

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

**ANA MARIA DE MORAIS BARBOSA
CHRISTOPHER HILBERT DIPP DE OLIVEIRA**

**ANÁLISE DO IMPACTO DO AR PRIMÁRIO NO GRAU DE REDUÇÃO EM UMA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO NO PROCESSO DE PAPEL E CELULOSE**

**PONTA GROSSA
2022**

**ANA MARIA DE MORAIS BARBOSA
CHRISTOPHER HILBERT DIPP DE OLIVEIRA**

**ANÁLISE DO IMPACTO DO AR PRIMÁRIO NO GRAU DE REDUÇÃO EM UMA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO NO PROCESSO DE PAPEL E CELULOSE**

**Analysis of the impact of primary air on the reduction efficiency in a Recovery
Boiler in the pulp and paper process**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Juliana de Paula Martins.

**PONTA GROSSA
2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ANA MARIA DE MORAIS BARBOSA
CHRISTOPHER HILBERT DIPP DE OLIVEIRA**

**ANÁLISE DO IMPACTO DO AR PRIMÁRIO NO GRAU DE REDUÇÃO EM UMA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO NO PROCESSO DE PAPEL E CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 17 de novembro de 2022

Juliana de Paula Martins
Prof.^a Dr.^a - Orientadora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

César Augusto Canciam
Prof.^o Dr.^o
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Thiago Peixoto de Araújo
Prof.^o Dr.^o
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA
2022**

AGRADECIMENTOS

Para agradecer a cada uma das pessoas que de alguma forma foram uma parte essencial nessa caminhada, iria um documento inteiro como esse.

Mas, podem saber que todos aqueles que estiveram conosco ao longo desses anos, nunca serão esquecidos, e mesmo que cada um siga seu caminho e outros consigam permanecer por perto, sabemos que grandes amizades fizemos e as iremos carregar para a vida.

Agradecemos pontualmente a Deus, que nos permitiu chegar até aqui.

Como também agradecemos, especialmente, a nossos pais que nunca deixaram de acreditar, e apoiaram nossos sonhos estando sempre aos nossos lados, aos nossos irmãos e irmãs que foram como portos seguros, nos dando suporte quando achávamos que não tínhamos mais nada.

Agradecemos a todos os amigos que dividiram todas as alegrias e tristezas durante esse período.

Agradecemos a todos os professores que nos dedicaram do seu tempo e, com certeza, de sua paciência para nos ensinar, com toda a qualidade e excelência em cada uma das matérias.

E em especial a nossa orientadora Prof.^a Dr.^a Juliana de Paula Martins que aceitou o desafio que colocamos e entendeu todas nossas necessidades e nos apoiou em tudo, sempre de maneira muito justa, algo que levaremos como ensinamento para vida.

Fica nossa gratidão a instituição, como a todos os colaboradores e todos aqueles que se dedicaram para que tivéssemos o melhor ambiente de ensino que podíamos imaginar.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos, mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa”
(ALBERT EINSTEIN)

RESUMO

Uma das indústrias com maior crescimento no mundo é o ramo de papel e celulose, que vem da extração da celulose oriunda da madeira, predominantemente, pinus e eucaliptos. Com esse aumento de mercado, é importante melhorarmos cada vez mais o processo, buscando a melhor eficiência possível. Dentro do processo Kraft, existe o processo de recuperação do licor preto, oriundo do cozimento do cavaco, e para esta recuperação ocorrer é necessária uma reação de redução no interior da caldeira de recuperação, e para que ela ocorra de maneira eficaz se faz necessário analisar todas as variáveis que podem influenciar nela. Logo, temos o ar primário como um dos conformadores da camada de redução da caldeira, e busca-se saber como ele impacta no seu grau de redução ou eficiência de redução. Para isso, usa-se de análise estatísticas para obter-se parâmetros de operação que possam auxiliar a aumentar este grau de redução, usando o *box-plot* realizar uma análise descritiva comparativa, pois o universo amostral é muito grande para ter uma característica de curva normal. Quando realizada essa análise podemos verificar sim que a variação do ar primário pode favorecer sim um aumento no grau de redução da caldeira, mas não é possível afirmar que essa correlação é oriunda da variação no ar primário, pois o teste é somente de comparação entre dados. Mas traz outra informação que vários fatores precisam ser verificados para que alcancemos a melhor eficiência de caldeira possível.

Palavras-chave: primário; redução; caldeira; papel; celulose.

ABSTRACT

One of the fastest growing industries in the world is the pulp and paper industry, which is based on the extraction of pulp from wood, mainly pine and eucalyptus. Given this market growth, it is important to keep improving the process to achieve the best possible efficiency. Within the Kraft process, there is a recovery process for the black liquor that is produced when the chip cooking, and for this recovery to take place, a reduction reaction is required in the recovery boiler, and for this to take place effectively, all the variables that can affect it must be analyzed. Therefore, the primary air is one of the factors that form the reduction layer of the boiler, and we want to know how it affects the reduction ratio or the reduction efficiency. For this purpose, a statistical analysis is performed to determine the operating parameters that can help to increase the reduction ratio. Here, the box plot is used to perform a comparative descriptive analysis, since the population of the sample is too large to perform a curve characteristic normal. In this analysis, we can see that the fluctuations of the primary air can indeed favor an increase in the degree of reduction of the boiler, but it is not possible to say that this correlation comes from the fluctuations of the primary air, since the test is only a comparison between data. It does, however, provide further information that several factors need to be checked in order to achieve the best possible boiler efficiency.

Keywords: primary; redcution; boiler; paper; Pulp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Porcentagem da produção nacional por empresa em 2014	19
Figura 2 – Repartição da produção de papel e celulose e peso do consumo energético do setor na indústria nacional	20
Figura 3 – Esquema do Processo Kraft de Papell e Celulose	21
Figura 4 – Fluxograma detalhado do processo Kraft.....	23
Figura 5 – Visão Geral do ciclo de Recuperação Química.....	25
Figura 6 – Histórico da evolução das caldeiras de recuperação XXL no Brasil	26
Figura 7 – Componentes de uma caldeira de recuperação química.....	27
Figura 8 – Sequência das etapas que ocorrem dentro da fornalha da caldeira de recuperação	28
Figura 9 – Representação do sistema de ar em uma caldeira de recuperação .	31
Figura 10 – Impacto do ar primário na geometria da char bed	32
Figura 11 – Trends das variáveis analisadas.....	39
Figura 12 – Teste de normalidade para demais variáveis.....	40
Figura 13 – Testes de normalidade oara grau de redução e ar primário.....	41
Figura 14 – Análise comparativa entre grau de redução e ar primário	42
Figura 15 – Resposta do modelo a perturbações na temperatura do ar que entra na caldeira.....	43
Figura 16 – Análise comparativa da relação ar/tss, gás de combustão e concetração de licor para caldeira e queima de licor	45
Figura 17 – Análise comparativa da relação ar primário e secundário	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Breve histórico da Silvicultura no Brasil.....	16
Quadro 2 – Vantagens e desvantagens do Processo Kraft.....	21
Quadro 3 – Característica de projeto de uma caldeira de recuperação	36
Quadro 4 – Dados a serem analisados nos softwares.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ranking dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020 ..	17
Tabela 2 – Ranking dos maiores produtores de papel no mundo em 2020	18
Tabela 3 – Ranking dos maiores exportadores de celulose no mundo em 2020	19
Tabela 4 – Parâmetros ideais para ar de combustão	30
Tabela 5 – Dados obtidos dos testes de normalidade	38
Tabela 6 – Dados da análise comparativa entre grau de redução e ar primário	42
Tabela 7 – Dados da análise comparativa entre as demais variáveis	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Papel e Celulose	14
3.1.1	Histórico.....	14
3.1.2	Histórico da indústria de papel e celulose no Brasil	15
3.1.3	Impacto da indústria	16
3.1.4	Indústria de papel e celulose no mundo	17
3.1.5	Indústria de papel e celulose no Brasil	18
3.2	Processo Kraft	20
3.2.1	Etapas do Processo Kraft	22
3.2.2	Recuperação do Licor preto	24
<u>3.2.2.1</u>	<u>Caldeira de Recuperação</u>	<u>26</u>
3.2.2.1.1	<i>Geração de vapor e reaproveitamento</i>	29
3.2.2.1.2	<i>Sistema de Ar</i>	30
<u>3.2.2.2</u>	<u>Caustificação</u>	<u>33</u>
<u>3.2.2.3</u>	<u>Forno de cal</u>	<u>34</u>
3.3	Análise estatística	34
3.3.1	Distribuição Normal	34
3.3.2	Análise Quantitativas não paramétricas	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Materiais	36
4.1.1	Dados da caldeira de recuperação	36
4.1.2	Softwares de análise de dados.....	36
4.2	Métodos	37
4.2.1	Análise das amostras	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Análise de Normalidade	38
5.2	Análise Comparativa	41

5.2.1	Grau de Redução e ar primário	41
5.2.2	Correlação entre outras variáveis.....	44
5.2.3	Análise complementar	46
6	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

Os produtos provenientes da indústria de papel e celulose estão entre os produtos mais comercializados do mundo, pois sabemos a importância histórica que estes produtos tiveram e ainda vem tendo, principalmente agora nesse novo caminho de sustentabilidade que estamos seguindo (PROPEQ, 2022).

No meio deste mercado crescente, o Brasil é referência, mesmo que sua produção de papel tenha um foco no mercado interno, com a produção da celulose para o mercado externo, sendo um dos maiores exportadores do mundo. E, por consequência, vemos um fomento para o aumento de produção e com projetos de alta produção sendo estruturados e cada vez maiores (EPE, 2021).

Mas hoje, um dos subprodutos do processo tem muito valor agregado, a energia elétrica produzida e exportada, mesmo sendo um grande consumidor, é um grande gerador para o mercado, mas para que o impacto de exportação de energia seja rentável, o processo necessita estar bem estabilizado e eficiente (EPE, 2021).

Por conta disso, precisamos buscar um balanço de fábrica bastante equilibrado, pois da mesma maneira que tem valor agregado em seus produtos e subprodutos, a indústria de papel e celulose é uma grande consumidora de químicos, para isso o processo Kraft entra, para conseguir a recuperação desses químicos, sendo o mais importante o Licor Branco, uma mistura de Hidróxido de Sódio ($NaOH$) e Sulfureto de Sódio (Na_2S), e esta substância que promove o cozimento do cavaco, extraído assim a polpa, para ser transformada no produto final.

Numa dessas etapas de recuperação, temos a redução da substância que já se transformou em Licor preto concentrado, que ocorre dentro de uma caldeira, e para que essa redução seja realizada com bastante eficiência, é necessário conhecer quais as variáveis que impactam nele.

A eficiência de redução de uma caldeira é chamado de grau de redução, sempre tendo como objetivo estar acima de 90%, não sendo tarefa fácil para as empresas pois são inúmeras as variáveis que influenciam este valor, sejam diretas ou indiretas e, uma dessas variáveis é o ar primário da caldeira.

No processo de conhecer e entender o melhor funcionamento destes equipamentos, temos que estudá-los a fundo, usando de todas as ferramentas que temos, principalmente estatísticas que podem analisar se existe verdadeira relação entre tais amostras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho foi analisar se a variação do fluxo de ar primário de uma caldeira de recuperação de uma indústria de papel e celulose no estado do Paraná, tem impacto no grau de redução, influenciando a eficiência da caldeira.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar se os dados amostrais são parâmetros normais de distribuição;
- Verificar influência do ar primário em relação ao grau de redução;
- Verificar se existe influência de algum outro parâmetro no grau de redução;
- Avaliar se existem outras maneiras de apresentar os dados experimentais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Papel e Celulose

3.1.1 Histórico

A necessidade de perpetuar a presença humana e registrar acontecimentos, culturas e documentos é algo presente desde os tempos mais remotos. As pinturas rupestres são os primeiros exemplos que se tem registro, feitos em superfícies como pedras, paredes de cavernas, folhas, ossos, dentre outros. Com o passar do tempo, a complexidades dos registros e desenhos foi aumentando de acordo com os conhecimentos adquiridos pela vida humana, hoje a sociedade dispõe de diversas formas de representar, desenhar, escrever e assim, perpetuar os acontecimentos, as culturas e conhecimentos (TEIXEIRA, 2017).

O papel foi parte importante, durante muito tempo, até os dias de hoje. A consolidação do papel como principal suporte para escrita deve-se a sua alternativa às dificuldades apresentadas por todos os materiais que vieram antes, os outros suportes eram de difícil fabricação, transporte, ou apresentavam um volume grande, ou um peso elevado, o que dificultava o armazenamento. O papel chega então como um material leve e barato que substituiu com facilidade os outros meios de comunicação e escrita (ROTH, 1982).

O surgimento desse material é datado no início do século II, na China, e creditado a T'Sai Lum, um oficial da corte chinesa, a fabricação desse tipo de papel foi feito a partir do córtex de plantas e tecidos velhos. A tecnologia e conhecimento sobre a fabricação de papel demorou a ser levado para o ocidente. O começo da difusão do processo de produção de papel começou com a chamada Batalha de Talas, que aconteceu no século VIII, na cidade de Sarmacanda, esse acontecimento marcou o contato entre chineses e árabes. Com a expansão da civilização árabe, os conhecimentos da fabricação de papel foram difundidos de Sarmacanda para cidades como Bagdá, Cairo até que no século XI chega a Europa, através da Península Ibérica (LABARRE, 1970).

Quando a tecnologia chega a Europa, o primeiro moinho de papel tem registro na cidade de Játiva, na Espanha, no ano de 1100. Em sequência, surge na Itália, especificamente na cidade de Fabriano, outra fábrica de papel, que funciona até os dias de hoje, nessa cidade foi criada uma maneira de identificar o papel através de

marca d'águas. Daí em diante, o papel se difunde por toda a Europa e, com o movimento colonizador, por outras partes do mundo (LABARRE, 1970).

3.1.2 Histórico da indústria de papel e celulose no Brasil

No Brasil com a chegada do papel é dada pela carta de Pero Vaz de Caminha, durante o período de descobrimento do país, que segundo pesquisadores foi escrita em papel de linho Holandês. Já o primeiro registro de produção de papel em solo brasileiro se descreve em um documento do Museu Nacional, onde consta essa manufatura em 16 de novembro de 1809, na cidade do Rio de Janeiro. A primeira fábrica de papel que se tem registro foi construída na cidade de Andaraí Pequeno, no Rio de Janeiro, no ano de 1810 (MOTTA; SALGADO, 1971).

