



CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO NAFTALENO CONTIDO NO
ÓLEO CREOSOTO ORIUNDO DO PROCESSO DE LIMPEZA DO GÁS DE
COQUERIA**

DAVID TIAGO DE FARIA VIEIRA

OURO BRANCO - MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO NAFTALENO CONTIDO DO
ÓLEO CREOSOTO ORIUNDO DO PROCESSO DE LIMPEZA DO GÁS DE
COQUERIA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei como parte de requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de Concentração de Sistemas e Processos Industriais.

Orientador:
Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França

Ouro Branco, MG

Julho, 2018

RESUMO

O processo de coqueificação (tratamento térmico do carvão mineral), tem como resultado a geração do coque e gás de coqueria que precisa receber um pré tratamento para ser utilizado como combustível no restante do processo siderúrgico. Um desses tratamentos é a retirada do contaminante naftaleno através de uma lavagem com óleo creosoto. Neste trabalho, relativo ao processo de lavagem de óleo creosoto rico em naftaleno em uma planta carboquímica presente em uma indústria siderúrgica, foi aplicado planejamento experimental 2^3 a fim de determinar a melhor condição operacional da planta dentro de seus limites operacionais no que tange as variáveis Vapor da Base (VB), Temperatura do OC1 (T) e Vazão de Óleo Creosoto (OC1), maximizando seu rendimento (redução de naftaleno na corrente de OC1). Foi realizado inicialmente um primeiro estudo estatístico a fim de determinar os melhores valores para as variáveis do processo, no qual, observou-se que não era possível a obtenção de um ponto de ótimo de trabalho com os limites (inferior e superior) das variáveis estudadas. Entretanto, ao se estudar os limites impostos às variáveis estudadas, observou-se que a aplicação de um *by pass* na corrente de OC1 pobre (após passagem pelo condensador) pelo tanque de decantação possibilitava um aumento da variável Vapor da Base (VB), sem alterar estruturalmente a planta. De posse de tal informação, foram variadas as correntes de vapor da base da coluna de homogeneização (VB), temperatura (T) e Vazão do OC1 rico em naftaleno (OC1), direcionando a corrente de OC1 pobre em naftaleno ao tanque de estocagem, onde, nesse novo tanque (com uma maior capacidade), foi possível aumentar o tempo de residência da corrente de OC1 pobre melhorando a decantação do óleo creosoto da água oriunda do vapor da coluna. A partir dessas mudanças foi determinada uma condição de trabalho na qual a variável VB deveria ser mantida em 3000 kg/h, T em 150 °C e OC1 em 1 m³/h, proporcionando rendimento de 64,91 % na separação. A partir deste estudo houve um aumento absoluto no rendimento de 55,83 % para 64,91 %, o que fornece uma melhora no processo de separação de 16, 3%.

Palavras chave: Óleo Creosoto, Naftaleno, Planta Separadora, Otimização de Processos.

ABSTRACT

The coking process (thermal treatment of coal), results in the generation of coke and coke oven gas which must receive a pre-treatment to be used as fuel in the rest of the steelmaking process. One of these treatments is the removal of contaminant naphthalene by washing with creosote oil. This work on the process rich creosote oil washing in naphthalene in a present carbochemistry plant in a steel industry, the experimental design was applied to determine the best operating condition of the plant within its operating limits with respect steam variables Base (VB) OC1 temperature (T) and creosote oil flow (OC1), maximizing their revenue (OC1 naphthalene reduction in current). It was initially conducted a first statistical study in order to determine the best values for the process variables, in which it was observed that it was not possible to obtain a working great point with the limits (upper and lower) of the variables studied. However, by studying the limitations imposed on the variables, it was observed that the application of a bypass in poor OC1 current (after passing through the condenser) the settling tank enabled an increase in the Base Variable steam (VB) without structurally change the plant. Armed with this information, have various vapor streams from the base homogenization column (VB), temperature (T) and flow rate of the OC1 rich in naphthalene (OC1) directing OC1 stream poor in naphthalene to the storage tank, where, in the new tank (with a larger capacity) it was poor OC1 possible to increase the current residence time improving the decantation of creosote oil from water originating from column vapor. From these changes it was determined by a working condition in which the variable VB should be maintained at 3000 kg / h at 150 ° C and T OC1 in 1 m³ / h, affording 64.91 % yield of the separation. From this study, there was an absolute increase in the yield of 55.83 % to 64.91 %, which provides an improved separation process 16, 3%.

Key words: Creosote Oil, Naphthalene, Separating Plant, Process Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura -1:	Curva de Pressão de Vapor em função da temperatura do naftaleno.....	18
Figura- 2:	Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido/vapor.....	19
Figura -3:	Gráfico de Equilíbrio Líquido Vapor.....	22
Figura -4:	Interação entre o conhecimento do processo, a estatística e o bom senso, no momento da definição do planejamento experimental.....	26
Figura-5:	Classificação das Variáveis.....	29
Figura- 6:	Esquema da Planta Estudada.....	34
Figura-7:	Diagrama de um cromatógrafo.....	36
Figura-8:	Curva de Temperatura <i>versus</i> Pressão de Vapor.....	41
Figura-9:	Gráfico de Pareto principais para rendimento (%).....	43
Figura- 10:	Gráfico de Efeitos principais para rendimento (%).....	44
Figura-11:	Vazão de OC1 <i>versus</i> Vapor de Base.....	45
Figura-12:	Temperatura <i>versus</i> Vapor de Base.....	45
Figura-13:	Temperatura <i>versus</i> Vazão de OC1.....	46
Figura-14:	Gráfico de Rendimento segundo equação 5.2.....	47
Figura-15:	Esquema da alteração nas correntes do processo original.....	48
Figura-16:	Gráfico de Efeitos principais para rendimento (%).....	53
Figura-17:	Vazão de OC1 <i>versus</i> Vapor de Base.....	54
Figura-18:	Vapor de Base <i>versus</i> Temperatura.....	54
Figura-19:	Vazão de OC1 <i>versus</i> Temperatura.....	55
Figura-20:	Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela -1:	Composição do Óleo Creosoto.....	16
Tabela -2:	Propriedades Termo – Físicas do Naftaleno.....	17
Tabela -3:	Exemplo de um experimento planejado (Planejamento Fatorial) para uma coluna de destilação.....	27
Tabela -4:	Solubilidade em água.....	40
Tabela -5	Pressão de Vapor.....	40
Tabela -6:	Planejamento Experimental 2 ³	42
Tabela -7:	ANOVA.....	43
Tabela -8:	Estimativas por pontos e respostas com codificação.....	51
Tabela -9:	Valores dos melhores rendimentos do segundo planejamento.....	52
Tabela -10:	ANOVA.....	52
Tabela- 11:	Análise de variância da ANOVA.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GCO	Gás de Coqueria
OC1	Óleo Creosoto
BTX	Benzeno, Tolueno, Xileno
ELV	Equilíbrio líquido vapor
Nº CAS	Número de registro no banco de dados do <i>Chemical Abstracts Service</i>
Nº CE	Número de Conformidade Europeia
Flam. Líq.	Inflamabilidade de um líquido
Acute tox.	Toxidade acuda
Skin Coor	Efeito peculiar
pH	Potencial Hidrogênio
hPa	Hectopascal
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
C ₁₀ H ₈	Naftaleno
MPa	Mega Pascal
y _{Ae}	Fração molar na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida de A
y _{Be}	Fração molar na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida de B
x _{Ae}	Fração molar na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor de A
x _{Be}	Fração molar na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor de B
P _a	Pressão parcial de A
P _b	Pressão parcial de B
P _{sat}	Pressão saturada de A
P _{bsat}	Pressão saturada de B
P	Pressão total do sistema
f ^L	Fugacidade para o líquido
f ^V	Fugacidade para o vapor
G ^L	Gibbs para o líquido
G ^V	Gibbs para o vapor
P	Pressão
T	Temperatura
H	Horas
°F	Graus Fahrenheit

A _{ij}	Volatilidade relativa
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
MMC	Método dos Mínimos Quadrados
SS	Soma dos Quadrados (Sum of Squares)
df	Graus de liberdade (Degrees of Freedom)
BPE	Baixo Ponto Ebulição
MS	Quadrados Médios (Medium Squares)
F	Valor de F calculado
P	p-valor
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO	13
2.1-Objetivo Geral	13
2.2 Objetivo Específico	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1- Óleo Creosoto	14
3.1.1- Creosoto de Hulha ou Carvão Mineral.....	14
3.2- Naftaleno	17
3.3- Equilíbrio de Misturas	18
3.3.1- Equilíbrio líquido-vapor.....	18
3.3.2- Aplicações do equilíbrio líquido-vapor.....	20
3.3.3- Ponto de bolha e ponto de orvalho.....	21
3.4- Processos de Separação (Liquefação Fracionada e Decantação	23
3.5- Termodinâmica versus Processos de Separação	23
3.6- Planejamento de Experimentos	25
3.6.1- Vantagens do Planejamento de Experimentos.....	30
3.6.2- Experimento de Otimização.....	30
3.7- Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros	31
3.7.1- Método de engenharia e Pensamento Estatístico.....	31
3.8- Coletando Dados em Engenharia	32
3.8.1- Princípios Básicos.....	32
3.8.2- Estudo Retrospectivo.....	32
3.8.3- Estudo de Observação.....	33
3.8.4- Experimentos Planejados.....	33
3.9- Descrição do Processo.....	33
3.9.1- Componentes da Planta Operacional.....	34
4. METODOLOGIA	36
4.1 Materiais e Metodologia de Coleta e Análise de Óleo Creosoto	36
4.1.1 Materiais.....	36
4.1.1.1 Método de Coleta do Óleo Creosoto.....	37
4.1.1.2 Método de Análise da Amostra do Óleo Creosoto.....	37

4.2 Planejamento de Experimentos Fatoriais com 3 Variáveis.....	38
4.3 Procedimento experimental do OC1.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
6. CONCLUSÃO.....	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A área de limpeza de gás de coqueria (GCO) e compostos orgânicos de baixo ponto de ebulição (BPE) é de suma importância para todo o processo siderúrgico, evitando assim obstruções em tubulações e processos subsequentes que utilizam estes gases. Um exemplo de composto de BPE é o naftaleno (N_{af}), o qual prejudica tubulações e equipamentos. A limpeza do sistema de GCO é feita com jatos de óleo creosoto sobre o gás, o qual absorve o naftaleno. Posteriormente, o óleo creosoto (OC1) rico em naftaleno passa por um processo de purificação por condensação fracionada e retorna ao processo pobre em naftaleno sendo reaproveitado no processo de limpeza do GCO, fechando um ciclo.

Em suma, o processo de retirada do naftaleno do óleo creosoto é basicamente constituído de uma coluna vertical, com injeção de vapor superaquecido em sua base, injeção da mistura OC1/ N_{af} . (previamente aquecido) na parte superior da coluna e, posteriormente, de um condensador casco e tubos que utiliza como fluido refrigerante a água. O condensador é o equipamento onde ocorre a retirada do naftaleno por diferença de volatilidade através de sucção de produtos provenientes do processo.

A planta de limpeza do gás de coqueria em questão foi projetada em 1967 na Inglaterra, e implantada em 1986 dentro da siderúrgica estudada. No início de sua operação, usava-se o óleo de petróleo para efetuar a limpeza do gás e em 1997 devido a fatores econômicos e logísticos, houve a substituição do insumo utilizado na limpeza do gás de coqueria. Substituiu-se o óleo de petróleo pelo óleo creosoto, que era abundante dentro da unidade carboquímica devido à grande produção de alcatrão que gera como subproduto o OC1.

Com essa mudança, não foi definido um plano operacional bem definido e claro para o processo de remoção do naftaleno do OC1, aplicando-se apenas parâmetros atribuídos da experiência dos operadores e técnicos da época, trabalhando de acordo com o estoque de óleo, estoque alto, variáveis com níveis altos, estoque baixo, trabalhava-se com os valores das variáveis baixas, não existindo nenhum procedimento/padrão documentado para operar a planta com melhor rendimento e eficiência possível. Diante do exposto, se fez necessário um estudo para otimizar esse processo, para definir os melhores valores das variáveis de controle do processo.

As perguntas que deveriam ser respondidas para otimizar a operação foram:

- a) Qual vazão de vapor d'água deve ser empregada na base da coluna de aquecimento para uma vazão de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ de $\text{N}_{\text{af.}}/\text{OC1}$?
- b) Qual a temperatura ideal do pré-aquecedor para promover uma melhor separação do naftaleno?
- c) Como deve ser o controle do condensador para uma melhor separação do naftaleno? (Levando em conta: pressão de vácuo e vazão de água de refrigeração).

Este trabalho tem enfoque no processo de separação $\text{OC1}/\text{N}_{\text{af.}}$ que são aquecidos à temperatura de separação diretamente pela adição de vapor d'água superaquecido.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Determinar um ponto ótimo de operação da planta de separação do naftaleno do óleo creosoto com o maior rendimento possível dentro dos limites de operação da mesma trabalhando com suas principais variáveis controláveis.

2.2- Objetivo Específico

Otimizar o processo de separação do naftaleno do óleo creosoto, buscando a melhor forma de trabalho possível aplicando a técnica de planejamento de experimentos;

Analisar os efeitos de cada variável sobre o processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Óleo Creosoto

De forma geral, pode-se dizer que toda matéria vegetal, seja na forma natural, parcialmente decomposta ou fossilizada, quando submetida a um processo adequado de carbonização permitirá a recuperação do alcatrão. Assim, existe a possibilidade de se obter o alcatrão e, conseqüentemente, o creosoto a partir de matérias primas diversas, tais como madeira, turfa, lignito, hulha, xistos betuminosos e petróleo (MARTINEZ,1952).

Ainda segundo Martinez (1952), a composição pode variar em função a sua matéria prima, o carvão mineral. O óleo creosoto é um composto químico derivado da destilação de alcalinos oriundos da combustão de carbonos graxos, a hulha, preferencialmente em temperaturas entre 900 e 1200 °C.

Um exemplo de um componente do óleo creosoto é o acenafteno. O acenafteno tem sido amplamente utilizado para a síntese de drogas, pesticidas, tintas, resinas, plásticos e estabilizadores. Devido a importância deste composto, Ye e colaboradores (2016) aplicaram um dispositivo de cavitação hidrodinâmico para aumentar a quantidade deste componente no óleo creosoto.

Chang e colaboradores (2014), realizaram o estudo do óleo creosoto avaliando a plasticidade e melhoria da resistência do coque (produto oriundo da coqueificação do carvão mineral) por adição de extratos de carvão, com o objetivo de melhorar o rendimento e a qualidade dos subprodutos gerados na produção do coque.

3.1.1- Creosoto de Hulha ou Carvão Mineral

O carvão mineral é a principal matéria prima do óleo creosoto, tanto que o termo creosoto é usado universalmente para designar o preservativo de madeiras, usado em grande escala para o tratamento de dormentes ferroviários e demais madeiras usadas na construção civil. O óleo creosoto é proveniente da destilação do alcatrão da hulha ou carvão mineral, sua origem vem a partir da carbonização ou coqueificação do carvão mineral, que é efetuada para a obtenção de gás ou coque.

Em função do efeito da temperatura de carbonização na composição do alcatrão e, posteriormente, do creosoto, pode-se obter dois produtos bem distintos (MARTINEZ,1952):

- a) Creosoto primário ou de baixa temperatura, em que a temperatura de carbonização do carvão é mantida abaixo de 700 °C;
- b) Creosoto secundário ou de alta temperatura, em que a temperatura de carbonização do carvão é superior a 900 °C.

