

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO DE ENGENHARIA QUÍMICA

KAUANA RAFAEL DE PAULA

**ANÁLISE DA SULFIDEZ NO PROCESSO *KRAFT* EM UMA  
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA  
2017

KAUANA RAFAEL DE PAULA

**ANÁLISE DA SULFIDEZ NO PROCESSO *KRAFT* EM UMA INDÚSTRIA  
DE CELULOSE**

Projeto de pesquisa apresentado como requisito parcial da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná do Câmpus Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai

Co-Orientadora: Andrea Antonini Bertolazzo

PONTA GROSSA

2017



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

ANÁLISE DA SULFIDEZ NO PROCESSO *KRAFT* EM UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE

por

KAUANA RAFAEL DE PAULA

Monografia apresentada no dia 10 de novembro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe  
(UTFPR)

---

Prof. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli  
(UTFPR)

---

Profa. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

\*A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por todas as oportunidades dadas, pela família abençoada, pelas pessoas boas que foram colocadas em meu caminho, por me abençoar, iluminar meus caminhos e por se fazer presente em mim. À Nossa Senhora Aparecida, que de alguma maneira sempre carreguei comigo para me conceder proteção divina e aos anjos da guarda que zelam por mim.

Aos meus pais, por todos os ensinamentos de vida, pela educação, pelo excesso de amor e carinho. Agradeço de coração, por serem tão dedicados à nossa família, sempre apoiando nossas escolhas, acompanhando nosso desenvolvimento e nos aconselhando em nossas tomadas de decisões. Tenho muito orgulho de tê-los como pais.

Ao meu irmão, Marcos Fábio, por ter sido tão zeloso comigo em nossa infância e por sempre estar presente em cada passo que dou.

Ao meu orientador, professor Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai, que desde que ingressei na faculdade me ajudou a crescer e me tornar uma pessoa melhor. Obrigada por entrar neste desafio comigo, pelos seus ensinamentos, pelos conselhos, pela amizade e principalmente pela paciência e dedicação com seus alunos.

Aos mestres da Universidade Tecnológica Federal do Paraná do campus Ponta Grossa, que além dos conhecimentos compartilhados, abriram minha mente para a construção da minha carreira profissional.

À minha co-orientadora, engenheira química Andréa Bertolazzo por todo o conhecimento passado e suporte para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos pelas boas energias enviadas e por tornarem minha vida mais leve e feliz.

E por todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para que eu chegasse até aqui.

## RESUMO

PAULA, Kauana Rafael de (2017). Análise da Sulfidez no Processo Kraft em uma Indústria de Celulose. 2017. 80 pg. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

A indústria de celulose brasileira é uma das indústrias que mais dá retorno financeiro para o país, pois possui os mais baixos custos de produção do mundo. Nos últimos anos, estas indústrias têm investido em tecnologias direcionadas para minimizar o consumo específico de madeira para produção de celulose e de insumos químicos. Estes investimentos também são utilizados para minimizar do processo a eliminação, para a atmosfera, de compostos reduzidos de enxofre, denominados TRS (Total Reduced Sulfur), como também para maximizar o uso de biomassa e madeira para geração de energia. Além dos investimentos em tecnologias, é preciso realizar um estudo sobre as variáveis do processo que mais influenciam nestes fatores. Torna-se imprescindível identificar qual o comportamento destas variáveis no processo e quais parâmetros tornam-se ideais para que modificações em seus valores não acarretem novos problemas. Uma das variáveis mais importantes no processo da polpação *kraft* é a sulfidez. Esta variável está presente no licor branco, responsável pelo cozimento dos cavacos dentro do digestor, seus teores influenciam o consumo de insumos químicos do processo, o consumo de madeira, a emissão de gases contendo enxofre e a geração de energia. O presente trabalho tem como objetivo avaliar, por meio de um estudo de caso, o impacto da sulfidez no processo de polpação *kraft* do tipo Lo-Solids® de madeira de eucalipto. Para isto, foram coletados dados do processo com sulfidez entre 32 a 42% e com número kappa de  $18 \pm 1$ . A partir destes dados, relacionou-se a sulfidez e o número kappa, a viscosidade, o rendimento no digestor contínuo, o consumo de insumos químicos no processo, o consumo específico da madeira, emissões de gases TRS e a geração de energia. Algumas dessas análises foram realizadas com o auxílio do software estatístico Minitab-18, utilizando análise de regressão linear simples e múltipla. Ao final do estudo, foi realizada uma análise econômica do processo para descobrir qual o melhor índice de sulfidez a ser trabalhado na indústria capaz de diminuir o custo sem perder a qualidade do produto final. Após todas as análises concluiu-se que a melhor sulfidez a ser utilizada no processo é de 38,5% e 39,5%.

**Palavras-chave:** Sulfidez. Consumo Específico de Madeira. Insumos Químicos. Polpação *kraft* do tipo Lo-Solids®. Número kappa  $18 \pm 1$ .

## ABSTRACT

PAULA, Kauana Rafael de. Analysis of Sulfidity in the Kraft Process in a Pulp Industry. 2017. 80 pg. Final Project – Department of Chemical Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

The Brazilian industry of pulp is one of the most industries that gives great financial returns to the country because of the lowest production costs in the world. In the past years, these industries have been investing in technologies aimed to reduce the specific consumption of wood and chemical inputs for pulp production. These investments are also used to minimize the disposal of Total Reduced Sulfur – TRS - gases to atmosphere and also maximize the consumption of biomass and chips for power generation. Besides investing in technologies, it is necessary to study about the variables of the process that have most influence at these factors. So, it is important to identify their behavior at the process and to figure out which value will show a great performance without bringing new issues. One of the most important variable in the cooking process is the sulfidity. It is a process variable present in the white liquor, which is responsible for the cooking of the chips inside the digester, and interferes basically in the consumption of chemicals inputs of the process, in the consumption of the wood, in the gases emission and in the energy generation. The objective of the present work is to evaluate, through a case study, the impact of the sulfidity in the pulping process for eucalyptus wood using the technology of Lo-Solids® type. For that, some analyzes of cellulosic pulps were performed with sulfidity between 32 to 42% and kappa number of  $18 \pm 1$ . From the collected data, it was studied the relationship between sulfidity and kappa number, viscosity, yield, consumption of chemicals inputs, specific consumption of wood, TRS emission and energy generation. Some of them were made with the aid of Minitab-18 statistic software, using the linear regression analysis simple or multiple. In addition, an economic analysis was carried out regarding the cost of the wood, oil cost, soda cost and lime cost to conclude the best sulfidity value to be worked in the industry, reducing the cost without losing the quality of the final product. After all results obtained from the analyses, it was concluded that the good sulfidity to be used in the industry are 38,5% and 39,5%.

**Key-Word:** Sulfidity. Specific Consumption of Wood. Chemicals Inputs. Lo-Solids® Pulping Process. Kappa Number  $18 \pm 1$ .

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Número Kappa pela Sulfidez .....	43
Gráfico 2 – Regressão Linear Simples: Viscosidade pela Sulfidez .....	45
Gráfico 3 – Desclassificação dos fardos pela Sulfidez .....	46
Gráfico 4 – Regressão Linear Múltipla: Relação entre Rendimento pela Sulfidez .....	48
Gráfico 5 – Consumo Específico de Madeira .....	49
Gráfico 6 – Regressão Linear Simples: Poder Calorífico pela Sulfidez .....	51
Gráfico 7 – Regressão Linear Múltipla: SOx pela Sulfidez .....	53
Gráfico 8 – Regressão Linear Simples: Compostos Reduzidos de Enxofre da Caldeira de Recuperação pela Sulfidez.....	55
Gráfico 9 – Regressão Linear Simples: Compostos Reduzidos de Enxofre dos Fornos de Cal pela Sulfidez .....	57
Gráfico 10 – Regressão Linear Simples: Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez.....	59
Gráfico 11 – Regressão linear Simples: Consumo de Cal pela Sulfidez .....	61
Gráfico 12 – Regressão Linear Simples: Consumo de Óleo pela Sulfidez .....	63
Gráfico 13 – Consumo de Óleo e Cal nos Fornos de Cal.....	64
Gráfico 14 – Reposição de Soda pela Sulfidez.....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Ilustração do Processo Kraft .....	15
Figura 2– Ilustração da Queima do Licor dentro da Caldeira de Recuperação .....	24
Figura 3 – Ciclo do Processo de Recuperação Kraft .....	26
Figura 4 – Correlação entre Viscosidade pela Sulfidez .....	45
Figura 5 – Correlação entre Rendimento pela Sulfidez .....	48
Figura 6 – Correlação entre Poder Calorífico pela Sulfidez.....	51
Figura 7 – Correlação entre geração de SOx pela Sulfidez .....	54
Figura 8 – Correlação entre emissão de Compostos Reduzidos de Enxofre pela Sulfidez .....	56
Figura 9 – Correlação entre geração de Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez .....	59
Figura 10 – Correlação entre Consumo de Cal pela Sulfidez .....	61
Figura 11- Correlação entre Consumo de óleo pela Sulfidez .....	63



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise de Variância para Testar a Significância de uma Regressão .....	38
Tabela 2 – Testes de Significância para Análise de Regressão .....	41
Tabela 3 – Análise de Variância Viscosidade pela Sulfidez .....	44
Tabela 4 – Análise de Variância Rendimento pela Sulfidez .....	47
Tabela 5 – Análise de Variância Poder Calorífico pela Sulfidez.....	50
Tabela 6 – Análise de Variância SOx pela Sulfidez.....	53
Tabela 7 – Análise de Variância Compostos Reduzidos de Enxofre da Caldeira de Recuperação pela Sulfidez.....	55
Tabela 8 – Análise de Variância Compostos Reduzidos de Enxofre dos Fornos de Cal pela Sulfidez.....	56
Tabela 9 – Análise de Variância de Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez.....	58
Tabela 10 – Análise de Variância Consumo de Cal pela Sulfidez.....	60
Tabela 11 – Análise de Variância Consumo de Óleo pela Sulfidez .....	62
Tabela 12 – Efeito da Sulfidez no Custo do Processo.....	66

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1 Objetivo Geral.....	12
1.2 Objetivos Específicos .....	12
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
2.1 Processo Kraft Industrial .....	14
2.2 Preparo de Madeira.....	15
2.3 Cozimento <i>Kraft</i> .....	16
2.4 Lavagem E Depuração .....	18
2.5 Branqueamento .....	18
2.6 Ciclo de Recuperação .....	19
2.6.1 Caracterização do Licor Negro .....	20
2.6.1.1 Teor de sólidos secos .....	20
2.6.1.2 Viscosidade .....	20
2.6.1.3 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE).....	21
2.6.1.4 Poder Calorífico.....	21
2.6.1.5 Condutibilidade Térmica .....	22
2.6.2 Evaporação .....	22
2.6.3 Caldeira de Recuperação .....	23
2.6.4 Caustificação e Forno de Cal.....	24
2.7 Variáveis da Polpação <i>Kraft</i> .....	26
2.7.1 Impregnação dos Cavacos .....	26
2.7.2 Razão Licor / Madeira .....	27
2.7.3 Carga Alcalina .....	27
2.7.4 Sulfidez .....	28
2.7.5 Tempo e Temperatura .....	30
2.8 Compostos Reduzidos de Enxofre .....	31
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	33
3.1 Preparação dos Cavacos.....	33
3.2 Cozimento <i>Kraft</i> .....	34
3.3 Análise de Regressão .....	34
3.3.1 Regressão Linear Simples.....	35
3.3.2 Teste de Hipótese .....	37
3.3.3 Regressão Linear Múltipla .....	39

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
4.1 Número Kappa .....	42
4.2 Viscosidade da polpa .....	43
4.3 Rendimento .....	46
4.4 Poder Calorífico do Licor Negro.....	49
4.5 Emissões Gasosas.....	52
4.5.1 SOx .....	52
4.5.2 Compostos de Enxofre Reduzidos (TRS) .....	54
4.5.3 Gases Não Condensados Concentrados .....	57
4.6 Consumo Específico de Cal.....	60
4.7 Consumo de Óleo Nos Fornos de Cal.....	62
4.8 Reposição de Soda .....	64
4.9 Análise Econômica .....	65
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	67
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69
<b>APÊNDICES</b> .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

Em 2016, o Brasil foi considerado o quarto maior produtor de celulose do mundo com um volume de produção de 18,77 milhões de toneladas, ocupando a liderança no ranking de produção de fibra curta; onde 67% desta produção é destinada à exportação conforme dados divulgados pela Indústria Brasileira de Árvores (Ibá) (VALOR, 2016).

No caso da produção de celulose, o processo mais utilizado pelas indústrias brasileiras é o processo *kraft*. Este processo baseia-se na utilização de soda cáustica e sulfeto de sódio para dissolver a lignina da madeira em vasos sob temperatura e pressão, denominados digestores. A polpa marrom que é obtida no cozimento é submetida a tratamentos químicos para melhorar a segregação da polpa e obter a deslignificação completa de suas fibras, o que garantirá a eficiência da produção no decorrer do processo. Com o propósito de otimizar este processo, diversos estudos estão sendo realizados para o aprofundamento no conhecimento do processo nas suas diversas etapas e também no desenvolvimento contínuo de diversas tecnologias que visam o aumento da produtividade sem perder a qualidade e reduzindo custos, mantendo e ampliando a competitividade do setor.

Nas últimas décadas, as principais modificações do processo *kraft* foram realizadas para obter uma maior eficiência na deslignificação, sendo alcançada pela uniformização da carga de álcali e diminuição da temperatura no digestor, além da diminuição do impacto ambiental. Essa modificação é conhecida como processo de deslignificação modificada do tipo Lo-Solids® que, além dos benefícios acima citados, garante uma maior eficácia na recuperação dos insumos químicos utilizados no processo. Porém, mesmo com as mais modernas tecnologias para o processo *kraft* modificado ainda há formação de compostos reduzidos de enxofre, TRS (do inglês Total Reduced Sulfur) como o metilmercaptana, o dimetilssulfeto, o dimetildissulfeto e o sulfeto de hidrogênio, que são responsáveis pelo odor no processo e corrosão (JÚNIOR; MCDONOUGH, 2001).

Uma maneira de viabilizar a redução de custos do processo das indústrias de celulose é por meio do estudo das variáveis que mais causam impacto no processo de produção da polpa celulósica. Estas variáveis possuem influência direta nas emissões

de poluentes e na qualidade da polpa, tanto na viscosidade quanto nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físicas (SILVA, 2001).

Perante a diversos estudos relacionados ao processo de polpação *kraft*, descobriu-se que uma das variáveis mais importante para obtenção da polpa celulósica é a sulfidez, pois possui influência não só nas propriedades da polpa, como também na emissão de gases poluentes para a atmosfera, no consumo de insumos químicos e no consumo de energia do processo.

A sulfidez é expressa como a porcentagem do sulfeto de sódio em relação ao álcali ativo e, segundo Silva (2001), para estudos que envolvem a variação da sulfidez é preciso atentar-se à concentração dos íons  $\text{OH}^-$  provenientes do hidróxido de sódio e do sulfeto de sódio, pois se a carga de álcali efetivo do processo não for mantida constante para diferentes índices de sulfidez, a concentração de  $\text{OH}^-$  pode mascarar seu efeito.

Neste contexto, este trabalho propõe realizar um estudo de caso na linha de eucalipto de uma indústria de celulose brasileira para identificar qual é a melhor sulfidez para se trabalhar durante o processo de polpação *kraft*.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Compreender a influência da sulfidez dentro do processo de polpação *kraft* para o eucalipto, propondo melhorias nas condições de operação e redução de custos para a indústria.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as etapas industriais do processo de fabricação de celulose;
- Realizar levantamento de dados para análise do rendimento do processamento do eucalipto no digestor; para o consumo específico da madeira e para a viscosidade da polpa celulósica para as variações de sulfidez no processo;

- Verificar a eficiência da queima do licor negro na caldeira de recuperação e na emissão de gases poluentes resultantes do processo de produção da polpa para as variações de sulfidez no processo;
- Efetuar levantamento de dados quanto ao consumo e compra de insumos utilizados no processo para as variações de sulfidez no processo;
- Averiguar a sulfidez que viabiliza a redução de custos do processo de produção de celulose *kraft*.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 PROCESSO KRAFT INDUSTRIAL

O processo de produção de celulose *kraft* foi desenvolvido pelo químico alemão C. J. Dahl em 1879. Na polpação *kraft*, a madeira é reduzida a cavaco para facilitar a penetração dos reagentes no cozimento em um digestor com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) em pH alcalino. Este processo químico tem como função dissolver a lignina<sup>1</sup>, agente ligante das fibras na madeira, liberando as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose<sup>2</sup> e hemicelulose<sup>3</sup>). O principal objetivo do processo é preservar a resistência das fibras para obter uma polpa celulósica forte com rendimento entre 50 a 60% (CASTRO, 2009).

Segundo Foelkel et. al. (2009), as principais vantagens do processo são:

- Máxima eficiência energética;
- Menor tempo de cozimento;
- Capacidade de recuperação eficiente de todos os produtos químicos utilizados no cozimento.

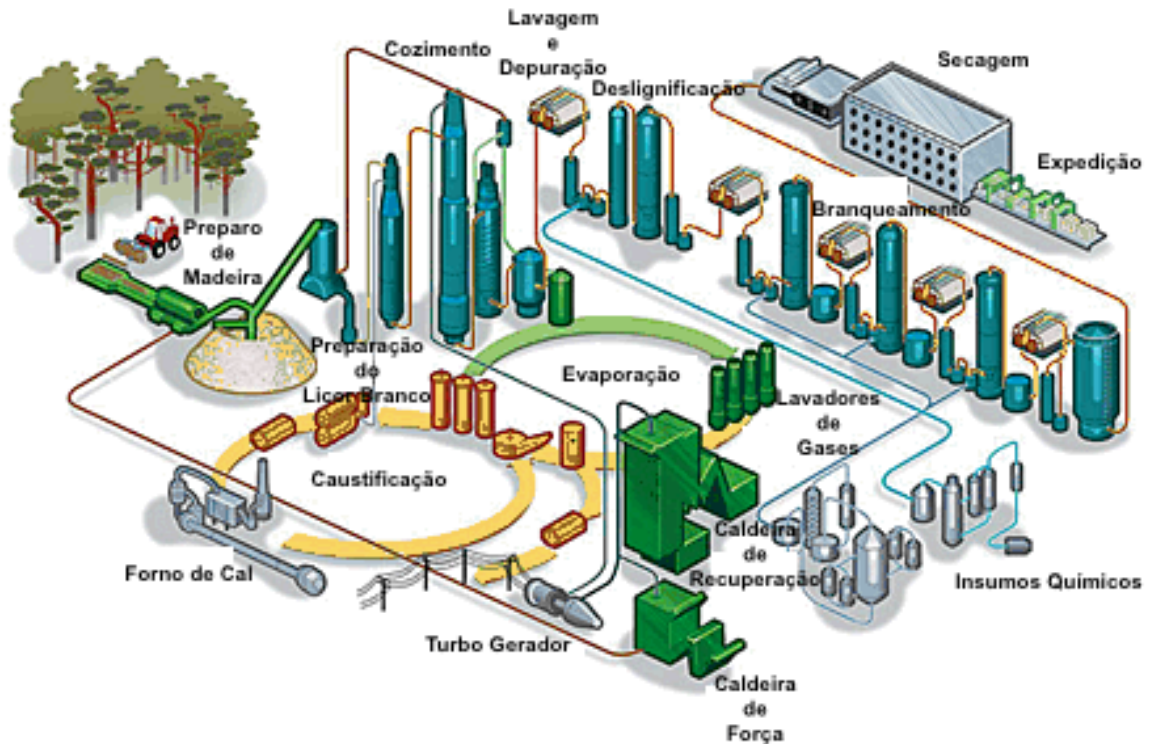
As principais etapas para a produção de celulose são: preparo da madeira; cozimento; depuração; branqueamento e recuperação do licor branco (Figura 1).