O setor de papel e celulose teve um grande incentivo quando a indústria dessa área foi incluída no Plano de Metas do governo federal, na década de 1950, que estabeleceu como meta de produção para os próximos 5 anos, 450 mil toneladas de papel e 200 mil toneladas de celulose (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

Em 1966, o governo federal cria a política de incentivos fiscais (Lei nº 5.106) que permitia dedução de impostos de renda para empresas que investissem em plantios florestais, com isso, a indústria florestal do país foi impulsionada e houve a formação de uma base florestal considerável, o que foi de suma importância para suprir as indústrias de carvão vegetal e celulose. Com os incentivos de 1965 a 1985 a área de plantio, principalmente dos gêneros mais utilizados na indústria de celulose, Eucalyptus e Pinus, foi de 500mil para cerca de 4,5 milhões hectares, principalmente em regiões onde havia concentração de indústrias desses setores (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

O desenvolvimento da silvicultura no país, proporciona o aumento da área de plantio, e com isso o Brasil começa a consolidar o negócio florestal, e entre os anos de 2004 e 2014 o país atinge um patamar de classe mundial, que competia no mercado internacional. As florestas plantadas ofereceram uma alta produtividade, chegando a uma porcentagem de crescimento de 7% ao ano. Todo esse crescimento atraiu, cada vez mais, a atenção e os investimentos vindo de fora o que cada vez mais, alavancava o setor de celulose no país (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

Hoje o Brasil é referencial a nível mundial quando se trata de produtividade de plantios florestais, além das condições favoráveis de clima e solo, como já citado anteriormente e vemos em sua evolução histórica conforme a Quadro 1, o país conta

com décadas de pesquisas, investimentos e desenvolvimento de práticas sustentáveis e tecnologias de melhoramento genético que aumentaram o conhecimento e, conseqüentemente a qualidade nesse setor. Segundo pesquisas a produtividade média do eucalipto é de 36,8 m²/ha e do pinus de 30,4 m²/ha (IBA, 2021).

Quadro 1 – Breve histórico da Silvicultura no Brasil

Formação da Base Florestal (1960 – 1980)	Consolidação do Negócio Florestal (1980 – 2000)	Operação de Classe Mundial (2000 – 2010)
PND	Extrativismo > Sustentabilidade	Desenvolvimento Sustentável
Vocação	Domínio Genético	Novas Fronteiras
Incentivos Fiscais	Aumento da Produtividade	Novos Produtos/Processos
Curva de Aprendizado	Expansão do negócio	Logística
Baixa Produtividade	Diversificação de usos	Biotechnologia
Início da Industrialização	Competitividade	Mudança do Centro de Gravidade Norte – Sul
Interrupção da Expansão	Forças Socioambientais	Novos Investidores
	Industrialização Crescente	“Player” Internacional
	Clusters Regionais	Competição Intensiva

Fonte: SILVA; BUENO; NEVES (2016)

Diversas foram as questões a serem superadas pelo setor de papel e celulose no Brasil, a estagnação dos plantios, as mudanças climáticas e a redução de investimentos governamentais. Para enfrentar esse cenário, as empresas no país buscam aprimoramentos de técnicas e tecnologias que aumentam o aproveitamento da matéria-prima, a redução de custos operacionais nas etapas que precedem a indústria (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

3.1.3 Impacto da indústria

A indústria de papel e celulose tem um impacto significativo na economia nacional e também mundial, pela receita que esse setor gera, os investimentos que atrai. O impacto da indústria de papel e celulose envolve não somente os produtos citados, mas toda uma cadeia produtiva que vem antes e depois dessa produção e hoje, essa indústria desempenha um papel importante no consumo responsável de energia, reflorestamento e impacto social positivo (OSÓRIO, 2007).

A cadeia de produção da indústria de papel e celulose inclui diversas etapas que vão desde o plantio e cultivo da madeira, do setor de transporte após a retirada

da matéria-prima, além da reciclagem de papel, e com o produto final, temos a produção gráfica de jornais, revistas, documentos, comércio, distribuição e novamente, transporte. Logo, com essa grande influência em diversas áreas, os investimentos feitos nesse setor, tem grande potencial multiplicador de renda, uma vez que a produção de bens e geração de empregos é estimulada (OSÓRIO, 2007).

As empresas se modernizaram, se reestruturaram e com isso a indústria de papel e celulose cresceu significativamente, e cresce até hoje, no cenário nacional e mundial, esse setor desempenha um papel importante em diversas áreas, como o de desenvolvimento de tecnologias, reflorestamento, além de ter um forte impacto na economia dos países que possuem indústrias de papel e celulose (JUVENAL, 2002).

3.1.4 Indústria de papel e celulose no mundo

A Indústria de papel e celulose no mundo, cada vez mais, está aumentando sua presença no cenário mundial, sua relevância foi crescendo ao passar do tempo e hoje é um setor expressivo na área industrial. Esse setor conta com plantas de alta produção, que chegam a produzir em média 2 milhões toneladas por ano de celulose, essas plantas estão divididas entre aquelas que produzem apenas celulose, apenas papel ou as que produzem ambos (EPE, 2021).

Existem algumas diferenças entre a produção de papel e celulose, a indústria de celulose detém de um desenvolvimento tecnológico elevado, plantas industriais de grande porte, além disso, requer uma ampla base florestal para exploração, tudo isso depende de investimentos significativos em tecnologia (EPE, 2021).

Tabela 1 – Ranking dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020

País	Produção 10⁶ t	% da produção
EUA	50,9	27,4
Brasil	21,0	11,3
Canadá	15,4	8,3
China	14,9	8,0
Suécia	12,0	6,5
Finlândia	10,5	5,7
Rússia	8,8	4,7
Indonésia	8,4	4,5
Japão	7,2	3,9
Chile	5,2	2,8

Fonte: IBÁ (2021)

Devido aos fatores citados na Tabela 1 é possível observar que a produção de celulose em escala global fica concentrada entre os 10 maiores produtores, os que

investem mais e possuem condições favoráveis para essa indústria, cerca de 83% da celulose é produzida por esses países (EPE, 2021).

O setor da indústria de papel permite uma maior distribuição dentre os países produtores se comparada à de celulose, conforme vemos na Tabela 2 pois o setor voltado a produção de papel difere do de celulose pois possui uma demanda regional menos concentrada, existe uma grande variação de produtos quando comparada a celulose, e por não precisar de um investimento de capital tão elevado quanto a indústria de celulose, permite a presença e atuação de médias empresas nesse setor, aumentando o número de consumidores e produtores (EPE, 2021).

Tabela 2 – Ranking dos maiores produtores de papel no mundo em 2020

País	Produção 10⁶ t	% da produção
China	117,2	29,2
EUA	66,2	16,5
Japão	22,7	5,7
Alemanha	21,3	5,3
Índia	17,3	4,3
Coréia do Sul	12,0	3,0
Indonésia	12,0	3,0
Brasil	10,2	2,5
Rússia	9,5	2,4
Suécia	9,3	2,3

Fonte: IBÁ (2021)

3.1.5 Indústria de papel e celulose no Brasil

O Brasil é um dos principais produtores de papel e celulose no cenário mundial. Este setor se desenvolveu significativamente e tornou-se competitivo em âmbito internacional muito devido as condições favoráveis que o território nacional oferece, a qualidade e quantidade de recursos naturais é um diferencial que colocou o Brasil em uma posição de destaque. O potencial apresentado no desenvolvimento de práticas sustentáveis na cadeia de produção e de desenvolvimento de tecnologias voltadas para essa produção contribuíram para o crescimento do poder de exportação que hoje o país tem (OSÓRIO, 2007).

A indústria de celulose no Brasil é, em sua maior parte, voltada para o mercado exterior, no ano de 2020, a porcentagem destinada à exportação no país foi de 70% de toda a produção de celulose, o que totalizou 15 milhões de toneladas, como podemos ver na Tabela 3, colocando o Brasil como principal e maior exportador de celulose no mundo. Os países que o seguem nessa classificação estão mostrados na

tabela a seguir (FAO, 2021).

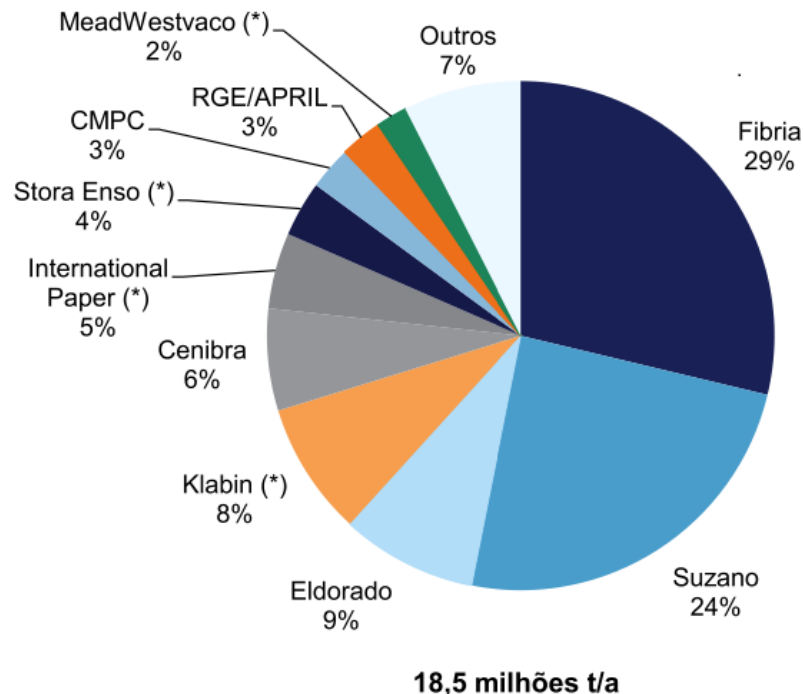
Tabela 3 – Ranking dos maiores exportadores de celulose no mundo em 2020

País	Produção 10 ⁶ t	% da produção
Brasil	15,6	22,8
Canadá	9,0	13,2
EUA	7,8	11,5
Indonésia	5,4	7,9
Chile	4,7	6,9
Finlândia	4,3	6,4
Suécia	4,3	6,4
Uruguai	2,6	3,8
Rússia	2,4	3,6
Portugal	1,3	2,0

Fonte: IBÁ (2021)

No ano de 2015 Brasil contava já com 220 empresas, em 540 municípios, atuando em 18 estados brasileiros, essas empresas geram 128 mil empregos diretos e 640 mil empregos indiretos, distribuídos em toda a cadeia produtiva. A divisão de produção de celulose no país aponta para uma concentração maior nas 5 maiores empresas desse setor no país (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

Figura 1 – Porcentagem da produção nacional por empresa em 2014



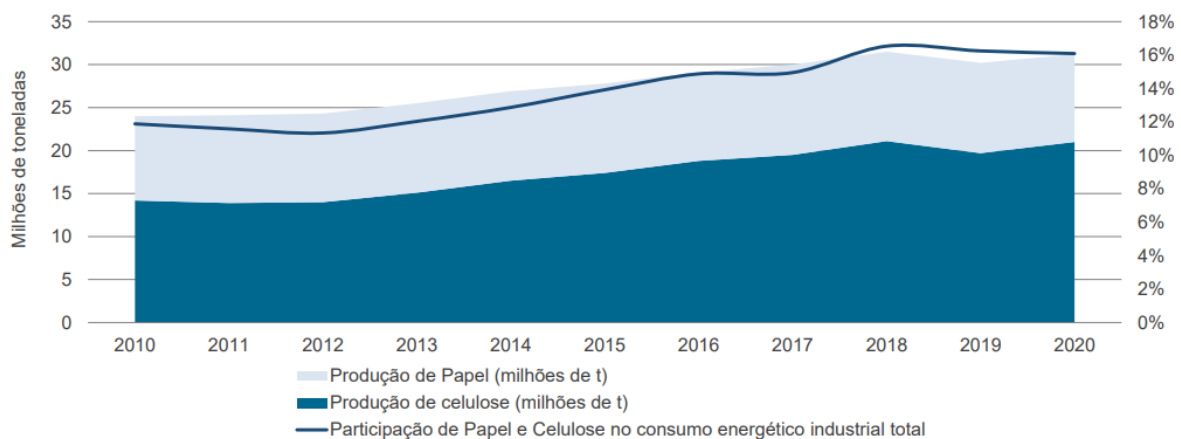
Fonte: SILVA; BUENO; NEVES (2016)

A Figura 1 mostra a capacidade de produção das principais produtoras no ano de 2014. A Fibria e a Suzano juntas são responsáveis por 53% da capacidade total, onde a primeira fábrica celulose de eucalipto e a segunda tem uma planta integrada

para produção de papel. Das principais observadas, a Klabin e a Rigesa são consideradas as maiores em produção de celulose fibra longa não branqueada (SILVA; BUENO; NEVES, 2016).

Um dos fatores importantes a serem considerados é o consumo energético que o setor possui no cenário nacional, próximo a 16% do total nacional, sendo ele bastante significativo, sabendo que em contrapartida o setor é um grande gerador de energia e que vem crescendo cada vez mais com novos projetos no Brasil, como parte de um dos grandes contribuidores para geração de energia renovável. Na Figura 2 podemos ver a produção de papel e celulose total e o consumo de energia ao longo dos anos (EPE, 2021).

Figura 2 – Repartição da produção de papel e celulose e peso do consumo energético do setor na indústria nacional



Fonte: EPE (2021)

3.2 Processo Kraft

O processo Kraft, hoje, é o processo mais utilizado na fabricação de papel no mundo, aproximadamente 96,7% da produção mundial utiliza desse processo em suas plantas. Esse método foi uma adaptação do já conhecido Processo Soda, que se baseia na utilização de soda cáustica, e segundo pesquisadores em 1879, técnicos de uma fábrica de celulose, substituíram o carbonato de sódio por sulfato de sódio como fonte de reposição, gerou resultados positivos em ganho de conversão, qualidade do produto e versatilidade. Com essa descoberta, em 1884, o alemão Carl Dahl patenteia o processo então conhecido como “processo sulfato”, mas ao decorrer dos anos e pela grande resistência das fibras obtidas, o processo foi nomeado Kraft que em alemão significa força e resistência (FOELKEL, 2019).

Esse processo, como qualquer outro, oferece vantagens e desvantagens para quem o utiliza, o Quadro 2 mostra esses pontos.