Em sua forma comercial, o creosoto é um líquido escuro, com odor característico, insolúvel em água, não corrosivo, com alta resistência a correntes elétricas e disponível em diversos tipos para diferentes aplicações (WILKINSON,1979). Este óleo, é uma mescla complexa, contendo mais de 160 substâncias orgânicas distintas e identificadas, que testadas individualmente mostraram propriedades fungicidas (NESTLER,1974; ROCHE, 1952).

Seus principais constituintes podem ser classificados em três principais grupos (HUNT, 1967; MARTINEZ, 1952):

Hidrocarbonetos aromáticos - que constituem até 90 % em volume do creosoto e compreendem compostos de várias séries das quais as mais importantes são o BTX, (benzeno, tolueno e xileno), a naftalênica (naftaleno e homólogos) e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (fenantreno, fluoreno e antraceno);

Ácidos de alcatrão - representam cerca de 5 % do creosoto total e, no sentido químico, não são verdadeiros ácidos. Os principais compostos deste grupo são os fenóis, cresóis, xilenóis e naftóis;

Bases de alcatrão - são substâncias que possuem caráter básico quando em solução. As bases não excedem a 5 % do creosoto e são constituídas por compostos aromáticos nos quais um átomo de carbono foi substituído por um átomo de nitrogênio, como a piridina, a quinolina e a acridina.

Segundo a ficha da Chemical Abstracts Service (CAS), o creosoto pode ser classificado como:

- a) Líquido inflamável (Categoria 4);
- b) Toxicidade aguda, Oral (Categoria 3);
- c) Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4);
- d) Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 3);
- e) Corrosão cutânea (Categoria 1A);
- f) Lesões oculares graves (Categoria 1);
- g) Mutagenicidade em células germinativas (Categoria 2);
- h) Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3);
- i) Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida (Categoria 2);

j) Toxicidade aguda para o ambiente aquático (Categoria 3).

Na Tabela 1 é descrita a composição básica do óleo creosoto.

Tabela 1: Composição Óleo Creosoto.

Componente	Classificação	Concentração
<p>Cresol No. CAS 1319-77-3 No. CE 215-293-2 No. de Index 604-004-00-9</p>	<p>Líqu. Inflamável 4; Toxicidade Aguda. 3; Pele. 1B; Olhos 1; H227, H301 + H311, H314</p>	<p>$\geq 30 \leq 50$ %</p>
<p>2-Metoxi-p-cresol No. CAS 93-51-6 No. CE 202-252-9</p>	<p>Toxicidade aguda 4; Irritação da pele. 2; Irritação dos Olhos 2A; STOT SE 3; H302, H315, H319, H335</p>	<p>$\geq 30 \leq 50$ %</p>
<p>Fenol No. CAS 108-95-2 No. CE 203-632-7 No. de Index 604-001-00-2</p>	<p>Acute Tox. 3; Pele 1B; Olhos. 1; Muta. 2; H301 + H311 + H331, H314, H341, H373</p>	<p>$\geq 10 \leq 20$ %</p>
<p>Xilenol No. CAS 1300-71-6 No. CE 215-089-3 No. de Index 604-006-00-X</p>	<p>Toxicidade aguda. 3; Irritação da pele. 1A; Irritação dos Olhos. 1; Agudo2; H301, H311, H314, H401</p>	<p>$\geq 10 \leq 20$ %</p>

Fonte: Chemical Abstracts Service

Conforme a ficha de informações de segurança de produtos químicos CAS, as informações sobre propriedades físicas e químicas de base do óleo creosoto são:

- Aspeto/Forma: líquido;
- pH entre 7,0 – 8,0;
- Ponto de fusão/ponto de congelamento (< -20 °C). Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição 200 - 220 °C;
- Ponto de fulgor 74 °C, câmara fechada;
- Limite superior de explosão: 8,6 % (V) limite inferior de explosão: 1,7 % (V);
- Pressão de vapor $< 0,7$ hPa a 25 °C;
- Densidade relativa 1,090 g/cm³.

3.2- Naftaleno

O naftaleno também é conhecido como naftalina, ele possui propriedades semelhantes ao benzeno. É um sólido cristalino em forma de flocos, de cor predominante branca com odor característico. Pode ser encontrado no petróleo em pequenas porcentagens e também pela destilação do alcatrão, na qual se encontra em uma proporção de aproximadamente 7 %.

Segundo a ficha da Chemical Abstracts Service (CAS), o naftaleno apresenta fórmula $C_{10}H_8$, sendo da família química dos hidrocarbonetos aromáticos.

Classificação e identificação de perigo como:

- Sólidos inflamáveis (Categoria 2);
- Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4);
- Carcinogenicidade (Categoria 2);
- Toxicidade aguda para o ambiente aquático (Categoria 1);
- Toxicidade crônica para o ambiente aquático (Categoria 1).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades termo físicas do naftaleno (Rohsenow *et al.* 1998; Perry e Green, 1997; Goldstein e Cho, 1995).

Tabela 2: Propriedades termo físicas do naftaleno.

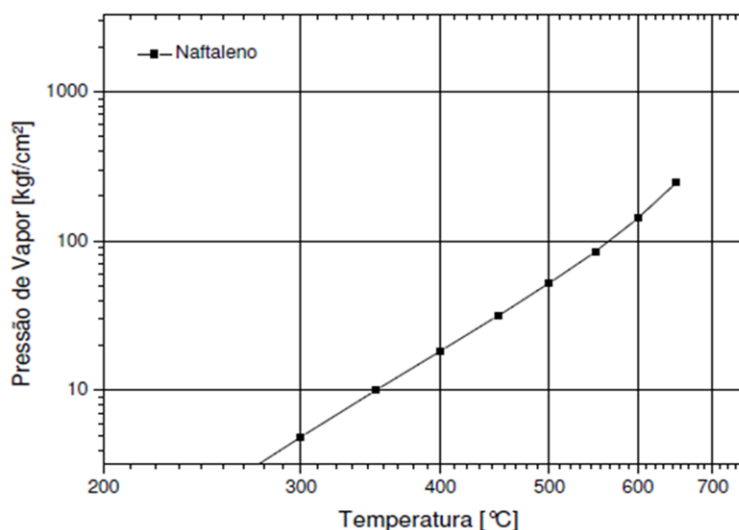
Peso Molecular (g/mol)	128,17		
Ponto de fusão (°C)	80,35		
Ponto de evaporação (°C)	217,95		
Temperatura crítica (°C)	475,25		
Pressão crítica (Mpa)	4,05		
Volume Crítico (m ³ /mol)	413 × 10 ⁻⁶		
Ponto Triplo (°C)	80,28		
Densidade do Sólido a 20 °C (kg/m ³)	1175		
Densidade (kg/m ³) (a 100, 150 e 200 °C)	963	922	878
Capacidade de calor específico (kJ/Kg × K) (a 100, 150 e 200 °C)	1,805	1,993	2,139
Condutividade térmica [(W/m ²) / (K/m)] (a 100, 150 e 200 °C)	0,137	0,130	0,123
Viscosidade dinâmica (10 ⁻⁵ N × s/m ²) (a 100, 150 e 200 °C)	77,4	52,0	37,5

Fonte: (Rohsenow *et al.* 1998; Perry e Green, 1997; Goldstein e Cho, 1995).

O naftaleno líquido possui uma viscosidade muito baixa, no qual decresce consideravelmente com o aumento da temperatura (Vasiliev *et al*, 1988). Lowry (1993), menciona que a composição média dos produtos oriundos da queima do carvão mineral é o naftaleno, cerca de 10 a 12 %. Nos Estados Unidos e nos países ocidentais da Europa, 93 % do naftaleno industrial comercializado vem do alcatrão de carvão obtido na produção de coque (GARCIA *et al*, 1999).

Na Figura 1 é apresentada a curva pressão de vapor em função da temperatura do composto orgânico (Perry e Green, 1997).

Figura 1: Curva pressão de vapor em função da temperatura do composto naftaleno.



Fonte: (Perry e Green, 1997).

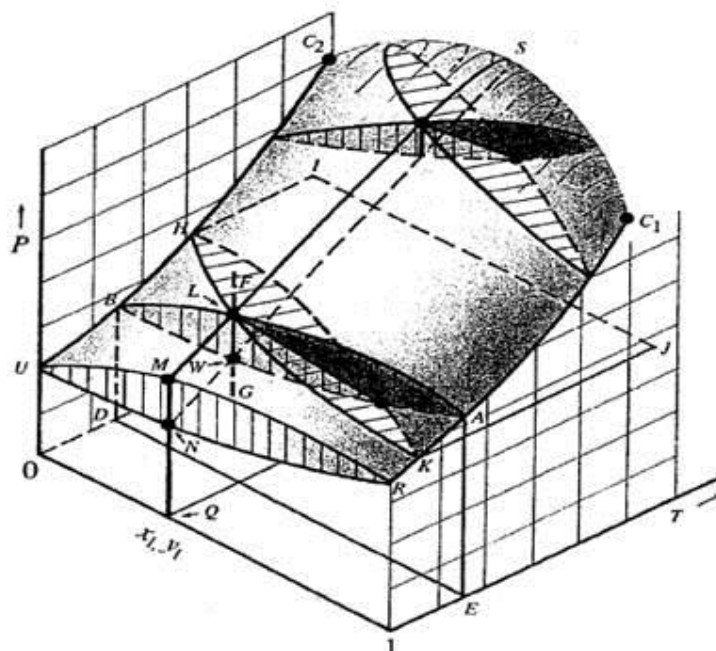
3.3- Equilíbrio de Misturas

3.3.1- Equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio líquido vapor (ELV) é o estado de coexistência das fases líquida e vapor. Essa discussão qualitativa, limita-se às análises de sistemas constituídos por duas espécies químicas, visto que sistemas com maior complexidade não podem ser adequadamente representados graficamente (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Quando se tem duas espécies químicas a regra das fases se torna $F = 4 - \pi$. Como deve existir pelo menos uma fase ($\pi = 1$), o número máximo de variáveis da regra das fases deve ser especificado para fixar o estado intensivo do sistema, o que leva a 3 em particular: P, T e uma fração molar ou mássica. Todos os estados de equilíbrio do sistema podem, conseqüentemente, ser representados em um espaço tridimensional P – T. Nesse espaço, os resultados de pares de fases coexistindo em equilíbrio definem superfícies. Um diagrama esquemático pode ilustrar essas superfícies para o ELV, conforme mostrado na Figura 2. (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Figura 2: Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido/vapor



Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOLT, 2007.

Se o equilíbrio líquido-vapor se referir ao equilíbrio de uma substância pura, diz-se que a substância está saturada.

Na região compreendida entre as duas fases, (líquido-vapor) ocorre a formação de uma interface de vapor sobre o líquido. Essa interface é composta das moléculas que se movimentam na interface líquido-vapor. Eventualmente, o movimento das moléculas leva-as a se colidirem contra a interface líquido-vapor. Como efeito das colisões das moléculas do vapor contra a interface, surge uma pressão sobre o líquido, que é chamada de pressão de vapor (FOUST *et al*, 1982).

Ao colocar em recipiente sob vácuo, determinada quantidade de uma mistura líquida, por exemplo, uma mistura de hidrocarbonetos, mantendo-se constante a temperatura deste recipiente, o líquido tenderá a vaporizar-se até que alcance a pressão de equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida, isto é, as moléculas da fase líquida passarão para a fase vapor, aumentando a pressão do recipiente até que se tenha o equilíbrio entre as fases líquido e vapor. O ponto de equilíbrio é atingido quando o número de moléculas que abandona o líquido para a fase vapor é exatamente igual ao número de moléculas que abandona o vapor para a fase líquida. Tem-se aí o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquido – vapor. (FOUST *et al*, 1982).

Fernandes, Pizzo e Morais (2006), descrevem o equilíbrio líquido vapor através a equação 3.1.

$$G^L (T, P) = G^V (T, P) \quad (3.1)$$

Onde:

- G^L é a energia livre de Gibbs na sua forma líquida;
- G^V é a energia livre de Gibbs na sua forma de vapor.

Como a energia de livre de Gibbs é difícil de ser calculada, usa-se o conceito de fugacidade para estabelecer e calcular o equilíbrio, pois a fugacidade é proporcional a energia livre de Gibbs conforme descrito na equação 3.2.

$$f^L (T, P) = f^V (T, P) \quad (3.2)$$

Onde:

- f^L é a fugacidade da fase líquida [Pa];
- f^V é a fugacidade da fase vapor [Pa].

3.3.2- Aplicações do equilíbrio líquido-vapor

O estudo do equilíbrio líquido-vapor é especialmente importante aos engenheiros químicos no processo de análise e projeto de equipamentos de destilação. Tais equipamentos têm a finalidade de separar e purificar duas ou mais substâncias químicas através da concentração do componente mais volátil na fase vapor, enquanto o componente menos volátil permanece preferencialmente na fase líquida (FOUST, *et al* 1982).

Quando se trata de separação de misturas, as misturas mais simples são aquelas homogêneas e que têm somente dois componentes. Essas misturas também são chamadas de misturas binárias (FOUST *et al*, 1982).

Florianne e colaboradores, (2013), realizaram simulações para descrever o equilíbrio das fases líquido-vapor de sistemas de nitrogênio. Seus resultados foram comparados com a literatura, tendo respostas satisfatórias, comprovando que as composições das fases de vapor e líquido estão de acordo com os dados experimentais relatados.

Existem basicamente duas formas de se representar o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária:

- a) Diagrama do ponto de bolha e do ponto de orvalho;
- b) Diagrama do equilíbrio líquido-vapor.

Mei Li e colaboradores (2015), destacam em seu trabalho, a importância de se conhecer bem o ponto de equilíbrio líquido vapor dos componentes a serem estudados, principalmente quando o propósito for a construção de equipamento voltado para a separação de misturas multicomponentes, como por exemplo no dimensionamento de um deflegmador onde o ponto de ELV sendo bem determinados, pode-se aumentar os rendimentos do processo.

3.3.3- Ponto de bolha e ponto de orvalho

No caso de uma substância pura e líquida, ao se manter a pressão constante, o aquecimento provoca aumento de temperatura até um certo ponto (ponto de ebulição) a partir do qual a substância passa a se transformar da fase líquida para a fase vapor, com estacionamento da temperatura. Isso caracteriza a ebulição do líquido (FOUST *et al*, 1982).

Entretanto, quando se considera uma mistura binária, por exemplo, existem ali duas substâncias diferentes, com pontos de ebulição diferentes entre si. Quando se aquece essa mistura, mantida constante a pressão, há um certo momento em que se forma a primeira bolha de vapor o qual é chamado ponto de bolhada mistura. O aquecimento adicional causará aumento gradual na temperatura do líquido, diferentemente de uma substância pura, na qual a temperatura estaciona nessa etapa de mudança de fase.

