

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VICTOR CESAR PUGLIESI DE SOUSA

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA COLUNA DE ESGOTAMENTO PARA
REMOÇÃO DE CLORO DE CORRENTE AQUOSA UTILIZANDO TÉCNICAS DE
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Maceió

2017

VICTOR CESAR PUGLIESI DE SOUSA

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA COLUNA DE ESGOTAMENTO PARA
REMOÇÃO DE CLORO DE CORRENTE AQUOSA UTILIZANDO TÉCNICAS DE
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio
Soletti

Coorientador: Dr. Julio Inácio de
Holanda Tavares Neto

Maceió

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante

S719s Souza, Victor Cesar Pugliesi de.

Simulação e análise de uma coluna de esgotamento para remoção de cloro de corrente aquosa utilizando técnicas de planejamento experimental / Victor Cesar Pugliesi de Souza. – 2017.

64 f. : il. color., grafs., tabs..

Orientador: João Inácio Soletti.

Coorientador: Júlio Inácio Holanda Tavares Neto.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 61-64.

1. Simulação. 2. Análise estatística. 3. Cloro. 4. Planejamento experimental.
I. Título.

CDU: 66.067.9

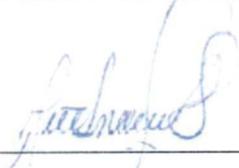
Victor Cesar Pugliesi de Sousa

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA COLUNA DE
ESGOTAMENTO PARA REMOÇÃO DE CLORO DE CORRENTE
AQUOSA UTILIZANDO TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL**

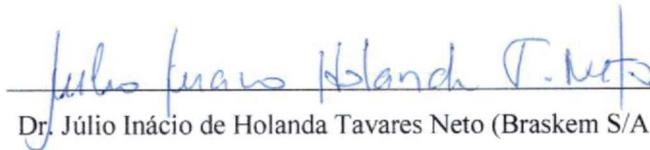
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 23 de junho de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Orientador)



Dr. Júlio Inácio de Holanda Tavares Neto (Braskem S/A – Coorientador)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel (CTEC/UFAL)



Prof.ª Dr.ª Dayana de Gusmão Coelho (CTEC/UFAL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por tudo que Ele me concedeu na vida até hoje, pais, noiva, família e amigos maravilhosos. Por todas as experiências já vividas, todas os objetivos alcançados, ainda que com muita dificuldade, por todo apoio em superá-las.

Agradeço aos meus pais, Milton Cesar de Sousa e Sandra Maria Pugliesi de Sousa, por toda condição que me foi dada até os dias de hoje. Por serem tão maravilhosos e sempre fazerem parte da minha vida de uma forma tão intensa, me acompanhando em todas as atividades, me servindo de inspiração e me dando força e motivação para alcançar meus objetivos.

Também, agradeço a minha noiva, Gabriela Teixeira de Melo, que me aturou e me apoiou em momentos de decisões difíceis e por me fazer uma pessoa melhor. Por, além disso, ter me dado a oportunidade de também fazer parte de uma família tão maravilhosa, composta de pessoas muito especiais.

Agradeço aos meus tios, tias, primos e primas que sempre estão presentes na minha vida, independentemente da distância. Aos meus tios e tias por sempre me incentivarem nas minhas caminhadas e cuidarem de mim sempre que preciso, aos meus primos e primas por serem mais do que isso, serem meus irmãos.

Agradeço à família LASSOP, em especial os professores João Inácio Soletti, Sandra Helena Vieira de Carvalho, Amanda Santana Peiter, Lucas Meili e Dayana Gusmão, por me acolherem desde o segundo ano do período de graduação, por serem meus orientadores em tempo integral e terem me inspirado nesse sonho que tenho na vida de lecionar.

Agradeço ao meu coorientador Julio Inácio de Holanda Tavares Neto, pelo conhecimento compartilhado, não só para o desenvolvimento deste trabalho, mas também durante o período de estágio na Braskem. Sem esquecer do coach Angelo Athanasakis, pois ambos me serviram de espelho para seguir na carreira de engenheiro químico.

“Se vai tentar siga em frente.

Senão, nem comece!
Isso pode significar perder namoradas
esposas, família, trabalho...e talvez a
cabeça.

Pode significar ficar sem comer por dias,
Pode significar congelar em um parque,
Pode significar cadeia,
Pode significar caçadas, desolação...

A desolação é o presente
O resto é uma prova de sua paciência,
do quanto realmente quis fazer
E farei, apesar do menosprezo
E será melhor que qualquer coisa que possa
imaginar.

Se vai tentar,
Vá em frente.
Não há outro sentimento como este
Ficará sozinho com os Deuses
E as noites serão quentes
Levará a vida com um sorriso perfeito
É a única coisa que vale a pena.”
(Charles Bukowski)

“Quando as dificuldades da mortalidade nos
humilham, refinam, ensinam e abençoam,
elas podem ser instrumentos eficazes nas
mão de Deus para tornar-nos pessoas
melhores.”

