas, concebido para ser usado em máquinas de produção de papel <i>tissue</i> , facilitando a formação e a secagem da folha.
<b>Fibra</b>	Filamentos de origem vegetal, dispostos longitudinalmente, que constituem a celulose e que desempenham um papel crucial na produção de papel, pois são a matéria-prima para a formação das folhas de papel, influenciando diretamente as propriedades e a qualidade do produto.
<b>Hote</b>	Componente essencial da máquina, equipado com tubagens que permitem o fluxo de ar quente circular até ao secador, que desempenha um papel fundamental, pois acelera a secagem da folha através da evaporação da água.
<b>Lábio</b>	Ranhura na caixa de chegada que permite um fluxo contínuo e controlado da suspensão fibrosa, garantindo que a pasta seja distribuída uniformemente ao longo da máquina de papel evitando acumulações ou desigualdades transversais de fibras.
<b>Outlier</b>	Pontos que estão significativamente afastados dos valores previstos, fora da dispersão típica.
<b>Pastilhas</b>	Conjunto de fibras que não foram separadas de forma adequada, formando aglomerados.

<b>Rotor</b>	Prato móvel de uma máquina rotativa, como um refinador ou despastilhador, que desempenha um papel no processamento de fibras de celulose, sendo responsável por um movimento rotativo que, em conjunto com o estator, ajuda a separar e desfazer aglomerados de fibras.
<b>Tamis</b>	Rede perfurada no interior do depurador que permite que a suspensão fibrosa passe através dos seus orifícios, enquanto as partículas indesejadas são retidas, contribuindo para a purificação da suspensão fibrosa.
<b>Teia</b>	Rede metálica que faz parte do equipamento da máquina de papel, que com aberturas específicas, permite otimizar a drenagem da água da suspensão fibrosa, auxiliando a formação da folha de papel.
<b>Tela</b>	Superfície lisa contínua sem porosidade, que pode fazer parte do material de vestuário da máquina, com o intuito de transferir a folha de papel até ao secador.

## SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CSF	<i>Canadian Standart Freeness</i>
DM	Direção de marcha do rolo
DT	Direção transversal do rolo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
SR	Schopper-Riegler
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>



## INTRODUÇÃO

A fabricação de papel tem evoluído ao longo dos anos, tendo-se assistido a um desenvolvimento muito significativo das máquinas da especialidade, face às exigências do mercado, sempre à procura de uma melhoria das características do papel. A partir da necessidade de um material leve e barato para substituir outros meios de comunicação escrita, como o papiro, surgiu o papel.

A sua invenção é atribuída ao chinês T'sai Lun, nos anos 100, que desenvolveu um método para criar folhas de papel a partir de fibras vegetais, permitindo a divulgação da escrita e da informação de maneira mais acessível e eficiente [1, 2]. Este método consistia em recolher cascas de árvores que eram posteriormente cozidas e batidas em pasta. Esta era misturada com água, onde seria de seguida filtrada e espalhada sobre uma superfície plana. Aquando da evaporação da água, as fibras ligavam-se entre si, formando uma folha de papel.

Em 1798, o francês Nicholas Louis Robert deu um passo importante na evolução da fabricação de papel ao criar a primeira máquina de papel. Isto revolucionou a produção de papel, tornando a mesma mais acelerada e acessível em grande escala [1, 2]. No entanto, foi em 1804 que os irmãos Fourdrinier trouxeram avanços importantes ao aperfeiçoar essa máquina. Eles apresentaram um método inovador de fabricação de papel contínuo e por várias etapas. Este processo envolvia a suspensão da pasta de celulose em água e, em seguida, o lançamento da mistura sobre uma teia metálica. À medida que a água era drenada, o papel era formado de maneira contínua. A folha ainda húmida era, então, transportada através de rolos que a pressionavam e de cilindros aquecidos, para uma secagem completa. À medida que a folha ficava pronta, esta era cortada, permitindo a produção de rolos longos e contínuos de papel, o que significou um avanço fundamental na indústria [1, 2].

Existem vários tipos de papéis, cada um classificado conforme a sua aplicação final. Nesta dissertação, os produtos em estudo são papéis para fins sanitários ou papéis *tissue*. Estes papéis possuem uma gramagem mais baixa, entre os 15 e 50 g/m<sup>2</sup> e a particularidade

de serem crepados [1]. Entre eles, destacam-se os papéis higiênicos, guardanapos, lenços, toalhas de mão, faciais e rolos de cozinha.

## 1.1 Fabricação

O processo de fabricação de papel *tissue*, engloba várias etapas e equipamentos, para o cumprimento de um objetivo próprio – criar uma folha composta por fibras entrelaçadas e comprimidas, ligadas umas às outras, principalmente para garantir a resistência e a qualidade do papel. De seguida, será explicado o processo de produção de papel *tissue*, que pode ser acompanhado pelo fluxograma presente na figura 1.1.

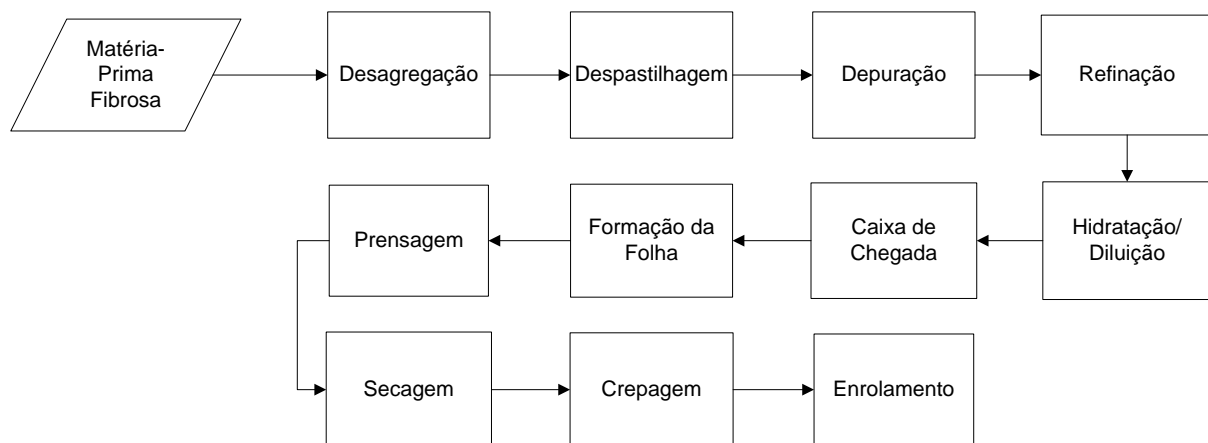


Figura 1.1 - Fluxograma das etapas de fabricação de papel *tissue*

### 1.1.1 Desagregação

As fibras de celulose podem ser fornecidas à etapa de desagregação de três formas: através de *pipeline*, com uma consistência entre 3% e 6% - sendo esta opção apenas viável se a fábrica estiver integrada com o processo de fabricação de celulose -, em fardos que podem ser compactos, na forma de blocos ou constituídos por folhas e, a granel - pasta levemente desidratada (siccidade de 35%) e não compactada [1, 3].

Assim sendo, o processo inicia-se com a desagregação de matéria-prima fibrosa, constituída por fardos de celulose com 10% de humidade [3]. O objetivo da desagregação é desintegrar os fardos de celulose, por ação mecânica num meio aquoso, para separar as fibras, ficando estas suspensas e formando como tal, uma suspensão fibrosa passível de ser bombeada para etapas posteriores do processo [1, 3].

Toda esta etapa desenvolve-se num equipamento denominado *pulper*. O *pulper* é um tanque metálico (de aço, ferro fundido ou outro material), equipado com um rotor (fundo ou

lateral), que cria agitação interna e força toda a pasta a passar por ele, formando uma mistura homogênea [1]. É importante realçar que o uso de água recuperada do processo aumenta a temperatura do processo de desagregação, melhorando assim a desintegração e tratamento de fibras [3]. A figura 1.2 apresenta um *pulper* vertical, equipamento utilizado no processo descrito.

A desagregação termina, então, com o descarregamento da pasta de celulose do *pulper* para os "tinões". Os tinões são tanques de armazenamento construídos em betão, revestidos com chapa no seu interior, podendo ser verticais ou horizontais. Estes apresentam uma hélice interna, que tem como objetivo, agitar sempre a suspensão fibrosa evitando assim uma mudança na consistência da suspensão fibrosa.



Figura 1.2 - *Pulper* vertical

### 1.1.2 Despastilhagem

Durante o processo de desagregação é possível que alguns aglomerados de fibras (denominadas em linguagem papeleira de "pastilhas") persistam. Para as conseguir desintegrar existe a etapa de despastilhagem. Esta etapa é levada a cabo pelo despastilhador que tem a função de desfazer esses aglomerados [1, 3]. O despastilhador, representado na figura 1.3, é constituído por dois discos, um rotor e um estator (pode ajustar-se a distância entre os dois), cujas superfícies apresentam ranhuras criadas por lâminas.

As fibras são projetadas (bombeadas) no centro do equipamento, onde se verifica uma mudança de direção [3]. A corrente de fibras ao passar pelas ranhuras do rotor e estator, divide-se em várias correntes que são aceleradas e drenadas repetidamente. Esse processo de aceleração e drenagem ajuda a desfazer as "pastilhas" de fibras, garantindo uma melhor desagregação. É importante ressaltar que o despastilhador não provoca um aumento no grau de refinação das fibras, ou seja, não reduz significativamente o tamanho das fibras [1].

Com esta etapa, garante-se uma melhoria do aspeto do papel produzido, evitando aglomerados de fibra indesejados e auxiliando na distribuição uniforme das fibras na folha final.



Figura 1.3 - Despastilhador

### 1.1.3 Depuração

A etapa de depuração tem como principal função a eliminação de impurezas que possam ainda existir no processo. Esta ocorre em diferentes sítios ao longo do processo de fabricação de papel.

Num dos sítios, onde esta etapa acontece, são utilizados dois tipos de depuradores: depuradores de crivos e depuradores por centrifugação, representados na figura 1.4 com os nº 1 e 2. Os depuradores de crivos consistem em cilindros com paredes perfuradas, nos quais a suspensão fibrosa é projetada contra as paredes pela força centrífuga gerada pela rotação de um rotor [1, 3]. Por sua vez, os depuradores por centrifugação ou de alta consistência utilizam um cone vertical invertido, no qual a suspensão fibrosa é projetada contra a parede do depurador pela ação da força centrífuga, enquanto o produto "aceite" é retirado na parte superior, permitindo a separação dos contaminantes das fibras em função do seu peso, a pasta é projetada para cima e os contaminantes "caem" na zona inferior [1, 3].

A segunda etapa de depuração, ocorre após uma diluição da suspensão fibrosa para diminuir a sua consistência [3]. Antes da caixa de chegada encontra-se um outro depurador de crivos e de maior dimensão, representado na figura 1.4 pelo nº 3, que permite através de tamises perfurados um fluxo contínuo livre de impurezas [3].



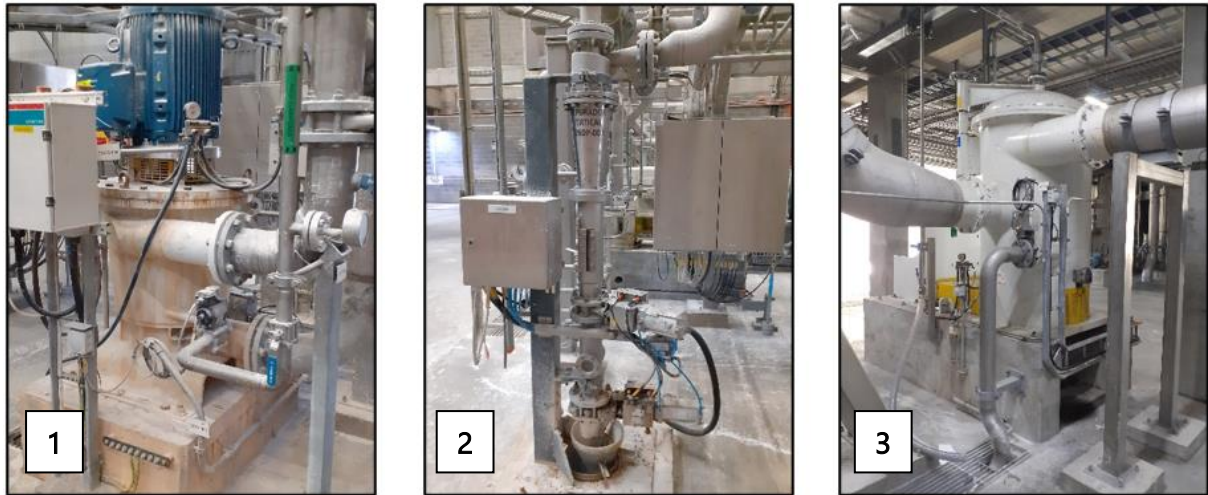


Figura 1.4 - Depurador de crivos (1), depurador centrífugo (2) e depurador de crivos de maior dimensão (3)

### 1.1.4 Refinação

A etapa crucial e de grande foco nesta dissertação é a refinação, que desempenha um papel fundamental na produção de papel *tissue* [1]. Esta etapa envolve um processo mecânico exercido sobre uma suspensão fibrosa, que resulta em alterações morfológicas e estruturais nas fibras. Os seus principais objetivos são aumentar a resistência mecânica do papel, promover a uniformidade da folha e realizar a fibrilação interna e externa das fibras [1, 4].

A refinação pode ser afetada por diferentes fatores: o tipo de pasta de celulose a refinar, visto que diferentes tipos de pasta necessitam de diferentes intensidades de refinação; a temperatura, já que as fibras são mais solúveis em água fria do que quente (esta provoca a sua desidratação e torna-as rígidas); o pH; a consistência da suspensão fibrosa (uma consistência mais elevada impede o contacto dos discos do refinador, enquanto uma consistência baixa, provoca um maior número de cortes); e, por fim, a velocidade de rotação, pois obtém-se uma maior fibrilação, contudo gasta-se mais energia.

Antigamente, utilizavam-se cubas horizontais, com a forma de um anel oval, com dois lados. Em um dos lados estava um cilindro pesado que apresentava lâminas metálicas que subia e descia [3]. O fundo da cuba, por baixo do cilindro, era curvo e tinha também lâminas fixas. O cilindro funcionava como um rotor e quando este rodava, as suas lâminas móveis e as lâminas fixas no fundo da cuba contribuíam para bombear a pasta, movendo-a pelo canal e fazendo-a passar pelas lâminas, provocando o seu trituramento [3].

Atualmente, a prática mais comum utiliza refinadores cónicos ou de discos. O refinador cónico consiste num cone maciço (rotor) que gira dentro de outro cone (estator), ambos com lâminas em sentido axial. O cone interior é forçado contra o cone exterior originando pressão que se desenvolve entre as lâminas do rotor e do estator e este cone (interior) tem

um deslocamento axial para se ajustar a distância entre as lâminas dos dois cones. A pasta é introduzida pelo extremo mais pequeno e a rotação do rotor no refinador bombeia a pasta para a próxima etapa. Este tipo de refinador pode ainda ser do tipo tricónico, onde apresenta um estator e dois rotores (um de cada lado), com uma maior velocidade de rotação.

O refinador de discos é o tipo mais utilizado, onde favorecem a fibrilação e não originam o corte da fibra. O ângulo do cone apresenta-se completamente aberto e oferece o mínimo de resistência ao caudal. Estes podem ter os dois discos a rodar em sentidos contrários aumentando a fricção ou dois discos em que ambos estão fixos e mexem-se axialmente.

A distância entre os discos de um refinador pode ser ajustada, permitindo controlar a intensidade de refinação, gerando um maior ou menor consumo de energia. No entanto, não deixa de ser a etapa que consome mais energia de todo o processo de fabricação, sendo essencial encontrar estratégias para a sua redução energética e consequentemente para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> [1, 3, 5]. A figura 1.5, ilustra uma cuba horizontal e um refinador bicónico.

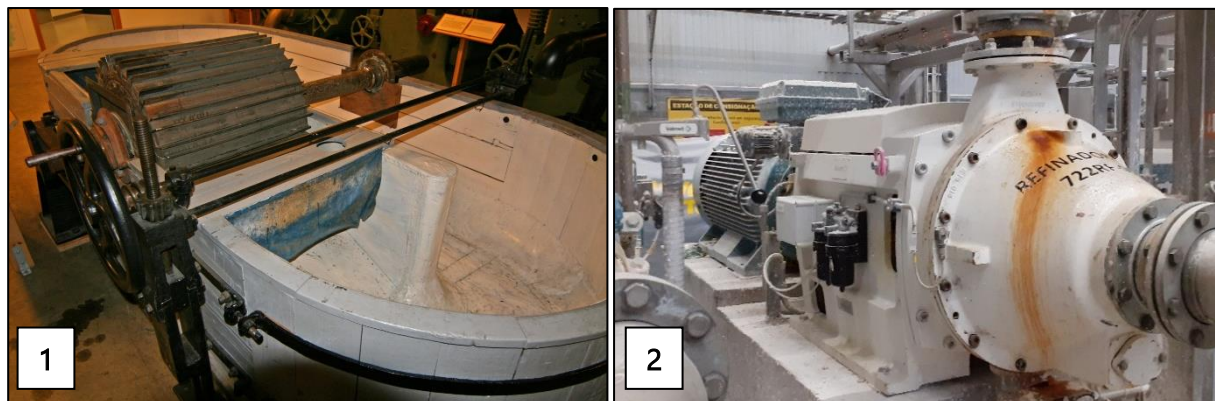


Figura 1.5 - Cuba horizontal (1) e refinador bicónico (2)

### 1.1.5 Máquina de Papel

Até aqui, foram abordadas as etapas para a preparação da pasta até estar pronta a ser lançada na máquina de papel, a qual é responsável por conduzir a pasta através de cinco estádios: formação, prensagem, secagem, crepagem e enrolamento.

A formação da folha acontece na caixa de chegada. A função da caixa de chegada é transformar o fluxo da *fan-pump* em um fluxo laminar, uniforme à largura da máquina, garantindo que a suspensão fibrosa ataque a teia e o feltro no local adequado. A *fan-pump* ilustrada na figura 1.6, tem como função diluir a suspensão fibrosa com água recuperada e trabalha a pressões muito elevadas, possibilitando a deslocação de grandes caudais.



Figura 1.6 - *Fan-pump*

A caixa de chegada é pressurizada e deve seguir os seguintes requisitos: apresentar um perfil de gramagem e orientação das fibras uniforme, e originar a formação da folha [6]. Para que a uniformidade seja alcançada é preciso garantir a mesma pressão na entrada e na saída, para isso a construção da caixa de chegada baseia-se no conceito de tubagem com estreitamento progressivo com recirculação. Controlando o grau de recirculação, mantém-se uma pressão idêntica de ambos os lados. Para além disso, a caixa de chegada tem ainda mecanismos de ajuste precisos que ajustam a abertura do lábio (ranhura de projeção), garantindo a uniformidade do jato de pasta.

A formação ou drenagem, tem como objetivo retirar água à suspensão fibrosa pela combinação de compressão mecânica e sucção [1]. Quando a suspensão fibrosa é lançada sobre a teia, atuam forças centrífugas resultantes da rotação do rolo formação e do rolo da cabeça, contribuindo para um grande escoamento da água através da teia - representado na figura 1.7.

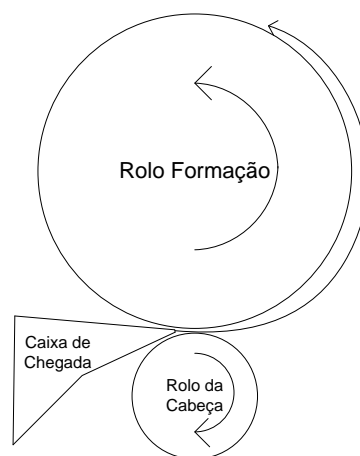


Figura 1.7 - Representação do fluxo da caixa de chegada

É desejável o uso de uma teia com alta porosidade que em conjunto com caixas de vácuo e réguas defletoras permitam uma rápida libertação de água [6]. As caixas de vácuo criam um gradiente de pressão que promove uma absorção de água da suspensão que corre no vestuário, contribuindo para a secagem da folha. As réguas defletoras são acessórios cerâmicos que encostam na teia e a pressionam, forçando a água restante a sair da teia para uma drenagem mais eficiente.

A etapa de prensagem, acontece com a passagem da folha de papel do feltro para outra superfície, normalmente para o cilindro *Yankee*, através de uma prensa (representada na figura 1.8) que pode ser assistida por vácuo, e tem como objetivo minimizar, a quantidade de água que segue na folha e no feltro.

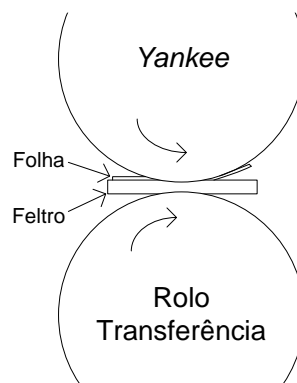


Figura 1.8 - Representação da prensa do feltro e folha de papel com dois rolos

Após a etapa de prensagem, o papel passa para a etapa de secagem que se realiza num secador cilíndrico, ou *Yankee*, por evaporação da água. O feltro, que transporta a folha com cerca de 60% de humidade, transfere-a para a tela/correia (dependendo do tipo de máquina, pode ter ou não este tipo de vestuário) que irá transportá-la até ser transferida para o secador. No secador, a folha é fixa, por meio de produtos químicos que facilitam a adesão, e circula durante cerca de 240 graus, permitindo que seja exposta ao calor durante esse processo até ser crepada [7]. A máquina de papel possui duas hotes LH e LS (lado húmido - quando o papel está mais húmido -, e lado seco - quando o papel está mais seco), que se encontram por cima do secador, capazes de atingir temperaturas superiores a 350°C, que forçam a evaporação da água. Adicionalmente, é injetado vapor no interior do secador, o que provoca o seu aquecimento, possibilitando que a folha seja secada simultaneamente em ambos os lados, garantindo uma secagem uniforme e eficiente [7]. Esta etapa encontra-se representada na figura 1.9.

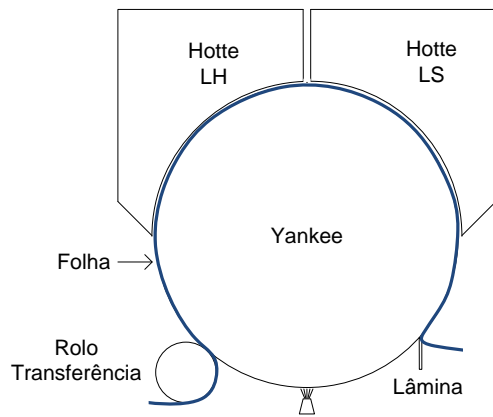


Figura 1.9 - Representação do *Yankee*

A etapa de crepagem é uma fase essencial que engloba tanto o processo de crepagem quanto o enrolamento do papel tissue. Neste estágio, a folha, que se encontra quase seca, com um teor de siccidade de cerca de 94%, é retirada do secador por meio de uma lâmina que percorre toda a largura do secador. Consoante o ângulo da lâmina e o ângulo que o suporte da lâmina faz com o secador, criam-se microdobras na folha de papel, que alteram as características do papel. Quanto maior o ângulo de saída ( $\alpha$ -alfa), mais fino será o crepe. A figura 1.10, exemplifica a diferença de dois ângulos diferentes (um mais pequeno e outro maior) na crepagem do papel.

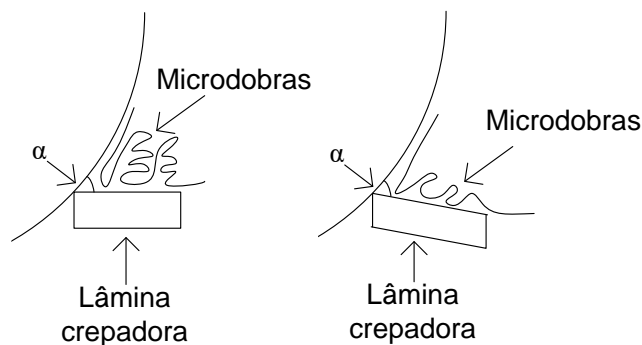


Figura 1.10 - Diferentes ângulos da lâmina crepadora

À medida que a folha sai do secador, ela é encaminhada para a enroladeira, com o auxílio de estabilizadores e vácuo. Os estabilizadores, como o próprio nome indica, mantêm a folha estável e asseguram que esta é encaminhada para a enroladeira sem oscilações. O uso de vácuo desempenha também um papel crucial, pois ajuda a iniciar o processo de enrolamento da folha de papel. A superfície da enroladeira é perfurada e o sistema de vácuo permite que a folha adira à sua superfície uniformemente. Um casquilho roda em sentido contrário à enroladeira e com a aplicação de cola inicia-se um novo enrolamento.

Essas bobinas podem seguir para distribuição, ou transferidas para as linhas de transformação de papel, onde são cortadas em rolos de menores dimensões dando origem a outro produto final. A figura 1.11 representa uma máquina de papel *tissue*.



Figura 1.11 - Máquina de papel

## 1.2 Contexto do estudo

Como referido anteriormente, a refinação é um dos passos mais importantes do processo de fabricação de papel, pois provoca modificações nas fibras. Este processo implica um enorme consumo de energia, existindo uma grande necessidade de o reduzir. Uma abordagem promissora é a adição de enzimas na suspensão fibrosa, pois além da redução do consumo de energia, o tratamento mecânico assistido por enzimas também pode levar a melhorias nas características físicas do papel [4, 5, 8].

Como tal, espera-se solucionar este problema com a implementação das enzimas. As enzimas são proteínas específicas, provenientes de organismos vivos que catalisam reações. Na fabricação de papel, o objetivo das enzimas, é simular o processo de refinação, substituindo parcial ou totalmente o uso de refinadores mecânicos. Os primeiros tratamentos começaram em papel reciclado, onde se observou que o uso de celulases e hemicelulases nos tratamentos levava a um aumento nas propriedades das fibras [4, 9]. Essas enzimas aumentaram a afinidade da fibra com a água, o que promoveu alterações nas propriedades técnicas da pasta e do papel, como a drenabilidade e resistência [4, 9]. Outros autores apresentam ainda a explicação de que os espaços entre fibras, são preenchidos por material celulósico que une as fibras umas às outras, melhorando as suas ligações [9].

Todas estas alterações dependem não só do tipo de enzima implementada, mas também, do tipo de pasta a ser trabalhada [5]. Foram realizados vários estudos com diversos ti-

pos de enzimas num refinador PFI. Um refinador PFI é um refinador laboratorial, frequentemente usado para pequenas escalas, que atinge maiores velocidades de rotação que um industrial, permitindo aos seus utilizadores testarem diferentes parâmetros da suspensão fibrosa. Este não só possibilita o teste da pasta de celulose em um período mais curto, como também proporciona pesquisas adicionais. No entanto, é preciso ter em conta, que não é possível fazer uma comparação linear entre velocidade de rotação de um refinador PFI e a energia gasta por tonelada de um refinador industrial, podendo por isso, não refletir exatamente como um refinador industrial opera [10].

