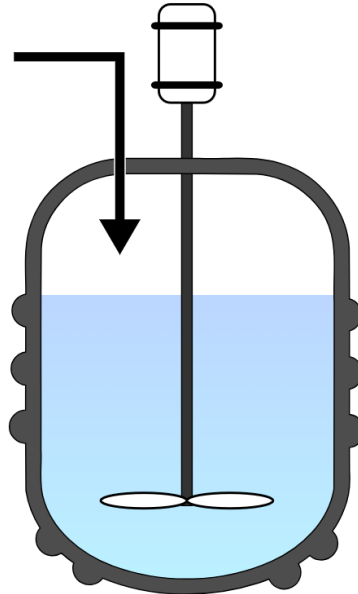




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Caracterização do funcionamento de um reator industrial do tipo batch

João Jorge Paulino de Almeida

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica –Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade
Doutor José Valério Nascimento Palmeira

Júri:

Presidente: Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão

Vogais:

Doutor João Miguel Alves da Silva
Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe
Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Novembro 2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, nomeadamente aos meus pais, Lurdes Paulino e Jorge Almeida, que me apoiaram durante toda a minha vida e forneceram todas as ferramentas necessárias para que eu alcançasse todos os meus objetivos com sucesso. Quero agradecer ainda à minha irmã, Joana Almeida, por me ter aturado nas fases menos boas, e especialmente, por me ter ajudado com modelação geométrica no *software* Solidworks.

Agradeço imenso à minha namorada, Inês Palma, que sempre se disponibilizou para me ajudar na realização deste TFM, oferecendo muito apoio, motivação e amor, que me guiaram à conclusão desta dissertação com sucesso.

Quero agradecer aos professores que me acompanharam na elaboração do presente TFM, os meus orientadores, o Prof. Dr. Teodoro Trindade e o Prof. Dr. José Palmeira, que me guiaram de forma excepcional e me ajudaram a manter o foco e disciplina, durante todo o processo de realização desta dissertação.

Gostaria de agradecer também à equipa da Bresfor, S.A, que me fez sentir muito bem integrado, especialmente à Eng.^a Alexandra Dias, ao Eng. Rui Loio e ao Eng. Eugénio Aires que me forneceram e disponibilizaram todo o tipo de informações e condições que necessitei, enquanto me ajudaram a definir o rumo do presente trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer aos meus amigos que me acompanharam durante todo este percurso, nomeadamente ao Paulo Tavares, Gil Fernandes, Miguel Dinis e Bruno Pereira.

Resumo

A indústria de produção de resinas ureicas desempenha um papel fundamental na produção de aglomerados de madeira e contraplacados. Por este motivo, é uma área de elevado interesse no ponto de vista de melhoria contínua e otimização processual. O presente trabalho foi realizado em ambiente industrial, através de uma parceria entre o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e a Bresfor, S.A., produtora de resinas ureicas. O intuito desta dissertação foca-se na caracterização do funcionamento de um reator batch, utilizado na produção de resinas ureicas (Reator R5). A caracterização deste reator é de extrema importância, uma vez que apresenta a maior capacidade na fábrica de resinas, sendo o que contempla também o maior número de ciclos de produção. Inicialmente foram realizados estudos à duração de cada batch e das respetivas etapas do processo de produção. Através desta análise foi possível quantificar o tempo despendido em etapas de aquecimento e arrefecimento do reator, permitindo a realização de balanços entálpicos ao sistema. Dos balanços entálpicos resultou uma análise à dissipação de calor do reator, possibilidade de investimento em isolamento e de que forma este traria vantagens energéticas e económicas ao processo de produção. Por fim, foi caracterizada ainda a operação de agitação dentro do reator R5, com auxílio de *software* de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), de modo a avaliar a distribuição de velocidades do fluido no interior do reator R5. Foram consideradas diferentes condições processuais para a realização deste estudo, como diferentes posições das pás de agitação, viscosidades do fluido e velocidades de agitação.

Palavras-Chave

Resinas ureicas; Reator batch; Energia térmica; CFD; Homogeneidade

Abstract

The industry of urea resin production plays a fundamental role in the production of wood particleboards and plywood. For this reason, it is an area of great interest from the perspective of continuous improvement and process optimization. This dissertation was conducted in an industrial setting through a partnership between Instituto Superior de Engenharia de Lisboa and Bresfor, S.A., a producer of urea resins. The aim of this dissertation is to focus on the characterization of the operation of a batch reactor used in the production of urea resins (Reactor R5). Characterizing this reactor is of utmost importance as it has the highest capacity in the resin factory and involves the highest number of production cycles. Initially, studies were carried out on the duration of each batch and the respective stages of the production process. Through this analysis, it was possible to quantify the time spent on heating and cooling stages of the reactor, allowing for enthalpy balances to be performed on the system. The enthalpy balances resulted in an analysis of the reactor's heat dissipation, the possibility of investing in insulation, and how this would bring energy and economic advantages to the production process. Finally, the mixing operation inside the R5 reactor was also characterized using Computational Fluid Dynamics (CFD) software to evaluate the distribution of the fluid velocity inside the reactor R5. Different process conditions were considered for this study, such as different agitation positions, fluid viscosities, and agitation speeds.

Keywords

Urea resins; Batch reactor; Thermal energy; CFD; Homogeneity

Simbologia

Simbologia latina

%[CH ₂ O]	[%]	Percentagem mássica de formaldeído
A	[m ²]	Área
C _p	[kJ/kgK]	Calor específico
CV	[-]	Coefficiente de variação
D	[m]	Diâmetro
d	[m]	Distância
e	[W/m]	Emissividade
F _c	[-]	Fator de complexidade da tubagem
f _D	[-]	Fator de atrito de Darcy
g	[m/s ²]	Constante gravitacional universal
H	[m]	Altura manométrica
h	[W/m ² K]	Coefficiente de filme para transferência de calor
IQR	[-]	Distância interquartil
K	[-]	Coefficiente de contração de tubagem
k	[W/mK]	Condutividade térmica
L	[m]	Comprimento
m	[kg]	Massa
Nu	[-]	Número de Nusselt
P	[bar]	Pressão
Pr	[-]	Número de Prandtl
Q ₁	[-]	Primeiro quartil
Q ₃	[-]	Terceiro quartil
Q _m	[kg/h]	Caudal mássico
Q _v	[m ³ /s]	Caudal volumétrico
q	[W]	Fluxo de calor
R ²	[-]	Coefficiente de correlação
Ra	[-]	Número de Rayleigh
Re	[-]	Número de Reynolds
r	[m]	Raio
s	[-]	Desvio padrão
T	[K]	Temperatura
t	[s]	Tempo

Capítulo 0. Simbologia

v	[m/s]	Velocidade
x	[m]	Altura
\bar{x}	[-]	Média aritmética

Simbologia grega

α	[m ² /s]	Coefficiente de difusão
β	[K ⁻¹]	Coefficiente de expansão
ΔH	[J]	Variação de entalpia
Δh	[m]	Perda de carga
$\Delta h/h$	[-]	Altura relativa
Δx	[m]	Espessura
ε	[m]	Rugosidade
η	[-]	Eficiência
θ	[W/K]	Resistência à transferência de calor
λ	[kJ/kg]	Entalpia de vaporização
μ	[Pa/s]	Viscosidade dinâmica
ρ	[kg/m ³]	Massa volúmica
σ	[W/m ² K ⁴]	Constante de Stefan-Boltzman
ν	[m ² /s]	Viscosidade cinemática

Simbologia Química

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
CH ₂ O	Formaldeído
SiO ₂	Dióxido de silício
TiO ₂	Dióxido de titânio

Subscritos

1	Inicial
2	Final
a	Água de arrefecimento
ar	Ar
b	Chicanas
c	Contração

cd	Condensador
cf	Convecção forçada
cn	Convecção natural
e	Externo
eq	Equivalente
f	Atrito
fl	Fluido
i	Interno
máx	Máximo
mp	Matéria-prima
p	Parede
r	Resina
rad	Radiação
s	Secção
serp	Serpentina
sup	Superfície
t	Tubagem
tc	Tubos do condensador
v	Vapor de água

Abreviaturas

2D	Espaço bidimensional
3D	Espaço tridimensional
C2	Condensador 2
C3	Condensador 3
C4	Condensador 4
C5	Condensador 5
CCB	Curva característica da bomba
CCS	Curva característica do sistema
CFD	<i>Computational Fluids Dynamics</i>
ERT	<i>Electrical resistivity tomography</i>
F/U	Proporção molar de formaldeído/ureia
FA	Solução de formaldeído
FE	<i>Formaldehyde emissions</i>
FF1	Fábrica de Formol 1
FF2	Fábrica de Formol 2

Capítulo 0.Simbologia

MDF	<i>Medium-density fibreboard</i>
MF	Melamina-formaldeído
PF	Fenol-formaldeído
pLIF	<i>Planar laser-induced fluorescence</i>
R1	Reator 1
R2	Reator 2
R3	Reator 3
R4	Reator 4
R5	Reator 5
R6	Reator 6
RNS	<i>Reynolds-averaged Navier–Stokes</i>
UF	Ureia-formaldeído
UF63	Concentrado Ureia-formaldeído 63%
UF80	Concentrado Ureia-formaldeído 80%
UF85	Concentrado Ureia-formaldeído 85%
VAP	Vapor de alta pressão
VBP	Vapor de baixa pressão

Índice

Resumo.....	v
Abstract	vi
Simbologia	vii
Índice.....	xi
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xvi
1. Introdução	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivo.....	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. Enquadramento.....	3
2.1. Resinas UF	3
2.1.1. Síntese de resinas UF	3
2.1.2. Vantagens e desvantagens	5
2.1.3. Tendências na indústria	6
2.2. Bresfor, S.A.	7
2.2.1. Processo de produção no reator R5	8
a) Pré-produção	10
b) Formação do concentrado UF63	10
c) Condensação	12
d) Arrefecimento.....	13
2.3. Operação de agitação	14
2.3.1. Agitadores	14
2.3.2. CFD na avaliação da eficiência de operações de mistura.....	16
3. Metodologia	17
3.1. Análise estatística.....	17
3.1.1. Caracterização dos registos de produção.....	17
3.1.2. Tratamento de dados	17
3.2. Tempo de batch	19
3.2.1. Matéria-prima.....	20
3.2.2. Etapas do processo	21
3.2.3. Simultaneidade de reatores.....	22
3.2.4. Lavagem do reator.....	23
3.3. Balanço entálpico	25
3.3.1. Temperatura da água de arrefecimento.....	27

Capítulo 0. Índice

3.3.2.	Distribuição da água de arrefecimento	28
3.3.3.	Dissipação do calor	34
3.3.4.	Isolamento	38
3.4.	Dinâmica de Fluidos Computacional	39
3.4.1.	Construção da geometria tridimensional	39
3.4.2.	Malha de cálculo	41
3.4.3.	Modelo numérico	42
4.	Resultados	44
4.1.	Tempo de batch	44
4.1.1.	Efeito da matéria-prima	45
4.1.2.	Simultaneidade de reatores	48
4.1.3.	Lavagem do reator	57
a)	Ciclos de lavagem	57
b)	Efeito do Ciclo no tempo de batch	58
c)	Efeito do Ciclo no tempo das etapas	61
d)	Efeito imediato das lavagens ao reator	65
4.2.	Aquecimento do reator R5	67
4.2.1.	Fases do processo com aquecimento	67
4.2.2.	Transferência de calor	68
4.2.3.	Caracterização do vapor e turbina	68
4.2.4.	Eficiência da troca energética no reator	69
4.2.5.	Dissipação de calor	71
4.2.6.	Isolamento	74
4.3.	Arrefecimento	76
4.3.1.	Fases do processo com arrefecimento	76
4.3.2.	Distribuição da água de arrefecimento	76
4.3.3.	Eficiência da permuta de calor	79
4.3.4.	Isolamento	80
4.4.	Agitação do reator R5	82
4.4.1.	Caracterização do fluxo	82
4.4.2.	Posicionamento do agitador e tempo de agitação	85
4.4.3.	Efeito da viscosidade	90
4.4.4.	Efeito da velocidade de agitação	91
5.	Conclusão	93
5.1.	Principais Conclusões	93
5.2.	Trabalho futuro	96
	Referências	98

Anexo A	103
Anexo B	110
Anexo C	111

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Mecanismos das reações de adição e condensação na produção de resinas a partir de ureia e formaldeído	4
Figura 2.2 - Esquema simplificado do processo de produção no reator R5, para a matéria-prima FA	9
Figura 2.3 - Diferentes tipos de pás de agitação. a) turbina de Rushton, b) 4 pás inclinadas a 45°, c) 4 pás planas, d) âncora, e) fita helicoidal	15
Figura 2.4 – Padrões de escoamento do fluido resultante da operação de agitação: a) Fluxo axial, b) Fluxo radial [54]	16
Figura 3.1 – Identificação de outliers no tempo de ciclo de produção com matéria-prima FA... ..	18
Figura 3.2 – Distribuição do tempo total de ciclo de produção. a) probabilidade com intervalo de confiança de 95%, b) histograma com a curva de distribuição. Matéria-prima FA, sem outliers ..	19
Figura 3.3 – Distribuição temporal do tempo de batch e localização das operações de lavagem do reator R5	24
Figura 3.4 - Temperatura da água de arrefecimento na saída das serpentinas do reator R5. Valores experimentais medidos no dia 14 de setembro de 2022	28
Figura 3.5 - Diagrama da rede de distribuição de água de arrefecimento	29
Figura 3.6 – Curva característica da bomba e curvas características dos reatores R5, R4 e R3/2 e condensadores C5/4 e C3/2	33
Figura 3.7 - Diagrama do processo iterativo para o cálculo da superfície da tubagem	37
Figura 3.8 - Geometria das pás de agitação do reator utilizada no cálculo CFD; a) plano radial; b) plano axial; c) plano inclinado	40
Figura 3.9 - Geometrias de agitador utilizadas, com as respectivas posições relativas das pás de agitação	40
Figura 3.10 - Influência do nº de elementos da malha de cálculo no tempo de computação e na velocidade média atingida dentro do reator	41
Figura 3.11 - Reticulação do domínio de cálculo do reator; a) Plano inclinado b) plano axial, c) plano radial	42
Figura 4.1 - Dispersão do tempo de batch para as alimentações FA, UF80 e UF85 do reator R5	44
Figura 4.2 - Distribuição percentual da duração de cada etapa do batch para as matérias-primas FA, UF80 e UF85	46
Figura 4.3 – Mediana da duração das 5 etapas de um batch para as alimentações FA, UF80 e UF85	47
Figura 4.4 – Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de batch do reator R5, com as respectivas barras de erro	49
Figura 4.5 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de condensação do reator R5, com as respectivas barras de erro	51
Figura 4.6 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de aquecimento do reator R5, com as respectivas barras de erro	53
Figura 4.7 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de arrefecimento do reator R5, com as respectivas barras de erro	55
Figura 4.8 - Dispersão, tendência e intervalo de predição em cada Ciclo para matéria-prima FA	59
Figura 4.9 - Dispersão, tendência e intervalo de predição em cada Ciclo para matéria-prima UF	60
Figura 4.10 - Dispersão e tendência de cada uma das fases do processo para matéria-prima FA61	

Figura 4.11 - Dispersão e tendência de cada uma das fases do processo para matéria-prima UF	63
Figura 4.12 - Comparação da duração das etapas de aquecimento e arrefecimento antes e depois de operação de lavagem	67
Figura 4.13 - Esquematização da turbinção do vapor de água	69
Figura 4.14 - Esquema das resistências térmicas à transferência de calor nas serpentinas exteriores do reator R5	71
Figura 4.15 - Efeito do caudal de vapor de água e da temperatura atmosférica na perda de calor pelas serpentinas exteriores do reator R5	72
Figura 4.16 - Perda de calor e calor transferido ao reator em função do caudal de vapor de água	73
Figura 4.17 - Perda de calor pelas serpentinas exteriores em função da espessura dos isolamentos	75
Figura 4.18 - Tempo de aquecimento do reator R5 em função do caudal de vapor de água na primeira etapa de aquecimento	75
Figura 4.19 - Aumento de tempo da última etapa de arrefecimento, face ao funcionamento isolado do reator R5	78
Figura 4.20 - Calor dissipado pelas serpentinas exteriores inferiores do reator R5 com e sem isolamento	81
Figura 4.21 - Tipo de fluxo originado dentro do reator para diferentes posições de agitação a uma velocidade de 64 rpm, viscosidade de 100 cP e 25s de simulação: a) plano axial; b) plano radial com $\Delta h/h=94,5\%$	84
Figura 4.22 - Velocidade média dentro do reator R5 e o respetivo coeficiente de variação em função do tempo de agitação, para cada posição de agitação, a uma viscosidade de 100 cP e velocidade de agitação de 64 rpm	86
Figura 4.23 - Mapa de cor de velocidade de secções transversais do reator R5, para cada uma das posições de agitação, 300 segundos de agitação, viscosidade de 100 cP e velocidade de agitação de 64 rpm	88
Figura 4.24 - Velocidade média dentro em cada uma das secções transversais do reator R5; a) posição 1; b) posição 2; c) posição 3; d) posição 4; e) posição 5; f) posição 6	89
Figura 4.25 - Variação da velocidade média dentro do reator R5 e do respetivo coeficiente de variação, em função da viscosidade da fase líquida, para uma velocidade de agitação de 64 rpm e 25 segundos de agitação	91
Figura 4.26 - Variação da velocidade média dentro do reator R5 e do respetivo coeficiente de variação em função da velocidade de agitação, para uma viscosidade de 100 cp e tempo de agitação de 25 segundos	92
Figura B.0.1 - Folha de especificação da bomba utilizada para o encaminhamento de água à fábrica de resinas	110

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Nano materiais comuns e o seu efeito nos adesivos UF.....	7
Tabela 2.2 - Tipos de agitador a utilizar em função da viscosidade e velocidade de agitação	14
Tabela 3.1 - Dados utilizados no balanço entálpico à água de arrefecimento do reator R5	28
Tabela 3.2 - Posição relativa das pás de agitação nos seis casos de estudo ensaiados	40
Tabela 4.1 - N° de batches realizados no reator R5, mediana e desvio padrão de batch para as matérias-primas FA, UF80 e UF85	45
Tabela 4.2 - N° de batches, mediana do tempo de batch e desvio padrão para as matérias-primas UF a partir do dia 01/07/2022	46
Tabela 4.3 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo de batch	50
Tabela 4.4 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo da etapa de condensação.....	52
Tabela 4.5 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo da etapa de aquecimento.....	54
Tabela 4.6 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo da etapa de arrefecimento.....	56
Tabela 4.7 - N° de batches e percentagem de outliers por Ciclo	58
Tabela 4.8 - Declives das linhas de tendência em segundos/batch de cada uma das etapas do processo para matéria-prima FA.....	62
Tabela 4.9 - Declives das linhas de tendência em segundo/batch de cada uma das etapas do processo para matéria-prima UF	64
Tabela 4.10 - N° de batches R5 sem sobreposição de funcionamento de reatores adjacentes e n° de dias considerados antes e depois de operação de lavagem	66
Tabela 4.11 - Dados utilizados para o cálculo do balanço entálpico durante o primeiro aquecimento, (14 de setembro de 2022).....	70
Tabela 4.12 - Caudal de vapor de água alocado ao reator R5, com duração e calor transferido. Dados retirados no dia 14 de setembro de 2022.....	70
Tabela 4.13 - Resistências térmicas para um caudal de vapor de água de 775 kg/h e temperatura atmosférica de 15°C	72
Tabela 4.14 - Temperatura máxima e coeficientes de condutividade térmica para diferentes isolamentos.....	74
Tabela 4.15 - Caudal de água de arrefecimento alocado ao reator R5, altura manométrica do sistema e tempo da última etapa de arrefecimento do reator R5, para diferentes combinações de funcionamento.....	77
Tabela 4.16 - Valores utilizados no balanço energético à resina dentro do reator R5 durante a última etapa de arrefecimento	79
Tabela 4.17 - Calor removido à resina dentro do reator R5 durante a última etapa de arrefecimento para diferentes condições de funcionamento	79
Tabela 4.18 - Caudal de água de arrefecimento alocado às serpentinas do reator R5, quando este opera isoladamente.....	80
Tabela 4.19 - Velocidade média do fluido à superfície da fase líquida em função da posição relativa do agitador superior.....	85
Tabela C.1 - Dimensões das tubagens da rede de distribuição de água de arrefecimento à fábrica de resinas.....	111
Tabela C.2 - Dimensões das serpentinas dos reator R2, R3, R4 e R5	112

1.Introdução

1.1. Motivação

Ao longo dos últimos anos, a energia tem tido uma importância crescente em todos os setores da atividade humana, devido a ser um recurso muito valioso e de extrema importância. Isto deve-se à consciencialização de que este é um recurso finito, quando obtida por meio de combustíveis fósseis. De modo a combater esta limitação de disponibilidade, a eficiência energética apresenta um valor acrescido, sendo realizado um esforço contínuo, transversal a todos os setores da atividade industrial, de modo a mitigar perdas desnecessárias.

A indústria de produção de resinas ureicas tem um papel fundamental na produção de aglomerados de madeira e contraplacado, uma vez que estas servem de adesivos. O presente TFM resultou de uma parceria entre o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e a Bresfor, S.A., detentora de uma fábrica de produção de resinas. Nesta fábrica, o reator R5 é o que apresenta a maior capacidade e mais ciclos de produção por ano. Aliando a necessidade do aumento de eficiência energética do processo à importância do reator R5 na fábrica de resinas, foi proposta uma caracterização do funcionamento do mesmo. Esta permite a disponibilização de informação que sustente a tomada de decisão para a melhoria do processo de produção. Uma vez que esta unidade funciona num regime descontínuo, o tempo de cada ciclo de produção torna-se um recurso de extrema importância a considerar na caracterização do reator R5.

1.2. Objetivo

O reator R5 produz sempre o mesmo tipo de produto, com as mesmas especificações finais. Este apresenta ainda a maior capacidade de produção da fábrica de resinas. Por essa razão é de grande importância a necessidade da sua caracterização. Para a realização da caracterização do reator R5 foram definidas 5 etapas.

1. Tratamento de dados processuais. Esta etapa passou pela análise e refinamento dos registos de produção fornecidos, contendo a duração de diversas operações do processo batch.
2. Caracterização temporal do funcionamento do reator R5. Após o tratamento dos dados fornecidos, foram analisadas as tendências apresentadas pelas durações das diferentes etapas num ciclo de produção e do tempo total de um ciclo.
3. Balanço entálpico. Uma vez caracterizado o tempo de um ciclo de operação e das respetivas etapas, foram realizados balanços entálpicos às etapas de aquecimento e arrefecimento, de forma a procurar a eficiência da troca energética do reator.

Capítulo 1.Introdução

4. Dissipação de calor e isolamento. Já com o balanço entálpico realizado ao reator R5, foi estimada a quantidade de calor que é dissipado durante a etapa de aquecimento, e como o possível isolamento do reator R5 afetaria a eficiência da transferência de energia no mesmo.
5. Observação da distribuição de velocidade do fluido durante o processo de agitação. De forma a compreender a operação de mistura do reator R5, foram realizadas simulações de CFD, observando a variação da distribuição de velocidades da fase líquida com a alteração de condições processuais.

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, apresentados com a seguinte estrutura:

1. Introdução

Neste capítulo é descrita a motivação e os objetivos propostos para este trabalho. Além disso, é ainda apresentada a estrutura da dissertação.

2. Estado de arte

Neste capítulo são abordadas, de uma forma teórica, as técnicas e informações que servem de base para a compreensão dos resultados obtidos.

3. Metodologia

São abordadas as técnicas e métodos utilizados para realizar o tratamento dos resultados. São descritos os dados fornecidos para tratamento e são enumerados os *softwares* utilizados.

4. Resultados

Neste capítulo são expostos, analisados e comentados os resultados obtidos pelas técnicas e métodos apresentados no capítulo da Metodologia.

5. Conclusões

São expostas as conclusões retiradas através dos resultados obtidos ao longo do trabalho. São ainda apresentadas propostas para trabalho futuro.

2. Enquadramento

2.1. Resinas UF

As resinas do tipo ureia-formaldeído (UF) foram sintetizadas pela primeira vez em 1884 por Hölzer e Tollens [1]. No entanto, nem Hölzer nem Tollens compreenderam que a reação da ureia com formaldeído gera uma reação de polimerização. Após o estudo desta reação de polimerização, Tollens [2] e Goldschmidt [3] sugeriram que esta conduz à obtenção de polímeros amorfos. Foi observado que a forma sólida deste polímero apresenta uma solubilidade muito baixa, sendo quase insolúvel. As patentes publicadas por Goldschmidt em 1887 e por John em 1920 [4] [5], levaram à aplicação comercial deste tipo de materiais. A química de resinas à base de formaldeído, como as resinas de fenol-formaldeído (PF), ureia-formaldeído (UF) e melamina-formaldeído (MF), foi intensamente investigada entre 1930 e 1950, sendo esses os anos dourados da química de resinas. Da investigação resultante neste período, resinas com diferentes propriedades físico-químicas foram obtidas pela condensação de formaldeído e ureia. [6]

A produção comercial das resinas UF teve início no início dos anos 1920 na Áustria, Alemanha e Estados Unidos da América [5]. A maturidade comercial das resinas UF foi alcançada no período entre 1930 e 1975, quando as resinas UF entraram nos mercados em desenvolvimento. Em particular, a aplicação comercial das resinas UF como adesivos para contraplacados e aglomerados de madeira acelerou devido à elevada demanda pela indústria da construção que se seguiu à Segunda Guerra Mundial [5]. Até 1975, a produção comercial completa de adesivos de resina UF para contraplacado aglomerados alcançou o seu auge [5]. Atualmente mais de 80 % dos compósitos de madeira produzidos mundialmente incorporam adesivos UF [7]. É estimado que são utilizados 100 milhões de m³/ano de adesivos UF na produção de MDF (*medium-density fibreboard*) [8].

2.1.1. Síntese de resinas UF

Durante décadas, foram conduzidos muitos estudos para a preparação de resinas UF, no entanto o método mais popular é descrito em três passos [9] [10]. O primeiro passo consiste na reação de adição onde o formaldeído reage com a ureia sob condições alcalinas com uma proporção de formaldeído/ureia (F/U) entre 2,0 e 2,2. Esta reação é tipicamente realizada a uma temperatura entre 90 e 95°C, com um pH entre 8 e 9. O segundo passo da síntese da resina UF passa pela reação de condensação onde o pH é diminuído até ao intervalo de 4,5-5,3, de modo a tornar o meio ácido. A reação de polimerização é controlada tipicamente através de medições sucessivas da viscosidade da mistura, de modo a ser obtido o tamanho molecular desejado, visto que

Capítulo 2. Enquadramento

quanto maior a viscosidade, maior o tamanho molecular. Após a obtenção da viscosidade desejada, a condensação é terminada aumentando o pH até serem atingidas condições alcalinas. O terceiro passo consiste numa diminuição de temperatura e adição de ureia. A ureia adicionada neste passo tem como finalidade reagir com o excesso de formaldeído ainda presente na resina que não reagiu durante a condensação e atingir uma proporção F/U entre 1,1 e 1,7. Ao ser atingida a proporção F/U desejada o pH da resina é ajustado novamente, e esta é arrefecida até à temperatura ambiente e deixada em repouso por aproximadamente 24 horas [9].

A síntese convencional de resinas UF envolve dois tipos de reação: reações de adição e reações de condensação. Nas reações de adição, a ureia e o formaldeído formam mono-, bis-, ou tris(hidroxi metil)ureia, enquanto nas reações de condensação os compostos hidroximetil combinam formando um oligómero (Figura 2.1) [11] [12]. Durante as reações de condensação são formadas ligações de metileno, éter de metileno e oximetileno (Figura 2.1), sendo as suas proporções derivadas das condições de síntese [13] [14] [15].

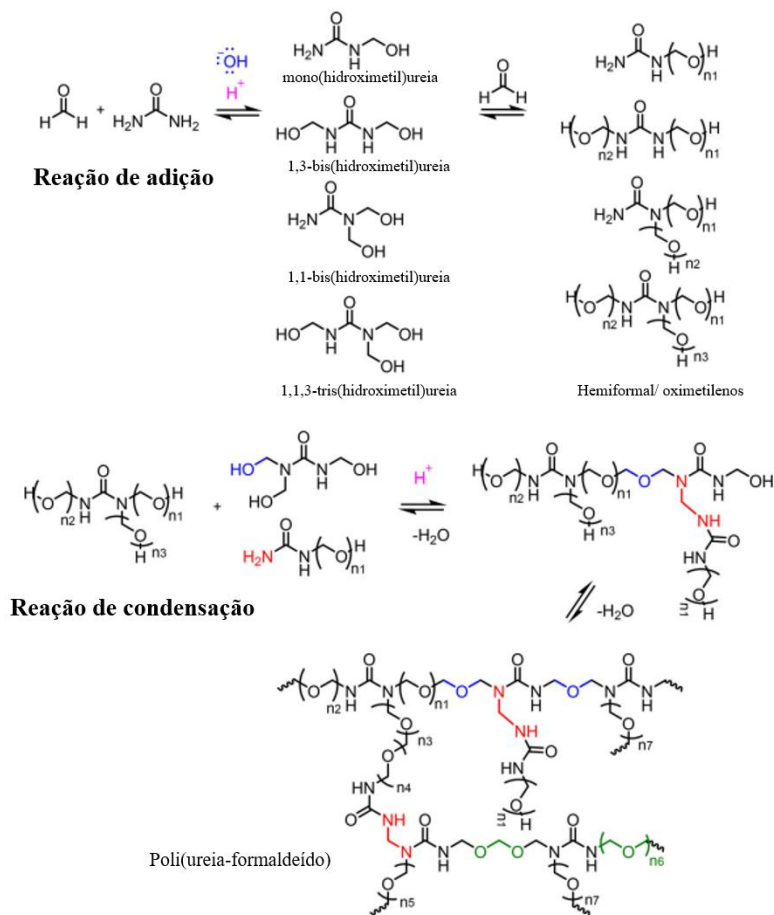


Figura 2.1 - Mecanismos das reações de adição e condensação na produção de resinas a partir de ureia e formaldeído

A polimerização da ureia e do formaldeído é uma reação complexa, uma vez que muitos parâmetros e condições podem influenciar a reação, bem como as características dos produtos

finais. Os parâmetros mais importantes que determinam as propriedades das resinas são: i) o pH em que decorrem as reações de adição e condensação; ii) a temperatura da reação; iii) a proporção formaldeído/ureia (F/U) [9]. Os efeitos destes parâmetros têm sido amplamente investigados. A cinética das reações das resinas UF também tem sido objeto de extensas pesquisas por de Jong e de Jonge [16] [13], que estudaram o efeito dos mesmos na cinética das reações de adição e condensação das resinas UF. Por um lado, a reação de adição pode ser catalisada tanto em condições ácidas como alcalinas, com a velocidade da reação aumentando para valores de pH baixos (≤ 4) e altos (≥ 8). Por outro lado, a reação de condensação ocorre apenas em condições ácidas (≤ 7), aumentando a velocidade de reação com a diminuição do pH da mistura reacional. A velocidade da reação de adição encontra-se altamente dependente da velocidade de desidratação do formaldeído e da formação de aniões de ureia. A variação de temperatura do meio reacional é responsável pelo impacto na desidratação do formaldeído enquanto a formação de aniões de ureia se encontra mais dependente do pH [17].

As espécies formadas durante a reação de adição reagem posteriormente na reação de condensação, a qual é acelerada com o aumento da temperatura e a diminuição do pH. Este cenário conduz à formação de ligações por pontes de metileno e éter metileno, com produção de água como produto secundário [18]. A reação de condensação na formação de resinas UF é complexa devido ao grau de polimerização que ocorre entre as espécies presentes no meio reacional e ao efeito que os parâmetros de operação apresentam no produto final. Por exemplo, o efeito da proporção F/U afeta o nível de ramificação do polímero e a velocidade da reação de condensação, bem como a percentagem de grupos hidroximetil e de ligações de metileno e éter metileno. Uma proporção elevada de F/U promove um grau de ramificação do polímero maior, enquanto uma menor proporção de F/U conduz a uma velocidade de reação de condensação menor, resultando na formação de um polímero mais linear [14].

2.1.2. Vantagens e desvantagens

As resinas UF tem um papel crucial na produção de compósitos poliméricos de madeira. O desempenho destes compósitos de madeira encontra-se dependente do tipo e qualidade do adesivo utilizado. As resinas UF são consideradas um dos melhores adesivos para produtos à base de madeira devido ao curto tempo de curadoria, baixo custo, cor transparente [19] [20], resistência a microrganismos e abrasão, solubilidade em água, excelente adesão à madeira [21], temperatura de distorção térmica adequada e alta resistência à tração [22] [23].

Além das vantagens apresentadas pelas resinas UF como adesivos de madeiras, estas apresentam também algumas desvantagens. As principais desvantagens são as emissões de formaldeído (FE) e a baixa durabilidade em ambientes de elevada humidade, especialmente a temperaturas mais elevadas. A exposição à água conduz à hidrólise das ligações entre o carbono

Capítulo 2. Enquadramento

das pontes de metileno e o nitrogénio das moléculas de ureia, enfraquecendo a adesão à madeira e diminuindo o seu tempo de vida útil [24] [25] [26] [27]. Este tipo de desvantagens limita a utilização de compósitos de madeira com adesivos UF em espaços interiores. O formaldeído é considerado um dos poluentes químicos mais proeminentes de espaços interiores, por danos no sistema nervoso, irritação no nariz, pele e olhos, dificuldade em respirar, asma e cancro [28].

Um dos métodos mais eficazes para a diminuição das FE é a redução da proporção F/U durante a síntese da resina. No entanto, proporções F/U baixas levam a algumas desvantagens como a menor reatividade, elevada energia para curadoria da resina, maior tempo de gelificação e menor força de adesão a madeiras, face a resinas com uma proporção F/U mais elevada. Ou seja, resinas com uma baixa proporção F/U (≤ 1) apresentam uma diminuição das emissões de formaldeído com a desvantagem de uma pior adesão à madeira [29].

2.1.3. Tendências na indústria

O formaldeído emitido pelos adesivos presentes na madeira é considerado uma das principais causas para a degradação de atmosferas interiores. Com a crescente preocupação com a poluição ambiental, tem havido esforços para tentar reduzir as emissões de formaldeído dos compósitos de madeira ligados com adesivos UF. Estes esforços incluem a reformulação polimérica e substituição parcial do formaldeído por outros aldeídos, substituição de adesivos que libertam formaldeído por outros tipos de adesivos e desenvolvimento de polímeros baseados em materiais renováveis [30] [31]. Outra técnica utilizada para a redução das FE é a incorporação de espécies químicas que capturam o formaldeído, como taninos [32] [33], melamina [34], aminas [35], metabisulfito de sódio [36] e propilamina [37].

Recentemente, o foco da indústria de adesivos tem-se centrado em torno de nanocompósitos poliméricos devido ao seu desempenho elevado, derivado da combinação entre polímeros e nanocompósitos. Os nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de materiais, que contêm nanopartículas inorgânicas dispersas por uma matriz polimérica orgânica. Estes apresentam uma melhoria significativa nas suas propriedades físicas e mecânicas, como força de adesivo e resistência térmica [38] [39]. No entanto, na indústria de resinas e adesivos para madeiras o número de estudos acerca da incorporação de nanopartículas na estrutura polimérica é limitado.

A natureza das nanopartículas a utilizar na produção de resinas influenciam diversas propriedades das resinas UF, como propriedades mecânicas, tempo de curadoria e FE, como é verificado na [Tabela 2.1](#). Frequentemente, as nanopartículas utilizadas são minerais, diversos óxidos, materiais à base de carbono e ligas metálicas.

Tabela 2.1 - Nano materiais comuns e o seu efeito nos adesivos UF

TIPOS DE NANO-MATERIAIS		PROPRIEDADES	REFERÊNCIAS
Minerais	Barro, Na-montmorilonite.	Baixo custo, reforço mecânico, retardante de chama, resistência térmica, FE reduzida, melhoria na força do adesivo.	[40] [41] [42]
Base de carbono	Nanotubos de carbono com múltiplas paredes, Nano fibra de celulose, Nano cristais de celulose, Celulose microfibrilada.	Força mecânica, boa condutividade térmica, FE reduzida, melhoria na força do adesivo.	[43] [44] [45] [46]
Óxidos	TiO ₂ SiO ₂ Al ₂ O ₃	Reforço mecânico e térmico, redução de FE	[47] [48] [49] [50]

Os adesivos UF produzidos à base de nanopartículas apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, bom comportamento de curadoria e baixas FE. Devido às inúmeras vantagens apresentadas pelos nanocompósitos de adesivos UF, como baixas FE, fácil industrialização e elevada resistência à água, os nano materiais podem ser vistos como um fator promissor no desenvolvimento de resinas e adesivos UF.

2.2. Bresfor, S.A.

A Bresfor, S.A. é uma empresa pertencente à Foresa desde 1996, que por sua vez é responsável pelo setor químico do grupo Finsa – Financiera Maderera, S.A desde 2001. O grupo Finsa – Financiera Maderera, S.A dedica a sua atividade à comercialização de produtos derivados de madeira, como painéis, superfícies decorativas, componentes de moveis, pisos laminados e madeira maciça. A Finsa registou em 2022 um volume de vendas de 1419 milhões de euros, empregando 3369 trabalhadores e investindo 76 milhões de euros. Além da Bresfor, S.A, a Foresa é detentora de mais duas fábricas, situadas em Espanha e França.

A atividade da Bresfor, S.A. situa-se na produção de formol, concentrados de ureia-formaldeído (UF), resinas sintéticas e AdBlue. O centro de produção foi edificado na Gafanha da Nazaré, Ílhavo, sendo este um local estratégico devido à proximidade com o porto de Aveiro. Este fator permite a expedição de produtos e subprodutos, e importação de matérias-primas de forma

Capítulo 2. Enquadramento

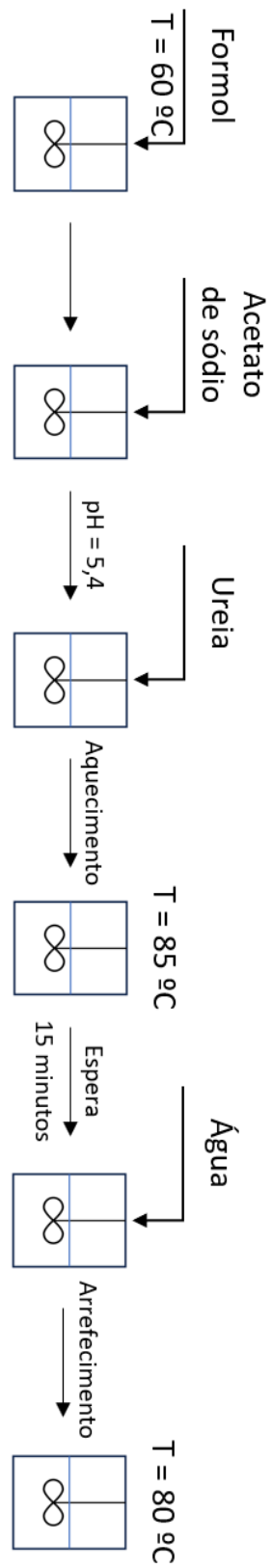
bastante eficiente por via marítima. A exportação de produtos é realizada também por via rodoviária.

A Bresfor, S.A. é constituída por duas fábricas de formol: Fábrica de Formol 1 (FF1) e Fábrica de Formol 2 (FF2). Estas são responsáveis pela produção de formol e/ou concentrados UF. Cada uma das fábricas FF1 e FF2 encontra-se dividida em dois sistemas de produção, podendo estas operar com os dois sistemas ou apenas com um, dependendo das necessidades de produção. Além das fábricas de formol, a Bresfor, S.A. é constituída ainda por uma fábrica de resinas, responsável pela produção de resinas sintéticas e AdBlue. A fábrica de resinas é constituída por 7 reatores, sendo um deles destinado à produção de AdBlue. Os reatores de produção de resinas são os reatores R1, R2, R3 de iguais dimensões com capacidade de 20 m³, o reator R4 com capacidade de 60 m³, o reator R5 com capacidade de 65 m³, e o reator R6 com capacidade de 5 m³. Estes reatores operam num regime descontínuo (batch). Além dos reatores, a fábrica de resinas é fornecida com utilidades sob a forma de vapor de água e água de arrefecimento.

