

Modelagem empírica da porcentagem de cal útil na cal usada em processo de caustificação de uma indústria de celulose¹

Pedro Henrique Guimarães da Silva²
Olivert Soares Pinheiro³
Esly Ferreira da Costa Junior⁴

Resumo

No processo Kraft de obtenção de celulose, caustificação é uma das principais etapas do ciclo de recuperação dos reagentes químicos. Para garantir o bom andamento do processo, suas variáveis são constantemente monitoradas. Em uma planta de obtenção de celulose, instalada em Minas Gerais, Brasil, uma das variáveis de mais difícil monitoramento é a porcentagem de cal útil, medida apenas algumas vezes por semana. Sua reduzida frequência de medição dificulta a utilização dos dados para trabalhos de modelagem e otimização. Na tentativa de resolver esse problema, um modelo empírico, com sete parâmetros, foi desenvolvido para a predição da porcentagem de cal útil, a partir de dados operacionais coletados na planta industrial. Os parâmetros foram estimados pelo método dos mínimos quadrados. O modelo obtido revelou um R^2 igual a 0,934, valor comparável a outros estudos de modelagem presentes na literatura.

Palavras-chave: Modelagem empírica. Caustificação. Indústria de celulose.

Abstract

In the Kraft pulping process, causticizing is one of the main steps in the recovery cycle of chemical reagents. To ensure the smooth running of the process, its variables are constantly monitored. In a pulp mill, located in Minas Gerais, Brazil, one of the most difficult variables to monitor is the percentage of calcium oxide in lime, measured only a few times per week. Its low measurement frequency makes it difficult to use the data for modeling and optimization studies. In an attempt to solve this problem, an empirical model with seven parameters was developed to predict the lime availability, using operational data collected in the industrial plant. The parameters were estimated by the method of least squares. The obtained model revealed an R^2 of 0.934, a value comparable to other modeling studies in the literature.

Keywords: Empirical modeling. Causticizing. Pulp industry.

¹ Artigo financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

² Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: pedro.h.guimaraes.silva@gmail.com

³ Mestre em Engenharia Industrial pelo Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UNILESTE), Coronel Fabriciano, MG e especialista em Automação e Otimização de Processos na Celulose Nipo-Brasileira S.A. (CENIBRA), Belo Oriente, MG. Professor na Faculdade Única de Ipatinga, Ipatinga, MG. E-mail: olivert.pinheiro@cenibra.com.br

⁴ Doutor em Ciências em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Professor dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia Mecânica da UFMG, Belo Horizonte. E-mail: esly@deq.ufmg.br
Artigo recebido em 14.04.2018 e recebido em 01.11.2018.

1 Introdução

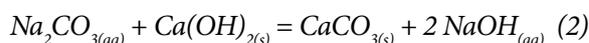
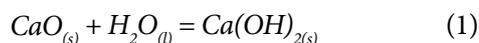
A indústria de celulose brasileira tem recebido cada vez mais destaque no cenário internacional nos últimos anos. Em 2016, o Brasil se tornou o segundo maior produtor mundial de celulose, tendo subido duas posições no *ranking*, em relação ao ano anterior (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2017). Esse segmento da indústria respondeu por quase 4 % das receitas de exportação do Brasil, em 2017 (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2018).

Um procedimento importante para a obtenção de celulose, a partir da madeira, é a deslignificação. Essa transformação consiste na remoção do polímero lignina, presente no tecido lenhoso, a fim de disponibilizar as fibras de celulose para fabricação de papel. Atualmente, o método, predominantemente utilizado nas indústrias de celulose, para deslignificação, é o processo Kraft (CORREIA, 2010). Uma das principais vantagens dessa técnica é seu ciclo de recuperação dos reagentes químicos utilizados, que pode atingir uma eficiência de recuperação química de cerca de 97% (MARÍA, 2016). Simplificadamente, o processo se inicia em um digestor, com o cozimento dos cavacos de madeira, dentro de uma solução denominada licor branco, contendo sulfeto de sódio e hidróxido de sódio. Esse tratamento tem o intuito de dissociar a lignina das fibras celulósicas. Ao fim dessa etapa, a celulose é separada, restando o licor preto, solução escura rica em lignina e em produtos das reações ocorridas durante o cozimento (STEIN, 2010).

Para garantir a recuperação dos reagentes utilizados, o licor preto é enviado a uma série de tratamentos. Primeiramente, ele é concentrado em

evaporadores de múltiplo efeito e, em seguida, queimado em caldeira, formando uma mistura de sais fundidos, denominada *smelt* (ALVES *et al.*, 2015). O calor produzido na caldeira é utilizado para geração de vapor que, além de ser usado no aquecimento dos evaporadores de múltiplo efeito, é enviado também a outras partes da fábrica para o reaproveitamento de sua energia (PINHEIRO, 2011). O *smelt* é, então, dissolvido, produzindo uma solução chamada licor verde. Esse, por sua vez, é submetido ao processo de caustificação e convertido novamente em licor branco, o qual é reenviado à etapa de cozimento, fechando o ciclo de recuperação de licor.