### 1.3 Caso de estudo

A RENOVA é uma marca portuguesa líder na venda de produtos de papel *tissue* em Portugal. Com mais de 200 anos desde a sua fundação em 1818, a RENOVA começou a fabricação e comercialização de papel de escrita, impressão e embalagem, mas posteriormente concentrou o seu caminho para a fabricação, de papel *tissue* para uso doméstico e sanitário [11].

Atualmente, a RENOVA encontra-se em 5 continentes e conta com 3 unidades industriais, sendo duas delas localizadas em Torres Novas, Portugal e uma em Saint-Yorre, França. Em 2017, a empresa investiu na instalação de uma nova unidade de fabricação, a máquina de papel nº7, aumentando a sua capacidade de fabricação em 30%. Além disso, em 2023, conta um projeto de expansão do armazém automático que permitirá acomodar mais produtos acabados [11].

Um dos principais objetivos da marca é fornecer novas ideias e soluções aos seus fãs e clientes, criando oportunidades de negócios e valor. O trabalho desenvolvido pelas diversas equipas que compõem a RENOVA é o fundamento e essência do desenvolvimento da marca que conta surpreender o mercado, fortalecendo a credibilidade e notoriedade de uma marca cada vez mais global [11].

Com valores que visam a sustentabilidade de um planeta melhor e de modo a se obter uma redução energética na fabricação de papel *tissue*, a decisão de se introduzir enzimas foi levada a cabo. Neste caso de estudo, tenciona-se contribuir para o projeto de adição de enzimas à pasta de celulose através da recolha e análise de dados que evidenciem benefícios notórios, como a poupança de energia elétrica e a melhoria das características do papel. No caso específico de estudo da RENOVA, a composição da enzima utilizada não foi revelada devido a questões de confidencialidade por parte do fornecedor.

## 1.4 Objetivos

Para uma melhor análise de resultados foram criados objetivos específicos, complementares ao objetivo geral, que terão em conta outras propriedades para além da poupança de energia.

Como principal objetivo deste estudo procura-se avaliar os efeitos dos tratamentos enzimáticos nas pastas de celulose, para se atingir uma redução energética, decorrente da otimização do processo de refinação.

Os objetivos específicos podem ser separados em:

- Avaliar a influência das enzimas nas propriedades físicas da folha de papel por meio de ensaios físico-mecânicos;
- Comparar a energia gasta na presença e na ausência de enzimas;
- Verificar a ação das enzimas em diferentes tipos de pasta.

## 1.5 Estrutura

Esta dissertação contempla 5 capítulos, que são os seguintes:

- Introdução - apresenta ao leitor o tema e o objetivo que será explorado ao longo da dissertação, bem como a estruturação desta;
- Estado de Arte - fornece ao leitor informação adjacente e diversificada do tema a ser explorado, com o apoio à literatura, explicando os conceitos teóricos do tema;
- Materiais e Métodos - neste capítulo, os métodos de realização das experiências são divulgados, tais como os seus procedimentos e tipo de material utilizado;
- Resultados e Discussão - aqui é possível observar e analisar todos os resultados obtidos ao longo do estudo, complementados ainda com uma discussão e avaliação destes;
- Conclusões - o último capítulo desta dissertação, que permite ao leitor entender as conclusões retiradas após a realização do estudo.



## ESTADO DE ARTE

O uso de tecnologias de enzimas tem vindo a crescer desde 1980, e a indústria papelreira não ficou para trás [9, 12, 13]. Vários métodos de tratamento de pasta a partir da refinação foram apresentados de modo a tentar diminuir os seus custos, tais como uma adaptação da distância entre o rotor e o estator para modificar o tratamento das fibras, uma variação da consistência, um aumento no caudal através do refinador ou até, o redesenho da estratégia de refinação [14–16]. No entanto, esses métodos requerem investimentos importantes, por isso, o tratamento enzimático é reconhecido como um método mais simplista e amigo do ambiente [16, 17]. A biotecnologia enzimática consegue, de forma menos agressiva, aumentar a qualidade da pasta e do papel, reduzir os custos de fabrico, ter menores impactos ambientais e ser mais eficiente em comparação com a utilização de métodos convencionais [12, 18, 19].

Outros autores referem ainda que, apesar de existirem provas irrefutáveis de que a biorrefinação enzimática é uma via possivelmente eficiente para otimizar a produção de papel, a sua pesquisa continua muito escassa, ainda não tendo sido encontrada a melhor enzima (ou composição) a ser utilizada, estando o problema da biorrefinação a nível industrial longe de estar resolvido [20]. Uma forma de contornar isto, seria explorar as várias formulações de enzimas disponíveis comercialmente, compreender o seu impacto e, ao longo do tempo, desenvolver "misturas" ideais, dependendo das necessidades específicas de cada um [20].

Foram realizados vários estudos e ensaios para se observar o efeito das enzimas no tratamento de pasta de celulose. Alguns variaram a quantidade de enzima introduzida, como é visto na maioria dos casos, outros, alteraram a natureza da enzima utilizada e, outros ainda, alteraram a pasta de celulose a servir como ensaio, e quase todos chegaram à mesma conclusão: o uso de enzimas leva ao aumento das propriedades físicas sem ser necessário elevar o poder de refinação, conduzindo a uma redução energética significativa [4, 9, 21]. Ao longo do capítulo serão apresentados alguns resultados de estudos específicos, contudo, para uma

melhor compreensão, na secção 2.4 será ilustrada uma tabela comparativa com os demais estudos.

Dos estudos realizados, os aspetos que sobressaíram mais para uma melhor compreensão dos resultados, foi o índice de drenabilidade ou grau Schopper-Riegler (°SR) e as propriedades de resistência. A determinação do °SR será explicado adiante, mas, de uma forma sucinta, avalia o grau de refinação ou fibrilação de uma fibra de celulose consoante a energia de refinação aplicada [22]. Portanto, o objetivo é aumentar o índice de drenabilidade sem que haja um acréscimo na energia de refinação utilizada.

## 2.1 A celulose, hemicelulose e lignina

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta, daí a sua ampla utilização industrial na atualidade, mas também no passado para cordas, velas, papel, madeira para habitação e muitas outras aplicações [23–25]. A celulose é um carboidrato único, pois consegue ser sintetizada por monossacarídeos e hidrolisada em monossacarídeos. Este polímero  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo  $n$ , o grau de polimerização (normalmente maior ou igual a 100), é constituído pela repetição de dois anéis de anidroglicose unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, com o nome de celobiose, representada na figura 2.1 se se considerar  $n$  igual a um. Esta apresenta uma estrutura cristalina, no entanto, quando polimerizada para dar origem à celulose, forma estruturas amorfas [23, 24, 26].

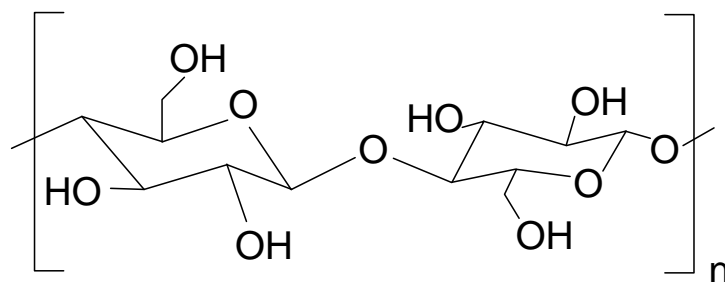


Figura 2.1 - Estrutura química da celulose

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos de cadeia curta, que incluem açúcares pentoses, como xilose e manose. A sua notável característica é a sua solubilidade, uma vez que se dissolve facilmente em água. Diferentemente da celulose, a hemicelulose não tende a formar cristais, devido à sua estrutura irregular e amorfa. Em vez disso, ela age como um elemento de ligação entre as microfibrilas de celulose cristalina, fornecendo suporte estrutural e coesão ao material vegetal [27].

A lignina, por sua vez, é uma substância que se desenvolve entre as fibras da madeira e desempenha um papel crucial na cimentação dessas fibras, conferindo à árvore uma rigidez adicional. Ela é classificada como um polímero amorfo, o que significa que não possui uma estrutura cristalina como a celulose, mas sim uma organização molecular menos ordenada. A presença da lignina nos tecidos vegetais contribui para a sua resistência e durabilidade, embora a sua remoção seja frequentemente necessária no processo de produção de papel para melhorar a qualidade do papel resultante [27].

### 2.1.1 Constituição das fibras

As paredes celulares das fibras de celulose apresentam várias camadas: a parede primária (P), três camadas da parede secundária (externa, S1, média, S2 e interna, S3) e a lamela média (LM) - representada na figura 2.2. A parede primária (P) é constituída apenas por microfibrilas de celulose, dispersas numa matriz de hemiceluloses, proteína e pectina. Na parede secundária as microfibrilas estão alinhadas em lamelas paralelas umas às outras, distinguindo-se, entre elas, apenas pela orientação e espessura. A camada S1 (secundária externa) e a S3 (secundária interna), são as que apresentam menor espessura, enquanto a S2 (secundária média) é a mais importante, pois representa cerca de 80% a 90% de toda a espessura da parede celular contemplando a maior parte da celulose existente. A lamela média é constituída essencialmente por lignina [25, 27, 28].

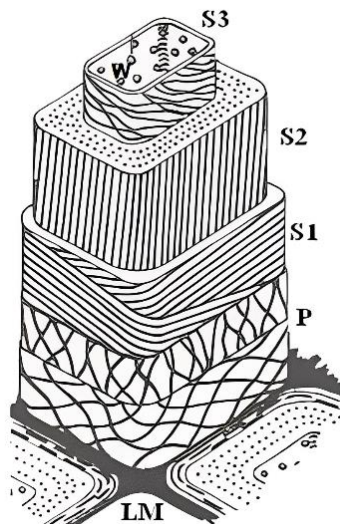


Figura 2.2 - Camadas existentes na parede de celulose (adaptado de [31])

Em termos de classificação de celulose, apresentam-se dois tipos, consoante o comprimento das fibras que a compõem: fibra longa e fibra curta. A celulose de fibra longa provém de espécies coníferas como a árvore de pinho, possuindo um comprimento de fibra entre 2 e 5 milímetros. Já a celulose de fibra curta, possui entre 0,5 e 2 milímetros de compri-

mento e pode ser obtida através de espécies folhosas, como por exemplo, árvores de eucalipto [1, 2, 29]. As propriedades que ambas retratam no papel são diferentes. Para a produção de um papel mais resistente é aconselhável o uso de fibra longa (ou de pinho), enquanto para uma maior maciez e absorção, a fibra curta (ou de eucalipto) é preferível [2, 29].

### 2.1.2 Processos de produção de pasta

Existem dois processos principais de produção de pasta resultando em diferentes tipos de pasta, o processo mecânico e térmico/químico. O processo mecânico dá origem a pasta mecânica, apresenta um alto rendimento, mas associado a um elevado consumo de energia e, o papel resultante é opaco e com baixa resistência à tração. O processo químico, pode ser efetuado de duas maneiras: *kraft* ou sulfato (alcalino) e sulfite (ácido), e tem como objetivo separar a lignina da celulose e hemicelulose sob a forma de fibras apresentando um rendimento entre 40% e 50%. O processo *kraft* confere às pastas mais resistência e pode ser utilizada grande variação de espécies de árvores, no entanto, a branquidão da pasta é baixa, é resistente à refinação e emite odores desagradáveis. Em relação ao processo sulfite, este produz pastas mais brancas, um maior rendimento e uma maior facilidade de refinar, contudo, conta com limitações na madeira a utilizar, apresenta uma maior corrosão e uma resistência à tração menor [27].

## 2.2 A refinação

Como referido anteriormente, o processo de refinação é das etapas que mais consome energia na indústria do papel, contabilizando cerca de 15% a 18% do total de energia consumida [30, 31]. A refinação de uma pasta de celulose é um processo ou tratamento mecânico, que modifica as fibras de celulose de modo a obter-se as propriedades desejadas na folha de papel [6, 32]. De uma maneira mais completa, no processo de refinação, as fibras são sujeitas a forças compressivas e de cisalhamento, que provocam várias mudanças nas suas especificações. Dependendo do tipo de pasta e do modo de funcionamento dos refinadores, mais ligações se formam entre elas [33]. A figura 2.3 demonstra a evolução das propriedades da celulose quando esta é refinada.

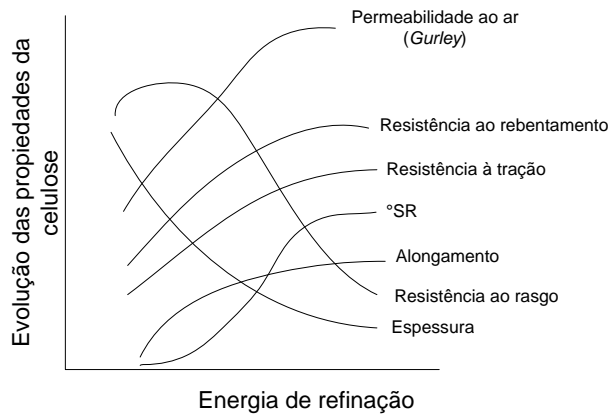


Figura 2.3 - Gráfico da evolução das propriedades das fibras (adaptado de [1])

A superfície dos discos ou cones dos refinadores apresentam ranhuras que permitem a passagem/transporte das fibras. Inicialmente, as fibras posicionam-se nas pontas/extremidades das barras (etapa de recolha de fibras). Quando a ponta da barra do rotor se encontra com a ponta da barra do estator, estes iniciam uma forte pressão na pasta, fazendo com que as fibras mais pequenas se libertem, juntamente com a água, através das ranhuras - etapa ponta com ponta -, ou seja, apenas as fibras comprimidas permanecem entre o estator e o rotor. A partir desse momento, as superfícies de cada barra começam a fazer atrito nas fibras. É neste momento que ocorre a maior parte do processo de refinação. As fibras são submetidas a forças mecânicas à medida que passam pelas ranhuras das barras (etapa superfície com superfície). O processo de refinação é considerado concluído quando a barra do rotor passa completamente pelo canto oposto da barra do estator. Neste ponto, as fibras foram refinadas e estão prontas para serem utilizadas na produção de papel [34]. A figura 2.4, representa esquematicamente o processo de refinação.

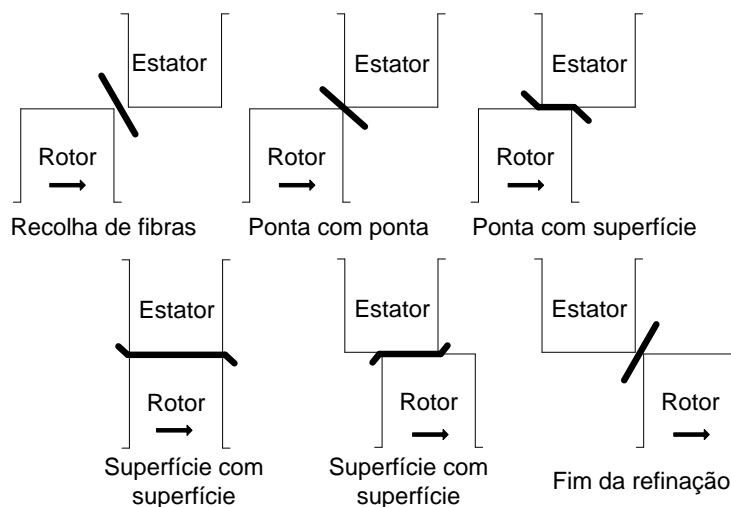


Figura 2.4 - Representação do processo de refinação (adaptado de [34])

## 2.2.1 Efeitos da refinação nas fibras

O principal efeito da refinação nas fibras é a promoção da fibrilação, tanto interna quanto externa, o que pode levar à formação indesejada de finos, ao encurtamento das fibras e, em alguns casos, a cortes ou enrolamentos não desejados [4, 35]. Singh *et al.* (2015) explicaram mais detalhadamente este processo. Essas modificações nas fibras ocorrem devido à remoção da camada primária (P) e da camada secundária (S1) das fibras durante o processo de refinação. Esta ação expõe a parede secundária, rica em celulose (S2), das fibras e causa o inchamento delas devido à hidratação. Além disso, este processo aumenta a flexibilidade das fibras e transforma-as de uma forma tubular para uma forma plana, resultando em um aumento na superfície da fibra e no volume específico.

### 2.2.1.1 Fibrilação interna e externa

A fibrilação é a produção de superfícies rugosas nas fibras por ação mecânica [32]. Esse processo ocorre em duas etapas. Inicialmente, há a fibrilação interna, que se deve ao aumento das pontes de hidrogênio nas fibras, resultando no seu inchamento e hidratação. Posteriormente, ocorre a fibrilação externa, que envolve o cisalhamento ou corte das superfícies das fibras. Durante o processo de refinação, as fibrilas superficiais são expostas, e se a operação for excessivamente intensa, podem se transformar em finos.

Ambos os tipos de fibrilação aumentam a área de ligação entre as fibras. A fibrilação interna também aprimora a flexibilidade das fibras, enquanto a fibrilação externa amplia a área das fibrilas na superfície [36].

### 2.2.1.2 Formação de finos

Durante o processo de refinação, ocorre um efeito conhecido como encurtamento das fibras, resultando no corte das fibras. Essa redução no comprimento das fibras é indesejável na refinação, uma vez que fibras mais longas geralmente contribuem para uma maior resistência à tração do papel final. "Um grande número de impactos de pequena intensidade leva à fibrilação das fibras, mas um pequeno número de impactos de alta intensidade leva ao corte das fibras" [36]. A figura 2.5 representa as consequências da refinação nas fibras.

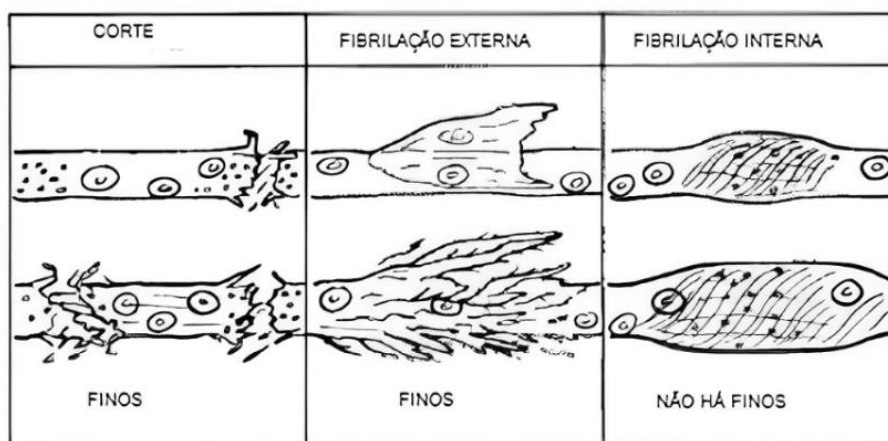


Figura 2.5 - Consequências da refinação das fibras (adaptado de [3])

## 2.2.2 Efeitos da refinação nas propriedades do papel

O papel sofre vários efeitos decorrentes da refinação, e, consequência, por exemplo, da força aplicada pelo refinador ou até do tipo de refinador utilizado. Nesta subsecção serão referidas as consequências provocadas pela refinação nas propriedades físicas e de resistência da folha de papel.

### 2.2.2.1 Propriedades físicas

A refinação desempenha um papel crítico na modificação das propriedades físicas do papel, afetando diretamente sua densidade e permeabilidade ao ar. Um dos efeitos notáveis da refinação é o aumento da densidade do papel, o que, por sua vez, reduz sua capacidade de absorção [36, 37]. Este aumento de densidade que ocorre devido à compressão das fibras de celulose durante a refinação, ou seja, à medida que as fibras são submetidas a forças mecânicas, elas ficam mais compactas umas contra as outras, resultando em uma maior densidade do papel, pode ser vantajoso para algumas aplicações, como a produção de papel de alta resistência. Além disso, a refinação influencia a permeabilidade ao ar do papel, um parâmetro significativo para muitas aplicações. Com o aumento do grau de refinação, a permeabilidade ao ar tende a diminuir. Isso foi demonstrado em estudos conduzidos por Nugroho (2012) e Rozenberga *et al.* (2017), nos quais a permeabilidade ao ar, medida pelo teste de Gurley, aumentou significativamente após o processo de refinação [38]. Em termos práticos, isso significa que o papel refinado permite uma passagem mais lenta de ar, tornando-o menos poroso. Um estudo realizado por Manfredi *et al.* (2004) reforçou ainda mais esses resultados.

### 2.2.2.2 Resistência

Cada tipo de papel apresenta suas especificações em relação aos valores máximos e mínimos de resistência. Para melhorar esses valores, é possível adicionar fibras longas à pasta de celulose, pois conferem mais resistência [6]. A área de ligação é um dos principais fatores que influenciam as propriedades de resistência e essa área aumenta com o processo de refinação [36]. No entanto, outras variáveis também desempenham um papel importante na resistência do papel como a força intrínseca das fibras, o comprimento das mesmas e suas ligações mútuas [39].

Em termos práticos, a refinação não apenas aumenta a área de ligação entre as fibras, mas também afeta a força das fibras individuais e sua disposição na estrutura do papel. Essas alterações têm um impacto direto na resistência do papel.

## 2.3 As enzimas

A aplicação de enzimas é um método que, tal como os outros, apresenta vantagens e desvantagens. Associadas às vantagens tem-se [40]:

- Melhorar a eficiência do processo de refinação, reduzindo a energia e os custos necessários para a produção de papel;
- Melhorar a qualidade do papel produzido, proporcionando uma maior uniformidade na distribuição das fibras de celulose e reduzindo a formação de defeitos;
- Diminuir a quantidade de vapor utilizado na secagem do papel, devido ao aumento da drenabilidade.

Relativamente às desvantagens tem-se:

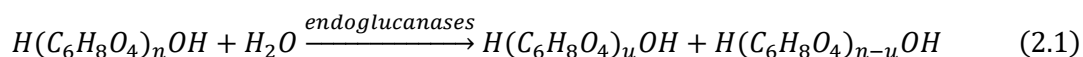
- O seu custo e a alta sensibilidade às condições de aplicação, como temperatura, pH e concentração;
- A possibilidade de reações adversas com outro tipo de substância presente no processo, deteriorando as características do papel;
- Selecionar o tipo de enzima perfeita, pois nem todas são adequadas ao processo, tornando esta tarefa difícil.

Foram estudados os comportamentos das fibras, quando aplicados tratamentos enzimáticos na pasta de celulose. Tanto celulasas como hemicelulasas já apresentaram resultados em poupança de energia até 20%, ou 50 KWh/ton [30, 31, 41]. Consequentemente, qualquer tratamento que promova uma diminuição do consumo de energia, irá ter um efeito benéfico no consumo mundial de energia na indústria papeleira [4]. O que acontece é que as fibras



são refinadas quimicamente pelas enzimas, provocando fibrilação externa nas mesmas, sem ser necessária a aplicação de refinadores [4, 42].

A degradação eficiente da celulose requer uma mistura de diferentes celulasas que atuam sequencialmente ou em conjunto [43]. Contudo para a degradação da hemicelulose (hidrólise das ligações de xilose e manose  $\beta$ -1,4), outras enzimas são necessárias, como por exemplo, a endo-1,4- $\beta$ -xilanasase e a 1,4- $\beta$ -xilosidase [19]. A reação de hidrólise da celulose por ação de endoglucanases está representada em (2.1):



A figura 2.6, representa graficamente as reações de hidrólise com a intervenção das enzimas, onde estas quebram as ligações entre moléculas de celulose formando compostos mais pequenos. Ao longo destas reações cada enzima é especializada num tipo de quebra de ligação, até se atingir a glucose.

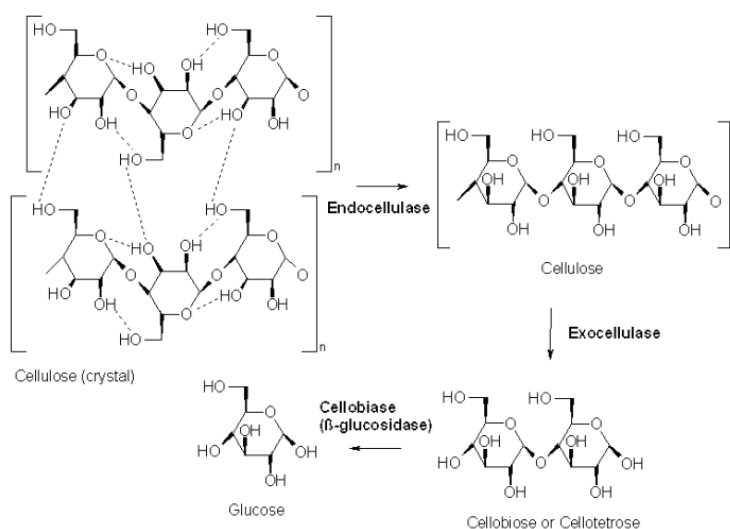


Figura 2.6 - Representação da reação da hidrólise de celulose pelas enzimas

O estudo de Cochaux (1996) proporcionou uma perspetiva intrigante sobre os efeitos do tratamento enzimático em pastas de celulose. Neste estudo, foram realizados testes físico-mecânicos em duas pastas, sendo que apenas uma delas passou pelo processo de tratamento enzimático. Os resultados revelaram uma diferença notável: a pasta submetida ao tratamento enzimático exibiu significativamente menor resistência mecânica em comparação com a pasta que passou apenas pelo processo de refinação convencional.

Essa observação levanta uma distinção fundamental entre os dois processos. Enquanto a refinação mecânica tende a enfraquecer as fibras apenas onde existem pontos fracos na

sua estrutura, a hidrólise enzimática atua de forma mais abrangente, enfraquecendo as fibras ao longo de toda a sua estrutura. Isso implica que as fibras tratadas enzimaticamente podem perder sua resistência de maneira mais uniforme, em contraste com as fibras refinadas mecanicamente, que mantêm alguma integridade em suas áreas não afetadas.

Essa descoberta tem implicações importantes na compreensão dos efeitos do tratamento enzimático nas propriedades das fibras de celulose e destaca como a escolha entre os métodos de refinação pode influenciar significativamente o resultado na produção de papel e produtos relacionados [44].

As enzimas celulósicas podem ser utilizadas em aplicações no domínio da pasta e do papel, tais como a melhoria da drenabilidade, a redução da energia e tempo de refinação e, também no aumento da resistência à tração [17, 45, 46]. Autores revelaram ainda que, um período demasiado longo entre o tratamento químico e a formação da folha de papel pode ser prejudicial para o desenvolvimento das propriedades de drenabilidade, resistência e retenção, por isso mesmo, a implementação destes produtos pode ser nos *pulpers* [47]. Esta estratégia visa otimizar os benefícios oferecidos pelas enzimas e garantir que suas ações sejam incorporadas ao processo de produção de papel de maneira eficaz e oportuna.