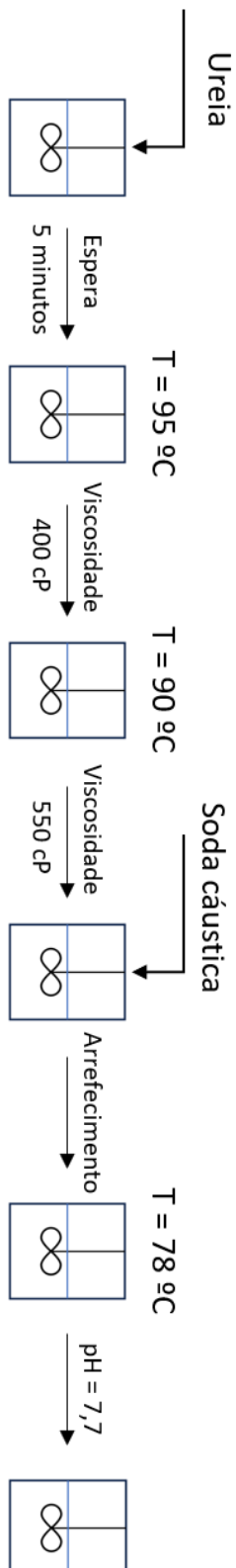
2.2.1. Processo de produção no reator R5

O reator R5 é o reator da fábrica de resinas com maior capacidade. Por este motivo, é muito utilizado na produção da resina com maior volume de produção. A resina produzida no reator R5 é designada por resina 1350, a qual apresenta uma densidade de $1275 \pm 5 \text{ kg/m}^3$, um pH de $8 \pm 0,5$ e uma viscosidade de $250 \pm 50 \text{ cP}$. O processo de produção desta resina passa por quatro fases: i) verificação de sistemas de segurança; ii) formação do concentrado UF63; iii) condensação e iv) arrefecimento. Este processo é controlado através da sala de controlo e laboratório adjacentes à fábrica de resinas, por um ou dois operadores. Na [Figura 2.2](#) encontra-se o esquema simplificado do processo de produção no reator R5, para as matérias-primas formol (FA) e concentrado ureia-formaldeído (UF).

i) Formação do concentrado UF63



ii) Condensação



iii) Arrefecimento

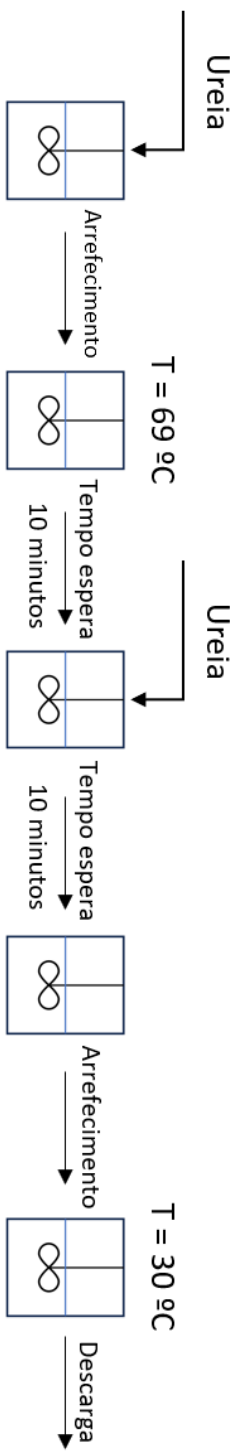


Figura 2.2 - Esquema simplificado do processo de produção no reator R5, para a matéria-prima FA

a) Pré-produção

A concentração do formaldeído presente na matéria-prima é analisada no laboratório, através do índice de refração. A concentração do formaldeído irá ditar a quantidade de matéria-prima a ser introduzida dentro do reator. O valor de concentração típico para a solução aquosa de formaldeído é de 55 ± 1 %. De seguida, é efetuada a verificação da existência de resíduos e/ou gelificação dentro do reator. São realizados testes às válvulas de água, descarga e soda, de modo a garantir segurança no caso da ocorrência de algo anormal ao processo. Antes de ser iniciado o batch, é necessário iniciar o *software* responsável pelo controlo automático do processo. Este *software* tem como função certificar que os passos do processo de produção são cumpridos e controlar a carga de matéria-prima e de utilidades alocadas ao reator. A carga da matéria-prima é controlada através da leitura da célula de pesagem presente no fundo do reator. Os procedimentos anteriormente descritos têm uma duração aproximada de 20 a 35 minutos, sendo realizados por apenas um operador.

b) Formação do concentrado UF63

A matéria-prima a utilizar na produção da resina 1350 pode variar entre formol (FA) ou concentrado ureia-formaldeído (UF). Esta variação ocorre em função da produção das fábricas de formol adjacentes, sendo aproveitados os excessos de produção. Quando existe um excesso de FA ou UF este é utilizado como matéria-prima na fábrica de resinas. Devido à natureza distinta de cada matéria-prima, a produção do concentrado UF63 é realizada de diferente forma para cada uma destas. Esta diferença advém da presença de ureia ou não na matéria-prima. Seguidamente apresentam-se as características específicas de operação utilizado as diferentes matérias-primas para a produção de resina.

- FA

Quando a matéria-prima a utilizar é FA, são adicionadas ao reator aproximadamente 40 toneladas, à temperatura de 60 °C, uma vez que a estabilidade química da solução aquosa de formaldeído é comprometida a temperaturas inferiores. A agitação do reator só é iniciada quando o peso dentro do reator ultrapassa as 25 toneladas. A carga de FA tem uma duração de cerca de 15 minutos.

Após a adição de FA, é adicionado manualmente acetato de sódio que atua como uma solução tampão. O acetato de sódio é adicionado em pó, manualmente através da boca de homem do reator, pelo operador que se encontra responsável pelo controlo do processo. A quantidade de acetato de sódio adicionada pode variar entre 100 e 150 kg dependendo do tempo que a matéria-prima se encontra armazenada. Quanto maior o tempo de armazenamento do FA, maior a concentração de ácido fórmico em solução, sendo então necessária uma maior quantidade de

acetato de sódio a utilizar, de modo a tamponar a solução. A quantificação de ácido fórmico presente em solução é realizada em laboratório. Esta operação demora cerca de 10 a 15 minutos, dependendo da quantidade de acetato de sódio a adicionar.

Posteriormente é verificado o valor de pH da mistura reacional, o qual se deve encontrar entre 5,2 e 5,6. Quando o pH não se encontra dentro dos limites estabelecidos, são utilizados reguladores de pH. Esta operação pode demorar entre 5 e 10 minutos.

O passo seguinte consiste na adição de ureia ao reator de modo a formar um concentrado UF com 63 % de concentração mássica de componentes ativos (formol + ureia), o qual apresenta uma grande estabilidade química. A ureia é adicionada sob a forma de sólido. A relação molar pretendida entre formol e ureia é de 5:1. São adicionadas cerca de 9 toneladas de ureia ao longo de aproximadamente 5-6 minutos.

Após a adição dos dois reagentes, o reator é aquecido até 85 °C, num período de 8 a 10 minutos. Este aquecimento é realizado sem auxílio de vapor de água devido à exotermicidade da reação entre o formaldeído e a ureia. O reator é mantido a uma temperatura de 85 ± 2 °C durante 15 minutos. Com esta temperatura e o meio debilmente ácido, começa a ocorrer polimerização. Nesta fase, é necessário o controlo da temperatura com água de arrefecimento, de modo a manter a reação sob controlo, uma vez que o aumento de temperatura dentro do reator leva ao aumento da velocidade da reação de polimerização, aumentando o risco de gelificação do reator.

De forma a realizar um acerto à concentração do concentrado UF, são adicionados aproximadamente 600 a 800 kg de água ao reator, sendo a quantidade de água determinada em função da massa de FA alimentada ao reator. Esta operação tem uma duração de aproximadamente 2 minutos.

A mistura reacional é imediatamente arrefecida até 80 °C, após a adição de água no reator. Este passo demora 3 a 5 minutos. Nesta fase é verificado o pH da mistura reacional, através de amostragem e análise em laboratório. Este deve ser de $5,5 \pm 0,2$. Caso seja necessário acertar o pH do conteúdo do reator, é introduzido ácido fórmico ou soda cáustica no reator, numa quantidade de acordo com o pH do reator. Este passo tem como objetivo preparar a reação de condensação.

- UF

Quando a matéria-prima é um concentrado UF, este pode ser UF80 ou UF85, sendo alimentadas ao reator aproximadamente 39 e 37 toneladas, respetivamente, à temperatura ambiente. A carga ao reator é realizada à temperatura ambiente, uma vez que os concentrados UF são quimicamente estáveis o suficiente para permitir o seu armazenamento à temperatura ambiente. A diferença entre estas matérias-primas centra-se somente na concentração mássica de

Capítulo 2. Enquadramento

componentes ativos, como verificado na Secção 3.2.1. O tempo de carga do reator com a matéria-prima é aproximadamente 24 e 29 minutos, respetivamente.

Após a adição da matéria-prima ao reator, é adicionado manualmente acetato de sódio de modo a tamponar a solução. A carga de acetato de sódio é inferior nos processos que utilizam como matéria-prima concentrados UF, face à matéria-prima FA, sendo 50 kg. Esta diferença deve-se à maior estabilidade química do formaldeído em soluções com ureia, e devido à menor acidez. A operação de adição do acetato de sódio ao reator demora aproximadamente 5 a 7 minutos.

De forma a diluir o concentrado UF para UF63, são adicionadas aproximadamente 11 e 13 toneladas de água ao reator, quando a matéria-prima é UF80 e UF85, respetivamente. Esta operação demora 25 e 30 minutos, respetivamente.

De seguida é realizado um aquecimento, de modo a elevar a temperatura do fluido no interior do reator até 80 °C. Esta operação demora aproximadamente 110 minutos. Não é adicionada ureia ao reator antes do aquecimento, uma vez que esta já se encontra presente no concentrado UF usado como matéria-prima.

Após o aquecimento do reator é verificado o pH do fluido. Este deve ter o valor de $5,5 \pm 0,2$. Mais uma vez, se este se encontrar fora dos limites estabelecidos é necessária a adição de reguladores de pH e de uma nova verificação. Este passo tem uma duração de 2 a 5 minutos.

c) Condensação

A etapa de condensação é indiferente à matéria-prima utilizada, uma vez que o conteúdo do reator quando esta é iniciada é concentrado UF63.

A condensação é iniciada após a adição de ureia ao reator. A quantidade de ureia adicionada é aproximadamente 13 toneladas, diminuindo a relação molar F/U para uma proporção 2:1. A razão F/U nesta fase irá ditar as características finais do polímero produzido. Este passo tem uma duração de aproximadamente 9 a 11 minutos. De seguida, a mistura reacional é deixada em agitação durante 5 minutos.

A mistura reacional é então aquecida até 95 °C, sendo mantida a esta temperatura durante a fase inicial da condensação, uma vez que esta é potenciada por temperaturas mais altas e pH baixo. Por esta razão, é necessário um controlo rigoroso da temperatura do reator uma vez que a velocidade da reação de condensação tem um comportamento exponencial, pelo que o mínimo aumento de temperatura poderia aumentar em demasia a velocidade da reação, e consequentemente, a viscosidade da mistura reacional, causando a gelificação do reator.

Durante a etapa de condensação, são retiradas amostras ao longo do tempo com a finalidade de verificar o aumento da viscosidade da mistura reacional. Quando é atingida uma viscosidade

entre 400 ± 50 cP, a reação é abrandada com um corte na temperatura do reator até aos 90°C . A duração desde o início da condensação até ser atingida a viscosidade pretendida é aproximadamente 90 minutos, sendo o arrefecimento posterior cerca de 6 minutos.

Enquanto é efetuado o arrefecimento do reator até 90°C , é necessária a recolha de uma nova amostra de fluido para quantificar a sua viscosidade. A viscosidade tipicamente encontra-se a 550 ± 50 cP. Imediatamente após a verificação de viscosidade, a reação é abortada introduzindo soda cáustica no reator, de modo a aumentar o pH da mistura reacional para um valor de $7,75 \pm 0,25$. A quantidade de soda adicionada depende da viscosidade do fluido. Quanto maior o valor de viscosidade, mais soda é adicionada. A quantidade de soda adicionada pode variar entre 80 kg e 120 kg. A adição de soda pode durar entre 4 e 6 minutos dependendo da quantidade.

d) Arrefecimento

Após a etapa de condensação, inicia-se a etapa de arrefecimento que tem por objetivo preparar o armazenamento do polímero sintetizado.

É realizada uma adição de ureia, em duas partes. A adição de ureia tem como finalidade reagir com algum formaldeído que possa não ter reagido durante a condensação. A primeira parte de ureia serve para baixar a relação molar existente de formaldeído-ureia para 1,4:1, de modo a garantir as características desejadas à resina produzida. São adicionadas aproximadamente 9,5 toneladas de ureia, durante 6 minutos, seguido de um arrefecimento ao reator até 68°C e um tempo de espera de 10 minutos.

A restante ureia é adicionada quando o reator se encontra a 68°C , numa quantidade de aproximadamente 7 toneladas, durante 5 minutos. Esta última adição de ureia faz baixar a relação molar F/U para 1,14, sendo esta a especificação final do produto. Após a adição é realizado um tempo de espera de 10 minutos.

Por fim, é efetuado o arrefecimento do reator até 30°C . Durante esta etapa é também realizado o acerto de pH com adição de soda de modo a elevar o pH da resina até $8 \pm 0,2$. A etapa de arrefecimento tem uma duração aproximada de 110 minutos. Após o arrefecimento é analisada a viscosidade, pH e densidade da resina de modo a verificar se estes parâmetros cumprem com as especificações desejadas para o produto.

A descarga do reator é efetuada através de uma válvula, fazendo a resina passar através de um filtro, que por sua vez é encaminhado para um tanque de armazenamento. Esta operação tem uma duração muito variável dependendo do grau de colmatação do filtro, diminuindo o caudal que passa pela bomba. Quando este cenário ocorre, é necessário reiniciar a operação de descarga, tornando esta operação mais demorada. No entanto, quando a descarga é realizada normalmente sem interrupções, esta demora aproximadamente 45 a 50 minutos.

2.3. Operação de agitação

Na maior parte dos casos, as operações de mistura de fluidos dentro de um reator podem ter diversas funções. Frequentemente, em reatores, é necessária a mistura de líquidos, sendo muitas vezes considerada uma operação simples por se tratar de um fenómeno físico. No entanto, pode ser difícil alcançar a homogeneidade desejada quando os líquidos apresentam viscosidade ou densidades diferentes [51]. Nos casos onde ocorre uma reação química entre duas espécies, como no caso da produção de resinas ureicas, é necessário misturar os reagentes a nível molecular para que a reação possa ocorrer.

A homogeneidade do fluido dentro de um reator encontra-se relacionada com a geometria que o reator possui. Tipicamente os reatores e tanques de mistura são de geometria cilíndrica montados verticalmente. A base destes pode ser plana, concava ou cónica, dependendo de fatores como facilidade de descarga do fluido ou suspensão de sólidos. O tipo de base do reator pode influenciar a eficácia da homogeneização da mistura. Por exemplo, se a base do reator for cónica poderá ser necessário baixar a posição da pá de agitação no veio. No entanto, ao baixar a posição da pá de agitação, a homogeneidade na parte superior do reator pode ficar comprometida devido à distância a que esta se encontra da pá de agitação, sendo necessária a adição de uma pá de agitação para a parte superior do reator [52].

2.3.1. Agitadores

Uma grande diversidade de equipamento de mistura encontra-se comercialmente disponível, refletindo a enorme variedade de necessidades da indústria química nas operações de homogeneização de fluidos. Nenhum tipo de agitador é capaz de satisfazer de forma eficiente todo o tipo de necessidades impostas pela indústria. Por este motivo diversos tipos de agitadores estão disponíveis no mercado [52].

Os agitadores são tipicamente montados num eixo de rotação vertical dentro de um tanque ou reator cilíndrico, onde a eficácia do seu funcionamento se encontra diretamente relacionada com a viscosidade do líquido [52].

Tabela 2.2 - Tipos de agitador a utilizar em função da viscosidade e velocidade de agitação

Hélice (< 2 kg/m.s)		↓	Viscosidade aumenta	↑	Velocidade aumenta
Turbina (< 50 kg/m.s)					
Pás (< 1000 kg/m.s)					
Ancora					
Fita helicoidal					

Os agitadores dos tipos hélice, turbina e pás são tipicamente preferidos para sistemas de viscosidade relativamente baixa, operando a uma elevada velocidade de rotação. Para as turbinas, o valor aproximado de rotação é na ordem de 3 m/s, sendo inferior para agitadores de pás e superior para agitadores do tipo hélice. O diâmetro destes agitadores, normalmente apresenta uma proporção de 0,25-0,67 em relação ao diâmetro do tanque onde estes são inseridos [52].

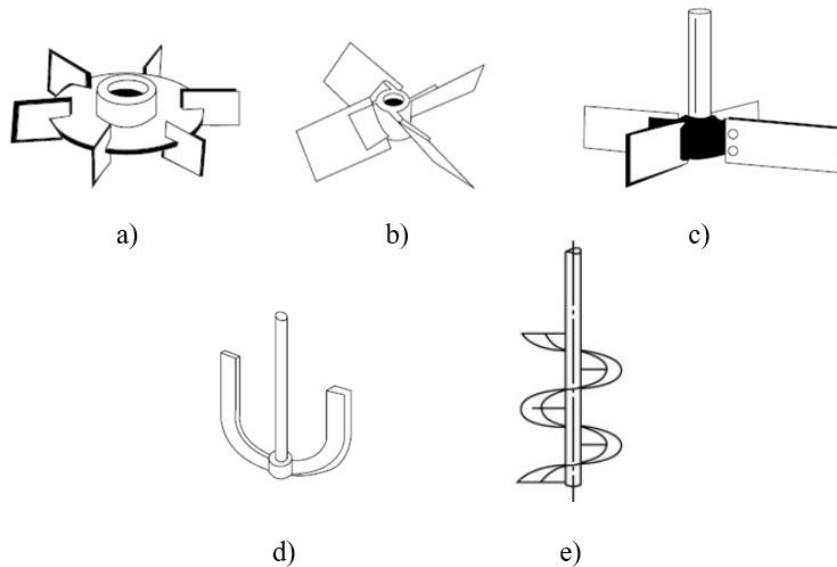


Figura 2.3 - Diferentes tipos de pás de agitação. a) turbina de Rushton, b) 4 pás inclinadas a 45°, c) 4 pás planas, d) âncora, e) fita helicoidal

Para fluidos de maior viscosidade são utilizados agitadores do tipo âncora, no entanto estes não promovem uma boa circulação do fluido do topo ao fundo do tanque, ou reator de mistura. Este problema pode ser mitigado ao utilizar um agitador do tipo fita helicoidal. Quando são utilizados agitadores do tipo âncora, é comum a utilização de um agitador adicional que opere a maiores velocidades, forma a quebrar e dispersar partículas aglomeradas [52].

Tipicamente a potência desenvolvida pelos agitadores encontra-se entre 0,2 e 4 kW/m³, sendo o valor inferior apropriado para sistemas de agitação de fluidos de baixa viscosidade, e o valor superior indicado para sistemas de agitação de fluidos de elevada viscosidade [53].

Dependendo do tipo de agitador utilizado, o tipo de fluxo varia quando este é agitado. Uma análise qualitativa ao tipo de fluxo gerado durante a agitação, permite a identificação de zonas estagnadas dentro do tanque/reator, e a probabilidade de existência de partículas suspensas no líquido. O tipo de fluxo pode ser classificado como radial ou axial, como verificado na Figura 2.4 [54].

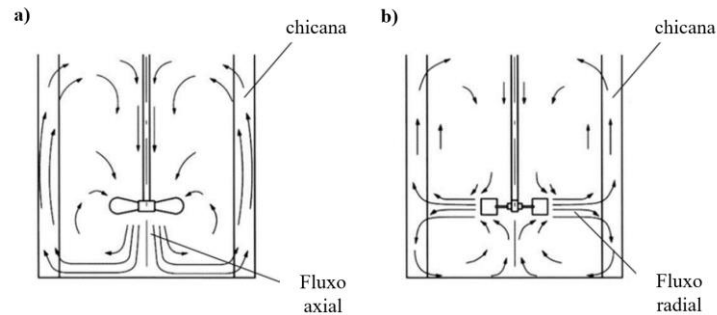


Figura 2.4 – Padrões de escoamento do fluido resultante da operação de agitação: a) Fluxo axial, b) Fluxo radial [54]

Um agitador do tipo turbina gera no fluido um fluxo radial, com direção do centro de agitação até as paredes do tanque, promovendo zonas de recirculação do fluido na parte superior e inferior do mesmo. O escoamento pode ser alterado ao ser modificado o desenho do agitador. Por exemplo, para um agitador do tipo turbina, pode ser atingindo um fluxo axial ao posicionar as lamina da turbina com inclinação. Um agitador de pás produz um fluxo onde a velocidade apresenta uma elevada componente tangencial, sendo pouco eficiente numa grande variedade de operações de mistura. No entanto, posicionando as pás de modo a formar um ângulo com o eixo de agitação é promovido um fluxo do tipo axial, tornando a operação de mistura mais eficiente [52].

2.3.2. CFD na avaliação da eficiência de operações de mistura

Nas últimas décadas o método de análise de comportamentos hidrodinâmicos na área de processos industriais, pelo método de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), tornou-se uma ferramenta importante. Os métodos CFD centram-se na resolução numérica das equações de Navier-Stokes, permitindo a obtenção de velocidades, magnitudes de velocidade e pressão num espaço geométrico previamente definido. Uma vantagem dos métodos CFD é a capacidade de contemplar a dinâmica de sistemas de fase única ou multifásicos inseridos em geometrias complexas tridimensionais [55]. Esta propriedade dos simuladores de CFD permite a sua utilização em diversas áreas de estudo, incluindo as operações de mistura. As operações de mistura são fundamentais na indústria química, onde são utilizados frequentemente reatores com agitação. A utilização de simuladores de CFD permite a modelação de agitadores de diferentes geometrias, e consequentemente a avaliação de diferentes configurações de forma a encontrar a estrutura ótima para um determinado sistema [56]. Apesar do grande volume de resultados produzidos acerca deste tema, não existe um consenso para a atribuição de uma variável que quantifique a homogeneidade de um fluido dentro de um tanque ou reator agitado. Um método que permite a quantificação do grau de homogeneidade de um tanque agitado é o desvio padrão da magnitude de velocidade média do fluido, permitindo a realização de uma análise comparativa entre sistemas idênticos sob diferentes condições [57].

3. Metodologia

No presente capítulo serão descritos os métodos utilizados para a realização do tratamento resultados, a partir dos dados de processo fornecidos pela Bresfor, S.A. Inicialmente será feita uma caracterização dos registos de produção fornecidos, bem como o polimento dos mesmos. Seguidamente serão descritos os métodos que possibilitaram a avaliação de parâmetros como o tempo de batch e das diversas etapas do processo de produção no reator R5, o caudal de água de arrefecimento fornecido ao reator R5 e a dissipação de calor do mesmo, durante etapas de aquecimento. Por fim foi ainda descrito o método de Dinâmica de Fluidos Computacional que permitiu a observação do escoamento do fluido no interior do reator, durante a operação de agitação do mesmo.

3.1. Análise estatística

3.1.1. Caracterização dos registos de produção

Os registos de produção consistem no conjunto de dados registados manualmente entre 20 de agosto de 2021 e 7 de dezembro de 2022 para os reatores R2, R3, R4 e R5. Para cada reator, a base de dados é apresentada em formato de uma tabela com 889 entradas, sendo cada uma delas um ciclo de produção. Cada uma destas contém a data e hora de início de cada ciclo de produção, a hora a que termina a carga inicial da matéria-prima, a hora de início e fim da condensação e da descarga e o tempo total do ciclo de produção. Apresenta ainda uma coluna que indica se o processo foi alvo de paragens ou avarias, quantificando essa duração quando o caso se verifica. De forma a distinguir a matéria-prima inicial de cada ciclo de produção, é indicado se esta é formol (FA) ou concentrado ureia-formaldeído (UF).

3.1.2. Tratamento de dados

De modo obter valores que caracterizem os ciclos de produção, é necessário tratar os dados fornecidos, de forma a conseguir compreender e identificar tendências no processo de produção. O tratamento dos dados foi realizado através de códigos Matlab. Os códigos Matlab foram construídos para corrigir erros de formatação de datas e para dividir os dados fornecidos em duas bases de dados idênticas, de acordo com as matérias-primas FA e UF. Os dados referentes a cada matéria-prima foram divididos, uma vez que a variabilidade da matéria-prima causa variações processuais (Secção 2.2.1).

Os valores anormais ao conjunto de dados (outliers) foram removidos com o auxílio do *software* Minitab. Os outliers detetados são resultantes de anomalias no processo, como paragens ou avarias e erros na introdução de valores na base de dados. Uma vez que o motivo mais frequente

Capítulo 3. Metodologia

na origem de um outlier é uma paragem ou avaria no processo, os outliers encontram-se maioritariamente deslocados para valores de tempo superiores ao valor de tempo médio. Visto que o processo apresenta uma duração mínima, mas não uma duração máxima, os outliers que se encontram abaixo do valor médio são originados por erros de introdução de valores na base de dados. Na [Figura 3.1](#) apresentam-se os ciclos de produção realizados com matéria-prima FA de modo a demonstrar a localização dos outliers.

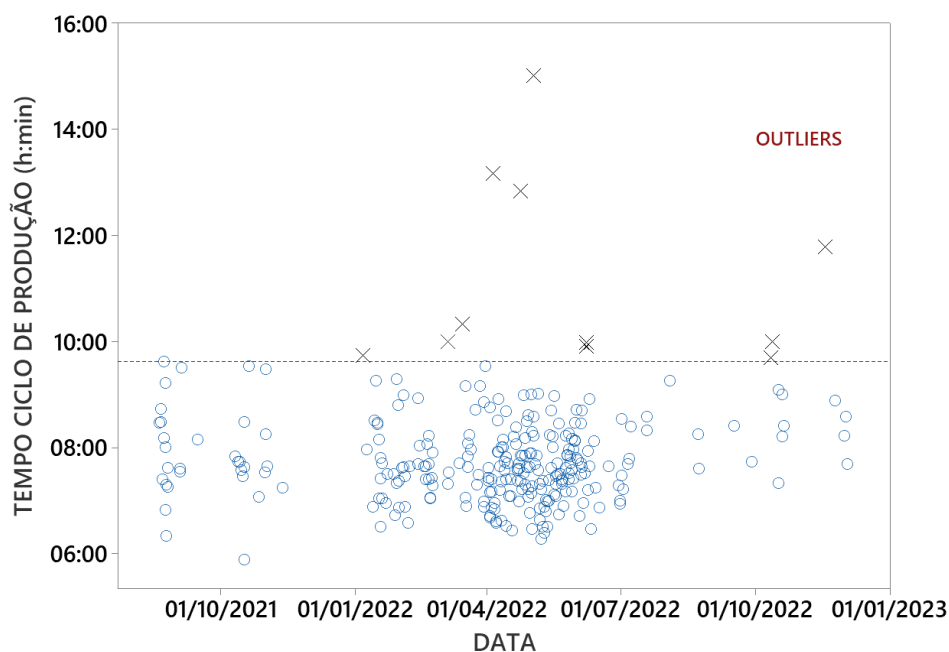


Figura 3.1 – Identificação de outliers no tempo de ciclo de produção com matéria-prima FA.

O método escolhido para a remoção de outliers foi o método do gráfico de caixa de bigodes (boxplot). Este método de remoção de outliers exclui valores de tempo com base no primeiro e terceiro quartil, bem como a distancia interquartil. Na Equação (3.1), são verificadas as condições para um determinado valor de um conjunto de dados ser considerado aceitável. Qualquer dado que não pertença ao intervalo apresentado, é considerado um outlier.

$$\text{valores normais} = [Q1 - 1,5 \times IQR ; Q3 + 1,5 \times IQR]$$

(3.1)

Onde Q1 é o primeiro quartil, IQR a distância interquartil e Q3 o terceiro quartil.

O método boxplot é preferido ao método do desvio padrão devido à natureza dos dados a tratar. Devido à existência de valores anormalmente grandes e à ausência de valores anormalmente pequenos, a mediana é a melhor forma de caracterizar o conjunto de valores apresentados na base de dados. Uma vez que a remoção de outliers pelo método boxplot tem como valor central a mediana, este é preferido face ao método do desvio padrão que tem como valor central a média do conjunto de dados.

Após a remoção de outliers dos dados de registo de produção, a mediana continua a ser preferida para caracterizar o ponto médio de um conjunto de dados, face à média, devido ao tipo de distribuição apresentada pelos dados dos registos de produção. Ao analisar o tipo de distribuição deste conjunto de valores, é verificada uma distribuição do tipo normal logarítmica, como é observado na [Figura 3.2](#).

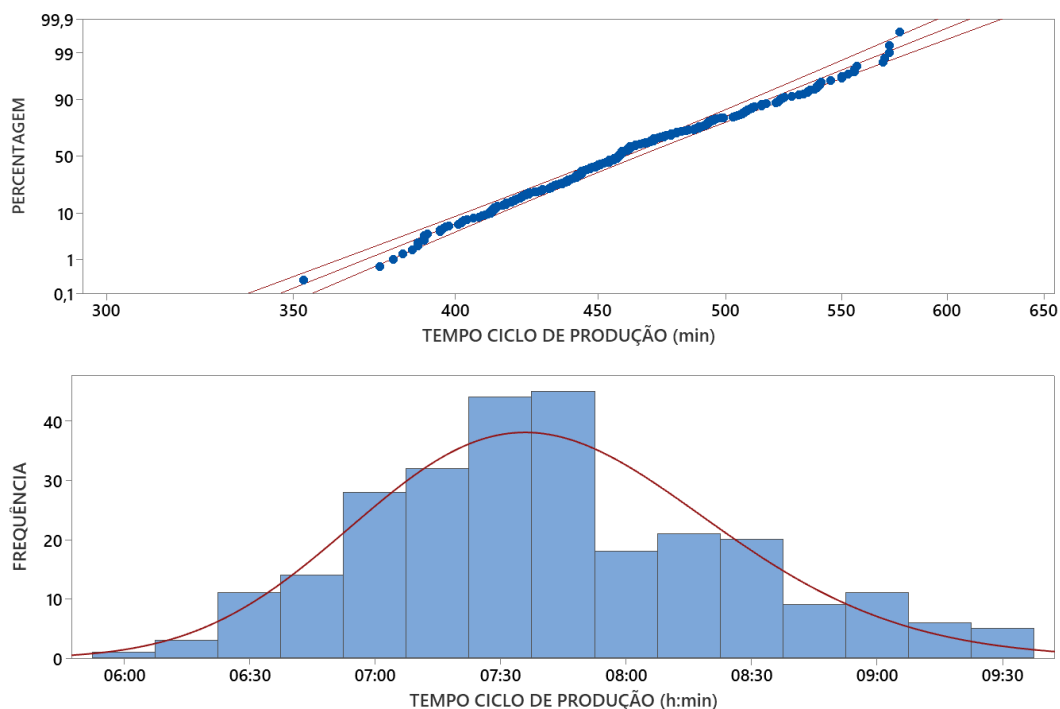


Figura 3.2 – Distribuição do tempo total de ciclo de produção. a) probabilidade com intervalo de confiança de 95%, b) histograma com a curva de distribuição. Matéria-prima FA, sem outliers

Enquanto na distribuição normal a média é utilizada para caracterizar o ponto médio de um conjunto de dados, na distribuição normal logarítmica é utilizada a mediana. Este tipo de distribuição é válida para conjuntos de dados onde existe um limite inferior, mas não um limite superior. Por exemplo, como é ilustrado na [Figura 3.2](#), o tempo de ciclo de produção apresenta um valor limite mínimo. No entanto, este não apresenta um valor máximo, uma vez que circunstâncias anormais podem prolongar o tempo de ciclo de produção previsto. Por este motivo, deve ser utilizada a mediana para caracterizar o ponto médio deste conjunto de dados, uma vez que esta não é tão influenciada pela maior quantidade de valores de tempo anormalmente grandes, face a valores de tempo anormalmente pequenos.

3.2. Tempo de batch

A designação “batch” corresponde ao conjunto de operações de produção ocorrentes no reator R5. Este é iniciado com a primeira carga de matéria-prima ao reator e é terminada quando é finalizada a descarga da resina. O tempo compreendido entre estes dois momentos é designado por “tempo de batch”. O tempo de batch é uma variável que indica se o processo de produção da

Capítulo 3. Metodologia

resina decorre de acordo com o esperado, servindo de referência para batches a realizar futuramente. A análise do tempo de batch permite a deteção de problemas no processo de produção da resina e as condições que fazem variar do tempo de batch. Além do tempo de batch, são também consideradas e analisadas as diferentes etapas do processo na Secção 3.2.2. Uma vez que o tipo de matéria-prima utilizada em cada batch influencia as operações realizadas durante o processo, como é demonstrado na Secção 2.2.1, as análises realizadas ao tempo de batch foram realizadas separadamente para as matérias-primas FA e UF. De forma a conduzir o estudo ao tempo de batch, foram identificados quatro parâmetros para análise:

- a) tipo de matéria-prima,
- b) etapas do processo,
- c) simultaneidade de funcionamento de reatores, e
- d) operações de lavagem.

O processo de produção no reator R5 varia consoante a matéria-prima utilizada em cada batch. Assim, análise ao tipo de matéria-prima permite avaliar a influencia desta no tempo de batch. De forma a complementar a análise ao tempo de batch, este é dividido em etapas distintas para caracterizar a duração de cada uma delas individualmente. A simultaneidade de funcionamento de reatores pode também influenciar o tempo de batch, uma vez que estes partilham fluidos térmicos quando são realizados aquecimentos e arrefecimentos do reator R5. Por fim, a operação de lavagem ao reator é avaliada, de forma a verificar se esta exerce influência no tempo das operações onde é realizada transferência de calor.

3.2.1. Matéria-prima

A matéria-prima do processo varia entre FA e UF. A matéria-prima FA corresponde a uma solução aquosa com concentração mássica de 55 % (± 1 %) em formaldeído. A temperatura de entrada desta matéria-prima no reator R5 é aproximadamente 60 °C uma vez que a FA provém diretamente da fábrica de formaldeído adjacente à fábrica de resinas, ou de tanques aquecidos a 60 °C. A carga alimentada ao reator R5 em cada batch é aproximadamente 40 toneladas. Esta carga é estabelecida através da concentração do formaldeído na matéria-prima e da quantidade de resina a produzir, de acordo com a Equação (3.2).

$$m_{mp} = \frac{m_r \times \%[CH_2O]_r}{\%[CH_2O]_{mp}} \quad (3.2)$$

Na Equação (3.2), m_{mp} (kg) é a massa de matéria-prima necessária a alimentar ao reator, m_r (kg) é a massa de resina que se pretende produzir, $\%[CH_2O]_r$ (%) é a percentagem mássica de formaldeído na resina a produzir e $\%[CH_2O]_{mp}$ (%) é a percentagem mássica de formaldeído na matéria-prima.

Uma vez que a carga máxima do reator R5 é de 80 toneladas e este opera sempre em capacidade máxima, a massa de resina a produzir é sempre 80 toneladas.

Quando é usada no reator matéria-prima UF, existem dois cenários possíveis: ou é alimentado UF80 ou UF85. Estas matérias-primas variam em composição mássica, sendo para o concentrado UF80 57 % (± 1 %) em formaldeído e 23% (± 1 %) em ureia, e para o concentrado UF85 60 % (± 1 %) em formaldeído e 25 % (± 1 %) em ureia, sendo a restante composição água. Ambos os concentrados são alimentados ao reator à temperatura ambiente. Isto deve-se à maior estabilidade química do concentrado UF face a FA, não necessitando de se encontrar a uma temperatura superior à temperatura ambiente para se manter no estado líquido. Esta estabilidade é garantida devido a reação de polimerização que ocorre ao ser adicionada ureia ao formaldeído, como é demonstrado na Secção 2.1.1. A carga de matéria-prima UF alimentada ao reator é de aproximadamente 39 toneladas para o concentrado UF80 e 37 toneladas para o concentrado UF85. O valor da carga de UF a alimentar ao reator é determinada através da concentração mássica de formaldeído no concentrado UF e da quantidade de resina a produzir por batch. A carga dos concentrados UF ao reator é menor face à carga de FA, uma vez que o UF possui uma maior concentração de formaldeído. A expressão para o cálculo da quantidade de concentrado UF a alimentar ao reator segue a Equação (3.2).

3.2.2. Etapas do processo

O processo de produção de resina 1350 no reator R5 pode ser dividido em 5 etapas: i) carga inicial, ii) aquecimento, iii) condensação, iv) arrefecimento, e v) descarga. O processo não se reduz apenas a estes cinco passos, existindo também sub-etapas dentro de algumas das etapas referidas acima. A carga inicial (etapa 1) consiste na adição da matéria-prima ao reator, podendo esta ser FA ou UF. A etapa de aquecimento (etapa 2) consiste essencialmente no aquecimento do reator. Esta etapa, também inclui operações de adição ao reator de acetato de sódio, reguladores de pH e água. Quando a matéria-prima é FA, é também adicionada ureia nesta etapa. A etapa de condensação (etapa 3) corresponde ao período reativo onde ocorre polimerização com produção da resina. Após a etapa de condensação inicia-se a etapa de arrefecimento (etapa 4). À semelhança do aquecimento, o arrefecimento não corresponde exclusivamente à diminuição da temperatura do reator. Nesta etapa são realizadas também operações de adição de ureia e reguladores de pH antes de ser iniciado o arrefecimento do reator. Após o arrefecimento do reator, é iniciada a descarga (etapa 5), onde a resina produzida é encaminhada para o tanque de armazenamento.

A divisão do processo de produção em 5 etapas foi escolhida para o tratamento de dados, devido à forma como os dados de registo do processo produtivo se encontram estruturados, como referido na Secção 3.1.1. Esta apresenta a duração das etapas de carga inicial, condensação e

Capítulo 3. Metodologia

descarga para cada batch. As etapas de aquecimento e arrefecimento não incluem apenas as operações de troca de calor, uma vez que estes dados não se encontram registados. Estas etapas contém também cargas de ureia e/ou água e medições por parte dos operadores, como mencionado na Secção 2.2.1. Foram escolhidas as designações de etapa de aquecimento e etapa de arrefecimento devido às operações de transferência de calor no reator R5 serem as sub-etapas mais duradouras nestes períodos.

3.2.3. Simultaneidade de reatores

A fábrica de resinas é constituída por 7 reatores. Apenas 4 reatores (R2, R3, R4 e R5) são utilizados frequentemente para a produção de resinas, devido à sua maior dimensão. O parâmetro da simultaneidade de funcionamento dos reatores foi considerado para o estudo do tempo de batch, fundamentalmente por dois motivos:

- partilha de fluidos térmicos entre reatores, e
- gestão e controlo dos batches pelos operadores.

Ao ser fornecido simultaneamente um fluido térmico a múltiplos reatores, o caudal de fluido alocado a cada reator irá diminuir. Esta diminuição no caudal do fluido térmico provoca um menor fluxo de calor, afetando o tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento. Este cenário conseqüentemente, conduz a um aumento no tempo de batch.

O efeito da simultaneidade de reatores deve ser também avaliado quando ocorre a etapa de condensação. Durante esta etapa o operador deve monitorizar a viscosidade e o pH da mistura reacional, retirando amostras do conteúdo do reator, analisando-as e registando os valores obtidos no *software* de controlo do processo. Sendo estes 3 procedimentos realizados manualmente, num cenário onde múltiplos reatores se encontram em funcionamento e existindo apenas um operador a controlar os processos da fábrica de resinas, o tempo que este demora a desempenhar uma destas tarefas pode variar grandemente.

Através dos registos do processo acedeu-se ao tempo de cada batch, bem como o tempo das etapas de aquecimento e de arrefecimento. Com o auxílio do *software* Matlab, foi construído um código que permite selecionar o número de batches que não apresentam simultaneidade de funcionamento com outro reator da fábrica de resinas. Este código pode ser consultado no [Anexo A](#). Inicialmente o código lê os dados de registo do processo. Imediatamente depois, os batches são separados de acordo com a matéria-prima, sendo estas analisadas separadamente. De seguida, é criado um vetor binário 0/1 temporal com todos os minutos decorridos entre as 00 h : 00 min de 20 de agosto de 2021 e as 14 h : 30 min de 7 de dezembro de 2022. Cada 0 corresponde a um minuto de inatividade do reator e cada 1 um minuto onde o reator se encontrou em funcionamento. Estes vetores são criados para os reatores R2, R3, R4 e R5. É

possível obter a simultaneidade de funcionamento dos reatores analisando a sobreposição dos vetores binários. Ao somar o tempo de cada intervalo de funcionamento, é determinado o tempo de cada batch. Além dos batches onde o reator R5 funcionou isoladamente, são quantificados também o número de batches realizados no reator R5 quando existe simultaneidade de funcionamento com os reatores R2, R3 e R4. Todas as combinações de funcionamento possíveis são testadas para o reator R5. A mesma metodologia foi aplicada considerando apenas as etapas de aquecimento, arrefecimento e condensação. Desta forma é obtido o número de etapas de aquecimento, arrefecimento e condensação realizadas no reator R5 em diferentes cenários de funcionamento, bem como a respetiva duração de cada uma das etapas.