Quadro 2 – Vantagens e desvantagens do Processo Kraft

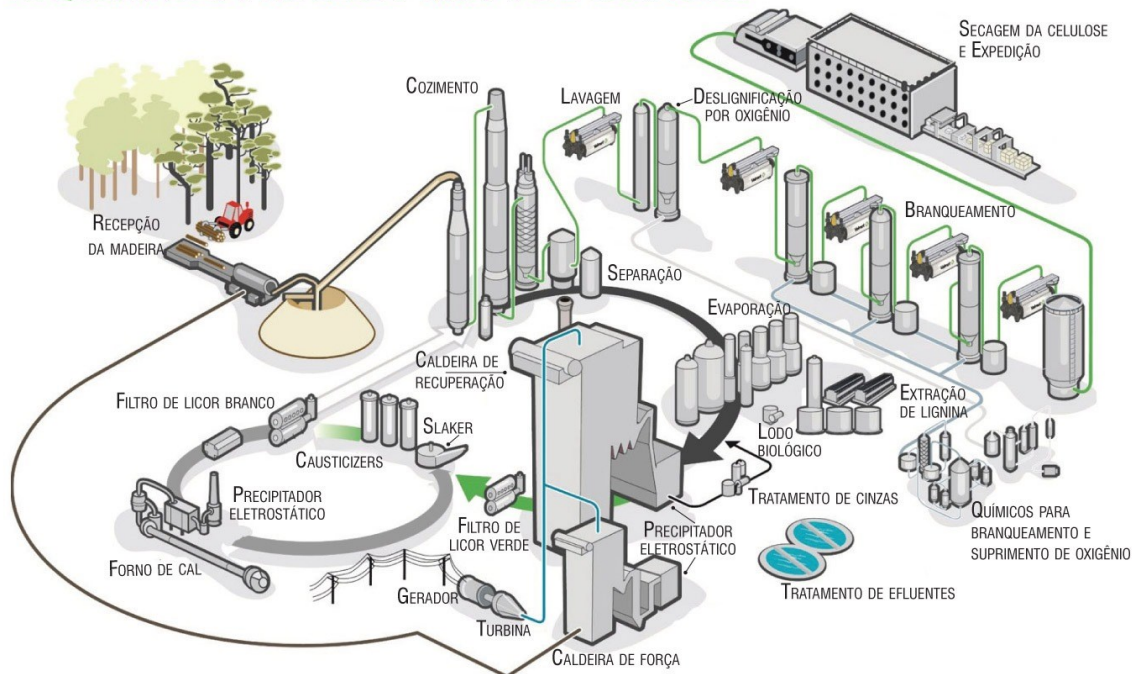
Vantagens	Desvantagens
Maior Resistência da pasta celulósica e também maior alvura	Odor dos gases produzidos
Recuperação de licor de cozimento com tratamento de efluentes e de reagentes	Alto custo de Investimento
Maior flexibilidade na utilização de diferentes espécies de madeira	Baixo rendimento da polpação (52 a 54%)
Ciclo de cozimento mais curto que em outros processos (Sulfito)	Alto custo de branqueamento

Fonte: REIS (2021)

O processo Kraft é constituído de várias etapas, demonstrada na Figura 3.

Figura 3 – Esquema do Processo Kraft de Papel e Celulose

ESQUEMA DO PROCESSO KRAFT DE CELULOSE



Fonte: TIMMER (2020)

O objetivo do processo Kraft é a retirada da lignina, que é responsável pela ligação entre as fibras da madeira, sem que essas fibras sejam danificadas ou com o mínimo de degradação dos carboidratos possível. Essa retirada é necessária pois a lignina deixa a celulose com uma aparência escura na celulose e não gera resistência

no produto (CORREIA, 2010).

A primeira fábrica a contar com o processo Kraft no Brasil foi criada em 1950, no estado do Paraná, na cidade de Monte Carlo, e tinha como matéria-prima o pinheiro. A produção de celulose do eucalipto também pelo processo Kraft, teve início alguns anos depois, em 1957, no estado de São Paulo. Atualmente o processo Kraft é responsável por aproximadamente 81% do processamento de madeira no país (HILGEMBERG, 2009).

3.2.1 Etapas do Processo Kraft

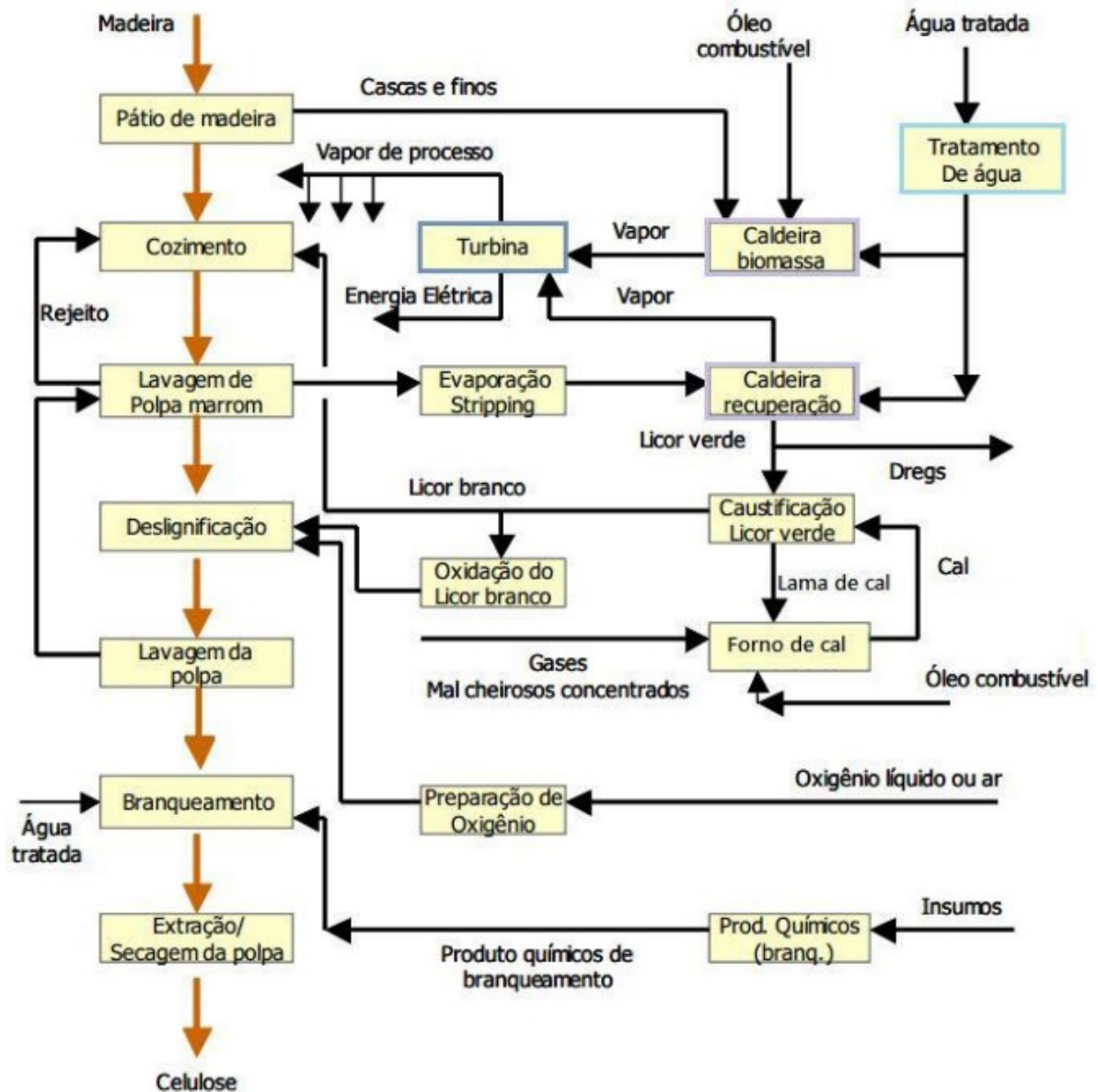
As etapas do processo Kraft nas indústrias brasileiras começam com o descascamento da madeira, que retiram as cascas, essa etapa é importante pois a parte descartada pode interferir negativamente nas propriedades físicas do produto, além disso essa etapa diminui os reagentes que participarão das próximas etapas, facilitando o processo de lavagem e peneiração. Esse processo consiste na introdução das toras de madeira em um descascador, que tem um movimento rotativo que proporciona fricção entre as paredes e a madeira, que causa o desprendimento das cascas (IBA, 2021).

Em seguida, vem a etapa de picagem, que tem como objetivo diminuir o tamanho das toras para facilitar a penetração do licor de cozimento, essa picagem é feita, na maioria dos casos por picadores de disco com múltiplas facas e de tambor. Esses fragmentos já picados são chamados de cavacos e esses cavacos são classificados de acordo com tamanhos padrões, essas etapas são conhecidas como a preparação do cavaco (CORREIA, 2010).

A próxima etapa acontece dentro dos reatores, que nesse caso são chamados de digestores, esses são carregados com cavacos, com os digestores carregados adiciona o licor branco constituído de hidróxido de sódio $NaOH$ e sulfeto de sódio Na_2S , em uma solução de aproximadamente 12,5%. A temperatura então é elevada no sistema entre 165°C a 175°C que é a temperatura ideal para cozimento, processo que leva cerca de 3 horas para completar, é nesse tempo que o licor causa a dissolução da lignina (SHREVE; BRINK, 1994).

Temos um fluxograma mais detalhado do processo Kraft na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma detalhado do processo Kraft



Fonte: PIOTTO (2003)

Com o cozimento concluído, ocorre uma lavagem da polpa para que consiga a separação da pasta de celulose do licor preto e as fibras restantes, essa lavagem é feita com água quente. Após a separação o licor segue para a recuperação química e as fibras para o branqueamento. Essa lavagem é importante dentro do processo, pois tem como objetivo a remoção do licor residual para evitar a contaminação da pasta, a recuperação de reagentes químicos com pouca diluição e também recuperar resíduos de madeira no licor para utilização com combustível (PIOTTO, 2003).

A polpa, depois de lavada, passa por diversos tipos de grades e peneiras para a retirada de impurezas sólidas, como pedaços de madeira não cozidos, e até mesmo pedaços de natureza estranha como areia, pedras e fragmentos de metal. A seleção de equipamentos para essa separação se baseia no fato de as impurezas serem, em

sua maior parte, cerca de 70%, maiores que as fibras, apenas 1-2% menores e o restante de dimensão intermediária (SHREVE; BRINK, 1994).

Antes da etapa de branqueamento, ocorre a deslignificação, também conhecida como pré-branqueamento, que consiste na remoção de derivados da lignina ainda remanescentes na pasta, esse processo é feito com oxigênio em meio alcalino, onde esse meio é, geralmente o licor branco oxidado. A deslignificação é feita em reatores pressurizados com temperaturas a cerca de 100°C devido à baixa solubilidade do oxigênio no licor branco (MJOBORG, 1999).

O próximo passo então é o branqueamento da polpa que resulta numa melhoria das propriedades da celulose, como a alvura, a limpeza e a pureza química, esse processo pode ser descrito como um tratamento físico-químico. O tratamento ocorre em peróxido de hidrogênio, soda cáustica, dióxido de cloro e oxigênio em cinco estágios. Os parâmetros de eficiência utilizados para medir o branqueamento são basicamente padrões e propriedades ópticas da pasta, opacidade, absorção ou reflexão da luz (SHREVE; BRINK, 1994).

3.2.2 Recuperação do Licor preto

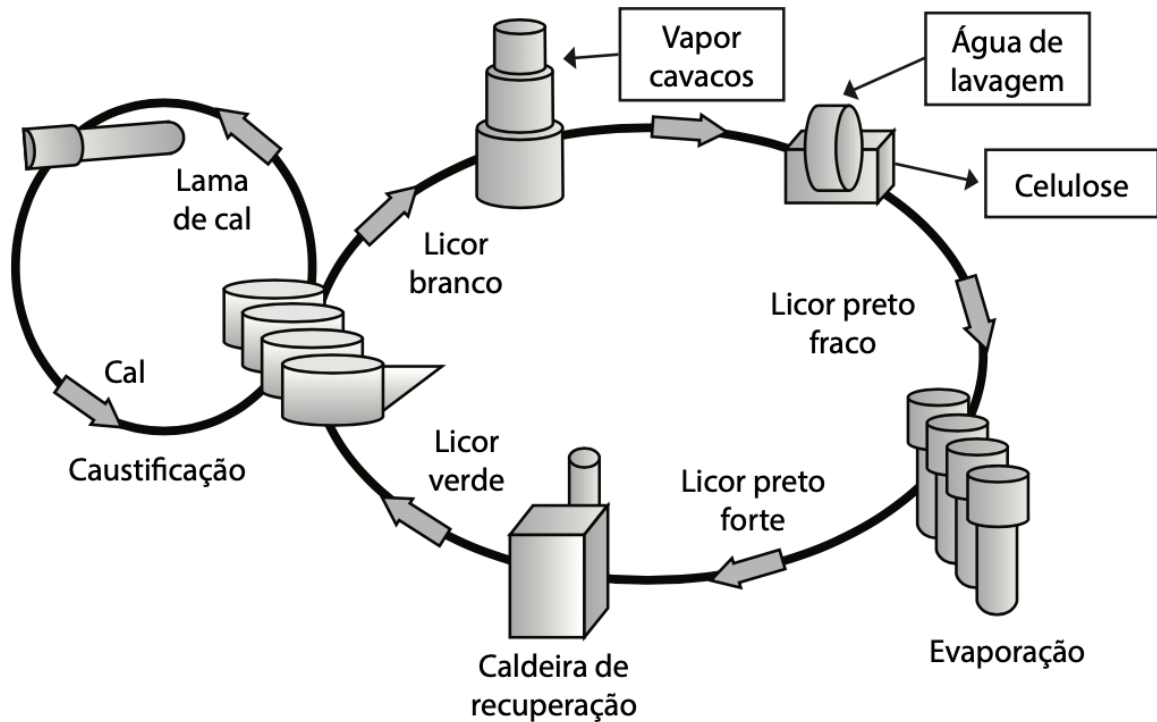
O subproduto da etapa de cozimento da madeira é chamado de licor preto, rico em lignina, e reagentes químicos vindos da etapa de polpação. Esse licor segue para o processo de recuperação química que tem por objetivo a recuperação máxima dos compostos, para que possa ser reutilizado como licor branco no digestor e também a geração de energia e vapor superaquecido para diminuir o custo do processo. Esse processo é necessário para garantir a viabilidade econômica e ambiental do processo produtivo de papel e celulose (MELO, 2011).

Esse processo de recuperação consiste na restauração dos materiais inorgânicos hidróxido de sódio $NaOH$ e sulfeto de sódio Na_2S para reutilização e é composto pelas etapas de evaporação, combustão do licor preto na caldeira de recuperação, caustificação do licor verde, e calcinação (EMBRAPA, 2021).

A primeira etapa da recuperação química do licor preto é a retirada da água, ou seja, a fervura e evaporação, o que faz com que a concentração do licor preto aumente, isso é necessário para aumentar a eficiência da queima dentro da caldeira de recuperação seja maior (BATISTA, 2018).

A Figura 5 mostra uma visão geral desse processo de recuperação química.

Figura 5 – Visão Geral do ciclo de Recuperação Química



Fonte: FIGUEIREDO (2009)

O licor preto é constituído por compostos orgânicos de sódio e enxofre, carbonato de sódio Na_2CO_3 , sulfato de sódio Na_2SO_4 , sulfeto de sódio Na_2S , tiosulfato de sódio $Na_2S_2O_3$ e o ácido sulfúrico H_2SO_4 . O licor que adentra esse processo de recuperação, é conhecido como licor de baixa concentração LP15, pois possui cerca de 15% de sólidos, já o licor concentrado que sai do processo de evaporação é o LP70, pois a concentração de sólidos é de 70% (REIS, 2021).