---

<sup>1</sup> *Lignina* é um polímero amorfo, cuja estrutura principal vem da polimerização dehidrogenativa. É considerada um dos materiais mais resistentes na natureza. Está associada junto com a celulose e hemicelulose, conferindo a rigidez ao conjunto de fibras de celulose (CASTRO, 2009).

<sup>2</sup> *Celulose* é um polímero linear de glicose de alta massa molecular formado por ligações β 1,4 glicosídicas, insolúvel em água, sendo o principal componente da parede celular da biomassa vegetal (CASTRO, 2009).

<sup>3</sup> *Hemicelulose* é um grupo de polissacarídeos, constituído de vários tipos de unidades de açúcares que podem ser definidos como solúveis em álcali, também localizado na parede celular da biomassa vegetal (CASTRO, 2009).



**Figura 1– Ilustração do Processo Kraft**  
 Fonte: Adaptado de Valmet Foward (2017).

## 2.2 PREPARO DE MADEIRA

Quando a madeira chega ao pátio das indústrias de celulose, esta passa pelo descascador a fim de eliminar as cascas das toras. As cascas possuem baixo teor de fibras, consomem reagentes e pioram a qualidade da pasta celulósica. Além do mais, constituem cerca de 10 a 20% da madeira total processada e são utilizadas como combustível para geração de vapor para o processo (CASTRO, 2009).

Após o descascador, as toras passam por um processo de lavagem e são enviadas aos picadores. O objetivo desta etapa é reduzir a tora em fragmentos, denominado cavacos, para facilitar a penetração dos reagentes no cozimento. O tamanho do cavaco e sua distribuição são muito importantes no processo de polpação, pois permite uma taxa de polpação mais rápida e reduz acentuadamente a quantidade de rejeitos. As dimensões ideais dos cavacos compreendem entre 15 a 20 mm de comprimento e 3 a 6 mm de espessura. Após o dimensionamento, os cavacos podem



ser classificados como finos, quando possuem tamanhos menores que o proposto; de aceite que são os utilizados no processo; ou como *over* que possuem valores superiores ao determinado.

Dos picadores, os cavacos de aceite são enviados para as peneiras vibratórias que têm como função desclassificar os cavacos que estiverem fora dos padrões ideais de projeto, enviando os desclassificados para o silo de biomassa para serem queimados na caldeira auxiliar e gerar energia.

### 2.3 COZIMENTO *KRAFT*

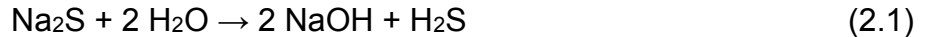
Com o auxílio de uma rampa transportadora, os cavacos são encaminhados para os digestores onde acontecerá o cozimento. O cozimento dos cavacos pode ocorrer em regime batelada (descontínuo) ou contínuo, sendo o último o mais utilizado nas indústrias.

No cozimento *kraft* contínuo, os cavacos e o licor branco são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperaturas crescentes até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante (variando tipicamente entre 140°C a 180°C). Para atuar na dissolução da lignina, utiliza-se o licor branco que é constituído de soda cáustica (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Os principais agentes ativos no processo de polpação *kraft*, ou seja, álcali ativo do licor branco, são os ânions hidroxilas (OH<sup>-</sup>) e hidrossulfeto (HS<sup>-</sup>) que efetivamente reagem com a lignina (FERREIRA, 2000).

Moraes (2011) afirma que a atividade do licor branco é dada pela razão entre álcali ativo e álcali total, ou seja, quanto maior a atividade do licor branco, menor a quantidade de carbonato de sódio inerte para a reação de deslignificação no cozimento. A presença do sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) no licor branco, tem como função evitar uma alta concentração de soda cáustica na fase de impregnação inicial do cozimento, evitando uma maior degradação da polpa.

O teor de sulfeto de sódio do licor branco é considerado como a sulfidez do processo. À medida que a soda cáustica vai sendo consumida no processo e sua

concentração vai diminuindo, o sulfeto de sódio é hidrolisado (Equação 2.1) e ocorre a formação de NaOH (ALMEIDA, 2003).



A soda cáustica é responsável pelo cozimento mais uniforme e menos drástico para os carboidratos, por isso, quanto maior a sulfidez no processo, menor será a degradação da celulose e hemicelulose do cavaco. Entretanto, o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) obtido na reação de hidrólise, quando associado com mercaptana provoca forte odor no ambiente. Nestes casos, os gases são coletados e tratados para serem queimados na caldeira de recuperação ou nos fornos de cal (MORAES, 2011).

Segundo Carvalho (1999), a duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se pretende atingir, geralmente traduzido pelo número kappa da pasta. O número kappa aponta o teor de lignina presente nas pastas celulósicas, ou seja, representa a facilidade de branqueamento da polpa marrom. No caso do Eucalipto, o número kappa ideal varia entre 14 a 20 e um álcali residual de 5 g/L a 10 g/L para evitar reprecipitação de lignina na superfície das fibras e a relação entre o volume de licor e a massa de madeira seca é de 3,5:1.

Ao final do cozimento, no fundo do digestor ocorre a diluição do licor negro fraco, oriundo da pré-lavagem e da descarga da polpa no tanque de descarga, onde a depressurização da polpa permite que as fibras se separem e fiquem suspensas na solução de licor negro fraco.

Os processos de cozimento modificados foram implantados para melhorar a qualidade da polpa sob cozimento à baixas temperaturas. O licor branco adicional foi aplicado no fundo dos digestores contínuos a fim de permitir tempos maiores de cozimento, permitindo a redução de temperatura. O processo Lo-Solids® foi desenvolvido a fim de minimizar a concentração de sólidos oriundos da madeira nas fases de deslignificação principal e residual. Além do mais, as vantagens da utilização do processo de polpação Lo-Solids® podem ser observadas com o aumento da resistência e viscosidade da polpa, com a redução da temperatura de cozimento e a quantidade do álcali a ser utilizado durante o processo, na melhora da eficiência da

lavagem do digestor, disponibilizando um cozimento mais uniforme; na performance do deslocamento dos cavacos dentro do digestor, na redução da demanda química no processo de branqueamento e, também, na redução do consumo da madeira, causando aumento no rendimento da polpa (JÚNIOR; MCDONOUGH, 2001).

## 2.4 LAVAGEM E DEPURAÇÃO

A massa cozida, que consiste, basicamente, em uma suspensão de fibras no licor de cozimento, é transferida para o tanque de descarga. A polpa marrom é enviada para o sistema de depuração para a separação dos materiais estranhos às fibras por processo mecânico (nós de madeira, pequenos palitos, cavacos não cozidos). O material de aceite é transferido para os filtros lavadores, que tem por finalidade remover o licor residual que poderia contaminar a pasta em processos subsequentes, recuperar o máximo de reagentes químicos com uma diluição mínima e também recuperar os constituintes da madeira dissolvidos no licor para utilizá-los como combustível. O licor negro residual removido da pasta celulósica é enviado para a evaporação e, em seguida é queimado na caldeira de recuperação, fornecendo vapor e recuperando os produtos químicos do cozimento.

## 2.5 BRANQUEAMENTO

Na polpação *kraft* aproximadamente de 90 a 95% da lignina da madeira é solubilizada no cozimento, o restante é responsável pela cor marrom da polpa. O branqueamento é um tratamento dado às fibras celulósicas com produtos químicos para aumentar a alvura após o cozimento. A alvura é um parâmetro do produto final e deve estar dentro das especificações dos clientes. O processo mais utilizado para o branqueamento nas fábricas de celulose é o Elemental Chlorine Free (ECF – Isentos de Cloro Elementar), pois produz uma polpa com bom rendimento, alta resistência e alta estabilidade de alvura (FAVARO, 2015).

Segundo Carvalho (1999), o branqueamento tem como finalidade “aumentar a brancura da pasta celulósica por oxidação dos grupos cromóforos remanescentes e/ou

por degradação e dissolução das unidades moleculares que os contêm”. Esta etapa possui maior eficiência quando realizada por estágios, isto é, utilizando compostos químicos oxidantes alternadamente para degradar a lignina residual (estágios de oxidação) e compostos alcalinos, que contribuem para a sua dissolução e conseqüentemente sua remoção (estágios de extração) da polpa.

A polpa celulósica sai da depuração e é encaminhada para o branqueamento, passando por uma sequência de processos químicos que envolvem oxigênio, peróxido de hidrogênio, soda cáustica e dióxido de cloro para ser branqueada. Os estágios do branqueamento variam em número e tipo, pois dependem de fatores relativos à qualidade da polpa branqueada, alvura requerida, tipo de material utilizado, e do número inicial do kappa. Cada um dos estágios é realizado em torres de branqueamento, onde a polpa é misturada com os reagentes químicos e vapor, e após a reação, é lavada e segue para a próxima etapa do processo (FAVARO, 2015).

De acordo com Silva (2001), algumas variáveis do processo de cozimento, tais como álcali ativo, sulfidez, temperatura máxima e tempo de cozimento e a tecnologia da produção da polpa marrom possuem influência no branqueamento da celulose. Isto ocorre, pois, estas variáveis conseguem mudar as características químicas dos componentes celulósicos como, por exemplo, a natureza da lignina residual, a composição de carboidratos, o teor de lignina solúvel, a quantidade de complexos ligninas-carboidratos e ácidos hexenourônicos (AHex) presentes na polpa de eucalipto.

## 2.6 CICLO DE RECUPERAÇÃO

Considerada uma das partes essenciais no processo *kraft*, devido ao fato de estar ligada com a viabilidade econômica de todo o processo, o sistema de recuperação *kraft* tem como objetivo recuperar os produtos químicos NaOH e Na<sub>2</sub>S presentes no licor branco de cozimento para que possam ser reutilizados na obtenção da polpa e utilizar os materiais orgânicos dissolvidos no licor como combustível para produzir vapor e energia (MORAES, 2011).

Para melhor entendimento da recuperação de químicos é importante o conhecimento das características do licor negro, pois é o principal produto utilizado no ciclo.

### 2.6.1 Caracterização do Licor Negro

A composição do licor negro depende da madeira utilizada, relação álcali/madeira, do rendimento do cozimento e do teor residual de lignina presente na polpa. Suas características e propriedades auxiliam no reaproveitamento energético de toda unidade. Além do mais, algumas propriedades físicas influenciam diretamente na evaporação como, por exemplo, o teor de sólidos secos, a viscosidade do licor, a elevação do ponto de ebulição, o poder calorífico e a condutibilidade térmica (ANDREUCETTI, 2010).

#### 2.6.1.1 Teor de sólidos secos

É a razão entre as massas de licor negro antes e depois da amostra ser submetida a uma secagem em estufa a 105°C por tempo determinado. A massa é predominantemente influenciada pela concentração de compostos inorgânicos. Nela acontece a evaporação da água, dos compostos orgânicos voláteis como metanol e terebintina e redução dos componentes voláteis de enxofre. Nesse processo, o  $\text{Na}_2\text{S}$  (sulfeto de sódio) sofre oxidação e se transforma em  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiosulfato de sódio), o que aumenta a quantidade de sólidos secos no licor negro (SILVA, 2001).

#### 2.6.1.2 Viscosidade

A viscosidade do licor negro está relacionada com o tipo de madeira, as condições de cozimento, concentração de sólidos, conteúdo residual alcalino e temperatura. Segundo Andreuccetti (2010) a viscosidade aumenta à medida que a concentração de sólidos aumenta e diminui à medida que a temperatura aumenta. No

entanto, no processo *kraft* a viscosidade não sofre alteração na faixa entre 120°C a 125°C.

A viscosidade possui grande importância na evaporação, pois afeta a razão de transferência de calor. Um aumento na viscosidade pode diminuir a capacidade de evaporação e aumentar a propensão à incrustação (ANDREUCETTI, 2010).

O comportamento reológico do licor negro afeta a transferência de calor e as taxas de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito, o tamanho e a distribuição das gotas, a estabilidade da combustão e as emissões de SO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação e o seu transporte nas tubulações (CARDOSO, 1998).

As variáveis de cozimento no processo *kraft* que afetam a viscosidade são: o número kappa - dependendo do tipo de madeira, a carga de álcali efetivo e a sulfidez. Para o eucalipto, a viscosidade diminui com a diminuição do número kappa; pode aumentar ou diminuir se o álcali aumentar, e diminui se a sulfidez aumentar. O aumento da sulfidez faz com que o peso molecular da lignina presente no licor diminua, acarretando na diminuição da viscosidade (ADAMS; et al, 1997).

#### 2.6.1.3 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

A elevação do ponto de ebulição (EPE) é a diferença entre a temperatura de ebulição do licor negro e da água pura a mesma pressão. É uma propriedade importante para o desenvolvimento de balanço de massa e energia para projeto e análise de evaporadores, pois elevados valores de EPE implicam na redução significativa de transferência de calor. Para licores com baixo teor de sólidos presentes, a variação do EPE é pouco significativa, ou seja, cerca de 2°C. Porém, para licores com teor de sólidos maior que 50%, o aumento da concentração de sólidos resulta em um acréscimo de aproximadamente 20°C do EPE (MORAES, 2011).

#### 2.6.1.4 Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico do licor negro é considerado importante para o desenvolvimento de balanço de massa e energia na caldeira de recuperação. O calor

de combustão provém da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro e a composição desses compostos dependem das condições de operação de cozimento e do tipo de madeira utilizada no processo. Estudos mostram que o poder calorífico do licor varia consideravelmente com a composição do licor negro (11.820 KJ/kg a 16.550 KJ/kg de sólidos secos), sendo mais afetado pela concentração de lignina que de outros componentes (BRANDÃO, 2015).

Em relação às condições de cozimento, o poder calorífico decresce com o alto valor do número kappa, pois indica alta concentração de lignina na pasta e baixa concentração no licor negro.

#### 2.6.1.5 Condutibilidade Térmica

É uma propriedade térmica típica de um material homogêneo que é igual a quantidade de calor por unidade de tempo que atravessa uma camada de espessura e de área unitárias desse material por diferença de temperatura. Assim, ela caracteriza a maior ou menor facilidade de transferência de calor (CARDOSO, 1998).

O processo de recuperação de produtos químicos é dividido basicamente em três etapas: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação.

#### 2.6.2 Evaporação

O licor negro fraco que sai do digestor é levado a um sistema de evaporadores de múltiplo efeito para que o mesmo aumente a concentração de 15% de sólidos presentes para 70% a 80% para que, quando injetado na caldeira de recuperação, ignifique e continue a queimar por força da matéria orgânica. O princípio dos evaporadores é assegurar o uso do calor latente da água evaporada em um estágio ao efeito subsequente, suprimindo a demanda de energia (ANDREUCETTI, 2010).

### 2.6.3 Caldeira de Recuperação

O licor negro concentrado, previamente aquecido a 115°C, é bombeado para o interior da caldeira de recuperação para dar início a sua queima. A queima da matéria orgânica contida no licor negro concentrado fornece energia para a produção de vapor que é consumido em turbo gerador para geração de energia elétrica. Parte da energia gerada pela combustão é utilizada na reação de redução dos compostos de enxofre a sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), recuperando um dos agentes ativos utilizados no processo de polpação. O sulfeto de sódio é adicionado antes da caldeira de recuperação para compensar a perda dos reagentes químicos ao longo do processo. Para que ocorra a reação de redução do sulfato em sulfeto de sódio, a parte inferior da caldeira é deficiente de oxigênio e o agente redutor é o carbono proveniente da pirólise dos compostos orgânicos. Os sais fundidos são resultantes do processo da queima e constituem o *smelt* (termo em inglês que representa a extração de metais por processo de aquecimento e fusão), que é rico em sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (FIGUEIRÊDO, 2009).

As cinzas formadas, contendo carbonato de sódio e sulfeto de sódio ou são arrastadas pelos produtos gaseificados para a parte superior da caldeira ou são derretidas e fluem para o tanque de dissolução pela camada inferior da caldeira por meio de bicas resfriadas. Neste tanque de dissolução do *smelt*, provido de agitação, resulta o licor verde que possui esta cor devido aos sais ferrosos formados.

Sendo assim, a caldeira de recuperação (Figura 2) possui duas importantes funções no processo de produção de celulose que são: gerar vapor por meio da queima de compostos orgânicos do licor negro concentrado e recuperar parte do licor negro da produção de celulose que é gerado no digestor, a fim de reduzir o problema de descarte e também funcionar como incinerador de compostos indesejáveis para o processo (ANDREUCETTI, 2010).