### **2.3.1 Efeitos das enzimas nas fibras**

As enzimas conseguem modificar as propriedades das fibras, aumentando a afinidade com a água, que por sua vez promove alterações nas propriedades técnicas da pasta e do papel, como a drenabilidade da pasta e a resistência do papel [4]. Outros autores sugeriram que as enzimas podiam flocular ou hidrolisar os finos e remover as fibrilas da superfície das fibras grandes. De acordo com estes autores, a floculação assistida por enzimas ocorre quando uma baixa dosagem de enzima é utilizada. Neste caso, os finos e as pequenas partículas de fibras agregam-se umas às outras ou às fibras maiores, diminuindo a quantidade de partículas pequenas na pasta e, conseqüentemente, melhorando a drenabilidade da pasta [48].

#### **2.3.1.1 Índice de drenabilidade por tratamento enzimático**

"O tratamento enzimático aumenta o valor do grau Schopper das pastas" [49]. Como referido anteriormente, no início do capítulo, o índice de drenabilidade é dos fatores mais importantes a ter em conta. Isto porque é através deste método que o grau de refinação da pasta de celulose é avaliado. Quanto maior for este valor, mais refinada estará a pasta e melhores propriedades dará ao papel. Quando um tratamento enzimático é aplicado, este permite aumentar a drenagem da pasta e leva a um impacto positivo nas ligações internas [4, 50]. Bajpai *et al.* (2006), por exemplo, realizaram um estudo em que confirmaram esta afirma-

ção. Com a aplicação de vários tipos de pasta, e com várias dosagens de enzimas, conseguiram observar um aumento no °SR. Outros autores referiram ainda que um pré-tratamento enzimático com xilanases, fez reduzir a velocidade de rotação do refinador PFI para se atingir um °SR de 30 [51].

Žnidaršič-Plazl *et al.*, (2009) realizaram também um estudo onde apresentaram as mesmas conclusões e resultados.

### **2.3.2 Efeitos das enzimas nas propriedades do papel**

No fabrico de produtos de papel, a resistência a húmido e a seco são propriedades importantes a se alcançar. Para se obter estas propriedades, é comum adicionar agentes químicos à suspensão fibrosa antes de se formar a folha de papel. Embora eficazes na obtenção das propriedades de resistência pretendidas, estes são mais dispendiosos, podem ser prejudiciais para outras propriedades e/ou podem causar problemas no processo de fabrico de papel quando a água é reutilizada. Por conseguinte, existe a necessidade de um método menos dispendioso, mais barato e mais conveniente para melhorar a resistência das folhas [52]. Aqui é possível observar e analisar a diferença dos resultados obtidos para cada tipo de propriedade.

#### **2.3.2.1 Propriedades físicas**

Em relação às propriedades físicas, a permeabilidade ao ar diminuiu indicando um aumento na densidade da fibra [5]. Jeffries (1992) referiu o mesmo, ao dizer que a densidade da pasta aumentou com o tratamento enzimático [53]. Já Wong *et al.* (2000) constataram o contrário, que as densidades das folhas preparadas não apresentaram alterações significativas na presença de dosagem de enzimas [54].

#### **2.3.2.2 Resistência**

À medida que as pastas passam por processos de refinação mais intensos, é comum observar um aumento nas propriedades de resistência. Quando as enzimas são introduzidas nesse contexto, espera-se alcançar dois principais objetivos: reduzir o consumo de energia durante a refinação e melhorar as propriedades finais do papel. No entanto, os resultados podem variar. De acordo com um estudo, a aplicação de enzimas levou a uma redução na energia necessária para atingir as propriedades desejadas da pasta, mas também foi observado um possível impacto negativo na resistência da pasta: "A energia de refinação necessária para obter as propriedades desejadas da pasta foi reduzida, embora também tenha sido comprovada a possibilidade de deterioração da resistência da pasta." [55]. Ao contrário do

que se estava à espera, as enzimas somente melhoraram as propriedades de resistência quando refinadas. Žnidaršič-Plazl *et al.* (2009) acrescentaram ainda que, o uso de várias combinações de enzimas mostrou uma grande influência na resistência do papel, mas que o tipo de pasta devia ser algo a ter em consideração. Outros autores como Haske-Cornelius *et al.* (2020) referiram ainda que as propriedades de resistência não foram afetadas pelas enzimas utilizadas.

García *et al.* (2002) e Gil *et al.* (2009) apresentaram resultados diferentes e que corroboraram o esperado pela aplicação de enzimas. Para além dos valores de resistência terem aumentado com a presença de enzimas, estes não só aumentaram com a refinação, mas também na ausência dela.

### 2.3.3 Tipos de Enzimas

Como é possível perceber, várias enzimas podem ser aplicadas para se atingir o objetivo pretendido, no entanto, nem todas apresentam os melhores resultados. Das enzimas que podem ser aplicadas ao tratamento de pastas, destacam-se as do tipo hidrolases, que promovem a hidrólise de ligações químicas. Entre elas estão as celulases, hemicelulases, xilanases, pectinases, pectinesterases, pectina e pectato liases, tal como combinações destas [30, 46, 47]. Aliás, Kaur *et al.* (2010) foram dos primeiros a reportar resultados do uso da combinação de xilanases com pectinases produzidas da mesma espécie de bactéria. A tabela 2.1 expõem os tipos de enzima mais comumente utilizados e os seus alvos de atuação.

Tabela 2.1 - Tipo de enzima e o seu alvo de atuação

Tipo de Enzima	Alvo
Hemicelulases	Hemicelulose
Xilanases	
Celulases	Celulose
Endoglucanases	
Pectinases	Pectina

#### 2.3.3.1 Celulases e endoglucanases

Para que aconteça a degradação da celulose (hidrólise das ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4) é necessária a ação de três tipos de enzimas hidrolíticas: exo-1,4- $\beta$ -glucanase, endo-1,4- $\beta$ -glucanase e 1,4- $\beta$ -glucosidase [56, 57]. As exo-glucanases cortam as ligações no final da fibra através da rutura das ligações de hidrogénio da celulose na região cristalina. As endoglucanases quebram as moléculas de celulose ao acaso e geram extremidades não redutoras

que servem de substrato para as exo-glucanases (celobiohidrolases). Ao contrário das exo-glucanases, as endoglucanases hidrolisam celulosas substituídas, como a carboximetilcelulose (CMC), e a  $\beta$ -glucosidase atua nas unidades de celobiose para libertar glicose [8, 19, 56, 57]. No entanto, pensa-se que, na refinação enzimática, as celobiohidrolases e as  $\beta$ -glucosidases não são benéficas, pois conduzem a uma degradação excessiva das fibras [57].

### **2.3.3.2 Xilanases e hemicelulases**

As xilanases e hemicelulases ao longo da última década têm demonstrado grande potencial para o aumento de produção de vários produtos, de uma maneira mais económica, diminuindo o tempo de refinação da pasta, e aumentando a fibrilação e as resistências das fibras [58, 59]. Estas enzimas conseguem degradar o xilano, um polissacárido de hemicelulose integrante na parede celular das plantas, constituído por xilose [58]. Estas enzimas podem ser produzidas por vários organismos, mas a sua principal fonte comercial são os fungos filamentosos [60].

### **2.3.3.3 Pectinases**

O uso de pectinases tem vindo a aumentar ao longo dos anos, na indústria de pasta e papel [43, 61]. As fibras presentes nas pastas de celulose apresentam pectina na sua composição [62]. Esta consegue ser degradada pelas pectinases envolvidas em tratamentos enzimáticos de pasta de celulose. Ahlawat *et al.* (2008) realizaram um estudo onde referiram que, as pectinases abriam novas possibilidades de aplicação na indústria da pasta e do papel, reduzindo o impacto ambiental negativo dos produtos químicos, para além de melhorar as propriedades do papel [63].

### **2.3.3.4 Considerações finais sobre enzimas**

Todas estas enzimas, apresentam condições de aplicação ótimas. Para não acontecer a sua desnaturação e perderem as suas funções estruturais, estas condições estabelecem-se dentro de intervalos preferíveis, não obstante, estes intervalos podem não compreender todas as enzimas, devido às diferenças das suas naturezas. O tratamento enzimático é realizado, normalmente, entre temperaturas de 15°C e 60°C e valores de pH entre 4,5 e 8, no entanto, estas condições podem ser ajustadas de modo a serem enquadradas ao processo de tratamento da pasta nos procedimentos de fabrico já estabelecidos [47, 64].

As dosagens aplicadas aos tratamentos dependem de outras condições de aplicação como a consistência da pasta e a temperatura desta [30]. Preferencialmente, a consistência da pasta mantém-se entre 1% e 10%, enquanto a dosagem de enzimas situa-se entre 20 e 200 unidades de enzimas por 100 gramas de fibra seca [47].

## 2.4 Comparação de vários estudos da literatura

Ao longo desta subsecção, serão demonstrados, comparados e analisados vários estudos realizados pelos autores já acima referidos. É necessário ter em conta que nem todos os estudos apresentados foram comparados para as diferentes propriedades devido às diferenças das unidades de medida utilizados em cada um. Como tal, serão ilustrados os casos mais comuns.

### 2.4.1 Condições de aplicação

Na tabela 2.2, estão apresentadas as diferenças entre vários estudos realizados. Nesta, estão incluídos o tipo de pasta utilizada, o tipo de enzima, e as condições de aplicação do tratamento enzimático (temperatura e pH). É possível aferir que os diferentes estudos mostram algo em comum: as condições de aplicação.

Tabela 2.2 - Condições de aplicação dos tratamentos enzimáticos

Tipo de Pasta	Tipo de Enzima	pH	Temperatura (°C)	Referência
<i>Kraft Hardwood</i>	Celulases	4-10	35-70	[4, 5, 8, 9, 40, 49, 55, 63]
	Endoglucanases	5-8		[5, 17, 24, 37, 52, 57]
	Hemicelulases	5-7	45-50	[13, 49, 53]
	Xilanases	7-12,5	35-75	[17, 53, 54, 61]
	Outras	4,3-12,5	35-70	[4, 47, 53, 61, 63]
<i>Kraft Softwood</i>	Celulases	5-8	35-70	[5, 16, 20, 41, 45, 48, 59, 50, 55]
	Endoglucanases			[5, 24, 52]
	Hemicelulases	3-7	37-50	[13, 49, 53]
	Xilanases			[50, 51, 53, 55]
	Outras			[53]
<i>Sulfite Softwood</i>	Celulases	6,5-6,8	50	[31]
	Endoglucanases	7		[21]
	Hemicelulases	3-6,8	37-50	[33, 53]
	Xilanases	3-5		[53]
	Outras			[53]

Em relação à temperatura aquando do tratamento enzimático, repara-se que se estabelece num intervalo entre 35°C e 75°C, com o valor médio e mais utilizado de 50°C.

Já para o pH, esse intervalo estabelece-se entre 4 e 8, mais preferencialmente entre 5 e 7, criando um ambiente próximo do neutro, mas ligeiramente ácido.

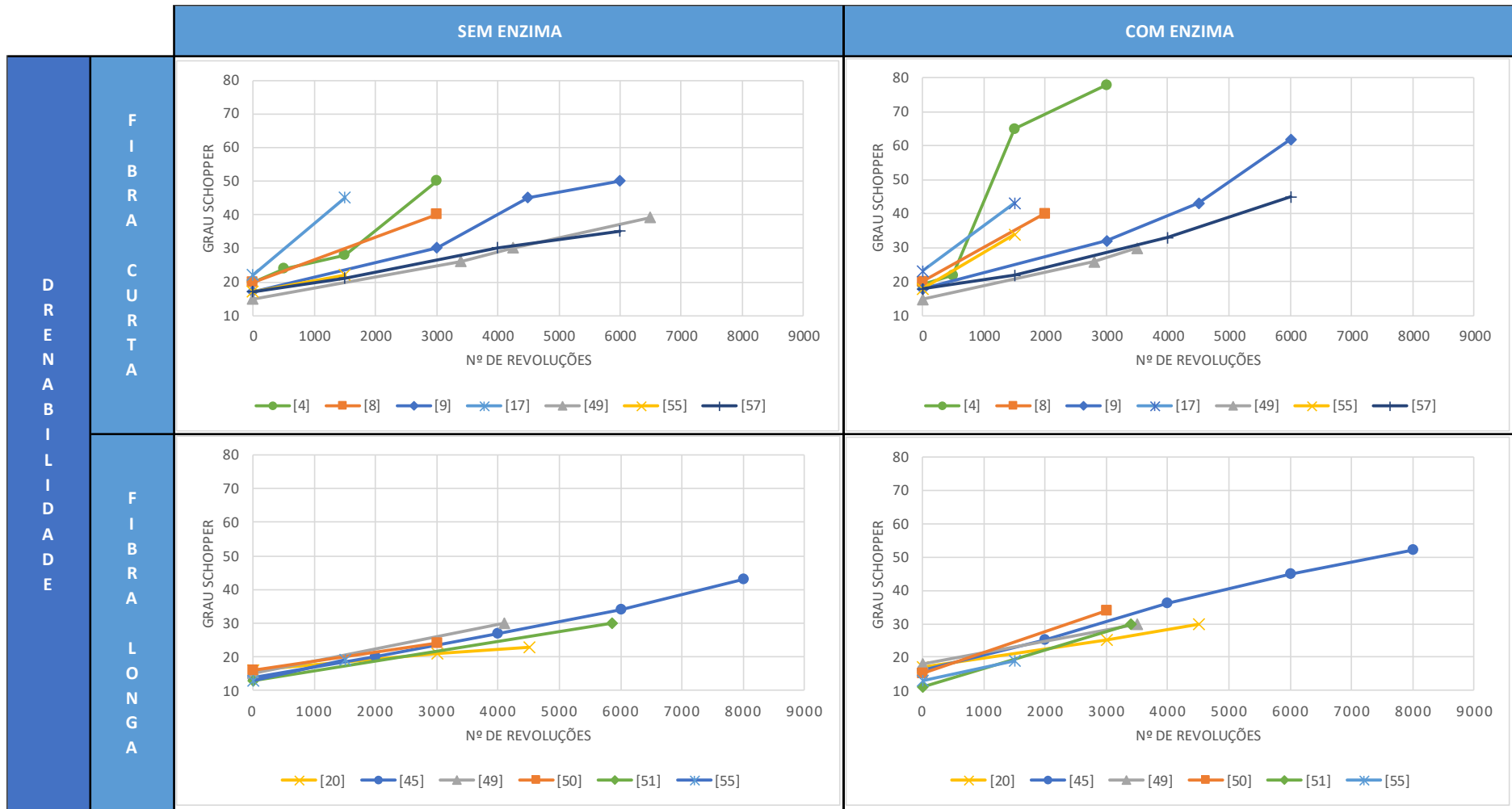
Verifica-se também, que o tipo de pasta mais utilizada é a pasta proveniente de um processo *kraft* ou sulfato, que apresenta a vantagem de proporcionar papéis produzidos mais resistentes.

O tipo de enzima utilizado foca-se quase sempre em celulases, hemicelulases, beta-glucanases e xilanases, no entanto, é de notar que raramente é utilizado um tipo de enzima isolado, pois com uma mistura, é possível desenvolver uma maior atividade enzimática nas pastas de celulose.

## 2.4.2 Índice de drenabilidade

A tabela 2.3 apresenta quatro gráficos todos relacionados com o índice de drenabilidade (°SR). Neles estão representados vários estudos realizados por diversos autores. É de notar que quando são aplicadas enzimas os resultados são melhores relativamente ao °SR. Os diferentes estudos utilizam diversas dosagens de enzimas, ou seja, um autor pode realizar um ensaio com a aplicação de três dosagens diferentes de enzimas, apresentando três resultados. Nos gráficos da tabela 2.3, só está representado o melhor resultado atingido para cada estudo. Não obstante, ao longo desta subsecção, serão enunciados mais dados que comparam e permitem a análise individual das várias enzimas em causa.

Tabela 2.3 - Efeito da refinação e das enzimas no índice de drenabilidade





Pode-se analisar os gráficos aos pares, comparando o °SR entre pastas de fibra longa ou curta, na ausência ou presença de enzima. Ao analisar estes dados, observa-se que as pastas de celulose de fibra curta conseguem atingir valores superiores de drenabilidade com menor energia de refinação em relação a pastas de fibra longa. Isto pode dever-se ao facto das fibras de pastas de fibra longa (fibra de pinho) serem maiores que as pastas de fibra curta (fibra de eucalipto), necessitando de maior quantidade de energia, originando uma subida dos valores de drenabilidade mais gradual. Observa-se também que, na presença de enzimas, a energia requerida para se atingir, um certo grau (por exemplo de 30 °SR) é menor, o que leva a poupanças de energia relativamente aos refinadores. No caso da fibra curta, verifica-se que todos os estudos em causa obtiveram subidas abruptas no valor de drenabilidade, como é o caso de Gil *et al.* (2009) [4] e Žnidaršič-Plazl *et al.* (2009) [55]. Outro exemplo, é o estudo de Singh *et al.* (2015) [8] onde atingiu o grau de drenabilidade de 40 com menor poder de refinação (3000 revoluções para 2000).

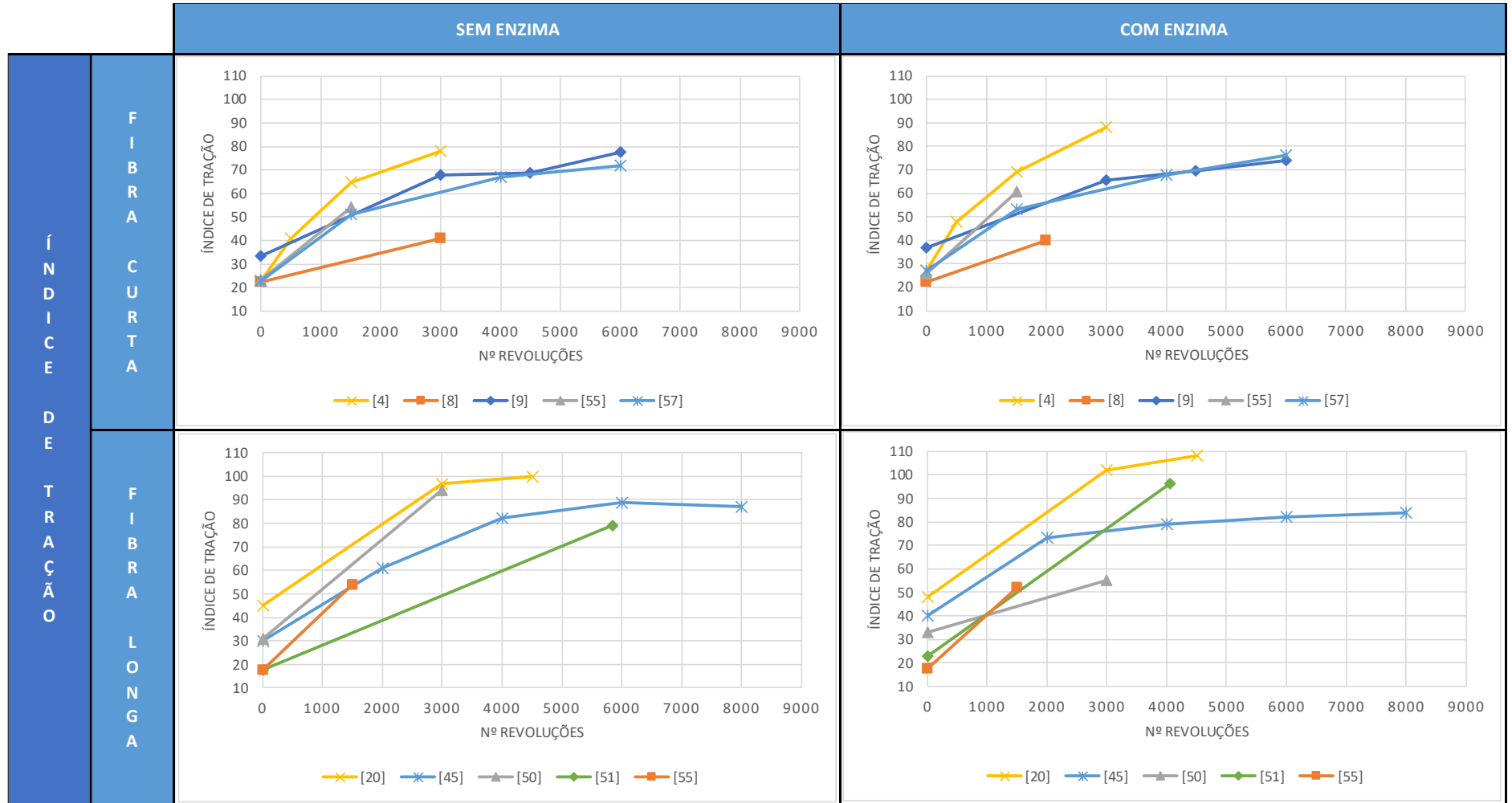
Em relação à fibra longa, também é possível retirar as mesmas observações, já que a drenabilidade aumentou com a introdução de enzimas no processo. É possível constatar que Cui *et al.* (2016) [50] e Žnidaršič-Plazl *et al.* (2009) [55] obtiveram resultados melhorados e que Przybysz *et al.* (2018) [51], necessitaram cerca de 2500 revoluções a menos para atingirem o valor de 30°.

Através desta análise comparativa, é possível compreender que os resultados são concisos e conclusivos perante a aplicação de enzimas nas pastas de celulose.

### 2.4.3 Índice de tração

Em relação ao índice de tração, a tabela 2.4 seguinte descreve o efeito da refinação e da implementação de enzimas nas propriedades de resistência do papel.

Tabela 2.4 - Efeito da refinação e das enzimas no índice de tração



É possível verificar que, tanto nos resultados para a fibra curta como para a fibra longa, os valores de índice de tração quando não existe refinação, aumentam ligeiramente. Em relação aos valores de índice de tração após refinação, estes não demonstram um comportamento muito influenciado pela presença de enzimas. Alguns ainda apresentam um decréscimo desta propriedade, como por exemplo o estudo realizado por García *et al.* (2002) [9] na fibra curta e os estudos Tan *et al.* (2019) [45] e Cui *et al.* (2016) [50] para a fibra longa.

Os restantes estudos apresentam uma melhoria do índice de tração na presença de enzimas e/ou reduziram a energia necessária para se atingir um certo valor, como é o caso do estudo de Singh *et al.* (2015) [8], onde se mantém o valor, mas aplicando menos 1000 revoluções de refinação.

A tabela 2.5, apresenta um resumo dos resultados obtidos por diversos autores que investigaram o impacto da aplicação de enzimas na indústria papelreira, com um foco especial nas propriedades da pasta de celulose e do papel resultante. Os estudos abrangeram diferentes tipos de pasta, enzimas e dosagem destas.

Nesta tabela, destacou-se o efeito das enzimas na drenabilidade da pasta, na resistência à tração e na energia necessária para o processo de refinação. Cada entrada na tabela representa um estudo específico, indicado pela referência correspondente.

Os resultados são fundamentais para compreender como as enzimas podem ser aplicadas para otimizar a produção de papel, economizar energia e melhorar as propriedades finais do produto. Além disto, é possível aferir as diferenças associadas a cada estudo bem como perceber um efeito esperado dependendo de cada variável utilizada, para futuras investigações.

Tabela 2.5 - Efeito do tratamento assistido por enzimas na energia de refinação, índice de drenabilidade e índice de tração

Tipo de Pasta	Tipo de Enzima	Dosagem	Índice de Drenabilidade	Índice de Tração	Efeito na Energia	Referência
<i>Kraft hardwood</i>	Celulases e carbohidrases	1 a 4 IU/g pasta seca	Aumentou até 80%	Aumentou até 34,4%	-	[4]
<i>Kraft hardwood e softwood</i>	Celulase e endoglucanase	100 a 1000 ppm	Aumentou	Não teve alterações	Diminuiu para se atingir as mesmas características	[5]
<i>Kraft hardwood</i>	Celulase	0,01 a 0,09 IU/g pasta seca	Aumentou	Aumentou 21%	Diminuiu até 29 % para se atingir o mesmo °SR	[8]
<i>Kraft hardwood</i>	Celulase	2,5 IU/g pasta seca	Aumentou	Diminuiu	Diminuiu para se atingir as mesmas características	[9]
<i>Kraft softwood</i>	Celulase	100 a 2000 g/ton de pasta	Aumentou	Aumentou	Diminuiu até 40% com a dosagem máxima	[16]
<i>Kraft softwood</i>	Celulase	0,2 g/kg pasta seca	Aumentou	Aumentou 7,47%	Diminuiu 50% para se atingir o mesmo °SR	[20]
<i>Sulfite softwood</i>	Celulase e hemielulase	30 a 200 g/ton de pasta	Aumentou	-	Diminuiu até 20% para se atingir o mesmo °SR	[31]
<i>Kraft softwood</i>	Celulase	2 a 2000 ml/ton pasta seca	Aumentou	-	Diminuiu 30% para se atingir o mesmo °SR	[40]
<i>Kraft softwood</i>	Celulase	0,2 a 20 kg/ton de pasta	Aumentou	Diminuiu	Diminuiu pelo menos 20%	[45]
<i>Kraft softwood</i>	Celulase	Diferentes dosagens para diferentes enzimas	Aumentou	-	-	[48]
<i>Kraft hardwood e softwood</i>	Celulase e hemielulase	0,02 a 0,05%	Aumentou	-	Diminuiu até 55% para se atingir o mesmo °SR	[49]

Tipo de Pasta	Tipo de Enzima	Dosagem	Índice de Drenabilidade	Índice de Tração	Efeito na Energia	Referência
<i>Kraft softwood</i>	Celulase e xilanase	0,2 g/kg pasta seca	Aumentou	Diminuiu	-	[50]
<i>Kraft softwood</i>	Xilanase	Diferentes dosagens para diferentes enzimas	Aumentou	Aumentou 18%	Diminuiu até 41,9% para se atingir o mesmo °SR	[51]
<i>Kraft hardwood e softwood</i>	Endoglucanase	5000 a 200000 ECU/kg de pasta	Aumentou até 140%	-	-	[52]
<i>Sulfite e kraft softwood e kraft hardwood</i>	Xilanase, ligninase, lacase, hemicelulase	Diferentes dosagens para diferentes enzimas	Aumentou	Aumentou	-	[53]
<i>Mecânica softwood</i>	Celulase, proteinase e lacase	Diferentes dosagens para diferentes enzimas	-	Aumentou	Diminuiu 5%	[54]
<i>Kraft hardwood e softwood</i>	Celulases e xilanases	0,9 a 90 g/kg pasta seca	Aumentou	Aumentou	Diminuiu 17%	[55]
<i>Kraft hardwood</i>	Endoglucanase	Diferentes dosagens para diferentes enzimas	Aumentou	Aumentou	-	[57]

## 2.5 Utilização de ferramentas estatísticas

A análise estatística desempenha um papel importante na avaliação dos resultados apresentados. A partir de vários métodos estatísticos, é possível realizar uma análise pormenorizada dos dados e identificar diferenças significativas entre as diferentes abordagens.