A evaporação do licor preto é realizada em trocadores de calor, com a utilização de placas ou tubos, sendo o segundo tipo o mais utilizado, pois facilita limpeza, possibilita uma grande de pressão de vapor e uma concentração do licor, esses trocadores de calor funcionam de forma indireta, ou seja, o licor e o vapor são separados. Um dos problemas que se tem nessa etapa é a incrustação dentro dos trocadores, isso acontece com maior facilidade devido a concentração elevada do licor faz com que ele fique com uma viscosidade que dificulta o escoamento (SILVA, 2015).

Saindo da evaporação o licor preto concentrado é encaminhado a caldeira de recuperação, onde é incinerado, nesse processo de queima ocorre a redução do sulfato de sódio Na_2SO_4 em sulfeto de sódio Na_2S , que é o produto desejado nessa etapa. Ou seja, o licor preto concentrado que entra, rico em compostos orgânicos é usado como combustível nessa caldeira e após a combustão (REIS, 2021).

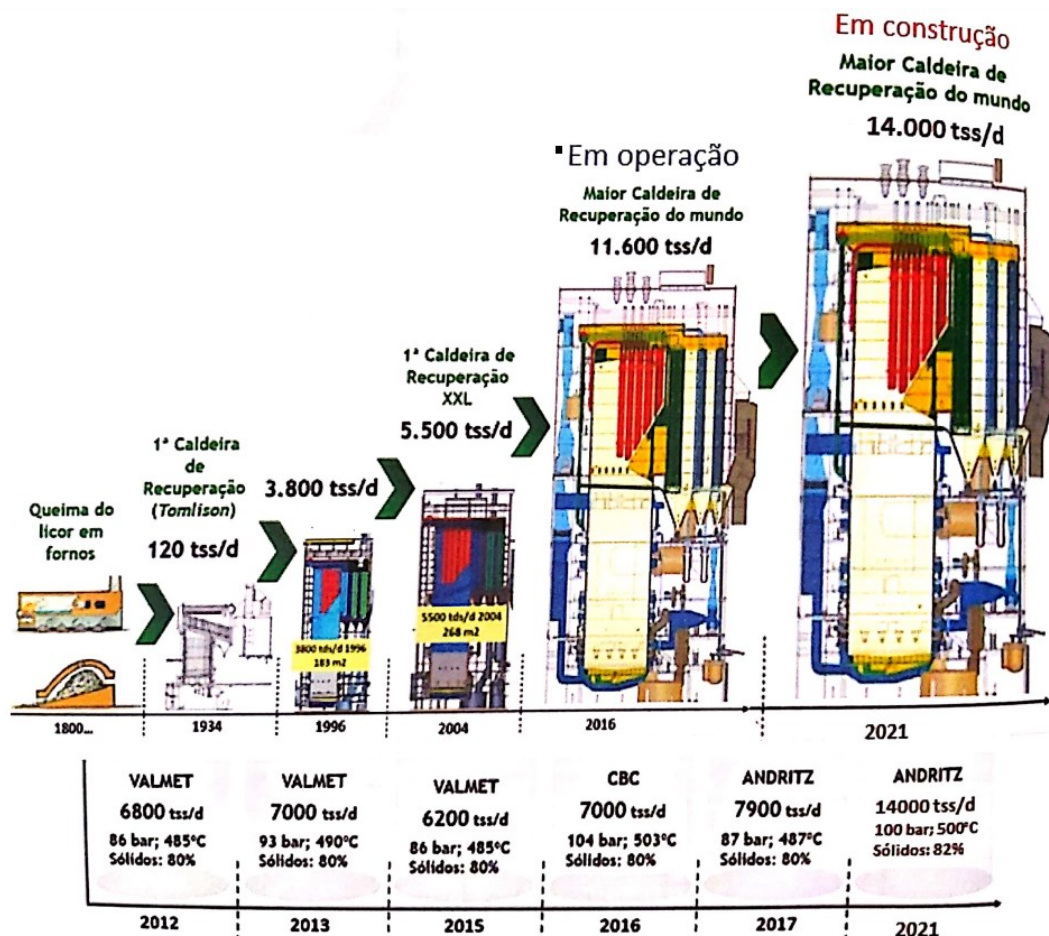
Após a queima do licor preto, o carbonato e o sulfeto de sódio fundidos formam o chamado “smelt”, esse composto segue em direção ao tanque onde ocorrerá a dissolução, após o processo de dissolução esse licor passa a ser chamado de licor verde. Esse, então, é encaminhado para caustificação, utilizando uma suspensão de hidróxido de cálcio $CaOH_2$ para tratamento desse licor verde e então gerar o hidróxido de sódio e causar a precipitação do carbonato de cálcio (REIS, 2021).

Por fim o carbonato de cálcio adentra um forno rotativo para formar óxido de cálcio e dióxido de carbono, processo conhecido como calcinação, a temperaturas acima de $1000^{\circ}C$, enquanto o $NaOH$ e Na_2S formam o licor branco para ser utilizado novamente nos digestores, completando o ciclo de recuperação (FERREIRA, 2013).

3.2.2.1 Caldeira de Recuperação

Dentro do processo de recuperação química, como discorrido antes, tem a etapa que ocorre dentro da caldeira de recuperação, essa sendo o foco deste trabalho, então, nesse capítulo será apresentada sua função, processos e sistemas.

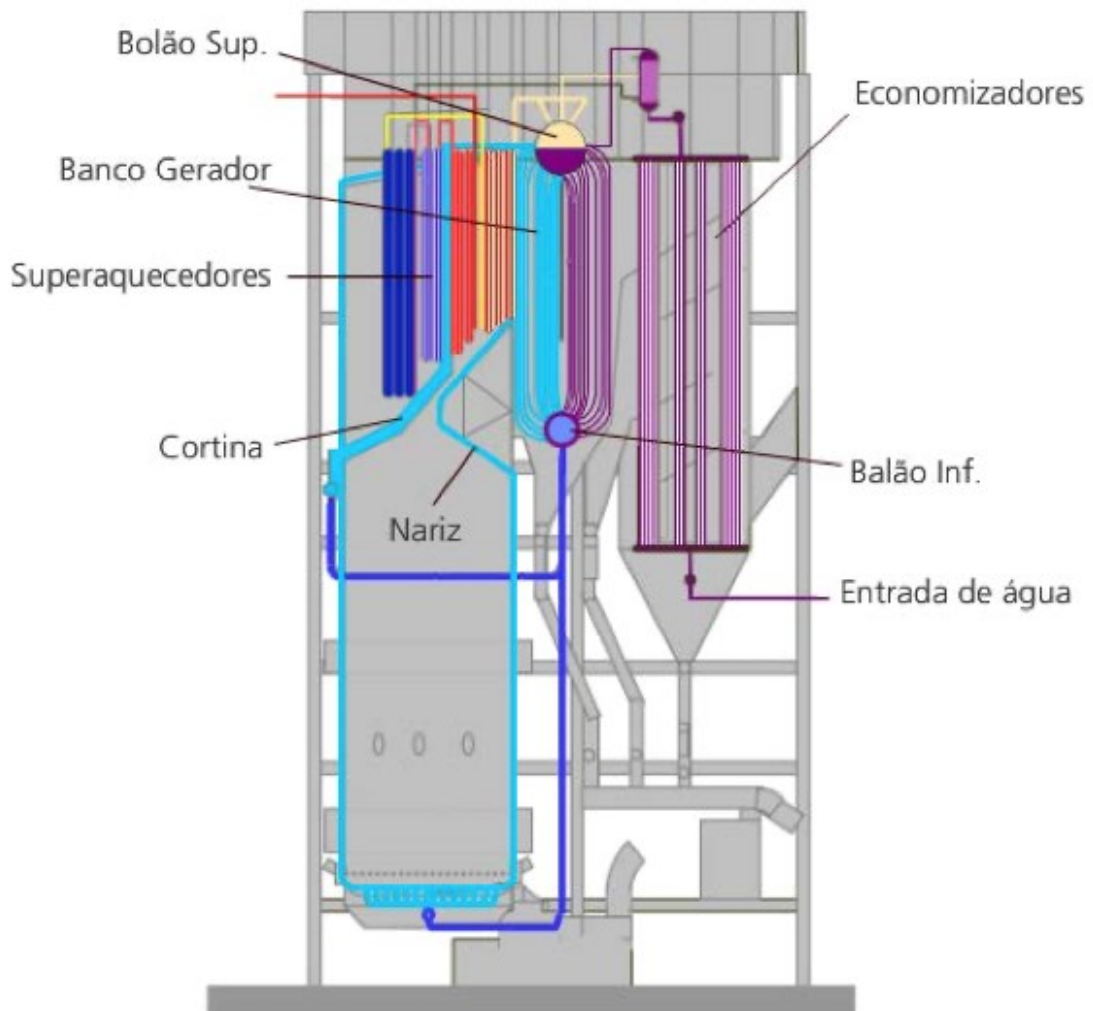
Figura 6 – Histórico da evolução das caldeiras de recuperação XXL no Brasil



Fonte: REIS (2021)

A caldeira de recuperação é um equipamento fundamental na indústria de papel e celulose, se não o mais importante, na Figura 6 temos a sua evolução durante os anos, e vemos como a demanda pelos produtos provenientes de papel e celulose, faz com que cada vez mais tenhamos a necessidade de produzir mais e por conta disso se por algum motivo venha a ocorrer sua indisponibilidade pode ocasionar uma parada geral da fábrica. As duas principais funções dessa caldeira são a recuperação química dos compostos inorgânicos envolvidos no processo, principalmente o sulfeto de sódio Na_2S e hidróxido de sódio $NaOH$, e também a geração de vapor através dos gases de combustão (CARVALHO, 2018).

Figura 7 – Componentes de uma caldeira de recuperação química



Fonte: REIS (2021)

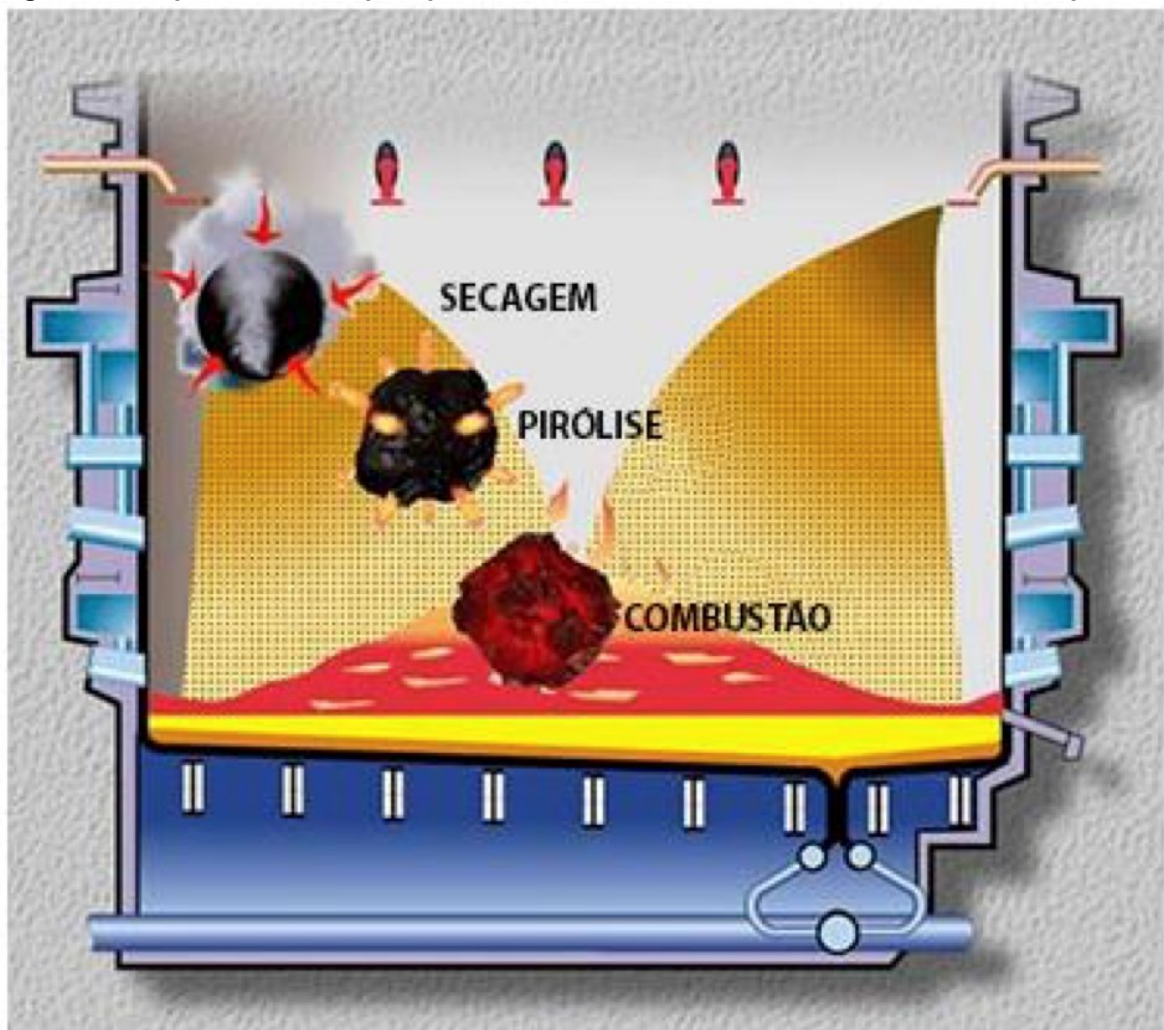
A Figura 7, mostra um esquema da caldeira de recuperação química, com os principais componentes de interesse indicados.

As etapas que ocorrem dentro da caldeira podem ser divididas em três, sendo a primeira a secagem, a liberação de compostos voláteis, que se chama pirólise, e a

combustão do carbonizado, essa última ocorre na área externa da camada formada no fundo da fornalha chamada de leito carbonizado, essas etapas estão representadas na Figura 8.

A injeção do licor preto é feita na forma de gotas, com controle de tamanho e teor de sólidos, é importante que o tamanho das gotas esteja dentro do padrão e o teor de sólidos esteja entre 60% e 85% (FERREIRA, 2013).

Figura 8 – Sequência das etapas que ocorrem dentro da fornalha da caldeira de recuperação



Fonte: VAKKILAINEN (2004)

Se muito pequenas as gotas de licor, pois existe a possibilidade de elas serem arrastadas para cima, pois passam numa velocidade elevada pelas etapas de combustão, isso prejudica a recuperação dos compostos inorgânicos, uma vez que as gotas não atingiram a camada de combustão. Já quando as gotas são maiores do que o ideal e com uma quantidade de água indesejada, essas podem causar o apagamento e até pequenas explosões, que causam instabilidade no escoamento dos

gases (FERREIRA, 2013).