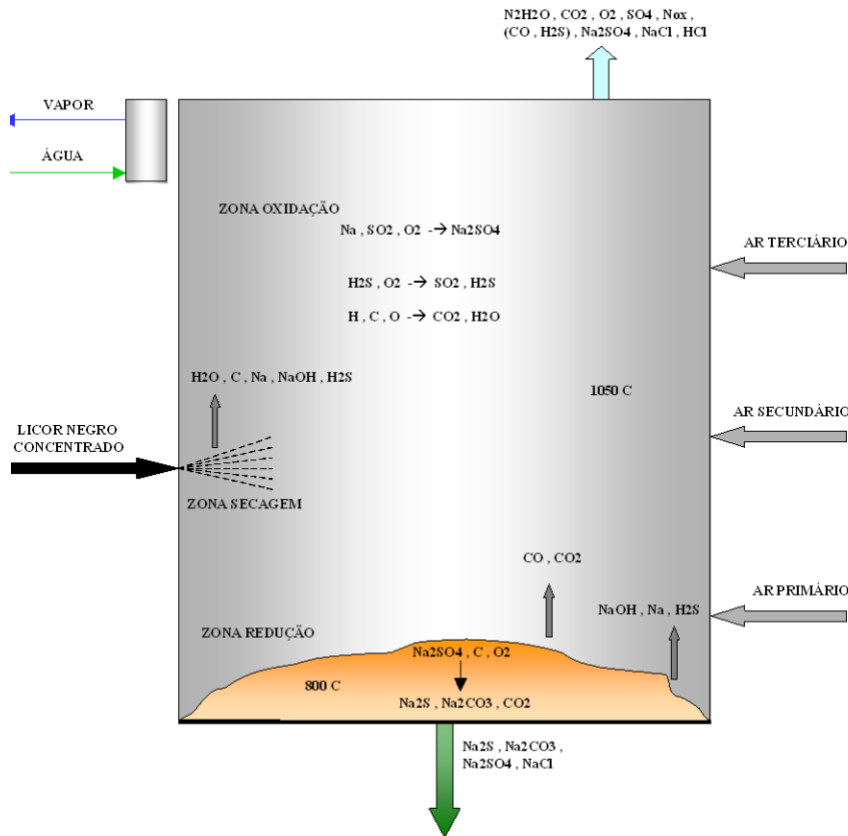


Figura 2– Ilustração da Queima do Licor dentro da Caldeira de Recuperação  
Fonte: Royal Institute (1994).

#### 2.6.4 Caustificação e Forno de Cal

O licor verde, subproduto da caldeira de recuperação, é levado ao tanque de homogeneização, onde é clarificado ou filtrado a fim de remover as substâncias em suspensão conhecidas como borra ou *dregs*, pois sua remoção melhora a eficiência da caustificação e forno de cal. Este licor, constituído principalmente de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é enviado à etapa final da recuperação que é a caustificação (ALVES et. al, 2015).

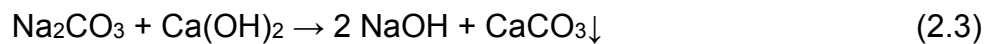
Na caustificação ocorre a adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) ao licor verde para converter carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), produzindo o licor branco. Essa reação química, conhecida como reação de extinção, ocorre por meio da dissolução da cal em água, formando hidróxido de cálcio (Equação 2.2). O hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio presente no licor verde, produzindo soda

cáustica e carbonato de cálcio precipitado (Equação 2.3), conhecido como lama de cal (ALVES, et. al, 2015).

Reação que ocorre no Apagador:



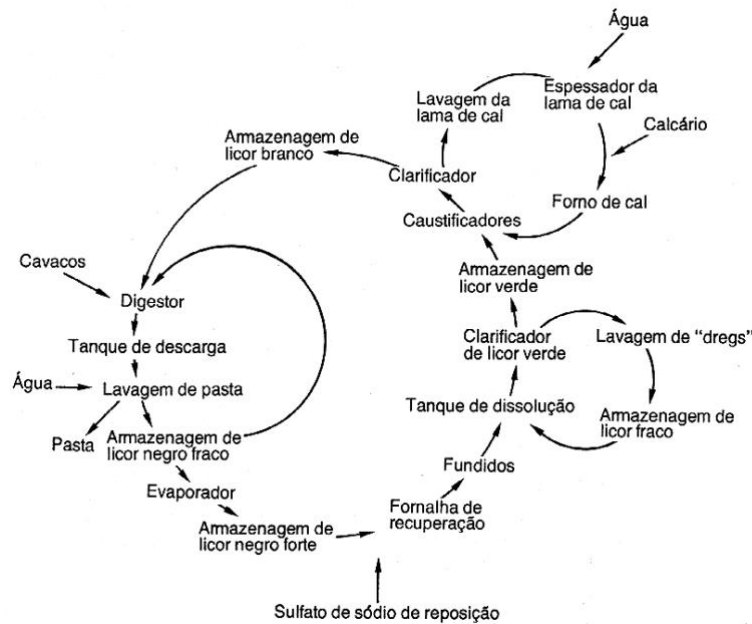
Reação que ocorre nos Caustificadores:



Dos caustificadores, o licor branco bruto é enviado para clarificação, ou filtragem, para a separação do carbonato de cálcio (lama de cal) precipitado. O licor branco é bombeado para o tanque de armazenagem de licor branco para ser utilizado no digestor. Quanto maior a atividade do licor branco, menor a quantidade de inertes ao digestor e para a caldeira de recuperação, reduzindo o teor de inorgânicos no licor negro, resultando numa maior produção de celulose (MORAES, 2011).

Na clarificação do licor branco, a lama de cal obtida nos clarificadores é lavada e concentrada em filtros à vácuo de tambor rotativo até atingir teores de sólidos totais entre 55% e 75%. Esta lama tratada, junto com o calcário de reposição, alimenta o forno rotativo onde o óxido de cálcio é regenerado. No forno de cal, a alimentação atravessa regiões de aquecimento para que haja evaporação da água até a região de calcinação. Nessa região, o carbonato de cálcio é convertido em óxido de cálcio (cal recuperada) que é apagado com água para fornecer o hidróxido de cálcio que será reutilizado na caustificação do licor verde (CARDOSO, 1998).

A Figura 3 representa o ciclo de recuperação do processo *kraft*, onde se pode perceber todas as etapas descritas no item 2.6.



**Figura 3 – Ciclo do Processo de Recuperação Kraft**  
**Fonte: CASTRO (2009).**

## 2.7 VARIÁVEIS DA POLPAÇÃO KRAFT

O rendimento e as características químicas e físico-mecânicas das pastas produzidas num processo *kraft*, são influenciados, tanto pelas variáveis inerentes à própria madeira quanto as variáveis associadas ao processo de cozimento. Estas estão relacionadas com a matéria prima (impregnação dos cavacos), licor (razão licor/madeira, carga alcalina e sulfidez) e com as condições operatórias do digestor (temperatura e tempo) (CARVALHO, 1999).

### 2.7.1 Impregnação dos Cavacos

A impregnação dos cavacos na polpação *kraft* se dá por meio da penetração física do licor através dos espaços vazios da madeira e por difusão dos seus íons no interior do cavaco. Esta penetração é a entrada do licor na capilaridade madeira e ocorre por gradientes de pressão hidrostática. Por outro lado, a difusão dos íons reagentes da madeira depende do gradiente de concentração dos íons hidroxila e

hidrosulfeto para o interior do cavaco já úmido (com licor ou umidade natural) (CARVALHO,1999).

### 2.7.2 Razão Licor / Madeira

Para que a penetração do licor no cavaco seja adequada, um volume suficiente de licor é estabelecido afim de assegurar que todas as superfícies do cavaco sejam umedecidas. Volume muito baixo de licor não permite a completa impregnação dos cavacos e nem possui quantidade suficiente de licor disponível para circulação. Já um volume muito alto pode resultar em um aumento da carga alcalina ou na utilização de licor mais diluído. Neste caso, a razão licor/madeira é de 3,5 litros por kg de madeira (CARVALHO, 1999).

### 2.7.3 Carga Alcalina

O licor utilizado no processo *kraft* é composto por NaOH e Na<sub>2</sub>S que em solução aquosa dissociam-se formando íons Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup>. A quantidade real de álcali disponível para as reações de hidrólise no processo de polpação pode ser expressa como álcali efetivo, representado pela concentração de reagentes ([NaOH] + 1/2 [Na<sub>2</sub>S]) (SILVA, 2001).

O valor da carga alcalina depende do tipo de madeira, das dimensões do cavaco, do grau de deslignificação que se pretende atingir e das outras condições de cozimento. Para o Eucalipto, os níveis geralmente utilizados de álcali ativa variam de 15 a 20%, expressa como NaOH. A carga alcalina aplicada exerce efeito na taxa de deslignificação e sobre a degradação das hemiceluloses (STEIN, 2010).

A utilização de carga alcalina mais elevada faz com que a velocidade de deslignificação aumente, obtendo assim um menor número de kappa para um mesmo tempo de reação. Como consequência do aumento da velocidade vem o decréscimo de rendimento e nas propriedades de resistência da pasta, devido a degradação de celulose e das hemiceluloses, piorando a capacidade de ligação entre as fibras. Pastas

provenientes de elevadas cargas alcalinas possuem maior brancura e menor quantidade de material não cozido adequadamente (CARVALHO, 1999).

#### 2.7.4 Sulfidez

É a relação percentual entre a quantidade de  $\text{Na}_2\text{S}$ , expresso como  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ . A presença de sulfureto de sódio no licor acelera a deslignificação, o que permite utilizar condições menos drásticas de cozimento, ou seja, atinge o mesmo nível de lignina residual com menor degradação do material celulósico. O objetivo da sulfidez é aumentar a reatividade da lignina, provendo a sua dissolução e tornando-a menos condensada no final do cozimento (CARVALHO, 1999).

Na fase de deslignificação da polpa *kraft*, o composto sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e os íons hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) facilitam a reação para a remoção da lignina. O enxofre age como catalisador, ou seja, ele não é consumido no processo. Sendo assim, a eficiência da remoção da lignina aumenta com o aumento da sulfidez (RAHMATI et. al, 2007). Um valor ótimo da sulfidez no processo depende de vários fatores como, por exemplo, a espécie da madeira, a carga alcalina utilizada na polpação, a temperatura e as propriedades desejadas para a polpa celulósica no final do cozimento. O enxofre, agente catalisador, é perdido através do processo durante o cozimento, na etapa de lavagem e depuração, nos evaporadores e na caldeira de recuperação. A maior perda de enxofre está na forma de diferentes gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , metil mercaptana, entre outros (MIMS et. al, 1993).

A literatura mostra que nos cozimentos industriais geralmente são utilizados sulfidez entre 20 e 30% para a linha de eucalipto, sendo diminuído à medida que a temperatura e/ou carga alcalina for aumentada. Considerando as propriedades da polpa celulósica, um aumento da sulfidez em até 30% resulta em uma diminuição do tempo de cozimento e, conseqüente, aumenta a viscosidade da polpa e o rendimento no digestor. Acima de 30% a velocidade do cozimento e a seletividade diminuem devido a um nível de carga álcali efetivo insuficiente. Para sulfidez abaixo de 20% necessita de uma carga de álcali maior e conseqüentemente acarreta em uma maior degradação da celulose (CARVALHO, 1999).

Segundo Ferreira (2013), o aumento da sulfidez em condições de alcalinidade efetiva constante reflete apenas no aumento da carga de íons  $\text{HS}^-$  e ao manter a temperatura de cozimento haverá um decréscimo no número kappa, pois estes íons são determinantes para a remoção da lignina. Essa diminuição no número kappa pode ser explicada pelo fato de que ao aumentar a concentração de sulfeto de sódio no álcali ativo do licor no cozimento diminui-se a concentração de hidróxido de sódio, reagente responsável pela solubilização da lignina.

Em um estudo realizado por Martins (2011), o aumento da sulfidez no processo *kraft* de eucalipto resultou em uma maior deslignificação da madeira quando utilizado o mesmo tempo de cozimento, podendo ser comprovado pela redução do número kappa. Também foi observado a influência da sulfidez no rendimento bruto e depurado da polpa. O rendimento bruto corresponde a relação entre a polpa produzida e a madeira alimentada (neste caso é o eucalipto), sem levar em consideração os rejeitos presentes na polpa. Quanto maior a solubilização da matéria prima, menor o rendimento bruto, o que implica em um menor custo de produção. Este rendimento está relacionado com o consumo específico da madeira e a geração de sólidos para queima em caldeira de recuperação. Portanto quanto menor o rendimento, maior o número de sólidos orgânicos presentes no licor.

Segundo Grace et al. (2009), a redução da sulfidez pode ser uma alternativa para reduzir as emissões gasosas. Esta redução também implica em uma diminuição do uso de álcali ativo no processo, ou seja, na quantidade de álcali circulado no processo. Por outro lado, o aumento da sulfidez reduz o custo da caustificação. As vantagens de se ter níveis de sulfidez acima de 20% para fibra curta (eucalipto) pode ser notada com o acréscimo na alvura da polpa, porém acima de 25% o odor e as emissões de enxofre aumentam prontamente.

De acordo com o autor Figueirêdo (2009), a sulfidez diminui a eficiência de caustificação, pois favorece a ocorrência do fenômeno *overliming* que é a dosagem da cal em excesso. Tal fenômeno resulta no aumento de teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou cal livre, que é responsável pela redução do desempenho de filtros de lama, e conseqüentemente em um aumento do teor da umidade da lama que alimenta os fornos de cal.

A eficiência da caustificação depende da concentração dos compostos sólidos do licor verde. Soluções mais diluídas promovem conversões relativas maiores, devido ao fato que maiores concentrações diminuem a solubilidade do hidróxido de cálcio em função da maior concentração do hidróxido de sódio em solução, até o ponto em que não haja mais íons de cálcio suficientes para excederem o limite de solubilidade do carbonato de cálcio. A presença de sulfeto de sódio também contribui para a redução da eficiência da caustificação, pois o sulfeto de sódio é hidrolisado a hidróxido e hidrossulfeto de sódio, sendo a redução de eficiência proporcional ao aumento da sulfidez ou a quantidade de hidróxido de sódio formada na hidrólise (MORAES, 2011). A explicação dada para uma maior eficiência na caustificação com menor sulfidez no licor de cozimento, é que neste caso existe mais carbonato de cálcio no licor que sulfeto de sódio, implicando em uma maior formação de soda.

Na reação de caustificação, a constante de equilíbrio depende da concentração de cátions de sódio e, em seguida, da temperatura. A sulfidez tem efeito na constante de equilíbrio  $k_e$ , onde a adição de íons sulfeto no licor verde suprime a reação e diminui a constante  $k_e$ . Por esta razão é possível afirmar que o aumento da sulfidez no licor verde provoca diminuição na conversão de carbonato em hidróxido (FIGUEIRÊDO, 2009).

De acordo com Moraes (2011), o consumo de óleo combustível no forno de cal depende da sulfidez do licor verde e da quantidade da carga álcali convertida na caustificação, que está diretamente relacionada com a carga álcali utilizada no cozimento. Quanto maior a sulfidez e menor a carga de álcali ativo no cozimento, menor a quantidade de álcali convertido na caustificação, menor geração de lama de cal e conseqüentemente menor o consumo de óleo para a calcinação da lama de cal.

### 2.7.5 Tempo e Temperatura

As variáveis tempo e temperatura afetam diretamente na remoção da lignina e na qualidade do produto final. São variáveis interdependentes, mas que foram agrupadas em uma única variável denominada fator H. Estas variáveis são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a temperatura, menor será o tempo

de cozimento. As madeiras de eucalipto requerem um fator H entre 600-800, correspondendo a temperaturas entre 150°C e 170°C em uma duração de tempo entre 60 e 90 minutos (CARVALHO, 1999).

## 2.8 COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE

De acordo com o estudo realizado por Silva et. al (2001), a utilização de produtos a base de enxofre induz reações secundárias com alguns compostos orgânicos presentes na matéria-prima, dando origem a particulados e materiais organossulfurados gasosos com odores característicos.

A ausência de oxigênio, em um processo que contenha enxofre, favorece a combinação do enxofre com o hidrogênio, resultando nos compostos reduzidos de enxofre como sulfeto de hidrogênio. O TRS (termo em inglês para “Compostos Reduzidos de Enxofre”) é definido como a soma das concentrações de compostos reduzidos presentes em um ponto de emissão. Em geral, os diferentes constituintes são apresentados como equivalente de H<sub>2</sub>S e expressos como parte por bilhão (ppb) de H<sub>2</sub>S (RECH, 2007).

Segundo Tikka (2008), na zona redutora da caldeira de recuperação, o H<sub>2</sub>S é formado a partir do enxofre reduzido, mas em condições normais de operação é oxidado a SO<sub>2</sub> na área de combustão. A oxidação do licor negro reduz consideravelmente a emissão de H<sub>2</sub>S, pois boa parte do enxofre estará convertido em sais inertes como tiosulfato de sódio ou sulfato de sódio.

Os compostos de enxofre responsáveis pelo odor característico do processo *kraft* são formados pela relação entre íons hidrossulfeto e os grupos metoxílicos da lignina, onde aumentos na sulfidez, no tempo ou na temperatura de cozimento resultam em maior formação de TRS (SILVA et al., 2001).

Os Gases Não Condensáveis (GNC) são poluentes aéreos expulsos do processo junto a grandes quantidades de vapor e umidade e são caracterizados pelo mau cheiro. Estes gases podem ser divididos em gases fortes e fracos, são tóxicos e inflamáveis. Os gases fortes são conhecidos como Gases Não Condensáveis Concentrado (GNCC) e os gases fracos são conhecidos como Gases Não



Condensáveis Diluídos (GNCD). As principais fontes de geração desses gases são os digestores, os evaporadores, a lavagem da polpa, a estocagem de licor negro, branco e verde, a caldeira de recuperação, o tanque dissolvedor de fundido, os fornos de cal, a coluna de destilação de condensado contaminado e metanol, e a caustificação (REIS, 2013).

Os GNCD são emissões de baixa concentração provenientes do tanque de estocagem de licor preto, branco ou verde, do sistema de lavagem da polpa marrom, entre outros. Essas emissões devem ser encapsuladas das fontes por meio de um sistema de coleta, destinando os gases para queima na caldeira de recuperação ou de biomassa ou nos fornos de cal. Os GNCC são gases coletados dos digestores, evaporação, das colunas de destilação do condensado contaminado das evaporações e de outros pontos com grandes concentrações de TRS. Se estes condensados contaminados não forem tratados, estes não podem ser reutilizados na fábrica e serão enviados para o sistema de tratamento de efluentes. É por meio da coleta dos gases condensados contaminados e da extração de seus gases que a maioria dos poluentes podem ser removidos e queimados. Na maioria dos casos, os condensados tratados são reutilizados na indústria com funções na etapa de lavagem da polpa marrom e reposição de água na etapa da caustificação (SIMÃO, 2014).

Nos fornos de cal, a emissão de TRS está ligada com a qualidade da lama de cal que é introduzida no forno. A lama deve ser exaustivamente lavada para que ocorra a redução de  $\text{Na}_2\text{S}$  que será “carregado” com ela. A presença de sulfeto de sódio na lama favorece a formação de sulfeto de hidrogênio na reação de calcinação no forno de cal. Nos digestores, as emissões de TRS estão associadas com o sistema pré-aquecedor *flash* e no tanque de descarga da polpa conhecido como *blow tank*. O controle da sulfidez na etapa de cozimento *kraft* é importante pois valores elevados aumentam a emissão dos TRS, mas valores baixos prejudicam a qualidade da polpa (REIS, 2013).