Nesta subsecção serão enunciados os métodos mais comumente utilizados e os estudos nos quais foram aplicados. A análise de médias e desvios-padrão, o teste t-Student, a análise de variância (ANOVA) e a regressão linear são algumas das técnicas estatísticas frequentemente empregadas para interpretar os resultados e fazer previsões. Inicialmente, de modo a reduzir a imprecisão dos dados, os autores realizaram testes em duplicado, ou seja, foi realizado o mesmo ensaio duas vezes consecutivas para a mesma amostra.

A demonstração dos resultados com recurso às médias e desvios-padrão, providencia o valor médio dos dados e uma medida de dispersão dos dados em relação a este, sendo esta maior quanto mais dispersos forem os dados. Este método de análise foi utilizado por Bajpai (2018) e Gharekhani *et al.* (2015). Também utilizado por Cui *et al.* (2015), esta metodologia exige a prática da ferramenta Excel que disponibiliza de forma imediata e através de uma formulação o pretendido.

Adicionalmente, é ainda possível aplicar uma regressão linear a estes valores. Este método estatístico avalia a relação entre duas variáveis contínuas, uma dependente e outra independente, podendo ser utilizado para efetuar previsões [65]. Botha (2015) e Tan *et al.* (2019), são exemplos de estudos dos quais este método foi aplicado.

Outra demonstração gráfica pode ser realizada na forma de *box-plot* ou diagrama de caixa. Este apresenta a distribuição dos dados através de quartis e avalia a assimetria destes, sendo o centro do retângulo a mediana (segundo quartil), os limites inferior e superior do retângulo o primeiro e terceiro quartil, e as linhas que se estendem para fora do retângulo os valores mínimos e máximos, excluindo os valores atípicos (*outliers*) [66]. Dienes *et al.* (2005) utilizaram este método estatístico juntamente com a ANOVA.

A ANOVA é um teste estatístico paramétrico usado para comparar as médias de três ou mais grupos para determinar se há diferenças significativas entre eles. Ela verifica se as variações observadas entre os grupos são maiores do que as variações esperadas dentro de cada grupo.

O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida estatística que mede a correlação linear de duas variáveis numéricas emparelhadas [67]. Este varia de -1 a 1, onde o seu valor absoluto descreve o comportamento da reta, sendo que quanto mais próximo de 1,

mais forte a correlação entre ambas. Rozenberga *et al.* (2017) referiram que as propriedades testadas obtiveram um bom valor de correlação, 0.58 (correlação moderada) para o °SR e 0.87 (correlação forte) para o índice de tração da folha.

O *p-Value* é um indicador estatístico usado para testar a hipótese nula num intervalo de confiança de 95%. Quanto menor o valor do *p-Value*, maior a evidência contra a hipótese nula e maior a chance de que as diferenças observadas sejam estatisticamente significativas, ou seja, estas diferenças não são prováveis de acontecer por acaso. Rozenberga *et al.* (2017) ainda verificaram, com recurso ao *p-Value*, se com o aumento da refinação, existiam mudanças significativas nas várias propriedades, onde chegaram à conclusão de que para o °SR não existiram diferenças estatísticas significativas.

Outro teste também utilizado é o teste t-Student. Este é um teste paramétrico utilizado para comparar as médias de dois grupos independentes, como por exemplo um grupo de controlo e outro em tratamento, como é o caso dos tratamentos enzimáticos estudados. No caso de Gil *et al.* (2009), todos os testes t-Student mostraram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos.

## 2.6 Princípios laboratoriais

### 2.6.1 Determinação da consistência

Tem como objetivo determinar a concentração da pasta numa suspensão aquosa. A consistência da pasta ou concentração é definida como o peso em gramas de fibra seca na estufa em 100 gramas de mistura da suspensão fibrosa (fibras mais água) [68]. Existem duas maneiras para calcular a consistência da pasta, dependendo do seu estado de diluição.

Princípio: A suspensão fibrosa é uma mistura de água e fibras. Como tal, para se saber a concentração da pasta, deve-se pesar somente o peso das fibras, por isso utiliza-se o funil de Buckner com um filtro de papel para retirar a água das mesmas.

### 2.6.2 Determinação da drenabilidade

O índice de drenabilidade de uma pasta pode ser medido por dois métodos: grau de Schopper-Riegler (°SR) e *Canadian Standard Freeness* (°CSF). Os resultados destes métodos dependem do teor de finos e da compressibilidade da pasta [69]. Estes métodos medem e avaliam a refinação e estão também relacionados com as propriedades do papel. É normal realizar várias vezes o estudo de drenabilidade à pasta para, caso seja possível, se reduzir a energia utilizada nos refinadores [70].

### 2.6.2.1 Índice de Schopper-Riegler

Princípio: Deixar escorrer uma suspensão fibrosa diluída por uma teia metálica encaixada num funil que apresenta um orifício lateral e axial por onde a água escorre. O aparelho é constituído por uma tampa cónica de vedação, uma teia metálica e um funil. A tampa cónica apresenta um grau de inclinação de 55° com a vertical e um eixo vertical onde é fixa. Existe uma abertura de 1 cm que permite a passagem do ar quando este é elevado. O funil tem uma parte cónica que serve de apoio à camara de escoamento e permite a centragem da tampa de vedação. A parte cilíndrica engloba três ranhuras de posicionamento do cone defletor. O funil acaba em cone com um ângulo de 40° e um orifício axial de escoamento com 2,32 mm de diâmetro. Já na parte cónica do funil, existe uma tubuladura de diâmetro interno de 16 mm, que compreende um volume de cerca de 8 ml entre esta e o orifício axial.

Quanto menos refinadas as fibras se encontrarem, mais rápido a água escorre pelo funil, começando a acumular-se no orifício axial, provocando uma rápida saída pela tubuladura lateral. Ou seja, quanto mais rápido for o escoamento, maior quantidade de água fica acumulada que será libertada pela lateral, implicando um °SR mais baixo.

### 2.6.2.2 *Canadian Standard Freeness*

Princípio: Este método apresenta o mesmo princípio de que o índice de Schopper-Riegler, no entanto, o equipamento usado é relativamente diferente. Com este método o valor é expresso em volume de água (ml) que sai pelo orifício lateral [71].

## 2.6.3 Determinação da resistência à tração

Valores de resistência à tração são das características mais importantes na avaliação do papel *tissue*. Esta avaliação pode ser efetuada em vários equipamentos, no entanto, todos seguem a mesma norma e procedimento. Os mais utilizados são o TAPPI T494 e ASTM D828 [72].

Princípio: São medidos provetes no sentido de marcha e no sentido transversal da folha de papel, que ao serem introduzidos no aparelho de medição de resistência à tração (presos por garras), começam a sofrer alongamento por conta de uma pressão aplicada. No momento da sua rotura, são retirados os dados pelo programa adjacente [73].

## 2.6.4 Determinação da espessura

Muitos equipamentos manuais podem ser utilizados para a medição da espessura, no entanto, no caso do papel *tissue*, o melhor é sem dúvida um micrómetro digital.



Princípio: A medição da espessura de uma amostra de papel *tissue* durante o processo de fabrico é feita como a distância entre uma placa de referência fixa sobre a qual a amostra repousa e um pé de pressão paralelo que exerce uma carga especificada (2kPa) na área em teste [74].



## MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Pasta de celulose

No presente estudo, foram utilizados dois tipos de misturas de pasta de celulose (A e B). A mistura A foi utilizada na primeira experiência (decorrida nos meses de fevereiro e março), enquanto a mistura B foi utilizada na segunda experiência (decorrida nos meses de julho e agosto). Cada uma das misturas de pasta de celulose, inclui na sua constituição fibra curta e fibra longa.

Dependendo do tipo de pasta de celulose que está a ser carregada no pulper, a suspensão fibrosa formada é enviada, como referido anteriormente, para os tinões correspondentes (tinão de fibra curta e tinão de fibra longa). De seguida, cada suspensão fibrosa circula por duas linhas de processo distintas (linha de fibra curta e linha de fibra longa), onde percorrem as diferentes etapas já apresentadas no capítulo 1.

A composição exata das misturas, incluindo as proporções de fibra curta e fibra longa, não foram especificadas.

### 3.2 Mistura de enzima utilizada

No presente estudo, foi utilizada uma mistura de enzimas que apresenta uma combinação de várias atividades enzimáticas, denominada como "Mistura E". Esta mistura foi selecionada para investigar o seu efeito na modificação das superfícies das fibras, criando pontos de ligação e preparando melhor as fibras para a produção de papel, com ganhos na resistência da folha, drenagem e retenção. Devido a restrições de confidencialidade, não é possível divulgar o nome, nem a composição da Mistura E.

A adição da mistura foi efetuada por um operador, cada vez que um conjunto de pasta de celulose era desagregada.

## 3.3 Procedimentos técnicos

### 3.3.1 Drenabilidade e consistência

O índice de drenabilidade ( $^{\circ}\text{SR}$ ) apresenta uma relação de proporcional direta com a energia estabelecida na refinação, e foi medido de acordo com a ISO 5267/1. A consistência da pasta foi medida de acordo com a ISO 4119. Para obter estes resultados, foi necessário recolher amostras da suspensão fibrosa nos diferentes refinadores. A RENOVA conta com vários refinadores, tanto na linha de fibra curta como na linha de fibra longa, que possuem válvulas de amostragem destinadas, exatamente, para este efeito. Esta recolha consiste na libertação de suspensão fibrosa dos refinadores, que será posteriormente analisada em laboratório. Estes dois procedimentos foram apenas realizados uma vez para cada amostra, não havendo a necessidade da existência de duplicados, pois as amostras para análise eram recolhidas várias vezes ao longo do dia, o que possibilitou a verificação e comparação de energias de refinação entre cada amostra.

Na figura 3.1, está demonstrada a diferença de consistências de uma suspensão fibrosa. A figura apresenta 3 copos de vidro, sendo que a suspensão fibrosa do copo 1 e 2 foi recolhida nos refinadores e a suspensão fibrosa do copo 3 foi recolhida depois do depurador de crivos de maior dimensão. É possível verificar que a consistência diminui do copo 1 para o copo 3, enquanto a percentagem de água aumenta.

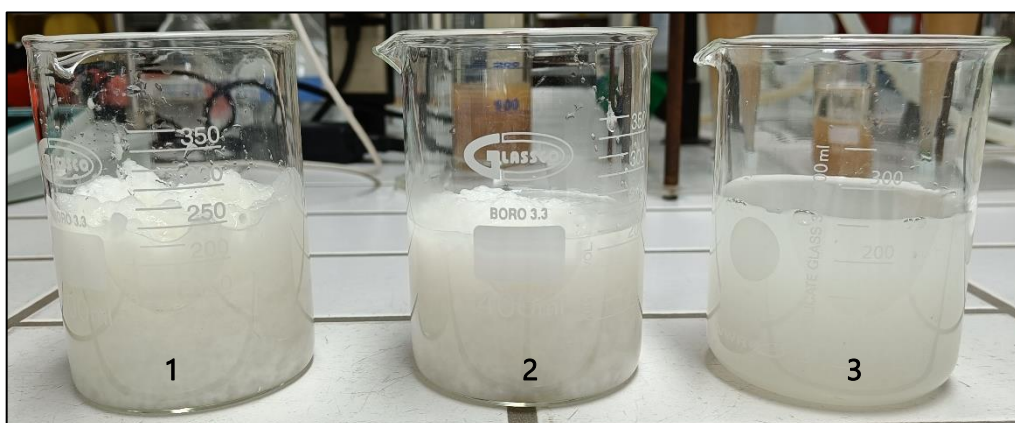


Figura 3.1 - Diferentes tipos de consistências (5% no copo 1, 3,5% no copo 2 e <1% no copo 3)

Existem dois procedimentos para o cálculo da consistência de uma suspensão fibrosa. Para consistências superiores a 1%, como o copo 1 e 2:

Os filtros de papel servirão de base para a amostra seca, pelo que é necessário apurar o seu peso sem qualquer humidade. Primeiramente, devem colocar-se os filtros de papel na estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  durante, pelo menos, 30 min ou até se atingir peso constante. De modo a

prevenir que absorva novamente humidade, o filtro de papel deve ser retirado da estufa e colocado em um exsiccador (recipiente com sílica que absorve a humidade existente) para arrefecerem. Após o arrefecimento, deve-se pesar o filtro numa balança e anotar o seu valor. As amostras recolhidas, dos refinadores da linha de fibra longa e da linha de fibra curta, são, de seguida, pesadas em copos tarados para o efeito. Deve-se retirar pelo menos 50 gramas de suspensão fibrosa, com uma colher, e anotar o valor da pesagem. Este valor corresponde ao peso da amostra húmida. De seguida, liga-se o sistema de vácuo a um funil de Buckner e coloca-se o filtro nele. Adiciona-se água ao copo da suspensão fibrosa e filtra-se a amostra no funil. Quando esta já estiver seca, deve ser retirada do funil e colocada na estufa pelo menos uma hora e meia. Por fim, realiza-se o mesmo procedimento inicial que aos filtros de papel e pesa-se na balança.

Para o cálculo da consistência usa-se a fórmula 3.1:

$$\text{Consistência (\%)} = \frac{\text{Peso da amostra seca (mg)} - \text{Peso do filtro (mg)}}{\text{Peso amostra inicial (mg)}} * 100 \quad (3.1)$$

Para consistências inferiores a 1%, como o copo 3:

O método é semelhante. Inicialmente, os filtros de papel são preparados garantindo que estão completamente isentos de humidade. Isto é alcançado, como referido anteriormente, ao colocar os filtros de papel em uma estufa a 105°C, pelo menos, 30 minutos, ou até que atinjam um peso constante, e posteriormente colocados em um exsiccador. A diferença deste método é que ao contrário de se pesar a amostra num copo tarado, a amostra é medida em uma proveta de 250 ml, devido à sua alta diluição. De seguida, o filtro seco e pesado deve ser colocado no funil e a amostra filtrada. Após um tempo de uma hora e meia na estufa, o filtro com a amostra seca, deve ser colocado em um exsiccador a arrefecer e posteriormente pesado.

Como esta consistência apresenta valores muito baixos em percentagem, o cálculo deve ser apresentado em mg/L como na fórmula 3.2:

$$\text{Consistência (mg/L)} = \frac{\text{Peso da amostra seca (mg)} - \text{Peso do filtro (mg)}}{\text{Volume da amostra (ml)}} * 1000 \quad (3.2)$$

Para a determinação do índice de drenabilidade é necessário saber a concentração/consistência da pasta recolhida. O objetivo é obter uma suspensão fibrosa com 2 gramas de pasta seca em um quilograma de água, ou seja, com 0.2% de consistência a partir da amostra inicial. Por exemplo: obter uma amostra com uma consistência de 4% corresponde a

ter 4 gramas de pasta seca em 100 gramas de água, ou 40 gramas de pasta seca para 1000 gramas (1 quilograma) de água. Visto que não se consegue obter 2 gramas de pasta seca (pois a pasta já foi desagregada no *pulper*), é necessário saber quantas gramas são precisas, da suspensão fibrosa com 4% de consistência, para equivaler a 2 gramas de pasta seca. Essa quantidade equivalente é obtida através da fórmula 3.3, ou uma regra de três simples. Exemplo: 40 gramas de pasta seca correspondem a 1000 gramas de água, então 2 gramas de pasta seca equivalem a "X". Com uma simplificação, tem-se 200 a dividir pela consistência da suspensão (em percentagem). Quando já se sabe a consistência da pasta, procede-se ao seguinte cálculo:

$$\text{Quantidade a recolher da amostra inicial (g)} = \frac{200}{\text{Consistência da suspensão inicial (\%)}} \quad (3.3)$$

Para o início do procedimento, primeiramente deve-se verificar se o aparelho de medição do índice de drenabilidade se encontra limpo e pronto a utilizar, se não, proceder à sua limpeza. A quantidade de amostra a recolher obtida pela fórmula 3.3, deve ser colocada em um copo previamente tarado, de modo a calcular-se o °SR. De seguida, e com o auxílio de um esguicho, deve-se transferir a amostra para uma proveta de 1000 ml de volume e enchê-la com água até o menisco atingir esse valor. A suspensão formada deve ser homogênea, como tal, utiliza-se ambas as mãos para a agitar. Por fim, lança-se a suspensão para cima da tampa do aparelho de forma rápida, mas precisa. Quando toda a amostra tiver sido lançada, carrega-se no manípulo que aciona a subida da tampa permitindo o escoamento desta. Pode ler-se então o °SR na respetiva proveta, que se encontra em baixo do orifício lateral.

A figura 3.2 apresenta os aparelhos de medição do índice de drenabilidade utilizados.

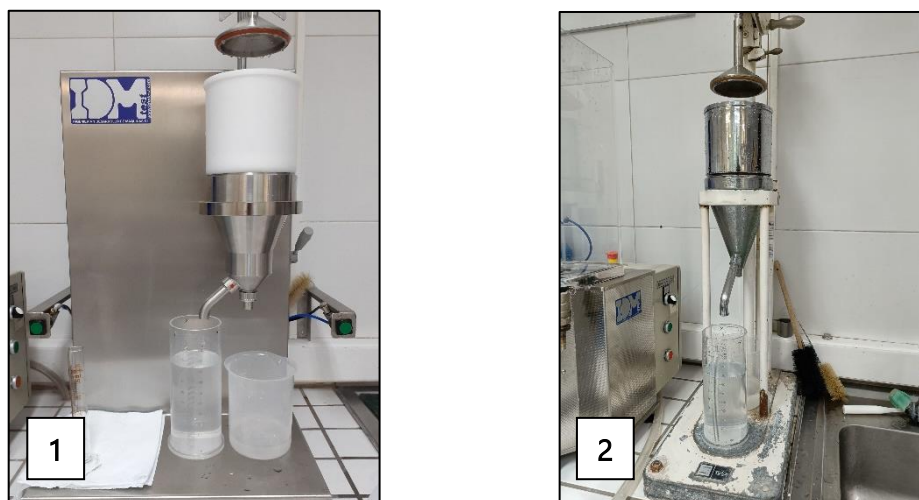


Figura 3.2 - Aparelho de °SR novo (1) e antigo (2)

### 3.3.2 Resistência à tração

Para avaliar a resistência à tração foi utilizado um aparelho de ensaio de tração (ilustrado na figura 3.3) em conformidade com a ISO 1924-2, todo o procedimento foi seguido através da norma ISO 12625-4 e realizado em ambiente de produção.

Para a realização deste ensaio é necessário recolher uma amostra de papel quando o rolo sai da enroladeira da máquina. Com o auxílio da guilhotina (ilustrada na figura 3.3) são cortados provetes, no sentido de marcha e no sentido transversal da folha de papel, com pelo menos 15 centímetros de comprimento e com 5 centímetros de largura para serem aplicado no aparelho de medição. Normalmente, os provetes apresentam apenas 1,5 centímetros de largura, no entanto, como papel *tissue* apresenta valores muito baixos de resistência e seria difícil efetuar um corte tão pequeno com exatidão, foi decidido os 5 centímetros. O provete é colocado entre duas garras e é esticado até à sua rotura. Quando este parte, a carga de tração necessária nesse ponto é indicada pelo visor do aparelho. É de notar que, caso o provete parta a menos de 5 milímetros das garras, o valor não é contabilizado. Este ensaio realiza-se em triplicado para cada provete, sendo o valor final a média dos valores obtidos.

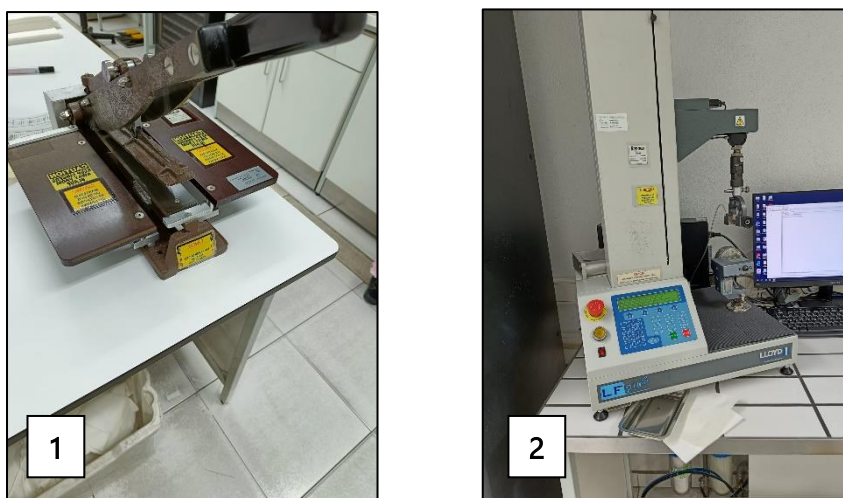


Figura 3.3 - Guilhotina (1) e aparelho de ensaio de tração (2)

### 3.3.3 Espessura

A espessura é uma propriedade bastante importante e apresenta um método rápido para ser determinada. O objetivo deste procedimento é medir a espessura de uma amostra de folhas de papel. Para esta medição utiliza-se um micrómetro de precisão (como ilustrado na figura 3.4) que relata os resultados no visor em micrómetros. Um micrómetro de precisão é um aparelho que apresenta duas placas, paralelas, que irão exercer força sobre a amostra.

A amostra é então “prensada”, até se atingir o valor correspondente à sua espessura. Este procedimento está de acordo com a ISO 12625-3 e foi realizado em ambiente de produção.



Figura 3.4 - Micrómetro de precisão

### 3.4 Análise Estatística

No presente estudo, foi realizada uma análise estatística com o objetivo de averiguar a existência de diferenças significativas nos diferentes conjuntos de dados recolhidos. As variáveis recolhidas para análise foram o índice de drenabilidade da pasta, a resistência à tração do papel e a espessura do papel, na presença ou ausência de enzimas (variável categórica) e, a sua compreensão é essencial para o entendimento de padrões ou tendências específicas.

Inicialmente, foi verificada o tipo de distribuição dos dados da variável recolhida, através do teste de Shapiro-Wilk. A hipótese nula ( $H_0$ ) do teste corresponde à normalidade dos dados, enquanto a hipótese alternativa ( $H_1$ ) considera que os dados não seguem uma distribuição normal. O valor de *p-Value* obtido através do método fornece uma medida de evidência contra a hipótese nula, ou seja, para valores pequenos de *p-Value* existem evidências para rejeitar a hipótese nula, sugerindo que os dados podem não ser normalmente distribuídos. Ao analisar os resultados do teste de Shapiro-Wilk, adota-se um critério padrão de 95%, considerando que um valor menor que 0,05 indica uma distribuição não normal.

$H_0$  : Os dados não se desviam de uma distribuição normal

$H_1$  : Os dados desviam – se de uma distribuição normal



Dependendo da normalidade dos dados, foram realizadas análises paramétricas ou não-paramétricas para examinar possíveis diferenças significativas entre os conjuntos de dados recolhidos. Relativamente aos métodos paramétricos, existem vários ao dispor, tais como a regressão linear, a ANOVA (análise de variâncias) e o teste t-Student, entre outros.

Dos métodos paramétricos disponíveis, utilizou-se o teste de Bartlett para verificar a presença de homocedasticidade (ou igualdade de variâncias,  $\sigma^2$ ) e o teste t-Student para comparar as médias ( $\mu$ ) dos diferentes conjuntos de dados (sendo este último teste aplicado somente se estiver comprovada a homocedasticidade de variâncias). Escolheu-se estes dois testes pois são adequados à análise de dados independentes com apenas dois grupos distintos, não sendo necessária a implementação de uma ANOVA.

A hipótese nula, em ambas as análises, corresponde à igualdade das variâncias ou médias dos conjuntos de dados (demonstrado em 3.4 e 3.6, respetivamente), conforme aplicável e a hipótese alternativa corresponde à desigualdade (3.5 e 3.7, para a variância e média, respetivamente). Desta forma, é possível identificar possíveis diferenças significativas entre os grupos e analisar como a presença de enzimas pode influenciar as variáveis em estudo e contribuir para uma interpretação, dos resultados obtidos, fundamentada.

$$H_0: \sigma_{N\tilde{A}O}^2 = \sigma_{SIM}^2 \quad (3.4)$$

$$H_1: \sigma_{N\tilde{A}O}^2 \neq \sigma_{SIM}^2 \quad (3.5)$$

$$H_0: \mu_{N\tilde{A}O} = \mu_{SIM} \quad (3.6)$$

$$H_1: \mu_{N\tilde{A}O} \neq \mu_{SIM} \quad (3.7)$$

Para a avaliação dos dados que não provêm de uma distribuição normal foi realizada uma análise com métodos não-paramétricos. Estes métodos são particularmente úteis quando as suposições sobre a distribuição dos dados não são atendidas, garantindo maior robustez nas ilações estatísticas. Existem vários métodos não-paramétricos que avaliam as medianas de cada conjunto de dados apresentados, tais como o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney (ou só Wilcoxon) e o teste de Kruskal-Wallis.

Para o presente estudo, optou-se pelo teste de Wilcoxon, pois permite comparar dois grupos de amostras independentes, ou seja, grupos com ou sem enzima, enquanto o teste de Kruskal-Wallis requer um mínimo de três grupos para ser aplicado. Este tipo de teste não avalia as médias dos dados, mas sim as suas medianas (Me). Tal como demonstrado acima, a hipótese nula (representada em 3.8) para este teste corresponde à igualdade de medianas de

cada grupo de amostragem e a hipótese alternativa (representada em 3.9) corresponde à desigualdade.

$$H_0: Me_{N\tilde{A}O} = Me_{SIM} \quad (3.8)$$

$$H_1: Me_{N\tilde{A}O} \neq Me_{SIM} \quad (3.9)$$

Todos os testes mencionados foram efetuados através do *software* JMP, que fornece ao utilizador o valor de *p-Value* para cada teste. Este valor irá evidenciar se existe ou não diferenças estatisticamente significativas para um intervalo de confiança de 95%. Caso o *p-Value* seja superior a 0,05 não se deve rejeitar a hipótese  $H_0$ , enquanto caso contrário, deve-se rejeitar a hipótese nula indicando a presença de diferenças significativas entre os grupos em relação à variável estudada.

A figura 3.5 apresenta um fluxograma resumo para as tomadas de decisão utilizadas.