Os resultados extraídos dos registos de produção pelo código [Anexo A](#), passam pelo agrupamento das diferentes combinações de funcionamento do reator R5 em apenas 4 grupos correspondentes ao:

- funcionamento isolado do reator R5,
- funcionamento do reator R5 simultaneamente com um reator (R5/R2, R5/R3, R5/R4),
- funcionamento do reator R5 simultaneamente com dois reatores (R5/R2/R3, R5/R2/R4, R5/R3/R4),
- funcionamento simultâneo dos quatro reatores (R5/R4/R3/R2).

Para cada uma das combinações é determinado o número de ocorrências, a mediana e a média dos tempos de batch, de aquecimento, de arrefecimento e de condensação.

3.2.4. Lavagem do reator

Periodicamente o reator R5 sofre uma operação de lavagem, com água entre 800 e 1000 bar. Esta tem como finalidade a remoção de detritos e sujidade acumulada no interior do reator. Devido à elevada área superficial, as serpentinas tendem a acumular detritos, dificultando a troca de calor entre a resina e o fluido térmico. Consequentemente, é esperada uma diminuição no tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento.

- **Ciclos de lavagem**

Um Ciclo é definido pelo período entre duas operações consecutivas de lavagem do reator R5. No período de análise existem quatro Ciclos de lavagem uma vez que foram realizadas três operações de lavagem. Na [Figura 3.3](#) é verificada a localização de cada lavagem no horizonte temporal analisado. Esta divisão permite analisar o funcionamento do reator antes e após a operação de lavagem. Isto corresponde à análise entre um cenário onde o reator R5 se encontra livre de sujidade e detritos, e um cenário onde este se encontra a necessitar de uma operação de lavagem. É esperado observar o efeito que acumulação de sujidade nas serpentinas

do reator R5 apresenta no tempo de batch e no tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento.

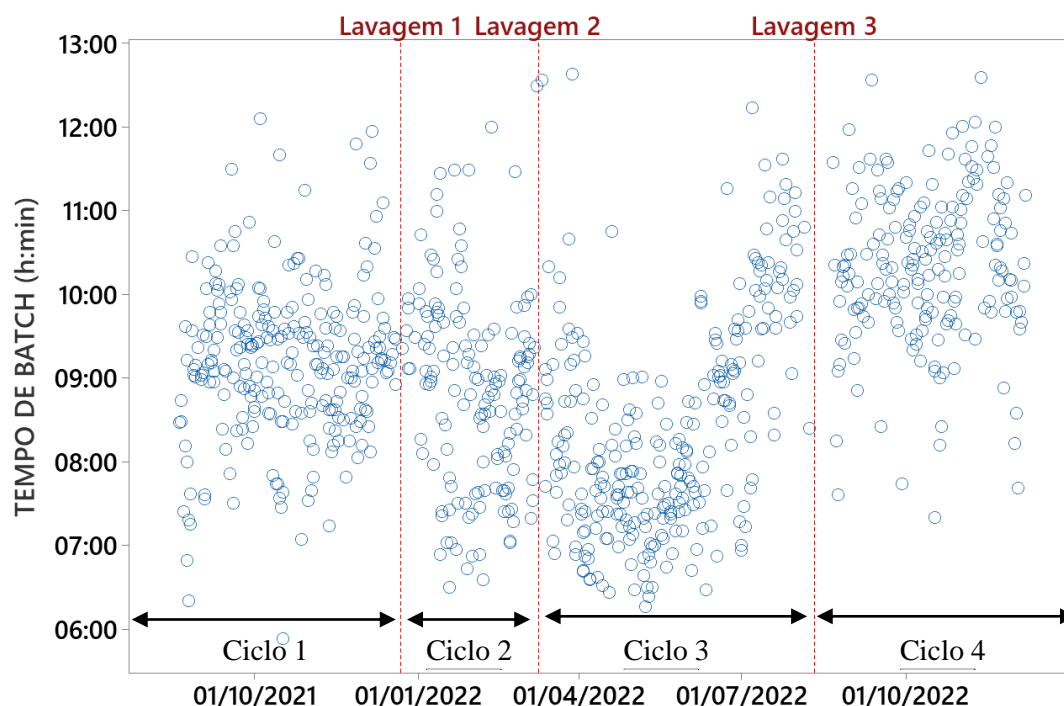


Figura 3.3 – Distribuição temporal do tempo de batch e localização das operações de lavagem do reator R5

No período entre 20 de agosto de 2021 e 7 de dezembro de 2022 o reator R5 sofreu 3 operações de lavagem. A lavagem #1 foi realizada a 22 de dezembro de 2021, a lavagem #2 a 9 de março de 2022 e a lavagem #3 a 11 de agosto de 2022. São aqui considerados 4 ciclos correspondentes aos períodos entre as operações de lavagem. O Ciclo #1 corresponde ao funcionamento do reator R5 desde 20 de agosto de 2021 até à lavagem #1. O Ciclo #2 entre a lavagem #1 e lavagem #2. O Ciclo #3 entre a lavagem #2 e a lavagem #3. Por fim, o Ciclo #4 desde a lavagem #3 até ao dia 7 de dezembro de 2022.

- **Efeito do Ciclo**

Ao longo do Ciclo vão-se acumular detritos e sujidade no interior do reator e na superfície das serpentinas. De modo a quantificar este efeito no tempo de batch foi realizada uma análise à tendência do tempo de batch ao longo de cada Ciclo. Uma vez que o processo de produção no reator R5 varia de acordo com a matéria-prima utilizada na etapa de carga inicial do reator, a análise ao efeito do Ciclo é realizada para cada uma das matérias-primas, separadamente. Os resultados foram analisados em função do número de batch, face à data de realização, uma vez que existe alternância de matéria-prima ao longo do Ciclo. O número de batch é o número da ordem de realização de um dado batch num Ciclo independente da matéria-prima utilizada. Ou seja, ao analisar uma dada matéria-prima serão omitidos os batches realizados com outra

matéria-prima. No entanto, os batches omitidos contribuem para a acumulação de detritos e sujeira no reator. Por este motivo, é preferida a análise do tempo de batch em função do número de batch de cada Ciclo.

Além da análise à tendência do tempo de batch, foi também verificado o efeito do Ciclo nas diversas etapas do processo produtivo. Este tipo de análise permitiu a identificação das etapas que mais influenciam o tempo de batch, bem como a tendência que estas apresentam ao longo de cada Ciclo.

Uma vez que a operação de lavagem ao reator R5 tem como objetivo eliminar detritos ou sujeira acumulada nas serpentinas interiores do reator, ao serem eliminados estes detritos, espera-se que a transferência de calor seja realizada de forma mais eficiente. A operação de lavagem diminui a resistência à transferência de calor entre a superfície da serpentina e a resina. De modo a analisar o efeito da lavagem na transferência de calor dentro do reator, são consideradas apenas as etapas de aquecimento e arrefecimento. Uma vez que o tempo alocado às etapas de aquecimento e arrefecimento é afetado pela simultaneidade de funcionamento de reatores e/ou condensadores adjacentes, nesta análise são selecionados apenas batches onde não existe qualquer simultaneidade de reatores adjacentes durante as etapas de aquecimento ou arrefecimento.

Existindo diferenças processuais de acordo com a matéria-prima utilizada, foram apenas considerados os batches com matéria-prima UF. Batches com matéria-prima FA foram excluídos devido à ausência de uma etapa de aquecimento dependente de vapor, duradoura o suficiente de modo que os resultados obtidos sejam perceptíveis. (Secção 2.2.1).

Para que seja possível a observação do efeito da operação de lavagem no reator R5, foi selecionada a lavagem #1, sendo esta a única disponível que contém batches UF antes e depois da operação de lavagem, sem qualquer sobreposição de funcionamento de reatores adjacentes. Com o conjunto de dados obtidos, é calculada a mediana de modo a comparar o tempo de aquecimento e arrefecimento antes e após a operação de lavagem. Com os valores obtidos é esperado observar uma diminuição no tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento após a lavagem.

3.3. Balanço entálpico

Ao longo de cada batch, o reator R5 passa por etapas de aquecimento e arrefecimento. Para o aquecimento, é utilizado vapor de água sobreaquecido a 2 bar e 143 °C, enquanto para o arrefecimento é utilizada água a 20 °C. As utilidades são alocadas às serpentinas do reator, onde é realizada a transferência de calor. De forma a compreender se o sistema de troca de calor apresenta margem de otimização, é necessária a estimativa do caudal do fluido térmico utilizado

Capítulo 3. Metodologia

no reator, e o calor transferido. Conhecendo o calor associado ao aquecimento ou arrefecimento do reator, é possível quantificar a eficiência da troca energética do sistema. Esta eficiência consiste na fração de energia sob a forma de calor entre a variação entálpica do conteúdo do reator e do fluido térmico (Equação (3.3)). A eficiência energética de um sistema é indicativa do espaço existente para otimização. Uma baixa eficiência da troca de calor pode indicar uma elevada dissipação de calor para o ambiente, fugas nas tubagens ou outros fatores externos que influenciam a transferência de calor, como convecção ou radiação.

$$\eta = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_{fl}} \quad (3.3)$$

Na equação (3.3), ΔH_r é a variação de entalpia da resina dentro do reator e ΔH_{fl} a variação de entalpia do fluido térmico. Devido à existência de dois fluidos térmicos, a variação de entalpia do fluido é obtida para o vapor de água (ΔH_v) e para a água de arrefecimento (ΔH_a).

- Vapor de água

A variação de entalpia do vapor de água (ΔH_v) durante o processo de aquecimento do reator é calculada pela Equação (3.4). Uma vez que o vapor de água está sobreaquecido, parte da calor encontra-se sob a forma de calor sensível até este atingir a temperatura de saturação. À pressão de 2 bar, o vapor de água encontra-se saturado à temperatura de 120,2 °C.

$$\Delta H_v = m_v \lambda_v^o + m_v \int_{T_2}^{T_1} Cp(T) dT \quad (3.4)$$

Na Equação (3.4) é considerada a condensação total do vapor de água, onde m_v (kg) é o vapor de água alimentado às serpentinas do reator durante a etapa de aquecimento, λ_v^o a entalpia de vaporização da água a 2 bar e 120,2 °C (2201,59 kJ/kg), T_1 a temperatura do vapor de água na entrada das serpentinas (143 °C) e T_2 a temperatura de saturação do vapor de água a 2 bar (120,2 °C).

- Água de arrefecimento

A variação de entalpia da água de arrefecimento (ΔH_a) durante o processo de arrefecimento é obtida pela Equação (3.5). Não existindo mudança de fase na água de arrefecimento, o calor trocado é expresso apenas sob a forma de calor sensível.

$$\Delta H_a = m_a \int_{T_1}^{T_2} Cp(T) dT \quad (3.5)$$

Na Equação (3.5), m_a (kg) é a massa da água de arrefecimento, T_1 a temperatura de entrada da água nas serpentinas (20,5 °C) e T_2 a temperatura da água à saída das serpentinas, a qual não é conhecida, sendo estimada na Secção 3.3.1.

- Resina

É definido como resina o conteúdo do reator R5. A variação de entalpia da resina, tal como para a água de arrefecimento é realizada contemplando apenas a existência de calor sensível. Não havendo mudança de fase, a expressão para o cálculo da variação de entalpia da resina é dada pela Equação (3.6).

$$\Delta H_r = m_r \int_{T_1}^{T_2} Cp(T) dT \quad (3.6)$$

Na Equação (3.6) m_r (kg) é a massa resina, T_1 a temperatura inicial do fluido no reator e T_2 a temperatura do fluido ao fim do processo de transferência de calor.

Através das Equações (3.4), (3.5) e (3.6) calculam-se as variações de entalpia da resina, do vapor de água e da água de arrefecimento, sendo possível quantificar a energia que é aproveitada pelo sistema e a energia perdida para o exterior, obtendo a eficiência energética da transferência de calor. No entanto, não conhecendo todos os parâmetros necessários para o cálculo da variação entálpica da água de arrefecimento, como a temperatura à saída da serpentina e caudal, é estimada a temperatura da água de arrefecimento à saída das serpentinas e o caudal de água de arrefecimento alocado ao reator R5 durante o arrefecimento.

3.3.1. Temperatura da água de arrefecimento

A água de arrefecimento encontra-se à temperatura ambiente quando entra nas serpentinas do reator R5. Quando esta é utilizada no arrefecimento do reator, a sua temperatura à saída da serpentina é variável. Uma vez que o reator vai arrefecendo gradualmente, o gradiente térmico entre a água de arrefecimento e o fluido no interior do reator vai sendo cada vez menor ao longo do arrefecimento. Quando é iniciada a fase de arrefecimento do reator, o fluido encontra-se entre 60 e 65 °C. Quanto maior for a temperatura do fluido no interior do reator, maior será a temperatura da água de arrefecimento à saída das serpentinas. De forma a definir uma temperatura final fixa da água de arrefecimento, foi arbitrado um caudal de água de arrefecimento e quantificada a troca de calor realizada em cada um dos intervalos de tempo observados na Figura 3.4. Não havendo registo da temperatura da água de arrefecimento, os dados considerados foram retirados nas instalações da Bresfor, durante uma etapa de

Capítulo 3. Metodologia

arrefecimento com a duração de 170 minutos, onde a temperatura de entrada da água de arrefecimento nas serpentinas era 20,5 °C.

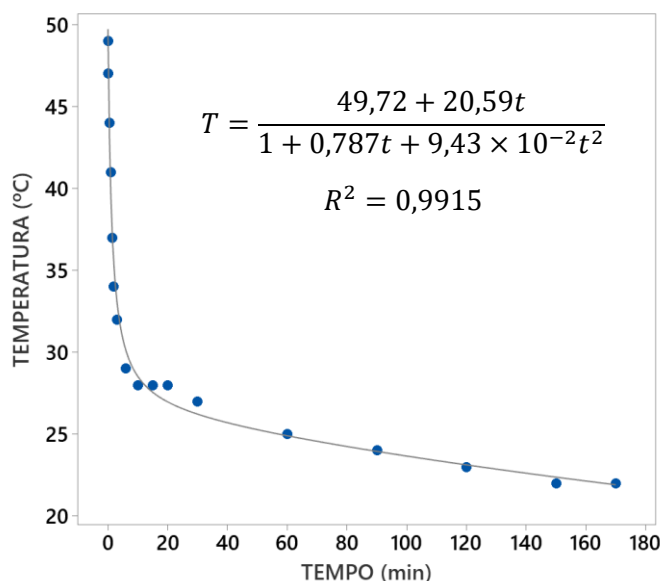


Figura 3.4 - Temperatura da água de arrefecimento na saída das serpentinas do reator R5. Valores experimentais medidos no dia 14 de setembro de 2022

Foi considerado um caudal arbitrário de água para a realização dos balanços entálpicos à água de arrefecimento, uma vez que a sua temperatura à saída das serpentinas não é afetada pelo caudal de água de arrefecimento. O somatório do calor absorvido pela água de arrefecimento em cada intervalo de tempo representa a variação de entalpia da água de arrefecimento durante o processo de arrefecimento.

Tabela 3.1 - Dados utilizados no balanço entálpico à água de arrefecimento do reator R5

ΔH_a	m_a	T_1
8178,4 MJ	523118 kg	20,5 °C

Ao quantificar o calor total transferido (8178,4 MJ), através de um balanço entálpico à água de arrefecimento com os dados apresentados na Tabela 3.1, segundo a Equação (3.5), é possível obter uma temperatura de 24,2 °C para a água de arrefecimento à saída das serpentinas do reator. Assim, é possível quantificar a variação de temperatura da água de arrefecimento ao longo da tubagem durante o arrefecimento do reator. No entanto, para o cálculo da variação de entalpia real da água de arrefecimento é necessário estimar ainda o caudal desta que é alocado ao reator R5.

3.3.2. Distribuição da água de arrefecimento

Não existindo caudalímetros que quantifiquem o caudal de água de arrefecimento alocada ao reator R5 e o respetivo condensador, é necessário estimar o caudal e perda de carga da rede de

distribuição de água de arrefecimento. Este tipo de estimativa pode ser realizada através da curva característica da bomba (CCB) e da curva característica do sistema (CCS).

A bomba responsável pelo encaminhamento da água de arrefecimento até todos os reatores e condensadores da fábrica de resinas é da marca Sulzer, do tipo centrífuga, com um rotor fechado de 375 mm. A velocidade do rotor é variável de acordo com o caudal de água que é necessário fornecer à fábrica de resinas, sendo a velocidade ótima de funcionamento 1480 rpm. O caudal e altura manométrica, para a velocidade de rotação mencionada, são 450 m³/h e 45 m de coluna de água, respetivamente. Neste ponto de funcionamento, a eficiência da bomba encontra-se a 77,2 %, correspondendo a uma potência de 71,3 kW. A CCB e outras especificações da bomba podem ser consultadas no Anexo B.

Uma vez que a bomba tem um variador de potência, o caudal de água distribuído à fábrica de resinas é variável. Não conhecendo a partição de caudal para cada equipamento da fábrica de resinas é necessário traçar o perfil hidráulico do sistema de tubagens responsáveis pela entrega de água a cada equipamento. O diagrama apresentado na Figura 3.5 ilustra a rede de distribuição de água de arrefecimento à fábrica de resinas. A dimensão de cada tubagem pode ser consultada no Anexo C.

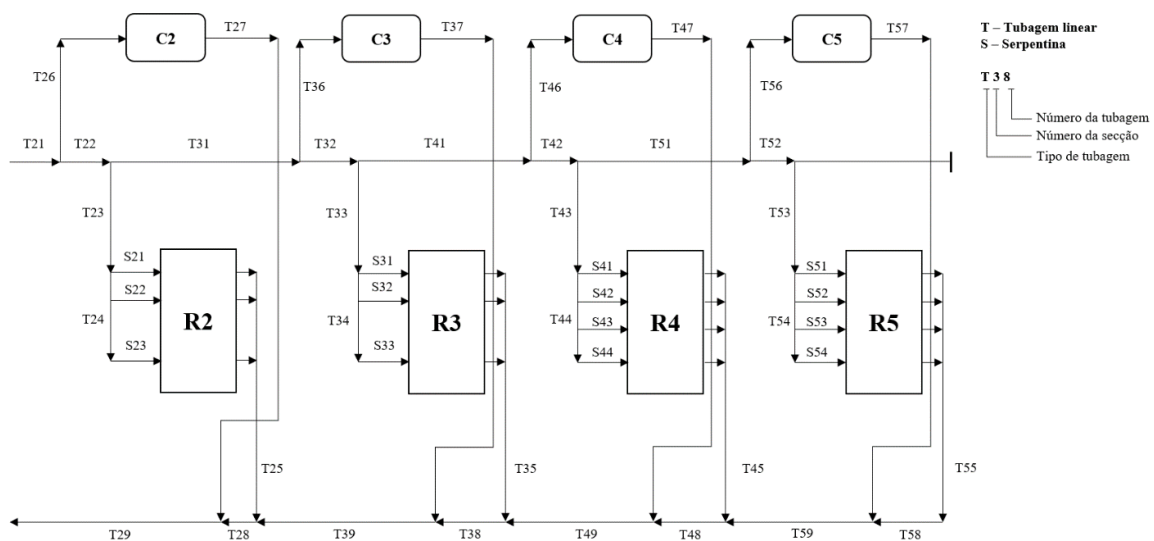


Figura 3.5 - Diagrama da rede de distribuição de água de arrefecimento

De modo a obter as CCS para cada reator e condensador são consideradas as propriedades físicas do fluido, pressão e perdas de carga nas tubagens. A altura de coluna de água (H) é calculada pela Equação (3.7) [58].

Capítulo 3. Metodologia

$$H = (x_2 - x_1) + \frac{(v_2 - v_1)^2}{2g} + \frac{P_2 - P_1}{\rho} + \Delta h_t \quad (3.7)$$

Onde H (m) é a altura manométrica, x_a (m) é a altura a que se encontra a bomba, x_b (m) é o ponto mais elevado do sistema de tubagens, v_1 (m/s) é a velocidade do fluido à entrada da bomba, v_2 (m/s) é a velocidade do fluido quando retorna à torre de arrefecimento, P_1 (kgf/m²) é a pressão do fluido à entrada da bomba, P_2 (kgf/m²) a pressão do fluido à saída da bomba, ρ (kg/m³) representa a massa volúmica e g (m/s²) a constante gravitacional universal. A perda de carga nas tubagens (Δh_t) é obtida pelo somatório das perdas de carga por atrito (Δh_f), contração (Δh_c) e alargamento das tubagens (Δh_{al}), segundo a Equação (3.8) [58].

$$\Delta h_t = \sum \Delta h_f + \sum \Delta h_c + \sum \Delta h_{al} \quad (3.8)$$

As perdas de carga por contração e por alargamento de tubagem são também consideradas, seguindo as Equações (3.9) e (3.10), respetivamente [58].

$$\Delta h_c = \frac{(v_1 - v_2)^2}{2g} \times K \quad (3.9)$$

$$\Delta h_{al} = \frac{(v_1 - v_2)^2}{2g} \quad (3.10)$$

Onde v_1 (m/s) é a velocidade do fluido antes da contração/alargamento da tubagem, v_2 (m/s) é a velocidade do fluido após a contração/alargamento da tubagem e K é o coeficiente de contração da tubagem.

As perdas de carga por atrito na tubagens (Δh_f) são determinadas através da equação de Darcy-Weisbach, [58].

$$\Delta h_f = \frac{f_D L_{eq} v^2}{2g D_i} \quad (3.11)$$

Na Equação (3.11) f_D é o fator de atrito de Darcy, L_{eq} (m) é o comprimento equivalente da tubagem, v (m/s) é a velocidade média do fluido na tubagem e D_i (m) o diâmetro interno da tubagem.

Para o cálculo da perda de carga por atrito nas tubagens através da Equação (3.11), é necessário estimar os seguintes parâmetros: velocidade média do fluido na tubagem, o fator de atrito de Darcy e o comprimento equivalente da tubagem.

- Velocidade média na tubagem

A velocidade média do fluido na tubagem é determinada conhecendo o caudal volumétrico (Qv) e a área da secção da tubagem (A_s). Nas tubagens lineares, a área da secção e a velocidade média do fluido são calculadas pelas Equações (3.12) e (3.13), respetivamente.

$$A_s = \pi \frac{D_i^2}{4} \quad (3.12)$$

$$v = \frac{Qv}{A_s} \quad (3.13)$$

Para os condensadores, a área de secção é determinada pela Equação (3.14). É necessário considerar fatores como o diâmetro dos tubos no interior do condensador, bem como o espaçamento entre eles, uma vez que estes retiram espaço para a passagem do fluido no casco. Assim, o diâmetro utilizado é um diâmetro equivalente que contabiliza o enchimento do condensador. O diâmetro equivalente da tubagem (D_{eq}) é calculada pela Equação (3.15).

$$A_s = D_{cd} \times d_b \times \frac{(d_{tc} - D_t)}{d_{tc}} \quad (3.14)$$

$$D_{eq} = \frac{4 \times \left(0,86 \times d_{tc} - \frac{\pi \times D_{tc}^2}{4} \right)}{\pi D_{tc}} \quad (3.15)$$

Nas Equações (3.14) e (3.15) D_{cd} (m) é o diâmetro do condensador, d_b (m) é a distância entre chicanas, d_{tc} é a distância entre tubos do condensador, d_{tc} (m) a distância entre os tubos do condensador e D_{tc} (m) é o diâmetro dos tubos do condensador.

- Fator de atrito de Darcy

O fator de atrito de Darcy em tubagens lineares foi estimado pela aproximação de Swamee-Jain (Equação (3.16)). Foi escolhida esta aproximação uma vez que pode ser utilizada efetivamente para Números de Reynolds de 5000 até 10^8 [58]. As condições de aplicabilidade desta

Capítulo 3. Metodologia

aproximação ainda contemplam uma rugosidade relativa de 10^{-6} até 10^{-2} . A rugosidade relativa representa a razão entre a rugosidade absoluta do material de uma tubagem com o seu diâmetro.

$$f_D = \frac{0,25}{\left[\log \left(\frac{\varepsilon/D_i}{3,7} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^2} \quad (3.16)$$

Onde ε (m) é a rugosidade absoluta da tubagem e Re é o número de Reynolds.

O número de Reynolds é determinado por

$$Re = \frac{\rho D_i v}{\mu} \quad (3.17)$$

Onde μ (Pa.s) a viscosidade dinâmica do fluido.

A aproximação escolhida para a estimativa do fator de atrito no interior das serpentinas é diferente da aproximação para as tubagens lineares. A razão para isso é motivada pela variação das condições de turbulência de forma diferente dentro das serpentinas devido à criação de fluxos de fluido secundários derivados da força centrífuga. Os fluxos secundários são caracterizados pela perpendicularidade na direção de deslocamento relativamente ao fluxo principal. Por este motivo é necessário considerar no cálculo o diâmetro da serpentina (D_{serp}). Para as serpentinas do reator R5, o fator de atrito de Darcy é determinado através da aproximação de Srinivasan (Equação (3.18)). A aproximação escolhida é válida para quocientes entre o diâmetro da tubagem e o diâmetro da serpentina superiores a 0,0097 e inferiores a 0,135. [59]

$$f_D = 4 \times \frac{0,084 \left(\frac{D_i}{D_{serp}} \right)^{0,1}}{Re^{0,2}} \quad (3.18)$$

- Comprimento equivalente da tubagem

Uma vez que são incorporados elementos nas tubagens como cotovelos, junções e válvulas, etc. é feita uma aproximação ao comprimento da tubagem de modo a obter o comprimento equivalente.

$$\frac{L_{eq}}{L} = 1 + (2,18\sqrt{D_e} \times 0,216) \times Fc \quad (3.19)$$

Na Equação (3.19) D_e (m) representa é o diâmetro externo da tubagem, L (m) é o comprimento da tubagem sem elementos e F_c o fator de complexidade da rede de tubagem. O fator de complexidade utilizado foi de 0,25. Este valor é aconselhado quando as tubagens em questão fazem parte de uma rede de distribuição de utilidades [58].

Calculando a altura manométrica para diferentes caudais através da Equação (3.7), foram traçadas as CCS para os equipamentos na fábrica de resinas. De modo a estimar o caudal de água alocado ao reator R5 foi necessário considerar quatro sistemas distintos. Uma vez que dentro do reator o caudal de água de arrefecimento é repartido por quatro serpentinas distintas, foi obtida a CCS para cada uma delas. Através das quatro CCS obtidas para as serpentinas do reator R5, foi determinada a CCS do reator R5.

Quando apenas o reator R5 se encontra em funcionamento, o caudal de água de arrefecimento a ele alocado é 235 m³/h, com um altura manométrica de 47,9 m. Aplicando a mesma metodologia aos reatores R2, R3 e R4 e aos respetivos condensadores, é possível obter as CCS para cada equipamento e estimar o caudal de água de arrefecimento alocado a cada um (Figura 3.6).

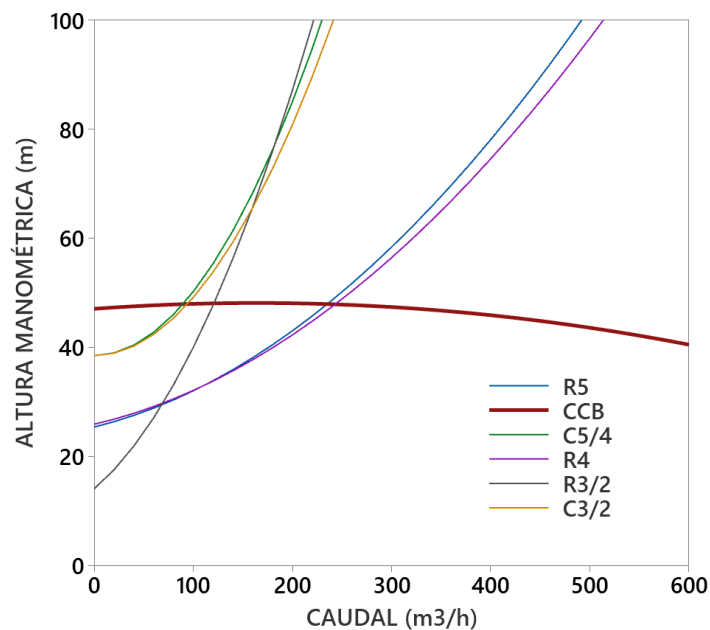


Figura 3.6 – Curva característica da bomba e curvas características dos reatores R5, R4 e R3/2 e condensadores C5/4 e C3/2

Conhecendo o caudal de água de arrefecimento alimentado às serpentinas do reator R5 durante a etapa de arrefecimento, são reunidas todas as variáveis necessárias para a formulação do balanço entálpico ao sistema e para a quantificação da eficiência da troca de calor. De forma a analisar possíveis perdas de calor no sistema é necessário ainda quantificar a dissipação de

calor. Uma elevada dissipação de calor corresponde a uma baixa eficiência na troca de calor durante a etapa de aquecimento.

3.3.3. Dissipação do calor

De modo a aquecer o fluido no interior reator, é fornecido vapor de água às suas serpentinas. Estas encontram-se dispostas na metade superior e inferior do reator, encontrando-se no interior e no exterior do mesmo. As serpentinas interiores não contemplam perdas de calor para o exterior, uma vez que se encontram na sua totalidade dentro do reator, em contacto com o fluido. Apenas as serpentinas exteriores se encontram suscetíveis a dissipação de calor para o ambiente. No entanto, apenas a metade inferior das serpentinas exteriores, é alimentada com vapor de água durante o aquecimento.

A dissipação de calor advém das serpentinas exteriores inferiores e da parede do reator, sendo as únicas áreas do reator R5 consideradas para a quantificação da perda de calor. Para tal é necessário considerar as características do fluido que circula nas serpentinas e as características das serpentinas exteriores inferiores, como o material de construção, a condutividade térmica, a emissividade e as dimensões. É necessário ainda compreender os mecanismos de transferência de calor presentes na sua dissipação. São considerados quatro cenários distintos para a perda de calor pelas serpentinas:

- transferência de calor por parte do fluido térmico por convecção (forçada) dentro das serpentinas;
- condução de calor através da tubagem;
- transferência de calor por convecção (natural) da superfície externa da serpentina para o ambiente;
- transferência de calor por radiação da superfície externa da serpentina para o ar ambiente.

Conhecendo as resistências à transferência de calor em cada um destes momentos, é determinado pela Equação (3.20), o fluxo de calor perdido para o ambiente nas serpentinas inferiores exteriores do reator R5.

$$q = \frac{1}{\theta_t} \times (T_{fl} - T_{ar}) \tag{ 3.20 }$$

Onde q é o fluxo de calor dissipado pelo reator (W), θ_t é a resistência total à transferência de calor (K/W), T_{fl} é a temperatura do vapor de água (K) e T_{ar} a temperatura do ar (K).

No interior das serpentinas o calor é transferido por um mecanismo de convecção (forçada), condução e de seguida é transferido simultaneamente por convecção (natural) do ar e radiação. Onde θ_1 é a resistência à transferência de calor por convecção (forçada), θ_2 é a resistência à transferência de calor por condução, θ_3 a resistência à transferência de calor por convecção (natural) e θ_4 a resistência à transferência de calor por radiação. Assim, a soma das resistências é dada pela Equação (3.21).

$$\theta_t = \theta_1 + \theta_2 + \left(\frac{1}{\theta_3} + \frac{1}{\theta_4} \right)^{-1} \quad (3.21)$$

A resistência θ_1 é determinada através do coeficiente de transferência de calor (h_{cf}), como é verificado na (Equação (3.22)). O número de Prandtl utilizado no cálculo da resistência θ_1 é obtido pela Equação (3.23).

$$\frac{1}{\theta_1} = h_{cf} A_1 = 0,023 \frac{k}{D_i} Re^{0,8} Pr^{0,3} \quad (3.22)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (3.23)$$

Onde h_{cf} é o coeficiente de filme para a transferência de calor por convecção (forçada) (W/m².K), k é a condutividade térmica do fluido (W/m.K), D_i o diâmetro interno da tubagem (m), Re o número de Reynolds do fluido, Pr o número de Prandtl do fluido e A_1 a área de contacto do fluido com a superfície interior da serpentina (m²).

A resistência θ_2 depende apenas da espessura e condutividade térmica da tubagem, uma vez que esta representa a condução pela espessura da tubagem, seguindo a relação apresentada na Equação (3.24).

$$\theta_2 = \frac{\ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right)}{\pi \times L \times k_{serp}} \quad (3.24)$$

Onde r_i é o raio interno da tubagem (m), r_e é o raio externo da tubagem (m), L é o comprimento da tubagem (m) e k_{serp} a condutividade térmica da serpentina (W/m.K). Considerando o material da tubagem aço carbono e que a condutividade térmica varia com a temperatura, o valor de k_{serp} é dado pela expressão apresentada na Equação (3.25) [60].

Capítulo 3. Metodologia

$$k_{serp} = 54 - 3,33 \times 10^{-2}T \quad (3.25)$$

A resistência θ_3 é calculada pelo coeficiente de transferência de calor, pela Equação (3.26). Para o cálculo da resistência θ_3 é determinado também o Número de Nusselt (Nu) e o Número de Rayleigh (Ra), segundo as Equações (3.27) e (3.28), respetivamente.

$$\frac{1}{\theta_3} = h_{cn}A_3 = \frac{D_e}{k_{ar}Nu} \quad (3.26)$$

$$Nu = \left\{ 0,6 + \frac{0,387Ra^{1/6}}{\left[1 + (0,599/Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (3.27)$$

$$Ra = \frac{\beta g(T_{sup} - T_{ar})D_e^3}{\alpha \nu} \quad (3.28)$$

Onde h_{cn} é o coeficiente de transferência de calor por convecção (natural) (W/m².K), k_{ar} é a condutividade térmica do ar à temperatura de filme (W/m.K), D_e o diâmetro externo da serpentina, (m) A_3 a área de contacto da superfície externa da serpentina com o ar (m²), β é o coeficiente de expansão do ar (K⁻¹), admitindo o comportamento de um gás ideal, α o coeficiente de difusividade do ar (m²/s) e ν a viscosidade cinemática do ar à temperatura de filme (m²/s).

Por fim, a resistência θ_4 é obtida através do coeficiente de transferência de calor por radiação segundo a Equação (3.29).

$$\frac{1}{\theta_4} = h_{rad}A_3 = e\sigma(T_{sup}^2 + T_{ar}^2)(T_{sup} + T_{ar}) \quad (3.29)$$

Onde h_{rad} é o coeficiente de transferência de calor por radiação (W/m².K), e é a emissividade do material da serpentina (0,85 W/m), σ a constante de Stefan-Boltzman (W/m².K⁴), T_{sup} a temperatura de superfície da tubagem (K) e A_3 a área de contacto da superfície da serpentina com o ar (m²).

A temperatura de superfície da serpentina não é conhecida. Por este motivo é conduzido um processo iterativo onde é arbitrado um valor para a temperatura da superfície da serpentina de modo ser calculada a temperatura de filme e as propriedades do ar a essa temperatura, como a

densidade, condutividade térmica, calor específico, difusividade, coeficiente de expansão e viscosidade cinemática [61]. Após o cálculo do fluxo de calor é possível determinar a temperatura de superfície da serpentina pela Equação (3.30).

$$T_{sup} = T_{ar} - q \times \theta_3 \tag{ 3.30 }$$

Após o cálculo da nova temperatura de superfície, se esta não coincidir com a estimada inicialmente, é substituído o valor da temperatura de superfície nos cálculos anteriormente realizados, dando início a um processo de cálculo iterativo como demonstra a Figura 3.7.

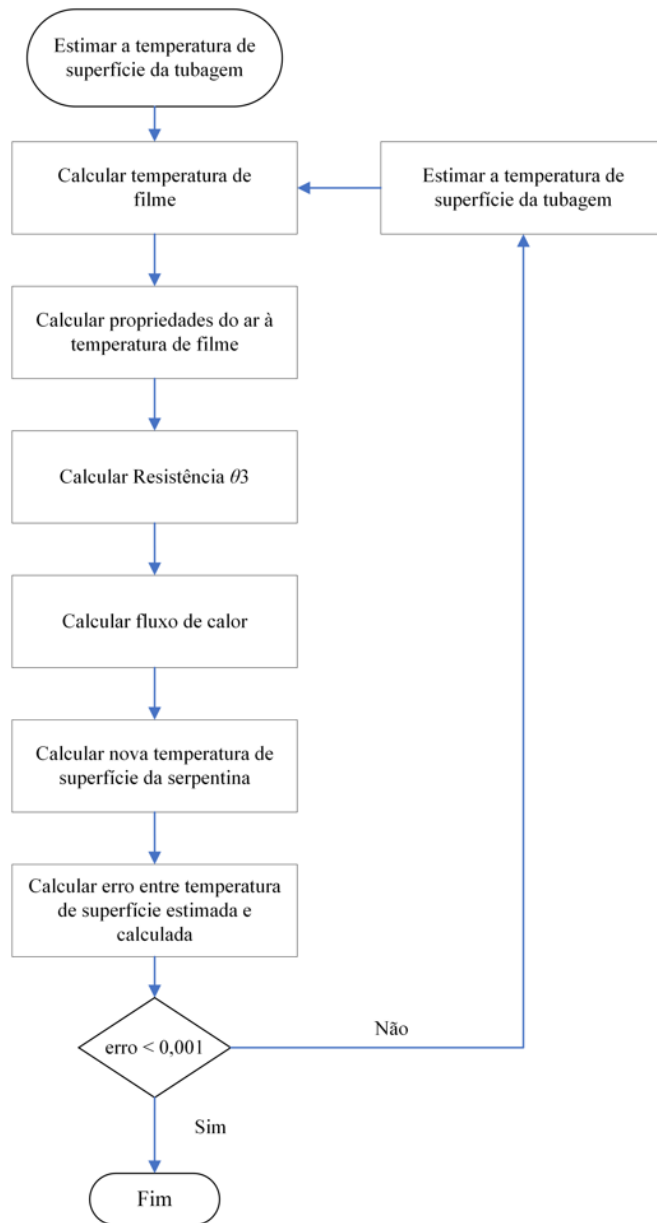


Figura 3.7 - Diagrama do processo iterativo para o cálculo da superfície da tubagem

Capítulo 3. Metodologia

Além da dissipação de calor pelas serpentinas, existe também dissipação de calor pela parede do reator. No entanto, a fonte de calor neste caso não se centra no fluido térmico, mas sim no fluido no interior do reator. O método de cálculo da perda de calor pela parede do reator passa pelos mesmos mecanismos de transferência de calor apresentados anteriormente para a dissipação de calor pelas serpentinas.

A única diferença entre os dois cenários reside no cálculo da resistência térmica por condução. Para a parede do reator, não havendo raio interno e externo, é considerada a espessura da parede do mesmo, segundo a Equação (3.31).

$$\theta_5 = \frac{\Delta x}{k_p \times A_5} \quad (3.31)$$

Onde θ_5 é a resistência à transferência de calor por condução pela espessura da parede do reator (K/W), Δx representa a espessura da parede do reator R5 (m), k_p a condutividade térmica da parede do reator (W/m.K) e A_5 a área de contacto para a transferência de calor (m²). As restantes resistências térmicas são obtidas pela mesma metodologia apresentada anteriormente.

Obtendo o calor dissipado pelas serpentinas e pela parede do reator, é possível identificar os locais do reator onde a perda de calor é mais significativa. Assim, pode ser abordada a questão de aplicação de isolamento nas regiões onde a perda de calor é maior.

3.3.4. Isolamento

Um método eficaz na mitigação da dissipação de calor é o isolamento onde existe um grande gradiente térmico entre a superfície do reator e o ar ambiente. No cenário onde o reator R5 é aquecido, a maior dissipação de calor centra-se nas serpentinas, como mencionado na Secção 4.2.5. Os materiais isolantes são sólidos com elevada resistência térmica, dificultando a transferência de calor por condução. Ao introduzir uma nova resistência térmica no sistema de dissipação de calor, haverá uma redução no fluxo de calor que é dissipado para o exterior. Assim a resistência térmica total do sistema é dada pela Equação (3.32) [61].

$$\theta_t = \theta_1 + \theta_2 + \theta_6 + \left(\frac{1}{\theta_3} + \frac{1}{\theta_4} \right)^{-1} \quad (3.32)$$

Onde θ_6 é a resistência à transferência de calor por condução pela espessura do isolamento. Sendo a transferência de calor através do isolamento realizada por condução, o cálculo da resistência θ_6 é dada pela Equação (3.24).

No entanto quando o reator é arrefecido, quanto maior a dissipação de calor mais eficiente é o arrefecimento. Quando o reator R5 é arrefecido, a dissipação de calor é dada de forma diferente, face ao aquecimento. Enquanto durante o aquecimento o calor é dissipado do interior da serpentina para o exterior, durante o arrefecimento o calor é dissipado do interior do reator para o exterior. Assim, é introduzida uma nova resistência térmica à transferência de calor sob a forma de condução através da parede do reator para as serpentinas do reator.

3.4. Dinâmica de Fluidos Computacional

A eficiência da agitação dentro do reator influencia a homogeneidade da mistura e, conseqüentemente, a distribuição de temperatura dentro do mesmo. Assim, pode ser verificada a eficácia da operação de mistura dentro do reator ao avaliar a distribuição de velocidade do fluido, variando parâmetros como a posição das pás do agitador e a velocidade de agitação. Para tal, foi realizado um estudo por via numérica através de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), com o auxílio dos *softwares* simFlow 4.0 e ParaView. O *software* simFlow 4.0 teve como finalidade a realização das simulações de CFD, enquanto o *software* ParaView foi utilizado para analisar e refinar os resultados obtidos em cada simulação.