(Howard W. Hunter)

“Quando não houver saída
Quando não houver mais solução
Ainda há de haver saída
Nenhuma ideia vale uma vida

Quando não houver esperança
Quando não restar nem ilusão
Ainda há de haver esperança
Em cada um de nós algo de uma criança

Enquanto houver sol
Ainda haverá

Quando não houver caminho
Mesmo sem amor, sem direção
A sós ninguém está sozinho

É caminhando que se faz o caminho
Quando não houver desejo
Quando não restar nem mesmo dor
Ainda há de haver desejo
Em cada um de nós aonde Deus colocou”

(ENQUANTO HOVER SOL, de Sérgio Britto)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo simular, analisar e otimizar uma coluna real de remoção de cloro presente em corrente aquosa. Trata-se coluna de *stripping* que opera à pressão atmosférica e é composta por 3 estágios de equilíbrio, sendo dois estágios contendo 3 metros de recheio de Tri-pack de 1" cada e o terceiro referente ao fundo da coluna. Nesta coluna, entra pelo topo uma solução de água e cloro, denominada água clorada, que troca calor em um trocador de calor tipo placas com água de clorada proveniente da base da coluna. Pela base da coluna, em contracorrente, entra vapor saturado que possui o objetivo de remover o cloro da água clorada e manter a temperatura elevada no interior do equipamento. Além disso, pelo topo da coluna entra uma corrente de ácido clorídrico que possui o objetivo de aumentar a quantidade de íons de cloro na coluna favorecendo a formação do gás cloro e dificultando a formação de impurezas como o ácido hipocloroso. A simulação desta unidade foi realizada em ambiente Aspen Plus® e os experimentos computacionais foram realizados seguindo um planejamento experimental 2⁴ completo. Com os resultados das simulações, o software STATISTICA® foi utilizado para realização das análises estatísticas, com o objetivo avaliar os efeitos principais e de interação entre os fatores e gerar um metamodelo que descrevesse o processo. Os fatores escolhidos para a construção do planejamento foram: vazão de ácido clorídrico, vazão de vapor, vazão da corrente de água clorada e tipo de recheio. Através das análises estatísticas foi possível observar que os recheios escolhidos para serem estudados, Tri-pack e selas intalox, não possuem efeitos significativos para o processo, enquanto que a vazão de ácido clorídrico, a vazão de vapor, a vazão de água clorada e as interações entre vazão de ácido clorídrico e vazão de água clorada e entre vazão de ácido clorídrico e a vazão de vapor possuíram efeitos significativos. A partir disso foi realizado um planejamento experimental 3³ com objetivo de observar possíveis não-linearidades no intervalo trabalhado das variáveis. Realizando as análises estatísticas deste planejamento, foi possível determinar que as variáveis que se demonstraram significativas foram, em ordem decrescente: vazão de vapor, vazão de ACF e vazão de HCl. Além disso, as interações entre vazão de ACF e vazão de vapor e entre vazão de vapor e vazão de HCl também se demonstraram significativas. Além disso, foi observado que quando se é mantida a relação de 0,02 entre a vazão de HCl e vazão de ACF e 0,12 entre a vazão de vapor e a vazão de ACF, a corrente ADQ é praticamente isenta de cloro.

Palavras Chave: simulação, análise estatística, cloro, planejamento experimental.

ABSTRACT

The objective of this work was to simulate, analyze and optimize a real column of chlorine removal in the aqueous stream. This column is composed by 3 equilibrium stages, two stages containing 3 meters of Tri-pack 1" package in each one and the third one referring to the bottom of the column. The column operates at atmospheric pressure and uses saturated steam to remove the chlorine present in the water. The wastewater consisting of saturated water with chlorine (chlorinated water) pass through a process of heat exchange with the dechlorinated water stream arising from the column bottom, after that, the chlorinated water stream gets in by the top of the column. Saturated steam is introduced from the bottom of the column in countercurrent with chlorinated water to raise the temperature inside the column and facilitate the release of the chlorine gas into the chlorinated water. In addition of that, a stream of hydrochloric acid also enters by the top of the column to increase the amount of chlorine ions and favors the formation of chlorine gas and makes it difficult to form impurities such as hypochlorous acid. The simulation of this unit was performed in Aspen Plus® and the computational experiments were performed following a complete experimental design 2^4 . The STATISTICA® software was used to perform the statistical analysis of the results of the simulations, to evaluate the main effects and interaction effects between the factors and generate a metamodel that describes the process. The selected factors for this work were: hydrochloric acid flow, steam flow, chlorinated water stream flow rate and package type. Analyzing the studied packages by the statistical results, it was observed that both of them, Tri-pack and Intalox saddles, do not have significant effects on the process, while hydrochloric acid flow, steam flow and chlorinated water flow were significant as the interactions between hydrochloric acid flow and chlorinated water flow and the interactions between hydrochloric acid flow and steam flow. Thus, a 3^3 experimental design was performed using the significant factors in the experimental planning 2^4 as variables, to observe possible peaks in the worked interval of the variables. Through this work, it was possible to define that the significant factors were, in descending order: steam flow, chlorinated water flow and hydrochloric acid flow. In addition, the interactions between chlorinated water flow and vapor flow and between steam flow and hydrochloric acid flow.