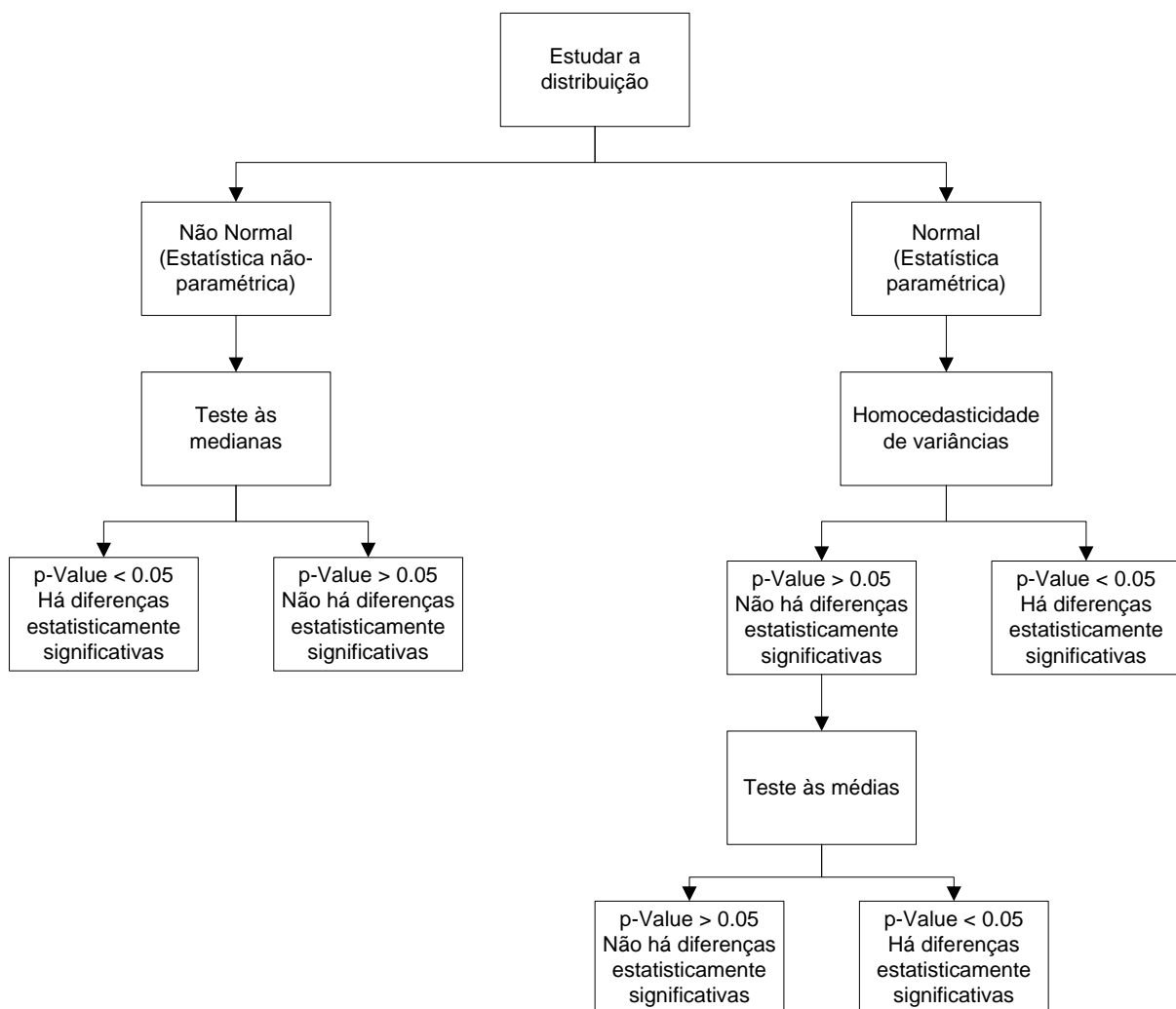


Figura 3.5 - Fluxograma estatístico

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No decorrer deste estudo, foram conduzidas duas experiências utilizando a mesma mistura de enzimas, embora a mistura de pasta de celulose tenha sido alterada entre as experiências. O objetivo destas experiências foi investigar o efeito das enzimas na fabricação de papel *tissue* e a redução de energia associada. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, para cada uma das experiências, e discutidos se estão em concordância ou em contradição com a literatura revista no Capítulo 2 - Estado de Arte.

As variáveis analisadas no decorrer das recolhas incluíram o índice de drenabilidade, para a suspensão fibrosa e, a resistência à tração e a espessura, para a folha de papel. O estudo foi realizado em dois tipos de papel higiênico, diferenciados pela gramagem (15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup>).

A fim de auxiliar na apresentação gráfica dos dados, foi utilizada o *software* JMP, para análise estatística. O JMP é um *software* de análise estatística e visualização de dados utilizado em várias áreas, como pesquisa, engenharia e negócios. Este apresenta uma interface interativa e amigável, a fim de proporcionar aos seus utilizadores um tratamento de dados intuitivo e fácil. Além disso, permite a criação de gráficos dinâmicos, a compatibilidade de dados com o Excel e, ótimas capacidades de análise estatística. Em complemento ao que será exposto neste capítulo, o apêndice A, contém informações adicionais sobre a análise estatística realizada.

É ainda importante referir que, foi investigado se a presença de enzimas na suspensão fibrosa modificava a sua cor e influenciava o seu valor de pH. Estas análises foram feitas a nível ocular e através de um medidor de pH, respetivamente. Em relação à cor da suspensão fibrosa chegou-se à conclusão de que a presença de enzimas nada afeta o seu aspeto final, não ocorrendo nenhuma alteração visível. Já para os valores de pH, foram apuradas diferenças na presença de enzimas, no entanto, estas não se mostraram significativas para o estudo,

pois o pH dos fardos de celulose fornecidos, não é constante, dando lugar às referidas variações.

## 4.1 Experiência 1

A Experiência 1 refere-se à primeira vez que foi adicionada enzima na pasta de celulose e teve início no fim de fevereiro e durou cerca de duas semanas, até ao início de março. No entanto, para uma comparação de dados significativa, as recolhas continuaram até ao início do mês de abril.

### 4.1.1 Índice de drenabilidade

Primeiramente, no contexto deste estudo, foram realizados vários ensaios com o objetivo de medir os valores de °SR da pasta submetida ao tratamento enzimático. Para avaliar a confiabilidade das medições, foi conduzido um teste de repetibilidade no método de cálculo da consistência. Este procedimento resultou numa repetibilidade de 2%, marcando uma melhoria em relação aos 10% anteriormente relatados na literatura [72]. Essa significativa aprimoração na precisão dos resultados impulsiona a credibilidade deste estudo.

No que diz respeito ao aparelho de medição do °SR utilizado, realizou-se também uma avaliação à repetibilidade, que foi aferida em 6%. Esse valor foi obtido através da execução de dez repetições do mesmo ensaio.

Com a adição de enzimas na pasta de celulose, espera-se atingir, no mínimo, um dos dois objetivos observáveis. O primeiro deles consiste em potencializar o valor de °SR na ausência de qualquer processo adicional de refinação, ou seja, a suspensão fibrosa à entrada do refinador. O segundo objetivo, igualmente importante, é a busca pela redução do consumo energético nos refinadores, mantendo inalterados os níveis de °SR.

Assim sendo, a figura 4.1 destaca os resultados obtidos ao longo da primeira experiência, exibindo de maneira detalhada os valores de °SR em relação à energia de refinação aplicada a cada um dos refinadores. Estes resultados são apresentados considerando não só a variável da energia de refinação, mas também a gramagem do papel e, a influência da presença ou ausência de enzimas. Na figura 4.1, os dados resultantes do tratamento enzimático estão destacados em vermelho, enquanto os valores correspondentes ao cenário sem enzimas são exibidos em azul, permitindo uma análise visual imediata de tendências e diferenças significativas entre os dois conjuntos de dados.

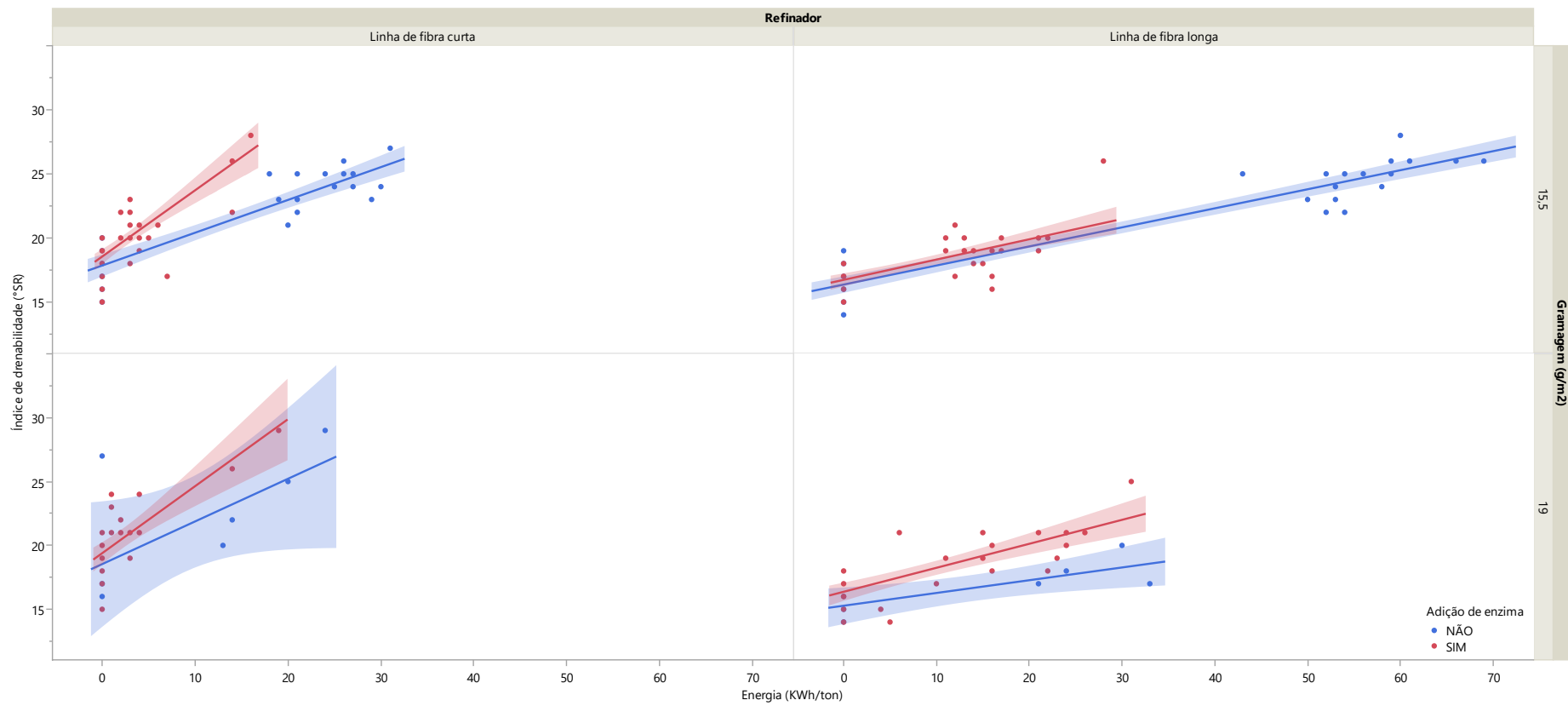


Figura 4.1 - Gráfico de °SR em função da energia de refinação por tipo de papel e tipo de fibra (Experiência 1)

A primeira impressão que a figura transmite é o facto de que os valores de °SR na presença de enzima tendem a ser mais elevados do que na ausência de enzima, tal como descrito na literatura citada acima [17, 45, 50]. É possível analisar que, em todos gráficos expostos, as linhas de tendência em vermelho se encontram acima das linhas de tendência em azul, indicando que é possível atingir-se um valor superior de °SR com uma menor energia de refinação, enunciando assim um dos objetivos pretendidos.

Ao observar-se os valores de °SR, na ausência de energia de refinação, verifica-se que os pontos correspondentes à mistura de pasta tratada com a adição de enzimas (pontos em vermelho) encontram-se acima dos pontos correspondentes à mistura de pasta não tratada, anunciando o segundo objetivo.

Realizando uma análise ao tipo de fibra, verifica-se que para a linha de fibra curta, a energia de refinação para se atingir o mesmo °SR, é mais baixa em comparação com a linha de fibra longa. Isto verifica-se com e sem tratamento enzimático e deve-se ao comprimento total das fibras, já que as fibras de tamanho maior necessitam de uma energia de refinação superior às fibras mais pequenas. Morais *et al.* (2019) chegaram à mesma conclusão referindo: "As pastas de fibra curta apresentaram um °SR maior que as de fibra longa, o que pode estar relacionado com o teor de finos. [...] Foi possível verificar que o principal parâmetro responsável pelas diferenças no °SR pode ser o comprimento das fibras" [75].

Uma outra análise a ser feita é comparativamente à gramagem do papel. É de notar que, com papel de menor gramagem a redução energética é mais significativa, pois a energia instantânea sem enzima é bastante superior. No caso do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, a energia média de refinação reduziu de 24 KWh/ton (sem enzimas) para 5 KWh/ton (com enzimas) na linha de fibra curta. Na linha de fibra longa, a energia média de refinação também apresentou uma notável diminuição, passando de 56 KWh/ton (sem enzimas) para 15 KWh/ton (com enzimas). Isto equivale a uma redução de energia de 78% na linha de fibra curta e 73% na linha de fibra longa. Para o papel de 19 g/m<sup>2</sup>, houve também uma redução na energia de refinação. Na linha de fibra curta, a energia diminuiu de 18 KWh/ton (na ausência de enzimas) para 4 KWh/ton (na presença de enzimas), representando uma diminuição impressionante de 75%. Na linha de fibra longa, observou-se uma diminuição de 27 KWh/ton (na ausência de enzimas) para 17 KWh/ton (na presença de enzimas), o que corresponde a uma redução de 37%. Estes resultados destacam os benefícios significativos da aplicação de enzimas na refinação, independentemente do tipo de papel utilizado. Isto pode ser explicado devido à hipótese de se poder anular por completo o funcionamento de um refinador, neste caso de estudo, o da linha de fibra curta. Adicionalmente, as características físicas do papel, nomeadamente as resistências à tração, definidas nas normas dos produtos afetam o valor de energia

consumida. Estes resultados mostram-se em concordância com os artigos já referidos [16, 20, 50, 51].

Em suma, a propriedade de drenabilidade melhorou com a intervenção enzimática na pasta, prevendo que com um aumento no poder de refinação, os valores seriam ainda superiores, contudo, é importante referir que os resultados apresentados, quer nesta experiência quer na Experiência 2, não simulam um refinador laboratorial, não sendo possível realizar uma comparação direta com os valores analisados nos estudos referidos no estado de arte. Este obstáculo confirma-se também à comparação de enzimas, devido à sua desconhecida composição.

É ainda de notar que todos os gráficos apresentam dispersão nos pontos, devido ao fator do erro humano associado na implementação da enzima na pasta a ser desagregada e na realização do método laboratorial ou, devido a alguma mudança na pasta a ser refinada.

#### **4.1.2 Resistência à tração e espessura**

No que se refere às propriedades físicas do papel, os resultados obtidos revelam-se ainda mais promissores. Foram analisadas três características do papel, a resistência à tração no sentido de marcha (DM), a resistência à tração no sentido transversal (DT) e a espessura. Enquanto na figura 4.1 a energia (KWh/ton) apresentada correspondia a diferentes refinadores (refinador na linha de fibra curta e refinador na linha de fibra longa), na figura 4.2, só existe a energia total dos refinadores, ou seja, a soma de energias dos refinadores de ambas as linhas, pois não é possível fazer uma distinção da energia a partir da folha de papel formada.

No capítulo 2, apresentou-se uma série de observações fundamentais que variam de acordo com o tipo de impacto que os tratamentos enzimáticos têm sobre as propriedades da folha de papel. Estas observações foram categorizadas em três diferentes cenários: negativo, nulo e positivo [4, 5, 9, 50, 55]. Estes resultados revelam que as enzimas desempenham um papel crucial na melhoria das propriedades do papel, proporcionando vantagens significativas em termos de resistência à tração e espessura, contribuindo assim para uma produção mais eficiente e sustentável na indústria papeleira.

A figura 4.2 demonstra os resultados obtidos destas três propriedades para os dois tipos de papel avaliados ( $15.5 \text{ g/m}^2$  e  $19 \text{ g/m}^2$ ), na ausência e na presença de enzimas. Tal como na figura anterior, os pontos em vermelho correspondem a dados na presença de enzimas e os pontos em azul a dados na ausência de enzimas.

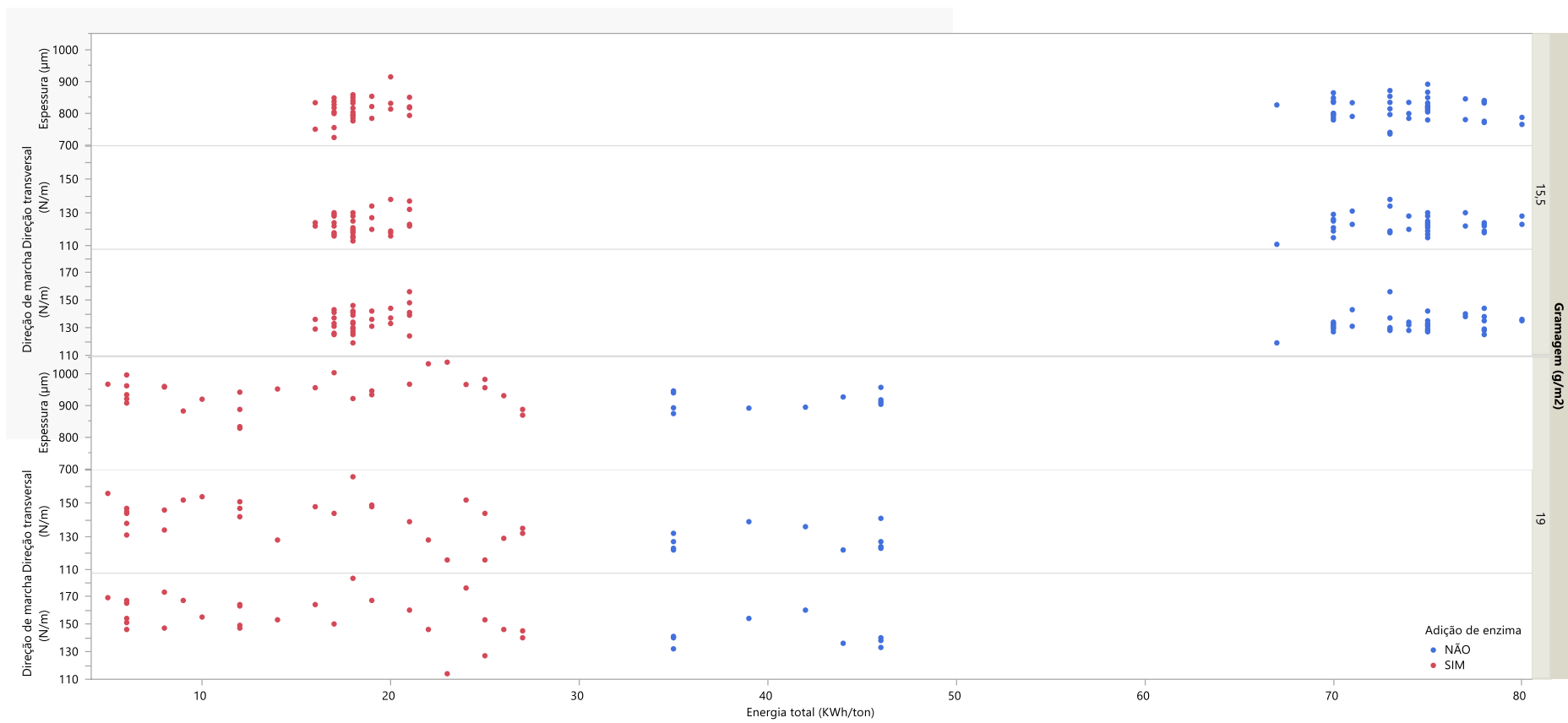


Figura 4.2 - Gráfico da resistência à tração e espessura em função da energia total por tipo de papel (Experiência 1)



Ao analisar os resultados da Experiência 1, torna-se evidente uma notável diminuição na quantidade de energia necessária para alcançar valores de resistência à tração iguais ou até mesmo superiores aos valores de resistência à tração na ausência de enzimas. Isto demonstra que a adição de enzimas na pasta de celulose teve um impacto altamente positivo nestas propriedades do papel, proporcionando melhorias significativas, como referido por outros autores [4, 8, 20, 51].

Entre os dois tipos de papel, o papel de 15.5 g/m<sup>2</sup> parece fornecer uma maior poupança de energia que o papel de 19 g/m<sup>2</sup>. Além disso, as normas estabelecidas à fabricação, para os valores de resistência à tração para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, são superiores em proporção às normas para o papel de 19 g/m<sup>2</sup>. Assim sendo, é preciso mais energia consumida para se obter um maior nível de refinação devido às características do produto final. Observa-se que, no papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, a energia de refinação diminuiu de 74 KWh/ton para 18 KWh/ton, o que corresponde a uma redução de 75% e que no papel de 19 g/m<sup>2</sup>, a energia de refinação decresceu de 40 KWh/ton para 15 KWh/ton, representando uma redução de 62%.

A tabela 4.1 apresenta os valores máximos e mínimos para cada uma das características físicas do papel, por tipo de papel, na presença ou não de enzimas.

Tabela 4.1 - Valores mínimos e máximos para as propriedades físicas por tipo de papel (Experiência 1)

Gramagem	Propriedade	NÃO		SIM	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
15 g/m <sup>2</sup>	DM (N/m)	119	156	119	156
	DT (N/m)	111	138	113	138
	Espessura (µm)	735	891	724	914
19 g/m <sup>2</sup>	DM (N/m)	132	160	114	183
	DT (N/m)	122	141	116	166
	Espessura (µm)	874	956	828	1035

É possível reparar que, estas propriedades não foram negativamente influenciadas pela implementação das enzimas no seu processo. Os valores apresentados mantiveram-se nos intervalos pretendidos e/ou melhoraram, com o tratamento enzimático. É de notar que os valores apresentados para a resistência à tração no sentido de marcha (DM), são superiores aos valores apresentados para a resistência à tração no sentido transversal (DT), isto deve-se ao facto das fibras estarem orientadas no sentido de marcha da máquina.

Em relação à espessura da folha de papel, o mesmo se verifica, repare-se que os valores da espessura não sofreram impactos negativos com a implementação da enzima no processo, como pelo contrário, aumentaram.

### 4.1.3 Análise estatística

Relativamente ao índice de drenabilidade, havia quatro grupos distintos de dados (valores de °SR da suspensão fibrosa do refinador da linha de fibra curta e valores de °SR da suspensão fibrosa do refinador da linha de fibra longa para cada tipo de papel, sendo que cada um destes grupos contempla os dados com e sem enzima) e foi avaliada a distribuição para cada grupo a partir do já falado teste de Shapiro-Wilk. Verificou-se que a distribuição de três de quatro grupos se desvia da normalidade, enquanto o outro (valor de *p-Value* em verde) não mostra evidência de não normalidade.

Na tabela 4.2, está demonstrado o tipo de distribuição e os respectivos valores de *p-Value* que fizeram rejeitar ou não a hipótese nula.

Tabela 4.2 - Tipo de distribuição dos valores de °SR (Experiência 1)

Gramagem	Fibra	Distribuição	População da amostra	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Lognormal	90	<0,01
	Linha de fibra longa	Mistura de duas normais		<0,01
19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Aproximadamente normal	34	0,07
	Linha de fibra longa	Lognormal	42	0,03

Como explicado no capítulo 3, a análise estatística foi verificada para um intervalo de confiança de 95%, como tal, valores inferiores a 0,05 não verificam a normalidade dos dados. A partir deste juízo foi realizado o teste de Wilcoxon às medianas dos dados correspondentes ao *p-Value* a vermelho, e o teste de Bartlett às variâncias dos dados correspondentes ao *p-Value* a verde, ambos com o mesmo nível de significância.

Na tabela 4.3, estão evidentes os resultados obtidos para o teste de Wilcoxon e para o teste de Bartlett para os vários conjuntos de dados, fornecendo uma visão abrangente das análises estatísticas realizadas.

Tabela 4.3 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para °SR (Experiência 1)

Gramagem	Fibra	Resultado	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Há diferença estatística significativa	0,04
	Linha de fibra longa	Não há diferença estatística significativa	0,08
19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Não há diferença estatística significativa	0,06
	Linha de fibra longa	Não há diferença estatística significativa	0,15

Para os três testes de Wilcoxon realizados, os dados de °SR do refinador da linha de fibra longa do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e do papel de 19 g/m<sup>2</sup>, mostraram não existir diferenças estatisticamente significativa com a adição de enzimas, enquanto se verifica que, somente os dados da linha de fibra curta do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> apresentam diferença estatisticamente significativa entre os conjuntos com e sem enzima, visto o valor do *p-Value* ter sido inferior a 0,05. Este resultado demonstra o comportamento distinto entre os valores obtidos com e sem enzima, e pode ser justificado a partir do gráfico da figura 4.1, onde se averigua um grande crescimento da linha de tendência na presença de enzima em comparação à linha de tendência na ausência de enzima.

Em relação aos dados da linha de fibra curta do papel de 19 g/m<sup>2</sup>, único conjunto de dados em que foi feito o teste de Bartlett, verificou-se a homocedasticidade de variâncias (com *p-Value* de 0,06), e posteriormente, realizou-se o teste t-Student para se analisar a igualdade das médias, onde se chegou à conclusão de que também não existe diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos dados com e sem enzima.

Comparando com a literatura revista, entre os vários autores que aplicaram o *p-Value* como método estatístico, Rozenberga *et al.* (2017) e Gil *et al.* (2009), os resultados obtidos assemelham-se mais com os de Gil *et al.* (2009), relatando a existência de diferenças estatísticas significativas.

Relativamente às características físicas do papel (resistência à tração e espessura), foi também realizada uma análise à distribuição das variáveis, DM, DT e espessura. Foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk, tal como para o índice de drenabilidade. Dos dados analisados, foi possível avaliar que dois dos seis grupos de amostras (cada grupo de dados corresponde a uma característica física do papel para cada tipo de papel) se desviam da normalidade, apresentando um *p-Value* inferior a 0,05 (valores em vermelho na tabela 4.4). A tabela 4.4 apresenta os valores de *p-Value* e as distribuições obtidas para as três características físicas dos dois tipos de papel.

Tabela 4.4 - Tipo de distribuição das propriedades físicas do papel (Experiência 1)

Gramagem	Propriedade	Distribuição	População da amostra	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	SHASH	79	<0,01
	DT	SHASH		0,03
	Espessura	Aproximadamente normal		0,48
19 g/m <sup>2</sup>	DM	Aproximadamente normal	41	0,86
	DT	Aproximadamente normal		0,35
	Espessura	Aproximadamente normal		0,74

Nesta verifica-se que o grupo de valores da resistência à tração no sentido de marcha (DM) e o grupo de valores da resistência à tração no sentido transversal (DT) para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> apresentam uma distribuição não normal. Como previamente, realizaram-se os testes paramétricos, para os dados das características que se encontram com um *p-Value* em verde e testes não-paramétricos para os dados das características que se encontram com um *p-Value* em vermelho.

A tabela 4.5 mostra os resultados obtidos para o teste de Wilcoxon e Bartlett.