De forma a serem obtidos resultados com o formato pretendido, foi necessário efetuar os seguintes passos:

1. construção do modelo da geometria tridimensional do reator R5;
2. criação e refinamento da malha reticulada de cálculo;
3. escolha do modelo numérico;

A construção do modelo tridimensional foi realizada de forma a ser reproduzida a geometria do reator R5, à qual foi aplicada uma malha reticulada de cálculo. De seguida, foi aplicado o modelo numérico, tendo em conta as condições processuais. Por fim, os dados obtidos em cada simulação foram tratados e visualizados com o *software* ParaView.

3.4.1. Construção da geometria tridimensional

Inicialmente foi construída a geometria do reator R5. As dimensões do reator foram ajustadas a uma escala de 1:4, devido a limitações na construção de um agitador, sendo utilizado um agitador presente na biblioteca de geometrias do *software* simFlow 4.0. Esta é uma geometria que se assemelha à real, uma vez que os agitadores utilizados são do tipo pás inclinadas a 45°, como é verificado na [Figura 3.8](#). No entanto, o agitador real tem apenas 3 pás, mas também inclinadas a 45°.

Capítulo 3. Metodologia

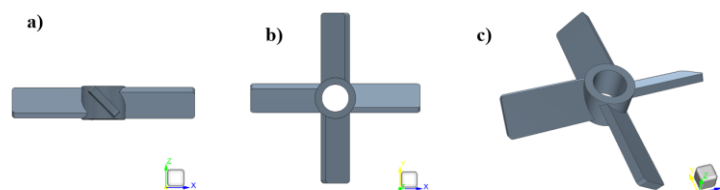


Figura 3.8 - Geometria das pás de agitação do reator utilizada no cálculo CFD; a) plano radial; b) plano axial; c) plano inclinado

Foram construídos seis modelos distintos com espaçamentos diferentes entre as pás de agitação, de modo a avaliar o efeito da posição das mesmas na distribuição de velocidades obtida na mistura, como é ilustrado na Figura 3.9. Uma vez que o modelo construído se encontra a uma escala de 1:4 face ao modelo real, as posições dos agitadores foram definidas relativamente à altura total do reator. Assim, sendo a altura real do corpo cilíndrico reator R5 mais os fundos copados 6,772 m, é possível determinar a altura real das pás de agitação para cada posição de agitação considerada.

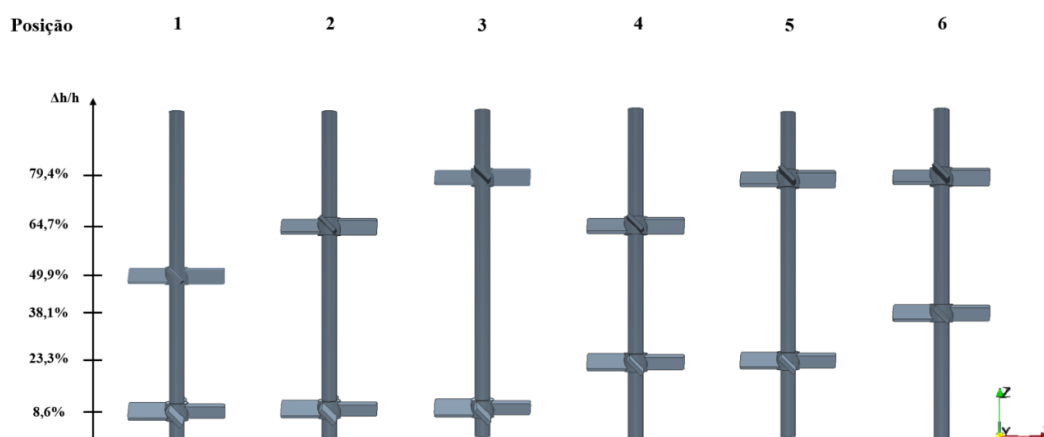


Figura 3.9 - Geometrias de agitador utilizadas, com as respetivas posições relativas das pás de agitação

As posições relativas para cada agitador, são definidas como $\Delta h_1/h$ e $\Delta h_2/h$, para as pás de agitação superiores e inferiores, respetivamente. A Tabela 3.2 apresenta o posicionamento relativo de cada pá de agitação para cada agitador.

Tabela 3.2 - Posição relativa das pás de agitação nos seis casos de estudo ensaiados

POSIÇÃO	$\Delta h_1/h$ (%)	$\Delta h_2/h$ (%)
1	49,9	8,6
2	64,7	8,6
3	79,4	8,6
4	64,7	23,3
5	79,4	23,3
6	79,4	38,1

O agitador foi tratado como fronteira do tipo parede rotativa, ou seja, um tipo de geometria que se move de forma rotativa oferecendo resistência ao fluido no interior do reator. As paredes do reator e as serpentinas foram consideradas como fronteiras do tipo parede fixa, onde a velocidade na sua superfície é considerada nula. A velocidade de agitação do reator real é 64 rpm, sendo este o valor de referência utilizado no decorrer das simulações realizadas. Além da situação de referência foram testadas mais quatro velocidades de agitação de 55, 60, 70 e 75 rpm. Foi também variada a viscosidade do fluido no interior do reator entre 100, 200, 300, 400 e 500 cP.

3.4.2. Malha de cálculo

O modelo tridimensional do reator com agitador foi dividido num grande número de elementos (reticulação). Em localizações próximas das fronteiras da parede rotativa, parede do reator e serpentinas a malha foi refinada, uma vez que estes são pontos onde as propriedades do fluido variam acentuadamente com a distância. Os elementos na fronteira da parede rotativa foram definidos de forma que estes se adaptem à forma da geometria utilizada, permitindo uma reprodução mais precisa e flexível do comportamento do fluido em diferentes regiões do domínio analisado.

Uma vez que o nível de refinamento da malha de cálculo pode ser variável, é necessário construir uma malha que sirva o propósito da simulação da forma eficiente. Ou seja, é necessário que o nível de detalhe se encontre em equilíbrio com o esforço computacional de cada simulação. A Figura 3.10 mostra a influência da dimensão da malha no tempo de cálculo e no valor de velocidade média do fluido no interior do reator. Três malhas de cálculo foram obtidas em função do nível de refinamento realizado na superfície das serpentinas.

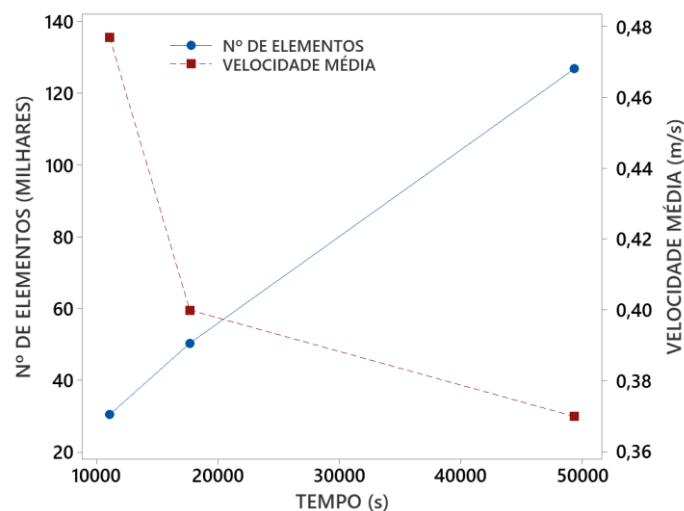


Figura 3.10 - Influência do nº de elementos da malha de cálculo no tempo de computação e na velocidade média atingida dentro do reator

Capítulo 3. Metodologia

Ao aumentar o número de elementos na malha reticulada de cálculo, o tempo de computação aumenta. Além do aumento no tempo de computação, foi verificada uma diminuição no valor da velocidade média calculada no interior do reator. Ou seja, o caso com maior número de elementos seria o valor mais próximo da realidade, uma vez que um maior número de elementos de cálculo providencia uma maior certeza de cálculo. Para a malha de cálculo com 126772 elementos a velocidade média dentro do reator diminui 8 % face à malha de cálculo com 50369 elementos. No entanto, o tempo de computação da malha de 126772 elementos é superior 179 % face à malha de 50369 elementos. A malha de cálculo de 30515 elementos, apresenta uma variação muito significativa na velocidade média do fluido dentro do reator (29 %) face ao cenário de 126772 elementos, apesar da redução do tempo de computação em 78 %. Assim, foi escolhida a malha de 50369 elementos, uma vez que esta apresenta um menor tempo de computação, face ao caso com maior detalhe, não comprometendo significativamente o valor da velocidade média calculada do fluido no interior do reator. A reticulação do domínio de cálculo do reator verificado na [Figura 3.11](#).

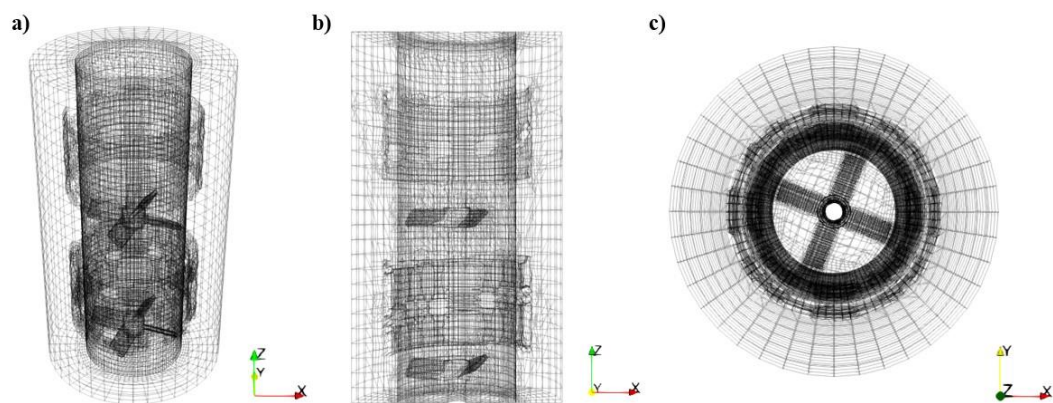


Figura 3.11 - Reticulação do domínio de cálculo do reator; a) Plano inclinado, b) plano axial, c) plano radial

Esta malha foi aplicada a todos os cenários de estudo, uma vez que não se justifica a utilização de uma malha de cálculo mais refinada, devido ao esforço computacional exigido face a variação da velocidade média calculada do fluido no interior do reator. Após a escolha do número de elementos presentes na malha de cálculo, é necessário escolher o modelo numérico apropriado, considerando as características do modelo construído.

3.4.3. Modelo numérico

A escolha do modelo de cálculo para as simulações foi feita de acordo com as características do modelo a simular. O modelo, ao apresentar uma fase líquida (conteúdo do reator) e uma fase gasosa (espaço livre no interior do reator) tem de compreender uma componente multifásica. Além do comportamento multifásico do sistema, devido à rotação do agitador é necessário considerar ainda um modelo que compreenda uma reticulação dinâmica. Sendo as simulações

realizadas em regime transiente, o modelo numérico mais adequado para este tipo de modelo é o modelo InterFoam, o qual compreende todos estes componentes. O movimento do fluido no interior do reator foi descrito segundo as equações de Reynolds e Navier-Stokes (RNS) e pelo modelo de turbulência Realizable k- ϵ . Este tipo de modelo é bastante utilizado devido ao equilíbrio oferecido entre precisão e custo computacional.

As simulações foram realizadas com um intervalo de tempo variável, sendo o intervalo de tempo máximo permitido 0,1s, e o número de Courant máximo permitido de 1. O número de Courant relaciona a velocidade do escoamento do fluido com o tamanho da malha e o intervalo de tempo utilizado na simulação. Este deve ser limitado de forma a garantir estabilidade e precisão na simulação.

4. Resultados

4.1. Tempo de batch

O tempo de batch é definido pelo tempo que decorre desde o início da introdução da matéria-prima no reator R5 até ao final da descarga do produto final para um tanque de armazenamento, como referido na Secção 3.2. Valores anormais de tempo de batch podem indicar anomalias processuais, tendências e oportunidades de otimização processual. Os principais fatores que influenciam o tempo de batch são a natureza da matéria-prima utilizada no arranque de cada batch, o número de reatores da fábrica de resinas que se encontram em funcionamento simultâneo com o reator R5 e as operações de lavagem realizadas periodicamente ao reator R5.

Inicialmente é verificado o efeito que a matéria-prima apresenta no tempo de batch e no tempo de cada etapa (carga inicial, aquecimento, condensação, arrefecimento e descarga). Existindo diferenças processuais de acordo com variação da matéria-prima alimentada ao reator R5 (FA, UF80 ou UF85), é necessário verificar de que forma esta variação se traduz no tempo de batch.

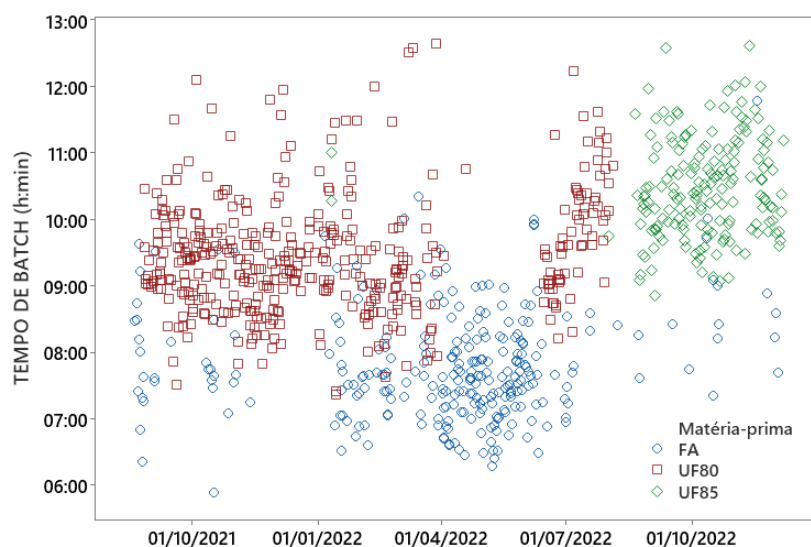


Figura 4.1 - Dispersão do tempo de batch para as alimentações FA, UF80 e UF85 do reator R5

A variação do tempo de batch para as diferentes matérias-primas é verificado devido às diferenças processuais existentes, mencionadas na Secção 2.2.1. Apesar do processo de produção das resinas ser semelhante independentemente da matéria-prima escolhida, as diferenças processuais causam um impacto significativo no tempo de batch, como verificado na Tabela 4.1.

4.1.1. Efeito da matéria-prima

A matéria-prima utilizada no reator depende da sua disponibilidade, estando dependente da produção na fábrica de formol adjacente. Quando existe um excesso de produção de uma das matérias-primas na fábrica de formol, FA ou concentrados UF, estes são aproveitados como matéria-prima para os 6 reatores da fábrica de resinas. Não existe um padrão definido na escolha da matéria-prima para os batches realizados no reator R5, existindo períodos temporais onde apenas uma das matérias-primas é utilizada, ou onde estas são alternadas com frequência, como é verificado na [Figura 4.1](#).

A matéria-prima mais utilizada é o concentrado UF80, com 418 batches realizados (55 %). O tempo de batch é menor quando a matéria-prima é FA com uma mediana de tempo de 07 h : 38 min. A mediana do tempo de batch aumenta 23 % e 36 % para as matérias-primas UF80 e UF85 respetivamente, face à matéria-prima FA.

Tabela 4.1 - Nº de batches realizados no reator R5, mediana e desvio padrão de batch para as matérias-primas FA, UF80 e UF85

Matéria-prima	Batches	Tempo de batch	Desvio padrão
FA	276	07:38	00:50
UF80	418	09:22	00:53
UF85	174	10:22	00:45

Os concentrados UF podem ser UF80 ou UF85. O processo de produção apresenta apenas uma diferença quando a matéria-prima varia entre UF80 e UF85, sendo esta a carga de água alimentada ao reator. Antes de ser dado início à etapa de condensação é necessário realizar uma diluição do concentrado alimentado ao reator como matéria-prima para UF63. Uma vez que o concentrado UF85 apresenta uma maior concentração de componentes ativos (85 %) face ao concentrado UF80 (80 %), o processo realizado com UF85 necessita de aproximadamente mais 2 toneladas de água de modo a diluir o concentrado a UF63 (63 % de componentes ativos).

As diferenças processuais apresentadas acima não justificam o aumento de 1 hora (7 %) na mediana do tempo de batch realizados com UF85, face aos realizados com UF80. Analisando a [Figura 4.1](#) é verificado que o tempo dos batches realizados com UF80 aumenta imediatamente antes de ser introduzida a matéria-prima UF85 no ciclo de produção.

Capítulo 4. Resultados

Tabela 4.2 - N° de batches, mediana do tempo de batch e desvio padrão para as matérias-primas UF a partir do dia 01/07/2022

Matéria-prima	Batches	Tempo de batch	Desvio Padrão
UF80	43	10:16	00:46
UF85	174	10:22	00:45

O tempo batch para a matéria-prima UF85 aumenta apenas 6 minutos (1 %) face aos batches realizados com UF80 quando são considerados apenas dados a partir do dia 01/07/2022, como é verificado na Tabela 4.2. Estes resultados levam à conclusão de que os batches realizados com UF80 e UF85 têm uma duração idêntica.

Para cada uma das matérias-primas a distribuição do tempo de cada etapa difere, como é verificado na Figura 4.2. A etapa de aquecimento para batches com matéria-prima FA é a mais curta face a batches realizados a partir de concentrados UF (Secção 2.2.1).

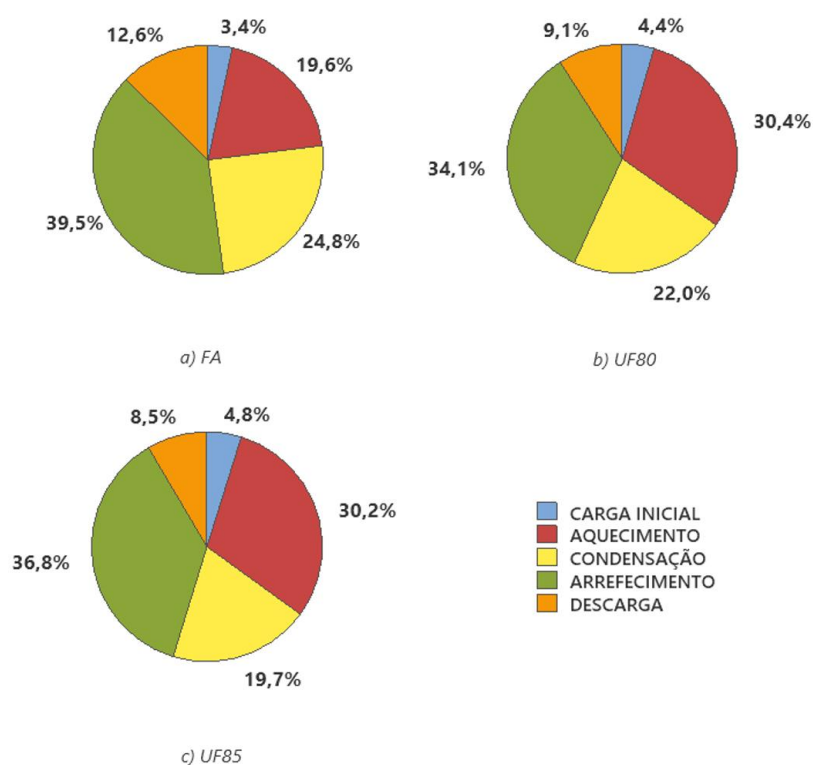


Figura 4.2 - Distribuição percentual da duração de cada etapa do batch para as matérias-primas FA, UF80 e UF85

Assim, a etapa de aquecimento dos batches com FA representa aproximadamente 20 % da duração do batch, enquanto para os concentrados UF a etapa de aquecimento representa aproximadamente 30 % da totalidade do batch. Consequentemente, as restantes etapas dos

batches FA apresentam uma maior fatia da duração de cada batch. A etapa mais duradoura de cada batch é a etapa de arrefecimento, independentemente da alimentação. A condensação apresenta também um peso considerável no tempo de batch, representando aproximadamente 25 % do batch para a matéria-prima FA e 22 % e 20 % para os concentrados UF80 e UF85, respetivamente. A Figura 4.3 ilustra de forma mais detalhada a mediana da duração de cada etapa de um batch para as diferentes matérias-primas.

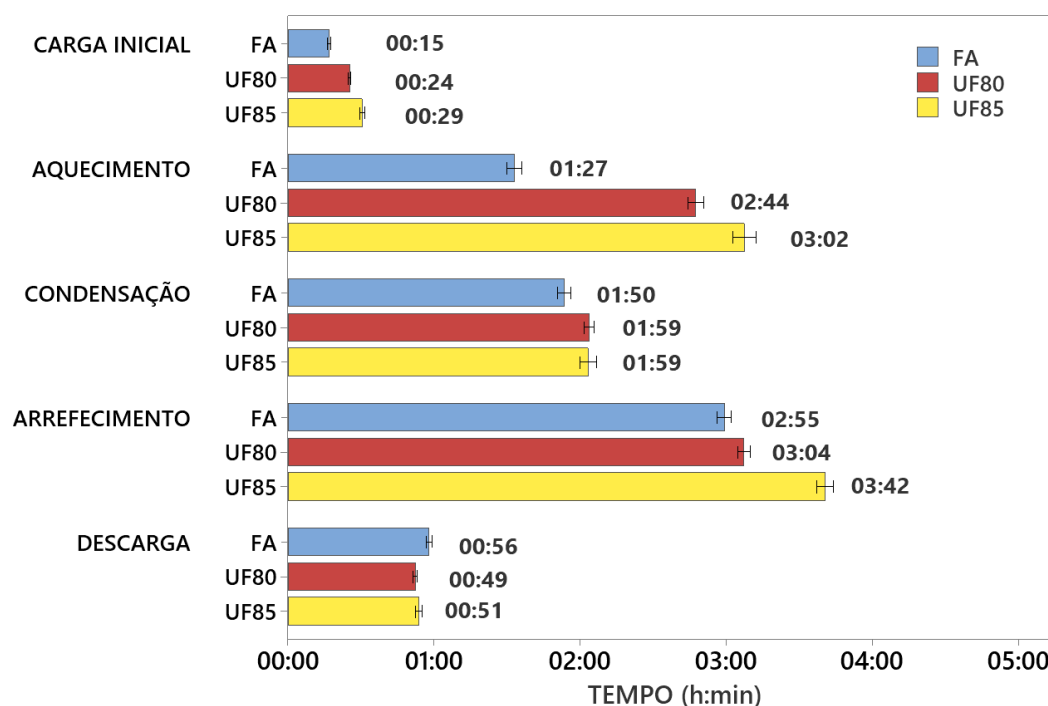


Figura 4.3 – Mediana da duração das 5 etapas de um batch para as alimentações FA, UF80 e UF85

Na etapa de carga inicial, a matéria-prima FA é alimentada ao reator por uma bomba de maior capacidade face à matéria-prima UF. Este fator provoca um aumento de 60 e 93 % no tempo de carga inicial para as alimentações UF80 e UF85, respetivamente, face ao processo com FA.

Relativamente à etapa de aquecimento, enquanto para a matéria-prima FA o aquecimento do reator é realizado dos 60 aos 85 °C por via do calor resultante da reação com a ureia, para as alimentações UF o aquecimento é realizado da temperatura atmosférica até 80 °C, resultando num aumento de aproximadamente 95 % na duração da etapa de aquecimento para alimentações UF. É verificado ainda um aumento de 10 % na etapa de aquecimento para a matéria-prima UF85 face a UF80 devido à maior quantidade de água alimentada ao reator para a diluição do concentrado. Além da maior quantidade de água, no processo UF85 a bomba utilizada para o encaminhamento de água para o reator é de menor capacidade.

Relativamente à etapa de condensação, para processos alimentados com os concentrados UF não existe qualquer variação de tempo entre eles. O tempo da etapa de condensação para

Capítulo 4. Resultados

batches com matéria-prima FA é 8 % inferior. O ácido fórmico presente na matéria-prima garante um carácter mais ácido à matéria-prima, acelerando a etapa de condensação. Uma vez que a matéria-prima FA contém uma maior quantidade de ácido fórmico face aos concentrados UF, seria de esperar um tempo de condensação ligeiramente inferior para a FA.

A duração da etapa de arrefecimento no processo alimentado com UF85 é cerca de 15 % superior face às alimentações FA e UF80. Esta variação no tempo de arrefecimento não tem uma justificação aparente, visto que a partir da etapa de condensação o processo de produção no reator R5 é igual para qualquer matéria-prima. Aliando esta conclusão aos resultados apresentados na [Tabela 4.2](#), de modo a prosseguir a análise dos restantes resultados, os batches realizados com as matérias-primas UF80 e UF85 foram considerados como batches de matéria-prima UF.

Uma possível justificação poderá ser o facto de a água de arrefecimento utilizada no arrefecimento do reator R5 ser partilhada pelos 6 reatores da fábrica de resinas, levando a menores caudais de água de arrefecimento por reator e a tempos de arrefecimento superiores.

4.1.2. Simultaneidade de reatores

Os 6 reatores utilizados na produção de resinas partilham o vapor de água e água de arrefecimento utilizados para o aquecimento e arrefecimento, respetivamente. No entanto, os reatores R1 e R6 não foram considerados para a análise da simultaneidade de reatores, uma vez que estes são utilizados apenas em situações de teste ou para a produção de resinas com características muito específicas, com pouco escoamento de mercado. Quando mais do que um reator necessita de aquecimento por vapor de água ou arrefecimento por água de arrefecimento, o fluido térmico é partilhado pelos reatores. O caudal de vapor de água a ser fornecido à fábrica de resinas é dependente do número de reatores a necessitar de aquecimento simultâneo. Se um novo reator precisa de aquecimento, a válvula do coletor do sistema de vapor de água abre de forma a compensar a carência do fluido. No entanto, verificou-se no local que a quantidade de vapor de água fornecido a cada reator, continua a ser inferior face ao funcionamento de forma isolada. O mesmo é verificado para a água de arrefecimento, onde o variador de caudal da bomba do sistema de arrefecimento irá compensar esta necessidade extra. Assim, ao se encontrarem vários reatores em funcionamento simultâneo nas etapas de aquecimento e arrefecimento o tempo de batch é afetado. A [Figura 4.4](#) mostra o comportamento do tempo de batch quando o reator R5 opera isoladamente, ou em simultâneo com um ou dois reatores, durante qualquer etapa.

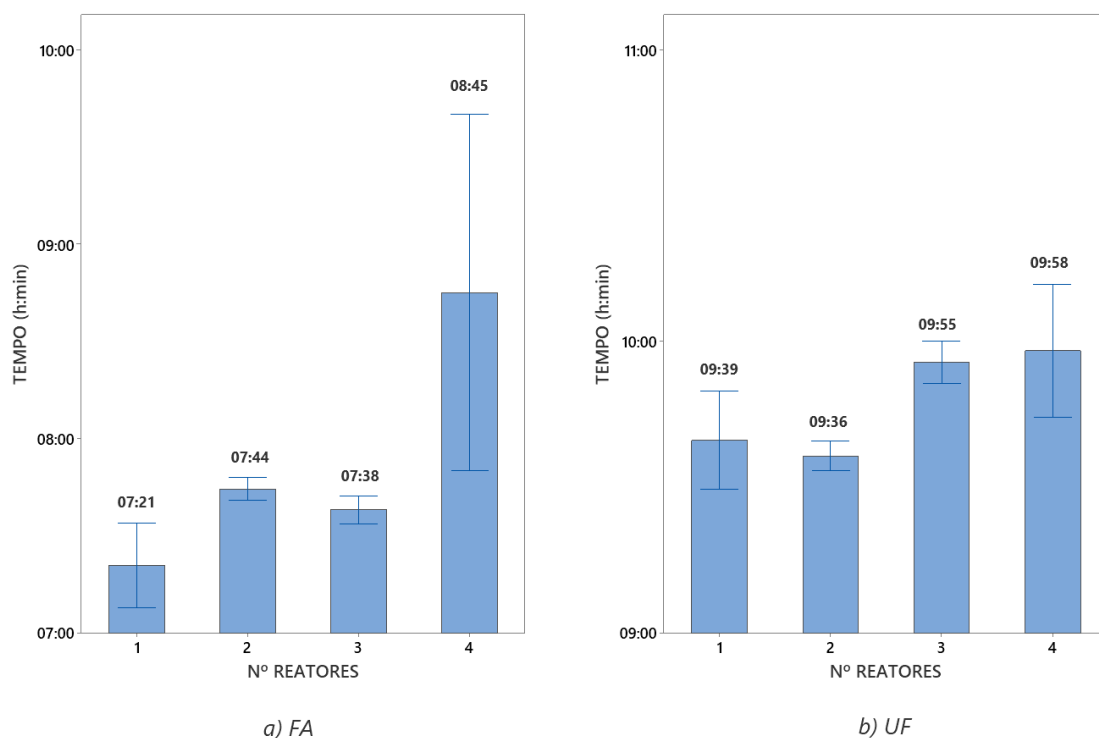


Figura 4.4 – Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de batch do reator R5, com as respectivas barras de erro

Quanto maior o número de reatores em funcionamento simultâneo, maior é a mediana do tempo de batch do reator R5. Quando a matéria-prima é FA verifica-se um aumento do tempo de batch de 5, 4 e 19 % quando se encontram em funcionamento 2, 3 e 4 reatores em simultâneo, respetivamente. Os batches realizados com a matéria-prima UF expressam um comportamento idêntico de aumento da mediana do tempo de batch face ao número de reatores que operam em simultâneo. O tempo de batch, quando a matéria-prima é UF, aumenta 3 % quando se encontram em funcionamento 3 e 4 reatores em simultâneo, respetivamente. No entanto, quando e encontram 2 reatores em funcionamento simultâneo é verificada uma diminuição de 0,5 % no tempo de batch. Esta diminuição no tempo de batch pode ser causada pelo diferente número de amostras de cada um dos cenários apresentados. A [Tabela 4.3](#) apresenta o número de ocorrências e a distância interquartil para cada um dos cenários de funcionamento do reator R5.

Capítulo 4. Resultados

Tabela 4.3 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo de batch

MATÉRIA-PRIMA	FA			UF		
	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil
1	7	0 (0%)	00:35	10	0 (0%)	00:32
2	170	7 (4%)	00:44	363	8 (2%)	00:56
3	90	7 (4%)	00:40	188	8 (4%)	00:59
4	6	0 (0%)	02:15	37	4 (11%)	01:18

Quando o reator R5 opera isoladamente é verificado uma distância interquartil inferior, face a cenários de funcionamento simultâneo com outros reatores. Ou seja, os valores do conjunto de dados analisados encontram-se mais próximos da média, indicando uma maior consistência no tempo de batch. O reator R5 ao funcionar simultaneamente com 1 e 2 reatores apresenta desvios padrão idênticos, variando entre eles 4 e 3 minutos para as matérias-primas FA e UF, respetivamente. Ao funcionarem 4 reatores simultaneamente, a distância interquartil aumenta 286 e 144 % face ao funcionamento isolado do reator R5 para as matérias-primas FA e UF, respetivamente. O aumento da distância interquartil neste cenário reflete uma grande variabilidade de resultados possíveis.

Aliando os valores apresentados na Tabela 4.3 com as medianas apresentadas na Figura 4.4, é possível concluir que a mediana do tempo de batch não apresenta variações significativas em cenários onde múltiplos reatores funcionam simultaneamente (< 10 %). No entanto, o número de reatores em funcionamento simultâneo afeta a variabilidade do tempo de batch do reator R5, aumentando até 286 % com o aumento do número de reatores em funcionamento.

O aumento do tempo de batch pode ser causado devido à partilha de fluidos térmicos pelos reatores adjacentes ao reator R5 e também devido à gestão e controlo de diversos batches em simultâneo por parte dos operadores, como referido na Secção 3.2.3. Por este motivo deve ser verificado o efeito da simultaneidade no reator R5 nas etapas de condensação, aquecimento e arrefecimento.

- **Etapa de condensação**

Ao longo de cada batch, o operador responsável pelo controlo do processo necessita retirar amostras do conteúdo do reator para realizar análises de pH e/ou viscosidade e introduzir os dados no *software* de controlo do processo. Este é um procedimento que pode demorar entre 3 e

7 minutos. Se o operador estiver a controlar vários reatores em simultâneo e tiver de realizar várias análises manuais, pode ser introduzido um acréscimo no tempo de batch, uma vez que o operador não apresenta disponibilidade imediata para o controlo do reator R5. A etapa de condensação é a etapa do processo onde são retiradas mais amostras do conteúdo do reator. Esta é a principal etapa do processo, onde ocorre a reação de polimerização, provocando um aumento da viscosidade da mistura reacional. Uma vez que o fim da reação é determinado pela viscosidade do fluido, são necessárias análises sucessivas ao conteúdo do reator durante a etapa de condensação. A Figura 4.5 ilustra o tempo da etapa de condensação em situações onde o reator R5 opera de forma isolada e em simultâneo com 1, 2 e 3 reatores.

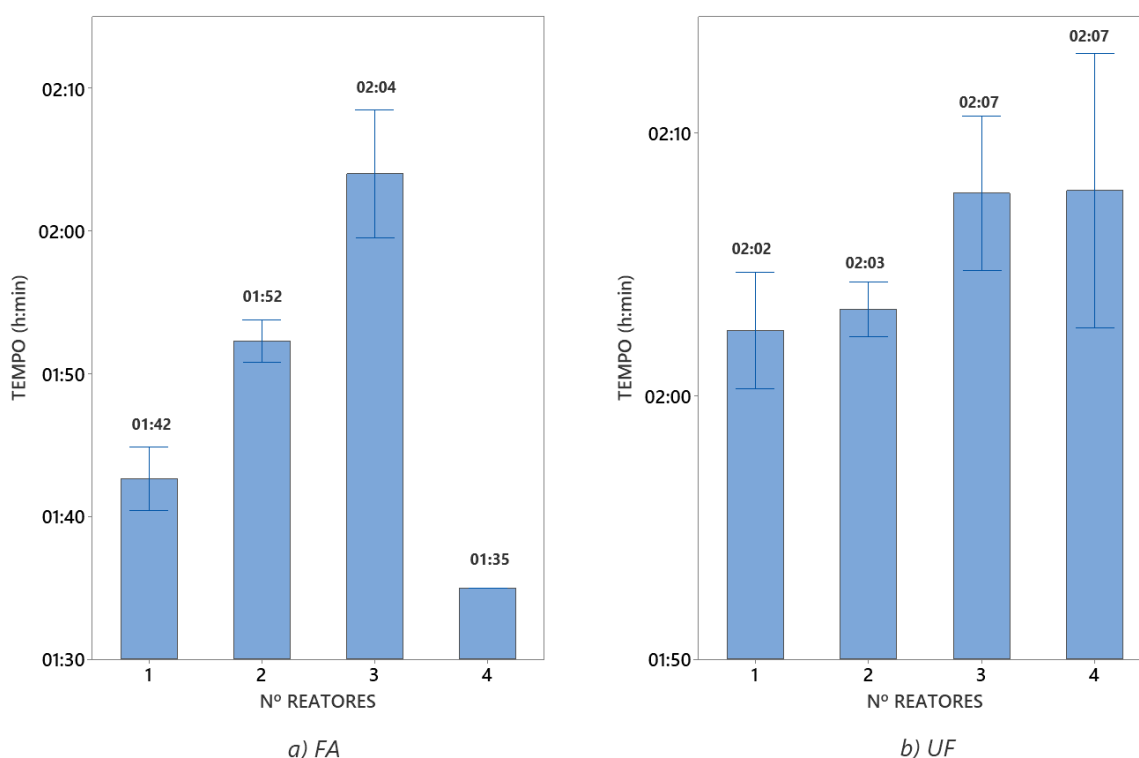


Figura 4.5 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de condensação do reator R5, com as respetivas barras de erro

Para a matéria-prima FA a mediana do tempo de condensação aumenta 10 e 22 % quando o reator R5 se encontra em funcionamento com 1 e 2 reatores, respetivamente. Relativamente ao cenário onde todos os reatores se encontram em funcionamento simultâneo, o tempo da etapa de condensação é 7 % inferior face ao funcionamento isolado do reator R5. No entanto, este cenário ocorre apenas 2 vezes, como é verificado na Tabela 4.4. Quando a matéria-prima é UF, a mediana do tempo de batch aumenta 1 % quando se encontra um reator a funcionar em simultâneo com o reator R5 e aumenta 4 % no cenário onde o reator R5 funciona em simultâneo com 2 e 3 reatores.

Capítulo 4. Resultados

Uma vez que a mediana por si só não é suficiente para a avaliação do tempo da etapa de condensação, em função do número de reatores a operar, a [Tabela 4.4](#) apresenta também a distância interquartil de cada cenário de funcionamento do reator R5, bem como o número de ocorrências.

Tabela 4.4 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respectiva distância interquartil do tempo da etapa de condensação

MATÉRIA-PRIMA	FA			UF		
	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil
1	31	4 (13%)	00:11	90	2 (2%)	00:21
2	217	5 (2%)	00:21	414	9 (2%)	00:21
3	25	1 (4%)	00:22	66	1 (2%)	00:24
4	2	0 (0%)	00:00	22	1 (5%)	00:24

Tal como para o tempo de batch, os menores valores de distância interquartil encontram-se no cenário onde o reator R5 opera isoladamente. No entanto, é possível notar que para a matéria-prima FA, quando se encontram 4 reatores em funcionamento durante a etapa de condensação a distância interquartil é 0. Isto deve-se ao número de batches realizados nestas condições ser apenas 2, resultando num erro estatístico devido a dimensão reduzida do espaço amostral.

Enquanto na análise do tempo de batch a distância interquartil aumenta significativamente com o aumento do número de reatores em funcionamento simultâneo, no caso da etapa da condensação, o mesmo não é verificado, especialmente na matéria-prima UF. Para a matéria-prima FA é verificado um aumento de 100 % da distância interquartil quando o reator R5 opera simultaneamente com 1 e 2 reatores, enquanto para a matéria-prima UF o maior aumento verificado é de 14 %.

Concluindo, o tempo mediano de condensação é afetado pelo funcionamento de múltiplos reatores simultaneamente. Este efeito pode ser verificado no aumento da mediana do tempo de condensação e na variabilidade do conjunto de dados inseridos no espaço amostral, quando o número de reatores em funcionamento simultâneo aumenta.

- **Etapa de aquecimento**

Existindo partilha de vapor de água entre os reatores da fábrica de resinas, quando o reator R5 se encontra na etapa de aquecimento simultaneamente com outro reator, o caudal de vapor de água alocado ao reator R5 diminui. Ao ser fornecida uma menor quantidade de vapor de água ao

reator R5, é esperado um aumento no tempo da etapa de aquecimento. A Figura 4.6 ilustra o comportamento da mediana do tempo de aquecimento do reator R5 em função da quantidade de reatores a operar simultaneamente.

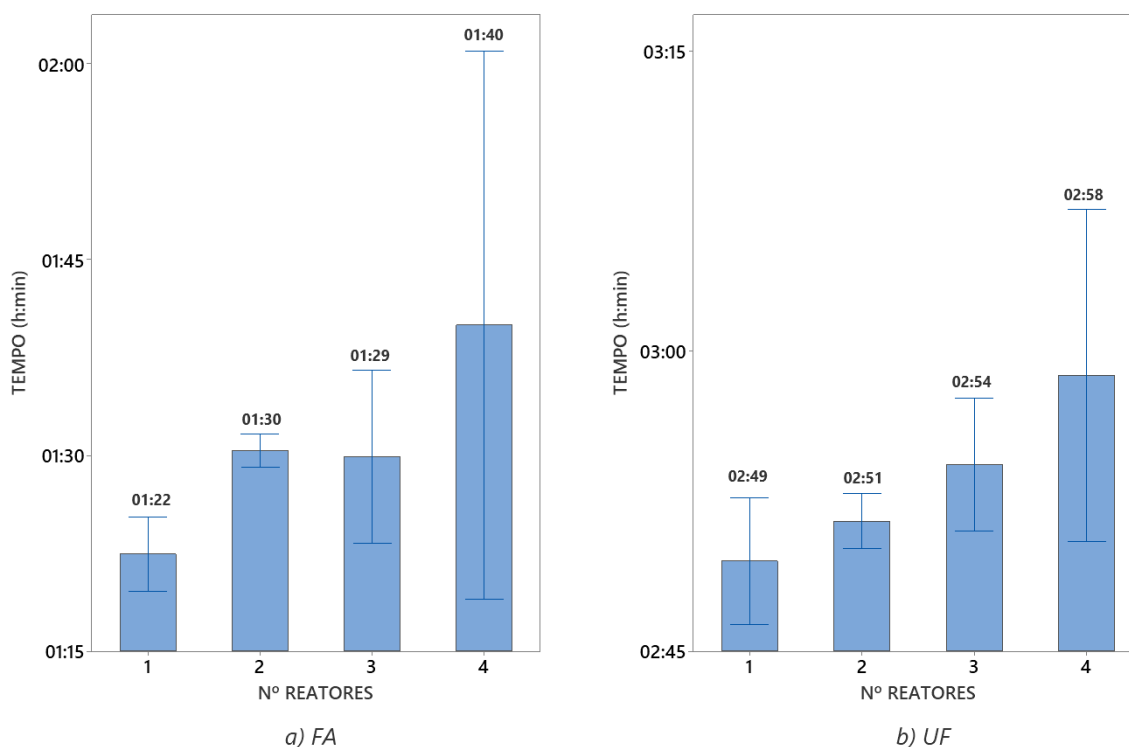


Figura 4.6 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de aquecimento do reator R5, com as respectivas barras de erro

Para ambas as matérias-primas é verificado um aumento no tempo da etapa de aquecimento quando múltiplos reatores se encontram em funcionamento. Para a matéria-prima FA, o tempo da etapa de aquecimento aumenta 10, 9 e 22 % quando se encontram 2, 3 e 4 reatores em funcionamento simultâneo, respetivamente, face ao funcionamento isolado do reator R5. Quando a matéria-prima é UF, o aumento verificado é de 1, 2 e 5 % na mediana do tempo da etapa de aquecimento quando se encontram 2, 3 e 4 reatores em funcionamento, respetivamente. De forma a realizar uma análise mais aprofundada, a Tabela 4.5 apresenta a quantidade de ocorrências de cada cenário e a respetiva distância interquartil.