Após a injeção ocorre a secagem do combustível, e logo após essa etapa, acontece a pirólise, que degrada os compostos orgânicos contidos no licor preto concentrado, de forma irreversível. Nessa etapa ocorre a liberação dos voláteis com uma temperatura em torno de 200°C, e também a queima de carbonizado do licor, produzindo os gases de combustão (COSTA, 2005).

Seguindo o caminho do licor dentro da fornalha, acontece em seguida a combustão, que a primeira região onde ela ocorre é na parte superior da pulverização, que é a combustão dos gases combustíveis, advindas da pirólise. Outra região onde essa combustão ocorre é no leito carbonizado, na camada ativa, a queima do carbonizado do licor começa e acontece a conversão para CO e CO₂, e fornecendo assim, o calor necessário para redução. O smelt formado é constituído majoritariamente de carbonato e sulfeto de sódio (FERREIRA, 2013).

Conforme Reis (2021), as reações que se utiliza para representar a queima do licor são:



Já as reações que ocorrem no leito, ou camada formada na parte inferior da fornalha, são:



3.2.2.1.1 Geração de vapor e reaproveitamento

Em uma planta de papel e celulose o consumo de energia é muito grande, e essa energia consumida é na forma de vapor e também a eletricidade em si, para viabilizar cada vez mais a produção consciente ambientalmente falando e também buscando reduzir os gastos com energia elétrica, utiliza do alto potencial de geração de vapor do licor preto (REIS, 2021).

O licor preto, após a retirada de água na etapa de evaporação, fica com uma

concentração em torno de 70%, com isso a quantidade de calor utilizada na caldeira para evaporar a água e o licor será menor, do que se o licor ainda não estivesse concentrado. Com a quantidade percentual de sólidos nesse nível proporciona uma geração energética expressiva, além do vapor gerado ser usado em outras partes da instalação, como fonte de abastecimento de outros processos e também para gerar energia elétrica, via turbo gerador (CBC, 2022).

Além da caldeira de recuperação, é comum haver caldeiras auxiliares e turbinas acopladas em geradores elétricos para manter o sistema de cogeração funcionando e assim equilibrar a geração e consumo de energia e vapor. Esse sistema garante o bom funcionamento da planta, mas devido a necessidade de vapor para consumo primário de alguns equipamentos, as indústrias menores acabam não atingindo a autossuficiência e comprando alguma parte da eletricidade, já as plantas de maior dimensão conseguem atingir a autossuficiência pela grande quantidade de vapor gerado, e algumas conseguem até comercializar a energia em excesso (SILVA, 2015).

3.2.2.1.2 Sistema de Ar

A alimentação de ar dentro da caldeira de recuperação requer uma distribuição que proporcione uma mistura efetiva do ar com os gases de combustão. As injeções de ar possuem direções, elevações que são projetados além de garantir uma mistura próxima do ideal, também para que maximize a vida útil da caldeira e tubulações e minimize as incrustações. Essas entradas de ar possuem controladores chamados de dampers localizados nas aberturas da fornalha, conforme a Tabela 4, nele temos os valores ideais para que o controle seja feito no fluxo de ar, na velocidade de rotação e outros fatores que são responsáveis, em conjunto, pela garantia da combustão completa e minimizar as emissões (VAKKILAINEN, 2004).

Tabela 4 – Parâmetros ideais para ar de combustão

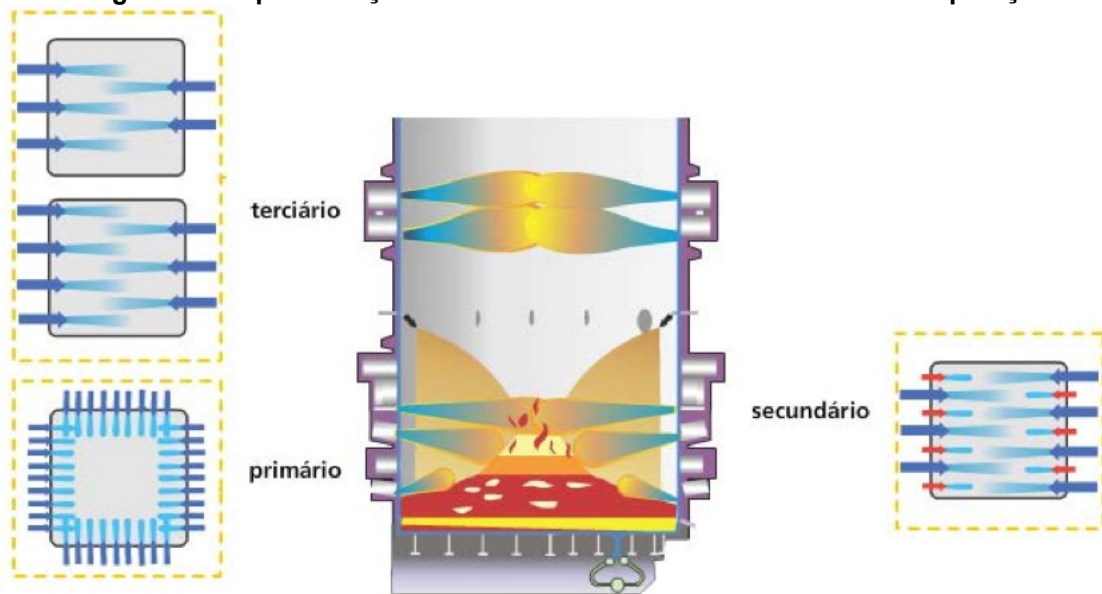
Nível de ar	Pressão	Velocidade	Fluxo	Temperatura
	mmCA	m/s	%	°C
Primário	80 - 130	30 - 50	~30	125 - 200
Secundário	150 - 250	40 - 50	~40	125 - 200
Terciário	500 - 550	50 - 80	~30	amb - 200
Quaternário	700	60 - 90	out/20	ambiente

Fonte: REIS (2021)

A injeção do ar é feita em três níveis, dependendo do grau de modernização da

planta, até quatro. Os dois primeiros possuem sua injeção no fundo da fornalha, próximo de onde é formado o leito carbonizado, e o terciário tem sua saída acima dos injetores do licor. A maior parte do ar que é introduzido na caldeira são nas entradas de ar primário e secundário, cerca de 80%, e o restante na entrada de ar terciário. Esse sistema, com entradas, direções e altura de injeção está representado na Figura 9 (VAKKILAINEN, 2004).

Figura 9 – Representação do sistema de ar em uma caldeira de recuperação

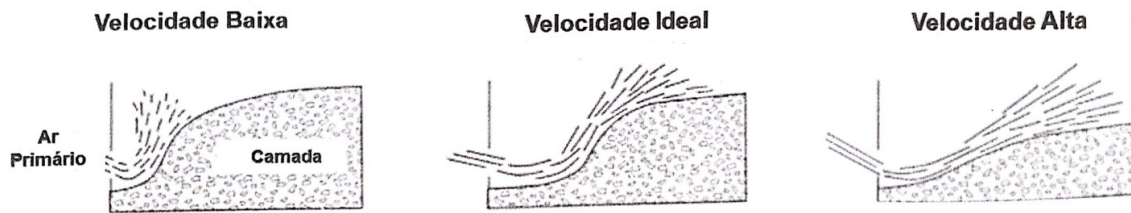


Fonte: VAKKILAINEN (2004)

3.2.2.1.2.1 Ar primário

A entrada de ar primário fica próxima a base da fornalha, onde o leito carbonizado é formado, e por estar próximo desse leito a entrada de ar deve ser injetada de forma constante para manter a estabilidade da combustão. Os objetivos desse ar primário incluem assentar o leito em uma distância segura das paredes internas da fornalha, moldar e ajustar a inclinação da camada ativa conforme Figura 10 manter a temperatura do leito dentro de uma faixa ideal para garantir as reações de redução e combustão e também funcionar como uma fonte de oxigênio para garantir a combustão homogênea na camada externa do leito (CBC, 1985).

Figura 10 – Impacto do ar primário na geometria da char bed



Fonte: ADAMS, 1997

A entrada de ar primário deve seguir alguns padrões estabelecidos, baseados na efetividade de uma caldeira de recuperação, esses padrões sugerem valores de inclinação dos bocais, que vão de 10° a 45° direcionados sempre para baixo. A distância geralmente empregada entre os bocais e a parede interna gira em torno de 670mm, sendo que nos cantos essa distância pode ser menor, para evitar o acúmulo de licor preto nas extremidades da fornalha (VAKKILAINEN, 2004).

O controle desse ar primário é feito através de dispositivos direcionados, a vazão é controlada por registro de um ventilador de ar forçado primário, a pressões são controladas por registros individuais e a vazão medida por um medidor (CBC, 1985).

3.2.2.1.2.2 Ar secundário

O ar secundário tem grande influência na operação da caldeira e fica localizado acima do leito, para garantir que a temperatura permaneça na faixa ideal na fornalha inferior. Os objetivos principais dessa entrada de ar são, primeiramente a definição da altura do leito, que é importante para impedir o seu crescimento em excesso, que causaria obstruções nas entradas de ar, segundo objetivo é fornecer oxigênio para que haja a combustão completa do licor preto, ou seja, para que ocorra de forma efetiva a mistura do combustível com o ar, acima da camada ativa do leito. Outra função importante que o ar secundário desempenha é a queima de gases ascendentes do leito, o que gera calor e quando volta para o smelt mantém a temperatura na faixa desejada (VAKKILAINEN, 2004).

A combustão deve ocorrer na parte inferior na fornalha e com um controle de temperatura ajustado evitando muitas variações diminui a possibilidade de incrustações nas superfícies de troca de calor. Outro problema evitado com um perfil de temperatura bom é o carryover, que são as partículas não queimadas do licor preto, que também geram incrustações (VAKKILAINEN, 2004).

O arranjo dos jatos do ar secundário é projetado com a finalidade de promover uma mistura eficiente das correntes de fluxo desse nível de ar para que a combustão ocorra de forma estável e no local ideal, que é a fornalha inferior (ADAMS, 1997).

O controle de entrada do ar secundário também é feito pelo registro de ventiladores de ar forçado, a pressão é regulada por um registro individual e a medida de vazão é realizada por um medidor, assim como no ar primário. Um ajuste importante que é realizado na entrada desse ar é o dos teores de CO_2 e O_2 , porque esses teores afetam de forma direta a eficiência de combustão do licor (CBC, 1985).

3.2.2.1.2.3 Ar terciário

A entrada do ar terciário geralmente fica localizada logo abaixo do nariz da caldeira, e é realizada nas duas paredes opostas da fornalha. Esse nível de ar, tem como objetivos o fornecimento de oxigênio para queimar o restante do combustível advindo da fornalha inferior, isso acontece, pois, o fluxo criado os leva para a região do ar terciário e ali ocorre a mistura com o ar. O segundo objetivo desse ar é impedir o arraste de materiais particulados à região superior da caldeira, além de reduzir a emissão de gases poluentes para a atmosfera (VAKKILAINEN, 2004).

A disposição indicada para os jatos de entrada do ar terciário é que esses fiquem na posição horizontal em ambas as paredes da caldeira, podendo assim aproveitar da geometria do nariz e utiliza-lo da melhor forma possível, a altura em relação aos injetores de licor preto fica em torno dos 2 metros. O controle de velocidade é feito por registros e essa deve sempre ser mantida em valores elevados para garantir uma boa mistura e penetração (CBC, 1985).

3.2.2.2 Caustificação

A Caustificação é um dos sistemas mais importantes no processo de recuperação química, pois é nele que realiza-se a final transformação do licor preto para licor branco, tendo simples reações químicas e processos de filtração (POTRICH, 2014).

Ao diluir o smelt, proveniente da caldeira de recuperação no licor branco franco, que é um licor branco altamente diluído, considerado um resíduo do processo de caustificação, obtemos o licor verde (FIGUEIREDO, 2009).

No contato deste licor verde com a cal virgem comprada ou recuperada proveniente do forno de cal, ocorre uma reação de extinção ou, normalmente

chamada, de apagamento, produz o licor branco e carbonato de cálcio, também chamada de lama de cal (FIGUEIREDO, 2009).

Está lama de cal precisa ser separada da parte líquida através de sistemas de filtragem, para que o licor branco retorne ao processo. A lama de cal, um subproduto deste processo de filtragem possui seu processo de recuperação (FIGUEIREDO, 2009).

3.2.2.3 Forno de cal

Os fornos rotativos são amplamente usados no processo de papel e celulose, para a recuperação da lama de cal, com o intuito de realizar sua calcinação, podendo até ser caracterizado como um reator químico contínuo (REIS, 2021).

No seu interior ocorre a reação de calcinação onde por um lado tem a entrada de carbonato de cálcio e na outra extremidade a saída de óxido de cálcio, após o fornecimento de energia pelo forno (REIS, 2021)

Junto ao movimento do forno o óxido de cálcio obtido ao final do processo, possui a característica de pelotização, muito importante para o processo da caustificação, pois ela que irá auxiliar no tempo de reação lá no processo de apagamento (GREEN; HOUGH, 1992).

Mas a eficiência desse processo está ligada desde a caldeira de recuperação, pois se não temos uma redução adequada na caldeira, não teremos um licor verde ideal, tendo uma reação de apagamento ineficaz, trazendo uma concentração inadequada ao processo de recuperação da cal, podendo causar assim problemas ao sistema, como colagem nas paredes do forno ou uma má calcinação por alto índice de matéria indesejada (REIS, 2021).

3.3 Análise estatística

3.3.1 Distribuição Normal

A distribuição normal é considerada umas características estatísticas mais analisadas na probabilidade, também chamada de Gaussiana, ela se caracterizada onde a média dos valores daquele universo de amostra é o maior valor encontrado, igual a sua mediana, pois a curva possui simetria (TRIOLA, 2008).

Uma grande quantidade de métodos estatísticos parte do pressuposto que o universo da amostra é de distribuição normal, por esse motivo existem diversos testes

para determinar a normalidade da curva da distribuição, sendo um dos mais usado o de *Shapiro-Wilk* (ÖZTUNA et al., 2006).

Este possui um valor de prova, valor-p, que verifica o grau de concordância entre os dados e a hipótese nula (H_0), quando há distribuição normal, pois, quando menor esse valor-p, menor a chance de os valores apresentarem a característica da Gaussiana (LOPES; CASTELO; SOARES, 2013).

3.3.2 Análise Quantitativas não paramétricas

Quando não existe características de normalidade no universo da amostragem, outros fatores são analisados, se são dados quantitativos ou qualitativos, e pelo fato de não terem essa característica da Gaussiana, são chamados de não paramétricos (NETO et al., 2017).

Ao não tem um parâmetro interno, os dados são comparados com outras variáveis, possuindo outros tipos de análises a serem empregadas, uma das mais conhecidas é o boxplot, auxiliando a identificar como os valores se comportam na amostra e quais que estão muito discrepantes (SILVA, 2011).