De forma análoga, se em vez de líquido haver vapor de uma substância pura a pressão constante, uma vez diminuída a temperatura, haverá um ponto (ponto de condensação) a

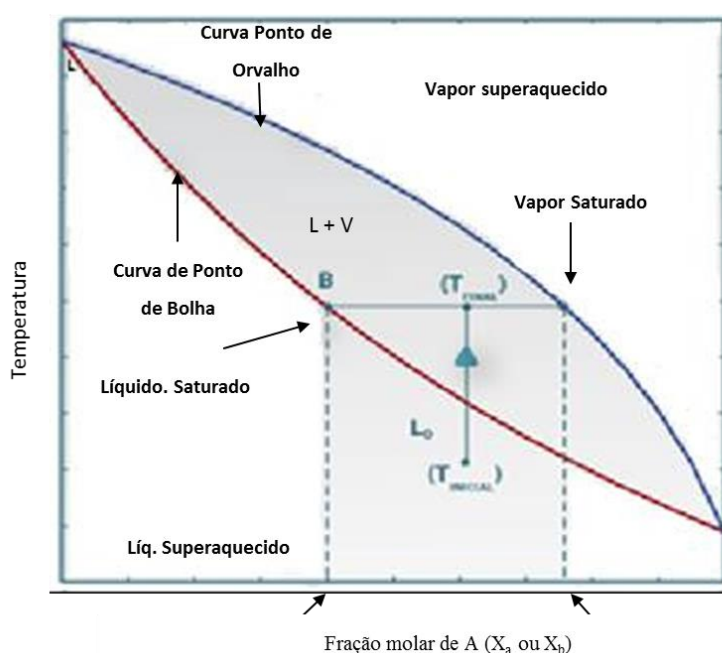
partir do qual a temperatura estaciona e passa a ocorrer a mudança de fase do vapor para a fase líquida (FOUST *et al*, 1982).

No caso de uma mistura binária, a redução de temperatura em certo momento provoca a formação da primeira gota de líquido. Este ponto é chamado de ponto de orvalho da mistura. O resfriamento adicional do vapor resultará em diminuição gradual na temperatura e não o seu estacionamento, como seria de se esperar em uma substância pura (FOUST *et al*, 1982).

Como é de se prever, o ponto de bolha e o ponto de orvalho dependem da proporção de cada um dos componentes presentes na mistura. A bolha explode e o orvalho pinga, conforme se pode observar na Figura 3.

Mei Li e colaboradores (2015), identificaram em seu trabalho em que dimensionaram um equipamento de separação de misturas multicomponentes (Deflegmador), que o ponto de ponto de bolha e ponto de orvalho é de suma importância serem conhecidos e bem definidos, pois esses valores não sendo bem especificados, pode-se perder componentes mais voláteis e de alto valor agregado em um processo de separação mal dimensionado, pelo simples fato de se aquecer demais a mistura ou não atingindo a temperatura suficiente de para que ocorra a separação.

Figura 3: Gráfico de Equilíbrio Líquido-Vapor.



Fonte: FOUST *et al*, 1982.

3.4- Processos de Separação (Liquefação Fracionada e Decantação)

O termo liquefação se refere a transformação da mistura ou substância em estado gasoso para o estado líquido, (condensar a mistura utilizada no processo). Nesse processo, a mistura de vapor/óleo por exemplo no estado vapor é liquefeita e, segundo Oliveira (apud Demirbas 2000, p. 41), as mudanças durante o processo de liquefação envolvem vários tipos de reações tais como solvólise, despolimerização, descarboxilação, hidrogenólise, hidrogenação entre outras.

Quando o engenheiro enfrenta o problema de separar certos componentes contidos em uma mistura homogênea, utiliza as diferenças de propriedades dos constituintes da mistura para conseguir o seu objetivo. Examina as diversas propriedades químicas e físicas dos constituintes da mistura para determinar qual delas oferece a maior diferença entre os componentes, pois uma diferença maior possibilitará, em geral, uma separação mais fácil e mais econômica. Como é natural, o engenheiro deve considerar diversos fatores para chegar à escolha final do processo separativo (FOUST *et al*, 1982).

3.5- Termodinâmica *versus* Processos de Separação

Os processos de separação estão entre os mais consumidores de energia em processos tecnológicos com menor eficiência energética. Vários tipos de separação são amplamente utilizados na indústria, incluindo separação por membrana, ciclos de absorção-dessorção, destilação/condensação, centrifugação, evaporação, etc. Sua importância como processos de linha de separação busca explicar o interesse no estudo de sua eficiência e especialmente em encontrar em princípio limites de desempenho imposta à separação pela termodinâmica (TSIRLIN, KAZAKOV e ZUBOV, 2002).

O estudo termodinâmico está presente nos processos de separação de forma influente, como por exemplo, no estudo do equilíbrio de fases. Esse estudo se torna fundamental para avaliações de propriedades físico-químicas para projetar, modelar, simular ou otimizar processos de separação de componentes químicos (HONG LI *et al*, 2016).

Novos meios de extração e purificação de naftaleno oriundo do alcatrão de hulha foram estudados e testados. Os subprodutos oriundos da queima do carvão mineral como o alcatrão e gases oriundos desse processo, possuem grande quantidade de hidrocarbonetos

aromáticos policíclicos (HAPs), o naftaleno, sendo essencial sua retirada a nível industrial para ser vendido como subproduto ou não acarretar problemas em processos subsequentes. Os autores relatam a respeito da remoção de naftalenos de alcatrão com o uso de solventes, que um melhor resultado foi obtido em temperaturas entre 120 e 150 °C, demonstrando a importância do estudo termodinâmico na aplicação de novos processos (AZPIROZ, BLANCO e BANCIELLA, 2008). Mayani e colaboradores, (2011) ainda destacam que para obter uma eficiência de extração satisfatória, a temperatura (estudo termodinâmico) é um dos parâmetros físicos significativos que tem tanto implicações teóricas e práticas para o processo de extração/separação.

Jião e colaboradores (2016), realizaram estudos termodinâmicos no processo de separação Cresóis de Hexano via formação sólida profunda, mesmos componentes contidos em grande porcentagem no OC1 estudados nesse trabalho (o-cresol, m-cresol e p-cresol). O processo de separação estudado pelos autores, apresenta melhores resultados quando a temperatura do processo foi elevada em 15 °C, a partir de uma temperatura inicial de 72 °C, onde foi observado um ganho de rendimento na coluna de separação.

Balancos termodinâmicos de um processo de separação, apresentam a estimativa da quantidade de calor necessária para realizar uma separação eficiente entre misturas. Jião e colaboradores (2016), consideraram uma coluna de destilação compactada de bandejas, descrevendo que a dissipação de calor é maior nesse tipo de coluna do que a dissipação em uma coluna convencional. O modelo citado de destilação, é baseado primordialmente na transferência de massa e não na transferência de calor. Durante este processo, componentes mais voláteis são transferidos do líquido para a fase vapor e componentes menos voláteis do vapor para o líquido. O resíduo é removido através do processo de condensação. O vapor saturado com componentes mais voláteis, entra no condensador onde o fluxo de calor é removido dele pelo líquido de arrefecimento e é condensado para obter destilado realizando a separação entre misturas (TSIRLIN, KAZAKOV e ZUBOV, 2002).

Muitos processos são dedicados a separação de compostos orgânicos voláteis. Entre eles, a condensação é frequentemente usada quando há compostos voláteis valiosos ou quando existem fontes frias que permitem esta condensação com baixo custo adicional. Entretanto, os processos de condensação às vezes sofrem com obstruções das superfícies de troca de calor e podem experimentar alguns problemas com bloqueios de fluxo de líquido. Estes fatos são responsáveis por diminuir a eficiência do processo por causa das paradas necessárias para limpar plugues ou para desobstruir as superfícies de troca de calor. Os

processos de condensação funcionam com contato direto ou indireto entre o efluente e o fonte fria (YAZBEK e DELEBARRE, 2005).

Processos de condensação extrativa, também são descritos na literatura como **Novo Processo de Separação**, eficiente e de baixo custo industrial. Esses processos basicamente funcionam a partir de uma corrente de vapor predominantemente aquosa, onde essa corrente tem um ponto de condensação mais alto (ponto de orvalho), assim realizando a extração do meio mais volátil (ZEITSCH, 1999).

3.6- Planejamento de Experimentos

A realização de um programa experimental gera gastos e tempo, por isso o resultado obtido deve ter consequência prática, que represente uma melhoria do produto ou processo (CATEN, 1996).

Segundo Peres, Tavares e Madruga (1998), a área de Planejamento de Experimentos é uma das mais necessárias na vida científica. Ela comporta a própria fase de planejamento de um estudo, bem como a de análise dos resultados numéricos do estudo.

Ainda segundo os autores, em uma pesquisa científica o procedimento geral é formular hipóteses e verificá-las diretamente ou por suas consequências. Para isto, é preciso um conjunto de observações, devido a esse fato, o planejamento de experimentos é então essencial para indicar o esquema sob o qual as hipóteses possam ser verificadas. As hipóteses são verificadas com a utilização de métodos de análise estatística que dependem da maneira sob a qual as observações foram obtidas.

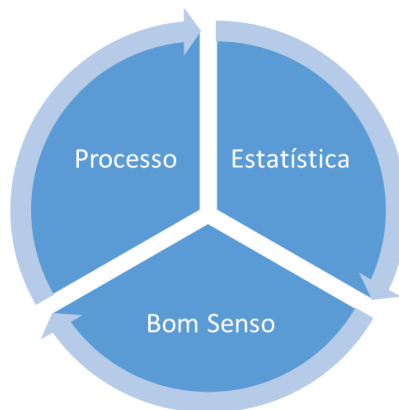
Fontão e Lopes (2010), aplicaram a ferramenta Planejamento de Experimentos para evidenciar a potencial contribuição para a tomada de decisão, tanto em pequenos empreendimentos ou em grandes empresas.

Segundo Chang (1995), uma variável de resposta deveria ser contínua, capturar a quantidade ou qualidade de interesse para o estudo experimental, estar em unidades apropriadas e associada com um valor de resposta desejável ao estudo, não estar próxima dos limites naturais, ter variância constante sobre toda a amplitude de experimentação do processo, ser fácil de medir e ter uma relação direta com o objetivo do experimento.

Portanto, o planejamento de experimentos e a análise dos resultados estão intimamente ligados e devem ser utilizados em sequência nas pesquisas científicas das

diversas áreas do conhecimento. A Figura 4 esquematiza a integração entre três atributos necessários para a utilização da metodologia de forma eficiente.

Figura 4: Interação entre o conhecimento do processo, a estatística e o bom senso, no momento da definição do planejamento experimental.



Fonte: RODRIGUES, 2014. (Adaptado)

Segundo Rodrigues e Iemma (2014), desenvolvendo um pouco mais esta ideia pode-se dizer que uma pesquisa científica estatisticamente planejada consiste nas seguintes etapas que dependem de um perfeito entendimento entre o pesquisador e o estatístico:

- a) Enunciado do problema com formulação de hipótese;
- b) Escolha dos fatores (variáveis independentes) que devem ser incluídos no estudo;
- c) Escolha da unidade experimental e da unidade de observação;
- d) Escolha das variáveis que serão medidas nas unidades de observação;
- e) Determinação das regras e procedimentos pelos quais os diferentes tratamentos (combinação de níveis de fatores) são atribuídos às unidades experimentais (ou vice-versa);
- f) Análise estatística dos resultados;
- g) Relatório final contendo conclusões com medidas de precisão das estimativas.

O planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos, é sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas para avaliar os efeitos e impactos que as variáveis tem nas saídas de seu processo.

Conforme Bonduelle (2000), o planejamento de experimentos apresenta-se como uma ferramenta importante e eficiente em tomadas de decisões e medidas que buscam a melhoria contínua de processos e produtos.

Segundo Box (1978), a metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamental na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, diminuindo o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

Segundo Montgomery (2009), um experimento é somente um teste ou uma série de testes. Experimentos são realizados em uma ampla área da engenharia. A validade das conclusões que são retiradas de um experimento depende de como o planejamento do experimento a ser estudado desenvolve o papel principal na solução futura do problema que inicialmente gerou o estudo e conseqüentemente o experimento.

Ainda segundo Montgomery (2009), em um planejamento fatorial de experimentos, tentativas experimentais são realizadas com todas as combinações dos níveis dos fatores, ou seja, todas as variáveis do processo por exemplo.

Na Tabela 3, podemos observar um exemplo de um experimento planejamento.

Tabela 3: Exemplo de um experimento planejado (Planejamento Fatorial) para uma coluna de destilação

Tempo do Refervedor	Temperatura do Condensador	Taxa de Refluxo
-1	-1	-1
+1	-1	-1
-1	+1	-1
+1	+1	-1
-1	-1	+1
+1	-1	+1
-1	+1	+1
+1	+1	+1

Fonte: Montgomery, 2009 (Adaptada)

Em um planejamento de experimentos, se propõe um conjunto de ordenações para designações do tipo 2^{k-p} com 8 a 16 experimentos por exemplo, combinando assim suas vantagens de valores mínimos e máximos, produzindo estimativas e efeitos com tendências lineares, com números mínimos de combinações entre os níveis de fatores (ESPINAL, 2007).

Segundo Rodrigues e Iemma (2014), as variáveis em um planejamento de experimentos, geralmente são utilizadas em grande massa de dados.

A nível de texto, pode-se dividir as variáveis em dois grupos: variáveis quantitativas ou numéricas e variáveis qualitativas ou atributos.

As variáveis quantitativas ou variáveis numéricas são aquelas que descrevem quantidade e, portanto, seus valores são descritos por números. Elas podem ser de dois tipos: discretas, quando assumem um número determinado de valores, descrevendo situações de contagens por exemplo e, contínuas, em outros casos.

São exemplos de variáveis discretas:

- a) X = Atributos em uma prova de degustação;
- b) Y = Número de colônias de bactérias;
- c) W = Número de televisores em uma residência;
- d) Z = Números de quartos ocupados em um hotel, e assim por diante.

São exemplos de variáveis contínuas:

- a) X = Rendimento de uma reação (%);
- b) Y = Porcentagem de um reagente;
- c) W = Atividade bacteriana, entre outras.

As variáveis qualitativas são aquelas que descrevem qualidades. Sendo assim, não se usa números para descreve-los. Podem ser de dois tipos: Ordinais e Nominais.

São exemplos de variáveis qualitativas ordinais:

- a) X = Nível de satisfação do consumidor;
- b) Y = Conceitos dados a um certo produto por exemplo.

São exemplos de variáveis nominais:

- a) X = Nomes comerciais de produtos químicos;

- b) Y = Etnias de pacientes de um certo hospital por exemplo.
 Segue ilustração da classificação das variáveis conforme a Figura 5 abaixo.

Figura 5: Classificação das Variáveis



Fonte: Rodrigues e Iemma, 2014 (Adaptada)

Segundo George (2004), os fatores devem ser analisados e estudados com o intuito de se obter a melhor solução para a retirada do máximo de dados do processo, realizando o mínimo de experimentos. Assim essa ferramenta apoia a tomada de decisões em relação a melhoria da qualidade do processo, portanto o planejamento de experimentos é aplicável a otimização de experimentos e na melhoria de processos, baseado em dados e conceitos estatísticos.

Segundo Caten (1996), dado que o objetivo do estudo já tenha sido corretamente especificado, os passos necessários para um bom planejamento do experimento são os seguintes:

- a) Identificar todos os parâmetros do processo que afetam as variáveis de resposta;
- b) Identificar os fatores a serem mantidos constantes;
- c) Identificar os fatores de ruído e os procedimentos para diminuir seu efeito;
- d) Identificar a eventual existência de interações entre os fatores controláveis;
- e) Definir o intervalo de estudo dos fatores controláveis;
- f) Considerar as restrições experimentais.