### 3 METODOLOGIA

Foi realizado um estudo de caso em uma planta de produção de celulose brasileira, onde o processo de polpação é realizado por dois digestores contínuos do tipo Lo-Solids®. O período para o levantamento de dados foi de seis meses, compreendidos entre abril de 2017 e setembro de 2017. Os dados do processo foram coletados do banco de dados conhecido como PIMS (Process Information Management System). Este software permite o monitoramento da produção de celulose e energia através das TAG's (número de identificação no processo), cadastradas no sistema, sendo possível avaliar o comportamento de todas as variáveis de controle e de processo e também dos equipamentos industriais.

Para garantir a veracidade das informações dos resultados foram desprezados os dados dos dias em que a produção do digestor estava reduzida, devido a distúrbios no processo, ou parada da planta. Sendo assim foram descartados valores de produção inferiores a 3.000 toneladas e com número de kappa inferior a 16 ou superior a 20, pois o número do kappa para eucalipto é  $18 \pm 1$ .

Já os dados da madeira foram fornecidos pelo sistema de controle da florestal, onde são registradas as entradas e movimentações da madeira na fábrica antes da preparação do cavaco.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CAVACOS

No processo produtivo, antes de iniciar o cozimento dos cavacos, estes foram classificados de acordo com a norma SCAN-CM 40:94. Esta classificação é feita através de peneiras vibratórias, onde é possível obter a remoção de finos, cascas, cavacos com nós e com dimensões maiores que as requeridas. Diariamente são coletadas amostras desses cavacos para determinar o teor seco do cavaco.

Para determinar o teor seco do cavaco, utilizou-se o método por secagem em estufa estabelecido na norma ABNT-NBR 14929. O cálculo foi feito por meio da divisão do peso seco da amostra pelo peso úmido e o resultado foi multiplicado por 100.

### 3.2 COZIMENTO *KRAFT*

O processo de cozimento do eucalipto é realizado por meio de um digestor contínuo do tipo Lo-Solids®, com capacidade de produção de 3.500 t/dia. Durante o período de levantamento de dados variou-se a sulfidez em 32 a 42%, devido ao fato de 32% ser o valor ideal da sulfidez considerado no projeto. Para confirmar os valores das variáveis que são obtidas pelos medidores online, são realizadas análises laboratoriais da polpa marrom e do licor negro após o cozimento no digestor.

As análises de número kappa e viscosidade são realizadas de acordo com as normas da Technical Association of the Pulp and Papes Industry (1998-1999), TAPPI T236 om-99 e TAPPI T230 om-99, respectivamente.

Os licores residuais são titulados conforme a norma SCAN N 33:94 e os teores de sólidos totais dos licores são determinados de acordo com a TAPPI T650 om-89. Também é possível a determinação do álcali residual, quantidade de orgânicos e inorgânicos e o pH do licor, seguindo a TAPPI T625 cm-85.

A caracterização do licor branco industrial é feita por medição online por meio do instrumento Kajaani.

### 3.3 ANÁLISE DE REGRESSÃO

O modelo de regressão é um método estatístico utilizado para investigar possíveis relações existentes entre variáveis dependentes e independentes. Este modelo pode ser do tipo simples, no qual avalia apenas uma variável dependente, podendo ser linear ou não linear; ou do tipo múltiplo, no qual existem duas ou mais variáveis dependentes consideradas lineares ou não lineares. A presença ou ausência de linearidade pode ser investigada quantificando a força da relação a partir de uma correlação ou regressão (CHARNET, 2008).

### 3.3.1 Regressão Linear Simples

A regressão linear simples considera um único regressor  $X$  e uma dependente ou de resposta  $Y$ . Em geral, o modelo estatístico para esta situação é da pela Equação 3.1 (MONTGOMERY, 2002).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \quad (3.1)$$

onde:

$Y_i$  – Valor observado para a variável dependente  $Y$  no  $i$ -ésimo nível da variável independente  $X$ ;

$\beta_0$  – Coeficiente de regressão que representa o intercepto da reta com o eixo  $Y$ ;

$\beta_1$  – Coeficiente de regressão que representa a variação de  $Y$  em função da variação de uma unidade da variável  $X$ ;

$X_i$  –  $i$ -ésimo nível da variável independente ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ );

$\varepsilon_i$  - Erro aleatório com média zero e variância  $\sigma^2$ .

Na maioria dos problemas reais, os valores dos parâmetros de regressão e as variâncias não são conhecidos, por isso devem ser estimados a partir de uma amostra de dados. Os coeficientes de regressão,  $\beta_0$   $\beta_1$ , resultam de uma linha que considerada como melhor ajuste para os dados. Para estimá-los, usa-se método de mínimos quadrados tanto no modelo de regressão simples quanto no modelo de regressão múltipla. Este método tem como objetivo minimizar a soma dos quadrados dos erros. Sendo assim, tem-se a Equação 3.2 (MONTGOMERY, 2002).

$$\varepsilon_i = Y - \beta_0 - \beta_1 X_i \quad (3.2)$$

Elevando ambos ao quadrado (Equação 3.3):

$$\varepsilon_i^2 = [Y - \beta_0 - \beta_1 X_i]^2 \quad (3.3)$$

Aplicando somatório (Equação 3.4),

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n [Y - \beta_0 - \beta_1 X_i]^2 \quad (3.4)$$

Para encontrar a equação ajustada de regressão é necessário derivar a equação em relação a variável de interesse e igualá-la a zero. Derivando a equação 3.4 em relação a  $\beta_0$  e  $\beta_1$  e igualando-as a zero, obtêm-se duas equações que juntas são conhecidas como sistemas de equações normais. Portanto, a solução desse sistema é dada pela Equação 3.5 (MONTGOMERY, 2002).

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} = \frac{SPD_{xy}}{SQD_x} \text{ e } \beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X} \quad (3.5)$$

A partir destes parâmetros tem-se a Equação 3.6.

$$\hat{Y}_i = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_i \quad (3.6)$$

### 3.3.1.1 Coeficiente de Determinação

Por meio da equação linear estimada é possível obter o coeficiente de determinação conhecido como  $R^2$  ou simplesmente  $r^2$ . Este coeficiente fornece uma informação auxiliar ao resultado da análise de variância da regressão como uma maneira de identificar se o modelo proposto é adequado ou não para descrever a situação. Este coeficiente calculado a partir da soma dos quadrados de regressão pela soma dos quadrados total, representada pela Equação 3.7 (MONTGOMERY, 2002).

$$R^2 = (SQ_R/SQ_T) \quad (3.7)$$

O valor de  $R^2$  indica a proporção da variação de “Y” que é explicada por “X”, ou seja, este valor pode variar entre 0 e 1, onde os valores próximos de 1 indicam que o modelo proposto é adequado para descrever o fenômeno (MONTGOMERY, 2002).

### 3.3.2 Teste de Hipótese

Após o ajuste da equação é necessário verificar a adequabilidade do modelo proposto para a situação e para isso é necessário realizar o teste de hipóteses para os parâmetros do modelo e a construção de intervalos de confiança. Neste caso, deve-se pressupor que os erros tenham distribuição normal e independentes, com média zero e variância  $\sigma^2$  (CHARNET, 2008).

Para auxiliar na análise do teste de hipótese existe um parâmetro de probabilidade denominado p-valor, que auxilia na decisão de aceitação ou rejeição da hipótese nula ( $H_0$ ). O p-valor representa o menor nível de  $\alpha$  para que os dados sejam significantes. Em geral utiliza-se p-valor maior que 0,05, correspondente a um intervalo de confiança de 95% para indicar a aceitação da hipótese nula, ou seja, que a regressão não é significativa (CHARNET, 2008).

A partir da Equação 3.6, pode-se realizar os seguintes testes (Equação 3.8):

$$\begin{aligned} \text{a. } H_0 : \beta_1 &= \beta_{1,0} \\ \text{b. } H_1 : \beta_1 &\neq \beta_{1,0} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Em cada caso as conclusões seriam (Equação 3.9):

$$T_0 = (\hat{\beta}_1 - \beta_{1,0}) / \sqrt{\sigma^2 / S_{XY}} \quad (3.9)$$

Rejeita-se  $H_0 : \beta_1 = \beta_{1,0}$  se  $|T_0| > |T_{\alpha/2n, n-2}$

A rejeição de  $H_0$  implica que pelo menos uma das variáveis regressoras contribui significativamente para o modelo. Se  $H_0$  não for rejeitado significa que não há relação linear entre X e Y (CHARNET, 2008)

Um método chamado análise de variância (ANOVA) pode ser usado para testar a significância da regressão. Este método divide a variabilidade total da variável resposta Y em outros componentes de acordo com o modelo e o teste a ser feito. A identidade da análise pode ser verificada pela Equação 3.10 (MONTGOMERY, 2002).

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (3.10)$$

Em outras palavras (Equação 3.11),

$$SQ_{Total} = SQ_{Regressão} + SQ_{Resíduo} \quad (3.11)$$

onde

$SQ_{Total}$  = Variação total em Y =  $SQ_{D_Y}$

$SQ_{Regressão}$  = Variação em Y explicada pela regressão ajustada =  $\widehat{\beta}_1 SPD_{XY}$

$SQ_{Resíduo}$  =  $SQ_{Res}$  = Variação não explicada pela regressão  $SQ_{D_Y} - \widehat{\beta}_1 SPD_{XY}$

O procedimento é resumido em uma tabela de análise de variância como na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise de Variância para Testar a Significância de uma Regressão

Fonte de Variação (FV)	Grau de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (QM)	P
<b>Regressão</b>	1	SQReg	$QM_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{1}$	P-valor
<b>Erro ou Resíduo</b>	n-2	SQRes	$QM_{Res} = \frac{SQ_{Res}}{n-2}$	-
<b>Total</b>	n-2	SQTotal		

Fonte: Adaptado de Montgomery (2002).

### 3.3.3 Regressão Linear Múltipla

A regressão linear múltipla envolve duas ou mais variáveis, sendo uma dependente (Y) e duas ou mais variáveis independentes (X). De modo similar a análise simples, a regressão linear múltipla tem como objetivo estabelecer uma equação (Equação 3.12) que possa ser usada para prever os valores de Y (FILHO, 2002).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \beta_2 X_i^2 + \varepsilon_i \quad (3.12)$$

Em que

$Y_i$  – Valor observado para a variável dependente Y no i-ésimo nível da variável dependente X;

$\beta_0$  – Constante de regressão;

$\beta_1$  – Constante de Regressão;

$\beta_2$  – Constante de regressão;

$X_i$  – i-ésimo nível da variável independente X;

$X_i^2$  – i-ésimo nível da variável independente X, elevado ao quadrado;

$\varepsilon_i$  – É o erro que está associado à distância entre o valor observado  $Y_i$  e o correspondente ponto na curva para o mesmo nível i de X.

Utilizando o método de mínimos quadrados para este modelo, obtém-se a equação ajustada (FILHO, 2002).

$$\sum_{i=1}^n Y_i = n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n X_i + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n X_i^2 \quad (3.13)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i X_i = \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n X_i + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n X_i^2 + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n X_i^3 \quad (3.14)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i X_i^2 = \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n X_i^2 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n X_i^3 + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n X_i^4 \quad (3.15)$$

$$\hat{Y}_i = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_i + \hat{\beta}_2 X_i^2 \quad (3.16)$$



### 3.3.3.1 Coeficiente de Determinação Múltipla

O coeficiente de determinação múltipla é definido pela Equação 3.17.

$$R^2 = (SQ_R/SQ_T) = 1 - (SQ_E/SQ_T) \quad (3.17)$$

Na regressão linear o intervalo de significância de  $R^2$  é de  $0 \leq R^2 \leq 1$ , porém para análise de regressão múltipla pelo fato de aumentar uma ou mais variáveis implica em um acréscimo do  $R^2$ , indiferentemente se a variável adicionada tem correlação ou não. A fim de contornar este problema utiliza-se o coeficiente de determinação ajustado, pois reflete melhor a proporção de variabilidade explicada pelo modelo de regressão ao levar em conta o número de variáveis regressoras. Sendo assim, o  $R^2$  só irá aumentar caso a variável adicionada produzir uma alta redução na soma quadrada dos resíduos para compensar a perda do grau de liberdade residual (MORAES, 2011). A equação ajustada do  $R^2$  é dada pela Equação 3.18.

$$R^2_{\text{ajustado}} = 1 - [(SQ_E/(n-1))/(SQ_T/(n-1))] \quad (3.18)$$

Para as análises de regressão do presente trabalho foi utilizado o *software* Minitab.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As equações que foram obtidas pelo *software* Minitab-18 são equações estatisticamente ajustadas pelo método de Regressão Linear. A veracidade destas equações está diretamente ligada aos testes de significância com intervalo de confiança de 95% realizados com a análise de variância ou ANOVA, e pelos coeficientes dos modelos calculados, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Testes de Significância para Análise de Regressão

<b>Testes de Significância</b>	<b>Hipótese Nula (H<sub>0</sub>)</b>	<b>Hipótese Alternativa (H<sub>1</sub>)</b>
ANOVA	Não existe variável explicativa	Existe pelo menos uma variável explicativa
Regressão (coeficientes)	O modelo não é significativo	O modelo é significativo

Fonte: **Autoria Própria (2017).**

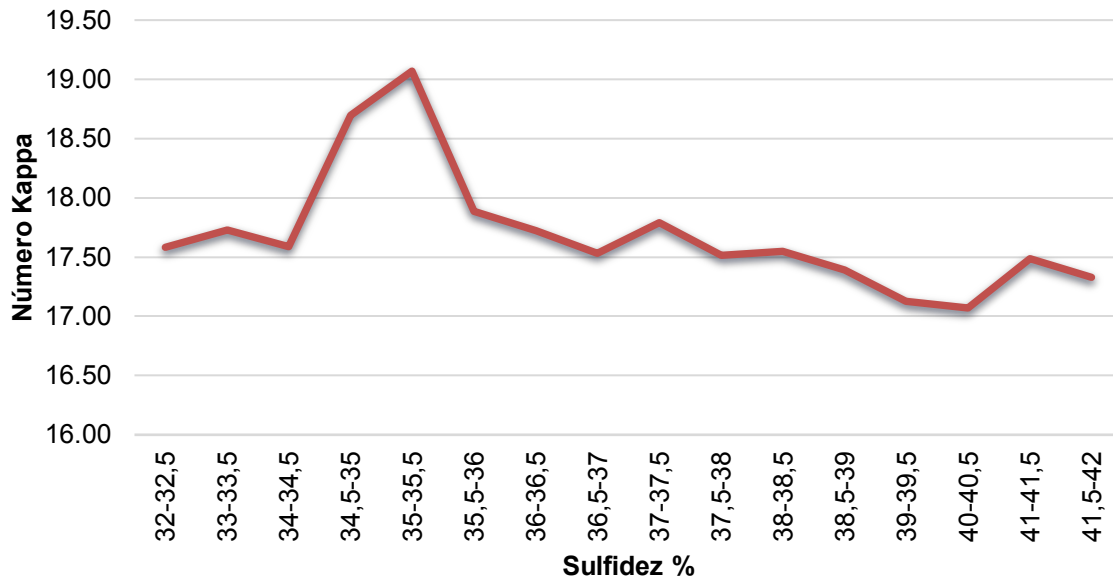
Os testes de significância realizados possuem um intervalo de confiança de 95%. A fim de interpretar os resultados estatísticos dados pelo software foram considerados os seguintes critérios:

- Se os valores dos coeficientes das variáveis independentes apresentarem p-valor  $< 0,05$  indica que elas são significativamente relacionadas com a variável dependente.
- O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) possui uma faixa de valores de 0 a 100% e indica a porcentagem de variação explicada pelo modelo.
- O valor de R mostra a correlação existente entre Y e X, sendo analisado por uma faixa entre -1 a 1, onde o valor mais próximo de -1 demonstra forte relação negativa e o valor mais próximo de 1 mostra forte relação positiva.

#### 4.1 NÚMERO KAPPA

Conforme descrito na seção 2.7.4, o aumento da sulfidez na polpação acarreta em uma aceleração no processo de deslignificação da madeira, resultando em uma diminuição do kappa. Por ser uma variável importante no processo, esta variável deve ser controlada durante o processo. Para analisar o teor de lignina residual presente na pasta celulósica no período de coleta de dados, foi verificada a variação do número kappa de acordo com o aumento da sulfidez no processo. No projeto da indústria estudada foi determinado que o número kappa ideal de saída do digestor de eucalipto seria de  $18 \pm 1$ , portanto os valores que estiveram fora dessa faixa não foram considerados para esta análise.

O resultado da variação do número kappa em relação a sulfidez pode ser observada a partir do Gráfico 1, onde foi possível notar que o kappa diminuiu à medida que a sulfidez aumentou. Porém, o gráfico mostra que houve um desvio de valores para o número kappa no período em que a sulfidez no processo variou entre 34,5 e 35,5%. Isto pode ter ocorrido devido a alguma parada no processo ou do digestor, onde o cavaco ficou retido dentro dele por um período superior ao tempo de cozimento, ou por algum fator externo que pode ter provocado uma menor deslignificação dos cavacos. Esta correlação entre as variáveis é considerada negativa, pois o número kappa tende a diminuir a medida que a sulfidez aumenta.



**Gráfico 1 – Número Kappa pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

## 4.2 VISCOSIDADE DA POLPA

A viscosidade da polpa traduz o grau de degradação da celulose e, conseqüentemente, influenciará na qualidade da polpa que será enviada à máquina de secagem para obtenção do produto final. Para averiguar a correlação da viscosidade e a sulfidez do processo foi realizada uma análise de regressão linear simples, obtida pela Equação 4.1.

$$Y = 852,3 - 2,719X \quad (4.1)$$

onde:

Y = Viscosidade em  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ;

X = Sulfidez em %.