Key Words: simulation, statistical analyses, chlorine, design of experiments.

Lista de Figuras

Figura 1- Desenho esquemático de uma coluna de stripping com operação em contracorrente e com estágios.	19
Figura 2- Determinação gráfica do número de pratos teóricos.	21
Figura 3- Desenho esquemático de uma coluna de pratos.....	23
Figura 4- Principais tipos de passagem utilizados nos pratos.	24
Figura 5- Desenho esquemático do fluxo de líquido e gás no prato n de uma coluna de stripping.	26
Figura 6- Desenho esquemático de uma coluna de recheio.....	28
Figura 7- Recheios randômicos mais utilizados.	28
Figura 8 - Desenho esquemático de um planejamento experimental.	34
Figura 9- Fluxograma da coluna de stripping.....	38
Figura 10- Gráfico Normal.	48
Figura 11- Diagrama de Pareto.....	49
Figura 12- Gráfico predito versus observado.	51
Figura 13- Superfície de respostas: vazão de vapor e vazão de ACF versus concentração de cloro na base.	52
Figura 14 - Superfície de resposta vazão de ACF x vazão de vapor x $[Cl_2]_{base}$	56
Figura 15 - Superfície de resposta: vazão de vapor x vazão de HCl x $[Cl_2]_{base}$	57
Figura 17 - Análise de sensibilidade em termos de variáveis codificadas.	58

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Solubilidade de Cl ₂ em água	16
Tabela 2- Altura ideal do downcomer em relação a pressão de operação.....	27
Tabela 3 - Descrição de correntes mostradas na Figura 9.	38
Tabela 4- Dados utilizados no projeto do trocador de calor.....	39
Tabela 5- Dados das correntes para simulação da stripper.....	40
Tabela 6 - Propriedade dos recheios utilizados no trabalho.	40
Tabela 7- Níveis inferiores e superiores dos fatores escolhidos.....	41
Tabela 8- Planejamento experimental 2 ⁴ em termos de variáveis codificadas.....	42
Tabela 9- Dados do projeto do trocador de placas utilizando o EDR®.	44
Tabela 10- Correntes de entrada para os equipamentos.	45
Tabela 11- Correntes que saem dos equipamentos.....	46
Tabela 12- Resultados obtidos através das simulações.	47
Tabela 13- Tabela de efeitos gerada a partir do software STATISTCA®.	47
Tabela 14- Tabela de coeficientes de regressão.	49
Tabela 15- Tabela de análise de variância (ANOVA).....	50
Tabela 16 - Níveis dos fatores para o planejamento experimental 3 ³	52
Tabela 17 - Matriz do planejamento experimental 3 ³ e resultados obtidos.....	53
Tabela 18 - Tabela de efeitos do planejamento experimental 3 ³ gerado a partir do STATISTICA.	54
Tabela 19 - Tabela de análise de variância (ANOVA) do planejamento 3 ³	55
Tabela 20 - Tabela de coeficientes de regressão do planejamento experimental 3 ³	55
Tabela 21 - Ponto ótimo obtido através do método GRG.	57
Tabela 22 - Dados da análise de sensibilidade.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivos Gerais	11
2.2	Objetivos Específicos	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	Cloro	12
3.1.1	Características e Aplicações	12
3.1.2	Processo de Produção do Gás Cloro	13
3.1.3	Solubilidade e Hidrólise do Cloro	15
3.2	Processo de <i>Stripping</i>	17
3.2.1	Método Gráfico para Projeto de uma Coluna de Pratos	19
3.2.2	Relações de Equilíbrio	20
3.2.3	Balço de Massa de uma Coluna de Pratos (reta de operação)	20
3.2.4	Determinação do Número de Estágios Teóricos.....	21
3.2.5	Método Algébrico para Determinação do Número de Estágios Teóricos	22
3.2.6	Colunas de Pratos.....	22
3.2.7	Cálculo do Diâmetro e Altura da Torre	26
3.2.8	Colunas de Recheio	27
3.3	Planejamento Experimental.....	32
3.3.1	Planejamento Experimental 2^k	34
3.3.2	Planejamento Experimental 3^k	35
3.4	Estado da Arte	36
4	METODOLOGIA	38
4.1	Simulação	38
4.1.1	Trocador de Calor	39

4.1.2	Coluna de <i>Stripping</i>	40
4.2	Planejamento Experimental	41
4.3	Otimização.....	42
5	RESULTADOS	44
5.1	Simulação	44
5.1.1	Trocador de Calor	44
5.1.2	Coluna de <i>Stripping</i>	44
5.2	Planejamento Experimental 2 ⁴	46
5.3	Planejamento Experimental 3 ³	52
5.4	Otimização.....	57
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1 INTRODUÇÃO

O cloro possui diversas aplicações que variam desde a produção de ácidos lacrimogênicos até o tratamento de água. Uma das suas principais aplicações é a produção de EDC (1,2-dicloroetano), para posterior produção de MVC (mono-cloreto de vinila) e, finalmente, produção de PVC (poli-cloreto de vinila).