3.6.1- Vantagens do Planejamento Experimental

Segundo Rodrigues e Iemma (2014), pode-se destacar algumas vantagens da utilização do planejamento experimental:

- a) Redução do número de experiências, repetições, amostras e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isto significa uma diminuição do trabalho;
- b) Os fatores são analisados simultaneamente. Assim, pode-se verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse;
- c) É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo. Esta é uma das grandes vantagens do planejamento fatorial;
- d) Permite calcular e avaliar o erro experimental. Isto é fundamental para que se possa especificar o nível de confiança estatística com o qual pode estimar a reprodutibilidade do resultado desejado;
- e) Depende mais da competência do profissional da área de atuação do que da área de estatística.

3.6.2- Experimento de Otimização

Brasil e colaboradores 2007, utilizaram o planejamento estatístico como ferramenta para otimizar um processo de batelada, sendo um planejamento fatorial 2^4 completo com 2 pontos centrais, assim demonstrando a grande aplicabilidade dessa ferramenta em processos industriais, analisando superfícies de respostas, avaliando os efeitos mais relevantes sobre a resposta, permitindo também medir as interações entre os diferentes fatores, assim analisando quais fatores são mais significativos em seu processo, podendo otimizar seu processo de batelada de Biossorção da melhor forma possível.

Epalanga (2005), descreve a importância de estudos visando a otimização de processos, principalmente quando suas condições atuais de operação já não são mais as especificações de fábrica onde que por meio de modificações, melhorias ou adaptações foram perdendo seus parâmetros originais. Essas modificações podem ocorrer pelo fato da evolução tecnológica, ou mudança da matéria prima por exemplo, essa mudança ocorre tanto por fatores econômicos ou ambientais. No caso desse trabalho em questão, a matéria prima foi substituída devido a fatores econômicos, pois a matéria prima originalmente usada de

fábrica, era comprada de uma unidade externa e foi substituída por uma matéria prima produzida dentro da própria unidade.

Em seu trabalho, Chang (1995) diz que após ser realizado o estudo de otimização, é necessário que o engenheiro tome a decisão final de como será o melhor ajuste, considerando a estabilidade e os aspectos econômicos, pois necessariamente um estudo estatístico lhe oferece dados concretos, podem oferecer regiões de maior interesse, onde o engenheiro que define os melhores valores dentro dessa região ideal demonstrada pelo estudo.

3.7- Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros

O processo de estatística aplica e probabilidades é uma ferramenta muito utilizada para implementar estudos e ajudar em propostas de solução em diversas áreas da engenharia. Uma delas é o método de engenharia e pensamento estatístico (MONTGOMERY 2001).

Ao dar início a um trabalho que envolve sistemas de produção, espera-se que suas condições de operação e trabalho estejam configuradas para gerar o melhor rendimento possível dentro de suas condições de trabalho. Devido a isso, a otimização das variáveis de controle é um importante objeto de estudo de muitos engenheiros e pesquisadores (MORGAN *et al*, 1990).

3.7.1- Método de Engenharia e Pensamento Estatístico

Segundo Montgomery (2001), o método de engenharia é a abordagem para formular e resolver problemas em diversas áreas da engenharia. As etapas de processo podem ser descritas a seguir:

- a) Desenvolvimento de uma descrição clara;
- b) Identificação dos fatores importantes;
- c) Propor ou definir um modelo;
- d) Realizar experimentos;
- e) Manipulação do modelo;
- f) A confirmação da solução;
- g) Conclusões e recomendações.

As etapas no método de engenharia são mostradas acima, esse método caracteriza uma forte relação entre o modelo do fenômeno e a experiência para verificar a adequação do modelo/processo e da solução proposta para o problema.

Os itens (b), (c) e (d) citados, indicam que vários ciclos ou interações dessas etapas pode ser requerido para obter a solução final. Conseqüentemente, engenheiros tem de saber como planejar eficientemente os experimentos, coletar dados, analisá-los e interpretá-los e entender como os dados observados estão relacionados com o modelo que eles propuseram para o problema sob estudo.

3.8- Coletando Dados em Engenharia

3.8.1- Princípios Básicos

No ambiente de engenharia, os dados são quase sempre uma amostra que foi selecionada a partir de alguma população. Três métodos básicos de coletar dados são muito utilizados (MONTGOMERY, 2001).

- a) Um estudo retrospectivo usando dados históricos do processo;
- b) Um experimento planejado;
- c) Um estudo de observação.

Um procedimento efetivo de coletar dados pode simplificar grandemente a análise e conduzir a um melhor entendimento do processo a ser estudado.

3.8.2- Estudo Retrospectivo

Montgomery (2001), descreve uma coluna de destilação acetona-álcool butílico, onde o operador obtém e arquiva vários registros operacionais do processo.

Um estudo retrospectivo usaria tudo ou uma parte das amostras históricas do processo arquivadas ao longo de um certo período de tempo. O objetivo do estudo pode ser descobrir as relações entre as variáveis do processo a ser estudado.

Esse tipo de estudo pode envolver uma porção de dados, porém esses dados podem conter informações relativamente de pouca utilidade sobre o problema, ou alguns dados relevantes podem ser omitidos também.

3.8.3- Estudo de Observação

Segundo Montgomery (2001), o engenheiro observa o processo ou população, perturbando-o tão pouco quanto possível, registrando as grandezas de interesse. Na coluna de destilação descrita por Montgomery, o engenheiro planejaria uma forma de registrar os dados das variáveis, apesar dessa forma de estudo serem realizadas por um período curto, algumas vezes, variáveis que não são rotineiramente medidas podem ser incluídas.

3.8.4- Experimentos Planejados

De acordo com Montgomery (2001), em um experimento planejado, o engenheiro faz variações deliberadas ou propositais nas variáveis controláveis do sistema resultante e então faz uma inferência ou decisão acerca de quais variáveis são mais significativas ao processo estudado.

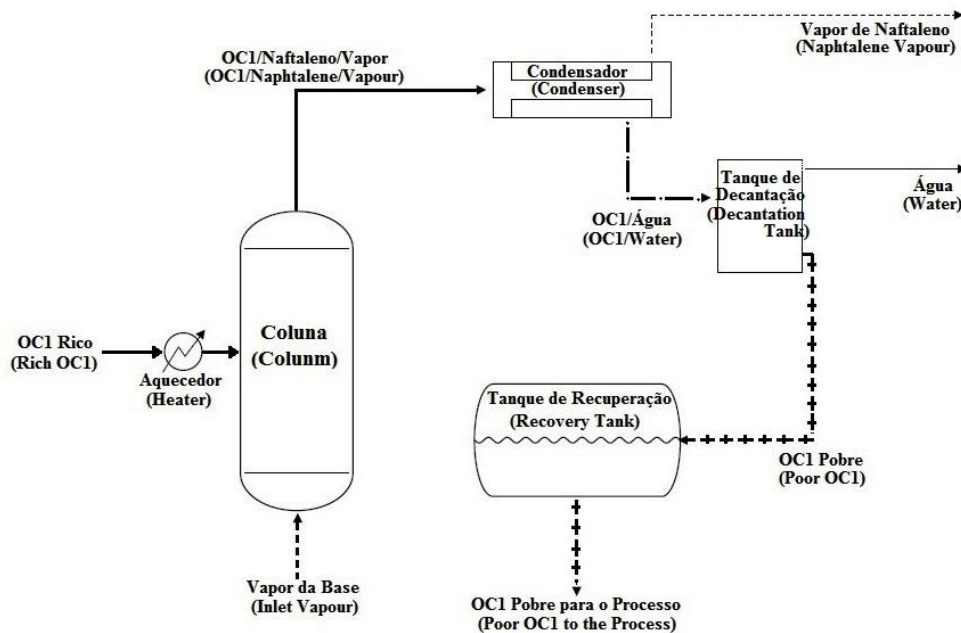
3.9- Descrição do Processo

O processo de separação do naftaleno do óleo creosoto é constituído por uma coluna de pratos, um pré-aquecedor, um condensador, um tanque de decantação e um tanque de estocagem do óleo recuperado após o processo, conforme Figura 6. Seu funcionamento é descrito como:

Seu funcionamento é descrito a seguir:

- a) Entrada do óleo rico em naftaleno no pré aquecedor;
- b) Entrada de óleo rico em naftaleno quente e injeção de vapor superaquecido na base na coluna;
- c) Passagem da mistura de óleo rico em naftaleno e vapor da coluna por um condensador, onde é separado o vapor do naftaleno por meio de sucção e os condensados água/OC1 seguem para o tanque de decantação;
- d) OC1 pobre é decantado e encaminhado para o tanque de recuperação, retorna ao processo de limpeza do gás e a água é destinada as unidades de tratamento.

Figura 6: Esquema da planta estudada



3.9.1 Componentes da planta operacional

Segundo Foust e colaboradores (1982), a torre de pratos ou coluna é composta de uma carcaça cilíndrica vertical, comumente denominada de casco, no interior do qual são montados os diversos pratos. Estes, também conhecidos como bandejas, estão geralmente separados por distâncias iguais. Os produtos vaporizados sobem na torre através das bandejas, por aberturas para tal destinadas, descendo o líquido por outras aberturas em contracorrente com o vapor que sobe.

Segundo Foust e colaboradores (1982), os trocadores de calor não podem ser caracterizados por um único modelo e na realidade, a variedade deste equipamento é muito grande, como os trocadores casco tubo de fluxo contracorrente. Entretanto, a característica comum à maior parte dos trocadores de calor é a transferência de calor de uma fase quente para uma fase fria com suas fases separadas por uma fronteira sólida. O tipo mais simples de trocador de calor é o trocador tubular, que na essência, é constituído por dois tubos concêntricos, com um dos fluidos escoando pelo tubo central enquanto o outro flui, em corrente paralela, ou em contracorrente, no espaço anular (FOUST *et al*, 1982). Pode-se destacar o Deflegmador, também conhecido como condensador fracionado, basicamente é um equipamento usado para a condensação parcial de uma corrente multicomponente de

vapor de forma vertical, o fluxo de vapor flui para o topo do equipamento. Nessa corrente encontra-se o meio mais concentrado dos componentes mais voláteis e o fluxo de condensado restante vai para o fundo através da gravidade se tornando rico de componentes menos voláteis. O Deflegmador possui características de apresentar baixo consumo de energia, de fácil operação e relativo baixo investimento, podendo ser anexado a plantas que já estão em funcionamento ou em novas unidades operacionais (Vane *et al*, 2004; Lucadamo *et al*, 1987 e Mei Li *et al*, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1- Materiais e Metodologia de Coleta e Análise de Óleo Creosoto

4.1.1 Materiais

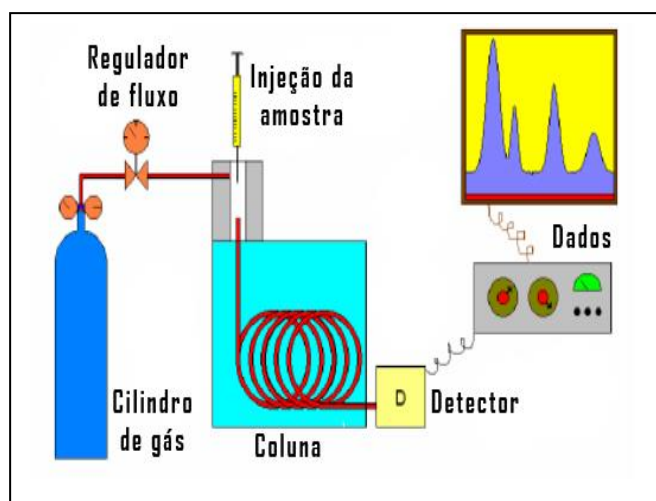
Os equipamentos utilizados para realizar a análise do teor de naftaleno contido no OC1 foram:

- Cromatógrafo do modelo *AgilentTechnologies 7380 ec*, conforme Figura 7, com temperatura inicial de forno para o naftaleno de 110 °C e temperatura final de 160 °C de operação com gás hélio;
- Frasco 1 litro;
- Pipeta;
- Micro seringa.

Os reagentes utilizados foram:

- Cloreto de Cálcio (CaCl_2);
- Dissulfeto de carbono (CS_2).

Figura 7: Diagrama de um Cromatógrafo a Gás.



Fonte: Issufo *et al.*, 2012.

4.1.1.1 Método de coleta do Óleo Creosoto

Durante os ensaios onde serão retiradas a amostra de OC1, tem-se o cuidado de não efetuar reposição de óleo novo ao sistema de limpeza do gás. Essa reposição poderia mascarar um resultado real da eficiência do processo. Para que isso não ocorra, no dia anterior a coleta da amostra, não foi realizada nenhuma reposição de óleo novo ao processo (make-up).

Para realizar o cálculo da eficiência do processo (% de naftaleno retirado), foram coletadas duas amostras: uma na entrada do processo, que se localiza antes do pré-aquecedor e outra após todo o processo, logo depois tanque de separação água/OC1.

As amostras foram coletadas em frascos de vidro (500 ml) e em seguida encaminhadas ao laboratório para análise do teor de naftaleno. O volume do material coletado deve ser em torno de 80 % do volume do frasco, para facilitar seu manuseio e transporte. As amostras foram denominadas: OND (óleo desnaftalenizado, o óleo novo) e ONF (óleo naftalenizado, o óleo com naftaleno).

Descrição do método de coleta das amostras de OC1:

- a) Foi realizada a limpeza dos frascos, para remover qualquer material antigo para não influenciar nas novas amostras, essa limpeza é feita com água quente;
- b) Foi realizada uma purga com vapor nos amostradores, com o mesmo objetivo da limpeza dos frascos (retirar vestígio de produto oriundo da última coleta);
- c) Efetua-se a coleta através do amostrador automático cerca de aproximadamente 80 % do volume do frasco, 400 ml;
- d) Identifica-se as amostras, como entrada do processo e saída (ONF e ODN).

4.1.1.2 Método de Análise da Amostra do Óleo Creosoto

O método de análise da coleta das amostras é descrito a seguir:

- a) Pipeta-se uma alíquota de 1 ml da amostra para um frasco;
- b) Acrescenta-se uma alíquota de 10 ml de dissulfeto de carbono PA;
- c) Adiciona-se cloreto de cálcio até verificar total desidratação da amostra;
- d) Injeta-se 1 microlitro da mesma no cromatógrafo a gás para a análise do teor de naftaleno.

Os resultados das amostras de OC1 são expressos em % de teor de naftaleno.

4.2- Planejamento de Experimentos Fatorial com 3 variáveis

O planejamento selecionado ao caso de estudo, foi o Fatorial 2^3 , o que leva a 8 experimentos nos pontos axiais mais 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos a serem realizados. Analisando os níveis de operação da planta segundo um estudo retrospectivo dos melhores resultados em um certo período de tempo, foram estudadas três variáveis com o objetivo de se obter o melhor rendimento da planta com o resultado expresso em %.

As três variáveis de estudos foram:

- a) Vapor de Base (VB);
- b) Temperatura do Óleo Creosoto (T);
- c) Vazão do Óleo Creosoto (V).

4.3 Determinação da fração de água na corrente OC1

Objetiva a determinação da porcentagem de água contida no OC1 de acordo com o aumento da variável Vapor da Base (VB), demonstrando o aumento do volume final de material condensado ao se trabalhar com uma vazão de vapor mais elevada.