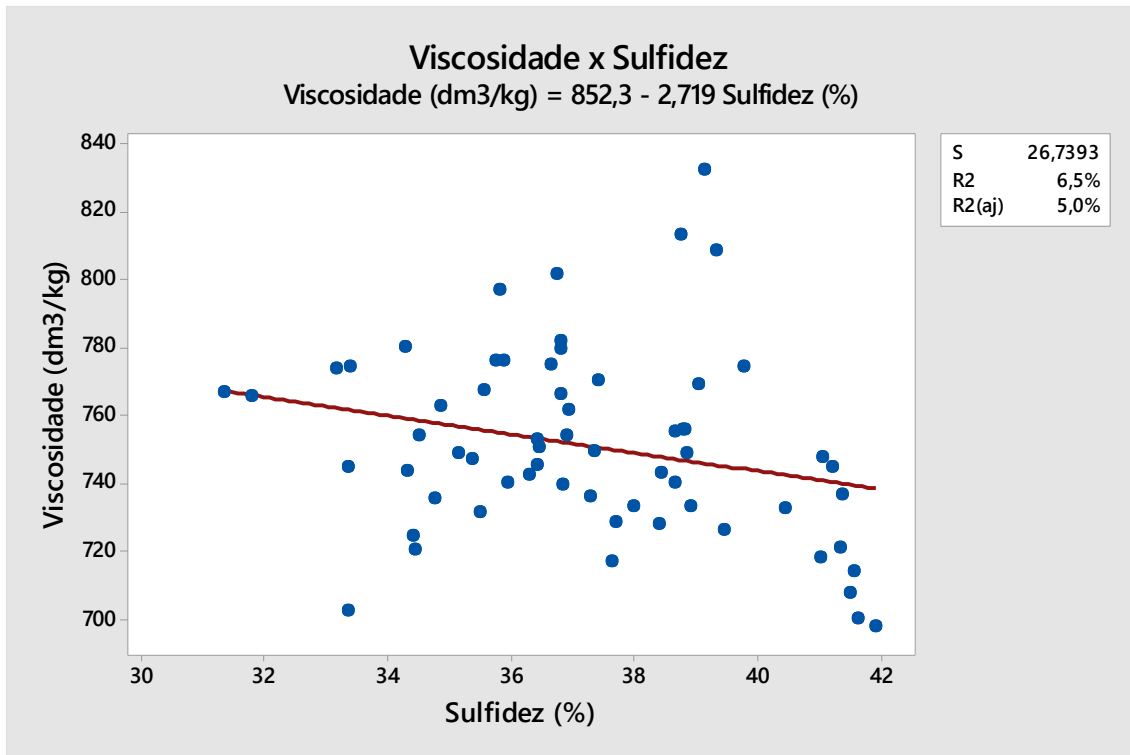
Analisando o P-valor obtido na Tabela 3 pode-se dizer as variáveis Y (viscosidade) e X (sulfidez) possuem relação estatística significativa, pois o P-valor é menor 0,05.

Tabela 3 – Análise de Variância Viscosidade pela Sulfidez

<b>Fonte</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>P-valor</b>
Regressão	1	3046,5	3046,48	0,043
Erro	61	4314,5	714,99	
Total	62	46661,0		

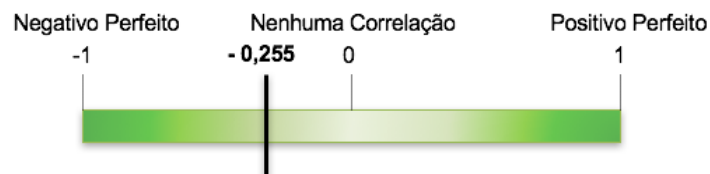
**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria própria (2017).**

O gráfico de dispersão apresentado (Gráfico 2) revelou que os valores da viscosidade das polpas variaram bastante, tendendo a diminuir à medida que a sulfidez foi aumentada no processo. Com base no coeficiente de regressão linear dado pelo gráfico ( $R^2 = 6,5\%$ ) pode-se afirmar que somente 6,5% da variação da viscosidade pode ser explicada pelo modelo de regressão linear proposto. O fato dos valores da viscosidade terem oscilado bastante de acordo com a variação sulfidez pode ser explicado pela atuação de outros fatores no processo, como por exemplo a carga alcalina no processo, o fator H, temperatura do cozimento, densidade básica da madeira, entre outras.



**Gráfico 2 – Regressão Linear Simples: Viscosidade pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

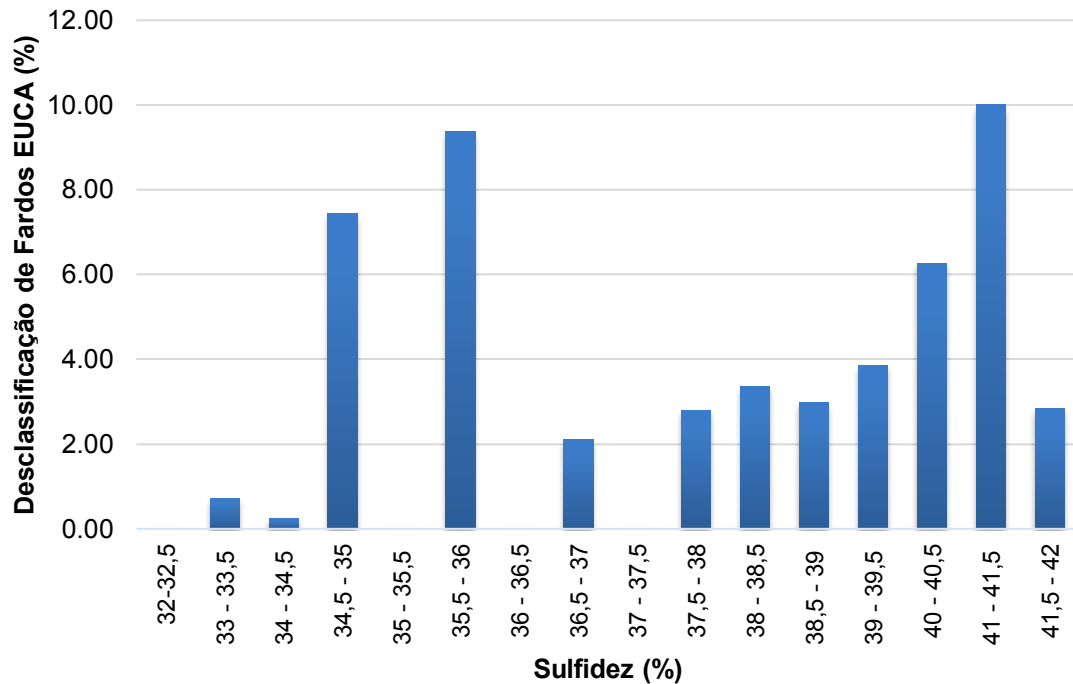
Para verificar a correlação entre as variáveis, considerou-se o coeficiente  $R = -0,255$  (Figura 4). Este coeficiente demonstrou que a correlação entre as variáveis seria negativa, ou seja, o aumento da sulfidez no processo tende a diminuir os valores da viscosidade.



**Figura 4 – Correlação entre Viscosidade pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

Devido a baixa relação estatística encontrada no modelo proposto, não é possível utilizar a equação encontrada para determinar a sulfidez a ser trabalhada no processo para obter uma viscosidade desejada, em outras palavras, a variável X não causa Y.

Ao verificar os dados de desclassificação de fardo fibra curta (eucalipto), a fim de verificar a qualidade da polpa produzida no período investigado, também foi possível identificar a influência de outras variáveis na qualidade da polpa. De acordo com o Gráfico 3, não há uma correlação que explique a qualidade do produto com o aumento da sulfidez no processo.



**Gráfico 3 – Desclassificação dos fardos pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

### 4.3 RENDIMENTO

O processo *kraft* Lo-Solids® tem como objetivo elevar o rendimento no processo de polpação para obter um aumento na produção de celulose e uma redução no consumo específico da madeira. O rendimento a ser estudado é calculado com base no cavaco alimentado no digestor, na polpa produzida após a deslignificação, não levando em consideração o teor de rejeitos ainda presentes na polpa e a quantidade de orgânicos presente no licor negro concentrado, que é enviado para a queima em caldeira de recuperação (Equação 4.2). Para os cavacos, foi considerado ainda um teor de umidade de 10%.

$$\text{Rendimento} = (\text{Polpa Deslig} * 0,9) / (\text{Org\u00e2nicos} + \text{Polpa Deslig} * 0,9) \quad (4.2)$$

Como o rendimento possui mais de duas vari\u00e1veis independentes foi realizada uma an\u00e1lise de regress\u00e3o linear m\u00faltipla, obtida pela Equa\u00e7\u00e3o 4.3.

$$Y = 0,236 + 0,01771X - 0,000256X^2 \quad (4.3)$$

Onde

Y = Rendimento (%);

X = Sulfidez (%).

Os resultados da Tabela 4 permitem dizer que h\u00e1 rela\u00e7\u00e3o estatisticamente significativa entre o rendimento e a sulfidez, pois P-valor obtido foi menor que 0,05.

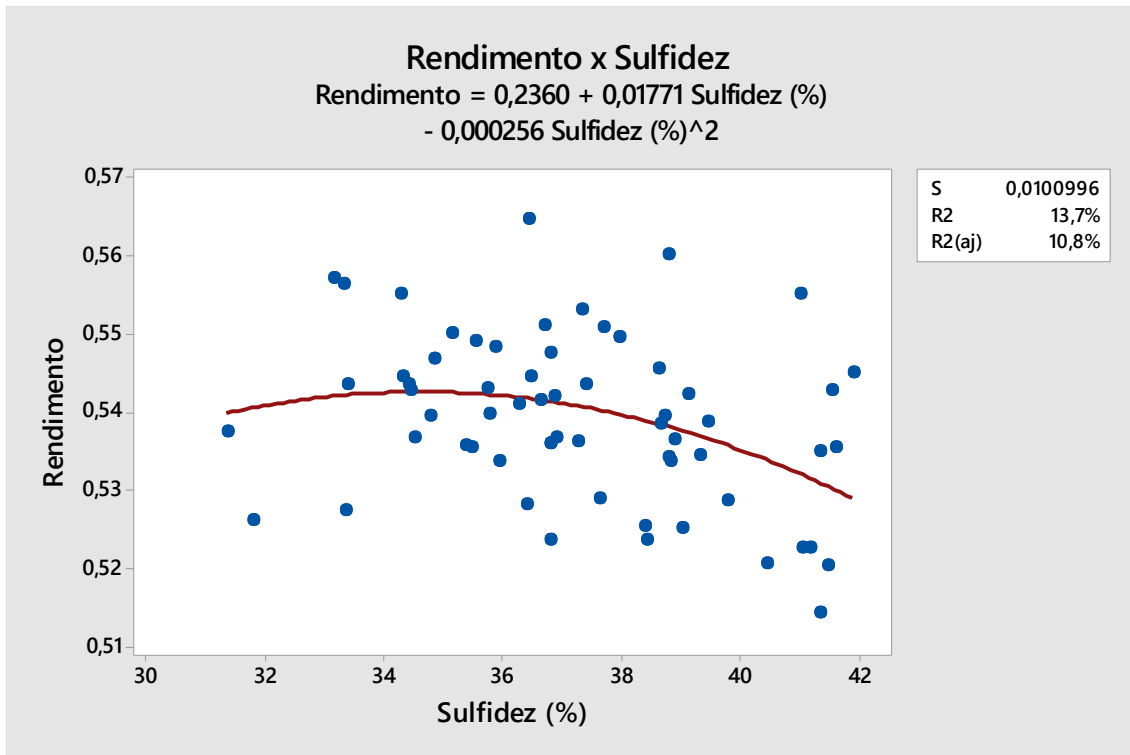
Tabela 4 – An\u00e1lise de Vari\u00e2ncia Rendimento pela Sulfidez

<b>Fonte</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>P-valor</b>
Regress\u00e3o	2	0,0009707	0,0004853	0,012
Erro	60	0,0061201	0,0001020	
Total	62	0,0070908		

**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadr\u00e1tica, QM: M\u00e9dia Quadr\u00e1tica.  
Fonte: Autoria Pr\u00f3pria (2017).**

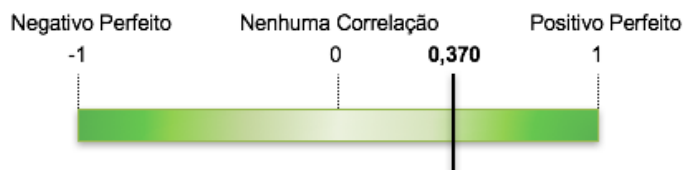
No Gr\u00e1fico 4, o valor do coeficiente de regress\u00e3o m\u00faltipla dado \u00e9  $R^2 = 13,7\%$ . Este valor indica que 13,7% da varia\u00e7\u00e3o do rendimento pode ser explicado pelo modelo de regress\u00e3o proposto, o que \u00e9 um valor baixo para sugerir que a sulfidez causa o rendimento. Ainda no Gr\u00e1fico 4, pode-se notar que o rendimento sofre severa diminui\u00e7\u00e3o para valores de sulfidez acima de 40%.





**Gráfico 4 – Regressão Linear Múltipla: Relação entre Rendimento pela Sulfidez**  
 Fonte: Autoria Própria (2017).

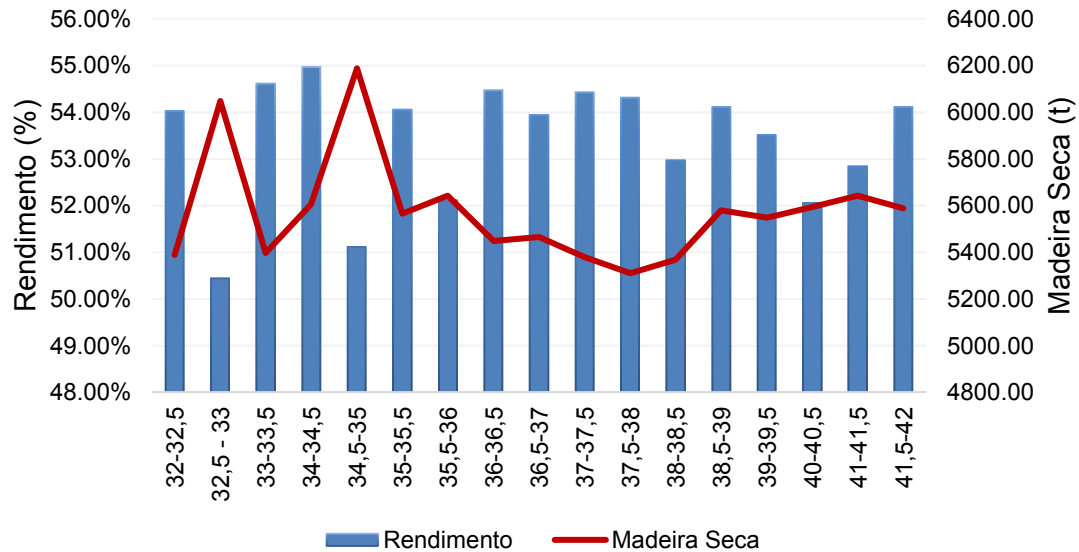
Para investigar a correlação entre as variáveis, analisou-se o coeficiente  $R = 0,370$  que mostrou uma correlação positiva entre elas (Figura 5), ou seja, com o aumento da sulfidez no processo o rendimento também tende a aumentar.



**Figura 5 – Correlação entre Rendimento pela Sulfidez**  
 Fonte: Autoria Própria (2017).

Como o rendimento está associado ao consumo da madeira dentro do digestor, também se verificou a relação entre eles. O consumo específico de madeira no processo de cozimento é considerado um fator crítico, pois contribui significativamente no custo de produção de polpa celulósica. Justificando o fato de que maiores rendimentos no processo resultam em menores consumos de madeira seca e, conseqüentemente, em um menor custo de produção. O Gráfico 5 mostra que o menor

consumo de madeira seca com melhor rendimento no processo durante o período do estudo foi para cozimentos entre 37,5 a 38% de sulfidez no digestor de eucalipto.



**Gráfico 5 – Consumo Específico de Madeira**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

A partir destes dados torna-se possível afirmar que o modelo de regressão proposto é estatisticamente significativo e pode explicar a variação do rendimento com a sulfidez e, por conseguinte, o consumo específico de madeira e o custo da madeira no processo de produção.

#### 4.4 PODER CALORÍFICO DO LICOR NEGRO

A queima do licor negro concentrado na caldeira de recuperação, para a geração de vapor, depende do poder calorífico do licor negro concentrado, isto é, da quantidade de orgânicos presente. Quanto maior o poder calorífico, maior é a quantidade de energia interna e, conseqüentemente, maior será a geração de vapor. Sendo assim, o aproveitamento energético resultante da incineração para produção de vapor é responsável pela geração de energia elétrica utilizada no processo fabril.

Como discutido na seção 4.1 e 4.3, o aumento da sulfidez no processo de polpação acelera a deslignificação da polpa com a diminuição do número kappa e

melhora o rendimento do processo consumindo menos madeira. Porém, este aumento pode provocar uma redução na quantidade de orgânicos disponíveis no licor, devido a elevação na quantidade de inorgânicos. Com o intuito de investigar a relação da sulfidez com o poder calorífico do licor negro foi realizada uma análise estatística de regressão linear simples, obtida pela Equação 4.4.

$$Y = 14,36 - 0,05888X \quad (4.4)$$

onde

Y = Poder Calorífico (MJ/kg)

X = Sulfidez (%)

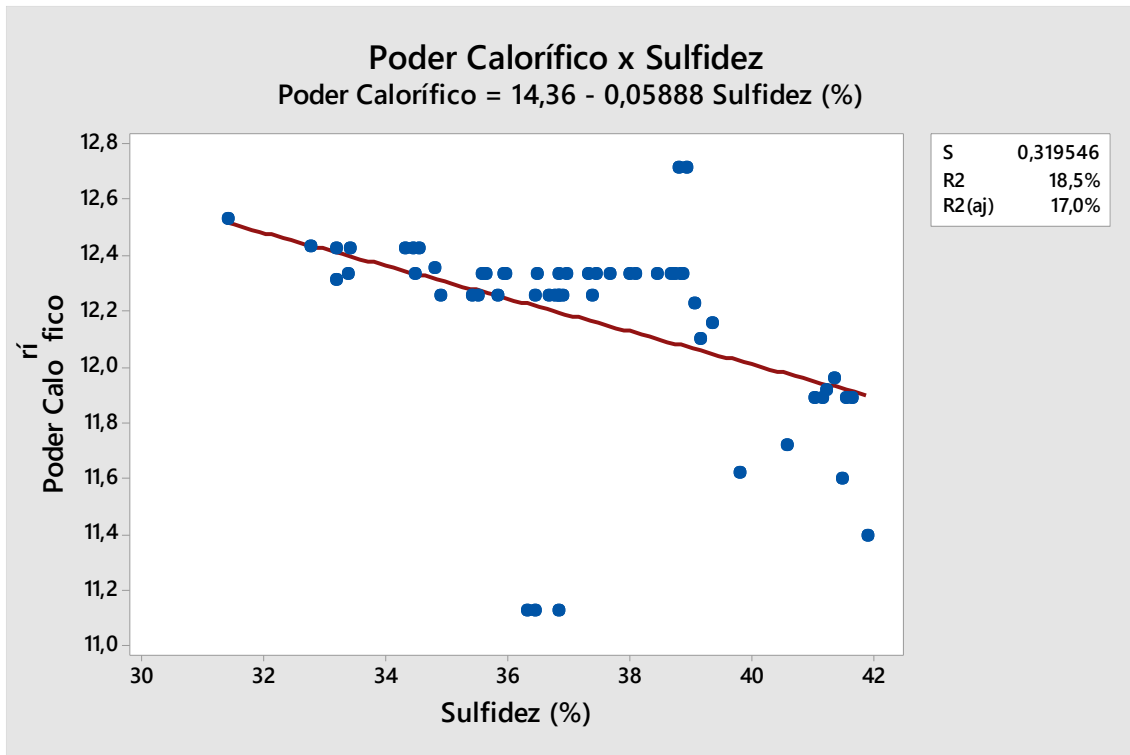
Os resultados obtidos na Tabela 5 mostraram que a relação entre o poder calorífico e a sulfidez é estatisticamente significativa, pois o P-valor é menor que 0,05.