Capítulo 4. Resultados

Tabela 4.5 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo da etapa de aquecimento

MATÉRIA-PRIMA	FA			UF		
	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil
1	24	1 (4%)	00:13	40	4 (10%)	00:19
2	231	14 (6%)	00:18	454	22 (5%)	00:29
3	20	2 (10%)	00:28	79	7 (9%)	00:28
4	6	0 (0%)	00:30	20	0 (0%)	00:37

Tal como para o tempo de batch, o aumento do número de reatores a operar simultaneamente provoca um aumento na distância interquartil de cada cenário. Ou seja, existe uma maior dispersão de resultados em torno da média de cada conjunto. Para a matéria-prima FA a distância interquartil aumenta 38, 115 e 131 %, quando existem 2, 3 e 4 reatores em funcionamento simultâneo, respetivamente, face ao funcionamento isolado do reator R5. Quando o reator é alimentado com UF é verificado um aumento de 53, 47 e 95 % na distância interquartil do tempo da etapa de aquecimento para os cenários de funcionamento de 2, 3 e 4 reatores, respetivamente, comparativamente ao funcionamento isolado do reator R5.

Além de ser verificado um aumento na mediana do tempo da etapa de aquecimento é verificado ainda um aumento significativo na distância interquartil associado a cada um dos cenários, com o aumento do número de reatores em funcionamento.

- **Etapa de arrefecimento**

Tal como na etapa de aquecimento, o funcionamento simultâneo dos reatores da fábrica de resinas durante a etapa de arrefecimento do reator R5, pode provocar variações no caudal de fluido térmico alocado ao reator. O caudal de água de arrefecimento fornecido à fábrica de resinas varia em função do número de reatores em arrefecimento. No entanto, apesar do aumento do caudal de água de arrefecimento alocado à fábrica de resinas, o caudal distribuído a cada reator diminui, face ao caudal que seria fornecido caso este operasse de forma isolada, como é descrito na Secção 3.3.2. A Figura 4.7 mostra o comportamento da mediana do tempo da etapa de arrefecimento do reator R5 e as respetivas barras de erro, em função do número de reatores em funcionamento simultâneo, para ambas as matérias-primas.

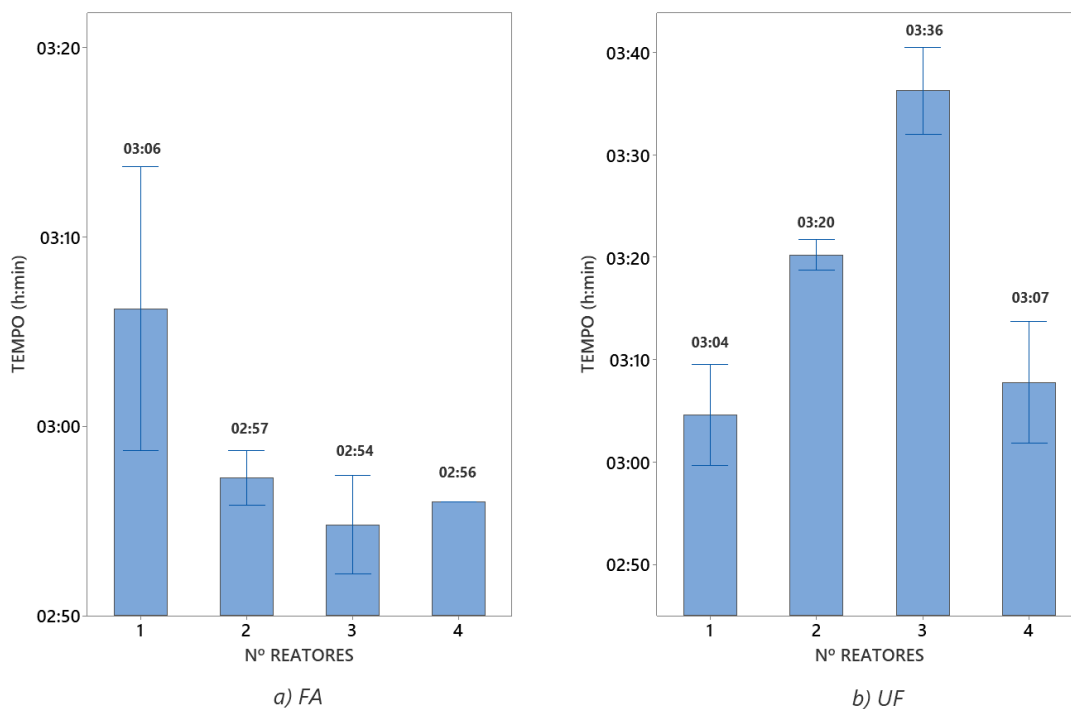


Figura 4.7 - Efeito do número de reatores a operar em simultâneo no tempo mediano de arrefecimento do reator R5, com as respetivas barras de erro

Analisando apenas o tempo mediano da etapa de arrefecimento, contrariamente ao tempo de batch, etapa de condensação e etapa de aquecimento, o cenário onde o reator R5 opera isoladamente apresenta o maior tempo mediano, para a matéria-prima FA. Para a mesma, é verificada uma diminuição na mediana do tempo da etapa de arrefecimento de 5 % para os cenários onde se encontram 2 e 4 reatores em funcionamento simultâneo, e 6 % quando se encontram 3 reatores em funcionamento simultâneo, face a funcionamento isolado do reator R5. No cenário onde se encontram 4 reatores em funcionamento simultâneo, não é apresentada uma barra de erro por este ser um valor único. Para a matéria-prima UF, o mesmo tipo de comportamento já não é verificado. O cenário onde o reator R5 opera isoladamente apresenta o menor mediana do tempo de arrefecimento. Este aumenta 9, 17 e 2 % quando se encontram em funcionamento simultâneo 2, 3 e 4 reatores. Na [Tabela 4.6](#) encontra-se o número de ocorrências de cada cenário e os respetivos desvios padrão.

Capítulo 4. Resultados

Tabela 4.6 - Distribuição de ocorrências para cada cenário de funcionamento com a respetiva distância interquartil do tempo da etapa de arrefecimento

MATÉRIA-PRIMA	FA			UF		
	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil	Nº Batches	Outliers	Distância interquartil
1	20	0 (0%)	00:33	41	1 (2%)	00:31
2	204	15 (7%)	00:20	439	5 (1%)	00:31
3	48	5 (10%)	00:17	89	5 (6%)	00:39
4	1	0 (0%)	00:00	22	3 (14%)	00:26

Contrariamente às etapas de condensação e aquecimento e tempo de batch, a distância interquartil para a matéria-prima FA diminui com o aumento do número de reatores em funcionamento simultâneo. A distância interquartil diminui 39 e 48 % nos cenários onde se encontram 2 e 3 reatores a operar, respetivamente, face ao funcionamento isolado do reator R5. O cenário onde se encontram todos os reatores em funcionamento não deve ser utilizado para propósitos comparativos, uma vez que este espaço amostral é composto por apenas uma amostra. Para a matéria-prima UF a distância interquartil mantém-se igual quando o reator R5 opera isoladamente e simultaneamente com 1 reator. Quando este opera simultaneamente com 2 reatores a distância interquartil aumenta 26 %, face à situação anteriormente referida. Quando todos os reatores se encontram em funcionamento simultâneo a distância interquartil diminui em 16 %, face ao funcionamento isolado do reator R5.

Concluindo, o aumento do número de reatores em funcionamento simultâneo provoca um aumento significativo na distância interquartil e no tempo mediano de batch e nas respetivas etapas, à exceção da etapa de arrefecimento para batches com matéria-prima FA. Seria de esperar este tipo de efeito no comportamento do batch, uma vez que a envolvimento de mais reatores no consumo de fluidos térmicos provoca uma diminuição do caudal dos mesmos alocado ao reator R5. Como já referido, o aumento da distância interquartil indica uma maior dispersão das amostras em torno da média, resultando num conjunto de tempos com uma reprodutibilidade menor. Apesar do tempo mediano de uma determinada etapa ou batch não aumentar significativamente com o aumento do número de reatores em funcionamento simultâneo, o efeito é verificado no aumento da distância interquartil. Assim, prova-se que a simultaneidade de reatores afeta não só etapas onde existe partilha de fluidos térmicos, mas também a etapa de condensação, onde é necessário um controlo mais rigoroso do processo de produção.

Outro fator que pode influenciar o tempo de cada etapa, e conseqüentemente, de cada batch é o grau de sujidade nas serpentinas interiores do reator. Estas, ao se encontrarem com detritos depositados na sua superfície dificultam a transferência térmica para o interior do reator. Na próxima secção será avaliado o efeito que a lavagem do reator R5 causa no tempo de produção e no tempo das respetivas etapas.

4.1.3. Lavagem do reator

Ao serem realizadas várias reações num reator ao longo do tempo, este começa a acumular detritos à superfície das serpentinas. Durante o processo de produção de resinas, a viscosidade da mistura reacional aumenta, fomentando a deposição de mistura reacional na superfície das serpentinas do reator. Ao serem acumulados detritos nas serpentinas, a transferência de calor é dificultada, resultando numa transferência térmica menos eficiente.

Periodicamente é realizada uma lavagem ao reator R5. A lavagem é realizada introduzindo água no reator a uma pressão de 800 a 1000 bar. Os dois principais fatores que motivam a realização de uma lavagem ao reator são períodos onde existe uma quebra de produção, bem como o tempo de descarga do reator. O tempo de descarga é um fator importante a ser monitorizado uma vez que quanto maior for o nível de sujidade dentro do reator, maior será a probabilidade de colmatação do filtro de descarga. Uma vez que não é monitorizado o diferencial de pressão entre entrada e a saída do filtro, o tempo de descarga serve de indicador. Ao existir um elevado grau de colmatação no filtro, a bomba adjacente produz ruído devido à cavitação, sendo necessário parar a descarga. Os períodos de quebra de produção ocorrem quando existe uma menor necessidade de compra pela parte do cliente. Estes períodos enquadram-se normalmente no final de dezembro e durante o mês de agosto.

a) Ciclos de lavagem

De forma a avaliar o efeito da operação de lavagem no reator R5, foram analisados 4 Ciclos de lavagem (Secção 3.2.4). Um ciclo de lavagem é definido pelo tempo que decorre entre duas operações de lavagem consecutivas. No período entre 20 de agosto de 2021 e 7 de dezembro de 2022 o reator R5 sofreu 3 operações de lavagem. A lavagem #1 foi realizada a 22 de dezembro de 2021, a lavagem #2 a 9 de março de 2022 e a lavagem #3 a 11 de agosto de 2022. São aqui considerados 4 ciclos correspondentes aos períodos entre as operações de lavagem. O Ciclo #1 corresponde ao funcionamento do reator R5 desde 20 de agosto de 2021 até à lavagem #1. O Ciclo #2 entre a lavagem #1 e lavagem #2. O Ciclo #3 entre a lavagem #2 e a lavagem #3. Por fim, o Ciclo #4 desde a lavagem #3 até ao dia 7 de dezembro de 2022. Cada ciclo de lavagem apresenta um intervalo de tempo e número de batches realizados distinto, como é verificado na [Tabela 4.7](#).

Capítulo 4. Resultados

Tabela 4.7 - Nº de batches e percentagem de outliers por Ciclo

CICLO	FA		UF		Dias	Total de batches
	Nº Batches	Outliers	Nº Batches	Outliers		
#1	33	0 (0%)	224	11 (5%)	124	260
#2	48	2 (4%)	102	6 (6%)	77	150
#3	183	7 (4%)	98	5 (5%)	155	288
#4	16	1 (6%)	176	2 (1%)	118	192

Cada Ciclo apresenta uma duração distinta, uma vez que as operações de lavagem são realizadas mediante a época do ano. Não existindo uma periodicidade associada à operação de lavagem, a duração de cada Ciclo é variável. Por cada Ciclo são realizados aproximadamente 1,9 batches/dia. O Ciclo #1 é o que apresenta uma maior atividade do reator R5 com 2,10 batches/dia. O Ciclo #2 apresenta uma atividade de 1,95 batches/dia. O Ciclo #3 uma atividade de 1,86 batches/dia, e por fim o Ciclo #4 uma atividade de 1,63 batches/dia. É verificada uma diminuição na produção por Ciclo no reator R5 desde o início Ciclo #1 até ao fim do Ciclo #4. Para todos os Ciclos à exceção do Ciclo #3 a matéria-prima preferida é UF. A alimentação do reator é ditada pela produção na fábrica de formaldeído adjacente à fábrica de resinas. O número total de batches realizado em cada Ciclo nem sempre coincide com a soma de batches realizados com matéria-prima FA e UF. Isto deve-se a erros de formatação na base de dados. Estes erros variam entre formatos de datas diferentes, horas mal introduzidas e matéria-prima não especificada. Assim, este conjunto de batches foi excluído da análise realizada.

b) Efeito do Ciclo no tempo de batch

No decorrer de um Ciclo, os detritos gerados pela reação de polimerização e pela sujidade da matéria-prima, vão sendo acumulados dentro do reator. Esta análise demonstra o comportamento do tempo de batch, em função do número de batch, como mencionado na Secção 3.2.4. É escolhido como referência para cada batch o número de batch face à data de produção. O número de batch é a ordem pela qual é realizado cada batch. Uma vez que a matéria-prima é variável, o número de batch oferece uma melhor compreensão do processo de produção de cada Ciclo. É analisada então a tendência do tempo de batch em cada Ciclo.

- **Matéria-prima FA**

Considerando a matéria-prima FA, analisando cada Ciclo é possível notar que a tendência do tempo de batch nos Ciclos #1 e #2 é negativa, contrastando com os Ciclos #3 e #4, os quais apresentam uma tendência positiva de tempo de batch ao longo do Ciclo. O número de pontos em cada Ciclo varia, visto que cada Ciclo compreende um diferente número de batches. A [Figura 4.8](#) ilustra a tendência do tempo de batch em cada Ciclo para a matéria-prima FA, bem como a gama correspondente a uma vez o desvio padrão do espaço amostral.

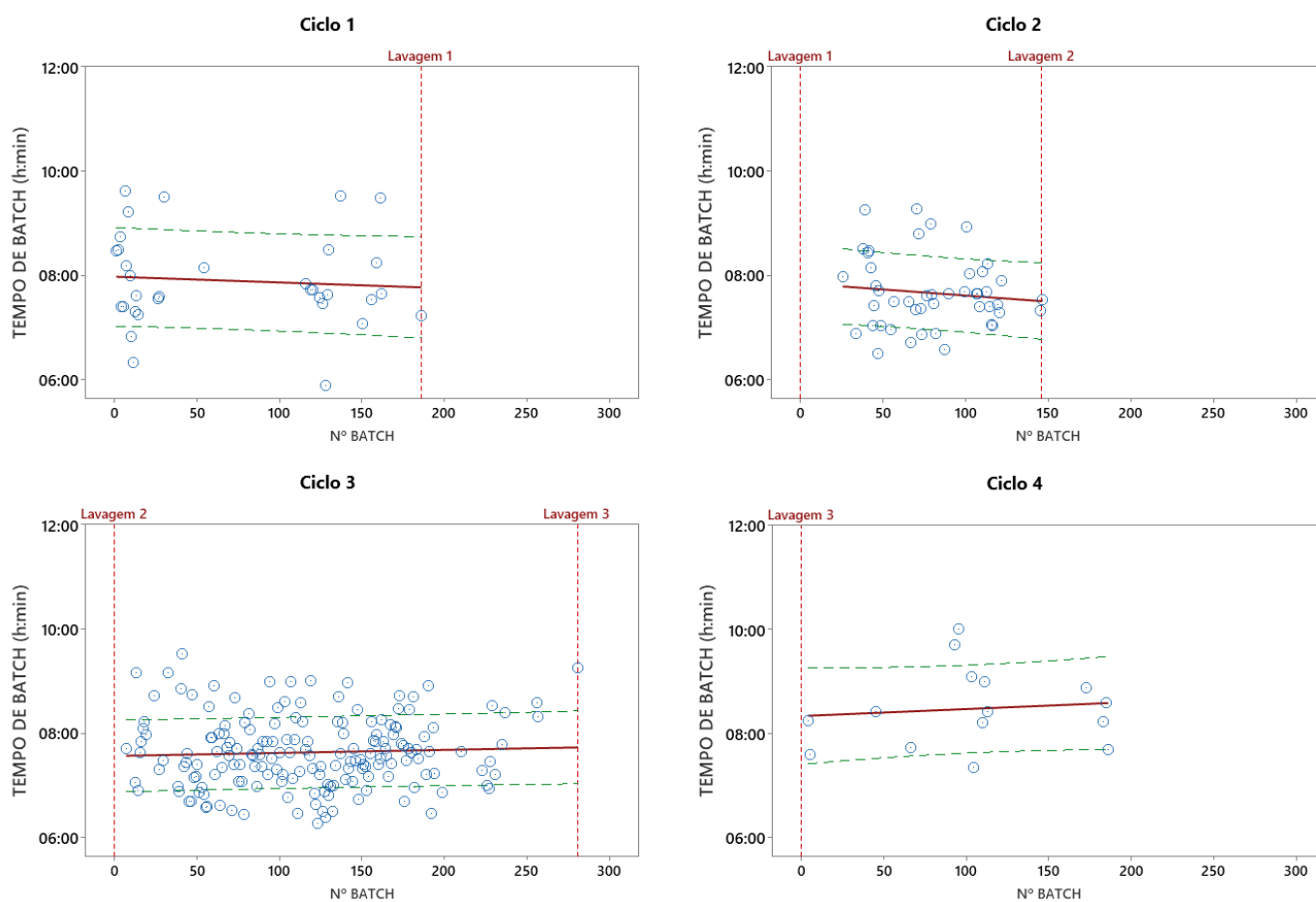


Figura 4.8 - Dispersão, tendência e intervalo de predição em cada Ciclo para matéria-prima FA

As linhas de tendência que representam a evolução do tempo de batch não são expressivas o suficiente, de modo a verificar um efeito claro do Ciclo no tempo de batch. A variação do tempo de batch apresentada em qualquer um dos Ciclos é inferior a 5 %, sendo que cada um destes apresenta uma dispersão das amostras significativa. Devido a esta dispersão, é possível afirmar que o comportamento do tempo de batch ao longo de cada Ciclo é idêntico.

- **Matéria-prima UF**

Quando a alimentação ao reator é feita com UF, o comportamento do tempo de batch em cada um dos Ciclos de lavagem é idêntico ao cenário onde a matéria-prima é FA. Os Ciclos #1 e #2 apresentam uma tendência decrescente no tempo de batch, enquanto os Ciclos #3 e #4 apresentam uma tendência crescente no tempo de batch. De forma análoga à matéria-prima FA, o número de pontos difere entre cada Ciclo devido à diferente quantidade de amostras. A [Figura 4.9](#) apresenta a tendência do tempo de batch em cada Ciclo para a matéria-prima UF, com respectiva gama correspondente a uma vez o desvio padrão do espaço amostral.

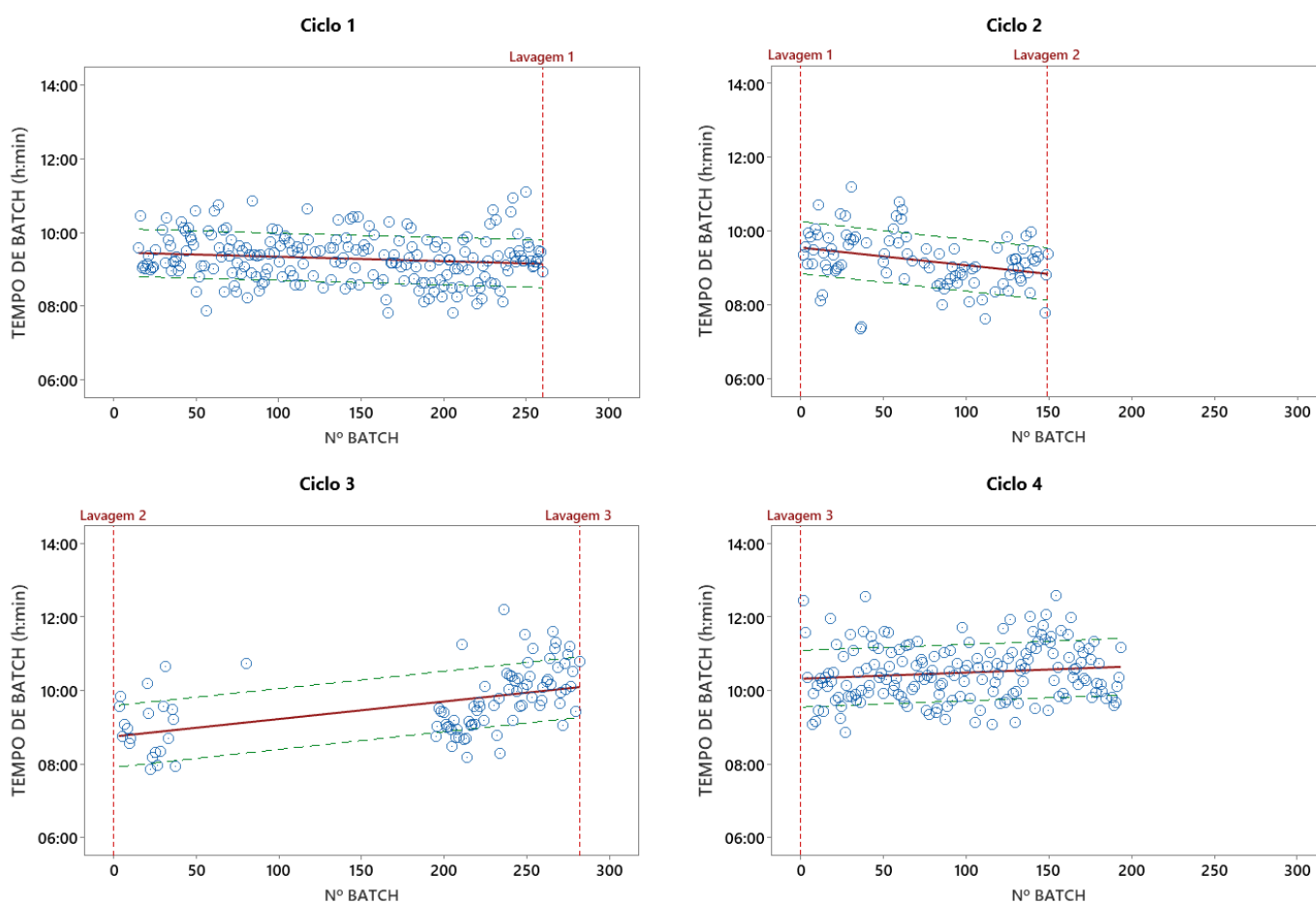


Figura 4.9 - Dispersão, tendência e intervalo de predição em cada Ciclo para matéria-prima UF

Apesar do sinal das linhas de tendência apresentadas na [Figura 4.9](#), a variação do tempo de batch ao longo dos Ciclos #1, #2 e #4 pode ser considerada aproximadamente constante devido à elevada dispersão de amostras e à variação apresentada ser inferior a 10 %. O Ciclo #3 aparenta apresentar uma tendência bem definida ao longo do Ciclo. A variação no tempo de batch ao longo do Ciclo #3 é 15 % (80 minutos). No entanto, a mediana do tempo de batch no final do Ciclo #3 é mantido ao longo do Ciclo #4, como é verificado na [Tabela 4.2](#).

O tempo de batch por si só não indica corretamente o efeito do Ciclo, uma vez que este pode estar a ser ocultado pelas tendências de cada uma das etapas do processo. Por este motivo é conduzida uma análise do efeito do Ciclo a cada uma das etapas de um batch.

c) Efeito do Ciclo no tempo das etapas

Ao existir um aumento ou uma diminuição no tempo de batch, é esperado ver essa mesma tendência a expressar-se numa ou várias etapas do processo. As etapas do processo com um maior impacto são aquelas que ocupam uma maior fatia de tempo no tempo de batch. Para ambas as matérias-primas, as etapas mais duradoras são as etapas de aquecimento, condensação e arrefecimento. A etapa de descarga apesar de não representar uma grande percentagem de tempo de todo o processo, como verificado na [Figura 4.2](#), é um parâmetro importante a analisar, uma vez que está diretamente relacionada com a lavagem do reator.

- **Matéria-prima FA**

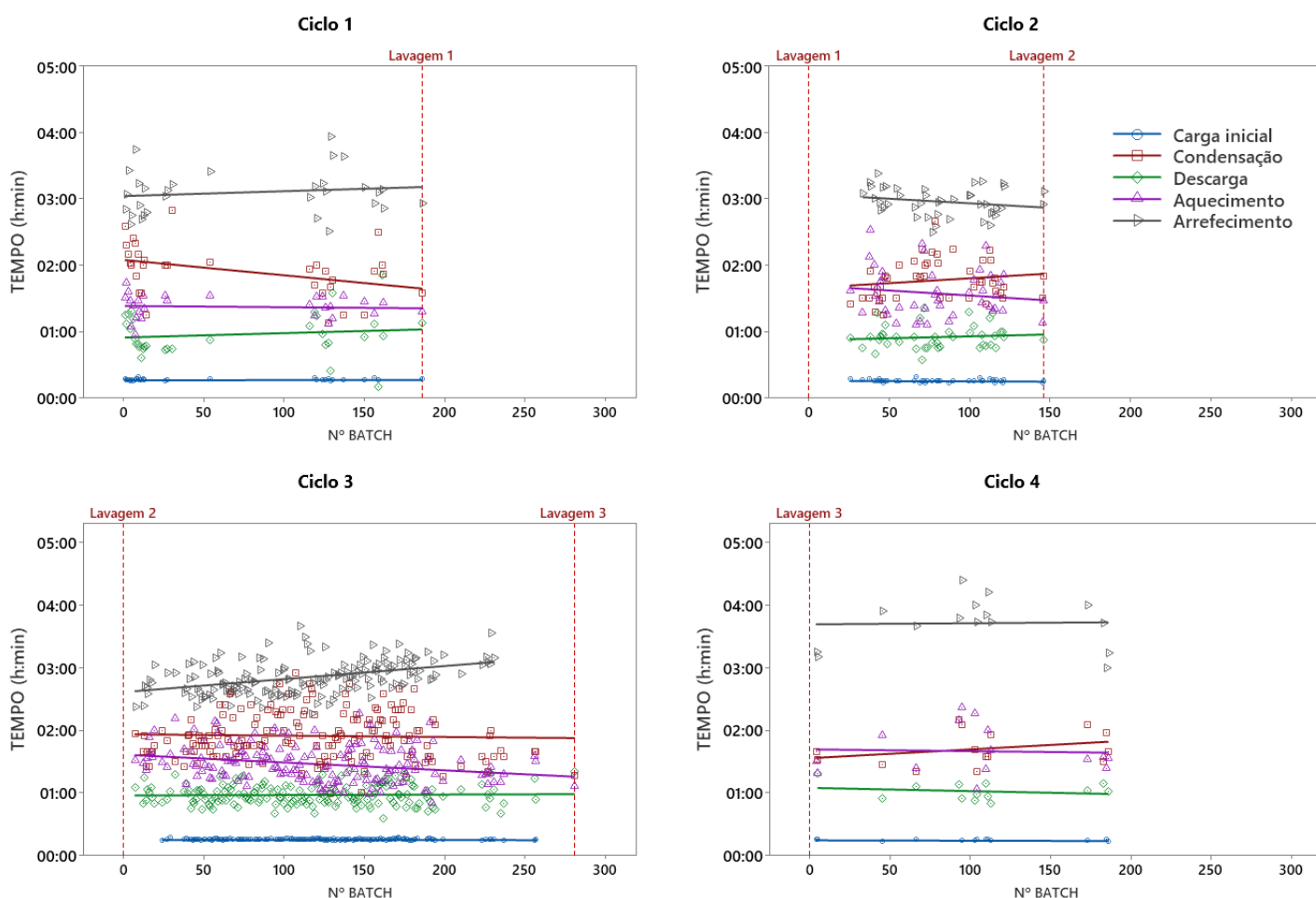


Figura 4.10 - Dispersão e tendência de cada uma das fases do processo para matéria-prima FA

A [Figura 4.10](#) ilustra a tendência apresentada para cada etapa ao longo de um Ciclo, para a matéria-prima FA. É possível observar que nem todas as etapas apresentam o mesmo número de

Capítulo 4. Resultados

resultados. Isto deve-se à remoção de outliers, que poderiam mascarar a tendência apresentada para cada etapa. A [Tabela 4.8](#) apresenta os declives das retas de tendência entre o tempo de batch e o número de ordem dos batches, em segundos/batch, para cada etapa em cada Ciclo, de modo a quantificar a evolução observada.

Tabela 4.8 - Declives das linhas de tendência em segundos/batch de cada uma das etapas do processo para matéria-prima FA

CICLO	CARGA INICIAL	AQUECIMENTO	CONDENSAÇÃO	ARREFECIMENTO	DESCARGA
1	0,1	-0,7	-8,4	2,7	2,3
2	-0,3	-5,4	5,2	-5,0	2,1
3	-0,1	-4,5	-0,8	7,5	0,3
4	-0,2	-1,0	5,1	0,6	-1,9

A carga inicial, em todos os Ciclos, apresenta uma variação aproximadamente constante. Uma vez que esta etapa do processo não é afetada pela lavagem do reator, os resultados obtidos são de acordo com o esperado.

Em relação ao aquecimento, nos Ciclos #1 e #4 a variação é aproximadamente constante. Para os Ciclos #2 e #3 a variação do tempo de aquecimento é negativa, indicando que ao longo destes Ciclos o tempo de aquecimento vai diminuindo. O tempo de aquecimento diminui em média 13 e 21 minutos durante os Ciclos #2 e #3, respetivamente.

A condensação apresenta, ao longo dos Ciclos #1, #2 e #4, uma variação acentuada. Esta é a etapa do processo que mais varia ao longo dos Ciclos #1 e #4, com uma diminuição de 8,4 segundos/batch e um aumento de 5,1 segundos/batch, respetivamente. Para o Ciclo #1, existe uma diminuição de 26 minutos, em média, no tempo de condensação. Nos Ciclos #2 e #4, o tempo de condensação aumenta 13 e 16 minutos, respetivamente. No Ciclo #3 a variação no tempo de condensação é considerada aproximadamente constante. Teoricamente não seria de esperar uma variação desta magnitude na etapa de condensação, uma vez que a velocidade desta se encontra mais dependente do pH da mistura reacional. O pH da mistura reacional é por sua vez também influenciado pela quantidade de ácido fórmico presente na solução de formaldeído alimentada ao reator durante a carga inicial. Este fator é causa mais provável para justificar a falta de uniformidade entre os resultados apresentados para cada um dos Ciclos.

O tempo de arrefecimento apresenta uma variação significativa nos Ciclos #1, #2 e #3. No entanto o sinal desta variação não é consistente. Nos Ciclos #1 e #3 o tempo de arrefecimento tende a aumentar durante o Ciclo, enquanto no Ciclo #2 o tempo de arrefecimento vai diminuindo. No Ciclo #3, a etapa do processo onde é verificada uma maior variação de tempo é na etapa de arrefecimento, com 7,5 segundos/batch. Este aumento de tempo traduz-se, em

média, numa variação de 35 minutos. O tempo de arrefecimento no Ciclo #4 apresenta uma variação aproximadamente constante. A falta de variabilidade no tempo de arrefecimento no Ciclo #4 pode ser explicado devido à falta de amostras neste Ciclo.

Em relação ao tempo de descarga, este aumenta durante os Ciclos #1 e #2. No Ciclo #3 o tempo de descarga mantém-se aproximadamente constante, enquanto no Ciclo #4 o tempo de descarga vai diminuindo. Seria de esperar que o tempo de descarga, em qualquer um dos Ciclos apresentasse um aumento. No Ciclo #4 o tempo de descarga segue a tendência inversa ao esperado. Este comportamento pode ser justificado pela falta de amostras, existindo apenas 16 amostras no Ciclo #4 com matéria-prima FA.

Concluindo, a condensação é a etapa do processo que mais sofre variação quando a alimentação ao reator é FA, seguida pela etapa de arrefecimento e aquecimento. Os resultados analisados referentes ao Ciclo #4 não são fidedignos devido à escassez de amostras, face aos Ciclos #1, #2 e #3.

- **Matéria-prima UF**

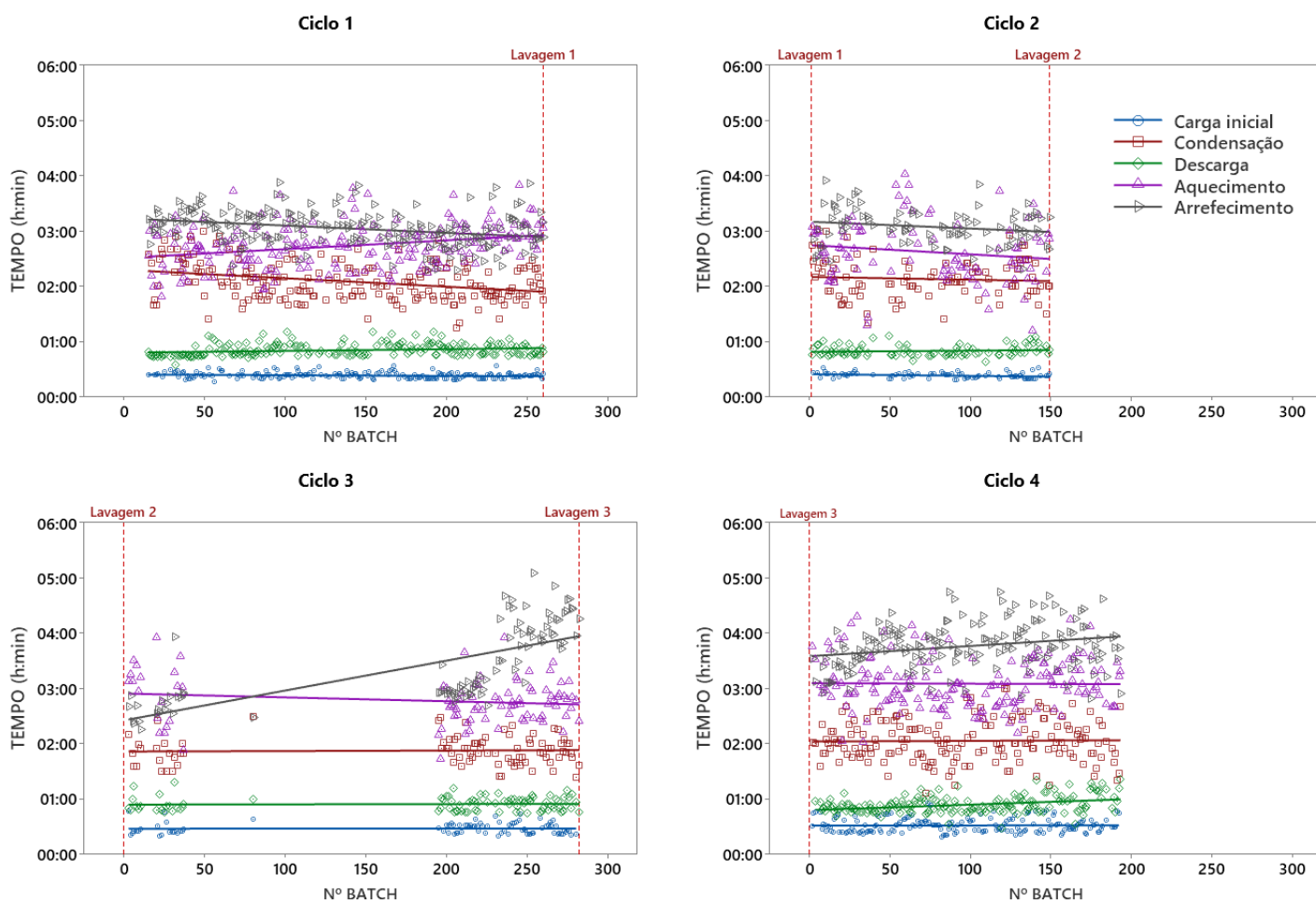


Figura 4.11 - Dispersão e tendência de cada uma das fases do processo para matéria-prima UF

Capítulo 4. Resultados

A Figura 4.11 mostra a evolução temporal de cada etapa ao longo de cada Ciclo, para a matéria-prima UF. É verificado, mais uma vez, que nem todas as etapas apresentam o mesmo número de resultados, tendo em especial atenção o Ciclo #3, onde ocorreu uma quebra de produção com UF. A Tabela 4.9 apresenta os declives das retas de tendência entre o tempo de batch e o número de ordem dos batches, em segundos/batch, para cada etapa em cada Ciclo, de modo a quantificar a evolução observada.

Tabela 4.9 - Declives das linhas de tendência em segundo/batch de cada uma das etapas do processo para matéria-prima UF

CICLO	CARGA INICIAL	AQUECIMENTO	CONDENSAÇÃO	ARREFECIMENTO	DESCARGA
1	-0,4	5,7	-5,5	-4,7	1,2
2	-1,0	-6,0	-1,8	-4,4	0,8
3	0,1	-2,5	0,3	19,4	0,2
4	0,1	-0,3	0,4	6,7	3,6

Tal como para a matéria-prima FA, quando a alimentação ao reator é realizada com UF o tempo alocado à carga inicial mantém-se aproximadamente constante para cada um dos Ciclos. Sendo esta uma operação não influenciada pela lavagem do reator, seria de esperar este comportamento.

Nos Ciclos #1 e #2 o aquecimento sofre uma variação acentuada, de 25 e 15 minutos, respetivamente. No entanto a variação é positiva para o Ciclo #1, enquanto no Ciclo #2 a variação é negativa. No Ciclo #3 a variação do tempo da etapa de aquecimento é menor face aos Ciclos #1 e #2. No Ciclo #4 a variação do tempo de aquecimento pode ser considerada aproximadamente constante.

Ao contrário de quando a alimentação ao reator é feita com matéria-prima FA, para uma matéria-prima de UF a etapa de condensação não apresenta uma variação tao expressiva. Apenas o Ciclo #1 apresenta uma variação no tempo de condensação algo significativo (16 %). Para os Ciclos #3 e #4, a variação do tempo da etapa de condensação é aproximadamente nula.

O tempo alocado à etapa de arrefecimento é o que mais varia ao longo de cada Ciclo, juntamente com a etapa de aquecimento. Em qualquer um dos Ciclos a variação é bastante acentuada, no entanto nem sempre é concordante a nível de sinal. Nos Ciclos #1 e #2 a variação é negativa e nos Ciclos #3 e #4 positiva. É de salientar ainda a variação de tempo da etapa de arrefecimento no Ciclo #3, sendo este um valor desenquadrado dos restantes. Como já referido, o Ciclo #3 apresenta uma variação no tempo de batch de 15 % (80 minutos). Esta variação é atribuída exclusivamente à etapa de arrefecimento, uma vez que a variação das etapas de carga

inicial, condensação e descarga são aproximadamente nulas, enquanto a variação da etapa de aquecimento dá-se no sentido negativo.

A etapa de descarga apresenta um aumento no seu tempo ao longo dos Ciclos #1 (11 %) e #4 (24 %), enquanto nos Ciclos #2 e #3 é aproximadamente constante. Sendo o tempo da etapa de descarga afetado pela lavagem do reator, seria de esperar um aumento do tempo alocado a esta operação.