Há várias formas de se obter o gás cloro, como através da reação entre cloreto de sódio e ácido nítrico formando gás cloro, nitrato de sódio, água e cloreto de nitrosilo. Este processo foi utilizado por várias empresas de fertilizantes, tendo como principal objetivo a produção do nitrato de sódio. Outra forma de obtenção é através da oxidação do ácido clorídrico à altas temperaturas. Porém, o processo mais utilizado é conhecido como eletrólise, onde se faz necessário o uso de células eletrolíticas (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

As empresas que possuem o objetivo de produzir o gás cloro através da eletrólise são conhecidas como cloro-soda, uma vez que, além do gás cloro, também produz soda cáustica. Este tipo de indústria opera da seguinte maneira: uma corrente contendo uma solução aquosa de sal, também conhecida como salmoura, é obtida em uma área de mineração e encaminhada para tratamento.

Após o tratamento adequado, a salmoura é injetada em células eletrolíticas compostas de região anódica, região catódica e separador. Os separadores mais utilizados na indústria são diafragma, membrana e mercúrio, sendo este último descontinuado através do tempo devido as leis ambientais estarem cada vez mais exigentes.

Após o processo de eletrólise, uma solução aquosa composta por soda cáustica (NaOH) e cloreto de sódio (NaCl), também conhecida como licor de células, é encaminhada para área de evaporação, que possui o objetivo de concentrar o NaOH e retirar os cristais de NaCl presentes na solução. O hidrogênio (H₂), também produzido durante a eletrólise, é encaminhado para as caldeiras com o objetivo de produzir energia através da sua combustão. E, por fim, o cloro (Cl₂) é encaminhado para tratamento e, em seguida, encaminhado para área de produção de EDC.

O tratamento do cloro tem como objetivo retirar as impurezas inerentes ao processo, como hidrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, sal e água. Fazem parte deste processo as operações de resfriamento, filtração, secagem, compressão, liquefação, abatimento e estocagem.

A etapa de filtração tem como objetivo retirar as partículas sólidas presentes na corrente de gás cloro que sai das células eletrolíticas. As etapas de resfriamento e secagem são responsáveis pela remoção de praticamente toda umidade presente nesta corrente, onde ao fim destas etapas possui concentração de menos de 1 ppm de umidade. Toda água removida da corrente de cloro é armazenada em um tanque denominado “vaso de água clorada”, uma vez que esta água possui cloro solubilizado. Parte da água presente no vaso é encaminhada para o controle de pH da salmoura e parte é encaminhada para tratamento e posterior utilização para serviços na planta. O cloro removido no processo de tratamento retorna para o início da etapa de resfriamento, já que este não pode ser descartado de forma alguma no ambiente.

As etapas de compressão e liquefação estão intimamente ligadas ao processo de estocagem, uma vez que após a compressão e, seguinte, resfriamento a corrente de gás cloro é liquefeita a temperatura ambiente permitindo que uma maior quantidade de cloro seja armazenada com um menor volume. Após a liquefação, o cloro que não foi liquefeito é direcionado para a etapa de abatimento, onde através do contato com a soda cáustica é produzido hipoclorito de sódio.

Para o tratamento da água clorada, Coelho et al. (2015) fala que o gás cloro pode ser removido da água elevando-se a temperatura, tipicamente até seu ponto de ebulição. No entanto, apenas a elevação da temperatura não seria capaz de remover o cloro presente em combinação com outros elementos, como é o caso do ácido hipocloroso (HClO). Para resolver esse problema, ácido clorídrico (HCl) pode ser adicionado à corrente, visando deslocar a reação de equilíbrio e consumir o HClO, devido ao efeito dos íons comuns, removendo por completo o cloro presente na fase aquosa. Equipamentos que permitam contato de fases, como colunas de *stripping*, podem então ser usados para promover a separação do cloro e de compostos clorados que possam comprometer o processo.

Este trabalho busca simular, analisar e otimizar uma coluna de *stripping* real utilizada na remoção de cloro utilizando simulações realizadas através do software comercial Aspen Plus® e técnicas de planejamento experimental, utilizando o software comercial STATISTICA®, para identificar quais variáveis controladas de processo possuem efeitos significativos, bem como avaliar os efeitos das interações entre essas variáveis, e se obter um modelo estatístico (metamodelo) com o objetivo de otimizá-lo para uma melhor eficiência da coluna, no que diz respeito a remoção do gás cloro em uma corrente de água clorada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo simular uma coluna real de remoção de cloro presente em corrente aquosa e otimizá-la utilizando técnicas de planejamento experimental.