No tratamento de dados via o gráfico boxplot, consegue visualizar a amostra com características de normalidade, mesmo ela não tendo, possibilitando assim algumas análises, mas não de maneira a afirmar estatisticamente a correlação entre os dados, trazendo somente uma análise descritiva comparativa (CAPELA; CAPELA, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os dados para realização deste trabalho foram cedidos por uma empresa do ramo de papel e celulose do estado do Paraná. Eles foram tirados através dos sistemas de leitura de dados da empresa, eles compreendem um período de 3 meses, de janeiro a abril de 2022, foi o momento que os instrumentos de leitura dos equipamentos estavam calibrados para as medições.

Os dados, referente ao Grau de redução, são obtidos por meio de análises no laboratório da empresa e são realizados, periodicamente, uma vez por dia, já todos os outros dados são retirados online a cada minuto. Logo o material de estudo do trabalho é o sistema de ar da caldeira, como a eficiência da reação que ocorre no seu interior.

4.1.1 Dados da caldeira de recuperação

Em uma indústria temos características pertinentes a cada projeto, neste caso a caldeira estudada em questão tem as seguintes características. Ver Quadro 3

Quadro 3 – Característica de projeto de uma caldeira de recuperação

Característica	Informação
Marca	Andritz Brasil LTDA / Andritz INC.
Referência	A10239
Capacidade de geração de vapor	160.7 kg/s (quilos / segundo)
Capacidade de queima de sólidos	3.300 tss/d (tonelada de sólidos secos / dia)

Fonte: Autoria própria (2022)

4.1.2 Softwares de análise de dados

Cada um dos dados analisados necessita ser submetido a filtros e análises, para isso utilizou-se dois programas, primeiramente o Wedge 8.2 da Trimble INC. para levantamento de dados e filtros, o qual a empresa possui licença para atualização, e na sequência o MiniTab 21.3 da MiniTab INC., que estava sendo utilizado em sua licença Trial 30 dias para realizar a análise estatísticas desses dados.

4.2 Métodos

Para realizar a análise dos dados, usou-se o primeiro chamado Wedge v8.2, da empresa Trimble INC, o qual tem capacidade para fazer um primeiro filtro nos dados.

Nela os dados coletados através do sistema da empresa e foram filtrados para uma queima da caldeira acima de 2.000tss/d, pois abaixo disso a caldeira deixa de queimar licor e começa realizar a queima de óleo, não gerando material fundido, smelt, para a análise de grau de redução, como também gera impacto nos dados, se análises fossem realizadas nestes momentos.

Depois de realizar esses filtros utilizou-se a ferramenta MiniTab v21.3, da empresa MiniTab INC. para a análise estatística dos dados e suas possíveis relações.

4.2.1 Análise das amostras

Como as variáveis são caracterizadas como dependentes quantitativas, elas serão submetidas aos testes de normalidade, se eles apresentarem parâmetros normais de distribuição, será utilizado o teste de comparação de dois grupos independentes, teste T de student, no entanto, caso não seja verificada a normalidade das amostras, iremos utilizar um método de análise comparativa não paramétrica, chamada de box-plot.

Abaixo no Quadro 3 temos os dados que iremos analisar neste trabalho.

Quadro 4 – Dados a serem analisados nos softwares

Primários	Secundários
Grau de redução	Relação ar/tss
Ar primário	Concentração de licor preto
	Ar Secundário
	Gases de combustão - O ₂

Fonte: Autoria própria (2022)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os dados enviados pela empresa, conforme indicados na metodologia, o primeiro passo foi realizar um filtro, eliminou-se qualquer valor que estava a abaixo de 2.000tss/d de queima de licor na caldeira, para que não exista valores que irão impactar nos resultados, após isso criou-se um filtro binário referente a valores de grau de redução, sendo 1 para maiores e iguais a 90% e 0 para valores abaixo. Pode-se conferir as trends na Figura 11.

5.1 Análise de Normalidade

Foi utilizado o MiniTab para fazer o teste de normalidade, e os resultados demonstraram, representados na Tabela 5. que nenhuma das variáveis que iremos estudar possui características de parâmetros normalizados.

Tabela 5 – Dados obtidos dos testes de normalidade

Medidas	Grau de redução		Ar primário	
	0	1	0	1
média	84.131	92.986	28.894	29.349
4ºQ (máximo)	89.869	96.737	33.247	35.076
3ºQ	87.091	94.64	30.04	30.842
2ºQ (mediana)	84.66	93.05	28.531	29.514
1ºQ	82.949	91.442	27.859	27.891
mínimo	79.961	90.183	24.844	24.459

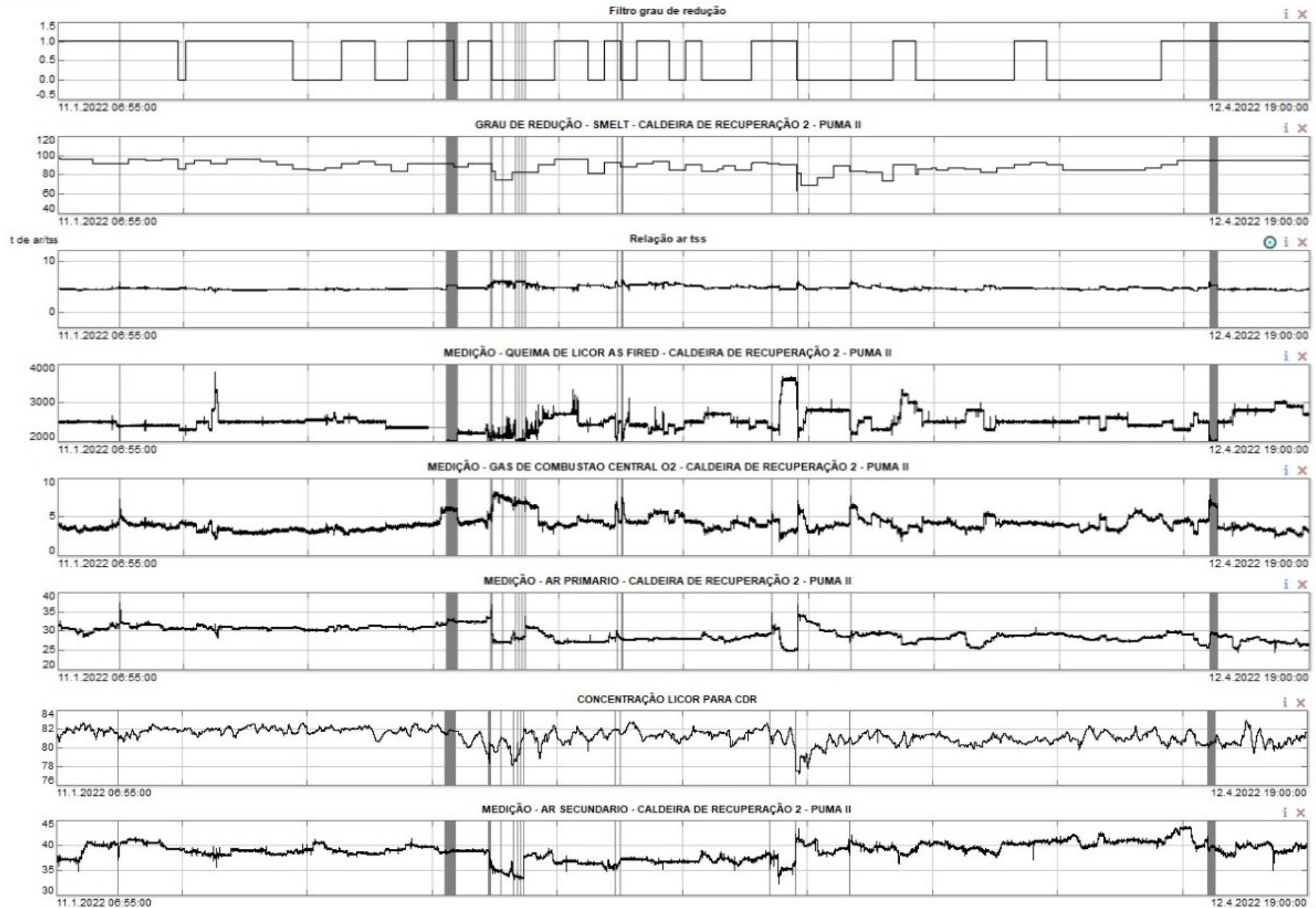
Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se realizar essa afirmação pois obteve-se os valores- $p < 0,05$, pois em comparação com confiabilidade de 95% do teste, obtidos através da análise de testes de normalidade de Ryan-Joiner, que é bastante similar com o popular teste Shapiro-Wilk.

Nas Figuras 12 e 13, pode-se verificar tanto o comportamento da amostragem, na análise de normalidade como no histograma, que os dados não apresentam características de normalidade.

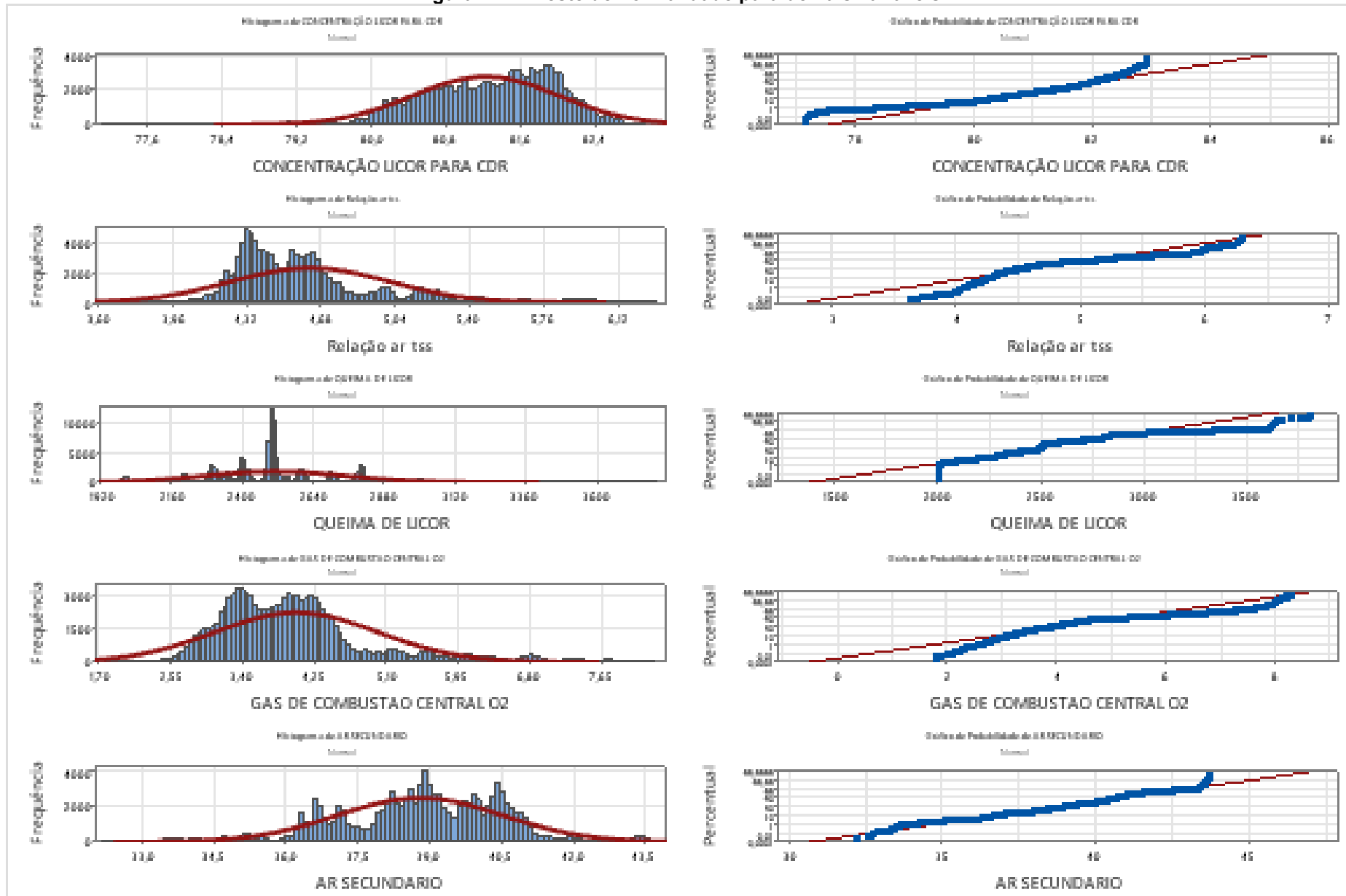
Por conta destes resultados obtidos a análise foi a comparativa não paramétrica para todos os dados.

Figura 111 – Trends das variáveis analisadas



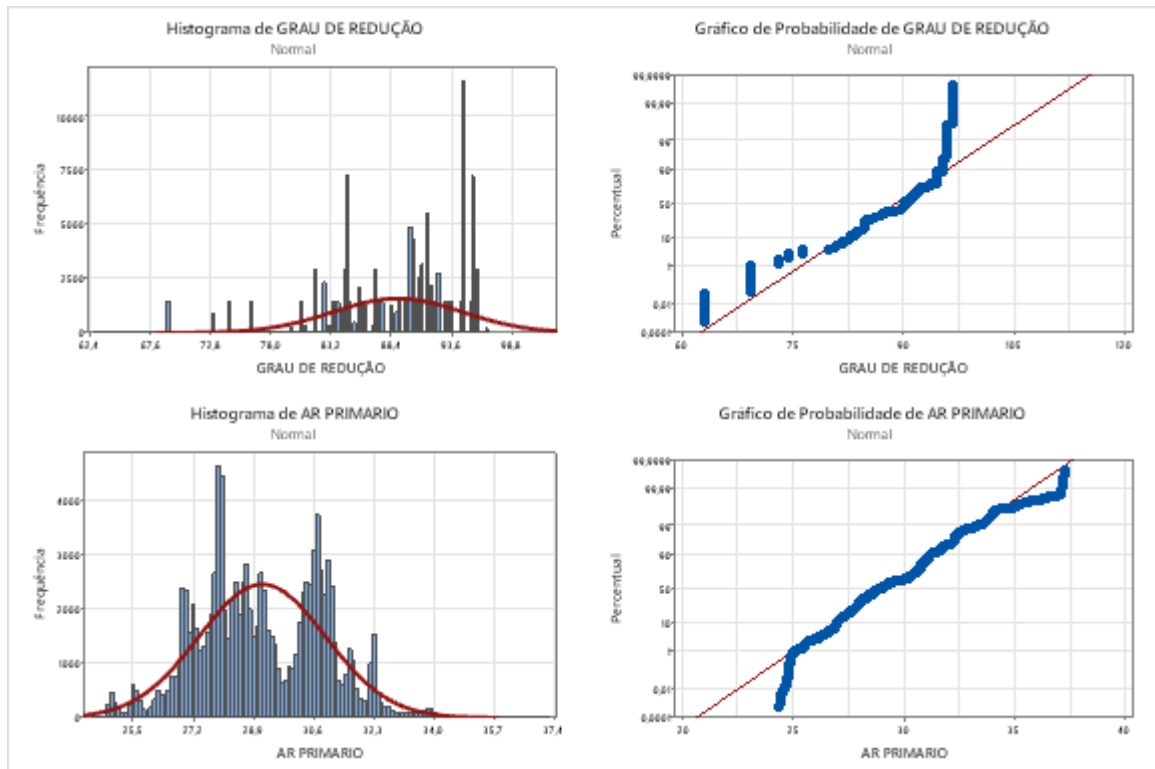
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 122 – Teste de normalidade para demais variáveis



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 133 – Testes de normalidade para grau de redução e ar primário



Fonte: Autoria própria (2022)

5.2 Análise Comparativa

5.2.1 Grau de Redução e ar primário

Nesta análise, obteve-se o gráfico boxplot, ele é uma ferramenta que utiliza valores mínimos, máximos e medianas, 1º e 3º quartil, como também pode ter os chamados outliers, com essa análise ele automaticamente faz uma varredura em todos os dados e aqueles que tem um desvio muito grande a partir da mediana, são chamados estes de outliers, já o restante é a amostra em análise, e cada um dos quartis representa 25% desta amostra, sabendo que do 1º e 3º quartil representam 50% da amostra total, e com o auxílio do MiniTab, geramos os dados da Tabela 6, onde realizamos a comparação entre o ar primário e o filtro do grau de redução, estipulado anteriormente em "0" para valores menores que 90% e "1" para valores maiores ou iguais a 90%.