Tabela 5 – Análise de Variância Poder Calorífico pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	1,27646	1,27646	0,001
Erro	55	5,61601	0,10211	
Total	56	6,989247		

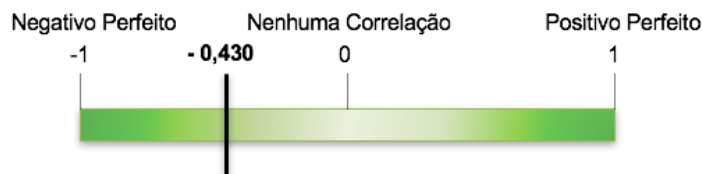
**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria Própria (2017).**

O coeficiente de regressão linear  $R^2 = 18,5\%$  obtido no Gráfico 6, indica a porcentagem da variação da sulfidez em poder calorífico que pode ser explicada pelo modelo de regressão proposto. Também foi possível observar, pelo gráfico, que os valores do poder calorífico não variaram muito à medida que a sulfidez aumentou e, somente após a sulfidez do processo alcançar 40%, foi que o poder calorífico realmente diminuiu bastante.



**Gráfico 6 – Regressão Linear Simples: Poder Calorífico pela Sulfidez**  
 Fonte: Autoria Própria (2017).

Verificando o valor de  $R = -0,430$  obtido para o modelo (Figura 6), a correlação entre as variáveis é negativa, ou seja, quando a sulfidez aumenta o poder calorífico tende a diminuir.



**Figura 6 – Correlação entre Poder Calorífico pela Sulfidez**  
 Fonte: Autoria Própria (2017).

Devido ao fato dos valores do poder calorífico para sulfidez, entre 34 e 39%, serem muito próximos, fica difícil afirmar que existe uma relação estatisticamente significativa entre a sulfidez e o poder calorífico. Portanto, o modelo proposto para estas variáveis não pode ser utilizado para explicar as variações encontradas no poder calorífico.

## 4.5 EMISSÕES GASOSAS

### 4.5.1 SO<sub>x</sub>

O dióxido de enxofre é um dos responsáveis pela chuva ácida quando emitido na atmosfera e combinado com o hidrogênio, provocando grave impacto ambiental. Como a sulfidez aumenta a concentração de inorgânicos presentes no licor para queima, uma menor formação de compostos gasosos contendo enxofre na sua composição, acontecerá se a sulfidez do processo for reduzida.

O gás sulfídrico é formado durante a redução do enxofre a sulfeto, na caldeira de recuperação, e pode ser carregado pelos gases quentes na saída da caldeira, caso o fornecimento de oxigênio seja insuficiente dentro da fornalha para promover sua oxidação. A emissão desse gás para a atmosfera também contribui para a formação da chuva ácida, pois ele sofre oxidação formando SO<sub>2</sub> que reage produzindo SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MARTINS, 2011).

Afim de identificar a influência da sulfidez na eliminação destes gases na caldeira de recuperação foi realizada uma análise estatística de regressão linear múltipla obtida pela Equação 4.5.

$$Y = 11,55 - 0,5749X + 0,007623X^2 \quad (4.5)$$

onde

Y = SO<sub>x</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>)

X = Sulfidez (%)

Analisando, pela Tabela 6, o P-valor obtido no modelo de regressão linear múltiplo proposto pode-se afirmar que não há relação estatisticamente significativa entre as variáveis X e Y, pois P-valor é muito maior que 0,05.

Tabela 6 – Análise de Variância SOx pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	2	0,20358	0,101792	0,577
Erro	50	9,16276	0,183255	
Total	52	9,36635		

Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria Própria (2017).

O coeficiente de regressão múltipla obtido no Gráfico 7, também mostra uma baixa relação entre as variáveis, pois mostra que pouco mais de 2% da variação de SOx pode ser explicada pelo modelo proposto.

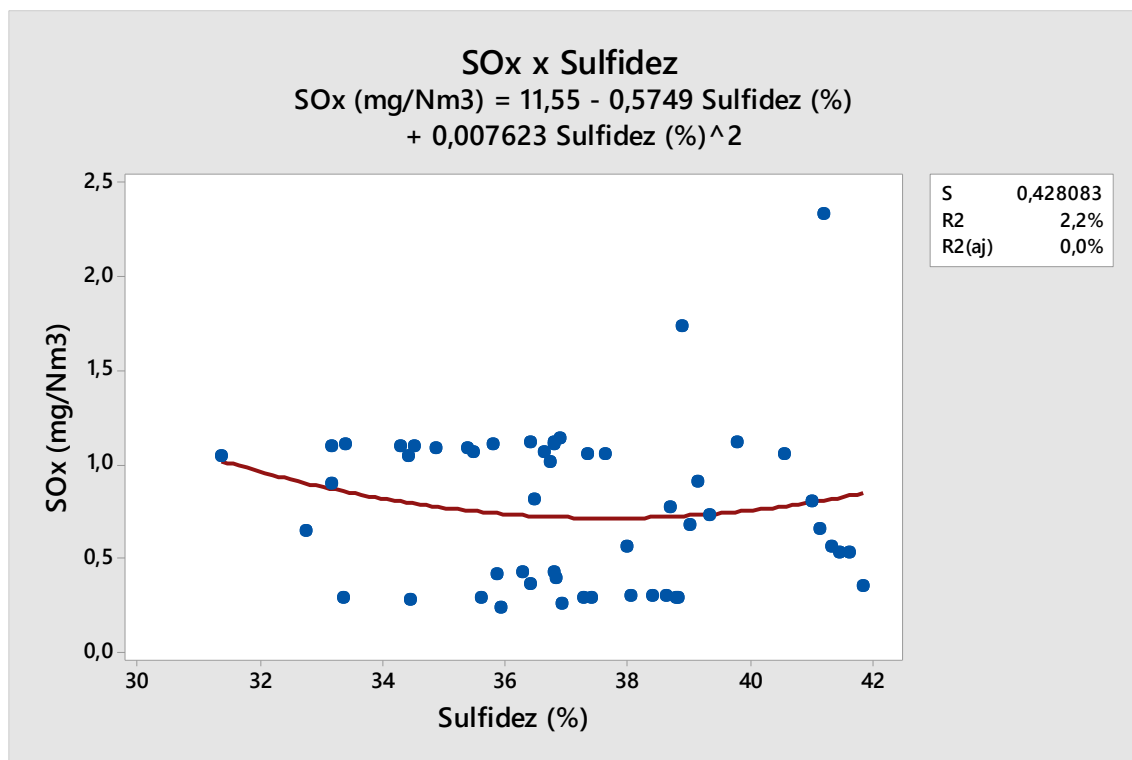
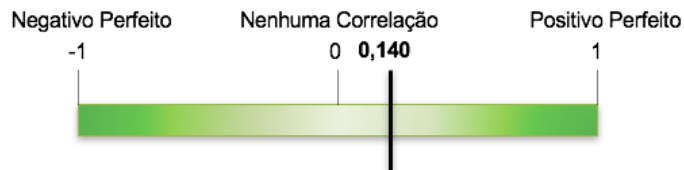


Gráfico 7 – Regressão Linear Múltipla: SOx pela Sulfidez  
Fonte: Autoria Própria (2017).

Por fim, o valor de  $R = 0,148$  mostra que a correlação das variáveis é positiva (Figura 7), porém quase não há correlação que sugira que a sulfidez provoque aumento na emissão destes gases.



**Figura 7 – Correlação entre geração de SO<sub>x</sub> pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Com base nos dados estatísticos pode-se concluir que a correlação entre o aumento da sulfidez e as emissões de SO<sub>x</sub> provenientes da caldeira de recuperação é praticamente nula. Este resultado pode ser explicado pelo fato que o sódio presente no licor é volatilizado na fornalha da caldeira de recuperação e captura o SO<sub>x</sub> emitido, que forma Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que é capturado no precipitador eletrostático.

#### 4.5.2 Compostos de Enxofre Reduzidos (TRS)

Para analisar a relação entre a sulfidez e a geração destes gases na caldeira de recuperação foi realizada uma análise de regressão linear simples obtida pela Equação 4.6.

$$Y = 2,315 - 0,03860X \quad (4.6)$$

onde

Y = TRS (mg/Nm<sup>3</sup>)

X = Sulfidez (%)

De acordo com o P-valor da Tabela 7 pode-se dizer que a emissão de TRS não é estatisticamente significativa quando comparada com a sulfidez, pois seu valor é maior que 0,05.

Tabela 7 – Análise de Variância Compostos Reduzidos de Enxofre da Caldeira de Recuperação pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	0,5486	0,548553	0,310
Erro	55	28,7659	0,523016	
Total	56	29,3144		

Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria Própria (2017).

O coeficiente de regressão linear obtido no Gráfico 8 mostra que apenas 1,9% da variação em TRS pode ser explicada pelo modelo de regressão. Por ser um valor muito baixo não há indícios de uma relação estatística que sugere que a sulfidez influencie na emissão de TRS na caldeira de recuperação.

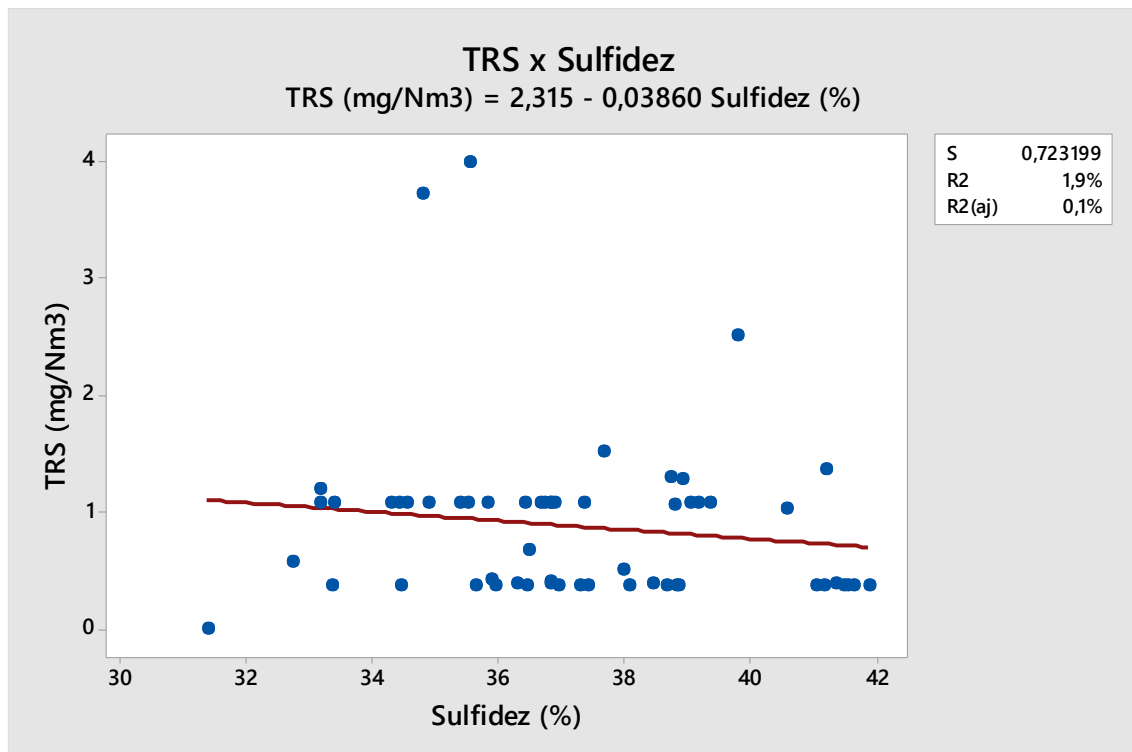
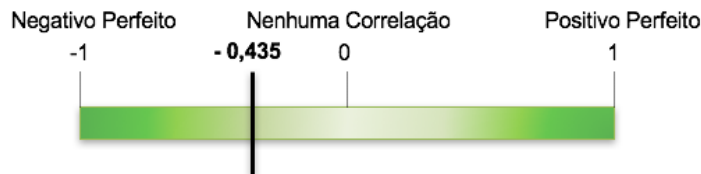


Gráfico 8 – Regressão Linear Simples: Compostos Reduzidos de Enxofre da Caldeira de Recuperação pela Sulfidez  
Fonte: Autoria Própria (2017).



Para confirmar estas análises, observou-se, pela Figura 8, o coeficiente  $R = -0,435$ , que indica a existência considerável de uma correlação negativa entre as variáveis estudadas, ou seja, o aumento da sulfidez provoca a diminuição na emissão de gases TRS.



**Figura 8 – Correlação entre emissão de Compostos Reduzidos de Enxofre pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Esta análise de regressão linear simples também foi realizada para a emissão de TRS nos fornos de cal e foi obtida pela Equação 4.7.

$$Y = 21,65 - 0,2500X \quad (4.7)$$

onde

$Y = \text{TRS (mg/Nm}^3\text{)}$

$X = \text{Sulfidez (\%)}$

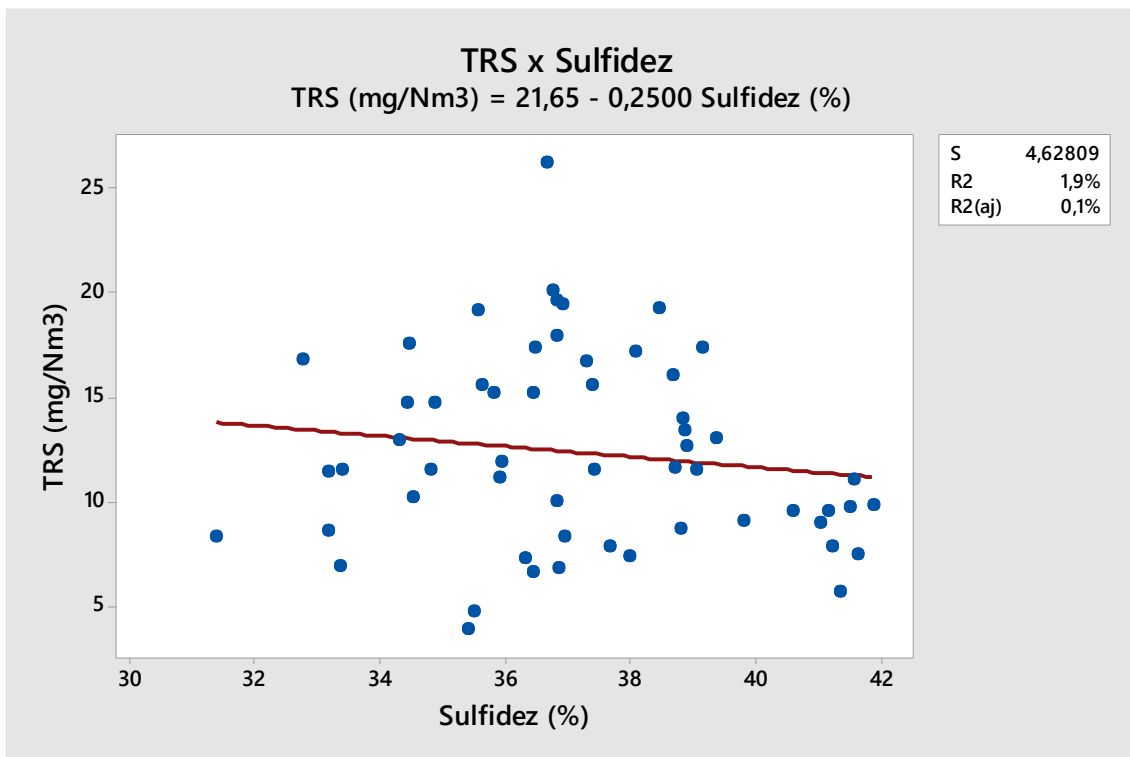
O P-valor obtido para os fornos de cal (Tabela 8) é muito próximo ao P-valor obtido na caldeira de recuperação, ou seja, também não há relação estatisticamente significativa que comprove que a sulfidez causa emissão de gases de compostos de enxofre reduzidos.

**Tabela 8 – Análise de Variância Compostos Reduzidos de Enxofre dos Fornos de Cal pela Sulfidez**

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	23,00	23,0032	0,305
Erro	55	1178,06	21,4192	
Total	56	1201,06		

**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Como os coeficientes estatístico da análise foram os mesmos tanto para o TRS emitido na caldeira de recuperação quanto nos fornos de cal, pode-se concluir também que não há correlação estatisticamente significativa que explique a variação dos valores entre as variáveis para o modelo proposto. Além do mais, o Gráfico 9 mostra que os resultados obtidos para emissão de TRS nos fornos de cal, são muito dispersos, de acordo com o aumento da sulfidez, traduzindo em um indicativo muito baixo de relação entre as variáveis.