2.2 Objetivos Específicos

- Simular uma coluna real de remoção de cloro em corrente aquosa utilizando o software Aspen Plus®.
- Utilizar técnicas de planejamento experimental para avaliar a coluna, tomando como fatores a vazão de HCl, vazão de vapor, vazão de água clorada e tipos de recheios utilizados.
- Utilizar o software STATISTICA® para realizar a análise estatística dos dados obtidos através do simulador, seguindo a sequência de experimentos descrita no planejamento experimental, utilizando a tabela de análise de variância (ANOVA) e avaliando os efeitos principais e de interação entre os fatores escolhidos.
- Através das análises utilizar o metamodelo (modelo estatístico) para otimizar a remoção do cloro na coluna.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cloro

3.1.1 Características e Aplicações

Em condições normais de temperatura e pressão, o gás cloro possui coloração amarela-esverdeada e, quando inalado, ataca os pulmões causando edema e, conseqüente, espessamento do sangue. Este gás produz sintomas suaves após prolongada exposição a uma concentração de 1 ppm no ar, sendo esta concentração inferior a concentração detectável através do olfato humano que é de 3,5 ppm (STRINGER; JOHNSTON, 2001).

Estima-se que este elemento compõe cerca de 0,15% da crosta terrestre em forma de clorados, os principais são: cloreto de sódio (NaCl), carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de potássio (KCl) (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

O cloro é bastante utilizado direta e indiretamente nas indústrias químicas para produção de compostos orgânicos e inorgânicos. Este elemento é utilizado diretamente em indústrias de papel e celulose como agente branqueador para fornecer um produto de melhor qualidade. Além disso, também é bastante utilizado no tratamento de água, sendo responsável pela eliminação de sulfeto de hidrogênio, compostos de ferro e compostos orgânicos responsáveis por dar odor e gosto desagradáveis associados a água. Após a utilização do cloro em tratamento de água, doenças transmitidas através da água, como a febre tifoide e cólera, foram erradicadas (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

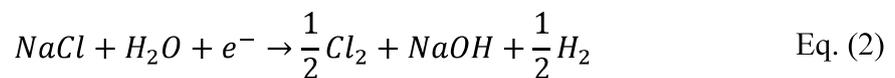
Na indústria de compostos orgânicos, a principal utilização do cloro é no processo produtivo do 1,2-dicloroetano (DCE) para posterior produção de monocloreto de vinila (MVC) e, finalmente, produção de policloreto de vinila (PVC), sendo este último bastante utilizado em diversos setores fabris em todo mundo.

Em indústria de compostos inorgânicos, sua maior utilização é a na produção de dióxido de titânio, sendo bastante utilizado como pigmento para tintas, papel, borracha e plástico. Outro composto inorgânico bastante conhecido e utilizado, é o hipoclorito de sódio, de cálcio e de lítio, sendo o primeiro bastante utilizado em produtos de limpeza para casa e para tratamento de água de piscinas.

3.1.2 Processo de Produção do Gás Cloro

Indústrias que produzem o gás cloro são geralmente chamadas de cloro-soda. Isso se deve ao fato de que a maior parte do gás cloro é produzida através da eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, também conhecida como salmoura, onde nesta etapa do processo são formados gás cloro, soda cáustica e gás hidrogênio.

A equação básica para o processo de eletrólise da salmoura descrita por Desiderio e Nibbering (2010) é mostrada a seguir.



Para este tipo de processo é utilizado um equipamento conhecido por célula eletrolítica. Este equipamento é composto de um ânodo, um cátodo e um separador que tem como objetivo separar a região anódica da região catódica. Os separadores mais utilizados na indústria são: diafragma, membrana e mercúrio.

O processo de eletrólise ocorre da seguinte forma, a salmoura é introduzida na célula eletrolítica na região anódica, onde há a oxidação dos íons cloro. Os íons de cloro são atraídos pelo ânodo e são liberados na forma de gás cloro. Os íons de sódio, por sua vez, são atraídos pelo cátodo e transportados através do separador. Além disso, a água presente na salmoura é reduzida na região catódica produzindo gás hidrogênio. Os íons hidróxidos (OH^-) se combinam com os íons de sódio formando hidróxido de sódio (soda cáustica) que são liberados através da região catódica. Se o separador estiver desempenhando o seu papel corretamente, os íons de cloro devem permanecer na região anódica e os íons hidróxidos devem permanecer na região catódica da célula (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

Em células cujo separador é o diafragma, os principais produtos são gás cloro, gás hidrogênio e licor de células, este último é uma solução composta de soda cáustica e cloreto de sódio. Geralmente, utilizando este tipo de separador, a salmoura alimenta a célula eletrolítica com pH entre 3 e 4 e temperatura que varia entre 60 e 70°C. Como produto, na região catódica, se obtém concentrações de 10 a 12% de soda cáustica presente no licor de células e 16% de cloreto de sódio que eventualmente passam pelo separador (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