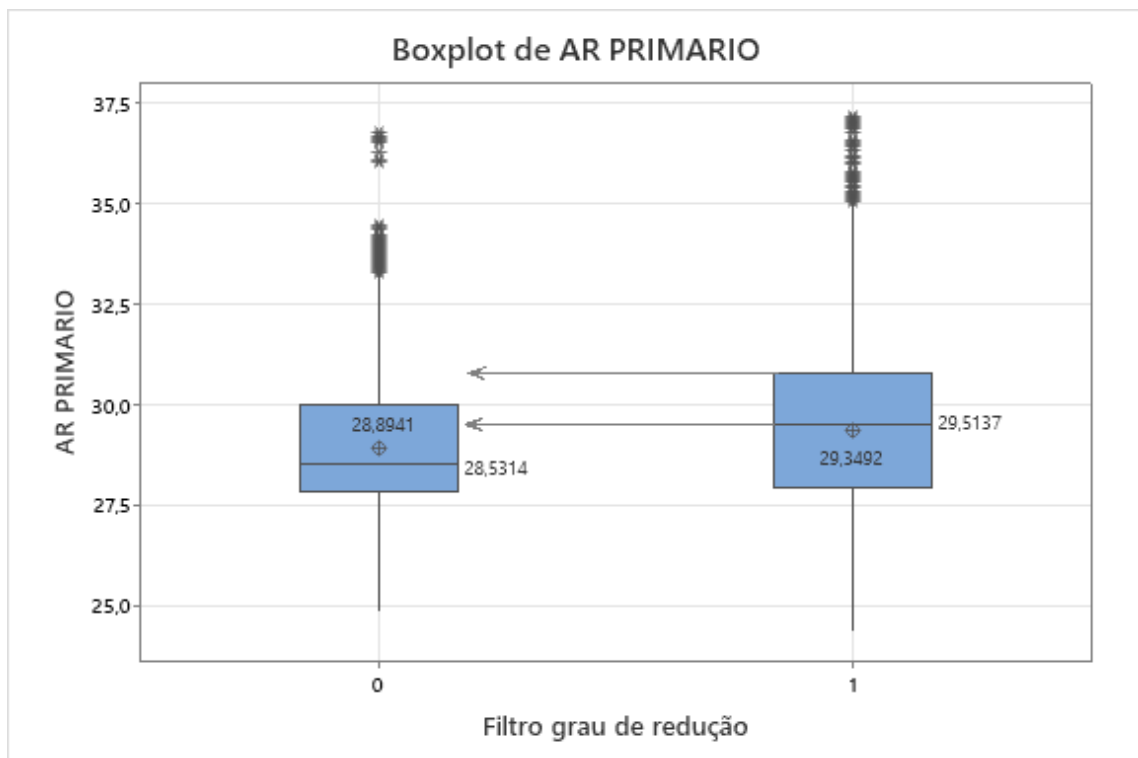
Esta tabela traz os dados da Figura 14 que já apresenta tendências em existir certo impacto em determinados momentos, como podemos ver nos valores acima da mediana, 2º e 4º quartil.

Tabela 6 – Dados da análise comparativa entre grau de redução e ar primário

Variável	N	média	desvio padrão	valor-p
Grau de redução	109901	88.92	5.566	<0.005
Ar primário	109739	29.14	1.787	<0.005
Relação ar/tss	109901	4.626	0.305	<0.005
Concentração licor preto	109739	81.21	0.779	<0.005
Queima de licor preto	108137	2513	239.4	<0.005
Gás de combustão - O ₂	109739	4.039	0.962	<0.005
Ar secundário	109739	38.79	1.715	<0.005

Fonte: Autoria própria (2022)

Nesta comparação encontra-se um batente mínimo de trabalho para que tenhamos uma maior chance de obtermos valores significativos de grau de redução, gerando assim um certo impacto ao grau de redução.

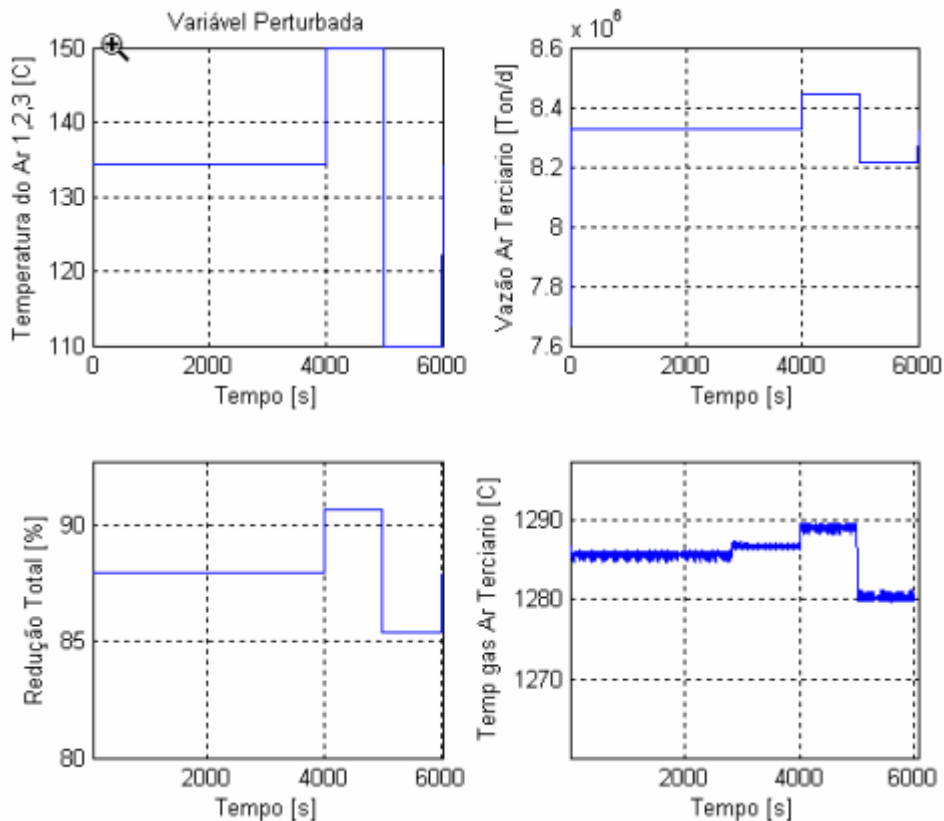
Figura 14 – Análise comparativa entre grau de redução e ar primário

Fonte: Autoria própria (2022)

Isso ocorre por conta que se tiver maior fluxo de ar primário entrando da caldeira, a camada conseguiria se solidificar melhor, tornando assim um ambiente mais favorável para a reação de redução ocorrer, mas tendo um fluxo de ar primário muito alto, pode ocasionar uma movimentação da camada gerando um impacto futuro no grau de redução.

No trabalho de Ivan (2007), ao relacionar todos os ares da caldeira, obteve-se um resultado satisfatório, conforme figura XX, verifica que ao aumentar a temperatura do ar, em todos os níveis, a redução total aumenta, isso se dá pela necessidade de energia que a reação necessita para realiza-la.

Figura 15 – Resposta do modelo a perturbações na temperatura do ar que entra na caldeira.



Fonte: IVAN (2007)

Como o fluxo de todas as entradas de ar estão interligados através de controles, se existe um aumento no ar primário, conseqüentemente teria que reduzir os outros, sendo assim necessário analisar qual o impacto futuro que isso traria,

Sabendo que por exemplo, o ar secundário é responsável pela queima do licor e o terciário para reduzir a quantidade de fumos da caldeira, e, por conta do comportamento das amostras, não foi possível realizar uma análise de correlação entre as variáveis, grau de redução e ar primário.

Já Silva (2016), também verifica que não somente o fluxo e temperatura do ar podem auxiliar na melhora do grau de redução, como em toda a eficiência da caldeira, pois ao aplicar uma maior pressão na entrada dos ares, principalmente o ar primário, iria mantê-lo mais direcionado ao leito da caldeira, melhorando a conformação da camada, aumentando a temperatura interna e favorecendo a reação de redução.

5.2.2 Correlação entre outras variáveis

Utilizando o mesmo método anterior, mas com outras variáveis, para verificar se possuíam interferência significativa com o grau de redução, os dados obtidos seguem na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados da análise comparativa entre as demais variáveis

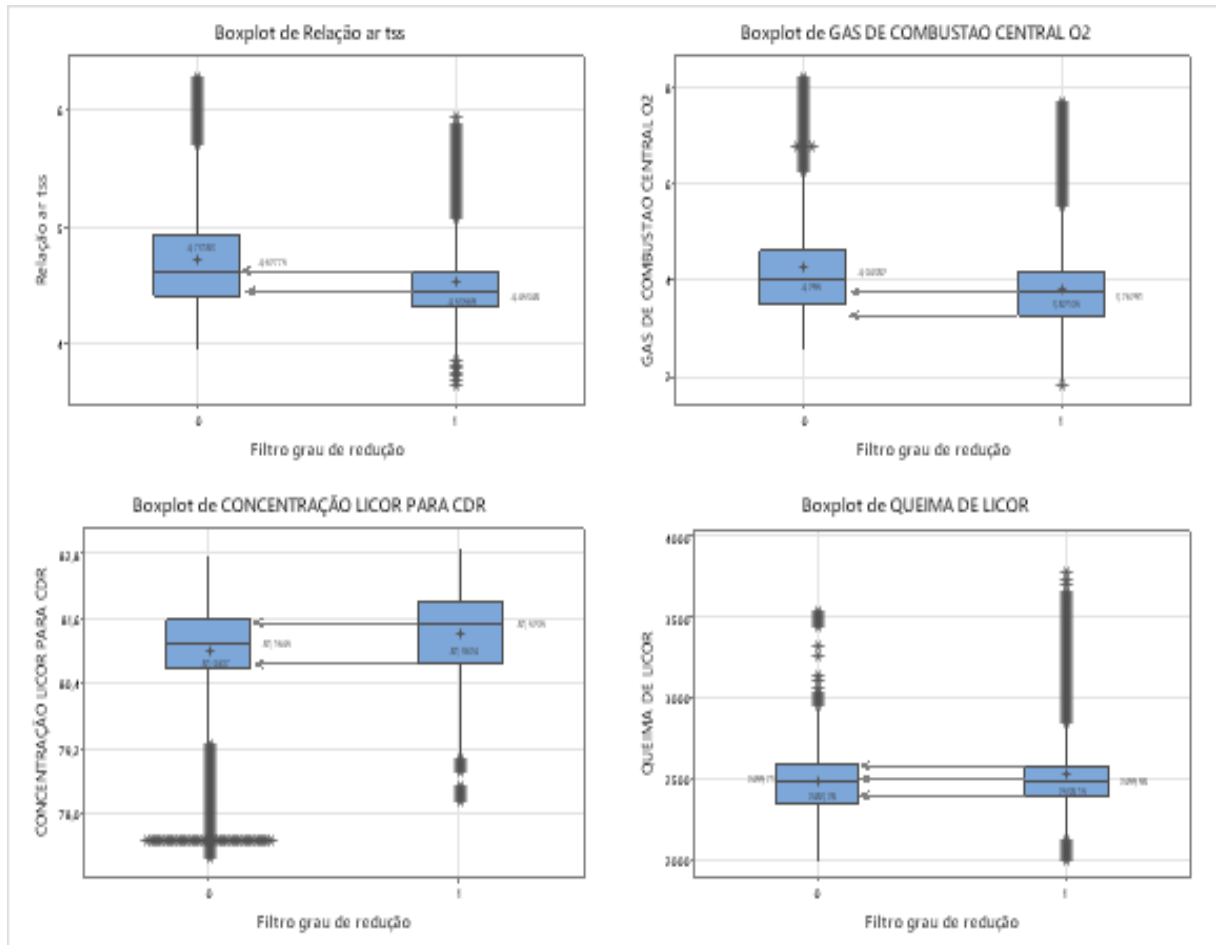
Medidas	Relação		Conc. licor		Queima de licor		Gás de comb.		Ar sec.	
	ar/tss		0	1	0	1	0	1	0	1
	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
média	4.73	4.54	81.04	81.36	2483.28	2538.15	4.30	3.82	38.84	38.78
(máximo)	5.71	5.08	82.77	82.92	2953.60	2861.44	6.30	5.58	43.31	43.18
3°Q	4.94	4.64	81.60	81.94	2601.79	2587.37	4.64	4.22	40.37	39.94
(mediana)	4.63	4.45	81.16	81.52	2499.71	2499.98	4.04	3.76	39.08	38.74
1°Q	4.42	4.33	80.68	80.79	2359.57	2405.70	3.52	3.29	37.92	37.73
mínimo	3.96	3.88	79.34	79.05	2007.76	2137.52	2.60	1.92	34.42	34.55

Fonte: Autoria própria (2022)

Novamente, com esses dados obtivemos os gráficos comparativos, podemos verificar que algumas variáveis se comportaram da mesma maneira que o ar primário, até sendo ainda mais pronunciado e outras não tiveram a mesma característica e seguem as seguintes análises. Na Figura 15 temos as variáveis que apresentaram alguma relação favorável, relação ar/tss, gás de combustão e concentração de licor.

Nesta análise podemos ver que da mesma maneira que o ar primário a concentração do licor que entra na caldeira, quando acima da sua mediana, tem maior probabilidade de atingir valores significativos de grau de redução, podemos considerar que isto ocorre pelo fato de que o licor terá menos água, podendo assim realizar uma melhor queima até sua chegada na camada de redução, logo aumentando a quantidade de matéria inorgânica para reação, favorecendo a reação de redução.