Os parâmetros operacionais da planta no momento da coleta de cada amostra foram os mesmos, mudando somente a variável do Vapor da Base (VB), onde foram testadas duas amostras:

Amostra 1:

- a) Vapor da Base (VB) - 2500 kg/h;
- b) Temperatura do pré aquecedor (T) - 140 °C;
- c) Vazão de OC1 (OC1) – 1,8 m³/h;
- d) Pressão do topo – 100 – 200 mmHg;
- e) Vazão de água do condensador de 0,8 m³/h.

Amostra 2:

- a) Vapor da Base (VB) - 1500 kg/h;
- b) Temperatura do pré aquecedor (T) – 140 °C;
- c) Vazão de OC1 (OC1) – 1,8 m³/h;

- d) Pressão do topo – 100 – 200 mmHg;
- e) Vazão de água do condensador de 0,8 m³/h.

As duas amostras foram pesadas e posteriormente foram aquecidas lentamente até atingirem 80 °C em banho térmico. Após o aquecimento, as amostras foram deixadas em repouso durante 14 horas para promover a decantação do composto de maior densidade (óleo creosoto). Após observar e identificar a interface, foi utilizado uma pipeta com pera para retirada do sobrenadante (água).

Foi pesada a água retirada e determinada a fração mássica da mesma, segundo a equação 4.1.

$$\frac{m}{m} (\%) = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{total}}} \quad 4.1$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a tabela de solubilidade dos principais compostos contidos na corrente de OC1 rico (Tabela 4), a função da coluna de pratos presente no processo é utilizada com a finalidade de troca de calor (elevação da temperatura da corrente de OC1) e uma maior dissipação da mistura através das bandejas em seu interior com posterior arraste da mistura através do topo da coluna.

Tabela 4: Solubilidade em Água dos principais componentes da corrente de OC1 Rico em Naftaleno

Componentes	Solubilidade em 100 partes
p- Cresol C ₇ H ₈ O	1,8
Fenol C ₆ H ₈ O	8,2
Xilenol C ₈ H ₁₀	Insolúvel
Naftaleno C ₁₀ H ₈	0,003

Fonte: PERRY E GREEN

O principal equipamento responsável pela separação do Naftaleno do OC1 é o condensador. Segundo dados físicos dos principais componentes da mistura de OC1 Rico a pressão de vapor dos componentes pode ser estimada pela equação 5.1.

$$\text{Exp} \left[C1 + \left(\frac{C2}{T} \right) + C3 * (\ln T) + C4 * T^{C5} \right] \quad \text{Eq. 5.1}$$

A tabela 5 apresenta os valores das constantes *C1*, *C2*, *C3*, *C4* e *C5* para os componentes da mistura.

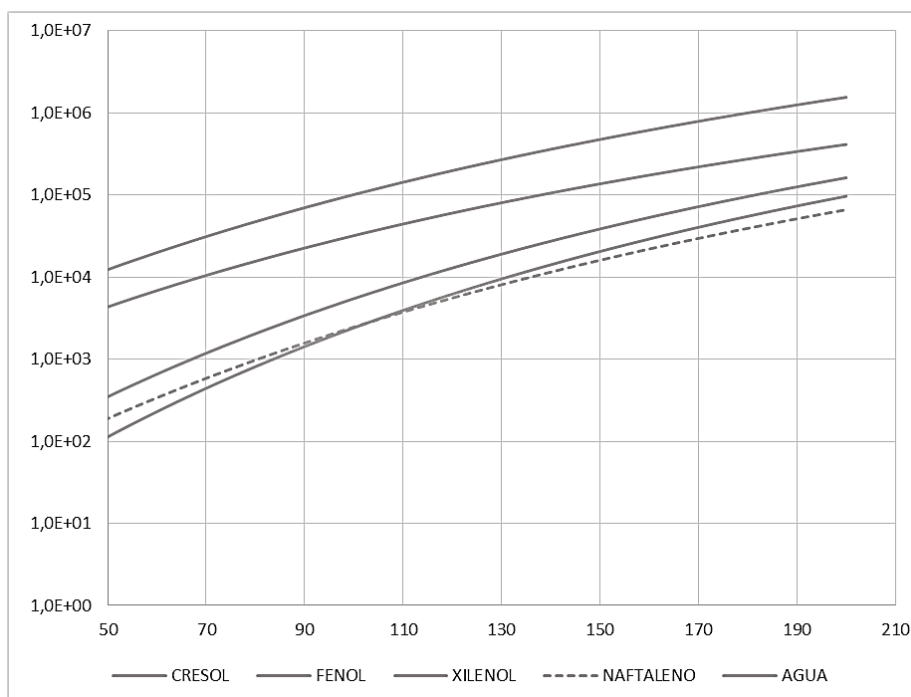
Tabela 5: Pressão de Vapor

Componentes	p- Cresol C ₇ H ₈ O	Fenol C ₆ H ₈ O	Xilenol C ₈ H ₁₀	Naftaleno C ₁₀ H ₈	Água H ₂ O
<i>C1</i>	118,53	95,444	85,47	62,447	73,649
<i>C2</i>	-11957	-10113	-7595,8	-8109	-7258,2
<i>C3</i>	-13,293	-10,09	-9,378	-5,557	-7,303
<i>C4</i>	8,69 E-18	6,76 E-18	5,68 E-06	2,08 E-18	4,16 E-06
<i>C5</i>	6	6	2	6	2

Fonte: PERRY E GREEN

Para pressão atmosférica padrão, aplicando a Equação 5.1 entre as temperaturas de 50 e 200 °C obtém-se o gráfico da Figura 8. Este indica, que o naftaleno (linha tracejada) apresenta a menor pressão de vapor entre os componentes da mistura de OC1 Rico, o que torna possível a aplicação do processo de condensação fracionada para separá-lo dos demais componentes.

Figura 8: Curva de Temperatura *versus* Pressão de Vapor



As variáveis definidas nestes estudos serão os fatores independentes e o rendimento (% de naftaleno retirado do óleo) será a variável dependente ou resposta. Os melhores rendimentos obtidos foram determinados avaliando um histórico da planta, cujos maiores e menores valores têm suas condições descritas abaixo:

- a) VB (1500 a 2500 kg/h);
- b) OC1(1,4 a 2,5 m³/h);
- c) T (130 a 140 °C).

A fim de avaliar as interações realizou-se um planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais, apresentado na Tabela 6.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros iniciais definidos com os valores codificados. A utilização de fatores codificados evita que as variáveis que possuem ordem de grandeza muito diferentes mascarem o resultado de outra variável.

Tabela 6: Planejamento Experimental 2^3 .

VB (kg/h)	OC1(m³/h)	T (°C)	Rendimento (%)
(-1) 1500	(-1) 1,4	(-1) 130	49,52
(+1) 2500	(-1) 1,4	(-1) 130	54,13
(-1) 1500	(+1) 2,5	(-1) 130	47,26
(+1) 2500	(+1) 2,5	(-1) 130	43,97
(-1) 1500	(-1) 1,4	(+1) 140	49,58
(+1) 2500	(-1) 1,4	(+1) 140	55,83
(-1) 1500	(+1) 2,5	(+1) 140	50,63
(+1) 2500	(+1) 2,5	(+1) 140	51,43
(0) 2000	(0) 1,95	(0) 135	48,14
(0) 2000	(0) 1,95	(0) 135	46,73
(0) 2000	(0) 1,95	(0) 135	49,08

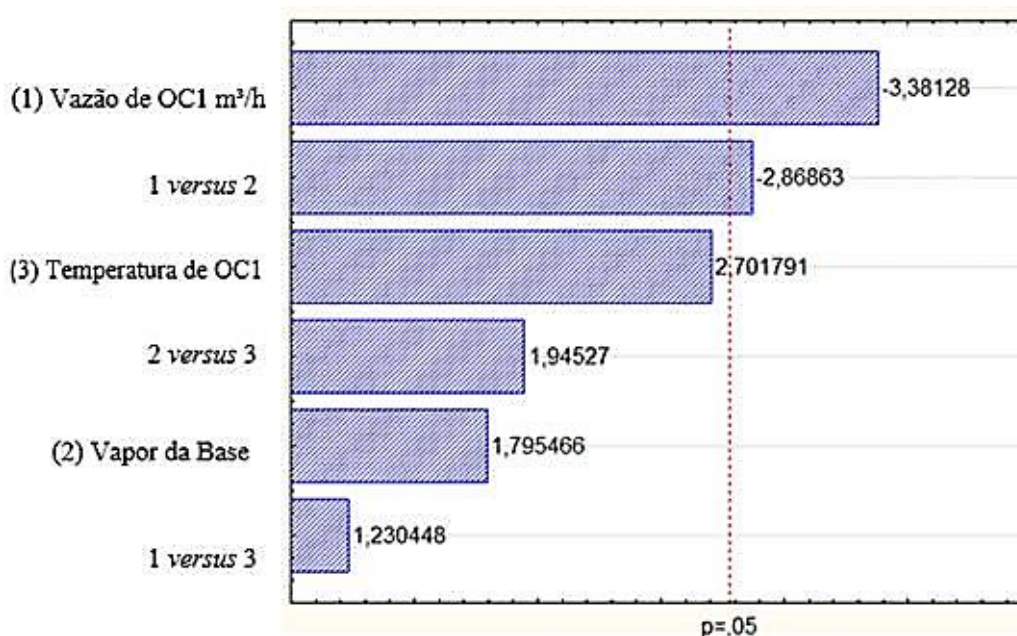
Após os cálculos, foram obtidos o gráfico de Pareto e a Tabela da análise de variância (ANOVA) do planejamento, conforme demonstrado na Figura 9 e a Tabela 7. Pela ANOVA é possível analisar o planejamento segundo os efeitos das variáveis e suas interações. Para o intervalo de confiança de 95 %, onde somente a variável vazão de OC1 foi estatisticamente significativa. As variáveis T e VB, assim como suas interações, mesmo não sendo estatisticamente significativas, segundo o planejamento na faixa trabalhada, apresentam relevância para ao processo.

Ainda segundo os resultados apresentados na Tabela 7, o coeficiente de determinação do ajuste foi igual a 0,89, apresentando um valor residual de 2,71, o que para um processo industrial que não possui um controle fino é satisfatório

Tabela 7: ANOVA

Tabela ANOVA; Var Rendimento % R-sqr=0,899 2 ³ ; MS Residual=2,71 DV: Rendimento %					
Variáveis	SS	df	MS	F	P
VB[kg/h]	8,744	1	8,744	3,223	0,147
OC1[m ³ /h]	<u>31,01</u>	<u>1</u>	<u>31,01</u>	<u>11,43</u>	<u>0,028</u>
T [°C]	19,80	1	19,80	7,300	0,054
VB x OC1	<u>22,32</u>	<u>1</u>	<u>22,32</u>	<u>8,229</u>	<u>0,045</u>
VB x T	4,107	1	4,107	1,514	0,286
OC1 x T	10,85	1	10,85	3,784	0,124
Erro	10,85	4	2,71		
Total SS	107,7	10			

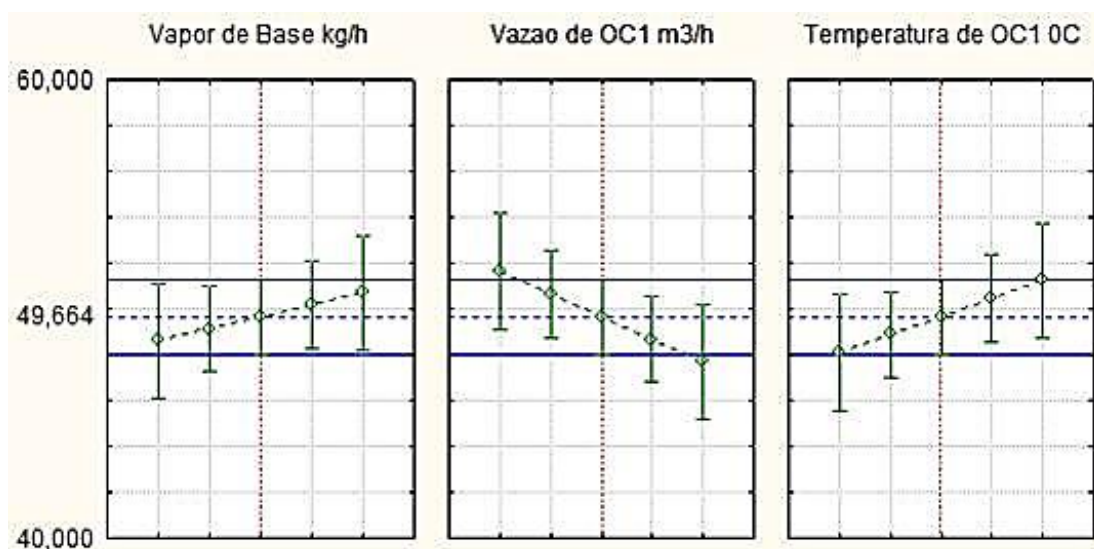
Fonte: Programa STATISCA. SS = Soma dos Quadrados (Sum of Squares); df = Graus de liberdade (Degrees of Freedom); MS = Quadrados Médios (Medium Squares); F = Valor de F calculado; P = p-valor.

Figura 9: Gráfico de Pareto dos Efeitos padronizados

A Figura 10 apresenta os efeitos que cada variável exerce sobre o processo. O rendimento para as variáveis VB e T, apresenta maior valor quando seus pontos de interesse estão codificados em (+1). A medida que se aumenta a vazão de vapor e temperatura (onde o aumento de vapor favorece o arraste de material ocasionando maior desprendimento do naftaleno e o aumento da temperatura favorece a separação do naftaleno do óleo) obtém-se

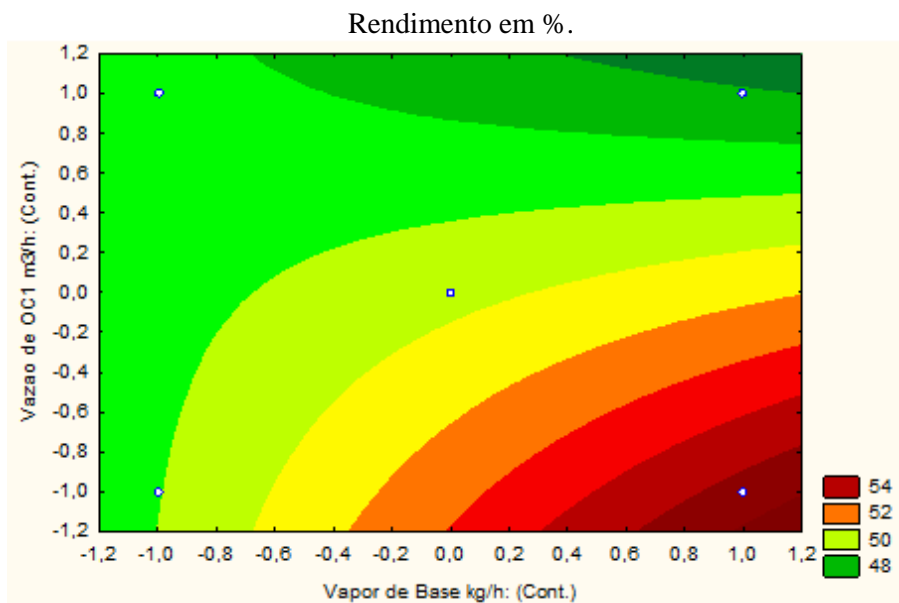
os melhores resultados operacionais. Logo as variáveis são diretamente proporcionais a resposta, o rendimento (%). Contudo, a variável vazão de OC1, apresentou comportamento inversamente proporcional ao rendimento, (a medida que se reduziu a vazão de OC1 no processo, melhores foram os rendimentos), sendo a região codificada (-1) a ideal de trabalho.