Em células que utilizam membrana como separador, o processo é semelhante ao descrito para células que utilizam diafragma, porém no lugar do diafragma se utilizam membranas catiônicas seletivas responsáveis pela separação da água e de íons de sódio para a região catódica. A salmoura possui cerca de 320 g/L de cloreto de sódio, mas antes de alimentar a célula eletrolítica esta é diluída até uma concentração de 170 g/L, com pH entre 2 e 5. O cloro produzido tem entre 97 e 99,5% de pureza e contém de 3 a 0,5% de oxigênio. O licor de células produzido possui concentração de 30 a 35% de soda cáustica e menos de 100 ppm de cloreto de sódio (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

Para o caso de células que utilizam mercúrio o processo se diferencia dos demais, uma vez que neste caso o próprio mercúrio se comporta como o cátodo. O ânodo é posto paralelamente a base da célula e por onde passa uma corrente de mercúrio. Assim como nos casos do diafragma e da membrana, o cloro é produzido na região anódica e liberado. Já os íons de sódio são diluídos na corrente de mercúrio e direcionado a uma torre decompositora, onde a água retira quimicamente o sódio da corrente, produzindo gás hidrogênio e soda cáustica, enquanto que o mercúrio retorna ao processo. Esse método é capaz de alcançar uma concentração de 50% de soda cáustica, porém por questões de saúde ocupacional e ambientais a utilização deste tipo de célula tem sido descontinuada na indústria (DESIDERIO; NIBBERING, 2010).

Após a eletrólise o licor de células, geralmente, é encaminhado para evaporadores com o objetivo de concentrar a soda cáustica até que esta atinja 50%. O gás cloro por sua vez é encaminhado para tratamento com o objetivo de retirar as impurezas inerentes ao processo, como hidrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, sal e água. Fazem parte deste tratamento as operações de resfriamento, filtração, secagem, compressão, liquefação, abatimento e estocagem.

O processo de resfriamento é responsável pela remoção de mais de 99% da umidade contida no cloro, enquanto os filtros são responsáveis pela remoção de partículas sólidas e do dióxido de carbono. Durante o processo de resfriamento a temperatura não deve ser menor que 10°C, ou poderá haver formação de cristais de cloro. Além disso, não se deve utilizar tubulações de metais, como aço carbono, pelo fato de o cloro ser altamente corrosivo quando úmido.

No processo de secagem, são utilizadas torres de absorção para remoção da água presente utilizando ácido sulfúrico para remoção do restante da umidade. Ao fim desta etapa a corrente possui menos de 1 ppm de umidade. Em seguida, o cloro é encaminhado para a compressão, onde os compressores elevam a pressão da corrente até cerca de 8 kgf/cm² para posteriormente

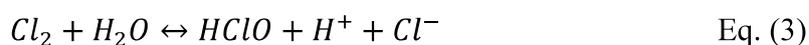
ser encaminhado para liquefação. A liquefação tem o objetivo de facilitar a estocagem, para isso a corrente de gás cloro que sai dos compressores passam por trocadores de calor, onde o cloro é resfriado e liquefeito e, em seguida, encaminhado para tanques de estocagem.

Ao fim do processo, os gases que não foram liquefeitos na etapa de liquefação são encaminhados para o abatimento, onde entram em contato com uma solução de soda caustica produzindo hipoclorito de sódio.

A umidade retirada nos processos de resfriamento e secagem juntamente com uma certa quantidade de cloro, denominada água clorada, é encaminhada para um tanque chamado vaso de água clorada. Devido as legislações ambientais cada vez mais rigorosas aliadas a preocupação de diminuir o desperdício da indústria, a água clorada necessita ser tratada de maneira que a água recuperada possa ser reutilizada na planta para realizações de serviços e o gás cloro recuperado possa retornar ao processo.

Para o tratamento da água clorada é utilizado uma coluna de *stripping*, na qual a corrente de água clorada entra pelo topo e, em contracorrente, vapor entra pela base ocorrendo a transferência do cloro presente na fase líquida para a fase gasosa, saindo pelo topo da coluna juntamente com o vapor de água que não foi liquefeito no interior da coluna. A água residuária sai pela base da coluna com concentração menor que 1 ppm de cloro.

O processo de *stripping* pode ser prejudicado pela formação de ácido hipocloroso, produto da rápida hidrólise do cloro quando em meio aquoso. Para minimizar a formação desse produto se faz necessário a adição de uma corrente de ácido clorídrico, para aumentar a concentração de íons cloro, deslocando assim a Equação 3.



3.1.3 Solubilidade e Hidrólise do Cloro

De acordo com Whitney e Vivian (1941), é esperado que o cloro seja irregular em relação a solubilidade com a água a medida que um equilíbrio químico envolvendo ácido hipocloroso, íons hidrogênio, íons cloro, gás cloro e água, conforme é possível observar na Equação 3.

Existem várias formas de se obter as concentrações no estado de equilíbrio, dentre as mais conhecidas e utilizadas estão: a lei de Raoult, utilizadas para soluções ideais que envolvem solutos à temperaturas subcríticas; a lei de Raoult modificada, para soluções não ideais onde os coeficientes de atividade são conhecidos a uma diluição infinita; e a lei de Henry, utilizada

preferencialmente quando os solutos encontram-se à temperatura supercrítica (SEADER et al., 2006).