**Gráfico 9 – Regressão Linear Simples: Compostos Reduzidos de Enxofre dos Fornos de Cal pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

#### 4.5.3 Gases Não Condensados Concentrados

A geração de gases GNCC ocorre na etapa da evaporação do licor negro, onde passam por uma coluna de extração, são enviados para um tanque e tratados para serem utilizados na lavagem da polpa marrom. Para verificar se existe influência da

sulfidez na geração destes gases, foi realizada uma análise de regressão linear simples obtida pela Equação 4.8.

$$Y = 3076 + 6,339X \quad (4.8)$$

onde

Y = GNCC (m<sup>3</sup>/h)

X = Sulfidez

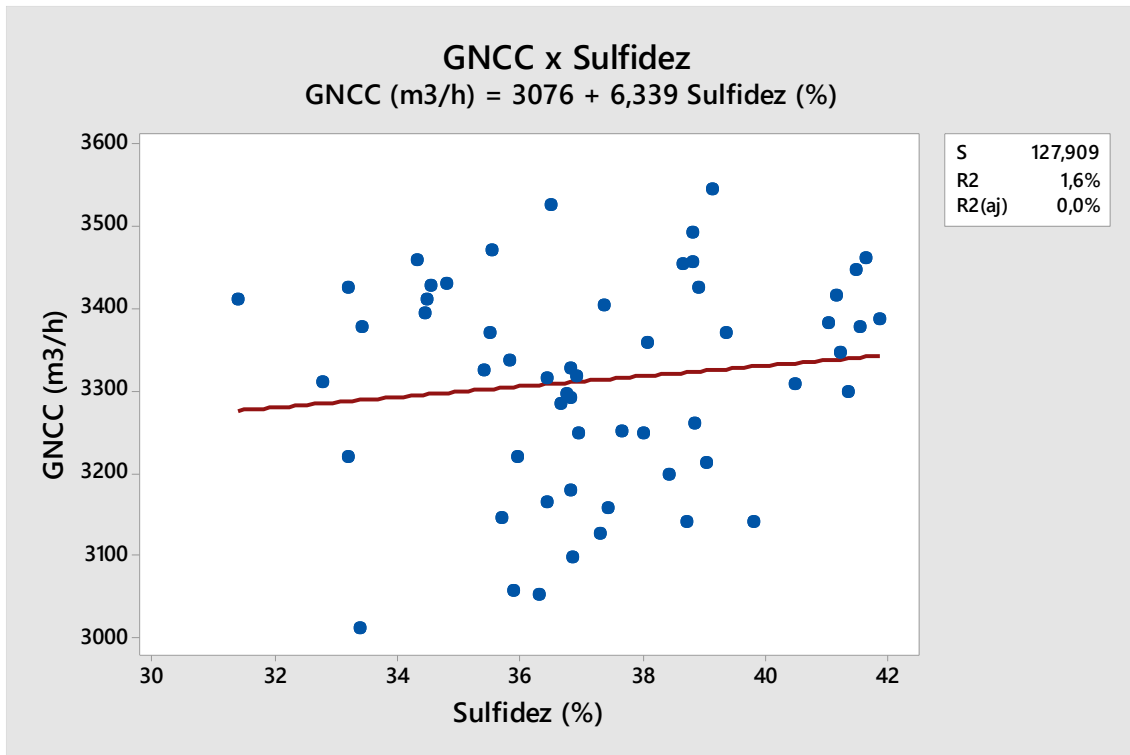
De acordo com o valor de P-valor, dado na Tabela 9, pode-se dizer que a relação entre a geração de GNCC e a sulfidez não é estatisticamente significativa, pois P-valor > 0,05.

Tabela 9 – Análise de Variância de Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	14541	14541,4	0,350
Erro	54	883481	16360,8	
Total	55	898023		

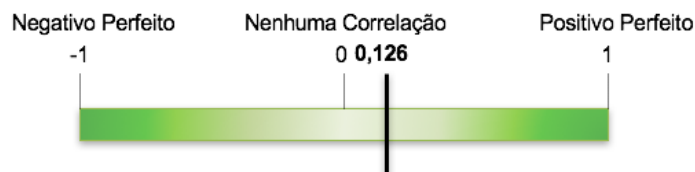
**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

O gráfico de dispersão (Gráfico 10), permite observar que houve uma grande variação na geração de GNCC, devido ao aumento da sulfidez no processo. Segundo o coeficiente de regressão igual a 1,6%, o modelo de regressão proposto não pode explicar a variação do GNCC pela sulfidez.



**Gráfico 10 – Regressão Linear Simples: Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

Esta análise pode ser confirmada pelo coeficiente  $R = 0,126$  (Figura 9), que indica a existência de correlação positiva entre as variáveis, ou seja, o aumento da sulfidez no processo tende a aumentar a geração de GNCC, porém devido ao baixo valor de  $R$ , essa tendência não é significativa.



**Figura 9 – Correlação entre geração de Gases Não Condensados Concentrados pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

Portanto, pode-se concluir que um aumento na geração de gases GNCC não pode ser explicado pelo aumento da sulfidez no processo, para o modelo proposto. Porém, a veracidade desse resultado pode ser comprometida pelo fato de o medidor online do GNCC estar funcionando de forma inadequada.

#### 4.6 CONSUMO ESPECÍFICO DE CAL

A cal é utilizada na reação química com carbonato de sódio, presente no licor verde, para produzir soda cáustica (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Como ocorre perda alcalina no processo, seja pelo sódio que é carregado com a polpa ou com os resíduos do processo, há necessidade de reposição de soda. Fazendo uma análise de regressão linear simples para o consumo específico de cal no processo, em relação a sulfidez, obteve-se a Equação 4.9.

$$Y = 225,1 - 1,207X \quad (4.9)$$

onde

Y = Consumo de cal (kg/ADT)

X = Sulfidez (%)

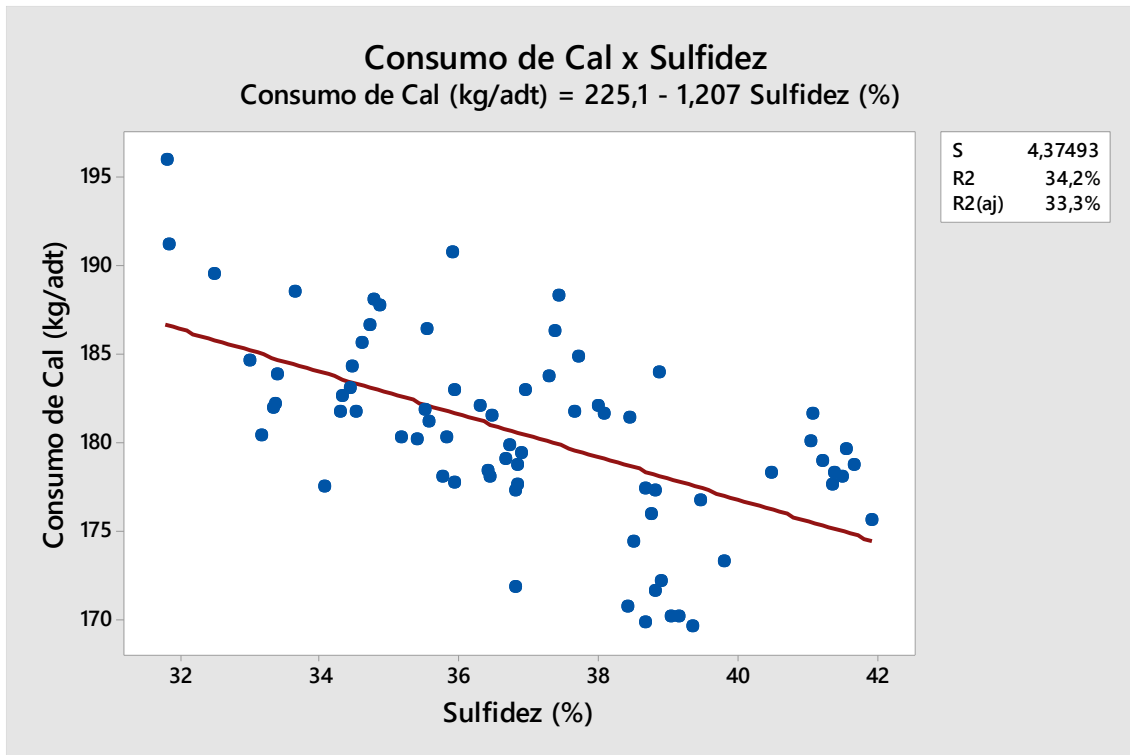
O P-valor = 0,000, percebido na Tabela 10, mostra que existe uma relação estatisticamente significativa entre as variáveis de consumo de cal e a sulfidez.

Tabela 10 – Análise de Variância Consumo de Cal pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	706,07	706,069	0,000
Erro	71	1358,94	19,140	
Total	72	2065,01		

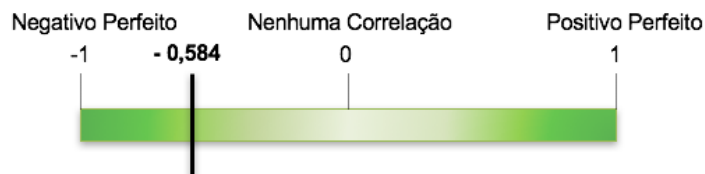
**Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria Própria (2017).**

Para confirmar esta relação, foi verificado o coeficiente de regressão (Gráfico 11). O valor de R<sup>2</sup> = 34,2% indica que 34,2% da variação de consumo de cal pode ser explicado pela sulfidez, ou seja, a variação do consumo de cal com o aumento da sulfidez no processo pode ser explicada pelo modelo proposto.



**Gráfico 11 – Regressão linear Simples: Consumo de Cal pela Sulfidez**  
Fonte Autoria Própria (2017).

Por fim, analisou-se o valor de  $R = -0,584$  (Figura 10), que representa uma forte correlação negativa entre as variáveis, ou seja, quando aumentada a sulfidez no processo o consumo de cal tende a diminuir.



**Figura 10 – Correlação entre Consumo de Cal pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017)

Observando o Gráfico 11 e levando em consideração as análises estatísticas realizadas para o modelo proposto, pode-se afirmar que o modelo é capaz de fornecer resultados confiáveis de previsão do consumo de cal para determinada sulfidez, pois quanto maior a sulfidez, menor será a geração de lama de cal ( $\text{CaCO}_3$ ) e, conseqüentemente, menor será a calcinação de cal ( $\text{CaO}$ ).

#### 4.7 CONSUMO DE ÓLEO NOS FORNOS DE CAL

O consumo de óleo nos fornos de cal vai depender da qualidade da lama de cal, pois baixa drenabilidade pode causar problemas como aumento no consumo de combustível, limitação de produção do forno e aumento nas emissões atmosféricas. Além do mais, o consumo de óleo também depende da sulfidez do licor verde e da quantidade de álcali convertida na caustificação, ou seja, depende da quantidade de carga alcalina que será utilizada no processo de cozimento (MORAES, 2011).

Para o cálculo do consumo de óleo nos fornos de cal considerou-se um valor específico de cal de 120 kg de óleo/t cal, quantidade de álcali presente no licor, eficiência da caustificação, reposição de 3,5% de cal no processo e a capacidade de produção do forno. A equação obtida na análise de regressão linear simples do consumo de óleo em relação a sulfidez do processo é dada pela Equação 4.10.

$$Y = 94,54 - 0,5069X \quad (4.10)$$

onde

Y = Consumo de óleo (kg/ ADT)

X = Sulfidez (%)

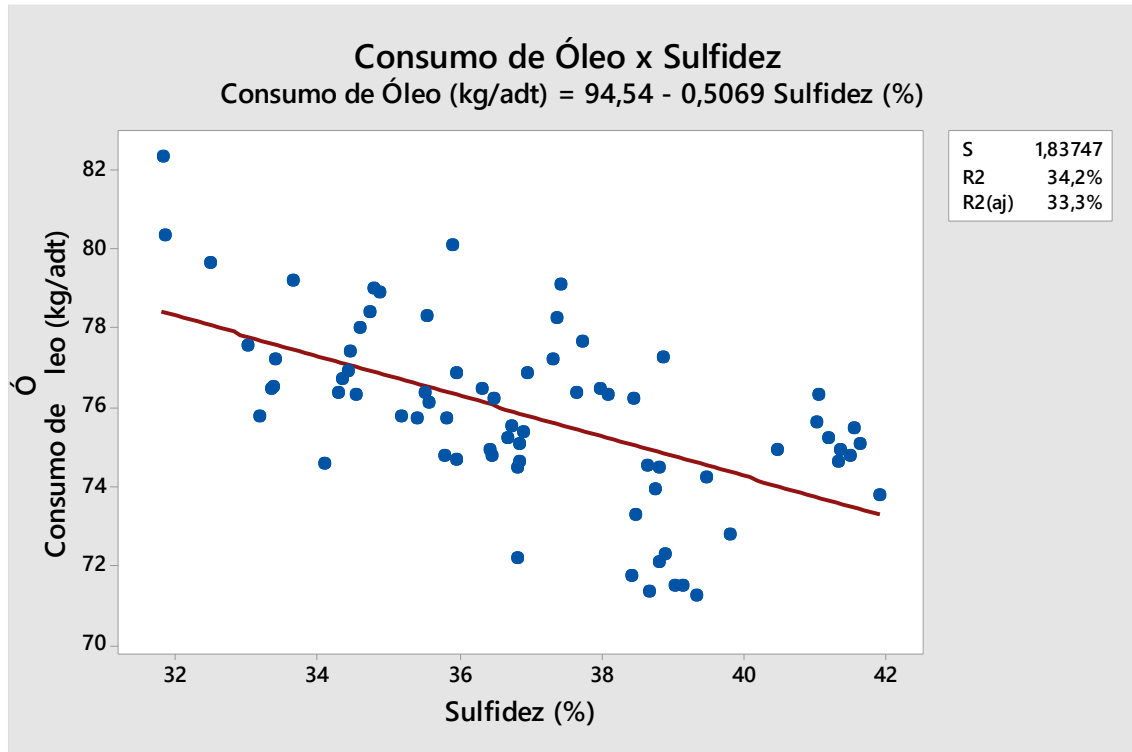
Segundo o P-valor obtido para o modelo de regressão linear proposto (Tabela11), pode-se considerar que a relação entre o consumo de óleo e a sulfidez é estatisticamente significativa (P-valor < 0,05).

Tabela 11 – Análise de Variância Consumo de Óleo pela Sulfidez

Fonte	GL	SQ	QM	P-valor
Regressão	1	124,551	124,551	0,000
Erro	71	239,718	3,376	
Total	72	364,268		

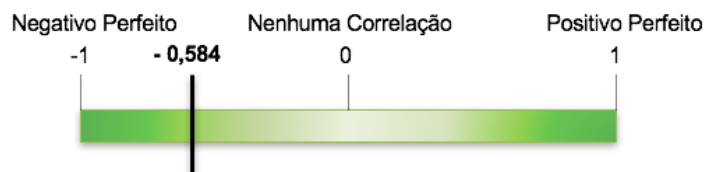
Legenda: GL: Grau de Liberdade; SQ: Soma Quadrática, QM: Média Quadrática.  
Fonte: Autoria Própria (2017).

Ao verificar o valor do coeficiente de regressão resultante ( $R^2 = 34,2\%$ ), é possível perceber que 34,2% (Gráfico 12) da variação do consumo de óleo nos fornos de cal pode ser explicada pela variação na sulfidez do processo.



**Gráfico 12 – Regressão Linear Simples: Consumo de Óleo pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

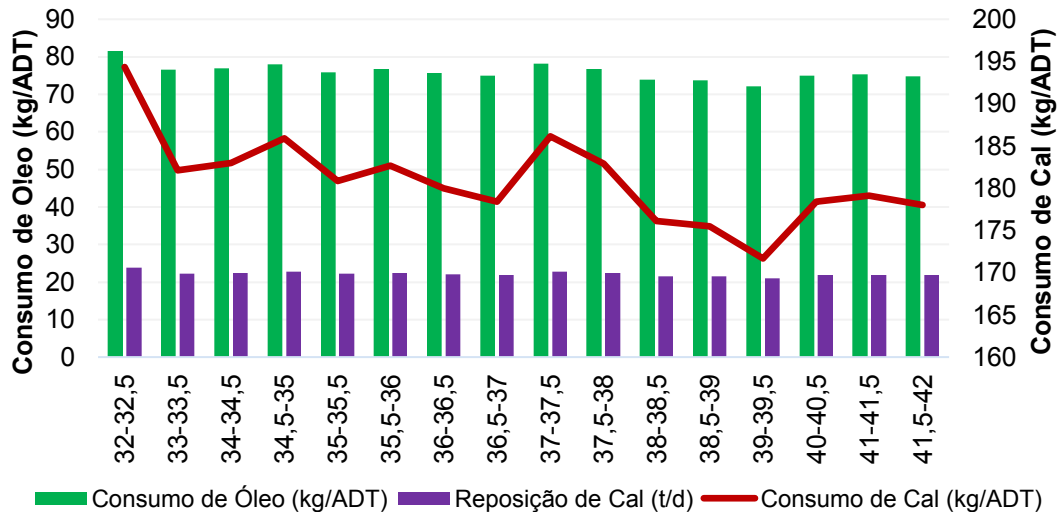
Para confirmar a correlação entre as variáveis estudadas, analisou-se o coeficiente  $R = -0,584$  (Figura 11). Este valor revela que a correlação entre o consumo de óleo e a sulfidez é negativa, ou seja, ao aumentar a sulfidez no processo o consumo de óleo tende a diminuir. Portanto, pode-se afirmar que o modelo proposto é capaz de prever o consumo de óleo nos fornos de cal para um valor sulfidez.



**Figura 11- Correlação entre Consumo de óleo pela Sulfidez**  
Fonte: Autoria Própria (2017).



Comparando os resultados estatísticos obtidos entre o consumo de cal e de óleo nos fornos de cal, percebe-se que os valores foram iguais. Esta “coincidência” comprova a veracidade da informação, pois não há queima de óleo sem lama de cal dentro do forno. Sabe-se que o consumo de óleo nos fornos de cal e a reposição de cal no processo, são insumos que possuem um custo para a fábrica. Por isso, verificou-se a variação dos valores resultantes para a reposição de cal no processo e o consumo de óleo e cal nos fornos em relação a sulfidez. De acordo com o Gráfico 13, pode-se afirmar que o menor valor encontrado para consumo de cal, óleo e reposição de cal no processo foi para sulfidez está entre 39 e 39,5%.