Figura 10: Gráfico de Efeitos principais para Rendimento (%)

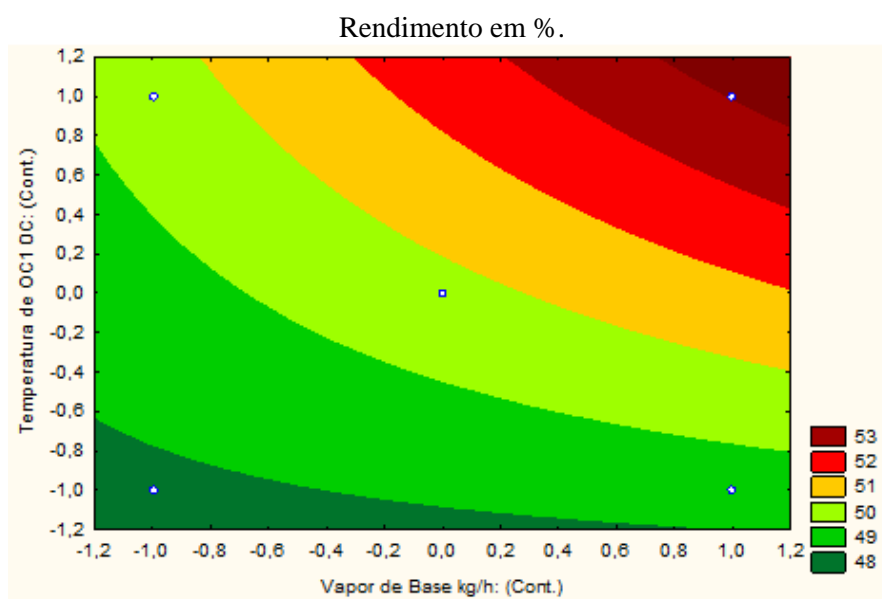


A Figura 11, apresenta o gráfico da interação OC1 *versus* VB. Nesse gráfico é possível observar que a interação entre as variáveis não se mostrou muito significativa (onde a parte de cor escura é menos dominante no gráfico). Observa-se que a medida em que aumentam os valores de vazão de OC1, a interação se mostra mais fraca, apresentando valores não significativos em relação a resposta. Porém a medida que aumenta os valores da variável VB e diminuiu a vazão de OC1, pode-se observar pelo gráfico, uma área de interesse com um ponto experimental na área de maior intensidade (Ponto na área mais escura).

É possível observar na legenda que a parte de cor vermelho escuro no gráfico possui um rendimento de 54 %, o segundo melhor rendimento obtido no planejamento.

Figura 11: Vazão de OC1 X Vapor de Base

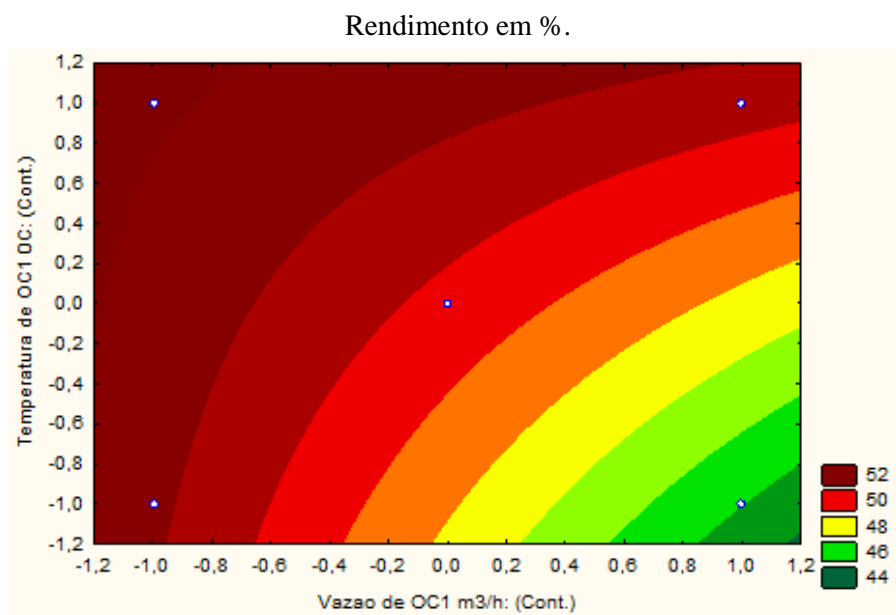
A Figura 12 ilustra a interação das variáveis T *versus* VB. Através da mesma observa-se que a interação não apresentou significância no planejamento, uma vez que a área de máximo ocupa pequena porção da superfície do gráfico e segundo a legenda o máximo valor encontrado para o cruzamento dessas variáveis foi de no máximo 53 %. Neste cruzamento, ambas as variáveis foram diretamente proporcionais ao Rendimento.

Figura 12: Temperatura X Vapor de Base

A Figura 13, ilustra a interação das variáveis T versus $OC1$. Através da mesma observa-se que a interação apresentou significância no planejamento, uma vez que a área de máximo ocupa grande porção da superfície do gráfico, aumentando a possibilidade (liberdade) de alterar o valor das variáveis em questão sem alterar o rendimento do processo.

O melhor resultado foi obtido trabalhando na região de maior temperatura ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com uma menor vazão de $OC1$ ($1,4\text{ m}^3/\text{h}$), obtendo uma área significativa no gráfico para alto rendimento. A variável Temperatura foi proporcional ao aumento do rendimento e a variável de vazão do $OC1$, foi inversamente proporcional resposta.

Figura 13: Temperatura X Vazão de $OC1$



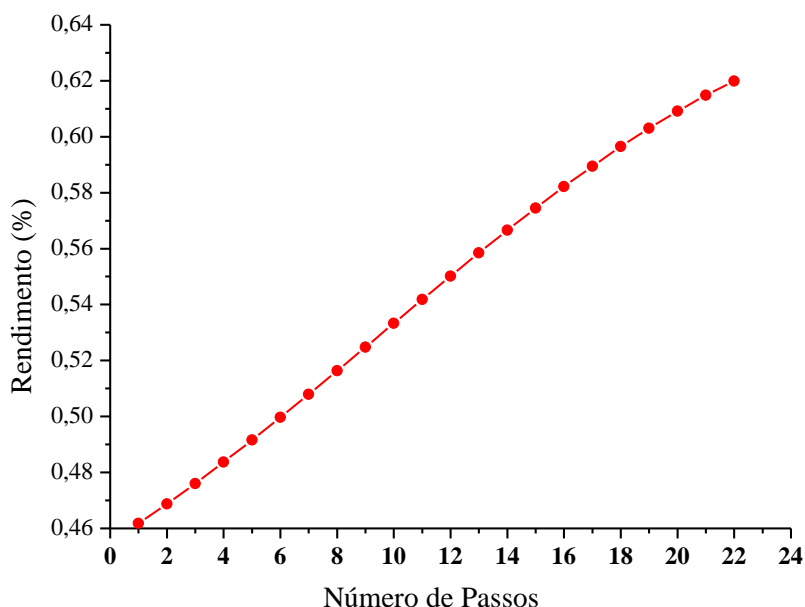
O planejamento em questão, gerou uma equação do modelo (Eq. 5.2) a qual, foi utilizada para simular uma extrapolação dos valores das variáveis estudadas de acordo com sua tendência para o aumento do rendimento, para o intervalo de VB (2000 a 3050 kg/h), $OC1$ (1,0 a 3,1 m^3/h) e T (135 a 150 $^{\circ}\text{C}$).

$$\begin{aligned}
 & \text{Eficiência (\%)} \\
 & = 49.707 + 1.046 \mathbf{VB} - 1.968 \mathbf{OC1} + 1.573 \mathbf{T} \\
 & - 1.670 \mathbf{VBxOC1} + 0.716 \mathbf{VBxT} + 1.132 \mathbf{OC1xT}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5.2}$$

Com a aplicação dessa equação com base nos valores das variáveis estudadas foi possível construir o gráfico da Figura 14, onde cada ponto representa um passo de cálculo no total de 22 passos. Como exemplo, a variável VB com variação de 2000 a 3050 kg/h, cada passo de cálculo significa um incremento de 50 kg/h de vapor.

De acordo com o gráfico da Figura 14, o rendimento apresentou um comportamento crescente com uma leve curvatura. Mesmo extrapolando os valores das variáveis de operação dentro de um limite aceitável na planta estudada, a curvatura não foi suficiente para que seja obtido um ponto ótimo de operação global.

Figura 14: Gráfico de Rendimento para várias situações segundo equação 5.2



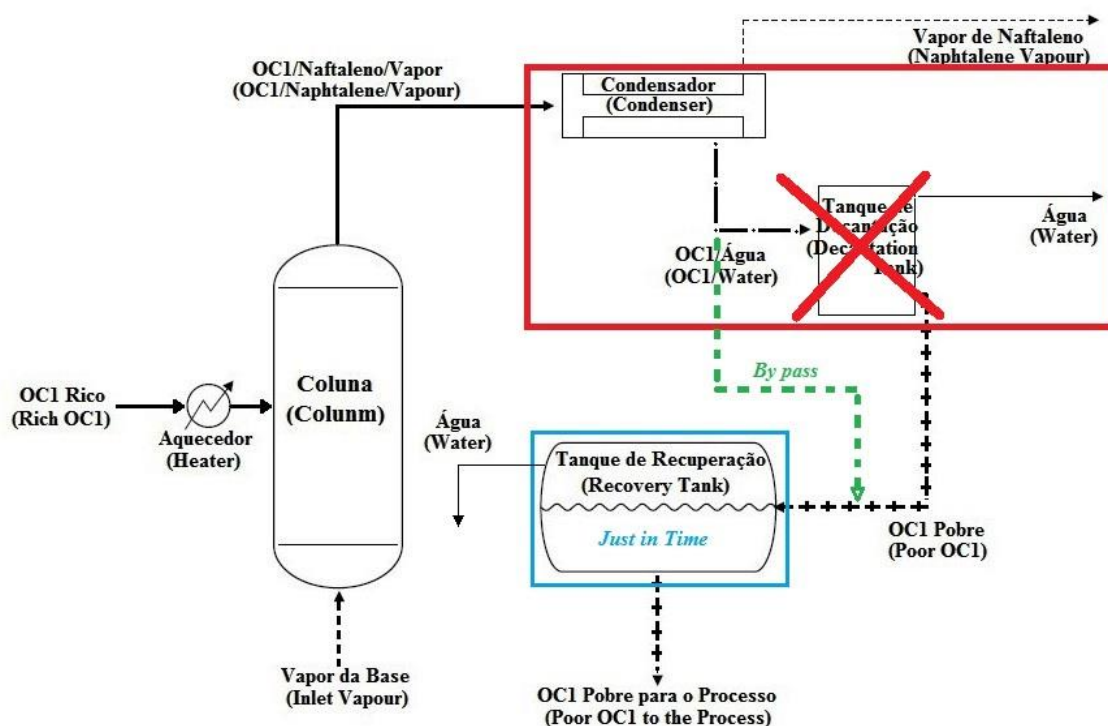
Após uma reavaliação do processo, pós 1º planejamento experimental, foram feitas algumas observações:

- a) Um dos fatores limitantes para o aumento da variável VB na operação é o tanque de separação logo após o condensador (Figura 15).
- b) Um aumento superior a 3000 kg/h na corrente de vapor da base provoca uma redução na razão OC1/água e conseqüentemente um aumento na vazão mássica da corrente após o condensador fazendo com que o tempo de residência para decantar e separar o OC1 não seja suficiente, comprometendo a separação entre OC1 e água, fazendo com que haja arraste do referido óleo na corrente de água ocasionando o desperdício desse reagente no processo.

c) A partir do estudo da fração de H₂O na corrente de saída de OC1 com a variação do Vapor da Base foi possível verificar que um aumento de 1000 kg/h na vazão do Vapor de Base (VB) gera um aumento de 48,5 % de água em cada amostra estudada.

Como um dos fatores limitantes da variável VB no processo era o tempo de decantação do OC1 da água, pois o tanque de decantação original possui um volume de apenas 1,6 m³, não oferecendo um tempo de residência suficiente para ocorrer a separação da mistura água/óleo, foi proposto a aplicação de um *by-pass*, na corrente de OC1 pobre pelo tanque em questão, direcionando a corrente para o tanque de recuperação. Nessa nova configuração, o tanque de recuperação (volume de 8 m³) passou a operar como tanque de decantação.

Figura 15: Esquema da alteração nas correntes do processo original.



Com essa mudança de fluxo (*by-pass*), o tanque de recuperação (tanque de maior volume) passou a exercer um papel de destaque, sendo transformado em um decantador com um maior tempo de residência, tendo como resultado imediato um maior aproveitamento do

óleo recuperado. Nessa nova formatação, a água passou a ser retirada pelo transbordo do tanque, e o óleo recuperado enviado ao processo de limpeza do gás de acordo com a necessidade do processo. O tanque passou a ter dupla função, armazenador, por possuir capacidade suficiente para tal propósito e decantador, pois realiza melhor separação do OC1 da água. Caso haja necessidade de aumentar a corrente de OC1 no processo de limpeza do gás de coqueria, o tanque decantador pode ser operado no regime *just in time*.

Segundo Ndiaye e colaboradores (2004), é importante conhecer de forma clara a influência de todas as variáveis do processo em relação ao resultado, mesmo que sejam variáveis menos significativas e que se mantêm constantes, pois de alguma forma podem modificar o resultado final do processo. Repensando o processo, foram relacionadas 4 variáveis sendo discutido o papel de cada uma no processo de separação de naftaleno do óleo creosoto:

- a) Vapor da Base: vapor da base é uma das três variáveis mais significativas do processo, a qual é responsável pelo transporte global de massa e maior dispersão da mistura dentro da coluna. Conforme apresentado, quanto maior a vazão de vapor na base da coluna, melhor será o rendimento final de separação, mas também gera um maior fluxo de água no tanque separação. Entretanto, se a vazão for muito baixa, o transporte de massa não ocorre de forma satisfatória para a próxima etapa do processo (etapa de condensação e retirada do naftaleno contido no óleo);
- b) Temperatura do pré-aquecedor: outra variável estudada e de extrema importância, quanto maior sua temperatura, maior ocorre o desprendimento do naftaleno do óleo. Uma elevação muito grande na temperatura poderia ocasionar reações químicas adversas como coqueamento, além de consumir mais energia para tal. Uma temperatura muito baixa poderia dificultar o araste a dispersão e conseqüentemente a separação dos componentes da mistura no condensador.
- c) Vazão do OC1: a vazão do OC1 para a coluna, afeta de forma inversa ao rendimento do processo, quanto menor a vazão, melhor é o resultado final do processo de separação. Entretanto, mas uma vazão muito baixa, pode ocasionar uma menor circulação do óleo na torre de limpeza do GCO (gás de coqueria), dessa forma deixando o gás muito saturado de naftaleno comprometendo a limpeza do gás de coqueria.
- d) Controle da pressão do topo: essa variável (pressão do topo), não entrou com uma variável fixa neste estudo (planejamento de experimentos) por já possuir seu valor definido

sendo conhecida sua influência sobre o processo. Porém sem o controle adequado, esta variável influenciava de forma negativa o processo de extração de naftaleno do OC1. As três formas de controle da variável pressão do topo são:

- Vazão de vapor da base, que apesar de ser controlada por uma válvula controladora automática ocasiona grandes variações por ser um vapor de reciclo de outros processos da área industrial;
- Pela manutenção da vazão de água do condensador, deixando sempre fixa, mantendo a temperatura do condensador na faixa de 90 ~ 95 °C e a pressão do topo entre 100 a 200 mmH₂O. A variação nessa vazão e pressão de água, resulta em desequilíbrio na condensação, prejudicando a retirada/extração do naftaleno. Há uma grande variação da vazão de água no momento da troca dos resfriadores primários de gás da planta, em que na etapa de colocar ou retirar de operação algum dos seis resfriadores, a vazão e pressão de água do sistema é alterada;
- A terceira forma de controlar a pressão do topo, é pela válvula de saída do processo, pois é nela que a linha de sucção que promove a extração do naftaleno no condensador está conectada, sendo a forma de controlar e manter a pressão do topo mais estável da melhor forma possível, tendo uma maior facilidade operacional.