A caustificação é realizada em um conjunto de reatores: o extintor e os caustificadores (FIGUEIRÊDO, 2009). No extintor, é adicionada cal (óxido de cálcio) ao licor verde. O óxido de cálcio se hidrata, formando hidróxido de cálcio (equação 1), que reage com o carbonato de sódio presente no licor, recuperando o hidróxido de sódio e produzindo carbonato de cálcio (equação 2). Esse último sai dos reatores sob a forma de lama de cal, a qual é calcinada em um forno de cal, recuperando o óxido de cálcio usado como reagente da caustificação e fechando o ciclo de recuperação de sólidos (ALVES *et al.*, 2015).



O esquema da figura 1 retrata de forma simplificada as etapas do processo Kraft. Na imagem, são destacados os dois ciclos de recuperação presentes. O ciclo de recuperação de licor está marcado com o número 1, enquanto o ciclo de recuperação de sólidos está assinalado com o número 2.

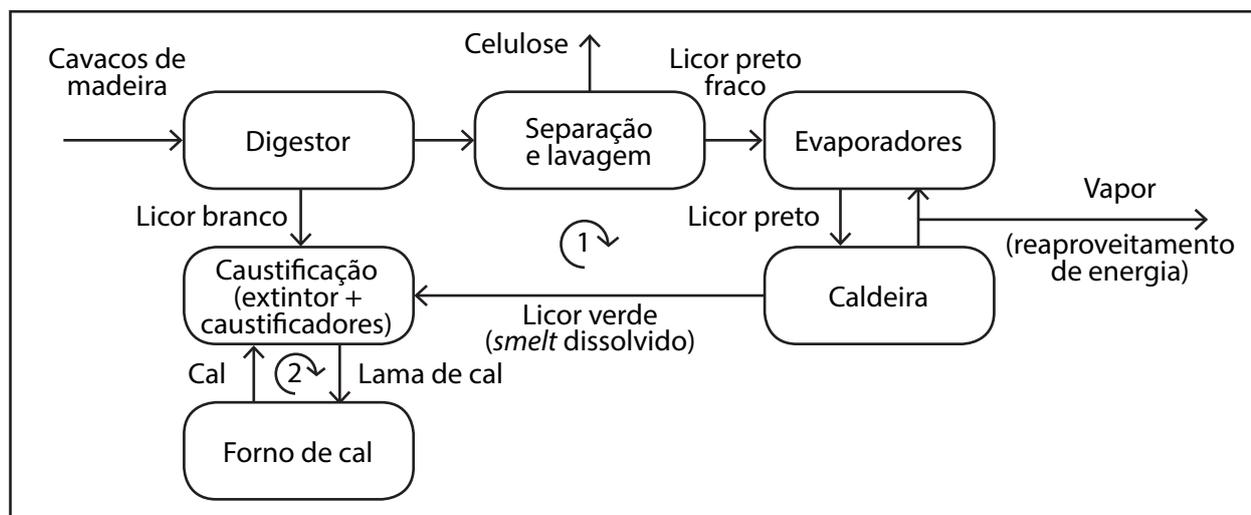


Figura 1 - Esquema geral do processo Kraft
Fonte: Os autores (2018).

O estudo desenvolvido neste trabalho se baseou numa indústria de obtenção de celulose pelo processo Kraft, localizada em Minas Gerais. Nessa instalação, uma das variáveis de processo de mais difícil acompanhamento é a porcentagem de cal útil, isto é, a porcentagem de CaO, disponível na cal para reação. Essa variável é medida apenas algumas vezes por semana, pois sua medição requer intervenção manual e procedimentos de laboratório, tornando impraticável sua mensuração com a mesma frequência das variáveis medidas por instrumentos automáticos. Tal fato dificulta a utilização dos dados coletados para trabalhos de modelagem e otimização, pois a quantidade de leituras realizadas para a variável em questão, é menor em comparação com as demais variáveis que, por sua vez, são medidas em intervalos de minutos. Isso gera uma grande quantidade de dados incompletos, isto é, pontos sem a informação da porcentagem de cal útil, reduzindo o tamanho da base de dados. Na tentativa de resolver esse problema, buscou-se desenvolver um modelo empírico, utilizando o método dos mínimos quadrados, para a predição da porcentagem de cal útil, a partir de dados operacionais coletados na planta industrial. A partir disso, os pontos para os quais a porcentagem de cal útil está ausente podem ser completados com a previsão fornecida pelo modelo para essa variável.

2 Objetivo

Desenvolver um modelo empírico para a predição da porcentagem de cal útil, a partir de dados operacionais coletados em uma planta industrial de obtenção de celulose.

3 Descrição do sistema e do conjunto e dados

Na planta industrial, onde foram coletados os dados, a etapa de caustificação do processamento de celulose é realizada por um conjunto de quatro reatores: um extintor, seguido de três caustificadores, como esquematizado na figura 2. Para o desenvolvimento do modelo, apenas o extintor foi considerado.