Sumarizando, a lavagem do reator não apresenta qualquer tipo de influência na etapa de carga inicial. O tempo da etapa de condensação pode sofrer ligeiras alterações ao longo de cada Ciclo, para ambas as matérias-primas. As etapas que recorrem a utilidades variam significativamente ao longo de cada Ciclo. Por fim a descarga sofre sempre um aumento de tempo ao longo de cada Ciclo, a exceção do Ciclo #4 com matéria-prima FA. No entanto, os resultados apresentados não são concordantes entre si. De Ciclo para Ciclo as variações de cada uma das etapas podem sofrer alterações a nível de sinal e de magnitude, não existindo um padrão identificável.

Por este motivo, é necessária uma análise mais detalhada ao efeito da operação de lavagem. Para que este efeito seja quantificado, será conduzido um estudo apenas numa secção temporal imediatamente antes e depois de uma lavagem, onde o reator R5 operou de forma isolada.

d) Efeito imediato das lavagens ao reator

Nesta secção pretende-se averiguar a existência de influência imediata das operações de lavagem no tempo de batch. Para tal é necessário avaliar o tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento imediatamente antes e depois de cada operação de lavagem. Estas são as etapas do processo que se encontram diretamente influenciadas pela operação de lavagem, uma vez que esta remove detritos e sujidade nas serpentinas, facilitando a transferência de calor.

A duração de um batch é influenciado pela quantidade de reatores em funcionamento simultâneo. Quanto maior o número de reatores em funcionamento simultâneo, maior a duração de cada etapa do processo, e consequentemente o tempo de batch. Por este motivo são selecionados para análise apenas batches nos quais as etapas de aquecimento e arrefecimento foram realizadas sem qualquer simultaneidade de outro reator adjacente.

A matéria-prima que é alimentada ao reator influencia a duração da etapa de aquecimento. Assim, são selecionados apenas batches com a mesma matéria-prima. Foram escolhidos apenas batches realizados com a matéria-prima UF, uma vez que estes batches apresentam um aquecimento com recurso a vapor de água duradouro. A operação de lavagem #1 é a única que reúne as condições necessárias para a análise do efeito imediato de uma operação de lavagem. A matéria-prima do reator é UF nos batches anteriores e posteriores à operação de lavagem,

Capítulo 4. Resultados

existindo batches onde as etapas de aquecimento e arrefecimento foram realizadas sem qualquer simultaneidade de funcionamento de outro reator.

Os batches considerados para o período pré-lavagem foram retirados num período de 10 dias, entre 10 e 20 de dezembro de 2021. Os batches selecionados para o período pós-lavagem foram retirados num período de 13 dias, entre 23 de dezembro de 2021 e 5 de janeiro de 2022. Para o período pré-lavagem foram realizados 13 batches, enquanto no período pós-lavagem foram realizados 14 batches. No entanto, nem todos os batches retirados cumprem os requisitos necessários para análise, como é verificado na [Tabela 4.10](#). Apenas alguns dos batches não apresentam qualquer tipo de simultaneidade com outros reatores durante as etapas de aquecimento e arrefecimento.

Tabela 4.10 - N° de batches R5 sem sobreposição de funcionamento de reatores adjacentes e n° de dias considerados antes e depois de operação de lavagem

ETAPA	PRÉ-LAVAGEM		PÓS-LAVAGEM	
	Aquecimento	Arrefecimento	Aquecimento	Arrefecimento
N° DE BATCHES	1	1	7	6
N° DE DIAS	10		13	

No período pré-lavagem existe apenas 1 batch que não apresenta simultaneidade com outro reator adjacente ao reator R5 nas etapas de aquecimento e de arrefecimento. Já no cenário pós-lavagem existem 7 batches sem qualquer sobreposição de funcionamento de outro reator na etapa de aquecimento, e 6 na etapa de arrefecimento. Ao existir apenas uma amostra no período pré-lavagem, os resultados estatísticos acabam por se tornar comprometidos. No entanto, visto que nos encontramos numa situação onde o reator R5 funciona isoladamente dos restantes reatores da fábrica de resinas, as durações de cada etapa são consideradas fidedignas. A [Figura 4.12](#) ilustra o tempo das etapas de aquecimento e arrefecimento pré e pós lavagem.

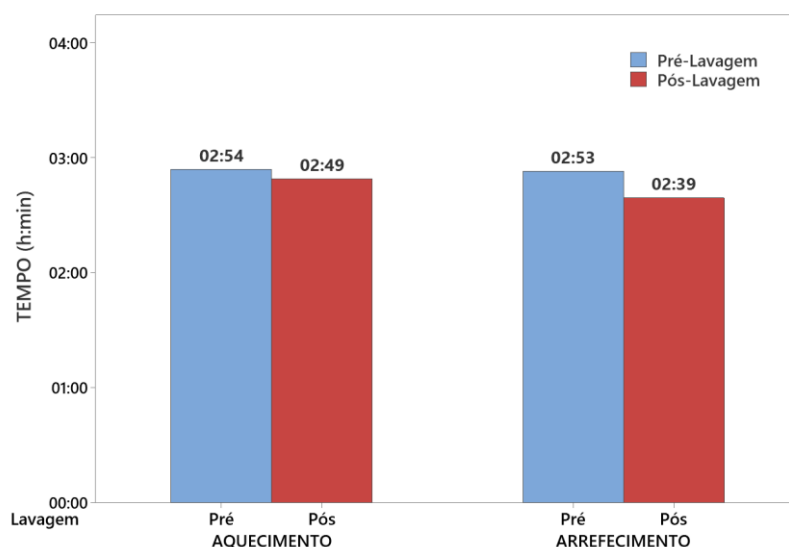


Figura 4.12 - Comparação da duração das etapas de aquecimento e arrefecimento antes e depois de operação de lavagem

É verificada uma diminuição na duração das etapas de aquecimento e arrefecimento após a operação de lavagem do reator. A etapa de aquecimento apresenta uma redução de 5 minutos na sua duração, equivalente a uma diminuição de aproximadamente 3 %. Tal como a etapa de aquecimento, a etapa de arrefecimento também apresenta uma diminuição na sua duração após a realização de uma operação de lavagem. A duração da etapa de arrefecimento diminuiu 14 minutos, correspondente a um decréscimo de aproximadamente 8 %. É possível concluir que existe de facto uma redução na duração das etapas com transferência térmica após uma operação de lavagem.

Aplicando a metodologia apresentada na Secção 3.3 é possível traduzir este decréscimo de tempo nas etapas de aquecimento e arrefecimento na redução do caudal de fluidos térmicos que é alocado ao reator R5. A redução de 3 % no tempo da etapa de aquecimento traduz-se num aproveitamento de 77 kg/h de vapor de água. Relativamente à etapa de arrefecimento, uma redução de 8 % no tempo de arrefecimento traduz-se num aproveitamento de 29 m³/h de água de arrefecimento.

4.2. Aquecimento do reator R5

4.2.1. Fases do processo com aquecimento

No processo de produção da resina 1350, existem duas etapas onde é efetuado o aquecimento do reator R5 (Secção 2.2.1). A primeira etapa de aquecimento é realizada antes da etapa de condensação, onde ocorre a reação de polimerização. Existem diferenças processuais nesta etapa quando a matéria-prima do reator é FA ou UF. A matéria-prima FA é alimentada ao reator a uma temperatura de aproximadamente 60 °C, sendo o primeiro aquecimento iniciado após a adição da primeira carga de ureia. Ao ser adicionada ureia ao formaldeído ocorre uma reação

Capítulo 4. Resultados

exotérmica. O calor libertado pela reação é suficiente para elevar a temperatura do reator até ao valor desejado de 85 °C, sem ser necessário o recurso a vapor de água. Este aquecimento é realizado em aproximadamente 8 minutos. A matéria-prima UF é alimentada ao reator à temperatura ambiente. Neste caso, não é realizada uma carga de ureia antes da etapa de condensação. Por este motivo, é necessária a utilização de vapor de água para elevar a temperatura do reator até 80°C. Nestas condições de funcionamento do reator R5, a etapa de aquecimento é realizada em cerca de 110 minutos.

Terminada a etapa de condensação o reator é arrefecido com água até 78 °C. De seguida é adicionada ureia, provocando uma diminuição da temperatura até aproximadamente 67 °C. A segunda etapa de aquecimento do processo é realizada após esta adição de ureia, elevando a temperatura do reator até 69 °C. A adição de ureia ao reator causa uma reação exotérmica (Figura 2.1) com as moléculas de formaldeído que não reagiram durante a etapa de condensação, libertando assim calor. O tipo de matéria-prima do reator não provoca nenhuma alteração nesta etapa do processo, sendo o segundo aquecimento realizado em aproximadamente 5 minutos.

4.2.2. Transferência de calor

Para o aquecimento do reator é utilizado vapor de água. O vapor é produzido a 2 bar e sobreaquecido a 143 °C, proveniente da turbinação de vapor de água de alta pressão. Este fluido transfere energia térmica à mistura reacional ao passar nas serpentinas do reator. As serpentinas encontram-se no interior e na parede externa do reator. As serpentinas exteriores, ao contrário das interiores são do tipo “meia-cana”, possuindo assim uma menor área de contacto face às serpentinas interiores. Ambas encontram-se na metade superior, inferior e no fundo do reator. Quando o reator é aquecido, o vapor de água circula nas serpentinas interiores e exteriores, mas apenas na metade inferior e no fundo do reator. Isto deve-se à reação exotérmica entre o formaldeído e a ureia, facilitando o aquecimento do reator. São ainda criadas correntes de convecção no interior do reator devido ao gradiente térmico entre a metade inferior e superior do reator, facilitando a homogeneização térmica.

4.2.3. Caracterização do vapor e turbina

O vapor de água de alta pressão (VAP) é produzido na fábrica de formaldeído, adjacente à fábrica de resinas. A energia utilizada nesta produção é obtida através da exotermicidade da reação do metanol com oxigénio, para a produção de formaldeído. O VAP é produzido a 22 bar e 375 °C, o qual alimenta uma turbina. O vapor é turbinado em dois estágios como se encontra esquematizado na Figura 4.13. No primeiro estágio (contrapressão) o VAP passa a vapor de baixa pressão (VBP), a 2 bar e 143 °C. É feita de seguida uma extração de aproximadamente 39 % do VBP da turbina. O restante VBP é encaminhado para o segundo estágio de turbinação

(condensação a vácuo). O vapor resultante do segundo estágio é obtido a 36 °C e 0,06 bar. A turbina gera 1406 kW de energia elétrica, a uma eficiência de 29 %.

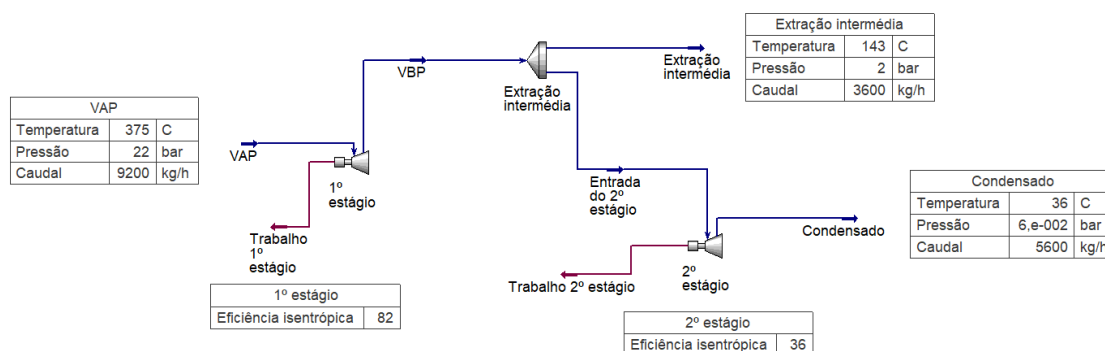


Figura 4.13 - Esquematização da turbinação do vapor de água

O vapor de água (VBP) utilizado para o aquecimento dos 6 reatores da fábrica de resinas é proveniente da extração intermédia da turbina. Ou seja, o vapor de água utilizado no reator R5 é VBP a 2 bar e 143 °C. O VBP é fornecido à fábrica de resinas com um caudal de acordo com as suas necessidades térmicas. Quando um reator necessita de vapor de água para aquecimento e já se encontra outro reator numa etapa de aquecimento, o caudal de VBP fornecido à fábrica de resinas aumenta atuando na abertura da válvula do coletor à saída da turbina. Apesar desta compensação do caudal de vapor de água recebido na fábrica de resinas, quando se encontram múltiplos reatores em etapas de aquecimento simultâneas, o caudal de vapor de água alocado a cada reator é sempre inferior face à situação de aquecimento de forma isolada, provocando um aumento no tempo de aquecimento do reator.

4.2.4. Eficiência da troca energética no reator

O primeiro aquecimento realizado no processo de produção da resina 1350 é o mais longo, uma vez que este apresenta o maior aumento de temperatura do reator. Para averiguar a eficiência da troca de calor na etapa de aquecimento do reator, deve ser considerado o processo com alimentação UF. O processo com alimentação de FA apesar de sofrer também o mesmo processo de aquecimento, este é realizado maioritariamente através do calor da reação. No processo UF o primeiro aquecimento é realizado exclusivamente através da utilização de vapor de água, onde a temperatura do reator é elevada da temperatura ambiente a 80 °C.

Não existindo registos na base de dados do processo para a temperatura do reator no início do aquecimento e do caudal de vapor de água utilizados, os valores apresentados na [Tabela 4.11](#) foram medidos experimentalmente durante o acompanhamento da produção.

Capítulo 4. Resultados

Quando foi iniciado o aquecimento do reator, a mistura reacional encontrava-se a 32 °C. Após a realização de um balanço entálpico segundo a Equação (3.6), concluiu-se que para aumentar a temperatura da mistura reacional até 80 °C foram necessários 5748,4 MJ.

Tabela 4.11 - Dados utilizados para o cálculo do balanço entálpico durante o primeiro aquecimento, (14 de setembro de 2022)

ΔH_v	m_v	T_1	T_2
5748,4 MJ	50261 kg	32 °C	80 °C

Durante o período de aquecimento do reator R5 o caudal de vapor de água fornecido não é constante. A utilização de vapor de água por parte de reatores adjacentes, faz com que o caudal de vapor de água fornecido ao reator R5 sofra flutuações. Para a realização de um balanço entálpico ao reator R5 durante a etapa de aquecimento, de modo a determinar a eficiência da troca de energia do sistema, são consideradas as variações de caudal de vapor fornecido ao reator R5. Durante parte do aquecimento do reator R5, os reatores R1 e R3 necessitaram de vapor de água por se encontrarem em etapas de aquecimento. Esta necessidade de vapor de água por parte dos reatores R1 e R3 provocou uma diminuição no caudal de vapor de água alocado ao reator R5, como pode ser verificado na [Tabela 4.12](#).

Tabela 4.12 - Caudal de vapor de água alocado ao reator R5, com duração e calor transferido. Dados retirados no dia 14 de setembro de 2022

REATORES	Q_m (kg/h)	t (min)	ΔH_v (MJ)
R5	1550	71	4125,1
R5+R3	1470	3	165,3
R5+R3+R1	1300	10	487,3
R5+R3	1400	3	157,4
R5+R1	1450	27	1467,5

Assumindo que todo o vapor de água fornecido ao reator R5 sofre condensação, a energia térmica disponibilizada é 6402,6 MJ. O calor fornecido pelo vapor de água excede o calor necessário para o aquecimento do reator. Aproximadamente 90 % do calor associado ao vapor de água é transferido para o reator. As serpentinas interiores ao encontrarem-se totalmente inseridas dentro do reator, todo o calor disponibilizado pelo vapor de água é transferido para o conteúdo do reator. A perda de calor encontra-se associada à parede do reator e às serpentinas exteriores, que se encontram em contacto com o ar atmosférico. Possíveis fugas ao longo da tubulação da rede de vapor de água também podem contribuir para perda de calor.

4.2.5. Dissipação de calor

Quando o reator R5 se encontra em fase de aquecimento, o vapor de água que lhe é fornecido distribui-se pelas serpentinas interiores e exteriores do reator. O vapor de água alimentado às serpentinas interiores transfere todo o seu calor para o meio reacional, uma vez que se encontram totalmente inseridas dentro do reator. As serpentinas exteriores estão em contacto com o meio ambiente e, portanto, podem perder parte do seu calor para o exterior. De modo a quantificar o calor dissipado pelo reator R5 durante a etapa de aquecimento, foi seguida a metodologia apresentada na Secção 3.3.3. Conhecendo o valor associado a cada resistência à transferência de calor, caudal de vapor de água e temperatura ambiente é possível determinar o fluxo de calor dissipado.

Existem três tipos de resistência à transferência de calor no sistema de aquecimento do reator R5. Perdas de calor por convecção, condução e radiação. A Resistência 1 (θ_1) representa a resistência térmica à transferência de calor por convecção (forçada) no interior da tubagem. A Resistência 2 (θ_2) é a resistência térmica à transferência de calor por condução através do metal da serpentina. A Resistência 3 (θ_3) corresponde à resistência térmica à transferência de calor por convecção (natural) do ar na superfície da serpentina. Por fim, a resistência 4 (θ_4) representa a resistência térmica da radiação emitida pela superfície da serpentina, que ocorre simultaneamente com a θ_3 . A Figura 4.14 ilustra o mecanismo de perda de calor pelas serpentinas exteriores do reator R5.

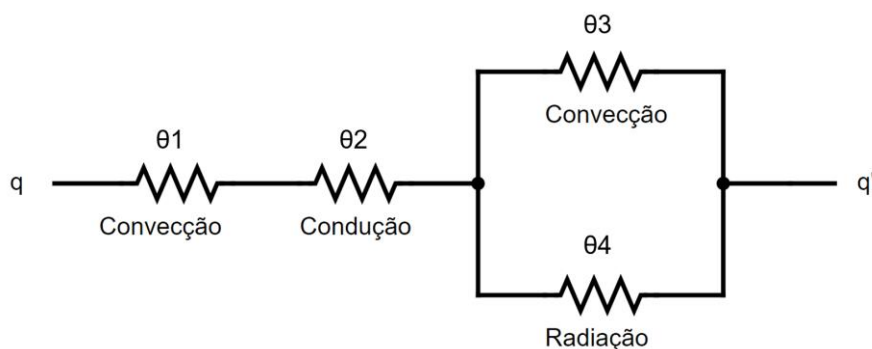


Figura 4.14 - Esquema das resistências térmicas à transferência de calor nas serpentinas exteriores do reator R5

Os mecanismos de transferência de calor que oferecem as menores resistências térmicas neste sistema são a θ_1 e θ_2 , como é apresentado na Tabela 4.13. A serpentina onde circula o vapor é de aço carbono, o qual apresenta uma condutividade térmica de 40 W/m.K, à temperatura de 131,6 °C, segundo a Equação (3.25). Assim, existe uma maior facilidade no transporte de energia térmica através da tubagem. A θ_3 e θ_4 apresentam uma maior resistência face a θ_1 e θ_2 . A θ_3 resulta da convecção natural do ar, que possui uma condutividade térmica de 0,0275 W/m.K. Por este motivo, o calor não é conduzido tão facilmente para o ar atmosférico,

Capítulo 4. Resultados

aumentando a resistência térmica. A θ_4 encontra-se também relacionada com a temperatura da superfície da serpentina e com a temperatura atmosférica. Sendo este gradiente térmico de aproximadamente 115 °C, a resistência à transferência de calor é mais elevada.

Tabela 4.13 - Resistências térmicas para um caudal de vapor de água de 775 kg/h e temperatura atmosférica de 15°C

	θ (K/W)
θ_1	$1,323 \times 10^{-4}$
θ_2	$9,233 \times 10^{-6}$
θ_3	0,0364
θ_4	0,0163
θ_t	0,0114

Uma vez que o caudal de vapor de água alocado ao reator R5 se encontra dependente das necessidades térmicas de toda a fábrica de resinas, este é variável. A temperatura do ar é também uma variável de peso a considerar, uma vez que a facilidade de remoção de calor pelo ar é afetada pelo seu diferencial térmico com a temperatura de superfície da tubagem. A [Figura 4.15](#) mostra a relação entre a perda de calor no reator R5, o caudal de vapor de água alocado às serpentinas, e a temperatura do ar atmosférico.

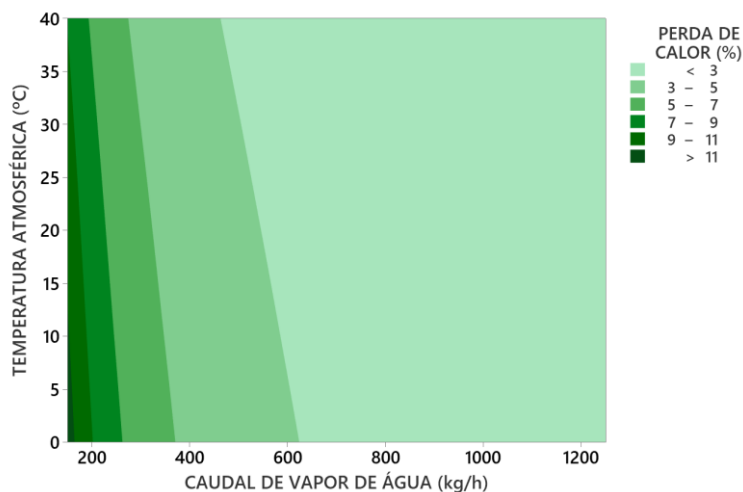


Figura 4.15 - Efeito do caudal de vapor de água e da temperatura atmosférica na perda de calor pelas serpentinas exteriores do reator R5

O aumento da temperatura ambiente, numa gama de 0 a 40 °C reduz a perda de calor em 3,1 a 4,5 % para o mesmo valor de caudal. As resistências térmicas θ_3 e θ_4 encontram-se diretamente relacionadas com a temperatura ambiente e a magnitude de perda de calor. A perda de calor aumenta com o incremento do diferencial entre a temperatura da superfície da tubagem e a temperatura ambiente. Ao aumentar a temperatura do ar atmosférico, o gradiente térmico diminui, resultando numa menor perda de calor.

Ao aumentar o caudal de vapor fornecido às serpentinas exteriores, a perda de calor aumenta. Apesar da perda de calor aumentar com o aumento do caudal de vapor, o calor transferido ao reator aumenta numa maior proporção que o calor perdido, como é apresentado na [Figura 4.16](#).

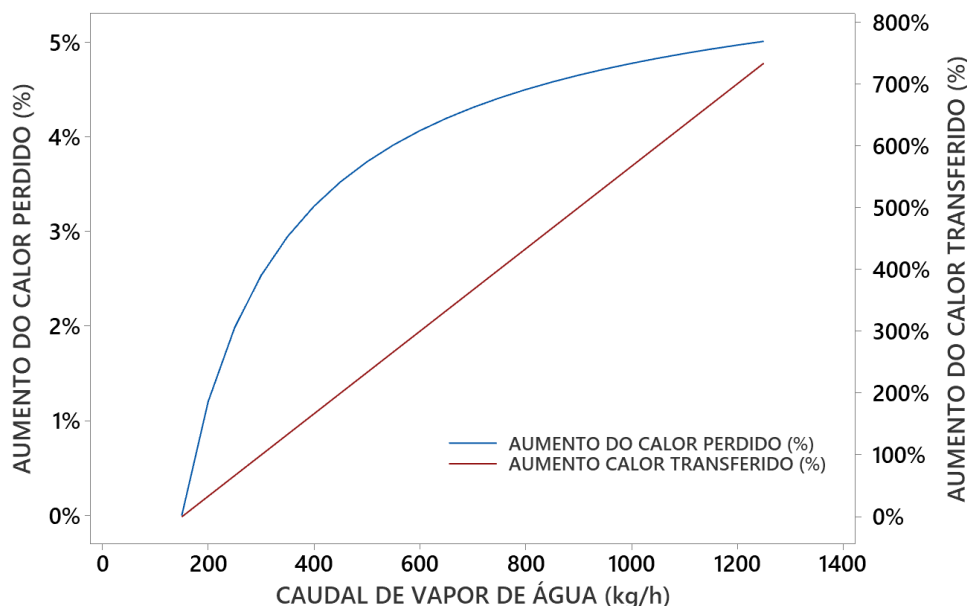


Figura 4.16 - Perda de calor e calor transferido ao reator em função do caudal de vapor de água

A perda de calor através das serpentinas exteriores do reator situa-se em valores abaixo dos 10 % do calor total transferido. Sendo a eficiência da troca de calor aproximadamente 90 %, como calculado anteriormente, não se esperaria uma perda de calor na tubulação significativa, visto que 90 % do calor disponibilizado pelo vapor de água é transferido para o reator. Admitindo que metade do vapor alocado ao reator R5 é distribuído pelas serpentinas exteriores e a temperatura média do ar 15 °C, a perda de energia térmica nas serpentinas encontra-se entre 10,21 kW (2,2 % do total de calor transferido) e 10,17 kW (2,8 % do total de calor transferido).

No entanto, existe também dissipação de calor através da parede do reator. Como referido na [Secção 3.3.3](#), os mecanismos de transferência de calor através da parede do reator são idênticos ao mecanismo das serpentinas. Assim, admitindo uma temperatura média do ar de 15 °C, a dissipação de calor através da parede do reator é 5526,9 W. Ou seja, cerca de 35 % da dissipação do calor do reator ocorre pela parede do mesmo, enquanto o restante 65 % é realizado através das serpentinas exteriores.

De formar a mitigar as perdas de calor existentes, é considerada a hipótese de aplicação de isolamento às serpentinas exteriores do reator, uma vez que estas representam o local onde existe a maior dissipação de calor.

4.2.6. Isolamento

Quando é aplicado um material isolante a um sistema, é necessário considerar qual o tipo de material isolante mais adequado e qual a espessura do isolamento. Assim, será avaliada a perda de calor através das serpentinas exteriores do reator R5, para diferentes materiais isolantes e diferentes espessuras.

O isolamento da rede de distribuição de vapor na fábrica é feito com lã mineral em forma de coquilhas com uma espessura de 50 mm e densidade de 100 kg/m³. No entanto, as serpentinas do reator R5 não se encontram isoladas. Uma vez que os isolamentos térmicos apresentam características diferentes, são considerados três possíveis isolamentos para as serpentinas exteriores: i) lã mineral, ii) vidro celular, iii) silicato de cálcio. Foram consideradas estas três hipóteses de isolamento térmico, uma vez que se adequam às características processuais, são bastante comuns e de fácil instalação.

A condutividade térmica de cada isolamento varia com a temperatura linearmente segundo a Equação (4.1), onde os coeficientes a e b se encontram na Tabela 4.14.

$$k = aT + b \tag{4.1}$$

Tabela 4.14 - Temperatura máxima e coeficientes de condutividade térmica para diferentes isolamentos

ISOLAMENTO	T _{Máx} (K)	a	b
LÃ MINERAL	920	1,839×10 ⁻⁴	-2,021×10 ⁻²
VIDRO CELULAR	700	1,649×10 ⁻⁴	9,498×10 ⁻³
SILICATO DE CÁLCIO	920	9,143×10 ⁻⁵	2,586×10 ⁻²

A temperatura média dentro das serpentinas é 131,6 °C. Para esta temperatura, o isolamento com uma menor condutividade térmica é a lã mineral, com 5,422×10⁻² W/m.K. A espessura do isolamento influencia a quantidade de calor perdido. Assim, são avaliadas diversas espessuras para cada tipo de isolamento. A lã mineral, tendo uma menor condutividade térmica, é o isolamento com maior facilidade na retenção de calor. Face ao vidro celular e ao silicato de cálcio, para remover a mesma quantidade de calor, é necessária uma menor espessura de lã mineral, como é verificado na Figura 4.17. Considerando o caudal de vapor fixo de 775 kg/h e a temperatura do ar atmosférico 15 °C, para reduzir a perda de calor em 85 %, é necessária uma espessura de aproximadamente 35 mm, 55 mm e 45 mm para a lã mineral, vidro celular e silicato de cálcio, respetivamente. Ao reduzir as perdas de calor em 85 %, a percentagem de calor perdido para o exterior varia entre aproximadamente 0,31 % e 0,41 %.

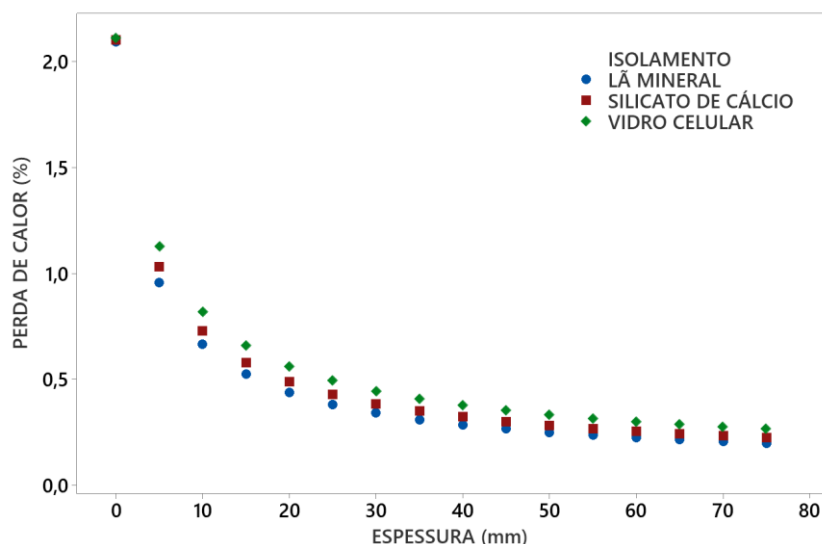


Figura 4.17 - Perda de calor pelas serpentinas exteriores em função da espessura dos isolamentos

Quanto mais eficiente a transferência de calor, menor é o caudal de vapor de água necessário ao aquecimento do reator. Ao ser isolada a serpentina com lã mineral, são aproveitados 8768,5 W de calor que de outra forma seriam perdidos para o exterior, traduzindo-se numa poupança de 14 kg/h de vapor de água. Sem isolamento, num cenário onde apenas o reator R5 se encontra em fase de aquecimento, o caudal de vapor alocado ao reator é de 1550 kg/h, demorando 108 minutos a aquecer até à temperatura desejada. Com o material isolante o tempo de aquecimento, para o mesmo caudal de vapor, reduz para 107 minutos. Esta redução de tempo representa apenas 0,9 % do tempo total de aquecimento. A relação entre o tempo de aquecimento e o caudal de vapor de água alocado ao reator R5 pode ser observada na [Figura 4.18](#)

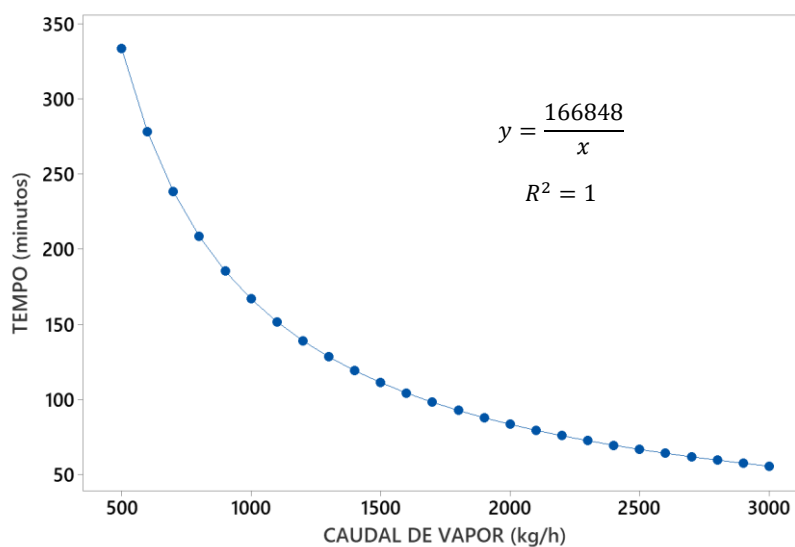


Figura 4.18 - Tempo de aquecimento do reator R5 em função do caudal de vapor de água na primeira etapa de aquecimento

Com o isolamento das serpentinas exteriores, seria possível diminuir o caudal de vapor alocado ao reator durante o aquecimento em 14 kg/h, mantendo o tempo de aquecimento. Assim, o tempo de aquecimento seria igual face a um aquecimento sem isolamento das serpentinas exteriores. No entanto, o vapor de água não utilizado seria turbinado, aumentando a potência da turbina em 1 kW. Considerando o preço do kWh 0,213€, o aumento em 1 kW na potência gerada pela turbina traduzir-se-ia num aproveitamento de 1865 €/ano.

4.3. Arrefecimento

4.3.1. Fases do processo com arrefecimento

Em cada batch, o reator R5 é arrefecido em 3 fases distintas. O primeiro arrefecimento dá-se durante a etapa de condensação. Este arrefecimento do reator é pontual e pouco duradouro, uma vez que tem como objetivo a manutenção da temperatura do reator durante a reação de polimerização. Este mantém o reator a uma temperatura de 95 °C a 98 °C. Se a temperatura da mistura reacional aumentar em demasia, ocorre o risco de gelificação do reator. O arrefecimento nesta fase do processo é crucial, visto que a reação é exotérmica.

O segundo arrefecimento ocorre quando a etapa de condensação termina. Assim que a viscosidade da mistura reacional se encontra entre 500 cP e 600 cP, é abortada a reação ao ser adicionada soda ao reator. Durante o processo de adição de soda, o reator é simultaneamente arrefecido de 95 °C até 78 °C. O arrefecimento nesta fase do processo tem uma duração de aproximadamente 10 minutos.

Por fim, o reator é arrefecido uma última vez antes da descarga. A resina 1350 é formada aproximadamente a uma temperatura de 60 °C. Antes de ser descarregada do reator e armazenada num tanque, é necessário que esta se encontre a uma temperatura de 31 °C. É realizado então um arrefecimento ao reator de modo a cumprir os requisitos de armazenamento. Esta fase do processo é bastante duradoura, com uma duração média de 120 minutos, quando nenhum reator adjacente se encontra em fase de arrefecimento. O intervalo de tempo para o arrefecimento do reator é bastante alargado uma vez que existem diversas variáveis a influenciar o tempo de arrefecimento. Dependendo da temperatura atmosférica, a temperatura da água de arrefecimento varia, influenciando o gradiente térmico para a troca de energia. Outro fator a considerar é a disponibilidade de água de arrefecimento alocada ao reator. O reator R5 é mais carenciado de água de arrefecimento quantos mais reatores e condensadores adjacentes estiverem operacionais.

4.3.2. Distribuição da água de arrefecimento

Durante o processo de produção de resina 1350, nas fases de arrefecimento, é fornecida água de arrefecimento às serpentinas do reator. Além da água fornecida ao reator durante as fases de

arrefecimento, é ainda fornecida água ao condensador do reator. No entanto, o condensador do reator não se encontra sempre ativo, sendo acionado apenas quando a temperatura do reator é superior a 45 °C. O condensador encontra-se ativo durante aproximadamente 60 % do processo de produção de resina 1350.

O caudal de água de arrefecimento necessário para alimentar o reator R5 e o condensador C5 é 316 m³/h, com uma perda de carga de 47,3 m de coluna de água. No entanto, apenas 27 % (86 m³/h) da água de arrefecimento é alocada ao condensador C5, sendo a restante 73 % (230 m³/h) direcionada ao reator R5. Quando apenas o reator R5 se encontra em fase de arrefecimento, não estando o condensador C5 ativo, o caudal de água de arrefecimento alocado ao reator é 235 m³/h.

Raramente o reator R5 encontra-se em funcionamento isoladamente dos reatores adjacentes na fábrica de resinas. Por este motivo, é comum o cenário onde é necessário fornecer água de arrefecimento ao reator R5, ao respetivo condensador e condensadores ou reatores adjacentes. Esta demanda causa uma diminuição de água de arrefecimento alocada ao conjunto R5+C5. Aplicando a metodologia exemplificada na Secção 3.3.2, é possível determinar o caudal de água de arrefecimento alocada ao reator R5 para as diversas combinações de funcionamento dos reatores e condensadores da fábrica de resinas (Tabela 4.15). Os reatores R3 e R2, os condensadores C5 e C4 e os condensadores C3 e C2, apresentam entre si perdas de carga com uma diferença inferior a 2 %, 0,06 % e 0,03 %, respetivamente. Por este motivo, estes pares foram considerados iguais.

Tabela 4.15 - Caudal de água de arrefecimento alocado ao reator R5, altura manométrica do sistema e tempo da última etapa de arrefecimento do reator R5, para diferentes combinações de funcionamento

COMBINAÇÕES	Q _{R5} (m ³ /h)	H (m)	t (min)
R5	235	47,9	120
R5+R4	215	45,2	130
R5+R3/2	227	46,9	123
R5+R4+R3/2	201	43,2	139
R5+R3+R2	215	45,1	130
R5+R4+R3+R2	185	41,2	151
R5+C5/4	230	47,3	122
R5+C5+C4	223	46,2	126
R5+C5/4+C3/2	223	46,2	126
R5+C5/4+C3+C2	215	45,1	130
R5+C5+C4+C3/2	215	45,2	130
R5+C5+C4+C3+C2	208	44,2	135

Capítulo 4. Resultados

Existe um maior impacto no caudal de água de arrefecimento alocada ao reator R5 quando outros reatores se encontram em arrefecimento, face aos condensadores. Quando todos os reatores necessitam de água de arrefecimento, existe uma diminuição de 21 % no caudal de água de arrefecimento direccionado ao reator R5, enquanto com o funcionamento de todos os condensadores é verificada uma diminuição de 11 % no caudal de água alocado ao reator R5, face ao cenário em que este opera isoladamente. Ao variar o caudal de água de arrefecimento distribuído ao reator R5, o tempo de arrefecimento sofre variações. A [Figura 4.19](#) demonstra o incremento percentual no último arrefecimento do reator R5, em função dos equipamentos em arrefecimento simultâneo.

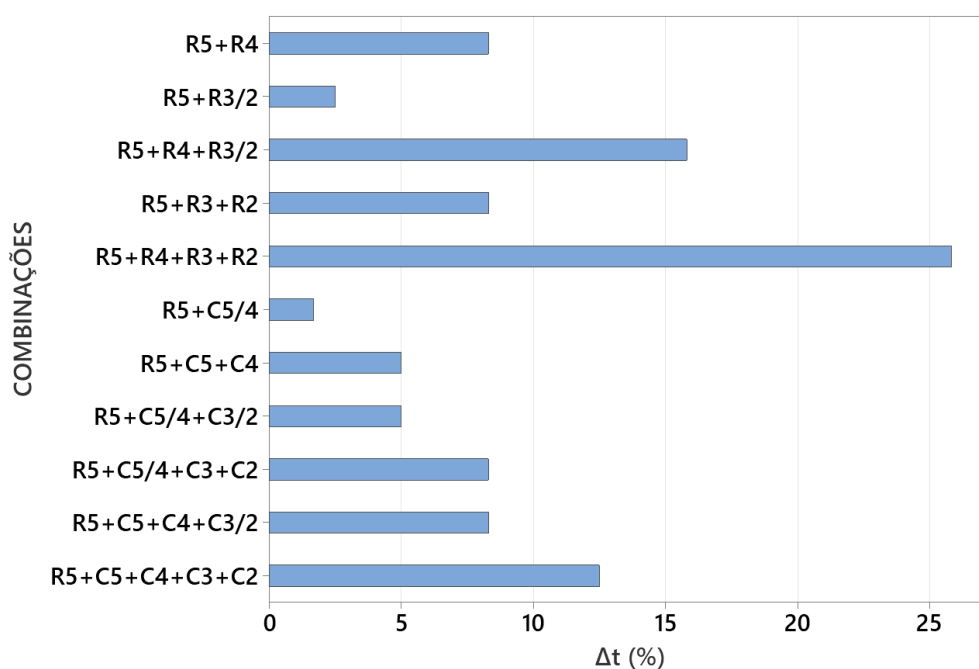


Figura 4.19 - Aumento de tempo da última etapa de arrefecimento, face ao funcionamento isolado do reator R5

Ao diminuir o caudal de água alocado ao reator R5, o tempo da última etapa de arrefecimento aumenta. O maior aumento de tempo é esperado quando o caudal de água fornecido ao reator R5 é menor, ou seja, quando os reatores R5, R4, R3 e R2 se encontram em arrefecimento simultâneo, aumentando o tempo da última etapa de arrefecimento em 31 minutos (25,8 %). Quando os reatores R5, R4 e R3/2 são arrefecidos em simultâneo, o impacto no tempo de arrefecimento do reator R5 também é significativo, com um aumento de 19 minutos (15,8 %). O cenário onde o reator R5 e todos os condensadores são arrefecidos simultaneamente provoca um aumento de 15 minutos (12,5 %) no tempo do último arrefecimento do reator R5. Todos os outros cenários apresentam um desvio no tempo de arrefecimento inferior a 10%, não sendo considerados significativos.

4.3.3. Eficiência da permuta de calor

Para a realização de um balanço energético ao arrefecimento do reator R5, é considerado o terceiro e último arrefecimento. Este é o arrefecimento mais duradouro de todo o processo de produção da resina 1350. Relativamente à alimentação do reator, não existe distinção processual entre FA e UF quando é realizado este arrefecimento ao reator. São analisados ainda os cenários onde não existem reatores e condensadores adjacentes em funcionamento.