Tabela 4.5 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para as propriedades físicas (Experiência 1)

Gramagem	Propriedade	Resultado	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	Não há diferença estatística significativa	0,06
	DT	Não há diferença estatística significativa	0,69
	Espessura	Não há diferença estatística significativa	0,78
19 g/m <sup>2</sup>	DM	Não há diferença estatística significativa	0,06
	DT	Não há diferença estatística significativa	0,08
	Espessura	Há diferença estatística significativa	0,02

Dos dois testes não-paramétricos realizados, verificou-se que não existe diferença estatística significativa entre os grupos com enzima e sem enzima, visto apresentarem um valor de *p-Value*, no teste de Wilcoxon, superior a 0,05. Já para os testes paramétricos de Bartlett, observou-se a homocedasticidade em três de quatro grupos. Isto significa que a propriedade da espessura no papel de 19 g/m<sup>2</sup> apresenta desigualdade de variâncias e por isso diferença estatística significativa.

Para os três grupos onde se aferiu a igualdade de variâncias (dados da espessura no papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e dados de resistência à tração no sentido de marcha e no sentido transversal no papel de 19 g/m<sup>2</sup>) foi verificada a igualdade das médias com o teste t-Student. Dos três testes realizados, esta igualdade de médias foi confirmada apenas na propriedade de espessura para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>.

A tabela 4.6, representa o resultado atualizado e final da tabela 4.5, ou seja, após o teste de igualdade de médias ter sido realizado.

Tabela 4.6 - Resultados após realização do teste t-Student (Experiência 1)

Gramagem	Propriedade	Resultado
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	Não há diferença estatística significativa
	DT	Não há diferença estatística significativa
	Espessura	Não há diferença estatística significativa
19 g/m <sup>2</sup>	DM	Há diferença estatística significativa
	DT	Há diferença estatística significativa
	Espessura	Há diferença estatística significativa

A tabela revela, tal como já referido acima, que no papel de 19 g/m<sup>2</sup>, existem diferenças significativas nos dados das propriedades físicas do papel. Este resultado demonstra que as variações dos dados não ocorreram ao acaso. Em vez disso, essas diferenças são tão substanciais que podem ser atribuídas a uma causa real e não são simplesmente o resultado de variações aleatórias nos dados, neste caso a presença de enzimas, que contribuiu para um aumento das mesmas.

## 4.2 Experiência 2

Na segunda experiência, foram analisadas as mesmas variáveis que na Experiência 1. Para esta experiência, a recolha de dados sem enzimas durou o mês de junho enquanto a recolha de dados com a adição de enzimas realizou-se durante o mês de julho. Além disso, para a segunda experiência, substituiu-se do equipamento de determinação do índice de drenabilidade por um novo, mais modernizado e controlado.

### 4.2.1 Índice de drenabilidade

Devido à substituição do equipamento de determinação do índice de drenabilidade, foi conduzido um novo teste de repetibilidade para avaliar a precisão deste. O teste envolveu dez repetições do mesmo ensaio, e verificou-se uma diminuição significativa na repetibilidade, aferindo-se um valor de 3%. Esta redução atribui uma medição mais precisa e confiável do °SR por parte do equipamento.

Tal como para a Experiência 1, os objetivos mantêm-se. Verificar se existe alguma alteração nos valores de °SR com a adição de enzima no processo de produção. A figura 4.3, apresenta os resultados obtidos para a Experiência 2.

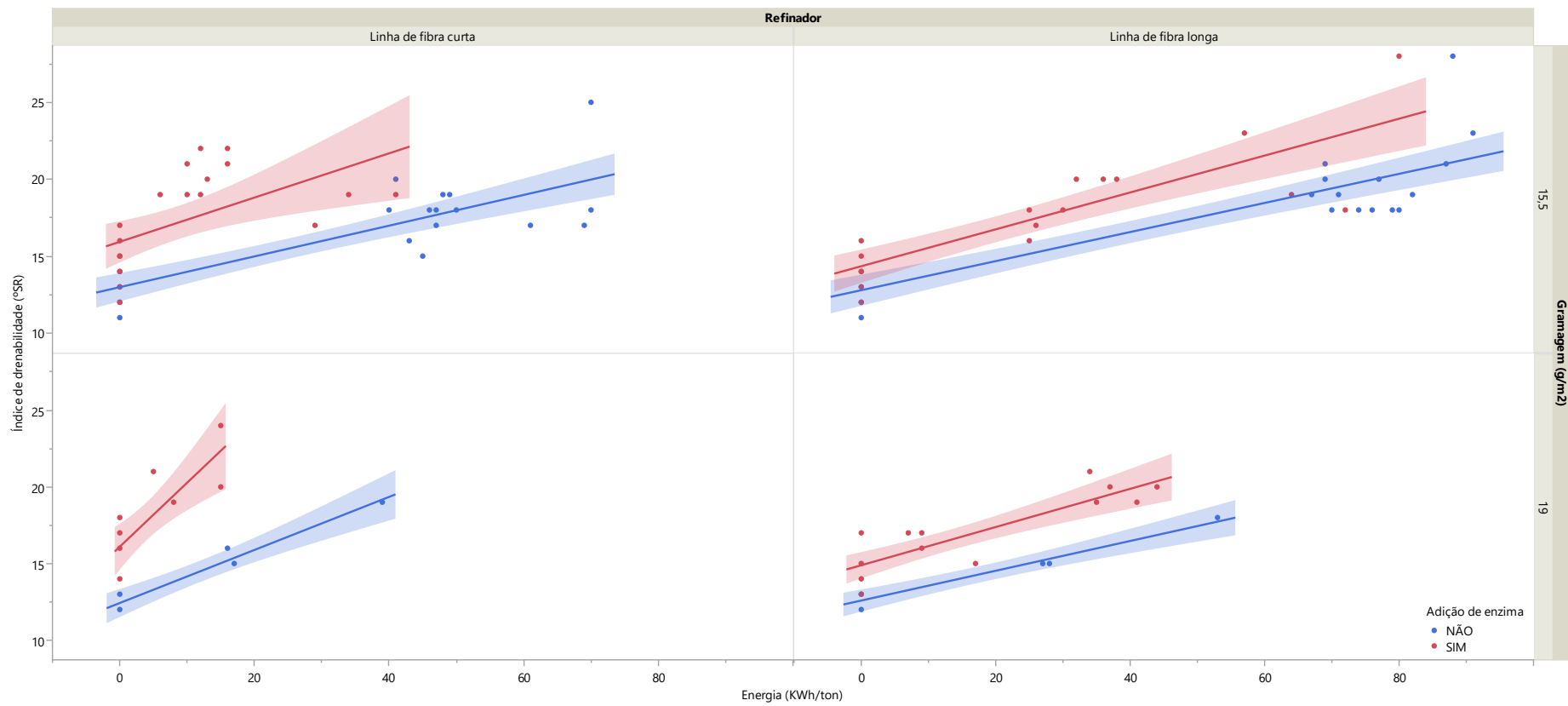


Figura 4.3 - Gráfico de °SR em função da energia de refinação por tipo de papel e tipo de fibra (Experiência 2)

Os pontos em vermelho (resultados do tratamento enzimático) encontram-se quase todos acima dos pontos azuis, à exceção de alguns *outliers*, que aparecem mais abaixo do que os pontos azuis. Estes pontos "fora do normal" podem surgir devido a alguma alteração ou ajuste, por parte do condutor da máquina, na energia de refinação dos refinadores.

Verifica-se, através dos gráficos que, os dois objetivos anteriores são cumpridos, pois, tanto o °SR é superior à entrada do refinador, isto é, quando a energia de refinação é zero, como à medida que aumenta a energia de refinação aplicada, pois as retas indicam um resultado maior para os pontos com tratamento enzimático. Assim sendo, é possível atingir-se o mesmo valor de °SR com uma energia de refinação mais baixa, utilizando enzimas.

Em relação ao tipo de fibra, verifica-se que para a linha de fibra curta, a energia de refinação é mais baixa, devido ao comprimento das fibras não ser tão grande, não sendo requerida toda a energia utilizada para a linha de fibra longa. A acrescentar, a linha de crescimento do °SR para a linha de fibra curta dispõe de um maior declive, com ou sem enzima, do que a linha de crescimento para a linha de fibra longa.

No que diz respeito à gramagem do papel, é possível constatar que o papel de menor gramagem é acompanhado por uma redução energética mais assinalada. Verifica-se através da figura 4.3 que, enquanto no papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> a energia de refinação diminuiu 65% e 43%, na linha de fibra curta e linha de fibra longa respetivamente, no papel de 19 g/m<sup>2</sup>, a energia diminuiu 58% e 41%, na linha de fibra curta e linha de fibra longa respetivamente, o que tem a ver com as características físicas definidas para cada papel.

Em resumo, a intervenção enzimática na pasta teve um impacto positivo na propriedade de drenabilidade. Observou-se que, a presença de enzima conduziu a um aumento adicional no °SR. Isto sustenta a perspectiva de que as enzimas desempenham um papel crucial na otimização da drenabilidade, contribuindo de forma consistente para um processo de fabricação mais eficiente e de maior qualidade.

#### **4.2.2 Resistência à tração e espessura**

Como na Experiência 1, foram analisadas 3 características do papel, sendo elas a resistência à tração no sentido de marcha (DM), resistência à tração no sentido transversal (DT) e a espessura da folha.

A figura 4.4 ilustra os resultados das medições de resistência à tração para cada gramagem do papel.



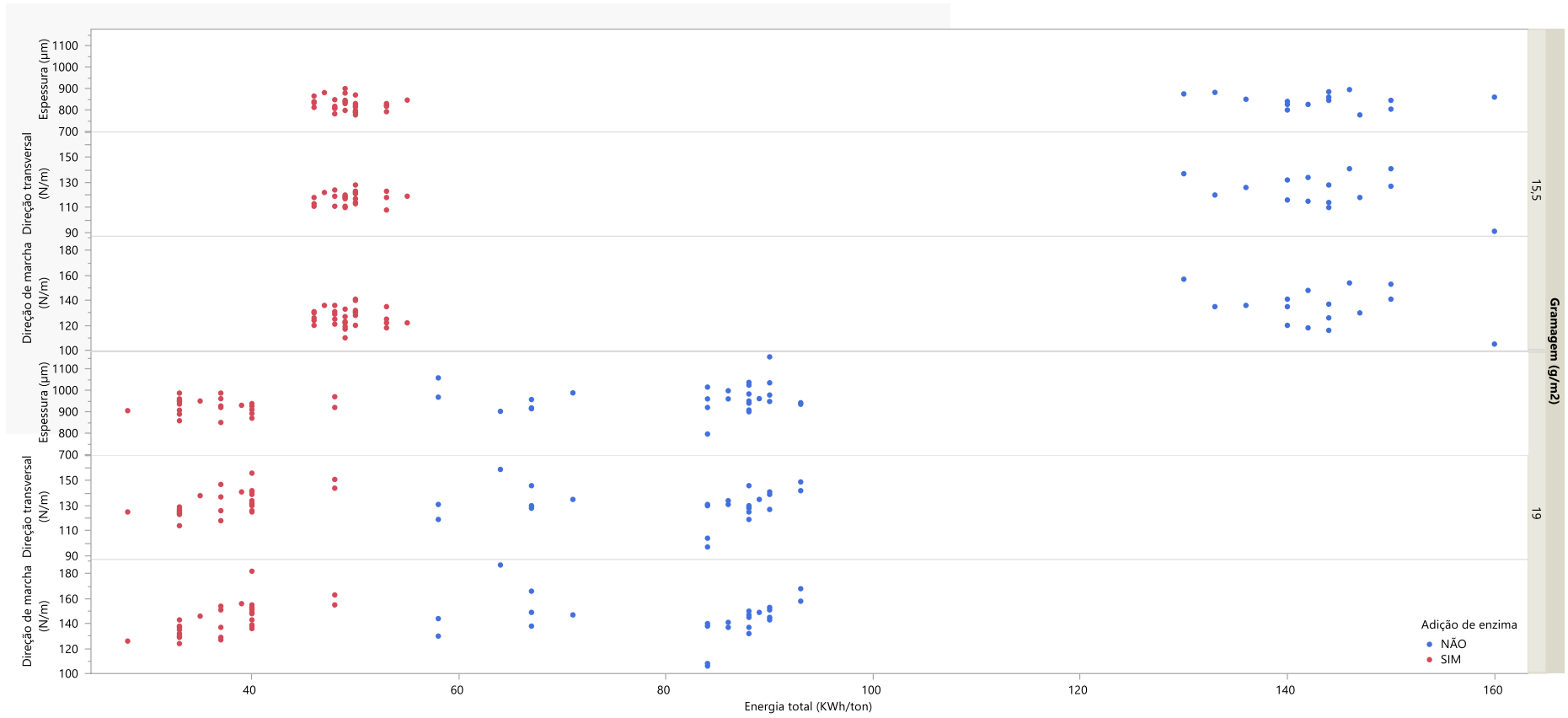


Figura 4.4 - Gráfico da resistência à tração e espessura em função da energia total por tipo de papel (Experiência 2)

Ao contrário do que se esperava, as propriedades físicas do papel diminuíram com a aplicação do tratamento enzimático. Este efeito pode dever-se à alteração da composição da mistura de pasta, provocando esta diminuição. Verifica-se que, na Experiência 2, ocorreu também uma redução no consumo de energia durante o processo de refinação. No papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, a energia de refinação diminuiu substancialmente, passando de 143 KWh/ton para 49 KWh/ton, o que corresponde a uma impressionante redução de 65%. Da mesma forma, no papel de 19 g/m<sup>2</sup>, a energia de refinação decresceu de 82 KWh/ton para 37 KWh/ton, representando uma redução de 55%. Estes resultados destacam, uma vez mais, os benefícios da aplicação de enzimas na otimização do consumo energético no processo de refinação de pasta de celulose. Na subsecção 4.2.3, será analisado se estas diminuições são ou não estatisticamente significativas.

A tabela 4.7, evidencia os valores mínimos e máximos recolhidos para as características físicas do papel, para cada tipo de papel analisado.

Tabela 4.7 - Valores mínimos e máximos para as propriedades físicas por tipo de papel (Experiência 2)

Gramagem	Propriedade	NÃO		SIM	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
15 g/m <sup>2</sup>	DM (N/m)	105	157	110	141
	DT (N/m)	91	141	108	128
	Espessura (µm)	777	895	777	900
19 g/m <sup>2</sup>	DM (N/m)	106	187	124	182
	DT (N/m)	97	159	114	156
	Espessura (µm)	796	1156	850	987

Quanto à espessura da folha de papel, observa-se que não houve um aumento nos valores para as duas gramagens examinadas. No entanto, ao comparar os dois tipos de papel, percebe-se que a espessura do papel de maior gramagem, apresenta uma maior espessura, pois quanto maior a energia de refinação aplicada, mais destruídas ficam as fibras, resultando numa menor espessura.

Mesmo com a diminuição dos valores de algumas propriedades do papel, é relevante notar que essa redução não afetou a qualidade do papel, uma vez que todos os valores permaneceram dentro dos limites estabelecidos pelas normas de fabricação. Estes resultados corroboram com a premissa de que é possível obter reduções energéticas significativas e melhorias nas características do papel por meio da intervenção enzimática, sem comprometer os padrões de qualidade estabelecidos pela indústria.

### 4.2.3 Análise estatística

Em relação ao índice de drenabilidade ( $^{\circ}\text{SR}$ ), procedemos à avaliação da distribuição de cada conjunto de dados por meio do teste de Shapiro-Wilk. Observou-se que somente um conjunto de dados apresentou desvio da normalidade. Os detalhes sobre o tipo de distribuição e os valores correspondentes de  $p$ -Value, que resultaram na rejeição ou aceitação da hipótese nula, são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Tipo de distribuição dos valores de  $^{\circ}\text{SR}$  (Experiência 2)

Gramagem	Fibra	Distribuição	População da amostra	$p$ -Value
15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Aproximadamente normal	51	0,06
	Linha de fibra longa	Lognormal	52	<0,01
19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Aproximadamente normal	13	0,61
	Linha de fibra longa	Aproximadamente normal	20	0,18

A análise estatística foi conduzida com um intervalo de confiança de 95%. Verifica-se que apenas os dados de  $^{\circ}\text{SR}$  obtidos da linha de fibra longa do papel 15,5 g/m<sup>2</sup> é que não apresentam evidência de normalidade. Como tal, realizou-se o teste de Wilcoxon para aferir a igualdade das medianas dos dados associados aos valores de  $p$ -Value a vermelho, bem como o teste de Bartlett para aferir a igualdade das variâncias dos dados relacionados aos valores de  $p$ -Value a verde. Ambos os testes foram executados com o mesmo nível de significância. Os resultados obtidos para o teste de Wilcoxon (linha de fibra longa de 15,5 g/m<sup>2</sup>) e para o teste de Bartlett (nos demais casos) estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para  $^{\circ}\text{SR}$  (Experiência 2)

Gramagem	Fibra	Resultado	$p$ -Value
15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Não há diferença estatística significativa	0,71
	Linha de fibra longa	Não há diferença estatística significativa	0,52
19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra curta	Não há diferença estatística significativa	0,78
	Linha de fibra longa	Não há diferença estatística significativa	0,72

É notável que nenhum dos conjuntos de dados apresenta diferenças estatisticamente significativas, em relação à igualdade de variâncias e das medianas. No entanto, nos casos em que se efetuaram o teste de Bartlett, prosseguiu-se com o teste t-Student para avaliar a igualdade das médias. Observou-se que somente a fibra curta no papel de 19 g/m<sup>2</sup> revelou diferenças estatisticamente significativas.

Para as características físicas do papel, também se realizou uma análise da distribuição das variáveis de resistência à tração e espessura, ilustrada na tabela 4.10. Utilizou-se o teste de Shapiro-Wilk, da mesma forma que no caso do índice de drenabilidade. Ao examinar os dados, constatou-se que em três dos seis grupos de dados, há um desvio da normalidade. Isto é evidenciado por um *p-Value* inferior a 0,05 e uma distribuição seguindo a distribuição t-Student.

Tabela 4.10 - Tipo de distribuição das propriedades físicas do papel (Experiência 2)

Gramagem	Propriedade	Distribuição	População da amostra	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	Aproximadamente normal	51	0,25
	DT	t-Student		0,01
	Espessura	Aproximadamente normal		0,19
19 g/m <sup>2</sup>	DM	t-Student	58	0,04
	DT	Aproximadamente normal		0,08
	Espessura	t-Student		0,01

A seguir, procedemos à realização dos testes estatísticos paramétricos e não paramétricos para as distribuições normais e não normais, respetivamente. A tabela 4.11 expõe os resultados obtidos após a execução destes.

Tabela 4.11 - Resultados ao teste de Wilcoxon e Bartlett para as propriedades físicas (Experiência 2)

Gramagem	Propriedade	Resultado	<i>p-Value</i>
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	Há diferença estatística significativa	<0,01
	DT	Há diferença estatística significativa	0,04
	Espessura	Não há diferença estatística significativa	0,87
19 g/m <sup>2</sup>	DM	Não há diferença estatística significativa	0,55
	DT	Não há diferença estatística significativa	0,27
	Espessura	Há diferença estatística significativa	0,02

Dos três testes realizados para avaliar a homogeneidade das variâncias, um deles (dados de resistência à tração no sentido de marcha para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>) revelou uma ausência de conformidade, evidenciando diferenças significativas. Quanto aos outros dois testes bem-sucedidos, prosseguiu-se com a avaliação da igualdade das médias, a partir do teste de t-Student, não revelando diferenças estatisticamente significativas.

Além disso, dos três testes de Wilcoxon executados, dois resultaram em *p-Values* inferiores a 0,05, sustentando a hipótese de existirem diferenças estatisticamente significativas, enquanto o terceiro teste (dados de resistência à tração no sentido de marcha para o papel de 19 g/m<sup>2</sup>) não corroborou essa hipótese. A tabela 4.12 apresenta o tratamento de dados atualizado após a conclusão de todos os testes.

Tabela 4.12 - Resultados após realização do teste t-Student (Experiência 2)

Gramagem	Propriedade	Resultado
15,5 g/m <sup>2</sup>	DM	Há diferença estatística significativa
	DT	Há diferença estatística significativa
	Espessura	Não há diferença estatística significativa
19 g/m <sup>2</sup>	DM	Não há diferença estatística significativa
	DT	Não há diferença estatística significativa
	Espessura	Há diferença estatística significativa

A tabela revela que existem diferenças significativas em alguns conjuntos de dados das propriedades físicas do papel. Neste caso, todas estas diferenças estão associadas à diminuição dos valores destas três propriedades com a adição de enzimas.

### 4.3 Comparação de Experiências

Enquanto as duas secções anteriores serviram para expor os resultados obtidos para cada uma das experiências, esta secção irá apresentar os resultados lado a lado de cada experiência, consoante a variável discutida. A comparação e discussão das duas experiências foi conduzida simultaneamente, com o objetivo de identificar quaisquer diferenças ocorridas na mudança da mistura de pasta.

Serão destacadas as principais diferenças existentes e como a mudança na composição da pasta pode afetar os resultados obtidos. Além disso, será analisado qual das duas poderá contribuir para uma produção mais sustentável e eficiente.

A partir dos gráficos efetuados e apresentados ao longo deste capítulo, foi possível determinar as equações correspondentes às linhas de tendência para cada conjunto de dados. A tabela 4.13, exibe os valores obtidos de energia de refinação necessária para se atingir, por exemplo, um índice de drenabilidade de 22 °SR. A tabela está de acordo com as equações e dividida pelos diferentes conjuntos de dados (com a adição de enzimas ou não, por tipo de fibra, por tipo de papel estudado e por cada experiência efetuada). Estes valores de refinação (em KWh/ton) foram calculados a partir das equações das retas apresentadas anteriormente.

Tabela 4.13 - Energia de refinação necessária para se atingir o valor de 22 °SR, para cada experiência, tipo de papel, tipo de fibra e com adição ou não de enzimas

		Linha de fibra curta (KWh/ton)		Linha de fibra longa (KWh/ton)	
		NÃO	SIM	NÃO	SIM
15,5 g/m <sup>2</sup>	Experiência 1	16,25	6,69	37,93	33,29
	Experiência 2	90,65	42,24	97,51	63,89
19 g/m <sup>2</sup>	Experiência 1	10,39	4,97	67,33	29,99
	Experiência 2	55,38	14,14	96,97	57,06

Em relação ao papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, é notável um aumento visível na energia de refinação na Experiência 2, contrastando com o papel de 19 g/m<sup>2</sup>, onde esse efeito é menos proeminente. Uma possibilidade para essa variação na energia não ser tão acentuada, pode ser, devido ao menor número de dados que a Experiência 2 no papel de 19 g/m<sup>2</sup> apresenta, significando em uma reta menos próxima da realidade.

Observa-se que a presença de enzimas resultou em uma redução significativa no consumo de energia em ambas as experiências e para ambos os tipos de papel. No entanto, é importante notar que, em ambas as experiências e em ambos os refinadores, a Experiência 1, com a mistura de pastas de celulose A, apresenta um consumo de energia inferior, destacando-se como uma opção mais sustentável para a fabricação de ambos os papéis.

Ambas as experiências, para as duas gramagens de papel analisadas, atenderam aos objetivos iniciais. Registrou-se uma redução no consumo de energia nos refinadores com a adição de enzimas e adicionalmente não ocorreu uma diminuição significativa nos valores das variáveis observadas. Estes resultados estão em consonância com a literatura apresentada nas tabelas 2.3 e 2.4, onde se verifica que a introdução de enzimas no processo influencia de forma benéfica o processo de fabricação, reduzindo o consumo de energia de refinação utilizada.

### 4.3.1 Poupança monetária

A tabela 4.14 e 4.15 apresentam os valores médios de energia (KWh/ton) medidos ao longo das duas experiências (para o índice de drenabilidade e para as propriedades físicas do papel, respectivamente) e a redução energética associada. Adicionalmente foi realizado um cálculo a partir da fórmula 4.1 de modo a especular uma possível poupança monetária para cada uma destas variáveis.

$$\text{Poupança (€/ton)} = \text{Redução de energia (KWh/ton)} * \text{Custo da eletricidade (€/KWh)} \quad (4.1)$$

Tabela 4.14 - Valores de energia médios para o índice de drenabilidade, respectivas reduções para cada refinador, tipo de papel e experiência, e poupança monetária

Experiência	Gramagem	Refinador	KWh/ton		Redução	Poupança (€/ton)
			SIM	NÃO		
1	15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra longa	15	56	73%	4,51
		Linha de fibra curta	5	24	78%	2,13
	19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra longa	17	27	37%	1,10
		Linha de fibra curta	4	18	75%	1,48
2	15,5 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra longa	44	77	43%	3,64
		Linha de fibra curta	18	52	65%	3,75
	19 g/m <sup>2</sup>	Linha de fibra longa	21	36	41%	1,65
		Linha de fibra curta	10	24	58%	1,55

Tabela 4.15 - Valores de energia médios para as propriedades físicas do papel, respetivas reduções para cada refinador, tipo de papel e experiência, e poupança monetária

Experiência	Gramagem	Propriedade	KWh/ton		Redução	Poupança (€/ton)
			SIM	NÃO		
1	15 g/m <sup>2</sup>	DM	18	74	75%	6,18
		DT				
		Espessura				
	19 g/m <sup>2</sup>	DM	15	40	62%	2,79
		DT				
		Espessura				
2	15 g/m <sup>2</sup>	DM	49	143	65%	10,39
		DT				
		Espessura				
	19 g/m <sup>2</sup>	DM	37	82	55%	4,97
		DT				
		Espessura				

Para o custo da eletricidade, utilizou-se o valor de 0.111€/KWh, fornecido pela empresa. Ao analisar a tabela 4.14 e a tabela 4.15, verifica-se que ao contrário do referido anteriormente (a Mistura A para a Experiência 1 destacava-se como uma opção de menor consumo energético), é a Experiência 2 que apresenta maiores valores de poupança monetária. No entanto, mesmo com estas poupanças, os valores de energia de refinação utilizada continuam a ser mais altos que para a Experiência 1.

## 4.4 Análise de microscopia

A utilização de técnicas de microscopia apresenta uma abordagem valiosa para a análise das fibras de celulose, permitindo uma investigação mais detalhada da sua morfologia. Com o intuito de identificar possíveis variações na superfície das fibras em resposta aos diferentes tratamentos a que foram submetidas, foi realizada uma análise visual sob o auxílio de um microscópio. As fibras analisadas em microscópio, foram coradas através de uma solução, permitindo uma melhor visualização.

Nesta análise, foram consideradas quatro amostras de controlo: suspensões fibrosas recolhidas tanto à entrada quanto à saída do refinador da linha de fibra curta e da linha de fibra longa. Estas amostras foram posteriormente comparadas com as mesmas amostras, porém com a adição de enzimas. Este procedimento foi conduzido para o papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>. Na tabela 4.16, encontram-se os valores correspondentes à energia de refinação aplicada e o °SR atingido para cada uma das amostras de suspensão fibrosa. É importante mencionar que a adição de enzimas resultou em uma redução da energia de refinação aplicada.



Se essa redução não tivesse acontecido, esperar-se-ia observar uma alteração mais substancial na morfologia das fibras, em comparação com os resultados apresentados.