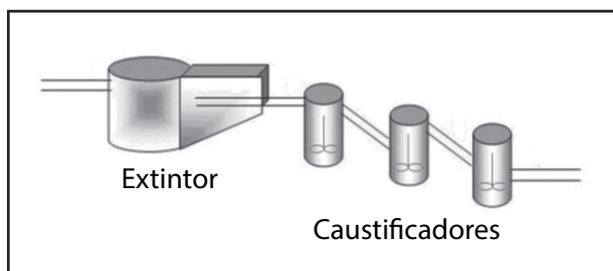


Figura 2 - Esquema dos quatro reatores envolvidos na etapa de caustificação do sistema em estudo
Fonte: Adaptado de Figueirêdo (2009).

O extintor instalado na planta possui volume de 144 m^3 . Nele, entram a corrente de licor verde e a cal sólida. Na corrente de saída desse reator, há o licor parcialmente reagido, que segue para os caustificadores de modo a continuar a reação. Também no extintor, há remoção de *grits*, um resíduo inorgânico do processo.

Os operadores realizam o monitoramento das correntes de entrada e de saída do extintor, com o auxílio de analisadores *online*, que efetuam medições automáticas segundo intervalos regulares de tempo. Os valores medidos são registrados em bancos de dados no computador. Foram monitoradas as seguintes propriedades do processo, para as correntes de entrada e saída: temperatura, álcali efetivo (AE), álcali ativo (AA), álcali total titulável (ATT), eficiência da caustificação (EC) e sulfidez (S). Além disso, foram medidas também a dosagem da cal, a porcentagem de cal útil e a vazão da corrente de entrada. A partir dos valores de AE, AA, ATT e S, foram calculadas as concentrações de Na_2CO_3 , NaOH e Na_2S de cada corrente.

Os dados foram coletados em dois períodos diferentes no ano estudado, gerando duas bases de dados. A primeira, coletada no primeiro semestre do ano, teve intervalos regulares de dois (2) minutos entre leituras consecutivas. Já para segunda base de dados, coletada no segundo semestre, esses intervalos foram de dez (10) minutos.

Uma das variáveis de processo, a porcentagem de cal útil, não pôde ser medida com a mesma frequência das demais. Essa variável, excepcionalmente, foi medida por meio de análises em laboratório de amostras colhidas manualmente na planta. Com isso, devido a dificuldades operacionais geradas pela natureza manual do procedimento de medida, essa medição foi executada apenas uma vez por dia, em alguns dias da semana, resultando em intervalos maiores entre duas leituras consecutivas.

4 Metodologia

4.1 Tratamento de dados

Tendo em vista que a porcentagem de cal útil é a variável que se pretende predizer, foram utilizados, para construção do modelo, apenas os pontos em que houve medição dessa variável. Das duas bases de dados de que se dispunha, com 35 282 pontos ao todo, obtiveram-se quarenta e um (41) pontos com leitura da variável em questão e apenas esses foram empregados no desenvolvimento do modelo.

Todas as variáveis, exceto a porcentagem de cal útil, foram normalizadas previamente à sua

utilização nos cálculos, utilizando-se a fórmula exibida na equação 3. A normalização dos dados teve por objetivo minimizar os erros numéricos associados à estimação de parâmetros.

$$V_{norm} = \left(\frac{V - V_{max}}{V_{min} - V_{max}} \right) \times (1 - \varepsilon) + \varepsilon \quad (3)$$

Na equação 3, V_{norm} é o valor da variável normalizada, V é o valor da variável não normalizada, V_{max} é o maior valor que a variável assume para os pontos utilizados, V_{min} é o menor valor que a variável assume para os pontos utilizados e $\varepsilon = 0,0108$. O termo ε foi utilizado para evitar que as variáveis assumissem valores nulos e causassem erros de divisão por zero, visto que foi permitido ao algoritmo de modelagem empregar variáveis com expoentes negativos (vide seção 4.2). O valor de 0,0108 foi obtido empiricamente, por tentativa e erro na execução do algoritmo.

4.2 Modelagem

A obtenção do modelo foi realizada pelo método da busca exaustiva, auxiliado por um programa de computador. Para tanto, foi elaborado um algoritmo que gerou e avaliou uma grande quantidade de modelos. Dado que há uma infinidade de modelos possíveis, foram estipuladas algumas regras para restringir o universo de possibilidades testadas e, com isso, possibilitar o trabalho do algoritmo. As regras utilizadas são listadas a seguir.

- O modelo deveria conter, no máximo, sete (7) parâmetros. Esse valor foi arbitrado pelos autores, para limitar a perda de graus de liberdade, causada pela inserção de novos parâmetros na regressão.
- A equação do modelo deveria ser uma soma de termos, de forma que cada termo contivesse exatamente um parâmetro e ele deveria ser o coeficiente multiplicativo do termo. Esse formato de equação foi escolhido porque garante que o modelo seja linear, em relação aos parâmetros, ao mesmo tempo em que é não linear, com respeito às variáveis explicativas. Essa característica, como será explicado mais adiante, permite que a estimação dos parâmetros seja feita por meio da resolução de um sistema matricial, simplificando os cálculos (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001, p. 55-58).
- Um dos termos da equação deveria ser independente, isto é, um termo consistindo em um

parâmetro sozinho, não multiplicado por nenhuma variável explicativa.