Ao ser iniciado o arrefecimento o reator encontra-se a 60 °C. De forma a diminuir a temperatura do reator até 31 °C, é necessário remover 5962,0 MJ. A variação de entalpia da água de arrefecimento foi obtida pela Equação (3.5), utilizando os dados apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Valores utilizados no balanço energético à resina dentro do reator R5 durante a última etapa de arrefecimento

ΔH_r	m_r	T_1	T_2
5962,0 MJ	80000 kg	60 °C	31 °C

Uma vez que aproximadamente 29 % da duração do arrefecimento do reator o condensador encontra-se operacional, o caudal de água de arrefecimento alocado ao reator sofre variações. Para a realização de um balanço entálpico mais detalhado é considerada esta variação de caudal de água de arrefecimento.

Tabela 4.17 - Calor removido à resina dentro do reator R5 durante a última etapa de arrefecimento para diferentes condições de funcionamento

	Q_v (m ³ /h)	t (min)	ΔH_a (MJ)
R5 + Condensador	230	35	2066,0
R5	235	85	5216,2

A água de arrefecimento remove 7282,2 MJ de energia térmica ao reator. O calor removido pela água de arrefecimento é superior ao calor associado à diminuição da temperatura do reator de 60 °C para 31 °C. Assim é obtida uma eficiência energética de aproximadamente 81 %. Existindo ainda no meio reacional formaldeído livre, este reage com a ureia e as cadeias poliméricas presentes. Sendo esta reação exotérmica, a água de arrefecimento além de remover o calor associado ao reator, remove ainda o calor libertado pelas reações residuais ainda a ocorrer. Por este motivo, a eficiência da troca de calor no arrefecimento é inferior ao cenário de aquecimento do reator, que apresenta cerca de 90 % de eficiência de troca de calor.

4.3.4. Isolamento

Na Secção 4.2.6 foi considerada a hipótese de isolamento das serpentinas exteriores inferiores do reator R5. O material isolante que demonstrou uma melhor performance foi a lã mineral, necessitando de menor espessura para a redução das perdas de calor em 85 %, face aos restantes isolantes. Foi concluído que quando é fornecido vapor de água às serpentinas do reator durante a etapa de aquecimento, é possível aproveitar 8768,5 W de calor que de outra forma seria perdido para o exterior.

No entanto, enquanto o isolamento das serpentinas exteriores inferiores do reator R5 traz vantagens no aproveitamento de calor durante a etapa de aquecimento, durante o arrefecimento o efeito seria o contrário, uma vez que ambos os fluidos circulam nas mesmas serpentinas. Ao ser aplicado um material isolante nas serpentinas exteriores inferiores do reator, a dissipação de calor para o exterior seria afetada. Para tal, é estimado o caudal de água de arrefecimento que circula em cada serpentina do reator R5 quando este opera isoladamente. Aplicando a metodologia apresentada na Secção 3.3.2 são obtidos caudais de água de arrefecimento apresentados na Tabela 4.18. Uma vez que a hipótese de isolamento foi considerada apenas para as serpentinas exteriores inferiores o caudal de água de arrefecimento considerado foi 32,1 m³/h.

Tabela 4.18 - Caudal de água de arrefecimento alocado às serpentinas do reator R5, quando este opera isoladamente

SERPENTINAS	CAUDAL (m ³ /h)
Interior Superior	83,6
Interior Inferior	86,6
Exterior Superior	33,0
Exterior Inferior	32,1

Contrariamente ao cenário de aquecimento do reator, o calor provém do interior do reator e não das serpentinas. Assim é necessário considerar ainda a resistência térmica por condução da parede do reator. De acordo com a metodologia apresentada na Secção 3.3.3, o calor dissipado é determinado com e sem material isolante, como pode ser observado na Figura 4.20.

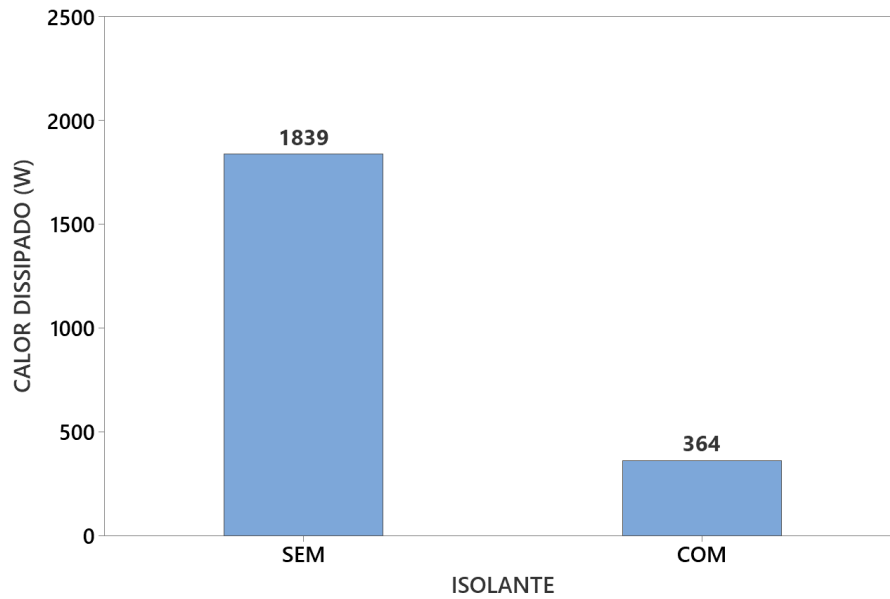


Figura 4.20 - Calor dissipado pelas serpentinas exteriores inferiores do reator R5 com e sem isolamento

Considerando o arrefecimento do reator R5 efetuado de forma isolada, sem material isolante são dissipados 1839 W de calor. Com a presença do isolante são dissipados apenas 364 W de calor do reator R5. A diferença de 1475 W entre os cenários com e sem isolante traduz-se num aumento do caudal de água de arrefecimento de 0,34 m³/h. Considerando o tempo de arrefecimento do reator R5 igual a 120 minutos, mantendo o caudal, o tempo de arrefecimento sofreria um aumento de 10 segundos (0,14 %). Este aumento de tempo prova-se pouco significativo, sendo possível concluir que a aplicação de isolante às serpentinas exteriores inferiores do reator R5 não prejudicariam o arrefecimento do mesmo, de forma perceptível.

4.4. Agitação do reator R5

Em cada batch, o reator R5 ativa o seu mecanismo de agitação enquanto é realizada a carga inicial, acima de uma carga de 25 toneladas, sendo este desativado durante a etapa de descarga, quando a carga do reator é inferior a 40 toneladas. Ou seja, o reator encontra-se sob agitação contínua em todas as etapas do processo, à exceção dos primeiros minutos da carga da matéria-prima e o final da etapa de descarga. Por este motivo, é importante garantir que a agitação do reator seja efetuada de forma eficiente, garantindo homogeneidade da mistura reacional.

Com o objetivo de observar a distribuição de quantidade de movimento no interior do reator, devem ser avaliados parâmetros como a velocidade média dentro do reator, o respetivo desvio, e o tempo de agitação necessário até esta ser atingida. Uma vez que ao longo de um batch a viscosidade do conteúdo do reator é variável, deve ser avaliado o efeito que esta causa na distribuição de velocidades do fluido dentro do reator. Além da viscosidade, deve ser também verificado o efeito que a velocidade de agitação causa no interior do reator, uma vez que a alteração desta pode levar à alteração dos perfis de velocidade dentro do reator. Por fim, a posição do agitador é também um parâmetro a analisar, visto que o seu posicionamento pode ser crucial na obtenção de uma melhor distribuição de velocidades dentro do reator. O modelo do reator R5 utilizado foi construído a uma escala de 1:4 e modelado, como referido na Secção 3.4.1, com o auxílio do *software* de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) SimFlow 4.0. Por este motivo, todas as cotas são apresentadas em forma de percentagem, relativamente ao comprimento total do reator (6,772 m).

Como mencionado anteriormente, de modo a observar o comportamento do processo de agitação no interior do reator R5, é caracterizado o fluxo no interior do reator, o posicionamento do agitador, o tempo de agitação necessário até ser atingido o estado estacionário e o efeito da variação da viscosidade e da velocidade de agitação na distribuição de velocidades no interior do reator R5.

4.4.1. Caracterização do fluxo

O posicionamento do agitador influencia a eficiência da operação de mistura dentro do reator, como discutido na Secção 2.3.1. Quando um agitador se encontra posicionado de forma não ideal, este pode conduzir à criação de zonas estagnadas. Uma zona estagnada é detetada quando uma região do reator possui baixas velocidades. As 6 posições escolhidas para os agitadores encontram-se na Figura 3.9, na Secção 3.4.1, com a respetiva posição relativa em relação à altura do reator. De forma a observar o tipo de escoamento que o agitador promove dentro do reator, a Figura 4.21 ilustra, vectorialmente, a magnitude de velocidade do fluido no interior do reator, para cada posição de agitação. É visualizado um corte longitudinal em todo o comprimento do reator e um corte transversal onde é visualizada a superfície da fase líquida

dentro do reator. As variáveis $\Delta h_1/h$ e $\Delta h_2/h$ representam o posicionamento das pás de agitação superior e inferior, respetivamente, em relação ao comprimento total do reator R5, as quais se encontram apresentadas na [Tabela 3.2](#).

Em cada um dos cenários apresentados é verificado um fluxo do tipo axial. Este tipo de fluxo seria de esperar, devido à geometria do agitador utilizada. Os agitadores de pás promovem um fluxo do tipo tangencial, no entanto, na geometria utilizada as pás do agitador encontram-se posicionadas de forma a fazer um ângulo de 45° com o centro de agitação. Ao inclinar as pás do agitador, este passa a promover um fluxo do tipo axial. O comportamento do fluido na superfície da fase líquida do reator é também característico de um fluxo axial.

Para todos os cenários apresentados, a magnitude da velocidade do fluido é maior quando esta se encontra perto do agitador e em contacto com as serpentinas interiores do reator. Ao variar a posição das pás de agitação superior é verificada uma distribuição de velocidade diferente no interior do reator. A posição das pás de agitação é descrita relativamente à altura do reator, uma vez que o modelo geométrico construído não possui as dimensões reais do reator R5, como referido na [Secção 3.4.1](#).

Quando as pás de agitação se encontram nas posições 8,6 e 49,9 % é verificado um fluxo que abrange a totalidade do reator, sendo este menos intenso nas proximidades das paredes do mesmo. Ao aumentar a posição relativa das pás de agitação superiores para 64,7 %, o fluxo no interior do reator apresenta um maior número de zonas onde o movimento do fluido é pouco intenso, nomeadamente entre os dois agitadores, onde a velocidade do mesmo encontra-se entre 0,1 e 0,3 m/s. Quando o agitador superior se encontra na posição relativa de 79,4 % da totalidade do comprimento do reator, é possível verificar a existência de zonas estagnadas, independentemente da posição do agitador inferior, uma vez que a velocidade média do fluido nestas regiões encontram-se entre 0,1 e 0,15 m/s. A velocidade média do fluido é determinada pela média da magnitude de velocidade de cada célula presente na malha de cálculo.

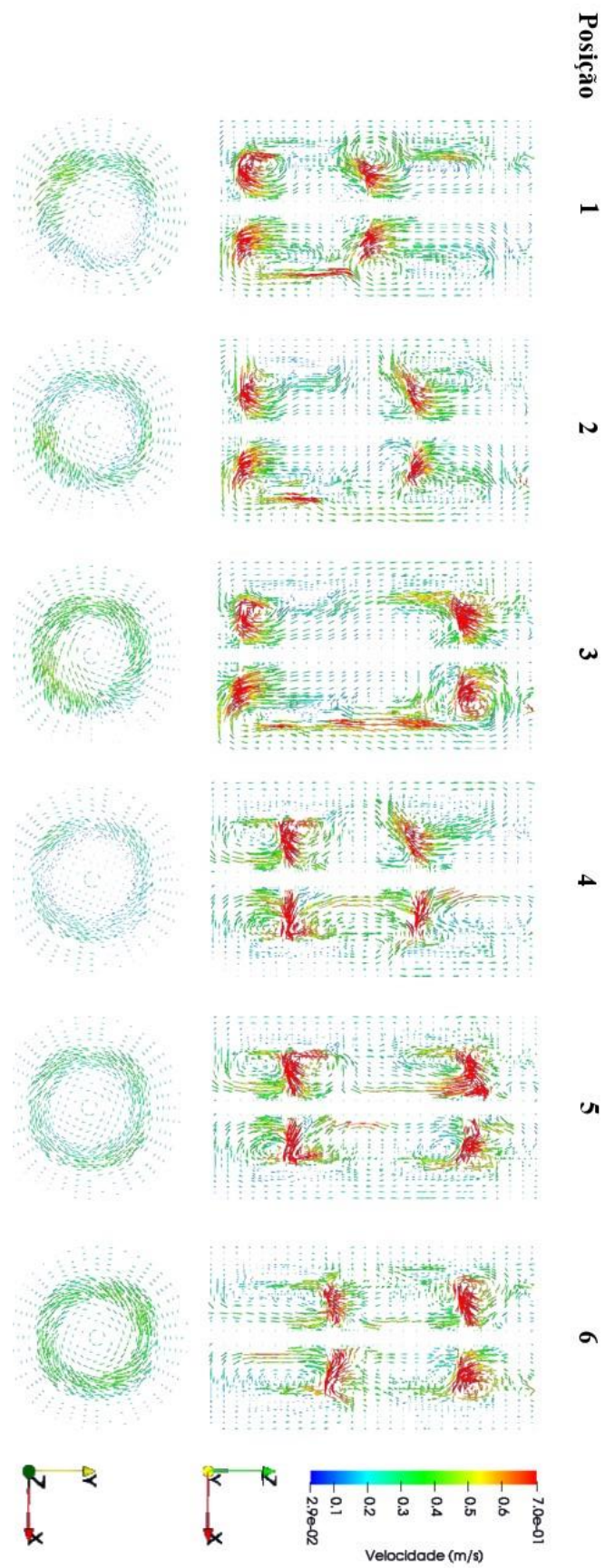


Figura 4.21 - Tipo de fluxo originado dentro do reator para diferentes posições de agitação a uma velocidade de 64 rpm, viscosidade de 100 cP e 25s de simulação: a) plano axial; b) plano radial com $\Delta h/h=94,5\%$

Em relação à superfície da fase líquida dentro do reator é verificado um aumento na velocidade média do fluido com o aumento da posição relativa da pá de agitação superior, ou seja, com a elevação da pá de agitação superior ao longo do veio de agitação, como pode ser verificado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Velocidade média do fluido à superfície da fase líquida em função da posição relativa do agitador superior

$\Delta h/h$ (%)	Velocidade média (m/s)
49,9	0,23
64,7	0,24
79,4	0,37

Comparando com o cenário onde o agitador superior se encontra na posição relativa de 49,9 %, a velocidade média do fluido à superfície da fase líquida aumenta 4 e 61 %, quando esta aumenta para as posições de 64,7 e 79,4 %, respetivamente. Apesar dos incrementos de distância entre as pás de agitação serem iguais, o aumento da velocidade média do fluido no cenário com a posição de 79,4 % é muito mais significativo, face ao cenário com onde o agitador se encontra na posição relativa de 64,7 %. Quando o agitador superior se encontra na posição 79,4 %, este encontra-se a uma distância relativa de 15 % da superfície da fase líquida, gerando um efeito de vórtice mais acentuado, levando a um aumento da velocidade média bastante significativo neste local.

Apesar da visualização do fluxo no interior do reator ser uma ferramenta útil para a avaliação da distribuição de velocidades dentro do reator, esta por si só não é suficiente para concluir acerca do comportamento da velocidade do fluido durante o processo de agitação. Visto que o tempo de simulação estabelecido foi de 25 segundos de agitação para cada uma das posições (Secção 3.4.1), é necessária uma análise idêntica para diferentes tempos de agitação. Assim, é possível verificar se zonas estagnadas existentes dentro do reator provêm da posição do agitador ou do tempo definido para a simulação.

4.4.2. Posicionamento do agitador e tempo de agitação

O tempo de agitação de uma mistura é uma variável que deve ser considerada quando se pretende avaliar a distribuição de velocidade de um fluido. Para tal, é necessário compreender quando é atingido o estado estacionário. Quando a operação de mistura se encontra no estado transiente, ainda não foi atingido um equilíbrio na distribuição da velocidade do fluido no interior do reator, podendo levar a conclusões erradas. Por este motivo, esta deve ser analisada quando a operação de mistura atinge o estado estacionário. A distribuição de velocidade do

Capítulo 4. Resultados

fluido pode ser determinada com base no desvio padrão da magnitude da velocidade do fluido dentro do reator. De modo a normalizar o desvio padrão para cada cenário, é determinado o coeficiente de variação, segundo a Equação (4.2).

$$CV = \frac{s}{\bar{x}}$$

(4.2)

Onde CV é o coeficiente de variação, s representa o desvio padrão magnitude de velocidade e \bar{x} a média da magnitude de velocidade do fluido no interior do reator. A média e o desvio padrão são determinados a partir da magnitude da velocidade do fluido em cada célula presente na malha de cálculo. A Figura 4.22 ilustra a média da velocidade e o respetivo coeficiente de variação dentro do reator R5, em função do tempo de agitação, para cada uma das posições de agitação. Foram considerados 1, 5, 10, 25, 60, 90, 120 e 300 segundos para o tempo de agitação, obtendo assim uma gama de 5 minutos, permitindo avaliar quando a operação de mistura atinge o estado estacionário. Este tipo de comparação só é possível devido à malha de cálculo utilizada ser a mesma para cada um dos tempos de agitação considerados.

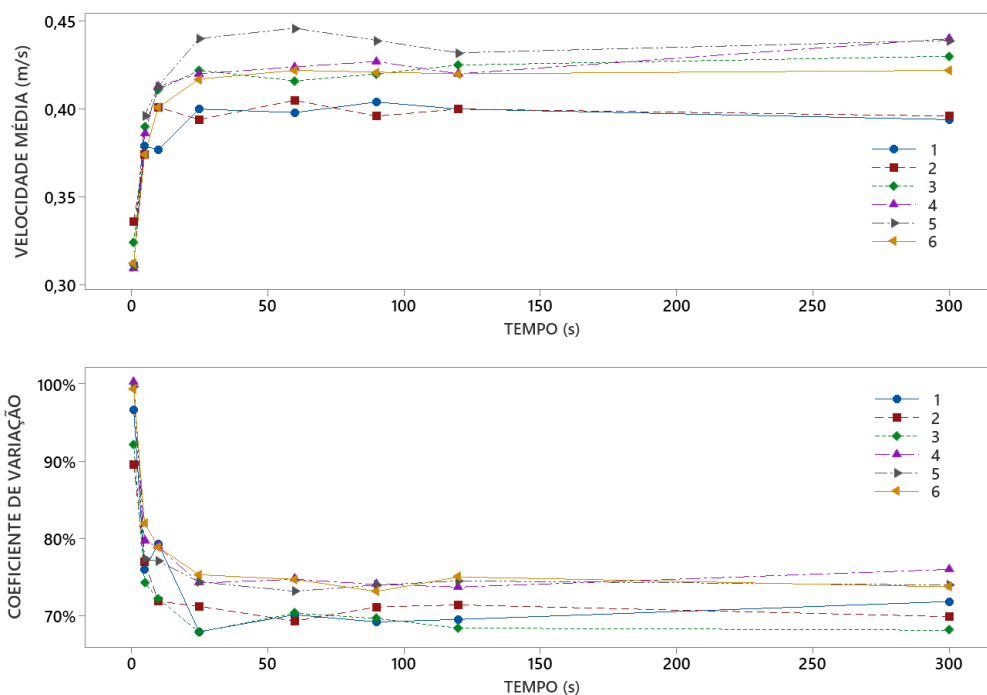


Figura 4.22 - Velocidade média dentro do reator R5 e o respetivo coeficiente de variação em função do tempo de agitação, para cada posição de agitação, a uma viscosidade de 100 cP e velocidade de agitação de 64 rpm

Ao analisar a evolução da velocidade média dentro do reator e o respetivo coeficiente de variação, em função do tempo, é verificado que a operação de mistura atinge o estado estacionário no período analisado. O estado estacionário é observado quando deixa de existir uma variação significativa da velocidade média do fluido e o respetivo coeficiente de variação dentro do reator R5, com o aumento do tempo. Para as seis posições de agitação, o estado

estacionário é atingido ao fim de 25 segundos, uma vez que as variações de velocidade média são inferiores a 5 % no tempo restante. O mesmo tipo de comportamento é verificado para o coeficiente de variação da velocidade, o qual varia menos de 6 % entre os 25 e os 300 segundos para qualquer posição de agitação.

Apesar de não existirem diferenças no tempo de atingimento do estado estacionário para cada uma das posições, a velocidade média dentro do reator R5 difere em cada cenário. Quando os agitadores se encontram nas posições 1 e 2, a velocidade média é inferior 7 a 10 % em relação aos cenários restantes. Isto deve-se à proximidade das pás de agitação do fundo do reator, não originado um efeito de vórtice tão acentuado na superfície da fase líquida, gerando uma menor velocidade do fluido nesta zona do reator. Em relação ao coeficiente de variação de velocidade, este não difere mais de 11 % entre cada posição de agitação avaliada, sendo o menor correspondente ao posicionamento 3 (68 %), e o maior correspondente ao posicionamento 4 (76 %). Realizando apenas este tipo de análise, a conclusão mais imediata seria que a posição 3 promove uma melhor distribuição de velocidades do fluido, face aos outros cenários. No entanto, ao analisar apenas a velocidade média e o respetivo coeficiente de variação não é obtida a visualização de como o fluido se distribui no interior do reator. A [Figura 4.23](#) ilustra o mapa de cores de velocidades a diferentes cotas do reator R5 para cada uma das posições de agitação, quando este se encontra no estado estacionário.

A [Figura 4.23](#) permite a identificação de zonas estagnadas dentro do reator, durante a operação de agitação, de modo a complementar os resultados apresentados anteriormente. O cenário com a posição 3 apresenta um menor coeficiente de variação de velocidade, indicando teoricamente, um maior grau de homogeneidade dentro do reator. No entanto, é verificado na [Figura 4.23](#) que este cenário apresenta zonas onde não existe movimento do fluido, após ser atingido o estado estacionário, nomeadamente entre os dois agitadores. Ao provar a existência de zonas estagnadas no centro do reator, este cenário torna-se inviável, uma vez que não promove uma boa distribuição do fluido por todo o equipamento. Relativamente aos cenários onde os agitadores se encontram nas posições 4, 5 e 6, estes apresentam uma fraca distribuição do fluido no fundo do reator, devido à elevação das pás de agitação inferiores, face aos restantes cenários. Assim, é possível concluir que é necessária a existência de um agitador na posição relativa de 8,6 % de modo a garantir uma boa distribuição do fluido no fundo do reator. Quando o agitador se encontra na posição 2, é garantida uma distribuição do fluido uniforme ao longo do comprimento do reator. As pás de agitação inferiores garantem uma boa homogeneidade do fluido no fundo do reator, enquanto as superiores conseguem agitar o fluido de forma eficaz junto à superfície do mesmo. Já o agitador na posição 1 não consegue garantir este tipo de homogeneidade na parte superior do reator.

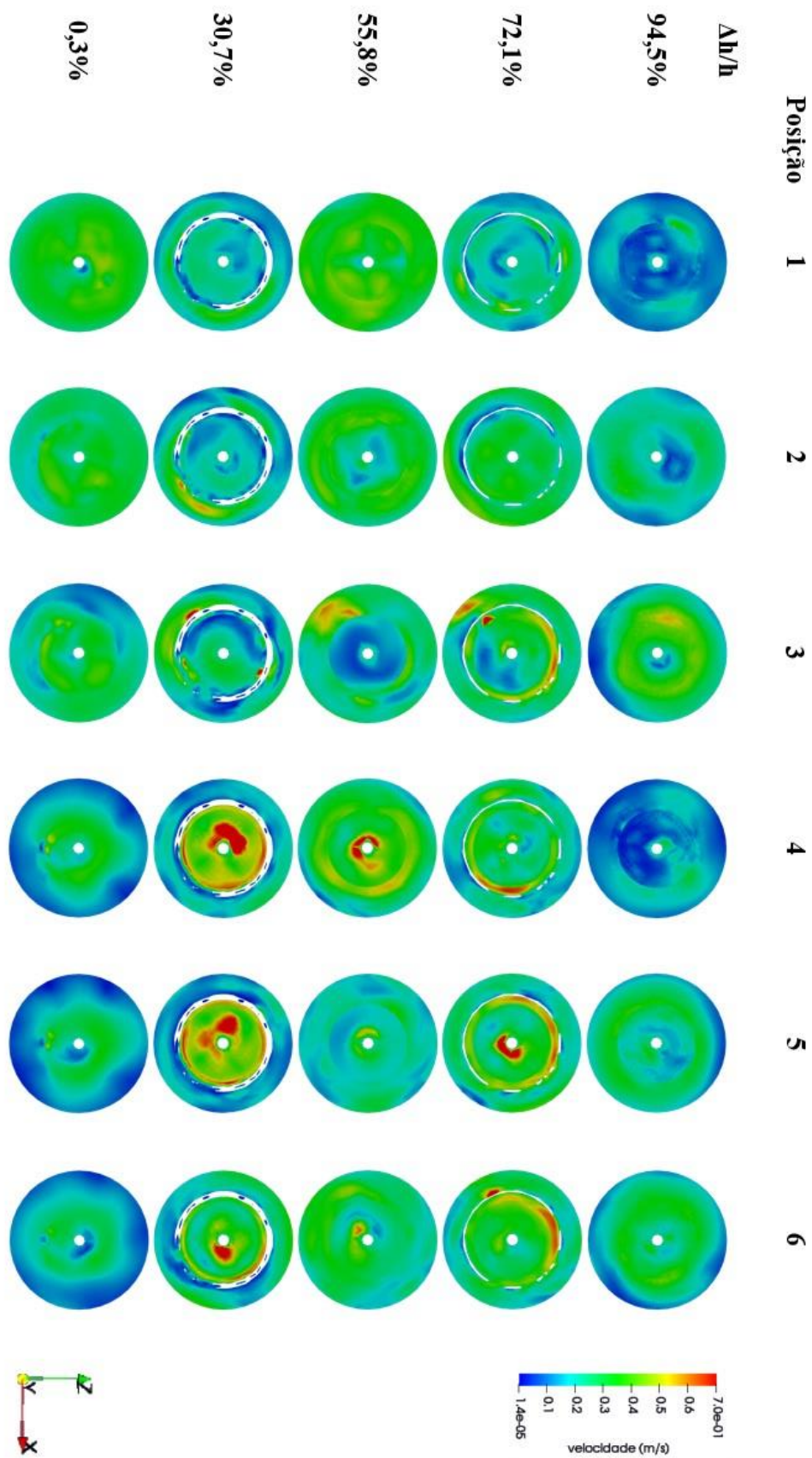


Figura 4.23 - Mapa de cor de velocidade de secções transversais do reator R5, para cada uma das posições de agitação, 300 segundos de agitação, viscosidade de 100 cP e velocidade de agitação de 64 rpm

Uma vez que o principal objetivo de uma operação de mistura é garantir uma boa distribuição do fluido por todo o corpo do reator, ao serem determinadas as velocidades médias em cada uma das cotas avaliadas na [Figura 4.23](#), é possível verificar os cenários onde existe uma menor dispersão de velocidade média. A [Figura 4.24](#) ilustra a velocidade média do fluido em cada uma das secções do reator apresentadas acima.

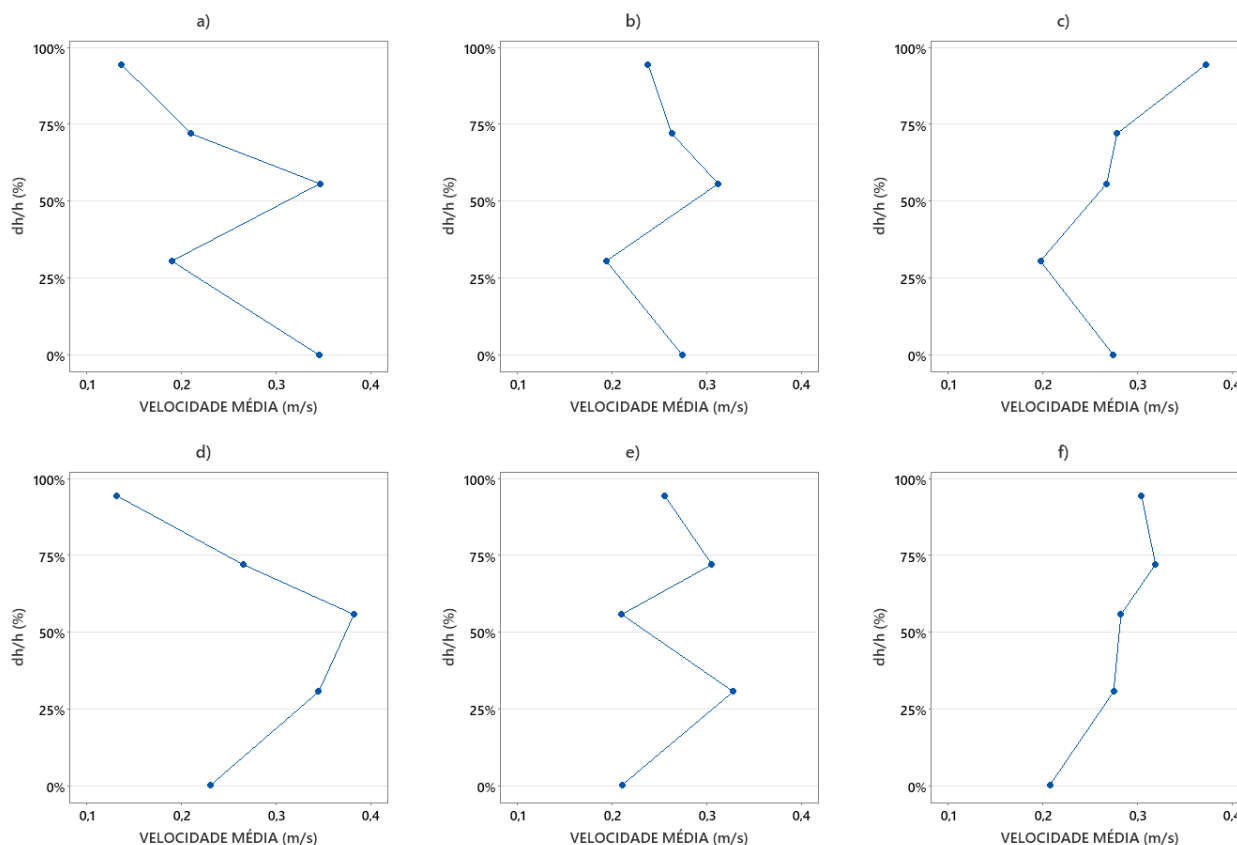


Figura 4.24 - Velocidade média dentro em cada uma das secções transversais do reator R5; a) posição 1; b) posição 2; c) posição 3; d) posição 4; e) posição 5; f) posição 6

Ao avaliar a dispersão das velocidades médias acima obtidas, é possível obter uma noção da distribuição da velocidade do fluido dentro do reator. É verificado que os locais onde a velocidade média é maior, indicam a proximidade de uma das pás de agitação. A existência de uma grande dispersão indica uma má distribuição de velocidades, no entanto, este tipo de análise deve ser conduzida considerando a [Figura 4.23](#). Por exemplo, o menor coeficiente de variação é verificado para a posição 6 (11 %). No entanto, como referido anteriormente, as posições 4, 5 e 6 são posições de agitação menos desejáveis uma vez que não garantem uma boa distribuição do fluido no fundo do reator. Por este motivo, a posição 2 apresenta um melhor desempenho na operação de mistura, uma vez que apresenta um coeficiente de variação de velocidade de 12 %, garantindo uma boa distribuição do fluido no fundo do reator.

Capítulo 4. Resultados

Concluindo, o estado estacionário é atingido ao fim de 25 segundos para cada uma das posições de agitação. No entanto, todos os cenários diferem no que toca à distribuição de velocidades atingida dentro do reator durante a operação de mistura. Quando o agitador se encontra na posição 2, a operação de mistura é realizada de forma mais eficiente, comparando com as restantes posições. A posição 1, apesar de garantir uma boa distribuição de velocidades no interior do reator, a superfície da fase líquida sofre pouca movimentação. Os posicionamentos restantes, introduzem zonas estagnadas no interior do reator, sendo estas verificadas entre as pás de agitação para a posição 3, e no fundo do reator para as posições 4, 5 e 6.

Todos os cenários foram considerados a uma viscosidade de 100 cP e uma velocidade de agitação de 64 rpm. A viscosidade da mistura varia durante cada batch, uma vez que a reação de polimerização promove um aumento de viscosidade. Por este motivo, deve ser avaliado o efeito que a viscosidade apresenta na operação de mistura.

4.4.3. Efeito da viscosidade

A fase líquida dentro do reator sofre alterações nas suas propriedades físicas no decorrer de cada batch. Um dos parâmetros que é monitorizado durante cada ciclo de produção é viscosidade da mistura no interior do reator. Uma vez que a reação de polimerização promove um aumento da viscosidade, este é um processo no qual a viscosidade da fase líquida no interior do reator pode variar entre 100 e 600 cP. De forma a avaliar o efeito que a viscosidade apresenta na operação de mistura dentro do reator, a [Figura 4.25](#) ilustra o efeito que esta causa na velocidade média dentro do reator e no respetivo coeficiente de variação. O coeficiente de variação é utilizado de modo a quantificar a distribuição de velocidades do fluido dentro do reator, como referido anteriormente na [Secção 4.4.2](#), sendo obtido pela Equação (4.2). Foram apenas considerados os resultados correspondentes à posição de agitação 1, utilizada atualmente no reator R5.

Ao aumentar a viscosidade a velocidade média do fluido no interior do reator diminui. Uma vez que todos os ensaios foram realizados num período de 25 segundos, a distribuição de velocidade do fluido no interior do reator também é afetada, aumentando com o aumento da viscosidade. Isto não significa que não poderá ser atingida a homogeneidade dentro do reator para valores de viscosidade superiores, mas sim que o tempo de agitação terá de aumentar de modo a garantir a mesma distribuição de velocidade verificada para uma viscosidade menor.

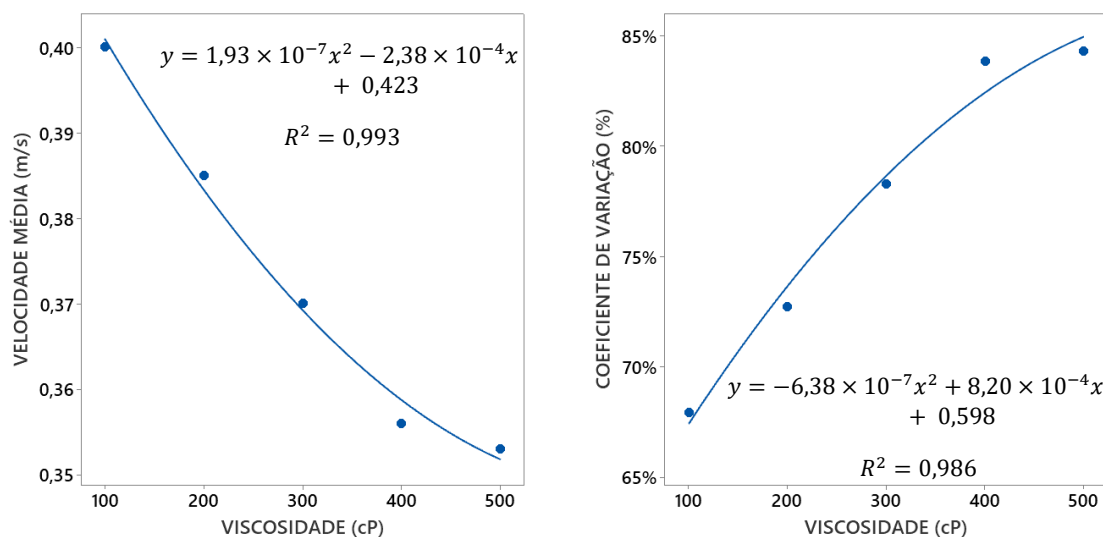


Figura 4.25 - Variação da velocidade média dentro do reator R5 e do respetivo coeficiente de variação, em função da viscosidade da fase líquida, para uma velocidade de agitação de 64 rpm e 25 segundos de agitação

Ambas as curvas de ajuste são funções quadráticas, com um coeficiente de correlação elevado, sendo 0,993 para a velocidade média e 0,986 para o coeficiente de variação. No entanto, estas relações são válidas apenas para a gama de viscosidades analisadas, uma vez que para valores de viscosidade superiores a 617 cP a velocidade média dentro do reator aumenta, e para viscosidades superiores a 643 cP o coeficiente de variação diminui. Isto deve-se ao facto das melhores curvas de ajuste, para esta gama de viscosidades, serem do tipo quadrática, podendo originar resultados errados ao serem utilizadas fora da gama conhecida.

Concluindo, para viscosidades superiores, a velocidade média dentro do reator diminui, aumentando o respetivo coeficiente de variação. Este aumento só é verificado quando o tempo de agitação é igual, ou seja, o aumento da viscosidade causa um atraso na obtenção do estado estacionário.

Como verificado anteriormente, o atingimento do estado estacionário depende da viscosidade da mistura. No entanto, outro parâmetro que pode influenciar a obtenção do estado estacionário da operação de mistura é a velocidade de agitação.

4.4.4. Efeito da velocidade de agitação

A velocidade de agitação num reator é um fator crítico nas operações de mistura, como verificado na Secção 2.3. O agitador desempenha um papel fundamental, promovendo uma mistura homogénea da fase líquida no interior do reator, garantindo a eficiência das reações existentes. Assim, a velocidade de agitação pode ser utilizada de forma a controlar a taxa de transferência de massa e calor.

Capítulo 4. Resultados

No caso específico do agitador do reator R5, este opera com uma velocidade de agitação de 64 rpm. No entanto, é possível atingir uma velocidade de agitação de 75 rpm. Devido à liberdade de escolha da velocidade de agitação, devem ser avaliadas diferentes velocidades de modo a observar a influência que esta apresenta no conteúdo do reator. A Figura 4.26 ilustra o comportamento da velocidade média do fluido no interior do reator e o respectivo coeficiente de variação, para diferentes velocidades de agitação. Foi considerado apenas o modelo geométrico com o distanciamento entre pás igual ao caso real (posição 1), para um tempo de simulação de 25 segundos.

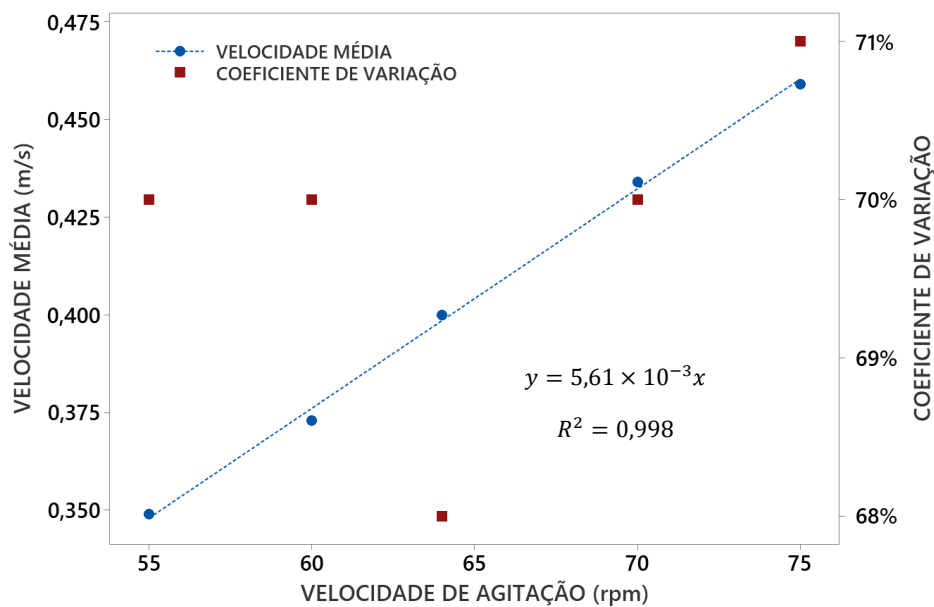


Figura 4.26 - Variação da velocidade média dentro do reator R5 e do respectivo coeficiente de variação em função da velocidade de agitação, para uma viscosidade de 100 cp e tempo de agitação de 25 segundos

A velocidade média do fluido dentro do reator aumenta com o aumento da velocidade de agitação. O aumento descreve um comportamento linear, apresentando um coeficiente de correlação de 0,998. Já o coeficiente de variação não apresenta uma tendência clara, mantendo-se relativamente constante com o aumento da velocidade de agitação. Isto indica que o aumento ou a diminuição da velocidade de agitação não afeta a distribuição de velocidade do fluido dentro do reator R5, quando a operação de agitação decorre por 25 segundos e na gama de velocidades estudada.