Tabela 4.16 - Energia de refinação aplicada e °SR atingido para cada amostra, com e sem enzima

Refinador	NÃO		SIM	
	KWh/ton	°SR atingido	KWh/ton	°SR atingido
Linha de fibra curta	0	15	0	17
	55	28	36	28
Linha de fibra longa	0	14	0	25
	84	27	74	27

A figura 4.5 estabelece uma comparação entre a morfologia das fibras da linha de fibra curta antes de serem refinadas, na ausência e na presença de enzimas.

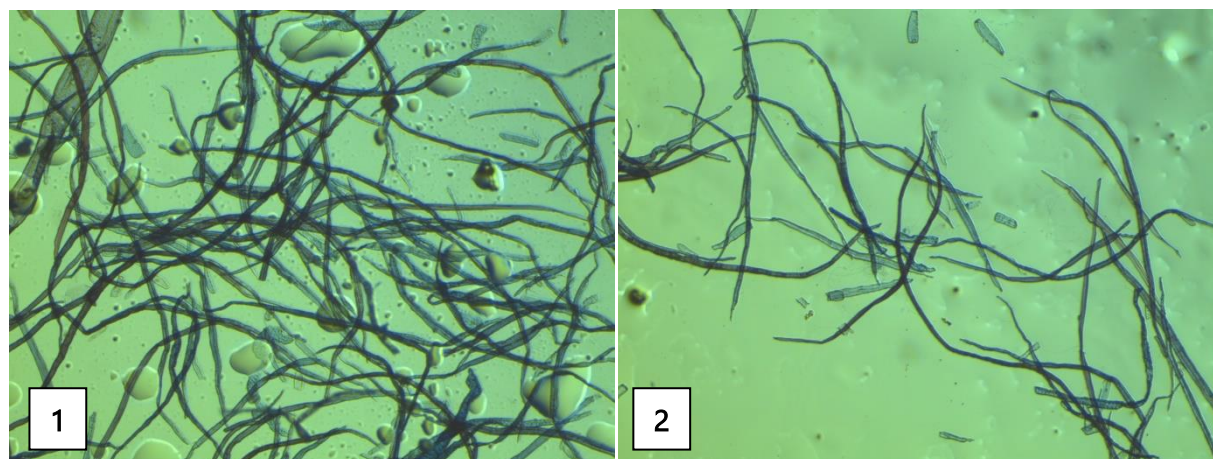


Figura 4.5 - Linha de fibra curta sem refinação, (1) sem enzimas ampliado 4x, (2) com enzimas ampliado 4x

Na fotografia 1 da figura 4.5, observa-se que as fibras estão sem defeitos e sem fibrilas na sua superfície. É possível analisar que a adição de enzimas na suspensão fibrosa, pouco alterou a morfologia das fibras, no entanto, é ainda possível verificar a existência de algumas fibrilas junto da superfície das fibras. Esta pequena alteração morfológica, provocou uma diferença de apenas dois graus no valor de °SR, apresentado na tabela 4.16.

A figura 4.6 estabelece a comparação entre as fibras da linha de fibra curta, após submetidas à refinação. Deve ser referido que devido ao baixo tratamento mecânico (baixa energia de refinação), não é possível verificar diferenças significativas na morfologia das fibras, já que ambas atingiram um valor de °SR de 28 (valor relativamente baixo para se visualizar alterações).

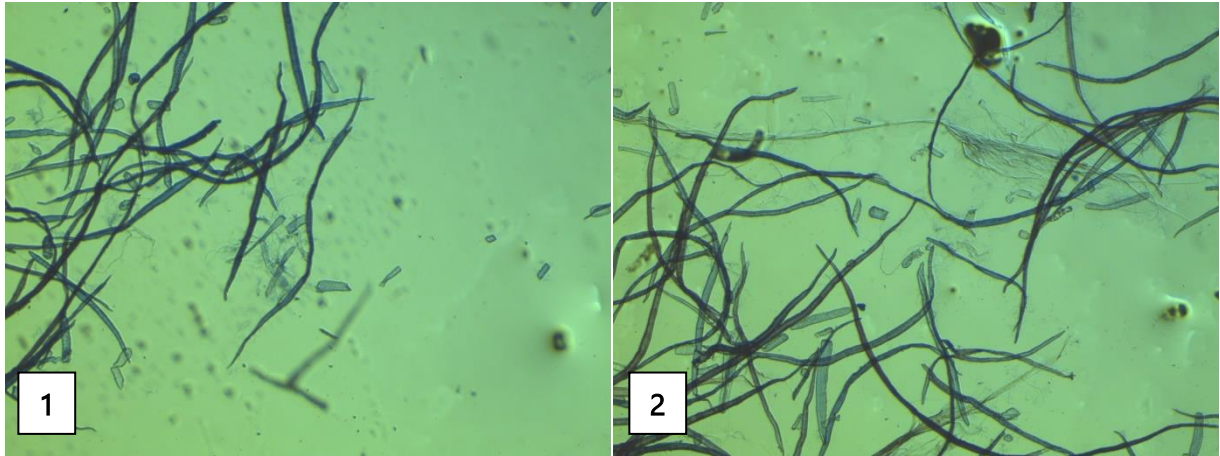


Figura 4.6 - Linha de fibra curta após refinação, (1) sem enzimas ampliado 10x, (2) com enzimas ampliado 4x

Verifica-se em ambas as fotografias da figura 4.6 ramificações (fibrilas), provenientes da destruição das fibras. Tal como, na figura anterior (figura 4.5), a diferença não é muito visível, no entanto, consegue observar-se um maior conjunto de fibrilas nas fibras tratadas enzimaticamente. As fibrilas criadas por tratamento enzimático, ajudaram a atingir o mesmo valor de  $^{\circ}\text{SR}$ , com menor energia de refinação, que a suspensão fibrosa sem tratamento enzimático atingiu.

A figura 4.7 ilustra a comparação entre a suspensão fibrosa sem a adição de enzimas e a suspensão fibrosa com a adição de enzimas, na linha de fibra longa antes da refinação. Estas apresentam uma maior largura e comprimento que as fibras da linha de fibra curta. A presença de fibras curtas na suspensão fibrosa de fibra longa e vice-versa é uma ocorrência normal e pode ser atribuída a vários fatores, incluindo a recirculação de água, a possibilidade de resíduos de outros tipos de fibras no pulper e a composição da mistura de pastas de celulose utilizada.

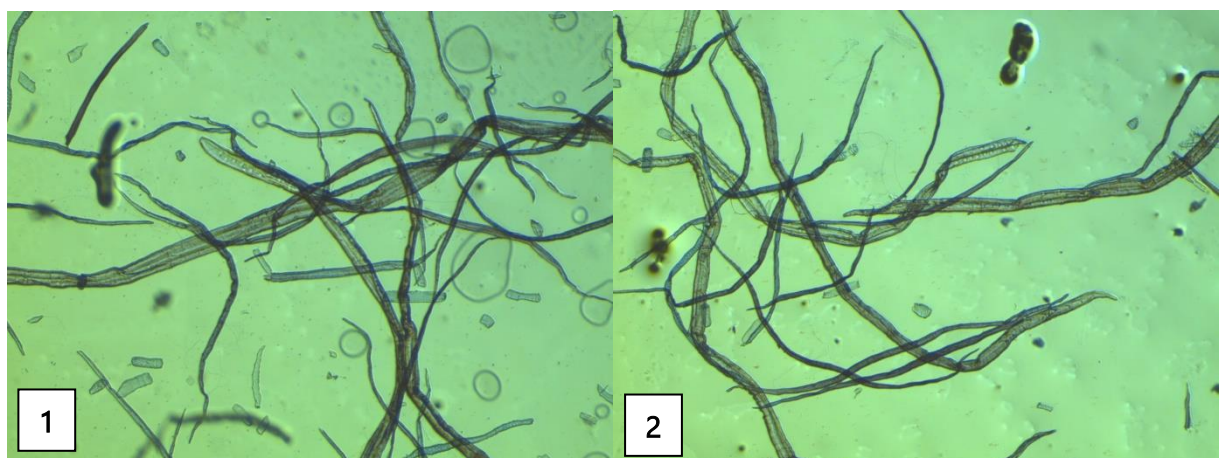


Figura 4.7 - Linha de fibra longa sem refinação, (1) sem enzimas ampliado 4x, (2) com enzimas ampliado 4x

A partir da figura 4.7 é observado que na ausência de enzimas (fotografia 1), as fibras parecem intactas, enquanto que na presença de enzimas (fotografia 2) existem algumas fibrilas, resultando num maior índice de drenabilidade (14 °SR para 25 °SR, apresentados na tabela 4.16).

A figura 4.8 apresenta a comparação das suspensões fibrosas após refinação. É de notar que também existiu uma diminuição na energia de refinação tal como nas suspensões fibrosas da linha de fibra curta, no entanto, esta diminuição não foi tão acentuada (84 KWh/ton para 74 KWh/ton).



Figura 4.8 - Linha de fibra longa após refinação, (1) sem enzimas ampliado 10x, (2) com enzimas ampliado 4x

Através da análise da fotografia 2 da figura, podemos observar claramente a formação de fibrilas que parecem criar uma "teia", resultando em um entrelaçamento das fibras. Além disso, é evidente que, em comparação com a fotografia 1, onde as fibrilas na superfície das fibras são visíveis, na fotografia 2, há um nível mais significativo de destruição da superfície das fibras, mesmo com a aplicação de uma energia de refinação menor. Isto confirma que o tratamento com enzimas tem um impacto importante na morfologia das fibras, conduzindo a um entrelaçamento mais pronunciado e a uma maior modificação da superfície.



## CONCLUSÕES

O intuito deste trabalho foi investigar a influência das enzimas nas propriedades do papel *tissue* e o seu impacto na energia elétrica utilizada na refinação. A comparação das experiências para os tratamentos enzimáticos realizados, mostram resultados de acordo com a literatura consultada. Foi verificado que a aplicação de enzimas na pasta de celulose resulta em um maior número de ligações químicas entre as fibras, formadas naturalmente. Este processo chamado de biorrefinação ocorre devido à hidrólise provocada pela presença de enzimas nas cadeias de celulose.

Os resultados mostraram que ocorreram mudanças nas propriedades de drenabilidade da pasta, na resistência à tração e espessura do papel. No entanto, observou-se que a mistura de pasta utilizada, interferiu nos resultados obtidos. Para os dados do índice de drenabilidade do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> na Experiência 1, observou-se uma redução de energia elétrica de 73% e 78% no refinador da linha de fibra longa e no refinador da linha de fibra curta, respectivamente, bem como uma diminuição de 75% na energia total consumida pelos refinadores em relação às propriedades físicas. Essas melhorias correspondem a economias de 4,51€/ton, 2,13€/ton e 6,18€/ton, respectivamente.

No caso do índice de drenabilidade do papel de 19 g/m<sup>2</sup> na mesma Experiência 1, registou-se uma diminuição de energia elétrica de 37% e 75% no refinador da linha de fibra longa e no refinador da linha de fibra curta, respectivamente, e uma redução de 62% na energia total dos refinadores para as propriedades físicas. Essas otimizações resultam em economias de 1,10€/ton, 1,48€/ton e 2,79€/ton, respectivamente.

Na Experiência 2, para os dados do índice de drenabilidade do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup>, foi observada uma redução de 43% e 65% na energia elétrica consumida no refinador da linha de fibra longa e no refinador da linha de fibra curta, respectivamente, bem como uma diminuição de 65% na energia total utilizada pelos refinadores para as propriedades físicas. Essas melhorias correspondem a economias de 3,64€/ton, 3,75€/ton e 10,39€/ton, respectivamente.

Quanto ao índice de drenabilidade do papel de 19 g/m<sup>2</sup> na mesma Experiência 2, verificou-se uma diminuição de 41% e 58% na energia elétrica consumida no refinador da linha de fibra longa e no refinador da linha de fibra curta, respectivamente, e uma redução de 55% na energia total dos refinadores em relação às propriedades físicas. Essas otimizações resultam em economias de 1,65€/ton, 1,55€/ton e 4,97€/ton, respectivamente.

A propriedade de drenabilidade aumentou nas duas experiências realizadas. Os valores de °SR aumentaram em comparação com os valores de controlo (sem enzimas aplicada), quer à entrada do refinador (sem refinação), quer à saída deste (com refinação). Já as propriedades de resistência à tração (em ambos os sentidos) permaneceram dentro dos valores pretendidos e a espessura foi a única a sofrer uma diminuição nos seus valores, contudo, essa variação não afeta a qualidade do produto, visto que os valores se encontram, igualmente, dentro dos limites de controlo.

O uso das enzimas resultou em poupanças significativas de energia, já que as demais propriedades puderam ser desenvolvidas com uma menor quantidade de energia requerida. Isto demonstra que a aplicação enzimática na indústria papelreira fornece vantagens significativas para um menor custo de fabricação. É importante destacar que a aplicação enzimática está a tornar-se cada vez mais comum, como substituto da energia tradicional e promovendo uma maior sustentabilidade.

No entanto, apesar dos resultados obtidos e da investigação realizada, muitos estudos e autores apresentam resultados divergentes, destacando a complexidade do tema, o que pode levar a futuras pesquisas para se tentar entender melhor essas variações nos resultados. É necessário perceber melhor as condições de aplicação para cada tipo de enzima utilizada, bem como a quantidade dosada, de modo que as enzimas atuem de maneira mais eficaz.

Com base nos resultados apresentados e nas dificuldades encontradas ao longo desta dissertação, surgem perspectivas empolgantes para pesquisas futuras nesta área altamente promissora. Estas investigações incluem várias áreas de interesse, com o potencial de aprofundar ainda mais o entendimento e aplicação das enzimas na indústria papelreira, como o estudo das condições ótimas de operação das enzimas, bem como as diferenças associadas a cada tipo de enzima aplicada, o que pode levar a melhorias significativas a nível energético e, o estudo de uma composição de atividades enzimáticas para se conseguir atingir um tratamento cada vez mais específico, na indústria do papel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. da Silva Campos, «Curso Básico de Fabricação de Papel», 2009. Acedido: 11 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://scholar.google.com/scholar?hl=pt-PT&as\\_sdt=0%2C5&q=processo+fabrica%C3%A7%C3%A3o+de+papel&btnG=&oq=fabrica%C3%A7%C3%A3o+de+papel](https://scholar.google.com/scholar?hl=pt-PT&as_sdt=0%2C5&q=processo+fabrica%C3%A7%C3%A3o+de+papel&btnG=&oq=fabrica%C3%A7%C3%A3o+de+papel)
- [2] L. Metelski, «Análise da ação enzimática na produção de papel visando a economia de energia», Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2018. Acedido: 11 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/handle/1/16466>
- [3] Divisão de Fabricação RENOVA, *Preparação de pasta para a produção de papel*, Documento interno. 2005.
- [4] N. Gil, C. Gil, M. E. Amaral, A. P. Costa, e A. P. Duarte, «Use of enzymes to improve the refining of a bleached Eucalyptus globulus kraft pulp», *Biochem Eng J*, vol. 46, n. 2, pp. 89–95, Out. 2009, doi: 10.1016/j.bej.2009.04.011.
- [5] O. Haske-Cornelius, A. Hartmann, F. Brunner, A. Pellis, W. Bauer, G. S. Nyanhongo, G. M. Guebitz, «Effects of enzymes on the refining of different pulps», *J Biotechnol*, vol. 320, pp. 1–10, Ago. 2020, doi: 10.1016/j.jbiotec.2020.06.006.
- [6] A. Kauppi, I. Heiskanen, K. Backfolk, J. Kankunen, M. Hjerpe, e J. Korvenniemi, «Method for manufacturing a film comprising highly refined cellulose fibers», SE 2051031 A1, 29 de Março de 2022 Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/SE2051031A1/en?q=SE+2051031+A1>
- [7] M. Suhr, G. Klein, I. Kourti, M. R. Gonzalo, G. G. Santonja, S. Roudier, L. D. Sancho, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*. Luxembourg, 2015. doi: 10.2791/370629.
- [8] R. Singh, N. K. Bhardwaj, e B. Choudhury, «Cellulase-assisted refining optimization for saving electrical energy demand and pulp quality evaluation», Mai. 2015. Acedido: 31 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/31938>

- [9] O. García, A. L. Torres, J. F. Colom, F. I. J. Pastor, P. Díaz, e T. Vidal, «Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp», *Cellulose*, vol. 9, n. 2, pp. 115–125, Jun. 2002, doi: 10.1023/A:1020191622764.
- [10] P. Somboon, «Quality Developments in Pulp Fibers using Conventional Papermaking Laboratory Beaters and an Industrial Pilot Refiner», Bangkok, Jun. 2011. Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/294864333\\_Quality\\_developments\\_in\\_pulp\\_fibers\\_using\\_conventional\\_papermaking\\_laboratory\\_beaters\\_and\\_an\\_industrial\\_pilot\\_refiner](https://www.researchgate.net/publication/294864333_Quality_developments_in_pulp_fibers_using_conventional_papermaking_laboratory_beaters_and_an_industrial_pilot_refiner)
- [11] RENOVA, «Renova, The Sexiest Paper On Earth». Acedido: 8 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://myrenova.com/es/pt/about-us.html>
- [12] S. Singh, V. Singh, M. Aamir, M. Dubey, J. Patel, R. Upadhyay, V. Gupta, «Cellulase in Pulp and Paper Industry», em *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Microbial Cellulase System Properties and Applications*, Elsevier Inc., 2016, pp. 153–163. doi: 10.1016/B978-0-444-63507-5.00013-7.
- [13] L. Viikari, M. Ranua, A. Kantelinen, J. Sundquist, e Linko M, «Bleaching with enzymes», Helsinki, Jan. 1986. Acedido: 10 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/27778066>
- [14] G. Helmuth, A. Gorton-Hulgerth, e O. Takeshita, «A New Low Consistency Refiner Improved Fiber Properties While Reducing Idle Energy by up to 40%», *JAPAN TAPPI JOURNAL*, vol. 58, Jun. 2004, Acedido: 17 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.japantappi.org/wp-content/uploads/2021/02/Back-Number2004.pdf>
- [15] V. Manfredi, S. Yang, Y. Ni, e Z. Liu, «Optimizing Eucalyptus Pulp Refining», Mai. 2004. Acedido: 17 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://www.eucalyptus.com.br/VailManfredi/2004A\\_Refining\\_Optimization.pdf](https://www.eucalyptus.com.br/VailManfredi/2004A_Refining_Optimization.pdf)
- [16] M. Lecourt, J. C. Sigoillot, e M. Petit-Conil, «Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality», *Process Biochemistry*, vol. 45, n. 8, pp. 1274–1278, Ago. 2010, doi: 10.1016/j.procbio.2010.04.019.
- [17] S. Lee, H. Park, W. Im, H. Park, H. L. Lee, e H. J. Youn, «Effects of enzyme mixture and beating treatment on the properties of pulp fibers», *Palpu Chongi Gisul/Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, vol. 52, n. 5, pp. 101–109, Set. 2020, doi: 10.7584/jktappi.2020.10.52.5.101.
- [18] P. Torres-Salas, A. Del Monte-Martinez, B. Cutiño-Avila, B. Rodriguez-Colinas, M. Alcalde, A. O. Ballesteros, F. J. Plou, «Immobilized biocatalysts: Novel approaches and tools



- for binding enzymes to supports», *Advanced Materials*, vol. 23, n. 44, pp. 5275–5282, Nov. 2011, doi: 10.1002/adma.201101821.
- [19] K.-E. L. Eriksson, «Wood Science and Technology Biotechnology in the pulp and paper industry», 1990. Acedido: 9 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00225309#citeas>
- [20] L. Cui, F. Meddeb-Mouelhi, F. Laframboise, e M. Beauregard, «Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlations between treatment impacts and enzymatic activity components», *Carbohydr Polym*, vol. 115, pp. 193–199, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.076.
- [21] G. Henriksson, M. Ankerfors, e T. Lindstrom, «Method for the manufacturing of microfibrillated cellulose», AU 2007212781 B2, 16 de Agosto de 2007 Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20090221812A1/en>
- [22] D. Dienes, S. Kemény, A. Egyházi, e K. Réczey, «Improving the capability of the Schopper-Riegler freeness measurement», *Measurement (Lond)*, vol. 38, n. 3, pp. 194–203, Out. 2005, doi: 10.1016/j.measurement.2005.07.011.
- [23] S. J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N E. Marcovich, J R. Capadona, S J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A S. Benight, A. Bismarck, L A. Berglund, P. Peijs, «Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites», *J Mater Sci*, vol. 45, n. 1, pp. 1–33, 2010, Acedido: 8 de Junho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <http://doc.rero.ch>
- [24] T. Nunes, «Produção, Caracterização e Aplicação de nanofibras de celulose», Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014. Acedido: 11 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://scholar.google.pt/scholar?q=produ%C3%A7%C3%A3o,+caracteriza%C3%A7%C3%A3o+e+aplica%C3%A7%C3%A3o+de+nanofibras+de+celulose&hl=pt-PT&as\\_sdt=0&as\\_vis=1&oi=scholart](https://scholar.google.pt/scholar?q=produ%C3%A7%C3%A3o,+caracteriza%C3%A7%C3%A3o+e+aplica%C3%A7%C3%A3o+de+nanofibras+de+celulose&hl=pt-PT&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholart)
- [25] J. S. Srndovic, «Ultrastructure of the primary cell wall of softwood fibres studied using dynamic FT-IR spectroscopy», Tese de Licenciatura, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2008. Acedido: 11 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:13093/FULLTEXT01.pdf>
- [26] R. Evans, R. H. Newman, U. C. Roick, I. D. Suckling, e A. P. A. Wallis, «Changes in Cellulose Crystallinity During Kraft Pulping. Comparison of Infrared, X-ray Diffraction and

- Solid State NMR Results», *Holzforschung*, vol. 49, pp. 498–504, 1995, Acedido: 28 de Julho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/hfsg.1995.49.6.498>
- [27] Divisão de Fabricação RENOVA, *Matérias-Primas Fibrosas*, Documento interno. 2005.
- [28] M. Christiernin, «Composition of lignin in outer cell-wall layers», Tese de Doutoramemto, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006. Acedido: 12 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/258022672>
- [29] A. L. Andrade, «Desenvolvimento de filmes nanonitrocelulósicos a partir de polpa celulósica de Pinus sp. e Eucalyptus sp.», Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016. Acedido: 11 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://docplayer.com.br/89476687-Universidade-federal-do-parana-desenvolvimento-de-filmes-nanonitrocelulosicos-a-partir-de-polpa-celulosica-de-pinus-sp-e-eucalyptus-sp.html>
- [30] S. Rashmi e B. K. Nishi, «Enzymatic Refining Of Pulps: An Overview», *IPPTA Journal*, vol. 22, n. 2, pp. 109–115, 2010, Acedido: 5 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://ippta.co/wp-content/uploads/2021/01/2010\\_Issue\\_2\\_IPPTA\\_Articel\\_08.pdf](https://ippta.co/wp-content/uploads/2021/01/2010_Issue_2_IPPTA_Articel_08.pdf)
- [31] S. Ahmad, R. Jain, R. Mediratta, K. D. Prasad, e S. S. Arora, «Enzymatic Treatment on Chemical Pulp in Beatingl Refining Process-An Attempt Towards Energy Conservation», *IPPTA Journal*, vol. 18, n. 3, pp. 127–132, 2006, Acedido: 5 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://ippta.co/wp-content/uploads/2021/01/IPPTA-183-127-132-Enzymatic-Treatment-on.pdf>
- [32] P. Bajpai, «Refining and Pulp Characterization», em *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, Elsevier, 2018, pp. 1–34. doi: 10.1016/b978-0-12-814238-7.00001-5.
- [33] S. Gharehkhani, E. Sadeghinezhad, S M. Kazi, H. Yarmand, A. Badarudin, M R. Safaei, M N M. Zubir, «Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review», *Carbohydrate Polymers*, vol. 115. Elsevier Ltd, pp. 785–803, 22 de Janeiro de 2015. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.047.
- [34] J. Lumiaiem, «Refining of chemical pulp 4.1 Targets of refining», *Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End*, vol. 4, pp. 1–20, 2000, Acedido: 27 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://turbulence-initiated.sites.olt.ubc.ca/files/2013/01/1998-Lumiainen-Ch4.pdf>
- [35] N. K. Bhardwaj, T. D. Duong, e K. L. Nguyen, «Pulp charge determination by different methods: Effect of beating/refining», *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 236, n. 1–3, pp. 39–44, Abr. 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.024.
- [36] D. Nugroho, «Low Consistency Refining Of Mixtures Of Softwood & Hardwood Bleached Kraft Pulp: Effects Of Refining Power», Dissertação de Mestrado, Muham-

- madiyah University of Surakarta, Surakarta, 2012. Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/LOW-CONSISTENCY-REFINING-OF-MIXTURES-OF-SOFTWOOD-%26-Nugroho/fb346a2387974284f695582d6fc94f70c23988f7#citing-papers>
- [37] J. Vigiúí, S. Kumar, e B. Carré, «A comparative study of the effects of pulp fractionation, refining, and microfibrillated cellulose addition on tissue paper properties», *Biore-sources*, vol. 17, 2022, doi: 10.15376/biores.17.1.1507-1517i.
- [38] L. Rozenberga, I. Filipova, U. Grinfelds, L. Andze, A. Jansons, U. Neimane, M. Zeps, «Effect of Refining on the Properties of Fibres from Young Scots (Pinus Sylvestris) and Lodgepole Pines (Pinus Contorta)», *Balt For*, vol. 23, n. 2, pp. 529–533, Jun. 2017, Acedido: 15 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/318362744>
- [39] P. Bajpai, «Paper and Its Properties», em *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, Elsevier, 2018, pp. 35–63. doi: 10.1016/b978-0-12-814238-7.00002-7.
- [40] S. Yang, B. Yang, C. Duan, D A. Fuller, X. Wang, S P. Chowdhury, J. Stavik, H. Zhang, Y. Ni, «Applications of enzymatic technologies to the production of high-quality dissolving pulp: A review», *Bioresource Technology*, vol. 281. Elsevier Ltd, pp. 440–448, 1 de Junho de 2019. doi: 10.1016/j.biortech.2019.02.132.
- [41] M. Lecourt, V. Meyer, J. C. Sigoillot, e M. Petit-Conil, «Energy reduction of refining by cellulases», *Holzforschung*, vol. 64, n. 4, pp. 441–446, Jun. 2010, doi: 10.1515/HF.2010.066.
- [42] R. Botha, «Factors Influencing the Drainage and Drying of Pulp», Tese de Mestrado, University of Pretoria, Pretoria, 2015. Acedido: 28 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/57498/Botha\\_Factors\\_2016.pdf?sequence=1](https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/57498/Botha_Factors_2016.pdf?sequence=1)
- [43] L. Viikari, A. Suurnäkki, S. Grönqvist, L. Raaska, e A. Ragauskas, «Forest Products: Biotechnology in Pulp and Paper Processing», *Forest Products: Biotechnology in Pulp and Paper Processing*, pp. 80–94, 2009, Acedido: 30 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123739445001231>
- [44] A. Cochaux, «Fundamental differences between beating and cellulosic actions on softwood kraft fibres», *ATIP. Association Technique de L'Industrie Papetiere*, pp. 49–55, Jan. 1996, Acedido: 9 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/289651998\\_Fundamental\\_differences\\_between\\_beating\\_and\\_cellulosic\\_actions\\_on\\_softwood\\_kraft\\_fibres](https://www.researchgate.net/publication/289651998_Fundamental_differences_between_beating_and_cellulosic_actions_on_softwood_kraft_fibres)

- [45] Z. Tan, C. A. Foster, e J. R. Pelletier, «United States Patent Methods of modifying pulp comprising cellulase enzymes and products thereof», US 2019/0203413 A1, 11 de Março de 2019 Acedido: 27 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20190203413A1/en?q=US+2019%2f0203413+A1>
- [46] A. Kumar, A. Tazeb, e C. Ram, «Enzyme-assisted pulp refining: An energy saving approach», *Physical Sciences Reviews*, vol. 6, n. 2, Fev. 2021, doi: 10.1515/psr-2019-0046.
- [47] J. Tausche, J. Ma, e P. Tausche, «United States Patent Enzymatic Pre-Treatment Of Market Pulp To Improve Fiber Drainage And Physical Properties», US 10,718,088 B2, 21 de Julho de 2017 Acedido: 2 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US10718088B2/en?q=US+10718088B220200721>
- [48] H. Pala, M. Mota, e F. M. Gama, «Enzymatic modification of paper fibres», *Biocatal Bio-transformation*, vol. 20, n. 5, pp. 353–361, Out. 2002, doi: 10.1080/1024242021000032494.
- [49] P. Bajpai, O. P. Mishra, e P. Bajpai, «Use of enzymes for reduction in refining energy-laboratory studies», *Tappi J*, vol. 5, n. 11, pp. 25–32, 2006, [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/298986637>
- [50] L. Cui, F. Meddeb-Mouelhi, e M. Beauregard, «Permutation of refining and cellulase treatments determines the overall impact on drainability and strength properties in kraft pulp», *PHYSICS Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 31, n. 2, p. 2016, 2016, Acedido: 6 de Junho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://doi.org/10.3183/nppj-2016-31-02-p315-322>
- [51] K. Przybysz Buzafa, H. Kalinowska, J. Borkowski, e P. Przybysz, «Effect of xylanases on refining process and kraft pulp properties», *Cellulose*, vol. 25, n. 2, pp. 1319–1328, Fev. 2018, doi: 10.1007/s10570-017-1609-y.
- [52] W. Lonsky e A. Negri, «United States Patent Enzymatic Treatment Of Pulp To Increase Strength Using Truncated Hydrolytic Enzymes», US 6,635,146 B2, 21 de Outubro de 2003 Acedido: 2 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US6635146B2/en?q=US+6635146>
- [53] T. W. Jeffries, «Enzymatic Treatments of Pulps», *Enzymatic Treatments of Pulps*, vol. 18, pp. 315–329, 1992, Acedido: 15 de Junho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.fpl.fs.usda.gov/documnts/pdf1992/jeffr92a.pdf>
- [54] K. K. Y. Wong, J. D. Richardson, e S. D. Mansfield, «Enzymatic treatment of mechanical pulp fibers for improving papermaking properties», *Biotechnol Prog*, vol. 16, n. 6, pp. 1025–1029, 2000, doi: 10.1021/bp000064d.