- Cada um dos demais termos da equação consistiria em um parâmetro multiplicado por potências das variáveis explicativas. Tais potências poderiam ter expoentes inteiros (positivos ou negativos), de modo que a soma dos módulos desses expoentes fosse menor ou igual a 5. Essa restrição ao valor dos expoentes foi imposta pelos autores com o intuito de tornar finito o conjunto de modelos gerados pelo algoritmo e, com isso, viabilizar o método da busca exaustiva.

O algoritmo foi instruído a gerar todos os modelos possíveis dentro das regras estabelecidas e, então, estimar os parâmetros de cada um. Para o processo de estimação, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, que consiste na minimização da soma dos quadrados dos resíduos (SQres) da variável Y , conforme definido na equação 4.

$$SQres(Y) = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4)$$

Onde y_i é o i -ésimo valor medido de Y , \hat{y}_i é o valor correspondente predito pelo modelo e n é o número de leituras de Y .

De acordo com Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001, p. 58), para modelos lineares nos parâmetros, como é o caso dos modelos gerados pelo algoritmo, a otimização dos parâmetros pelo Método dos Mínimos Quadrados consiste na resolução de um sistema matricial como o representado na equação 5.

$$\bar{X}^T \bar{X} \hat{\beta} = \bar{X}^T \bar{Y} \quad (5)$$

Onde:

- \bar{X} é uma matriz $n \times p$, sendo n o número de pontos utilizados (nesse caso, 41) e p o número de parâmetros (até 7, no presente caso). A primeira coluna dessa matriz é totalmente preenchida com valores unitários (associados ao termo independente no modelo). A partir da segunda coluna, cada elemento x_{ij} corresponde à j -ésima parcela da equação do modelo (mas sem multiplicar pelo respectivo parâmetro β_j), com as variáveis aplicadas ao i -ésimo ponto;
- $\hat{\beta}$ é uma matriz coluna, contendo os p parâmetros a serem estimados, isto é, β_1 a β_p ;
- \bar{Y} é uma matriz coluna com as n leituras da variável Y .

Após a estimação dos parâmetros pelo método descrito, o programa também calculou o coeficiente de determinação R^2 para cada modelo gerado. O

algoritmo, então, foi instruído a oferecer como resposta o modelo que possuísse o maior valor de R^2 .

4.3 Análise de regressão

A partir do modelo encontrado pelo algoritmo, foram calculadas algumas estatísticas de regressão para avaliar a qualidade do ajuste. Foram analisados, mais especificamente, os coeficientes R^2 e R^2 ajustado.

O R^2 é uma das medidas mais utilizadas para julgar a qualidade de um modelo. Seu valor pode ser interpretado como a proporção da variação total de Y que é explicada pelas variáveis do modelo (RAWLINGS; PANTULA; DICKEY, 2001, p. 9-10). Dessa forma, quanto mais próximo o coeficiente R^2 estiver da unidade, melhor será o ajuste. Já o R^2 ajustado, é obtido por meio da penalização do R^2 pelo número de variáveis explicativas, com o objetivo de eliminar o vício apresentado pelo R^2 original de sempre aumentar em valor, quando novas variáveis são adicionadas, mesmo que elas tenham pouco poder explicativo. Dessa forma, o R^2 ajustado pode diminuir de valor com a adição de variáveis que não contribuam para aumentar o poder explicativo do modelo (JAMES *et al.*, 2013, p. 213). Um valor de R^2 ajustado muito menor que o do R^2 original indica, portanto, a presença de variáveis com pouco poder explicativo no modelo, o que estaria aumentando artificialmente o valor do R^2 .

Ademais, foram feitas algumas inferências sobre os parâmetros de regressão, conforme a lista que se segue.

- Teste F para significância da regressão: esse teste procurou verificar, dentro de uma margem de confiança, se parâmetros do modelo não eram, na verdade, todos nulos, o que significaria que os valores encontrados na modelagem seriam mera obra do acaso. Esse teste avalia todos os parâmetros simultaneamente, de forma que basta que apenas um parâmetro seja não nulo, para que a hipótese da nulidade dos parâmetros seja rejeitada. Para realização desse teste, escolheu-se um nível de significância $\alpha = 0,05$. A escolha desse valor garante que, caso todos os parâmetros sejam realmente nulos, a chance de que o teste erroneamente rejeite a hipótese de nulidade dos parâmetros é de 5 % (DRAPER; SMITH, 2014, p. 5).
- Testes t de significância individual de cada parâmetro: esse procedimento teve o objetivo de verificar, com certa margem de probabilidade, se cada parâmetro do modelo não

seria, na verdade, nulo, o que significaria que aquele parâmetro não contribuía com o poder explicativo do modelo e, portanto, poderia ser excluído do modelo. Ao contrário do teste F, que avalia o modelo como um todo, os testes t avaliam a significância de cada parâmetro individualmente. Para realização desses testes, escolheu-se um nível de significância $\alpha = 0,05$. A escolha desse valor garante que, caso um parâmetro seja realmente nulo, a chance de ele ser erroneamente considerado como não nulo pelo teste é de 5 % (DRAPER; SMITH, 2014, p. 5). É importante ressaltar que os testes t individuais dos parâmetros não substituem o teste F para significância do modelo, pois, para um valor de α igual a 0,05, o teste F terá 95 % de confiança, enquanto sete testes t (um para cada um dos sete parâmetros), tomados em conjunto, terão apenas $(95 \%)^7 \approx 70 \%$ de confiança (JAMES *et al.*, 2013, p. 77).