Apesar das diversas formas de se obter a solubilidade de um soluto em uma solução, vários autores disponibilizam gráficos e tabelas prontas, como é o caso de Perry e Green (2008) e Dean (1998). A Tabela 1 mostra a solubilidade do gás cloro em água, variando pressão e temperatura, fornecida por Perry e Green (2008), onde os valores de concentração de gás cloro representa a soma das concentrações de íons cloro, gás cloro, ácido hipocloroso, íons tricloro e traços de íons hipoclorito.

Tabela 1 - Solubilidade de Cl₂ em água

Pressão Parcial de Cl ₂ (mmHg)	Solubilidade de Cl ₂ em água (g/L)					
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
5	0,488	0,451	0,438	0,424	0,412	0,398
10	0,68	0,60	0,58	0,55	0,53	0,51
30	1,22	1,02	0,94	0,87	0,82	0,78
50	1,72	1,35	1,21	1,11	1,03	0,96
100	2,79	2,08	1,77	1,57	1,42	1,31
150	3,81	2,73	2,00	1,97	1,75	1,60
200	4,78	3,35	2,23	2,34	2,05	1,86
250	5,71	3,95	2,74	2,69	2,34	2,09
300	-	4,54	3,19	3,03	2,61	2,31
350	-	5,13	3,63	3,35	2,86	2,53
400	-	5,71	4,06	3,69	3,11	2,74
450	-	6,26	4,48	3,98	3,36	2,94
500	-	6,85	4,88	4,30	3,61	3,14
550	-	7,39	5,29	4,60	3,84	3,33
600	-	7,97	5,71	4,91	4,08	3,52
650	-	8,52	6,12	5,21	4,32	3,71
700	-	9,09	6,52	5,50	4,54	3,89
750	-	9,65	6,90	5,80	4,77	4,07
800	-	10,21	7,29	6,08	4,99	4,27
900	-	-	7,69	6,68	5,44	4,62
1000	-	-	8,46	7,27	5,89	4,97
1200	-	-	9,27	8,42	6,81	5,67
1500	-	-	10,84	10,14	8,05	6,70
2000	-	-	13,23	13,02	10,22	8,38
2500	-	-	17,07	15,84	12,32	10,03
3000	-	-	21,00	18,73	14,47	11,70
3500	-	-	-	21,70	16,62	13,38
4000	-	-	-	24,70	18,84	15,04
4500	-	-	-	27,70	20,70	16,75
5000	-	-	-	30,80	23,30	18,46

Fonte: Perry e Green (2008).

Em casos onde não se há possibilidade de utilizar tabelas ou gráficos, Sander (1999) demonstra entre outras coisas, com uma abordagem direta, como calcular valores para determinação da constante de Henry e posteriormente aplica-las à lei de Henry.

Quando em contato com a água, o cloro hidrolisa rapidamente formando ácido hipocloroso, conforme a Equação 3.

A constante de equilíbrio (K_d) desta reação é representada pela Equação 4.

$$K_d = \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} \quad \text{Eq. (4)}$$

A equação desenvolvida por Connick e Chia, apresentada por Desiderio e Nibbering (2010), através de dados obtidos experimentalmente entre 0 e 45°C também pode ser utilizada para o cálculo da constante de equilíbrio, conforme a Equação 5.

$$\log K_d = \frac{-982.798}{T^2} + \frac{5485,7}{T} - 10,7484 \quad \text{Eq. (5)}$$

Através da Equação 5 é possível notar que quanto maior for a temperatura menor é o valor da constante de equilíbrio contribuindo, assim, para a formação do gás cloro. No entanto, apenas a elevação da temperatura não é capaz de remover o cloro presente em combinação com outros elementos, como é o caso do HClO. Para resolver este problema, ácido clorídrico (HCl) é adicionado à corrente, visando deslocar a reação de equilíbrio e consumir o HClO, devido ao efeito dos íons comuns, removendo por completo o cloro presente na fase aquosa.

Outro fator que interfere na hidrólise do cloro em meio aquoso é o pH em que se encontra a corrente. De acordo com Schmittinger (2000), à um pH < 4 a reação representada pela Equação 3 é deslocada para direita, existindo uma quantidade muito baixa de Cl₂, predominando o HClO, Já com pH entre 6,5 e 8, o HClO se dissocia formando H⁺ e ClO⁻, sendo o segundo predominante nestas condições. Para um pH > 9, ClO⁻ existe quase que exclusivamente na solução.

3.2 Processo de *Stripping*

O processo de *stripping*, o qual é um processo de separação, é muito utilizado nas indústrias químicas, tais como refinarias de petróleo e indústrias de cloro-soda. Este processo possui grande importância no processo de abatimento de contaminantes complexos, como

sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂), cianeto de hidrogênio (HCN), gás cloro (Cl₂), entre outros (LEE et al., 2002).