De mão das informações supracitadas, foi proposto um segundo planejamento fatorial 2³, onde foram definidos novos valores de trabalho para as variáveis (VB, OC1 e T) respeitando os limites operacionais da planta, com as correntes modificadas. Além de controlar e monitorar de forma mais eficiente todas as variáveis envolvidas no processo tais como a pressão do topo e vazão do fluido de refrigeração do condensador.

A fim de demonstrar a estabilidade do processo, bem como a confiabilidade do planejamento foram utilizados 5 pontos centrais neste novo planejamento.

Segundo Caten (1996), é importante controlar as variáveis que de certa forma são mantidas constantes, mesmo que não tenham um efeito significativo no processo ou cujos efeitos já são conhecidos, pois alguma variação nelas pode influenciar de alguma forma nos resultados. A Tabela 8 apresenta os novos valores definidos de acordo com os limites operacionais da planta e a resposta aos mesmos.

Tabela 8: Estimativas por Pontos e Respostas com codificação

VB[kg/h]	OC1[m ³ /h]	T [°C]	Rendimento %
(-1) 2000	(-1) 1	(-1) 130	53,40
(+1) 3000	(-1) 1	(-1) 130	64,42
(-1) 2000	(+1) 3	(-1) 130	57,41
(+1) 3000	(+1) 3	(-1) 130	59,12
(-1) 2000	(-1) 1	(+1) 150	63,70
(+1) 3000	(-1) 1	(+1) 150	64,91
(-1) 2000	(+1) 3	(+1) 150	59,18
(+1) 3000	(+1) 3	(+1) 150	58,02
(0) 2500	(0) 2	(0) 140	60,53
(0) 2500	(0) 2	(0) 140	61,44
(0) 2500	(0) 2	(0) 140	60,11
(0) 2500	(0) 2	(0) 140	60,51
(0) 2500	(0) 2	(0) 140	60,80

Os resultados do primeiro planejamento demonstraram que os valores da variável VB, foram mais significativos na região de (+), logo, o novo *range* de valores de VB será $2000 < VB < 3000$ kg/h. Na região de (-) da variável vazão de OC1 com novo *range* de $1 < OC1 < 3$ m³/h, e na região de (+) da temperatura do OC1 com novo *range* de $130 < T < 150$ °C. Limites inferiores e superiores do processo foram levados em consideração como por exemplo: o máximo de vapor de base e o mínimo de vazão de óleo. Esses valores foram baseados na experiência operacional do processo, a fim de evitar falhas tais como: vazão muito baixa de óleo de modo a prejudicar a circulação na torre de limpeza do GCO, ou um tempo de residência muito alto na torre, gerando um óleo supersaturado de naftaleno. Outro fator, a vazão de vapor da base muito alta, pode resultar em um arraste exagerado de óleo dentro da torre, prejudicando sua dispersão entre os pratos do interior da coluna.

Os intervalos dos dados escolhidos para o novo planejamento foram obtidos avaliando as variáveis determinadas frente aos melhores rendimentos da planta demonstrados na Tabela 9:

Tabela 9: Valores dos melhores rendimentos do segundo planejamento

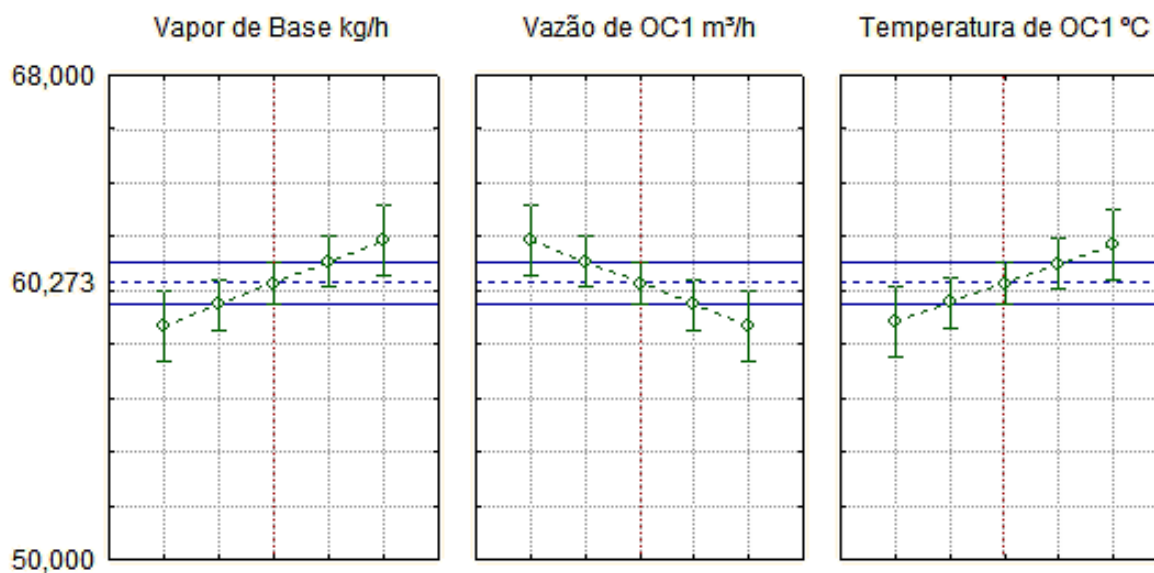
VB = 3000 kg/h, OC1 = 1 m ³ /h e T = 150° C, R = 64,91 %;
VB = 3000 kg/h, OC1 = 1 m ³ /h e T = 130° C, R = 64,42 %;
VB = 2000 kg/h, OC1 = 1 m ³ /h e T = 150° C, R = 63,70 %.

A Tabela 10 apresenta a análise de variância (ANOVA, 2º planejamento) dos resultados obtidos de acordo com os experimentos realizados e suas variações de operação com suas respectivas interações, sendo o novo valor do coeficiente de determinação igual a 0,93, valor este superior ao do primeiro planejamento, que foi de 0,89, apresentando um valor residual de 1,38 contra 2,71 do primeiro planejamento. Logo, foi possível determinar uma faixa de maior eficiência, com um rendimento de 64,91 %.

Tabela 10: ANOVA

Tabela ANOVA; Var Rendimento % R-sqr=0,9278 23; MS Residual=1,38					
DV: Rendimento %					
Variáveis	SS	df	MS	F	P
VB[kg/h]	<u>20,42</u>	<u>1</u>	<u>20,42</u>	<u>14,72</u>	<u>0,009</u>
OC1[m ³ /h]	<u>20,16</u>	<u>1</u>	<u>20,16</u>	<u>14,538</u>	<u>0,009</u>
T [°C]	<u>16,42</u>	<u>1</u>	<u>16,42</u>	<u>11,84</u>	<u>0,014</u>
VB x OC1	<u>17,05</u>	<u>1</u>	<u>17,05</u>	<u>12,30</u>	<u>0,013</u>
VB x T	<u>20,10</u>	<u>1</u>	<u>20,10</u>	<u>14,50</u>	<u>0,009</u>
OC1 x T	<u>12,80</u>	<u>1</u>	<u>12,80</u>	<u>9,231</u>	<u>0,022</u>
Erro	8,321	6	8,321		
Total SS	115,27	12	115,27		

A Figura 16 ilustra os efeitos que cada variável exerce sobre o processo estudado, neste segundo planejamento em que os efeitos continuam apresentando as mesmas tendências.

Figura 16: Gráfico de efeitos Principais para Rendimento (%)**Tabela 11:** Análise de variância da ANOVA

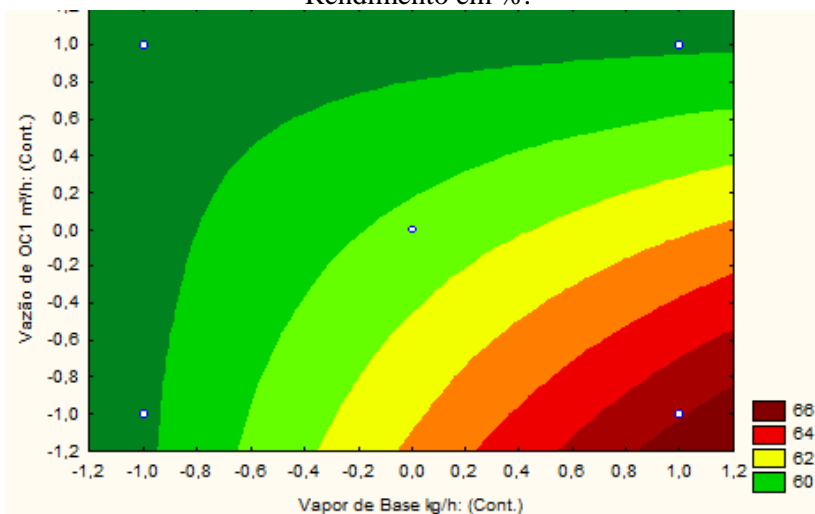
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcal
Regressão	106,9	3	35,65	29,99
Resíduo	8,321	7	1,189	
Total	115,3	10		

$$F_{cal.} = 29,99; \quad R^2 = 0,928; \quad F_{tabela} = F(3; 7; 0,05) = 4,35$$

Conforme a Tabela 11, o valor de F calculado ($F_{cal.}$) foi 6,9 vezes maior do que o F tabelado ($F_{cal} \geq F_{tab}$), consequentemente, os dados apresentam resultados estatisticamente significativos ao processo.

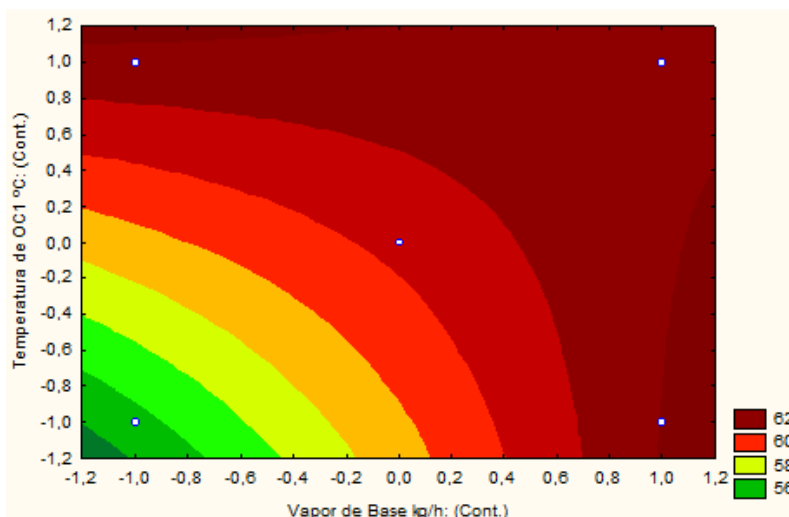
De acordo com a Figura 17, a interação das variáveis Vazão de OC1 *versus* Vapor de Base, se mostrou idêntica ao primeiro planejamento podendo ser feita a mesma análise do planejamento anterior, entretanto, neste segundo planejamento, foi observado um aumento relativo do rendimento de 18 % frente ao anterior.

Figura 17: Vazão de OC1 X Vapor de Base
Rendimento em %.



A Figura 18, ilustra a interação das variáveis Vapor de Base *versus* Temperatura do OC1. Comparando ao planejamento anterior esta interação apresentou maior área superficial para o rendimento flexibilizando o intervalo de uso das duas variáveis frente ao rendimento do processo.

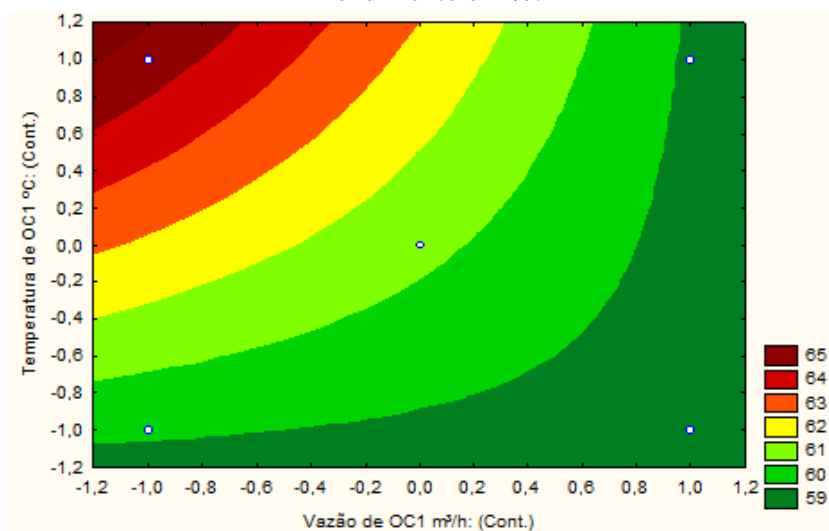
Figura 18: Vapor de Base X Temperatura
Rendimento em %.



A interação das variáveis, Vazão de OC1 *versus* Temperatura do OC1 é ilustrada na Figura 19. Mesmo sendo inversamente proporcional ao rendimento, a vazão de OC1 deve

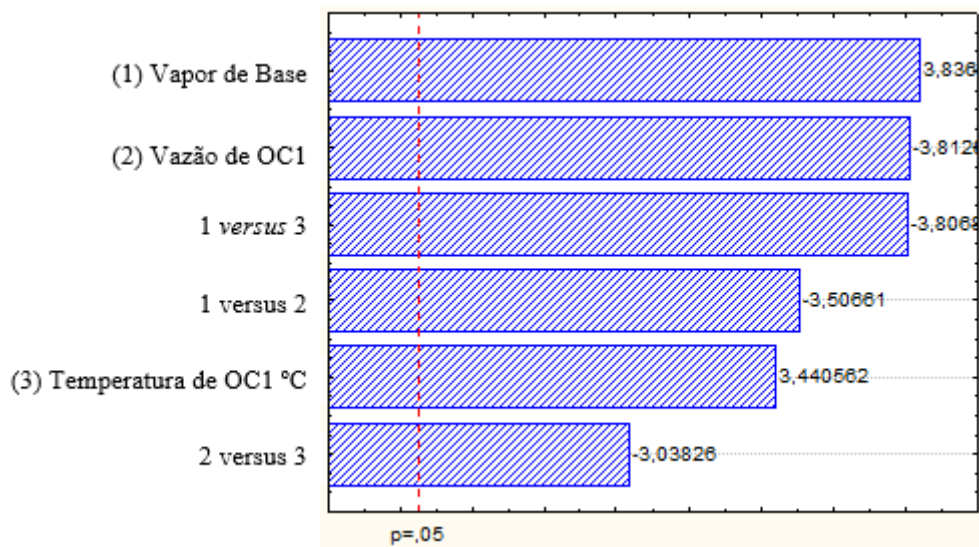
ser mantida próxima ao limite superior estudado, visto que esta variável tem influência global na produção de OC1 pobre, não podendo a mesma ser controlada somente para atender a melhora do rendimento de separação do naftaleno. Comparado ao primeiro planejamento, a área de destaque foi reduzida em relação ao gráfico do planejamento anterior, entretanto com um aumento de 13 % no valor do rendimento do processo.