- Intervalos de confiança para os valores dos parâmetros: para construção dos intervalos de confiança, foi escolhido um nível de confiança de 95 % (equivalente a um nível de significância de 0,05). Essa escolha assegura 95 % de probabilidade de que o intervalo construído por esse procedimento contenha o valor real do parâmetro. Os intervalos de confiança podem ser empregados para testar a significância individual dos parâmetros, assim como os testes t (DRAPER; SMITH, 2014, p. 37-38). Nesse caso, se o zero não estiver contido no intervalo de 95 % de confiança para o parâmetro, a hipótese de nulidade do parâmetro pode ser rejeitada ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

5 Resultados e discussão

O quadro 1 apresenta a descrição das variáveis utilizadas pelo algoritmo para o modelo construído, bem como suas respectivas unidades de medida. É importante notar que todas as referências de tempo, no quadro 1, são relativas ao momento em que houve a medição da porcentagem de cal útil (variável Y). Por exemplo, as variáveis descritas como “*instantâneas*” foram medidas no mesmo momento da medição de Y, enquanto as variáveis descritas como “*10 min antes*” foram medidas dez minutos, antes da medição de Y. O quadro 1 também apresenta algumas estatísticas básicas das variáveis, antes da normalização. Após o procedimento de normalização, todas as variáveis passaram a ter mínimo igual a 0,0108 e máximo igual a 1.

Quadro 1 - Descrição das variáveis utilizadas para construção do modelo

Variável	Descrição	Estatísticas básicas das variáveis (não normalizadas)				Unidade
		Max	Min	Média	Desvio padrão	
Y	Porcentagem de cal útil	89,8	73,3	83,1	4,0	Adimensional
X ₁	Dosagem da cal instantânea	99,4	70,8	80,3	6,4	(kg de cal)/(L de licor)
X ₂	Temperatura instantânea na entrada do extintor	82,5	77,8	80,4	1,2	°C
X ₃	Temperatura instantânea na saída do extintor	102,8	95,2	100,4	1,3	°C
X ₄	Concentração média de Na ₂ CO ₃ na entrada do extintor, nas duas horas anteriores	111,5	90,8	105,2	4,4	g/L
X ₅	Temperatura média na entrada do extintor, nas duas horas anteriores	82,4	77,8	80,3	1,2	°C
X ₆	Concentração de Na ₂ CO ₃ na entrada do extintor, 10 min antes	111,3	87,0	105,6	5,0	g/L
X ₇	Concentração de Na ₂ CO ₃ na saída do extintor, 10 min antes	40,6	18,4	28,5	4,9	g/L
X ₈	Dosagem da cal 20 min antes	99,4	71,0	80,6	6,4	(kg de cal)/(L de licor)
X ₉	Concentração de Na ₂ CO ₃ na saída do extintor, 20 min antes	35,9	18,4	28,5	4,9	g/L
X ₁₀	Vazão de licor 40 min antes	348,1	250,0	311,0	22,0	m ³ /h
X ₁₁	Dosagem da cal 40 min antes	99,4	70,7	81,0	6,6	(kg de cal)/(L de licor)
X ₁₂	Concentração de Na ₂ CO ₃ na saída do extintor, 40 min antes	36,7	20,0	26,7	5,1	g/L

Fonte: Os autores (2018).

O modelo empírico, obtido pelo algoritmo, é mostrado na equação 6. Os símbolos β₁ a β₇ representam os sete parâmetros do modelo.

Na tabela 1, são apresentados os valores

estimados para os parâmetros do modelo pelo método dos mínimos quadrados. Na mesma tabela, são também exibidas algumas estatísticas que serão utilizadas mais adiante para análise da regressão.

$$Y = \beta_1 + \beta_2 \cdot X_2 \cdot X_4^2 \cdot X_9 \cdot X_{10} + \beta_3 \frac{X_6^3 X_9}{X_4} + \beta_4 \frac{X_4^2 X_9}{X_3} + \beta_5 \frac{X_1 \cdot X_2 \cdot X_5^2}{X_8} + \beta_6 \frac{X_4 \cdot X_{12}^2}{X_7^2} + \beta_7 \cdot X_2 \cdot X_6^2 \cdot X_{11} \quad (6)$$

Tabela 1 - Valores estimados para os parâmetros do modelo e algumas estatísticas importantes para análise