Figura 16 – Análise comparativa da relação ar/tss, gás de combustão e concentração de licor para caldeira e queima de licor



Fonte: Autoria própria (2022)

No caso da relação ar/tss e gás de combustão, os dois estão interligados, pois a relação ar/Tass é a relação de ar que está saindo da caldeira entre a quantidade de material, licor preto concentrado, que está entrando e sendo queimado.

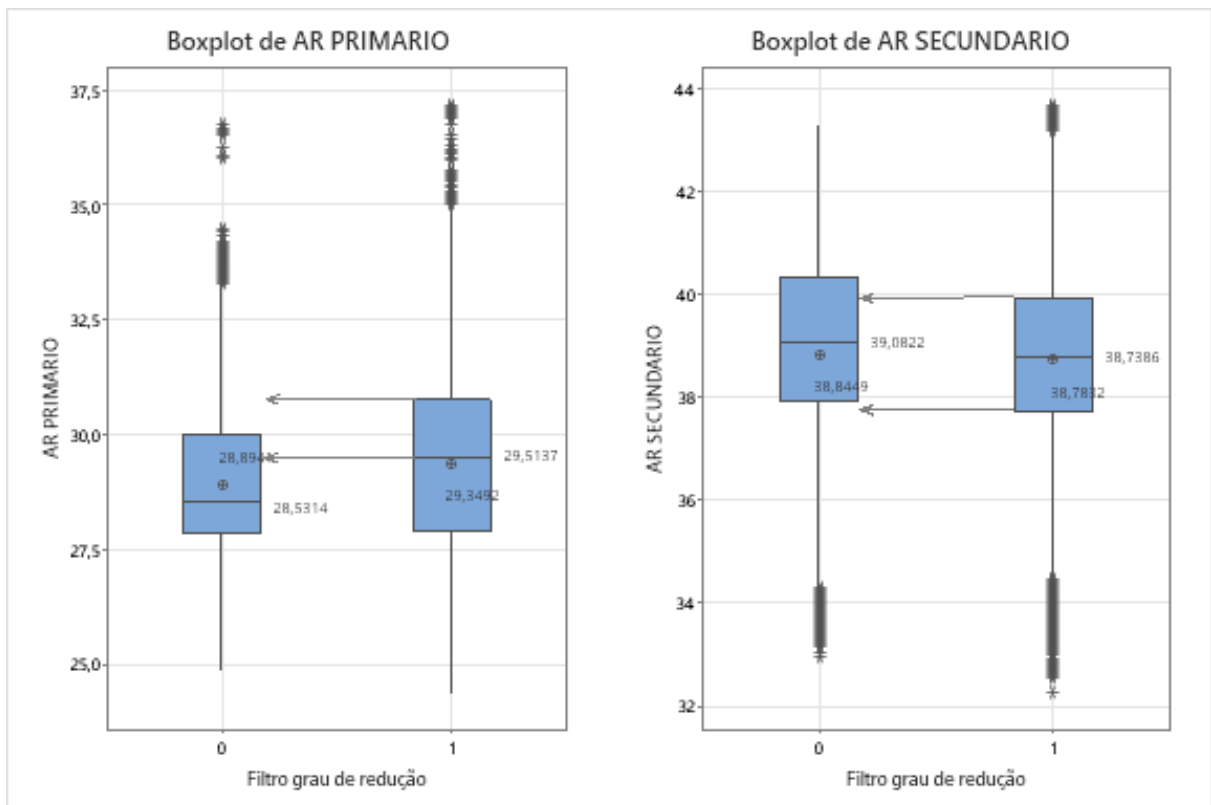
Logo, se tivermos uma redução do gás de combustão, quantidade de O_2 que sai da caldeira, teremos uma redução da relação ar/tss, pois podemos verificar no boxplot da queima de licor, que não existe diferença em relação à quando está queimando, e não se pode afirmar que a quantidade que entra impacta no grau de redução, mas vimos que se sua concentração for controlada podemos ter algo significativo.

Segundo Ivan (2007), mesmo aumentando a concentração, o efeito não é duradouro, pois havendo menos água para evaporar, seria necessário menos energia para realizara evaporação, mas por consequência a temperatura do leito iria aumentar, gerando uma queda reação de redução.

Em relação ao ar secundário, na Figura 16 verifica-se que ele não apresenta significativamente um impacto no grau de redução, mas verificou-se que tem uma leve inclinação a quando reduzido, obtêm-se uma melhora no grau de redução, isso se comprova ao verificar que quando existe um aumento no ar primário, há essa melhora, pois, o ar primário e ar secundário estão em balanço constante, pois quando um aumenta o outro diminui, e seu inverso da mesma forma.

Segundo Damasceno et al. (2020), verificou tem um comportamento inverso entre ar primário e secundário, pois com o aumento do ar primário, ocorre uma maior queima de carbono próximo ao leito, mas é preciso que sobre carbono suficiente para realizar a reação de redução, e como o ar secundário que é responsável por essa conversão, conseguindo carregar para o leito monóxido e dióxido de carbono, auxiliando a queima.

Figura 17 – Análise comparativa da relação ar primário e secundário



Fonte: Autoria própria (2022)

5.2.3 Análise complementar

Os resultados demonstraram certas características na comparação entre eles mesmos, mas há necessidade de analisar como conferir o impacto físico que cada variável interfere no processo, foi verificado que o ar primário não, somente, implica

na adição ou retirada de algum material, mas ele envolve uma situação de condição física para que a reação ocorra, podendo ser difícil computá-la na análise

Sabendo que a mais análise utilizada pelas empresas é um acompanhamento via câmeras e análises de temperaturas em tempo real, sendo que poderia ser interessante analisar os momentos que a camada estaria em sua melhor posição e a partir desses instantes, realizar os estudos analíticos necessários.

6 CONCLUSÃO

As análises realizadas mostraram que não podemos considerar sistemas de processos como parâmetros normalizados, uma vez que sabemos que a variação que temos e decorrentes de muitas variáveis, por conta de um balanço geral de fábrica.

Mediante a essas situações podemos saber que o ar primário pode realmente gerar um impacto físico no grau de redução, por realizar sua conformação de camada, mas não necessariamente na eficiência da reação, pois temos outros fatores que influenciam a mesma, como concentração do licor queimado, temperatura da fornalha, entre outros.

Em relação ao momento que se analisou mais de um parâmetro, notou-se que a grande quantidade de dados e pelo fato deles não seguirem uma distribuição normal, dificultou as análises, observando a necessidade de trazer outra ferramenta gráfica para se analisar os dados.

Logo, o boxplot se mostrou uma ferramenta bastante eficaz na leitura de dados não paramétricos, conseguindo trazer relações satisfatórias para um controle de processo.

Conseguimos assim chegar ao objetivo do trabalho, mas percebendo muitas oportunidades de melhoria, principalmente buscando como tratar os dados para uma análise estatísticas eficaz.

Principalmente quando vemos hoje, a vertente da indústria 4.0 que sempre busca um controle fino e automatizado de processo, com objetivo de alcançar os melhores resultados possíveis, e nesse quesito é que a análise de dados é tão importante, não só para prevenir algumas ocorrências, mas para utilizar o equipamento na sua melhor eficiência.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, T. N. et al. **Kraft recovery boilers**. TAPPI Press. New York, 1997.
- BATISTA, T. S. **A indústria de Papel e Celulose no Brasil: Produtividade, Competitividade, Meio Ambiente e Mercado Consumidor**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018.
- CAPELA, M. V; CAPELA, J. M. V. **Elaboração de Gráficos Box-Plot em planilhas de cálculo**. Anais do Congresso de Matematica Aplicada e Computacional, CMAC Sudeste. ISSN 2317-330. Departamento Físico Química, UNESP. Araraquara, 2011.
- CARVALHO, C. **Caldeiras de Recuperação Química – Papel e Celulose**. Universidade de São Paulo - Doutorado. Salvador, 2018.
- CBC, C. I. P. S. **Proposta técnica no S-C/CAL-P275/85 Revisão A – Especificação técnica de uma caldeira de recuperação química CER – 700 tss/d**. São Paulo, 1985. CBC.
- CBC, C. I. P. S. **Caldeiras de Recuperação Química**. Jundiaí, 2022. CBC. Disponível em: <https://www.cbcsa.com.br/pt-br/produtos-cbc/11-caldeiras/11-caldeira-de-recuperacao-quimica>. Acesso em: outubro de 2022.
- CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. Universidade Federal de Viçosa - Mestrado. Viçosa, 2010.
- COSTA, G. A. A. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise de transferência de calor de uma unidade de evaporação de licor preto**. Departamento de Engenharia Química da UFMG - Mestrado. Belo Horizonte, 2005.
- DAMASCENO, A.; CARNEIRO, L; ANDRADE, N; VASCONCELOS, S; BRITO, R; BRITO, K. Simultaneous prediction of steam production and reduction efficiency in recovery boilers of pulping process. **Journal of Cleaner Production**. Volume 275, 1 December 2020, 124103. Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering, Campina Grande. 2020
- EMBRAPA, E. B. d. P. A. **O eucalipto e a Embrapa: quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento**. Embrapa, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1131510/o-eucalipto-e-a-embrapa-quatro-decadas-de-pesquisa-e-desenvolvimento>. Acesso em: outubro de 2022.
- EPE, E. d. P. E. **Balanco Energético Nacional 2021, ano base 2020**. São Paulo, 2021. EPE. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>. Acesso em: outubro de 2022.

FAO, F.; NATIONS, A. O. of the U. **Online data FAOSTAT**. FAO, 2021 Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>. Acesso em: outubro de 2022.

FERREIRA, D. J. O. **Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft**. Universidade de São Paulo - Doutorado. São Paulo, 2013. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-26072013-122445/publico/Tese_FerreiraDJO_unprotected.pdf. Acesso em: outubro de 2022.

FIGUEIREDO, L. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - Mestrado. Coronel Fabriciano, 2009.

FOELKEL, C. **Longa Vida ao Processo Kraft**. 2019. Artigos de Opinião – Eucalyptus. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2019_Longa_Vida_Processo_Kraft.pdf. Acesso em: outubro de 2022.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes**. 3. ed. Tappi Press, 1998.

HILGEMBERG, E. M.; BACHA, C. J. C. A Evolução da indústria brasileira de celulose e sua atuação no mercado mundial: Artigo para BNDES (banco nacional de desenvolvimento econômico e social). **Revista Análise Econômica**, v. 19, n. 36, out. 2009.

IBA, I. B. d. A. **Relatório anual IBA 2021**. FAO, 2021. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em: outubro de 2022.

JUVENAL, T.; MATTOS, R. **O setor Florestal no Brasil e a Importância do Reflorestamento**. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, 2002.

LABARRE, A. **Histoire du livre**. Paris. PUF, 1970.

LOPES, Manuela de Mesquita; CASTELO BRANCO, Verônica Teixeira Franco; SOARES, Jorge Barbosa. **Utilização dos testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk para verificação da normalidade para materiais de pavimentação**. **Transportes**, São Paulo-SP, v. 21, n. 1 p. 59–66, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/58706/1/2013_art_mmlopes.pdf. Acesso em: novembro de 2022.

MELO, J. e. a. Estudo das características do licor preto. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, n. 1, p. 1–11, 2011.

MJORBERG, J. **Environmental Technology in Pulp and Paper Industries**. SIDA-Swedish International Development Cooperation Agency. Suécia, 1999.

MOTTA, E.; SALGADO, M. L. G. a. **O papel: problemas de conservação e restauração**. Museu de Armas Ferreira da Cunha. Petrópolis, 1971

OSORIO, E. G. **Indústria de papel e celulose: Estudo de caso da implantação da VCP Florestal no extremo sul do Rio Grande do Sul**. Universidade Federal de

Santa Catarina, Departamento de Ciências Econômicas – Monografia. Florianópolis, 2007.

Öztuna, D.; A. H. Elhan e E. Tüccar (2006) **Investigation of Four Different Normality Tests in Terms of Type 1 Error Rate and Power under Different Distributions.** Journal of Medicine Cincinnati. v. 36, n. 3, p. 171–176

PIOTTO, Z. C. **Ecoeficiência na indústria de celulose e papel.** Universidade de São Paulo - Doutorado. São Paulo, 2003. Disponível em: <http://docplayer.com.br/5202645-Eco-eficiencia-na-industria-de-celulose-e-papel-estudo-de-caso.html>. Acesso em: outubro de 2022.

POTRICH, Luciana Bennemann. **Modelagem da queima do carbono na caldeira de recuperação 2 da Klabin Monte Alegre por rede neural artificial.** 2014. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2014. Disponível em: <https://tede.unioeste.br/handle/tede/5387>. Acesso em: novembro de 2022.

PROPEQ, P. e. P. e. E. Q. **Indústria de papel e celulose.** Campinas: [s.n.], 2022. Propeq. Disponível em: <https://propeq.com/industria-de-papel-e-celulose-importancia-e-tendencias/>. Acesso em: outubro de 2022.

REIS, H. M. **Processo de extração de celulose Kraft:** Ciclo de recuperação química. ISBN 978-65-5871-186-5. São Paulo: Fontonele Publicações, 2021.

ROTH, O. **Criando papéis: o processo artesanal como linguagem.** MASP. São Paulo, 1982.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústrias de Processos Químicos.** Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1994.

SILVA, C. A. F.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. **Indústria de celulose e papel no Brasil:** A indústria de celulose e papel no Brasil na primeira década do século XXI – algumas considerações sobre o que poderá ainda acontecer. Guia ABCTP, 2016. Disponível em: http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/noticia-anexos/1509465524_5a0ea3e58736b9ba38df34b68297faee_758866164.pdf. Acesso em: outubro de 2022.

SILVA, R. M. d. S. **Estudo de aumento de eficiência e produção de uma Caldeira de Recuperação Química.** UNESP. Guaratinguetá, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/155426/000883054.pdf?sequenc e=1&isAllowed=y>. Acesso em: outubro de 2022.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação / I.R. Herrera Sosa.** -- São Paulo, 2007. 176 p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-08012008-110219/en.php>. Acesso em: novembro de 2022.

TEIXEIRA, M. B. D. et al. O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais. **Revista Virtual Química**, SBQ, v. 9, n. 3, p. 1364–1380, jun. 2017. ISSN 1984-6835. Disponível em:

<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/PauloS uarezNoPrelo.pdf>. Acesso em: outubro de 2022.

TIMMER, T. Produção de Ácido Sulfúrico a partir de Gases Odoríferos: Indústria de Papel e Celulose. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/producao-de-acido-sulfurico-a-partir-de-gases-odoriferos/>. Acesso em: outubro de 2022.

VAKKILAINEN, E. K. **Kraft recovery boilers – Principles and Practice**. WIT Press, 2004.