Figura 20: Vazão de OC1 X Temperatura
Rendimento em %.



O gráfico de Pareto (Figura 20) apresenta as variáveis que atingiram o p-valor $< 0,05$ (95 % de confiança), dessa forma observa-se que todas as variáveis e interações foram estatisticamente significativas ao processo, com seus valores dentro do intervalo de 95 % de confiabilidade. Destacam-se as variáveis VB e a OC1, que diferente do primeiro planejamento, foram significativas para o processo. Isso demonstra uma maior confiabilidade no planejamento.

Como resultado, foi obtido um R^2 no valor de 0,93, um ajuste do modelo de regressão melhor do que o planejamento anterior, demonstrando que os ajustes feitos na planta tornaram o processo mais confiável e estável.

Figura 21: Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados

6. CONCLUSÃO

Com o objetivo de otimizar uma planta carboquímica de uma indústria siderúrgica, utilizou-se ferramentas estatísticas para auxiliar os estudos e impactos operacionais das variáveis do processo frente a resposta, da porcentagem de remoção de naftaleno do óleo creosoto.

O primeiro planejamento estatístico fatorial 2^3 mostrou que: dentro dos intervalos estudados das variáveis, o melhor rendimento foi de 55,83 % de remoção de naftaleno do óleo creosoto. Segundo o planejamento realizado, as variáveis VB e T foram proporcionais ao aumento de rendimento enquanto a variável OC1 foi inversamente proporcional ao mesmo. A análise do planejamento indicou que somente a variável OC1 era estatisticamente significativa, entretanto, pelo conhecimento e histórico da planta, não foi descartada a variável VB. Aplicando a equação de regressão do modelo estatístico obtida no primeiro experimento, observou-se que não foi possível a determinação de um máximo global.

De acordo com a experiência sobre o processo, a aplicação de valores muito além dos intervalos propostos do planejamento de experimento, ocasionariam outros problemas na planta, sendo o principal relacionado a custos. Com o aumento dos valores das variáveis, ocorre o carregamento (perda) do OC1 na corrente de água do processo de separação, pois o tanque de separação da mistura água/óleo não comporta uma grande vazão de material devido ao seu pequeno volume, não havendo, assim, o tempo necessário para que ocorra o processo de separação por decantação. Levando em consideração o baixo tempo de residência do material em seu interior, foi proposta uma alteração na corrente de OC1 Pobre, by passando o tanque de decantação direcionando a corrente para o tanque de recuperação, que passou a ter dupla função, decantador e estoque de OC1 Pobre.

O segundo planejamento estatístico fatorial 2^3 foi aplicado à nova configuração de corrente de escoamento elevando o rendimento da remoção de naftaleno do óleo creosoto de 55,83 % para 64,91 %, apresentando um ganho real de 9,08 % e um ganho relativo de 16,26%. É importante ressaltar que não houve investimentos financeiros na planta, somente alteração da corrente OC1/água após o condensador, passando o tanque de decantação para o tanque de recuperação, o qual passou a trabalhar no sistema *just in time*, criando um modo operacional com o melhor rendimento, respeitando todos os limites operacionais da planta, com valores das variáveis: VB = 3000 kg/h, OC1 = 1 m³/h e T = 150° C.

7. BIBLIOGRAFIA

ALAM, Md, Z., Muyibi, S, A. e TORAMA, J. (2006). Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4 - dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 674–677.

ALMEIDA, F. A. C.; RIBEIRO, C. F. A.; GOMES, J. P. Otimização do processo de secagem osmótica na obtenção de produtos secos de manga Tommy Atkins. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 576-584, 2005.

ALVARES, F. R. A., MAIRAL, A. P., BAKER, R. W., Separation of Vapor-Phase Alcohol/Water Mixtures via Fractional Condensation Using a Pilot-Scale Dephlegmator: Enhancement of the Pervaporation Process Separation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2004, 43, 173-183.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to designs**, data analysis and model building. Wiley, New York, 1978.

BONDUELLE, A. Aplicação do Planejamento de Experimentos no Controle de Fabricação de Chapas de Fibras de Madeira. **CERNE**, v.6, n.2, P.001-010, 2000.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS, A. Jr.; SIMON, N. M.; SILVIO, F. A. P. e LIMA, L. P. D.; DIAS, E. C. Planejamento Estatístico de Experimentos como Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada. **Química Nova**, v. 30, n. 3, jan. /ago. 2007.

CARDONA, C. A.; NAVARRO, I. R. e METALLANA, L. G. Medicion de Equilíbrio Líquido-Vapor del Sistema Metanol Acetato de Metilo. **Revista Colombiana de Química**. v. 35, n. 1, out./mai. 2006.

CASTRO, D. S., SILVA, W. P., GOMES, J. P., AIRES, J. E. F., AIRES, K. L. C. A. F., JUNIOR, A. F. S. Desenvolvimento e avaliação sensorial de goiaba-passa desidratada osmoticamente. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.21, jan./aug. 2017.

CATEN, C. S. e RIBEIRO, J. L. D. **Etapas na otimização experimental de produtos e processos: discussão e estudo de caso**. Prod. [Online]. 1996, vol.6, n.1, p.45-64.

CHANG, C. M.; JENWHANG, T.; HUANG, S. D.; WANG, D. H.; TSAI, S. T. e HUNG, T. T. M. Thermoplasticity and strength improvement of coking coal by addition of coal extracts. **Fuel**. v. 117 Part. A, 30 jan. 2014.

CHANG, I. S. e SHI VPURI, R. A Multiple-Objective Decision-Making Approach for assessing simultaneous improvement in die life and casting quality in a die casting process. **Quality Engineering**, vol. 7, n 2, p. 371-383, 1995.

CHOPANE, S. P.; ; DHALE, A. D.; CLARK, A. M.; KIESLING, C. W.; MYRANT, L. K.; JACKSON, J. E. e MILLER, D. J. **Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium (VLLE) and Vapor Pressure Data for the Systems 2- Methyl-1, 3-dioxolane(2MD) + Water and 2, 4-Dimethyl-1, 3- dioxolane (24DMD) + Water**. J. Chem. Eng. Data 2003, 48, 44.

DERMIRBAS, A. **Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass**. 2000. In OLIVEIRA, F. M. R, Liquefação de resíduos. (Dissertação de Mestrado) em Engenharia Química, Universidade Federal Santa Catarina, dez. 2016.

EPALANGA, K. M. S. **Otimização de uma coluna de destilação ‘V-104 Stabilizer’ de produção de LPG**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, nov. 2005.

ESPINAL, A. A. C., **Órdenes de experimentación em diseños factoriales**. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Catalunya, Espanha. 2007.

FLORIANNE, C. B.; RICHART, V. R.; SANCHEZ, B.; ULISSES, A. I. Simulación Molecular del Equilíbrio Líquido-Vapor de la Mezcla N₂- NC₅ por Simulaciones Monte Carlo. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v.4, n.4, out./dez. 2013.

FONTÃO, H.; LOPES E. M. Aplicação da Ferramenta Planejamento de Experimentos no Marketing de Relacionamento: Um Estudo de Varejo. **REMark – Revista Brasileira de Marketing**, v. 9, n. 3, p 144-169, set./dez. 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, L. B. **Princípios de Operações Unitárias**, 2a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GARCIA, M.O.G., CIMAS, M.G.; RIO, F.A. e PATÓN, P. **Procedimento para la obtención de naftalina refinada**. Patent ES 2 130 071 A1, Jun. 1999.

GEORGE, M. L., **Lean seis sigmas para serviços: como utilizar a velocidade Lean e qualidade seis sigmas para melhorar serviços e transações**. Rio de Janeiro: Quality mark 2004.

GONÇALVES, R. V. **Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais**. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

HOFFMANN, J., JENSEN, C. U., ROSENDAHL, L. A. Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries, Part 1: Fractional distillation and characterization. **Fuel** 165 (2016) 526–535.

HOFFMANN, J. Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries- Fractional distillation and characterization. **Fuel**, v.165, mar/out. 2015.

HUNT, G. M. e GARRAT, G. A. **Wood preservation**. New York, McGraw-Hill, 1. 3^a edição. 433p. 1967.

ISSUFO, C. H. N.; CALU, J.; LOPES, N. P. R.; NAZARETH, T. S. Disponível em: <<http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html>> Acesso em jan.2018.

JIÃO, T.; WANG, H.; DAI, F.; LI, C. e ZHANG, S. **Thermodynamics Study on the Separation Process of Cresols from Hexane via Deep Eutectic Solvent Formation.** Ind. Eng. Chem. Res. 2016.

LI, H.; HUANG, W.; XINGANG, L. e GAO, X. **Application of the Aldolization Reaction in Separating the Mixture of Ethylene Glycol and 1, 2-Butanediol: Thermodynamics and New Separation Process.** School of Chemical Engineering and Technology, 2016. Ind. Eng. Chem. Res. 2016.

LOPES, E. M.; FONTÃO, H. e GONÇALVES, A. S. Significant Factors in the Technological Profile of Innovative Companies in the Return of capital in Technological Innovation. **International Journal of Innovation.** v.10, mar./jun. 2013.

LOPES, J. B.; DALLANU, L. A. O.; MOREIRA, L. F. P.; CARREIRO, M. C.; RODRIGUES, B.; MENDES, P. C. e STOLFV, N. A. G. Novas variáveis quantitativas para avaliação das aderências pericárdicas. Ferramentas úteis na pesquisa experimental. **Acta Cirúrgica Brasileira.** v. 24 (2) 2009.

LOWRY, H. H. Chemistry of Coal Utilization, 2nd Suppl. Vol., 12 Wiley, New York, 1993.

LUCADAMO, G. A., BERNHARD, D. P., ROWLES, H. C. Improved ethylene and LPG recovery through dephlegmator technology, **Air Products & Chemicals Inc., Allentown, Pennsylvania 18195, USA** aug./set. 1987.

MARINI, G. **Avaliação por planejamento de experimentos dos efeitos da composição do meio de cultura e das variáveis de indução na expressão de pneumolisina de Streptococcus pneumoniae em Escherichia coli.** 2011, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química.

MARQUES, M. F.; POLOPONSKY, M.; CHAVES E. G. Estudo Comparativo de Polimerização de Propileno com Diferentes Catalisadores Metalocênicos Através de um Planejamento de Experimentos. **Instituto de Macromoléculas, UFRJ Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 1, p. 48-59, 2002.

MARTINEZ, J.B. **Conservación de maderas en sus aspectos teóricos, industrial y económico I**, estudio técnico de los antisépticos de tipo oleaginoso. Madrid, Ministério da Agricultura, 1952.

MAYANI, V. J.; MAYANI, S. V.; LEE, T.; PARK, S. K. A non-chromatographic method for the separation of highly pure naphthalene crystals from pyrolysis fuel oil. **Separation and Purification Technology** 80 (2011) 90–95.

MEI, Li.; GOUNG, M.; GUO, H.; SUM, Z.; WU, J.; Steady-state thermodynamic simulation and structural design of the dephlegmator used in mixed-refrigerant Joule-Thomson refrigerators. **Applied Thermal Engineering** 106 (2015) 480–492.

MONTGOMERY, D. C e RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**, 4ª edição, 2009.

MORGAN, E.; BURTON, K. W. e NICKLESS, G., Optimization using the super modified Simplex Method. **Chemom Intell Lab Syst**, v . 8, p. 97-107, 1990.

NDIAYE, P.I.; MOULIN, P.; DOMINGUEZ, L.; MILLET, J.C.; CHARBIT, F. Treatment of silica effluents: ultrafiltration or coagulation – decantation. **Journal of Hazardous Materials** B116 75-81- 2004.

NESTLER, F. H. M. The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis. Madison, **Forest Products Laboratory**, 1974, 31.p.

PEDERSEN, T. H.; JENSEN, C. U.; SANDSTROM, L. e ROSENDAHL, L. A. Full characterization of compounds obtained from fractional distillation and upgrading of a HTL bio crude. **Applied Energy**, v. 10, out./mai. 2016.

PERRY, H. R., GREEN, D. W. “**Perry’s Chemical Engineers’ Handbook**”, 1997, Ed. McGraw Hill, New York, 7 ed.

ROBERT P. C., **A Medida do Mundo: A busca por um sistema universal de pesos e medidas**. Zahar. p. 86, 2011.

ROCHE, J. N. Coal tar creosote, its composition and how it functions as a wood preservative. **Journal of the FRRS, Madison**, 75-9, 1952.

RODRIGUES, M. I e IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 3ª Ed, Campinas, SP, Editora Cárita, 2014.

SIGMA-ALDRICH, **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. Data de revisão nov. 2015.

SIGMA-ALDRICH, **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos Naftaleno**, Data de revisão mar. 2016.

SMITH, J. M; VAN NESS, H.C.; ABBOLT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª edição, editora LCT. 2007.

STINGHEN, A. O. **Estratégias de Otimização de Processos**. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal de Campinas, 1998.

TSIRLIN, A.M.; KAZAKOV, V. e ZUBOV, D.V. **Finite-Time Thermodynamics: Limiting Possibilities of Irreversible Separation Processes**. Program System Institute, Russian Academy of Science, 106. Set. 2002.

VANE, L. M.; ALVAREZ, F. R.; MAIRAL, A. P.; W. BAKER, R. W.; Separation of Vapor-Phase Alcohol/Water Mixtures via Fractional Condensation Using a Pilot-Scale Dephlegmator: Enhancement of the Pervaporation Process Separation Factor. **Ind. Eng. Chemical Res**, Vol. 43, No. 1, 2004.

VASILIEV, L. L., VOLOKHOV, G. M., GIGEVICH, A. S., Rabetskii, M. I., "Heat pipesbased on Naphthalene", 1988, **Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal**, Vol. 54, No.6, pg.934-938.

WILKINSON, J. G. - **Industrial timber preservation**. London Associated Business Press, 532p. 1979.

YAZBEK, W., DELEBARRE, A. Separation of volatile compounds by condensation in a fluidized bed. **Chemical Engineering Science** 60 (2005) 577 – 588.

YE, Y. F., MU, M., WEI, X. Y., LIU, J.M.Increase of acenaphthene content in creosote oil by hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 104, dez./mar. 2016.

YOUSEF, A. M., ELDRAINY, Y. A., MAGHLANY, W. M. E., ATTIA, A. Biogas upgrading process via low-temperature CO₂ liquefaction and separation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v.45, jun. /jul. 2017.

ZEITSCH, K. J. **Extractive Condensation: A New Separation Process**. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 4123-4124.