Parâmetro	Valor estimado	Erro padrão	Estatística t	Valor-P	Limite inferior do intervalo de confiança 95%	Limite superior do intervalo de confiança 95%
β_1	82,23296	0,45051	182,532	1,88E-52	81,31741	83,14851
β_2	-47,1321	2,87258	-16,407	1,01E-17	-52,9698	-41,2943
β_3	16,52055	1,42703	11,576	2,42E-13	13,62047	19,42063
β_4	-5,2798	1,11394	-4,739	3,73E-05	-7,5436	-3,01599
β_5	3,76861	0,57076	6,602	1,44E-07	2,608693	4,928534
β_6	-1,57147	0,29558	-5,316	6,67E-06	-2,17217	-0,97077
β_7	37,95659	4,03334	9,410	5,4E-11	29,75986	46,15332

Fonte: Os autores (2018).

As estatísticas da regressão do modelo obtido são apresentadas na tabela 2. Já na tabela 3, são exibidas as informações da Análise de Variância (ANOVA), onde está incluída a estatística para o teste F.

Tabela 2 - Estatísticas de regressão para o modelo obtido

Informação	Valor
R múltiplo	0,966186
R-quadrado	0,933516
R-quadrado ajustado	0,921783
Erro padrão	1,119755
Observações	41

Fonte: Os autores (2018).

Tabela 3 - Tabela da Análise de Variância (ANOVA)

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor-P
Regressão	6	598,5857	99,76428	79,56627	1,46E-18
Resíduo	34	42,63095	1,253851		
Total	40	641,2166			

Fonte: Os autores (2018).

De acordo com a tabela 2, o valor de R^2 , encontrado para o modelo, foi de aproximadamente 0,934. Esse valor foi considerado muito satisfatório, pois indica que o modelo foi capaz de explicar mais de 90 % da variação de Y. Ainda, segundo a tabela 2, o valor encontrado para o R^2 ajustado foi de aproximadamente 0,922, valor próximo ao do coeficiente R^2 tradicional. Esse resultado também foi considerado muito satisfatório, uma vez que se manteve acima de 0,9, isto é, permaneceu com uma explicação de mais de 90 % da variação de Y. A proximidade entre os valores de R^2 e R^2 ajustado indica que o R^2 é elevado, devido ao alto poder explicativo do modelo e não a um aumento artificial, causado pela adição de variáveis pouco explicativas.

É importante salientar que, apesar de ser comumente entendido que, quanto mais próximo de 1

for o valor de R^2 , melhor será o modelo, não existe, na comunidade científica, um valor de R^2 acima do qual o modelo é considerado satisfatório (JAMES *et al.*, 2013, p. 70). A referência do que é satisfatório depende muito da complexidade do fenômeno que o modelo se presta a descrever. O valor de referência aqui utilizado, de 0,9, foi estipulado pelos autores, com base em outros estudos publicados sobre modelagem de fenômenos químicos e industriais. Por exemplo, Ferreira, Silva e Rodvalho (2011) estudaram o fenômeno de sorção da semente de pimenta Cumari Amarela. Os autores testaram o ajuste de diversos modelos aos dados experimentais, obtendo valores de R^2 em torno de 0,92 para os melhores ajustes. O estudo citado, no entanto, foi baseado em dados coletados por meio de experimentos controlados em laboratório, que são normalmente menos

propensos a interferências do que dados industriais, que é o caso dos dados utilizados no presente artigo. No contexto de dados de origem industrial, Ferreira e Tamagna (2010) desenvolveram um modelo para simular a temperatura do fluido de refrigeração de transformadores de potência, utilizando dados coletados de treze (13) equipamentos, operando em situação normal. O modelo obtido no estudo revelou um R^2 no valor de 0,8831, o que foi considerado confiável pelos autores para processos de decisão.

Na tabela 3, encontra-se o valor-P usado para o Teste F de significância da regressão. Pode-se claramente perceber que o valor-P é menor que 0,05, valor escolhido para o nível de significância do teste. Dessa forma, a hipótese de que todos os parâmetros são nulos deve ser rejeitada a 5 % de significância. Com isso, pode-se inferir que há pelo menos um parâmetro não nulo e, portanto, o modelo contribui de maneira estatisticamente significativa para a explicação da variável Y.

Os valores-P, usados para os testes t de significância individual de cada parâmetro, são exibidos na tabela 1. Observa-se que todos os valores-P são

menores que o nível de significância 0,05, indicando que, para cada parâmetro, deve-se rejeitar a hipótese de que ele seja nulo. Em outras palavras, pode-se inferir que todos os parâmetros são estatisticamente significantes, ao nível de significância de 5 %. Outra maneira de chegar a esse mesmo resultado é pela observação dos limites dos intervalos de 95 % de confiança para os valores dos parâmetros, nas duas últimas colunas da tabela 1. Percebe-se que o zero não está contido em nenhum desses intervalos, o que permite inferir que os parâmetros são estatisticamente significantes com 95 % de confiança.