5. Conclusão

5.1. Principais Conclusões

O presente TFM foi realizado através de uma parceria estabelecida entre o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e a Bresfor, S.A. com o objetivo de caracterizar o funcionamento um reator batch, utilizado na produção de resinas ureicas (reator R5). O foco desta dissertação foi o reator R5, uma vez que este é o de maior capacidade e o mais utilizado da fábrica de resinas. Devido à importância deste reator, foi necessário caracterizar o seu funcionamento a nível temporal, energético e funcional. A caracterização do reator R5 permite a obtenção de um conhecimento mais vasto acerca do processo de produção, podendo servir de base para uma futura otimização do funcionamento do mesmo. As principais conclusões geradas no TFM realizado podem ser agrupadas em sete tópicos: i) efeito da matéria-prima no tempo de batch, ii) simultaneidade, iii) lavagem do reator, iv) balanços entálpicos, v) caudal de água de arrefecimento, vi) isolamento e vii) caracterização da operação de agitação. Encontram-se de seguida as principais conclusões de cada tópico anteriormente apresentado.

i) Efeito da matéria-prima no tempo de batch

A matéria-prima utilizada para o processo de produção varia entre FA, UF80 e UF85. Uma vez que o processo de produção varia de acordo com matéria-prima utilizada, o tempo de batch é afetado com esta variação. Quando a matéria-prima é FA cada batch tem uma duração média de 07 h : 38 min, enquanto para as matérias-primas UF80 e UF85 cada batch tem uma duração de 09 h : 22 min e 10 h : 22 min, respetivamente. Ou seja, existe um aumento de 23 % para batches FA, face a batches UF80 e 36 % face a batches UF85. A diferença de tempo entre batches FA e UF é provocada principalmente devido à etapa de aquecimento apresentar temperaturas iniciais para o aquecimento distintas, sendo esta 47 % inferior em batches com matéria-prima FA. Foi ainda considerada suspeita a diferença de 1 hora (7 %) no tempo de batch para as matérias-primas UF80 e UF85, uma vez que o processo é idêntico. Assim, foi verificado que os 43 batches de UF80 precedentes à utilização de UF85 apresentam um tempo mediano de 10 h : 16 min, sendo inferior apenas 6 minutos (1 %) a batches com realizados com UF85. Por este motivo os batches UF80 e UF85 podem ser considerados como um único tipo de matéria-prima (UF) para futura análise.

ii) Simultaneidade

A simultaneidade de funcionamento de reatores na fábrica de resinas provou-se de elevada relevância, uma vez que estes partilham os fluidos térmicos fornecidos à fábrica. Foi avaliado o tempo de batch e o tempo das etapas de aquecimento, condensação e arrefecimento. Foi

Capítulo 5. Conclusão

verificado que com o aumento do número de reatores em funcionamento simultâneo, o tempo de batch do reator R5 e o tempo das respectivas etapas também aumenta. Este aumento de tempo é verificado ao analisar a mediana do tempo ou o respetiva distância interquartil. O aumento da distância interquartil indica uma maior distribuição de tempos em torno da média, ou seja, representa um conjunto de dados com um maior desvio dos valores de referência, indicando uma menor reprodutibilidade. Este efeito é verificado não só para as etapas onde existe a partilha de fluidos térmicos, mas também na etapa de condensação. Isto deve-se ao facto de a etapa de condensação depender bastante do operador responsável pelo controlo do processo. Quando se encontram múltiplos reatores em funcionamento simultâneo durante a etapa de condensação, o operador é obrigado a controlar múltiplos processos simultaneamente, afetando assim o tempo da etapa de condensação.

iii) Lavagem do reator

A operação de lavagem do reator R5 foi identificada como um potencial parâmetro de influência no tempo de batch, uma vez que teoricamente esta promove uma transferência de calor mais eficiente nas serpentinas interiores do reator. Assim, foi avaliado o tempo de batch e das respetivas etapas nos períodos entre as operações de lavagem, com o intuito de observar a existência de alguma tendência. Inicialmente foi verificado que cada Ciclo apresenta um número de batches/dia distinto, variando entre 1,63 e 2,10 batches/dia, levando à conclusão de que as operações de lavagem não são motivadas pelo número de batches realizados. Analisando todo o conjunto de dados referentes ao tempo de batch e de cada etapa, não foi possível detetar tendências claras ao longo de cada Ciclo. Por este motivo, foi feita uma avaliação apenas às etapas onde ocorre transferência de calor, para a matéria-prima UF, contemplando apenas 13 batches pré-lavagem e 14 batches pós-lavagem. Ao selecionar apenas os batches deste conjunto que não foram realizados simultaneamente com reatores adjacentes, foi verificada uma diminuição de 5 minutos (3 %) na etapa de aquecimento, e uma redução de 14 minutos (8 %) na etapa de arrefecimento. Estas diminuições podem ser traduzidas num aproveitamento de 77 kg/h de vapor de água durante o aquecimento e 29 m³/h de água de arrefecimento durante o arrefecimento.

iv) Balanços entálpicos

Durante as etapas de aquecimento e arrefecimento, ocorre transferência de energia entre o fluido térmico e o conteúdo do reator R5. No entanto, nem toda a energia disponibilizada pelo fluido térmico é aproveitada devido a perdas de calor existentes no sistema. Assim, conclui-se que durante a etapa de aquecimento o vapor de água utilizado transfere 6402,6 MJ, sob forma energia térmica. Uma vez que o fluido no interior do reator necessita de 5748,4 MJ durante esta etapa, a eficiência da troca de energia é aproximadamente 90 %. Para a etapa de arrefecimento,

a resina necessita de 5962,0 MJ, sendo fornecidos pela água de arrefecimento 7282,2 MJ. Assim, a eficiência da remoção de energia térmica ao reator durante a etapa de arrefecimento é aproximadamente 81%.

v) Caudal de água

O caudal de água de arrefecimento alocado ao reator R5 durante a etapa de arrefecimento é variável. Este depende das necessidades térmicas dos restantes equipamento na fábrica de resinas, sendo observada uma diminuição no caudal de água de arrefecimento distribuído ao reator R5, quando diversos equipamentos necessitam de água simultaneamente. A inexistência de caudalímetros no sistema de distribuição de água de arrefecimento à fábrica de resinas, causa a necessidade de estimar diferentes cenários de funcionamento da rede de distribuição de água. Quando o reator R5 opera isoladamente, o caudal de água que lhe é fornecido é de 235 m³/h, com uma perda de carga de 47,9 m. Quando este é arrefecimento em simultâneo com o seu condensador, o caudal de água de arrefecimento alocado ao reator diminui para 230 m³/h. Com este caudal o tempo de arrefecimento é aproximadamente 120 minutos. Estes são os cenários ideais de funcionamento, uma vez que a diminuição do caudal provoca um aumento no tempo de arrefecimento, podendo este aumentar até 26 %.

vi) Isolamento

Uma vez que as serpentinas exteriores do reator se encontram em contacto com o ar, estas foram identificadas como uma possível fonte de perda de calor durante a etapa de aquecimento do reator. Estas perdas foram quantificadas em 10,21 e 10,17 kW, dependendo do caudal de vapor de água fornecido às serpentinas, para uma temperatura atmosférica de 15 °C. Esta perda de calor representa entre 2,2 e 2,8 % da totalidade do calor transferido pelo vapor de água. A perda de calor pode também localizar-se na parede do reator. Admitindo a temperatura média do ar de 15 °C, são dissipados 5526,9 W de calor através da parede do reator. Assim, conclui-se que 35 % da perda de calor é realizada pela parede do reator, sendo o restante 65 % perdido através das serpentinas exteriores. Por este motivo foi considerada a hipótese de isolar as serpentinas exteriores do reator R5. De forma a reduzir as perdas de calor em 85 %, para o isolante lã mineral, é verificado um aproveitamento de 14 kg/h de vapor de água, ou uma redução de tempo de aquecimento de 1 minuto (0,9 %). Este aproveitamento de vapor pode ser traduzido também num aproveitamento de 1865 €/ano, uma vez que este seria turbinado.

Ao aplicar o isolante às serpentinas exteriores do reator R5, a etapa de aquecimento sofre uma melhoria na sua eficiência, no entanto, durante a etapa de arrefecimento a dissipação de calor é dificultada. Assim, a dissipação de calor do reator é reduzida em 80 %, passando de 1839 W para 364 W. Esta diminuição de dissipação de calor traduz-se num aumento de caudal de água

Capítulo 5. Conclusão

de arrefecimento de 0,34 m³/h, ou num aumento de tempo de arrefecimento de 10 segundos (0,14 %).

vii) Caracterização da operação de agitação

Quando é efetuada uma operação de agitação num reator, um dos parâmetros mais importantes a garantir é uma boa distribuição do fluido pela totalidade do equipamento. Inicialmente foi concluído que o tipo de fluxo que o tipo de agitador gera no interior do reator é do tipo axial. Isto deve-se ao facto de o agitador ser do tipo pás inclinadas. Foram ainda identificados 4 parâmetros que influenciam a distribuição do fluido: i) a posição do agitador, ii) o tempo de agitação, iii) a viscosidade da fase líquida, iv) a velocidade de agitação. Relativamente à posição do agitador foi verificado que quanto mais elevada é a posição das pás superiores de agitação, maior é o efeito de vórtice criado à superfície do fluido. Em relação às pás de agitação inferiores, apenas as que se encontram na posição relativa de 8,6 %, face ao comprimento do reator, garantem uma boa distribuição do fluido no fundo do mesmo. No entanto, para garantir este tipo de conclusão foi necessário determinar o tempo de atingimento do estado estacionário, sendo este 25 segundos, uma vez que a velocidade média dentro do reator e o respetivo coeficiente de variação deixam de apresentar variações significativas para além deste tempo. Já no estado estacionário, a posição 2 foi a que apresentou uma menor ocorrência de zonas estagnadas, garantindo uma boa distribuição de velocidade do fluido por todo o reator. Quanto à viscosidade, foi verificada uma diminuição da velocidade média e um aumento do respetivo coeficiente de variação quando esta aumenta, para velocidades de agitação e tempos de simulação iguais. Esta relação segue um comportamento quadrático, sendo apenas aplicável à gama de valores estudados. Ou seja, quanto maior for a viscosidade do sistema, maior será o tempo de obtenção do estado estacionário. Já a velocidade de agitação segue uma relação linear com a velocidade média do fluido dentro do reator, aumentando quando esta aumenta. No entanto, não foi verificada variação significativa no coeficiente de variação de velocidade dentro do reator, garantindo teoricamente, distribuições de velocidades idênticas, para as diferentes velocidades de agitação consideradas.

5.2. Trabalho futuro

A caracterização de um processo tem como base a disponibilidade dos dados de processo armazenados. Em relação à componente temporal do processo de produção, é feita a sugestão de contabilizar e armazenar a duração das etapas de aquecimento e arrefecimento, sem a adição de operações de cargas ao reator, uma vez que estas introduzem uma variável de incerteza em estudos como o efeito da lavagem do reator. Uma vez que a operação de lavagem ao reator tem como principal objetivo melhorar o desempenho da troca de calor entre os fluidos térmicos e o conteúdo do mesmo, é importante que a duração do aquecimento/arrefecimento seja bem

definida, de modo a quantificar com um maior grau de certeza o efeito em questão. Relativamente ao caudal de água de arrefecimento fornecido à fábrica de resinas, é recomendada a implementação de caudalímetros na rede de distribuição. Não existindo caudalímetros, foi estimado o caudal de água de arrefecimento circulante nas tubagens com base em relações empíricas. No entanto, com o investimento na instalação de caudalímetros seria possível acompanhar em tempo real a quantidade de água de arrefecimento alocada a cada um dos equipamentos da fábrica de resinas. Fruto deste acompanhamento, surgiria a possibilidade de deteção de possíveis problemas na rede de distribuição de água de arrefecimento de uma forma mais célere e eficaz, mitigando assim possíveis danificações ao processo de produção, sejam a nível temporal ou energético. Quanto ao estudo da distribuição de velocidade do fluido dentro do reator R5, passa pelo trabalho futuro uma melhoria do modelo utilizado. Ou seja, seria necessária a construção de um modelo geométrico mais semelhante ao reator real e uma otimização da malha de cálculo utilizada. Além da melhoria do modelo geométrico, deveria ser ainda considerado um modelo de cálculo que contemple transferência de energia térmica de modo a compreender como é realizada a transferência de temperatura no interior do reator quando este é agitado. Deverá ser ainda realizado um estudo mais aprofundado acerca da forma como a viscosidade e a velocidade de agitação afetam o conteúdo do reator R5, ao ser agitado. Este tipo de estudo permitirá uma tomada de decisão mais acertada no que toca à escolha da posição de agitação.

Referências

- [1] B. Tollens, “I. Ueber einige Derivate des Formaldehyds,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 17, p. 653–659, January 1884.
- [2] B. Tollens, “Ueber den Methylen-Harnstoff,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 29, p. 2751–2752, October 1896.
- [3] C. Goldschmidt, “Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 29, p. 2438–2439, October 1896.
- [4] H. John, “Manufacture of Aldehyde Condensation Product Capable of Technical Utilization”. Patente 834, 1920.
- [5] B. Meyer, “Urea-Formaldehyd Resins,” *Addison-Wesley Publishing Company Inc*, 1979.
- [6] H. Kadowaki, “NEW COMPOUNDS OF UREA-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 11, p. 248–261, March 1936.
- [7] M. Liu, Y. Wang, Y. Wu e H. Wan, “Hydrolysis and recycling of urea formaldehyde resin residues,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 355, p. 96–103, August 2018.
- [8] T. K. Rudel, “The Dynamics of Deforestation in the Wet and Dry Tropics: A Comparison with Policy Implications,” *Forests*, vol. 8, 2017.
- [9] A. Pizzi, “Advanced Wood Adhesives Technology,” *CRC Press: Boca Raton*, p. 304, 1994.
- [10] M. Dunky, “Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 18, p. 95–107, March 1998.
- [11] C. S. Marvel, J. R. Elliott, F. E. Boettner e H. Yuska, “The Structure of Urea-Formaldehyde Resins,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 68, p. 1681–1686, September 1946.
- [12] O. Nguon, F. Lagugné-Labarhet, F. A. Brandys, J. Li e E. R. Gillies, “Microencapsulation by Polymerization of Amino Resins,” *Polymer Reviews*, vol. 58, p. 326–375, October 2017.
- [13] J. I. de Jong e J. de Jonge, “The reaction of urea with formaldehyde,” *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 71, p. 643–660, September 2010.
- [14] R. M. Rammon, W. E. Johns, J. Magnuson e A. K. Dunker, “The Chemical Structure of UF Resins,” *The Journal of Adhesion*, vol. 19, p. 115–135, January 1986.
- [15] I. S. Chuang e G. E. Maciel, “Carbon-13 CP/MAS NMR study of the structural dependence of urea-formaldehyde resins on formaldehyde-to-urea molar ratios at different urea concentrations and pH values,” *Macromolecules*, vol. 25, p. 3204–3226, June 1992.
- [16] J. I. de Jong e J. de Jonge, “Kinetics of the reaction between mono-methylolurea and methylene diurea,” *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 72, p. 207–212, September 2010.

- [17] G. A. Crowe, “Polarographic Urea–Formaldehyde Kinetic Studies,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3731-3733, 1949.
- [18] O. Steinhof, É. J. Kibrik, G. Scherr e H. Hasse, “Quantitative and qualitative NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis,” *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 52, p. 138–162, February 2014.
- [19] M. Liu, Y. Wang, Y. Wu, Z. He e H. Wan, “\textquotedblleftGreener\textquotedblright adhesives composed of urea-formaldehyde resin and cottonseed meal for wood-based composites,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 187, p. 361–371, June 2018.
- [20] M. K. Dazmiri, M. V. Kiamahalleh, A. Dorieh e A. Pizzi, *Int J Adhes Adhes*, vol. 95, p. 102440, 2019.
- [21] H. Khanjanzadeh, R. Behrooz, N. Bahramifar, S. Pinkl e W. Gindl-Altmutter, “Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood based composites - MDF type,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 206, pp. 11-20, 2019.
- [22] P. Qu, Y. Li, H. Huang, G. Wu, J. Chen, F. He, H. Wang e B. Gao, “Foamed urea-formaldehyde microspheres for removal of heavy metals from aqueous solutions,” *Chemosphere*, vol. 241, p. 125004, 2020.
- [23] J. Liu, K. Yue, L. Xu, J. Wu, Z. Chen, L. Wang, W. Liu e W. Lu, “Bonding performance of melamine-urea–formaldehyde and phenol-resorcinol–formaldehyde adhesive glulams at elevated temperatures,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 98, p. 102500, 2020.
- [24] M. Baharoğlu, G. Nemli, B. Sarı, S. Bardak e N. Ayrılmış, “The influence of moisture content of raw material on the physical and mechanical properties, surface roughness, wettability, and formaldehyde emission of particleboard composite,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, pp. 2448-2451, 2012.
- [25] J. Zhang, H. Kang, Q. Gao, J. Li, A. Pizzi e L. Delmotte, “Performances of larch tannin modified urea-formaldehyde (TUF) resin and plywood bonded by TUF resin,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, p. n/a–n/a, June 2014.
- [26] D. A. L. Silva, F. A. R. Lahr, L. D. Varanda, A. L. Christoforo e A. R. Ometto, “Environmental performance assessment of the melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin manufacture: a case study in Brazil,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 96, pp. 299-307, 2015.
- [27] P. P. Selakjani, A. Dorieh, A. Pizzi, M. H. Shahavi, A. Hasankhah, S. Shekarsaraee, M. Ashouri, S. G. Movahed e M. N. Abatari, “Reducing free formaldehyde emission, improvement of thickness swelling and increasing storage stability of novel medium density fiberboard by urea-formaldehyde adhesive modified by phenol derivatives,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 111, p. 102962, 2021.
- [28] J. Ye, X. Zhu, B. Cheng, J. Yu e C. Jiang, “Few-Layered Graphene-like Boron Nitride: A Highly Efficient Adsorbent for Indoor Formaldehyde Removal,” *Environmental Science Technology Letters*, vol. 4, p. 20–25, December 2016.

Capítulo 0.Referências

- [29] B.-D. Park, E. C. Kang e J. Y. Park, “Effects of formaldehyde to urea mole ratio on thermal curing behavior of urea–formaldehyde resin and properties of particleboard,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, p. 1787–1792, 2006.
- [30] S. Deng, G. Du, X. Li e A. Pizzi, “Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, pp. 2029-2038, 2014.
- [31] S. Deng, A. Pizzi, G. Du, J. Zhang e J. Zhang, “Synthesis, structure, and characterization of glyoxal-urea-formaldehyde cocondensed resins,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, 2014.
- [32] S. Boran, M. Usta, S. Ondaral e E. Gümüşkaya, “The efficiency of tannin as a formaldehyde scavenger chemical in medium density fiberboard,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, pp. 2487-2491, 2012.
- [33] F. A. Cameron e A. Pizzi, “Tannin-Induced Formaldehyde Release Depression in Urea-Formaldehyde Particleboard,” em *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, 1986, p. 198–201.
- [34] N. T. Paiva, A. Henriques, P. Cruz, J. M. Ferra, L. H. Carvalho e F. D. Magalhães, “Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, pp. 2311-2317, 2012.
- [35] C. Resetco, D. Frank, T. Dikić, S. Claessens, T. Verbrugge e F. E. D. Prez, “Thiolactone-based polymers for formaldehyde scavenging coatings,” *European Polymer Journal*, vol. 82, pp. 166-174, 2016.
- [36] N. A. Costa, J. Pereira, J. Ferra, P. Cruz, J. Martins, F. D. Magalhães, A. Mendes e L. H. Carvalho, “Sodium metabisulphite as a scavenger of air pollutants for wood-based building materials,” *International Wood Products Journal*, vol. 4, p. 242 – 247, 2013.
- [37] N. T. Paiva, J. M. Ferra, J. Pereira, J. Martins, L. Carvalho e F. D. Magalhães, “Production of water tolerant melamine–urea–formaldehyde resin by incorporation of sodium metabisulphite,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 70, pp. 160-166, 2016.
- [38] R. Zhang, Y. Hu, J. Xu, W. Fan e Z. Chen, “Flammability and thermal stability studies of styrene–butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposite,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, pp. 583-588, 2004.
- [39] G. D. Najafpour, M. H. Shahavi e S. A. Neshat, “Assessment of biological Hydrogen production processes: A review,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 36, p. 012068, June 2016.
- [40] A. E. Jahromi, H. R. Jahromi, F. Hemmati, M. R. Saeb, V. Goodarzi e K. Formela, *Composites, Part B*, vol. 90, p. 478, 2016.
- [41] M. Jafari, S. M. Davachi, J. Mohammadi-Rovshandeh e P. Pouresmaeel-Selakjani, “Preparation and Characterization of Bionanocomposites Based on Benzylated Wheat Straw and Nanoclay,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 26, p. 913–925, April 2017.

- [42] A. Ashori e A. Nourbakhsh, “Effects of Nanoclay as a Reinforcement Filler on the Physical and Mechanical Properties of Wood-based Composite,” *Journal of Composite Materials*, vol. 43, pp. 1869-1875, 2009.
- [43] V. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, B. Petković, Z. Milićević, G. Marković e M. Marinović-Cincović, “Biocomposites based on cellulose and starch modified urea-formaldehyde resin: Hydrolytic, thermal, and radiation stability,” *Polymer Composites*, vol. 40, pp. 1287-1294, 2019.
- [44] B.-D. Park, N. Ayrilmis, J. H. Kwon e T. H. Han, “Effect of microfibrillated cellulose addition on thermal properties of three grades of urea-formaldehyde resin,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 72, pp. 75-79, 2017.
- [45] T. P. Sathishkumar, P. Navaneethkrishnan, S. Shankar e R. Rajasekar, “Characterization of new cellulose sansevieria ehrenbergii fibers for polymer composites,” *Composite Interfaces*, vol. 20, pp. 575-593, 2013.
- [46] A. Kumar, A. Gupta e K. V. Sharma, “Thermal and mechanical properties of urea-formaldehyde (UF) resin combined with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) as nanofiller and fiberboards prepared by UF-MWCNT,” *Holzforschung*, vol. 69, p. 199–205, 2015.
- [47] S. R. V. S. Prasanna, K. Balaji, S. Pandey e S. Rana, “Chapter 4 - Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites,” em *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, N. Karak, Ed., Elsevier, 2019, pp. 123-144.
- [48] M. Jouyandeh, S. M. R. Paran, M. Shabaniyan, S. Ghiyasi, H. Vahabi, M. Badawi, K. Formela, D. Puglia e M. R. Saeb, “Curing behavior of epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: A comparison between the effects of bare Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/chitosan and Fe₃O₄/SiO₂/chitosan/imide/phenylalanine-modified nanofillers,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 123, pp. 10-19, 2018.
- [49] M. A. R. Lubis, B.-D. Park e S.-M. Lee, “Modification of urea-formaldehyde resin adhesives with blocked isocyanates using sodium bisulfite,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 73, pp. 118-124, 2017.
- [50] E. Roumeli, E. Papadopoulou, E. Pavlidou, G. Vourliasis, D. Bikiaris, K. M. Paraskevopoulos e K. Chrissafis, “Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resins,” *Thermochimica Acta*, vol. 527, pp. 33-39, 2012.
- [51] J. M. Smith e A. Schoumakers, *Chem. Eng. Res. Des.*, 1988.
- [52] N. Harnby, M. F. Edwards e A. W. Nienow, *Mixing in the Process Industries*, Elsevier Science & Technology Books, 1992.
- [53] A. E.E.U.A. Panel M/16, M. Equipment e E. E. U. Association, *Agitator Selection and Design*, Constable, 1963.
- [54] I. Schwedhelm, “A non-invasive microscopy platform for the online monitoring of hiPSC aggregation in suspension cultures in small-scale stirred tank bioreactors,” 2019.
- [55] S. H. Seyedin, M. Ardjmand, A. A. Safekordi e S. Raygan, “Experimental Investigation and CFD Simulation of Top Spray Fluidized Bed Coating System,” *Periodica Polytechnica*

Capítulo 0.Referências

Chemical Engineering, 2016.

- [56] A. Mardaru, K. Souidi, A. Marcati, G. Jinescu, C. Habchi, D. D. Valle e G. Djelveh, “Effect of impellers configuration on the gas dispersion of high-viscosity fluid using Narrow Annular Gap Unit. Part 2: numerical approach,” *Chemical Engineering Science*, vol. 75, p. 63–74, June 2012.
- [57] Z. Till, B. Molnár, A. Egedy e T. Varga, “CFD Based Qualification of Mixing Efficiency of Stirred Vessels,” *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 63, p. 226–238, July 2018.
- [58] J. Welty, G. L. Rorrer e D. G. Foster, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6th Edition International Student Version, Wiley, 2014.
- [59] P. S. Srinivasan, S. S. Nandapurkar e F. A. Holland, “Friction factors for coils,” *Transactions of the Institution of Chemical Engineers and the Chemical Engineer*, vol. 48, 1970.
- [60] J.-M. Franssen e P. V. Real, *Fire Design of Steel Structures*, Wiley, 2010.
- [61] F. P. Incropera, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

Anexo A

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
% Simultaneidade de funcionamento do reator R5 com outros
reatores
% João Almeida 20/02/2023
% Matlab R2018a
% almeida.joaojorge@gmail.com
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

clear all, close all, clc % Limpa a cache

%tempo de processamento-início

tic

%%--- EXCEL DATABASE
R2=readtable('TemposReactoresResinas.xlsx','Sheet','R2');
R3=readtable('TemposReactoresResinas.xlsx','Sheet','R3');
R4=readtable('TemposReactoresResinas.xlsx','Sheet','R4');
R5=readtable('TemposReactoresResinas.xlsx','Sheet','R5');

%--- Elimina rows com FA/UF empty (coluna 3)
idx5=all(cellfun(@isempty,R5{:},3),2);
idx4=all(cellfun(@isempty,R4{:},3),2);
idx3=all(cellfun(@isempty,R3{:},3),2);
idx2=all(cellfun(@isempty,R2{:},3),2);
R5(idx5,:)=[]; clear idx5;
R4(idx4,:)=[]; clear idx4;
R3(idx3,:)=[]; clear idx3;
R2(idx2,:)=[]; clear idx2;

%--- Elimina as colunas vazias
R5(:,all(ismissing(R5)))=[];
R4(:,all(ismissing(R4)))=[];
R3(:,all(ismissing(R3)))=[];
R2(:,all(ismissing(R2)))=[];

%--- Remove as duas primeiras linhas de cabeçalho
R5(1:2,:)=[];
R4(1:2,:)=[];
R3(1:2,:)=[];
R2(1:2,:)=[];

%--- Extraí dados de FA (coluna Var3)
row = strcmp(R5.Var3, 'FA') == 1;
R5=R5(row,:); clear row;

%--- Extraí data de início de batch e converte em datetime
```

```

data5=R5{:,4};
data5=datetime(data5,'ConvertFrom','datetime','Format','dd:MM:yyy
y HH:mm:ss');
data4=R4{:,4};
data4=datetime(data4,'ConvertFrom','datetime','Format','dd:MM:yyy
y HH:mm:ss');
data3=R3{:,4};
data3=datetime(data3,'ConvertFrom','datetime','Format','dd:MM:yyy
y HH:mm:ss');
data2=R2{:,4};
data2=datetime(data2,'ConvertFrom','datetime','Format','dd:MM:yyy
y HH:mm:ss');

%--- Extrai tempo de início da batch e converte em datetime
ti5=R5{:,5};
ti5=datetime(str2double(ti5),'ConvertFrom','datetime','Format',
'dd:MM:yyyy HH:mm:ss');
ti4=R4{:,5};
ti4=datetime(str2double(ti4),'ConvertFrom','datetime','Format',
'dd:MM:yyyy HH:mm:ss');
ti3=R3{:,5};
ti3=datetime(str2double(ti3),'ConvertFrom','datetime','Format',
'dd:MM:yyyy HH:mm:ss');
ti2=R2{:,5};
ti2=datetime(str2double(ti2),'ConvertFrom','datetime','Format',
'dd:MM:yyyy HH:mm:ss');

%--- Soma da data com hora
i5=data5+timeofday(ti5);
i4=data4+timeofday(ti4);
i3=data3+timeofday(ti3);
i2=data2+timeofday(ti2);

%--- Extrai tempo total de batch e converte em datetime
tt5=R5{:,13};
tt5=datetime(str2double(tt5),'ConvertFrom','datetime','Format','H
H:mm:ss');
tt4=R4{:,13};
tt4=datetime(str2double(tt4),'ConvertFrom','datetime','Format','H
H:mm:ss');
tt3=R3{:,13};
tt3=datetime(str2double(tt3),'ConvertFrom','datetime','Format','H
H:mm:ss');
tt2=R2{:,13};
tt2=datetime(str2double(tt2),'ConvertFrom','datetime','Format','H
H:mm:ss');

%--- Soma tempo total ao inicial
f5=i5+timeofday(tt5);
clear ti5; clear tt5; clear data5
f4=i4+timeofday(tt4);
clear ti4; clear tt4; clear data4
f3=i3+timeofday(tt3);
clear ti3; clear tt3; clear data3
f2=i2+timeofday(tt2);
clear ti2; clear tt2; clear data2

```

```

%--- Define a primeira e última data no intervalo de tempo total
ti=('20/08/2021 00:00');
ti = datetime(ti, 'InputFormat', 'dd/MM/yyyy HH:mm');
tf = ('07/12/2022 14:30');
tf= datetime(tf, 'InputFormat', 'dd/MM/yyyy HH:mm');

%--- Cria um vetor temporal com um step de 1 minuto
int_tempo = (ti:minutes(1):tf)';

%--- Cria um vetor de 0s de dimensão igual ao vetor tempo
atividade_batch5 = zeros(size(int_tempo));
atividade_batch4 = zeros(size(int_tempo));
atividade_batch3 = zeros(size(int_tempo));
atividade_batch2 = zeros(size(int_tempo));

% Loop para cada batch R5 - preenche minutos de atividade com 1s
for batch = 1:length(i5)
    % Define o tempo inicial e final de cada batch
    start_time = i5(batch);
    end_time = f5(batch);

    % Indice das horas em que o batch se encontra ativo
    batch_idx = int_tempo >= start_time & int_tempo <= end_time;

    % Substitui os valores por 1
    atividade_batch5(batch_idx) = 1;
end

vars={'batch', 'batch_idx', 'start_time', 'end_time'};
clear (vars{:})

% Loop para cada batch R4 - preenche minutos de atividade com 1s
for batch = 1:length(i4)
    % Define o tempo inicial e final de cada batch
    start_time = i4(batch);
    end_time = f4(batch);

    % Indice das horas em que o batch se encontra ativo
    batch_idx = int_tempo >= start_time & int_tempo <= end_time;

    % Substitui os valores por 1
    atividade_batch4(batch_idx) = 1;
end

vars={'batch', 'batch_idx', 'start_time', 'end_time'};
clear (vars{:})

% Loop para cada batch R3 - preenche minutos de atividade com 1s
for batch = 1:length(i3)
    % Define o tempo inicial e final de cada batch
    start_time = i3(batch);
    end_time = f3(batch);

```

```

    % Indice das horas em que o batch se encontra ativo
    batch_idx = int_tempo >= start_time & int_tempo <= end_time;

    % Substitui os valores por 1
    atividade_batch3(batch_idx) = 1;
end

vars={'batch','batch_idx','start_time','end_time'};
clear (vars{:})

% Loop para cada batch R2 - preenche minutos de atividade com 1s
for batch = 1:length(i2)
    % Define o tempo inicial e final de cada batch
    start_time = i2(batch);
    end_time = f2(batch);

    % Indice das horas em que o batch se encontra ativo
    batch_idx = int_tempo >= start_time & int_tempo <= end_time;

    % Substitui os valores por 1
    atividade_batch2(batch_idx) = 1;
end

vars={'batch','batch_idx','start_time','end_time'};
clear (vars{:})

%--- Número total de batches do R5

    %--- Procura os índices onde o batch passa de inativo (0) a
ativo (1)
    idx_inicio = find(diff([0;atividade_batch5]) == 1);
    %--- Procura os índices onde o batch passa de ativo (1) a
inativo (0)
    idx_fim = find(diff([atividade_batch5;0]) == -1);
    %--- Conta o número de batches do R5
    num_batch5=length(idx_inicio);

%--- BATCH R5 ISOLADO

%--- Guarda os vetores de todos os reatores
atividade_batch =
{atividade_batch2,atividade_batch3,atividade_batch4,atividade_ba
tch5};

%--- Conta o número de batches R5 não sobrepostos a qualquer
outro reator
num_batch5_iso=0;
batch5_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo

```

```

        if ~any(cellfun(@(x)
any(x(idx_inicio(i):idx_fim(i)),atividade_batch(1:3)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch5_tempo_iso = [batch5_tempo_iso, current_duration];
        num_batch5_iso = num_batch5_iso + 1;
    end
end
batch5_tempo_iso=batch5_tempo_iso';

%--- R5+R4

%--- Conta o número de batches R5+R4 não sobrepostos a qualquer
outro reator
num_batch54_iso=0;
batch54_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
        if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
            current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
            batch54_tempo_iso = [batch54_tempo_iso,
current_duration];
            num_batch54_iso = num_batch54_iso + 1;
        end
    end
batch54_tempo_iso=batch54_tempo_iso';

%--- R5+R3

%--- Conta o número de batches R5+R3 não sobrepostos a qualquer
outro reator
num_batch53_iso=0;
batch53_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
        if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
            current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
            batch53_tempo_iso = [batch53_tempo_iso,
current_duration];
            num_batch53_iso = num_batch53_iso + 1;
        end
    end
batch53_tempo_iso=batch53_tempo_iso';

%--- R5+R2

%--- Conta o número de batches R5+R2 não sobrepostos a qualquer
outro reator

```

```

num_batch52_iso=0;
batch52_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
    if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch52_tempo_iso = [batch52_tempo_iso,
current_duration];
        num_batch52_iso = num_batch52_iso + 1;
    end
end
batch52_tempo_iso=batch52_tempo_iso';

```

```

%--- R5+R4+R3

```

```

%--- Conta o número de batches R5+R4+R3 não sobrepostos a
qualquer outro reator
num_batch543_iso=0;
batch543_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
    if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch543_tempo_iso = [batch543_tempo_iso,
current_duration];
        num_batch543_iso = num_batch543_iso + 1;
    end
end
batch543_tempo_iso=batch543_tempo_iso';

```

```

% %--- R5+R4+R2

```

```

%--- Conta o número de batches R5+R4+R2 não sobrepostos a
qualquer outro reator
num_batch542_iso = 0;
batch542_tempo_iso = [];
for i = 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
    if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch542_tempo_iso = [batch542_tempo_iso,
current_duration];

```

```

        num_batch542_iso = num_batch542_iso + 1;
    end
end
batch542_tempo_iso = batch542_tempo_iso';

%--- R5+R3+R2

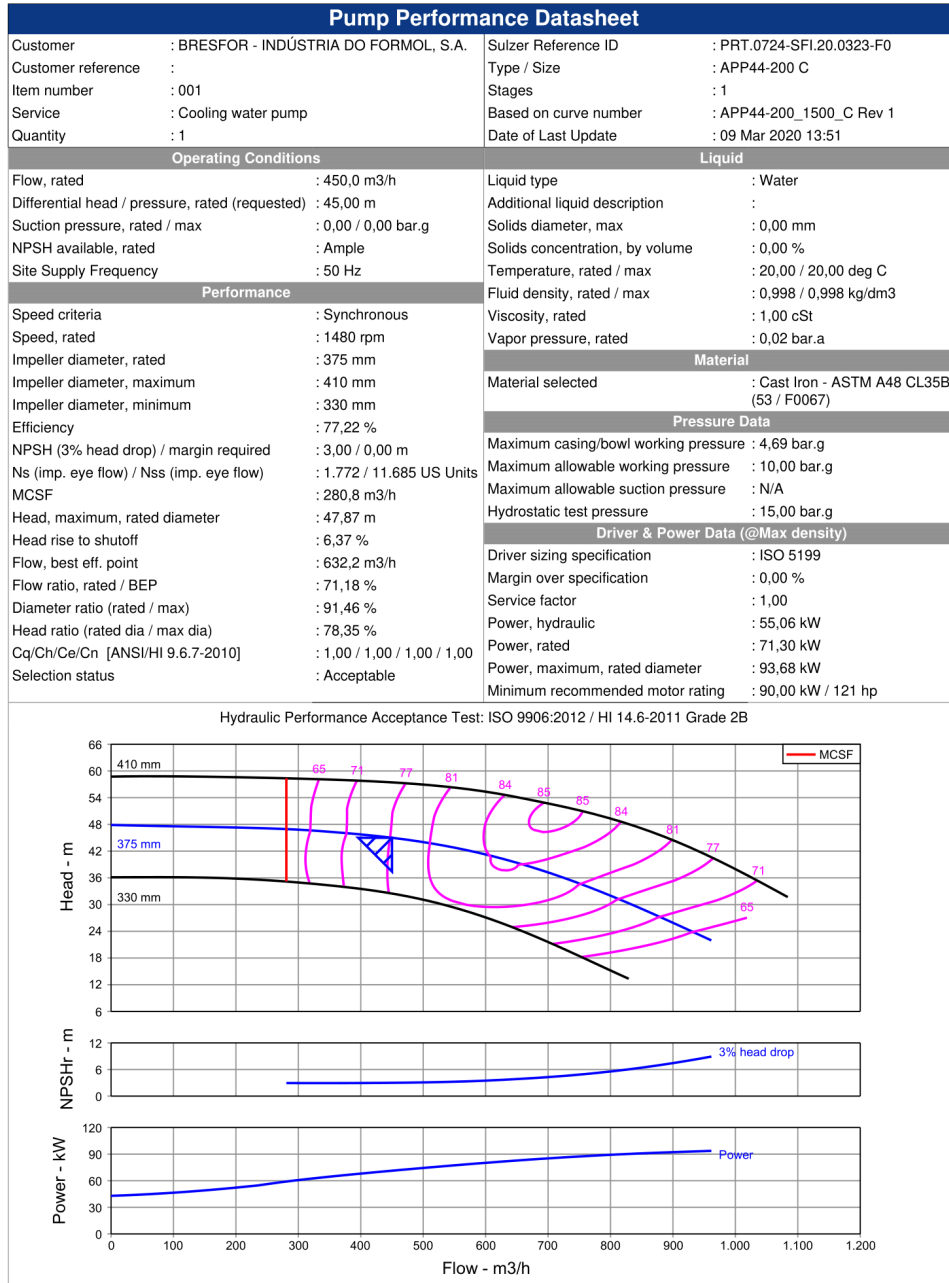
%--- Conta o número de batches R5+R4+R2 não sobrepostos a
qualquer outro reator
num_batch532_iso=0;
batch532_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
    if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
~any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch532_tempo_iso = [batch532_tempo_iso,
current_duration];
        num_batch532_iso = num_batch532_iso + 1;
    end
end
batch532_tempo_iso=batch532_tempo_iso';

%--- Todos os reatores em simultaneo
num_batch5432_iso=0;
batch5432_tempo_iso=[];
for i= 1:length(idx_inicio)
    %--- Se não existir sobreposição com outros reatores, conta
batch+tempo
    if any(atividade_batch5(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch4(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch3(idx_inicio(i):idx_fim(i))) &&
any(atividade_batch2(idx_inicio(i):idx_fim(i)))
        current_duration = idx_fim(i) - idx_inicio(i) + 1;
        batch5432_tempo_iso = [batch5432_tempo_iso,
current_duration];
        num_batch5432_iso = num_batch5432_iso + 1;
    end
end
batch5432_tempo_iso=batch5432_tempo_iso';

%fim de processamento
tempo_processamento=toc;

```

Anexo B



© Sulzer Ltd 2023

Figura B.1 - Folha de especificação da bomba utilizada para o encaminhamento de água à fábrica de resinas

Anexo C

Tabela C.1 - Dimensões das tubagens da rede de distribuição de água de arrefecimento à fábrica de resinas

Tubagem	Comprimento (m)	Diâmetro (DN)
21	90	300
22	5	300
23	20	80
24	0,35	40
25	5	80
26	10	80
27	5	80
28	5	300
29	90	300
31	3	300
32	5	300
33	23	80
34	0,35	40
35	5	80
36	10	80
37	5	80
38	5	300
41	11	300
42	13	300
43	11	150
44	0,5	80
45	5	100
46	10	80
47	5	80
48	13	300
49	11	300
51	11	300
52	6	300
53	11	150
54	0,5	80
55	5	100
56	10	80
57	5	80
58	6	300
59	11	300

Tabela C.2 - Dimensões das serpentinas dos reator R2, R3, R4 e R5

Serpentina	Diâmetro serpentina (m)	Diâmetro (DN)	Nº de voltas
21	0,82	50	14
22	0,75	25	14
23	1,18	50	7
31	0,82	50	14
32	0,75	25	14
33	1,18	50	7
41	2,45	80	14
42	3,546	40	7
43	2,25	80	14
44	3,546	40	9
51	2,65	80	14
52	3,824	40	7
53	2,44	80	14
54	3,824	40	9