- [55] P. Žnidaršič-Plazl, P. Nidaršič-Plazl, V. Rutar, e D. Ravnjak, «The Effect of Enzymatic Treatments of Pulps on Fiber and Paper Properties», *Chem Biochem Eng Q*, vol. 23, n. 4, pp. 497–506, 2009, Acedido: 18 de Junho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/235915785>
- [56] C. E. Torres, C. Negro, E. Fuente, e A. Blanco, «Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control», Madrid, 2012. Acedido: 30 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://patents.google.com/scholar/14566928487223481027?q=\(bulk+density+enzymatic+treatment+pulp\)&scholar&oq=bulk+density+with+enzymatic+treatment+in+pulp](https://patents.google.com/scholar/14566928487223481027?q=(bulk+density+enzymatic+treatment+pulp)&scholar&oq=bulk+density+with+enzymatic+treatment+in+pulp)
- [57] M. Nagl, O. Haske-Cornelius, L. Skopek, A. Pellis, W. Bauer, G. S. Nyanhongo, G. Guebitz, «Biorefining: the role of endoglucanases in refining of cellulose fibers», *Cellulose*, vol. 28, n. 12, pp. 7633–7650, Ago. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-04022-2.
- [58] Q. K. Beg, M. Kapoor, L. Mahajan, e G. S. Hoondal, «Microbial xylanases and their industrial applications: A review», *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 56, n. 3–4, pp. 326–338, 2001. doi: 10.1007/s002530100704.
- [59] S. Sudha Dhiman, J. Sharma, e B. Battan, «Industrial Applications and Future Prospects of Microbial Xylanases: A Review», *Bioresources*, vol. 3, n. 4, 2008, Acedido: 30 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/26589502\\_Industrial\\_applications\\_and\\_future\\_prospects\\_of\\_microbial\\_xylanases\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/26589502_Industrial_applications_and_future_prospects_of_microbial_xylanases_A_review)
- [60] M. L. T. M. Polizeli, A. C. S. Rizzatti, R. Monti, H. F. Terenzi, J. A. Jorge, e D. S. Amorim, «Xylanases from fungi: Properties and industrial applications», *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 67, n. 5, pp. 577–591, Junho de 2005. doi: 10.1007/s00253-005-1904-7.
- [61] A. Kaur, R. Mahajan, A. Singh, G. Garg, e J. Sharma, «Application of cellulase-free xylano-pectinolytic enzymes from the same bacterial isolate in biobleaching of kraft pulp», *Bioresour Technol*, vol. 101, n. 23, pp. 9150–9155, Dez. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.07.020.
- [62] Z. Yang, S. Xu, X. Ma, e S. Wang, «Characterization and acetylation behavior of bamboo pulp», *Wood Sci Technol*, vol. 42, n. 8, pp. 621–632, Dez. 2008, doi: 10.1007/s00226-008-0194-5.
- [63] S. Ahlawat, R. P. Mandhan, S. S. Dhiman, R. Kumar, e J. Sharma, «Potential application of alkaline pectinase from *Bacillus subtilis* SS in pulp and paper industry», *Appl Bio-*

- chem Biotechnol*, vol. 149, n. 3, pp. 287–293, Jun. 2008, doi: 10.1007/s12010-007-8096-9.
- [64] R. A. Diehm, «United States Patent Process of Manufacturing Paper», 2,280,307, 21 de Abril de 1942 Acedido: 9 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/b3/57/c4/37fe9a9cd89b2a/US2280307.pdf>
- [65] L. Filho, «Regressão Linear». Acedido: 31 de Julho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://analisemacro.com.br/data-science/por-que-nao-usar-uma-regressao-linear/>
- [66] S. Mcleod, «Box Plot Explained: Interpretation, Examples, & Comparison». Acedido: 31 de Julho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.simplypsychology.org/boxplots.html>
- [67] J. Cruz, «Correlação de Pearson». Acedido: 31 de Julho de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://sweet.ua.pt/pedrocruz/bioestatistica/cor-pearson.html>
- [68] «Consistency (concentration) of pulp suspensions», 1993, Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <http://grayhall.co.uk/BeloitResearch/tappi/t240.pdf>
- [69] A. Paula Costa, «Caracterização física da pasta Qualidade da Pasta», 2017. Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: [https://www.tecnicelpa.com/files/20170609\\_AnaPaulaCosta.pdf](https://www.tecnicelpa.com/files/20170609_AnaPaulaCosta.pdf)
- [70] «Automatic freeness and advanced refiner control - Pulp & Paper Industry Insights (Pulp and paper) | ABB». Acedido: 26 de Abril de 2023. [Em linha]. Disponível em: Automatic freeness and advanced refiner control - Pulp & Paper Industry Insights (Pulp and paper) | ABB
- [71] GA Precision Sdn Bhd., «Canadian Standard Freeness Tester». Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.gaprec.com/products/papercarton-packaging-testing-equipment/canadian-standard-freeness-tester/>
- [72] INSTRON, «Tensile Testing of Paper». Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.instron.com/en/testing-solutions/other-standards/tappi>
- [73] ADMET, «Paper and Paperboard Tensile Testing». Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://www.admet.com/testing-applications/testing-standards/astm-d828-paper-paperboard-tensile-testing/>
- [74] SGS IPS Testing, «Determination of thickness, bulking thickness and apparent bulk density». Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: <https://ipstesting.com/find-a-test/iso-test-methods/iso-12625-3-caliper-bulking-thickness/>

- [75] F. P. Morais, R. A. C. Bértolo, J. M. R. Curto, M. E. C. C. Amaral, A. M. M. S. Carta, e D. V. Evtyugin, «Comparative characterization of eucalyptus fibers and softwood fibers for tissue papers applications», *Materials Letters: X*, vol. 4, Dez. 2019, doi: 10.1016/j.mlblux.2019.100028.





## DISTRIBUIÇÕES DOS DADOS

As figuras e tabelas seguintes representam as distribuições dos dados recolhidos e os valores estatísticos para cada experiência, respetivamente. A curva a verde representa uma distribuição normal. Sempre que existirem duas curvas de distribuição significa que os dados não apresentam distribuição normal.

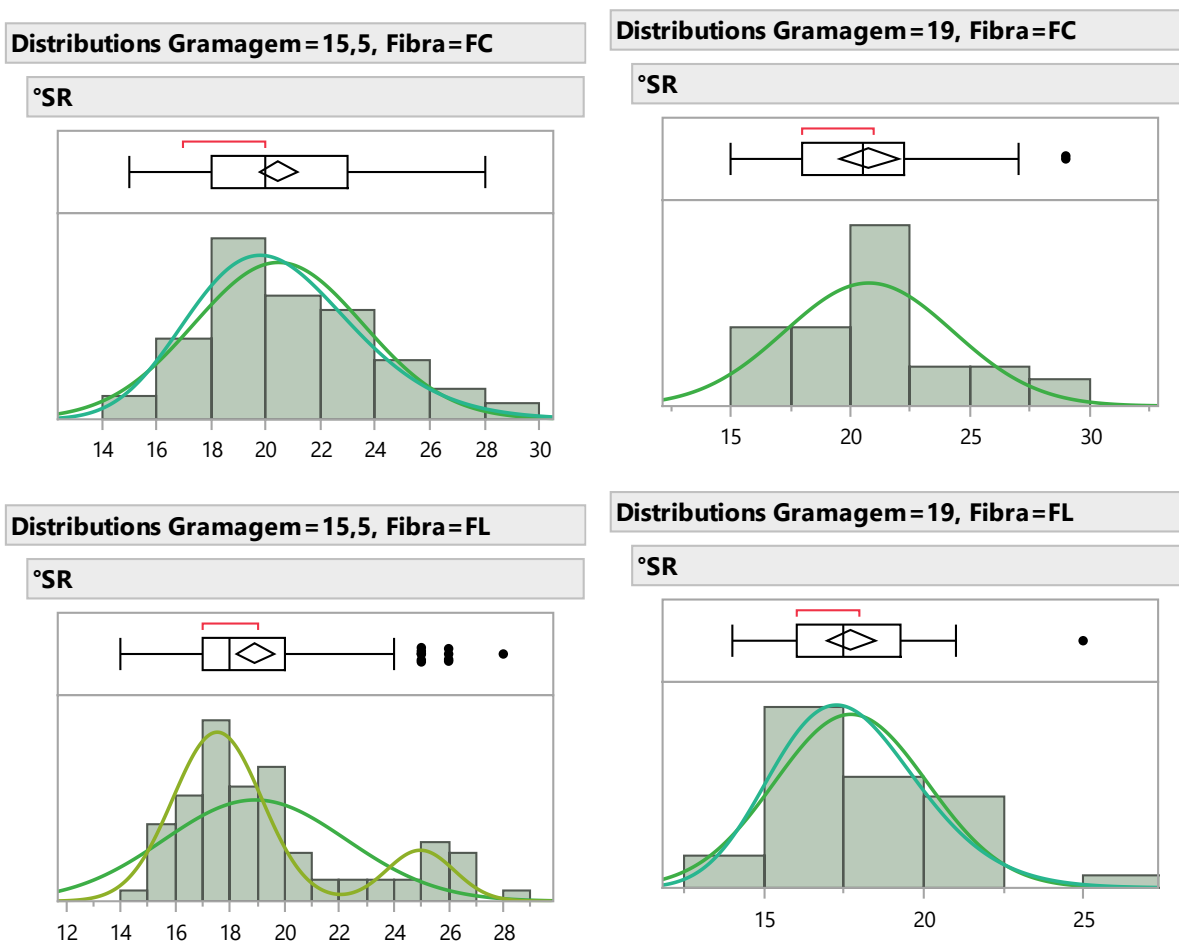


Figura A.1 - Distribuição dos dados de °SR do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 1)

Tabela .1 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados do °SR do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 1)

Gramagem	Distribuição Normal	Goodness-of-Fit Test
----------	---------------------	----------------------

(g/m <sup>2</sup> )	Propriedade	Média	Desvio-padrão	W	Prob<W
15,5	Linha de fibra curta	20,46	3,1	0,96	0,009
	Linha de fibra longa	18,92	3,34	0,87	<0,0001
19	Linha de fibra curta	20,77	3,53	0,94	0,0707
	Linha de fibra longa	17,71	2,4	0,94	0,031

A figura A.1 e a tabela A.1 apresentam as distribuições para os conjuntos de dados referentes ao °SR do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e de 19 g/m<sup>2</sup>, relativos à Experiência 1. A figura, é complementada ainda com um gráfico *box-plot*, de modo a expressar os quartis dos dados recolhidos. Já a tabela apresenta informação relativa ao parâmetro da média e do desvio-padrão, caso os dados fossem normalmente distribuídos. Adicionalmente, contempla o teste de Shapiro-Wilk, justamente com o valor de W (valor do teste estatístico) e o valor da probabilidade de obter esse teste (*p-Value* associado).

Os valores apresentados em vermelho indicam que o conjunto de dados em questão não apresenta evidência estatística para seguir uma distribuição normal. Já os valores em verde mostram evidência estatística para seguirem uma distribuição normal.

As figuras a seguir apresentadas, refletem, tal como a figura A.1 e a tabela A.1, as distribuições dos diferentes conjuntos de dados e os respetivos testes estatísticos. A partir da legenda das mesmas é possível entender a que propriedade se está a referir e a que experiência corresponde.

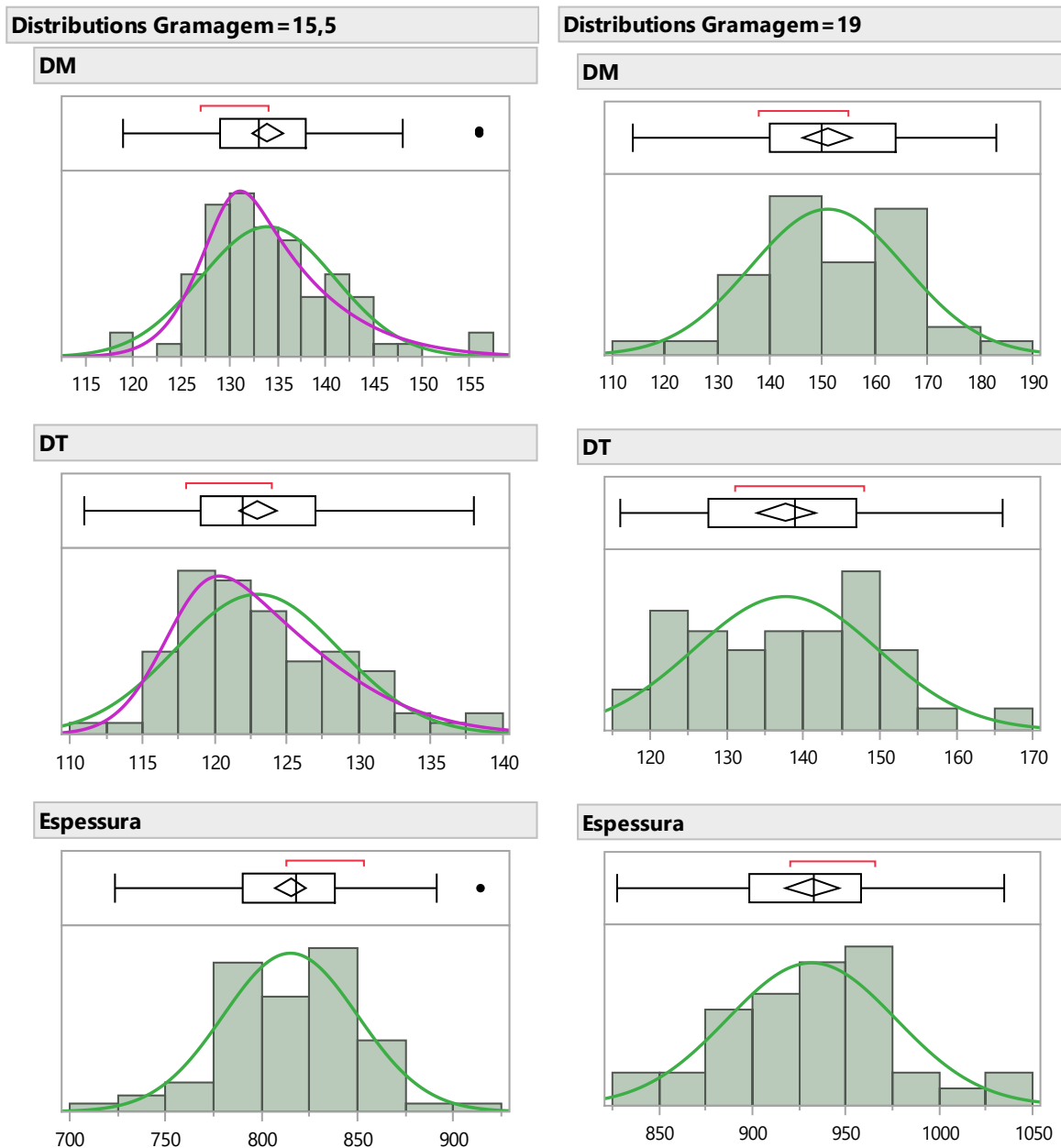


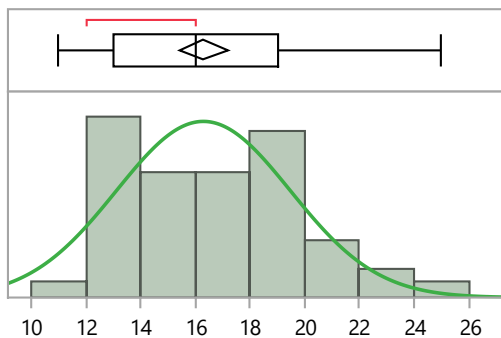
Figura A.2 - Distribuição dos dados físicos do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 1)

Tabela A.2 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados das propriedades físicas do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 1)

Gramagem (g/m <sup>2</sup> )	Distribuição Normal			Goodness-of-Fit Test	
	Propriedade	Média	Desvio-padrão	W	Prob<W
15,5	DM	133,96	7	0,96	0,0077
	DT	122,99	5,7	0,96	0,0253
	Espessura	815,06	35,03	0,99	0,484
19	DM	151,02	14,7	0,99	0,8638
	DT	137,7	12,03	0,97	0,3482
	Espessura	931,71	45,13	0,98	0,7434

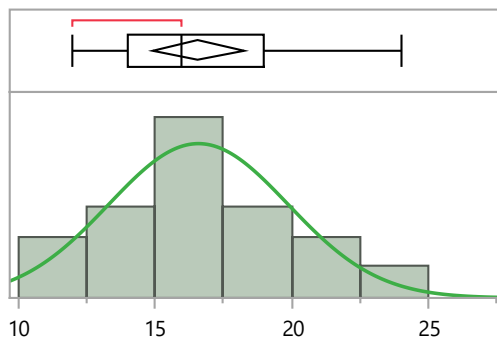
Distributions Gramagem = 15,5, Fibra = FC

°SR



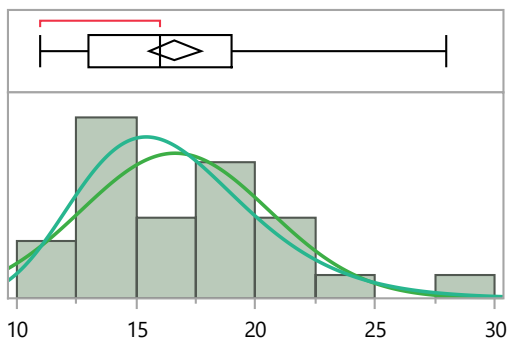
Distributions Gramagem = 19, Fibra = FC

°SR



Distributions Gramagem = 15,5, Fibra = FL

°SR



Distributions Gramagem = 19, Fibra = FL

°SR

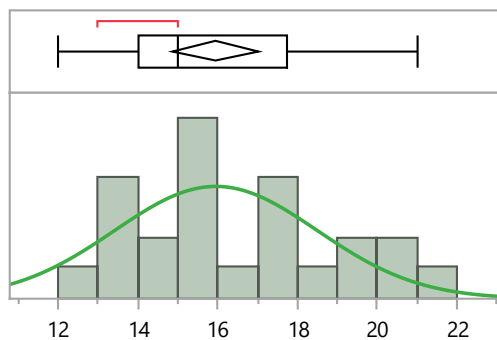


Figura A.3 - Distribuição dos dados de °SR do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 2)

Tabela A.3 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados do °SR do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 2)

Gramagem (g/m <sup>2</sup> )	Distribuição Normal			Goodness-of-Fit Test	
	Propriedade	Média	Desvio-padrão	W	Prob<W
15,5	linha de fibra curta	16,29	3,18	0,95	0,06
	linha de fibra longa	16,63	3,92	0,92	0,0016
19	linha de fibra curta	16,59	3,28	0,96	0,6077
	linha de fibra longa	15,96	2,55	0,94	0,1777

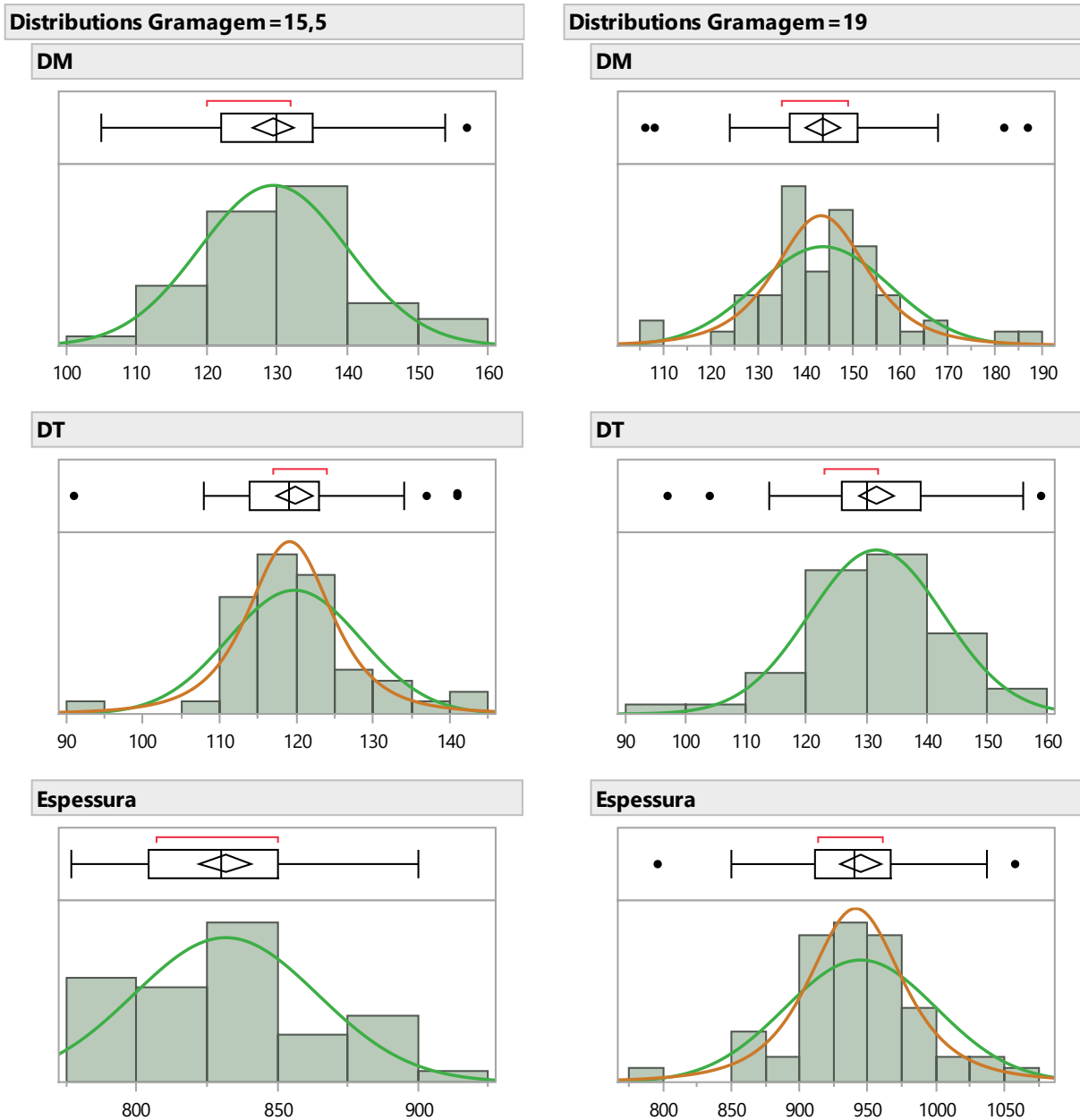


Figura A.4 - Distribuição dos dados físicos do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 2)

Tabela A.4 - Parâmetros para a distribuição normal e teste estatístico SW para aferir a normalidade dos dados das propriedades físicas do papel de 15,5 g/m<sup>2</sup> e 19 g/m<sup>2</sup> (Experiência 2)

Gramagem (g/m <sup>2</sup> )	Distribuição Normal			Goodness-of-Fit Test	
	Propriedade	Média	Desvio-padrão	W	Prob<W
15,5	DM	129,49	10,55	0,97	0,2476
	DT	119,76	8,67	0,94	0,0119
	Espessura	831,71	32,74	0,97	0,1905
19	DM	143,64	14,19	0,96	0,0347
	DT	131,66	11,15	0,96	0,0803
	Espessura	944,73	55,59	0,94	0,0091



## **TRATAMENTO ENZIMÁTICO**

Por questões de confidencialidade, este apêndice foi retirado.









2023

JORGE AMADO PINHEIRO

ESTUDO DO EFEITO DAS ENZIMAS NO CONSUMO ENERGÉTICO DO  
PROCESSO DE REFINAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL *TISSUE*