Utilizando os valores estimados para os parâmetros (vide tabela 1) e o modelo expresso na equação 6, foi gerado um gráfico de valores observados versus valores preditos pelo modelo, a fim de se verificar visualmente o ajuste dos dados. O resultado encontra-se exibido na figura 3. Observa-se que os pontos se distribuem nas vizinhanças da reta $y = x$ (linha tracejada na figura 3), indicando proximidade entre as previsões do modelo e os valores observados para a variável Y. Esse padrão de distribuição é característico de um modelo com bom poder preditivo.

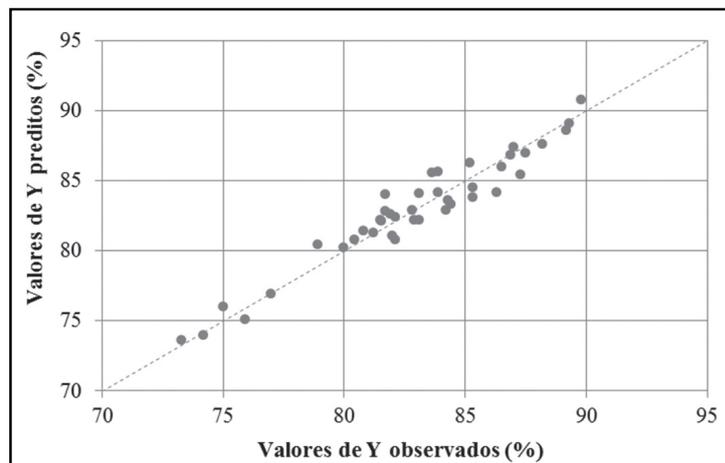


Figura 3 - Gráfico exibindo valores observados versus valores preditos pelo modelo para a variável Y
Fonte: Os autores (2018).

A avaliação do efeito de cada variável explicativa sobre a variável Y foi feita pela análise do sinal das derivadas parciais de Y, calculadas a partir da equação do modelo e elencadas no quadro 2. Na última coluna desse quadro, é informado o sinal assumido pela derivada na faixa de operação do sistema, isto é, na faixa em que $X_i \in [0,0108 ; 1]$, para $i = 1, 2, 3, \dots, 12$. Observa-se que metade das variáveis explicativas contribui de maneira positiva para a variável Y, ou seja, o aumento dessas variáveis provoca a elevação do valor de Y. Outras quatro variáveis apresentam contribuição negativa

para Y, reduzindo o valor de Y, quando têm seu valor aumentado. As duas variáveis restantes podem ter contribuição positiva ou negativa, dependendo do valor de outras variáveis do modelo.

Comparando as informações do quadro 2 com a descrição das variáveis no quadro 1, não foi encontrada, para a maioria das variáveis, qualquer relação entre o efeito da variável explicativa sobre a variável Y e a natureza física da variável explicativa, enquanto variável de processo. Tal dificuldade em estabelecer uma interpretação física se deve à natureza dinâmica do processo, que fez ser necessário

utilizar como variáveis explicativas do modelo, além das variáveis “instantâneas”, variáveis medidas em tempos anteriores (os atrasos empregados dependem de cada variável). Assim, uma mesma variável de processo gerou mais de uma variável explicativa, cada uma correspondente a um momento distinto de medição. Dessa forma, uma mesma variável de processo pode ter um efeito positivo ou negativo na variável resposta, dependendo do momento em que a mediação foi realizada. A única variável, cujo

efeito pôde ser determinado de forma absoluta, foi a temperatura na saída do extintor, X_3 , pois o momento de medição empregado no modelo foi apenas o instantâneo. Verifica-se que essa variável tem efeito positivo na porcentagem de cal útil, o que pode ser explicado pelo fato da reação de hidratação do CaO ser exotérmica e, com isso, quanto maior a quantidade de CaO alimentada no extintor, maior será a geração de calor, implicando uma maior temperatura na corrente de saída.

Quadro 2 - Informações para análise do efeito das variáveis explicativas sobre a variável resposta Y