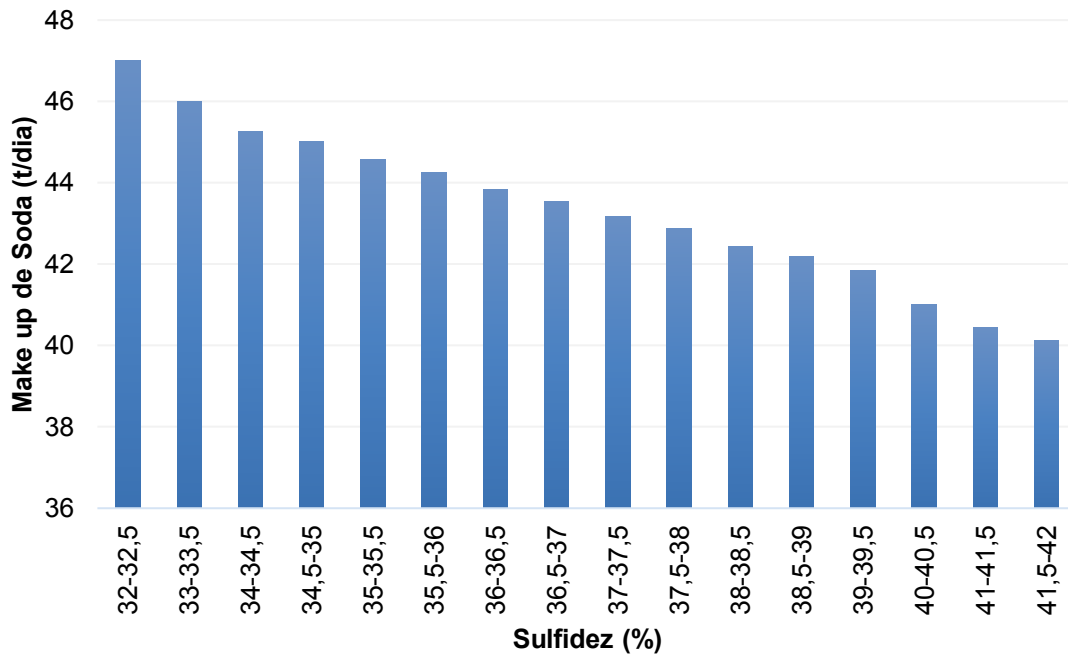


**Gráfico 13 – Consumo de Óleo e Cal nos Fornos de Cal**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

#### 4.8 REPOSIÇÃO DE SODA

A partir do Gráfico 14 é possível observar que a reposição de soda cáustica (NaOH) no licor branco resultante da caustificação diminuiu a medida que a sulfidez aumentou. Essa relação pode ser comprovada pelo aumento na quantidade de compostos inorgânicos presentes no licor negro residual e, conseqüentemente, o *smelt* obtido como subproduto na caldeira de recuperação também irá possuir uma maior concentração de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Sabe-se que a

conversão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em  $\text{NaOH}$  ocorre na reação da caustificação, portanto, quanto maior a presença de carbonato de sódio no *smelt*, maior será a conversão em  $\text{NaOH}$ ; o que irá reduzir a necessidade de reposição de soda no licor branco obtido como produto final.



**Gráfico 14 – Reposição de Soda pela Sulfidez**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

#### 4.9 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica refere-se ao custo da madeira de eucalipto, custo da reposição de soda e cal, custo de óleo nos fornos de cal e o ganho com energia e com o seu resultado é possível determinar qual é a sulfidez mais viável economicamente para ser utilizada na indústria em questão.

Para a realização dos cálculos dos custos foi considerada a sulfidez na faixa de 32% como *set point* devido ao fato de ter sido considerada como valor ideal da fábrica no projeto. Como os preços dos componentes são negociados, foi mantida a confidencialidade desses valores. A partir destes dados foi idealizada a Tabela 12.

Tabela 12 – Efeito da Sulfidez no Custo do Processo

<b>Sulfidez (%)</b>	<b>Custo da Madeira</b>	<b>Custo da Soda</b>	<b>Custo do Cal</b>	<b>Custo de Óleo</b>	<b>Ganho de Energia</b>	<b>Custo Total</b>
32-32,5	0,00%	0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
33-33,5	-4,09%	-3%	-8,1%	-8,1%	-7,3%	-2,9%
34-34,5	-3,14%	-4%	-7,7%	-7,7%	-5,8%	-2,5%
34,5-35	-2,32%	-5%	-6,2%	-6,2%	-4,8%	-1,8%
35-35,5	-2,92%	-6%	-8,8%	-8,8%	-6,8%	-2,0%
35,5-36	-2,76%	-6%	-7,9%	-7,9%	-2,7%	-3,7%
36-36,5	-2,03%	-7%	-9,2%	-9,2%	-2,9%	-2,9%
36,5-37	-1,41%	-8%	-10,0%	-10,0%	-3,5%	-2,0%
37-37,5	-1,98%	-9%	-6,1%	-6,1%	-2,8%	-2,7%
37,5-38	-1,63%	-9%	-7,7%	-7,7%	-4,5%	-1,7%
38-38,5	-2,86%	-10%	-11,2%	-11,2%	-4,8%	-3,6%
38,5-39	-1,88%	-11%	-11,5%	-11,5%	-4,4%	-2,6%
39-39,5	-2,17%	-11%	-13,4%	-13,4%	-7,1%	-2,0%
<b>39,5-40</b>	<b>-5,17%</b>	<b>-12%</b>	<b>-12,6%</b>	<b>-12,6%</b>	<b>-3,0%</b>	<b>-7,8%</b>
40-40,5	-1,39%	-13%	-10,0%	-10,0%	-2,6%	-3,0%
41-41,5	-1,71%	-14%	-9,6%	-9,6%	-5,3%	-2,1%
41,5-42	-1,84%	-15%	-10,2%	-10,2%	-6,4%	-1,9%

Fonte: Autoria Própria (2017).

Verificando todos os impactos provocados pelo efeito da variação da sulfidez no processo, pode-se afirmar que a maior economia de custo total do processo encontra-se na faixa de 39,5% a 40% de sulfidez. Esta economia representa em 7,8% do valor do custo da sulfidez na faixa de 32%.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo fazer um estudo sobre quais seriam os impactos da variação da sulfidez nas variáveis mais importantes do processo para produção de celulose fibra curta (eucalipto). Como citado ao longo do trabalho, outras variáveis de cozimento também influenciam o rendimento do digestor, como a densidade básica da madeira, o fator H, a temperatura e a carga alcalina. Porém, como o processo da indústria estudada é contínuo, não foi possível mensurar e avaliar o efeito destas variáveis.

Verificando os resultados obtidos das análises de variação da sulfidez no processo, pode-se afirmar que, aparentemente, haverá ganhos tanto em relação as propriedades físicas e químicas da polpa quanto em relação ao custo total do processo, se a indústria em questão trabalhar com uma sulfidez de 38,5% e 39,5%. Para comprovar a veracidade deste estudo, testes laboratoriais em escalas analíticas, permitiriam trabalhar com valores fixos da carga alcalina e do número kappa do eucalipto.

Na fase de análise dos dados, foi possível identificar uma grande variação nos valores obtidos para algumas variáveis. Esta dispersão pode ser consequência da existência de desvios no processo. Como o processo está exposto a diversas influências externas, é provável que o efeito da sulfidez que foi obtido, não seja de fato o melhor. Por isso é importante melhorar o controle do processo, a fim de inviabilizar estes desvios e evitar que os dados obtidos sejam incompatíveis com a realidade.

Uma alternativa para melhorar o controle do processo é a aplicação do conceito CEP - Controle Estatístico do Processo. Com o CEP, as variáveis consideradas mais importantes poderão ser controladas por meio de gráficos de controle. Quando a variável está fora do limite de especificação, é possível tomar uma decisão efetiva para a eliminação total do desvio. Este controle também é importante para a padronização de ajustes no processo e auxílio nas análises de falha para desvios casuais, ou seja, falhas ocasionais no processo, mas que possuem grande influência. A implementação do CEP ajuda na identificação de gargalos no processo e, conseqüentemente, no desenvolvimento de melhorias do processo.

Além do mais, se faz necessário a constante manutenção dos medidores online, mantendo-os sempre ajustados nas condições padrões para que não seja obtido um valor inconsistente com a realidade.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, Terry N.; FREDERICK, Wm. James.; GRACE, Thomas M.; HUPA, Mikko; LISA, Kristiina; JONES, Andrew K.; TRAN, Honghi. **Kraft Recovery Boilers**. Atlanta: TAPPI PRESS, 1997.

ALMEIDA, Fábio Sérgio. **Influência da Carga Alcalina no Processo de Polpação Lo-Solids® para Madeiras de Eucalipto**. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALVES, Érica D.; PINHEIRO, Olivert S.; COSTA, Andréa O.S.; JUNIOR, Esly F.C. Estudo do Processo de Obtenção de Celulose *Kraft* com Ênfase no Forno de Cal. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v.16, n.26, p.101-220, jul/dez. 2015.

ANDREUCCETTI, Melissa Tatiana. **Caracterização do Licor Negro de Eucalipto na Etapa de Evaporação e Correlação de Suas Propriedades**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2010.

BRANDÃO, Anna Beatriz B. **O Uso do Licor negro Como Fonte de Energia Para Uma Indústria de Polpa e Papel**. 2015. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

CARDOSO, Marcelo. **Análise da Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto no Processo “Kraft”, Avaliando Alternativas de Processamento**. 1998. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 1998.

CARVALHO, Maria da Garça V. S. **Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de *Eucalyptus globulus***. 1999. 270 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

CASTRO, Hezir F. de. **Processos Químicos Industriais II: Papel e Celulose**. Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

FAVARO, J.S.C. **Estudos de Polpação Kraft, Branqueamento e Refino de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla***. 2015. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais Lignocelulósicos) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERREIRA, Daniel José Oliveira. **Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft**. 2013. 209 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FERREIRA, Paulo Jorge Tavares. **Estudos de Pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*: Características Estruturais e Aptidão Papeleira**. 2000. 361 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.

FIGUEIRÊDO, Leonardo Soares. **Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FILHO, Miguel Lopes de Oliveira. A Utilização da Ferramenta Estratégica Para a Projeção dos Custos Produção. **IX Congresso Brasileiro de Custos**. São Paulo, 2002.

FOELKEL, Celso. **O Processo de Impregnação dos Cavacos da Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento**. 2009. 97 f. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel.

FREIRE, Clarice Azevedo de Luna; CHARNET, Eugênia M. Reginato; BONVINO, Heloísa; CHARNET, Reinaldo. **Análise de Modelos de Regressão Linear Com Aplicações**. 2 Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.

GRACE, Thomas. M.; TRAN, Honghi. The Effect of Dead Load Chemicals in the Kraft Pulping and Recovery System. **Tappi Journal**, 2009, p.18 – 24.

JÚNIOR, Francides Gomes da Silva; MCDONOUGH, Thomas J. Polpação Lo-Solids® de Eucalipto: Efeito Ritmo de Produção. **Conference Paper**. Atlanta, p.1-16. 2001.

MARTINS, Sandra Mara. **Uso de Antraquinona na Deslignificação Kraft como Forma de Minimizar o Impacto Ambiental Causado Pelos Compostos de Enxofre**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

MIMS, Agneta; KOCUREK, Michael J.; PYATTE, Jeff A.; WRIGHT, Elizabeth E. W., **Kraft Pulping: A Compilation of Notes**. TAPPI PRESS, Peachtree Corners, GA, 1993.

MINITAB User'Guide Release 18.1 for Windows, 2017.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER George C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MORAES, Francisco de Assis Bertini. **Modelo para Avaliação do Consumo Específico de Madeira e Insumos Energéticos no Processo de Produção de Celulose e Papel**. 2011. 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2011.

RAHMATI, Hayedeh; NAVAEE-ARDEH, Shahram; AMINIAN, Hedayyatallah. Influence of Sulfidity and Active Alkali Charge on The Properties of Pulp Produced from *Eucalyptus camaldulencis*. **Journal of Plant Sciences**. Montreal, n.2, p. 600-606. 2007.

RECH, Paulo Geomar. **Identificação dos Compostos Reduzidos de Enxofre Gerados na Produção de Celulose Kraft**. 2007. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

REIS, Haroldo Marinho dos. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. 2013. 140 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.



RIBEIRO, José Luis Duarte; CATEN, Carla Schwengber ten. **Controle Estatístico do Processo:** Cartas de Controle para Variáveis, Cartas de Controle para Atributos, Função da Perda Quadrática, Análise de Sistema de Medição. Publicado por Fundação Empresa Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2012. Disponível em: <[http://www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/388\\_apostilacep\\_2012.pdf](http://www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/388_apostilacep_2012.pdf)> Acesso em 20 de outubro de 2017.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J.A., **Indústrias de Processos Químicos**. 4° Ed. Rio de Janeiro: Ltc 1997. 501 p.

SILVA, Fabrício J.; GOMIDE, José L.; COLODETTE, Jorge L. Efeito da Redução da Sulfidez, com Adição de Antraquinona, nas Emissões Poluentes e na Qualidade da Polpa *Kraft* de Eucalipto. **34° Congresso Anual de Celulose e Papel – ABTCP**, São Paulo, 2001.

SILVA, Fabrício José. **Impactos da Sulfidez e Adição de Antraquinona nas Emissões de MetilMercaptana, nas Características e na Branqueabilidade de Polpas *Kraft* de Eucalyptus**. 2001. 81 f. Tese (Pós-Graduação em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SIMÃO, Geraldo. **Estudo de Aperfeiçoamento do Sistema de Tratamento de Condensado Contaminado da Produção de Celulose**. 2014. 49 f. Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

STEIN, Fabiano da Rocha. **Modelagem de Produção Industrial de Celulose *Kraft* com Modelos Aditivos Generalizados e Redes Neurais**. 2010. 101 f. Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

TIKKA, P., **Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy**. Second Edition, Papermarking Science and Technology, Helsinki, Finlândia, 2008.

Figura 1 – Ilustração do Processo *Kraft*. Disponível em:  
<<http://www.valmet.com/pulp/automation-for-pulp/apc-advanced-process-controls/>>.  
Acesso em 15 de maio de 2017.

PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE CRESCE 8,1% EM 2016. **Valor Econômico.** São Paulo. 2016. Disponível em:  
<<http://www.valor.com.br/empresas/4856722/producao-brasileira-de-celulose-cresce-81-em-2016>> Acesso em: 15 de maio de 2017.

## APÊNDICES

Neste apêndice encontram-se os cálculos necessários para a determinação das condições iniciais de cozimento, caracterização do licor branco industrial e caracterização do licor negro residual.

### Caracterização do licor branco industrial

1. Determinação do álcali efetivo, ativo e total:

$$\text{Álcali Efetivo} \left( \frac{g}{L} AE: NaOH + \frac{1}{2} Na_2S \right) = A * FC * \frac{N}{V}$$

$$\text{Álcali Ativo} \left( \frac{g}{L} AA: NaOH + Na_2S \right) = (2A - B + C) * FC * \frac{N}{V}$$

$$\text{Álcali Total} \left( \frac{g}{L} AT: NaOH + Na_2S + Na_2SO_3 \right) = C * FC * \frac{N}{V}$$

$$\text{Eficiência Caustificação} \left( CE\% : \frac{NaOH * 100}{NaOH + Na_2CO_3} \right) = 2B - (C * 100) / (4B - C - 2A)$$

$$\text{Sulfidez do licor branco} (S\%: Na_2S * \frac{100}{NaOH + Na_2S}) = (2B - C) * 100 / (2A - 2B + C)$$

$$\text{Carbonato de sódio} \left( \frac{g}{L} Na_2CO_3 \right) = (2B - 2A) * FC * \frac{N}{V}$$

$$\text{Hidróxido de sódio} \left( \frac{g}{L} NaOH \right) = (2B - C) * FC * \frac{N}{V}$$

$$\text{Sulfato de sódio} \left( \frac{g}{L} Na_2S \right) = (2^a - 4B + 2C) * FC * N/V$$

onde:

A = Volume (mL) da solução de HCl 1N consumida na titulação para pH = 11;

B = Volume (mL) da solução de HCl 1N consumida na titulação para pH = 8,5;

C = Volume (mL) da solução de HCl 1N consumida na titulação para pH = 4;

FC = Fator de cubicidade;

N = Normalidade do HCl;

V = Volume da amostra em mL;

### Cálculos para parâmetros de cozimento

1. Correção da sulfidez alta no licor branco com NaOH  $\pm$  100 g/L:

$$\frac{Z}{100} = \frac{(B - A) * 16}{X}$$

$$Y = B * 8$$

$$V = \frac{(X - Y) * V_1}{C}$$

onde:

A = Volume (mL) de HCl 1N gasto na titulação do licor branco até pH 9,5;

B = Volume (mL) de HCl 1N gasto na titulação do licor branco até pH =8,3;

V = Volume (mL) de NaOH adicionado no licor branco para correção da sulfidez;

V<sub>1</sub> = Volume (mL) de licor branco a ser corrigido;

X = Álcali ativo (g/L) desejado para correções com NaOH ± 100 g/L;

Y = Álcali ativo (g/L) do licor branco;

C = Concentração de NaOH g/L;

Z = Sulfidez desejada para o cozimento.

## 2. Correção da sulfidez baixa no licor branco com sulfeto (Na<sub>2</sub>S):

$$\frac{Z}{100} = \frac{[(b - a) * 16] + x}{(b * 8) + x}$$

$$y = \frac{V_1}{1000} * x$$

$$w = \frac{100}{C} * y$$

onde:

a = Volume (mL) de HCl 1N gasto na titulação do licor branco até pH = 9,5;

b = Volume (mL) de HCl 1N gasto na titulação do licor branco até pH = 8,3;

w = Peso (g) de Na<sub>2</sub>S a ser adicionado no licor branco;

x = Álcali ativo desejado para correção com Na<sub>2</sub>S;

y = Quantidade de NaOH no licor branco a ser corrigido;

C = Concentração (%) de Na<sub>2</sub>S;

V<sub>1</sub> = Volume (mL) de licor branco a ser corrigido;

Z = Sulfidez desejada para o cozimento.

## 3. Adição de licor branco no cozimento:

$$Z = \frac{d * c * 10}{e}$$

onde:

Z = Volume (mL) de licor branco utilizado no cozimento;

c = Peso seco do cavaco;

d = carga alcalina desejada;

e = Álcali efetivo (g/L) encontrado.

4. Volume (mL) da água contida na madeira:

$$\frac{mL}{kg} = A - B - C$$

onde:

A = Peso (g) do cavaco impregnado + peso do cilindro;

B = Peso (g) do cilindro vazio;

C = Peso (g) seco de cavaco.

5. Volume de água de diluição:

*Total do líquido – água da madeira – licor branco*

6. Rendimento Bruto:

$$\% = \frac{D}{E} * 100$$

onde:

D = Peso (g) de amostra seca depurada;

E = Peso (g) de amostra seca dos cavacos.

*Caracterização do licor negro residual*

$$X_1 = \left[ \frac{V_t * fc * 0,95}{V} \right] - 0,012$$

$$\text{Álcali residual em } \frac{g}{L} = X_1 * 40 * N$$

onde:

X1 = É o conteúdo de álcali residual do licor negro expresso como [OH-] em mol/L;

Álcali residual = É o conteúdo de álcali residual do licor negro expresso como NaOH em g/L;

$V_t$  = É o volume de HCl consumido na titulação até pH = 11,5;

N = Normalidade do HCl;

V = É o volume da amostra em mL;

40 = É a massa molecular relativa da solução de NaOH em g/mol.