Variável	Derivada parcial de Y	Sinal da derivada na faixa de operação
X_1	$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = + 3,76861 \frac{X_2 \cdot X_5^2}{X_8}$	Positivo
X_2	$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -47,1321 \cdot X_4^2 \cdot X_9 \cdot X_{10} + 3,76861 \frac{X_1 \cdot X_5^2}{X_8} + 37,95659 \cdot X_6^2 \cdot X_{11}^2$	Depende dos valores de outras variáveis
X_3	$\frac{dY}{dX_3} = 5,2798 \frac{X_4^2 \cdot X_9}{X_3^2}$	Positivo
X_4	$\frac{\partial Y}{\partial X_4} = -94,2642 \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot X_9 \cdot X_{10} - 16,52055 \frac{X_6^3 \cdot X_9}{X_4^2} - 10,5596 \frac{X_4 \cdot X_9}{X_3} - 1,57147 \frac{X_{12}^2}{X_7^2}$	Negativo
X_5	$\frac{\partial Y}{\partial X_5} = 7,53722 \frac{X_1 \cdot X_2 \cdot X_5}{X_8}$	Positivo
X_6	$\frac{\partial Y}{\partial X_6} = 49,56165 \frac{X_6^2 \cdot X_9}{X_4} + 75,91318 \cdot X_2 \cdot X_6 \cdot X_{11}^2$	Positivo
X_7	$\frac{\partial Y}{\partial X_7} = 3,14294 \frac{X_4 \cdot X_{12}^2}{X_7^2}$	Positivo
X_8	$\frac{\partial Y}{\partial X_8} = -3,76861 \frac{X_1 \cdot X_2 \cdot X_5^2}{X_8^2}$	Negativo
X_9	$\frac{\partial Y}{\partial X_9} = -47,1321 \cdot X_2 \cdot X_4^2 \cdot X_{10} + 16,52055 \frac{X_6^3}{X_4} - 1,2798 \frac{X_4^2}{X_3}$	Depende dos valores de outras variáveis
X_{10}	$\frac{\partial Y}{\partial X_{10}} = -47,1321 \cdot X_2 \cdot X_4^2 \cdot X_9$	Negativo
X_{11}	$\frac{\partial Y}{\partial X_{11}} = 75,91318 \cdot X_2 \cdot X_6^2 \cdot X_{11}$	Positivo
X_{12}	$\frac{\partial Y}{\partial X_{12}} = -3,14294 \frac{X_4 \cdot X_{12}}{X_7^2}$	Negativo

Fonte: Os autores (2018).

Conclusão

Com base nos dados industriais da planta de obtenção de celulose estudada, foi possível desenvolver, com sucesso, um modelo empírico para predição da porcentagem de cal útil. Para obtenção do modelo, foi criado um algoritmo que empregou o método da busca exaustiva, gerando e avaliando todos os modelos possíveis dentro de um conjunto de regras pré-estipuladas. A equação do modelo foi construída para ser linear nos parâmetros, o que permitiu que a estimação dos parâmetros fosse feita pelo Método dos Mínimos Quadrados na sua forma matricial. O modelo obtido pelo algoritmo apresentou resultados satisfatórios no que diz respeito ao coeficiente de determinação, bem como nos testes de significância da regressão e dos parâmetros.

O bom ajuste do modelo aos dados experimentais foi verificado pelo seu coeficiente de determinação R^2 , cujo valor foi 0,934. Esse valor, por ser maior que 0,9, sugere que o modelo foi capaz de explicar mais de 90 % da variação da porcentagem de cal útil. O valor de R^2 , obtido neste trabalho, é comparável aos encontrados por outros estudos de modelagem disponíveis na literatura.

O modelo foi submetido ao teste F para significância da regressão, sendo escolhido o nível de significância de 5 %. Foi rejeitada pelo teste a hipótese de que os parâmetros de regressão sejam estatisticamente insignificantes. Além disso, os sete parâmetros do modelo foram submetidos individualmente a testes t de significância estatística com 95 % de confiança. Todos foram considerados estatisticamente significantes para o nível de confiança considerado.

Estudos futuros, baseados no mesmo banco de dados utilizado no presente trabalho, podem empregar o modelo, aqui construído, para predição dos valores de porcentagem de cal útil dos pontos em que essa variável não foi medida e, com isso, resolver o problema da escassez de pontos que possuíam uma leitura dessa variável. Ademais, o modelo obtido neste estudo tem potencial para ser implementado como sensor virtual na planta industrial estudada. A partir da medição das demais variáveis do processo, pode-se utilizar o modelo para estimar o valor da porcentagem de cal útil em tempo real e, com isso, a dosagem de cal na entrada pode ser feita com mais exatidão, reduzindo o desperdício de reagentes.

Referências

ALVES, E. D. *et al.* Estudo do processo de obtenção de celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, 2015.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. 2010. 146 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade da Madeira; Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of chemical processes**. 2th ed. Nova York: McGraw-Hill, 2001.

FERREIRA, J. L.; TAMAGNA, A. Modelagem e simulação do regime térmico-operativo de transformadores de potência-sistema de apoio à decisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 15, p. 1-88, 2010.

FERREIRA, S. C. S.; SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S. Isoterma de dessorção e calor latente de vaporização da semente de pimenta Cumari Amarela (*Capsicum chinense* L.). **Revista Liberato**, v. 13, n. 18, p. 1-106, 2011.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Cenários Ibá**. 2018. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Cenarios/44_PDF_cenarios.pdf. Acesso em: 24 mar. 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual 2017**. 2017. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf. Acesso em: 24 mar. 2018.

JAMES, G. *et al.* **An introduction to statistical learning**. New York: Springer, 2013.

MARÍA, P. D. **Industrial biorenewables: a practical viewpoint**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

PINHEIRO, O. S. **Modelagem e otimização do rendimento de uma caldeira de recuperação em uma indústria de celulose Kraft**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2011.

RAWLINGS, J. O.; PANTULA, S. G.; DICKEY, D. A. **Applied regression analysis: a research tool**. 2th ed. Nova York: Springer Science & Business Media, 2001.

STEIN, F. R. **Modelagem da produção industrial de celulose Kraft com modelos aditivos generalizados e redes neurais.** 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