Assim como as colunas de absorção, as colunas de *stripping* (*strippers*) mais comumente utilizadas são as de prato ou recheio, porém existem também colunas de pulverização, colunas de borbulhamento e em contactores centrífugos. Além disso, geralmente, as *strippers* são associadas a colunas de absorção permitindo a regeneração e reciclo do fluido absorvente. Na maioria das indústrias químicas é utilizado vapor saturado como agente de extração que podem obter parcialmente ou totalmente condensado na fase líquida.

O processo de *stripping* (dessorção) se refere a transferência física do soluto (um gás) presente na fase líquida para a fase gasosa. Neste tipo de processo uma corrente de mistura líquida entra em contato com uma corrente seletiva de gás, responsável por separar o soluto presente na corrente líquida. A corrente de gás entra pela base da *stripper* em contracorrente à corrente de líquido, que entra pelo topo. No interior da coluna, a transferência de massa ocorre ao longo de uma série de pratos ou recheios (CHATTOPADHYAY, 2007; SEADER et al., 2006).

De acordo com Chattopadhyay (2007), a fase líquida é uma solução do soluto que segue a lei de Henry, onde a pressão de vapor acima da fase líquida é dada por:

$$P^o = H \cdot x \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: P^o é a pressão de vapor (Pa);

H é a constante da lei de Henry (Pa/fração molar)

x é a fração molar do soluto na fase líquida.

A pressão parcial do soluto na fase vapor é dada por:

$$p = \text{fração molar} \times \text{pressão total} = y \cdot P \quad \text{Eq. (7)}$$

Assim, o processo de *stripping* irá ocorrer enquanto a pressão de vapor da fase líquida for maior do que a pressão parcial do soluto na fase vapor. Em termos matemáticos podemos simbolizar da seguinte maneira:

$$P^o > p \quad \text{Eq. (8)}$$

É interessante notar que a solubilidade do soluto na fase líquida é inversamente proporcional a constante da lei de Henry. Portanto, qualquer alteração realizada no processo de modo que se aproxime ao valor de H irá reforçar o processo de dessorção. Sabe-se que a constante de Henry aumenta de acordo com a temperatura, então podemos dizer que quanto maior for a temperatura mais o processo de *stripping* será acelerado. Por este motivo comumente se usa um pré-aquecedor na corrente de fase líquida.

3.2.1 Método Gráfico para Projeto de uma Coluna de Pratos

Para uma operação em contracorrente, os pratos de uma coluna de *stripping* são comumente enumerados da base para o topo da coluna, conforme é mostrado na Figura 1. Além disso, o equilíbrio entre as fases líquida e vapor são assumidos para cada estágio.

Assumindo que, conforme a Figura 1:

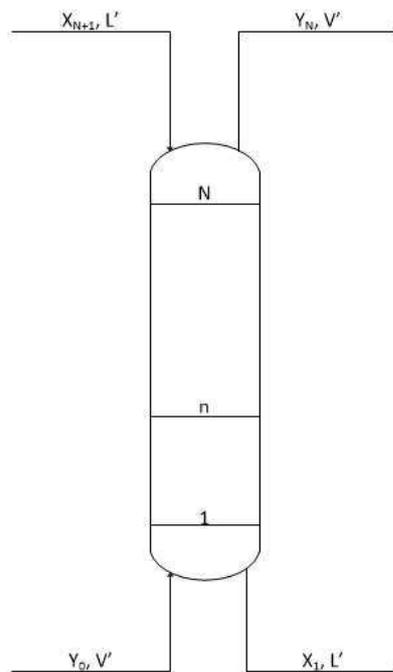
L' = vazão molar do líquido (mol/h)

V' = vazão molar do vapor (mol/h)

X = razão molar entre o soluto e o solvente puro na fase líquida

Y = razão molar entre o soluto e o solvente puro na fase gasosa

Figura 1- Desenho esquemático de uma coluna de stripping com operação em contracorrente e com estágios.



Fonte: Autor (2016).

3.2.2 Relações de Equilíbrio

Para o soluto em qualquer estágio, o valor de K é representado por:

$$K_n = \frac{y_n}{x_n} = \frac{Y_n/(1 + Y_n)}{X_n/(1 + X_n)} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde: $Y_n = y_n/(1 - y_n)$ e $X_n = x_n/(1 - x_n)$.

Os valores de x e y devem ser encontrados através de ensaios laboratoriais, porém atualmente um grande número de dados se encontram publicados em livros e artigos científicos.

Segundo Gomide (1988), em situações particulares estas relações podem ser calculadas diretamente, como por exemplo o caso das soluções líquidas ideais caracterizadas pelas seguintes propriedades que estão mutualmente relacionadas: 1ª) o volume da solução é igual à soma dos volumes dos componentes; 2ª) as forças intermoleculares na fase líquida não se alteram durante as misturas dos componentes; 3ª) não há efeitos térmicos associados com a dissolução; 4ª) é válida a lei de Raoult.

3.2.3 Balanço de Massa de uma Coluna de Pratos (reta de operação)

Na Figura 2, é possível observar que no topo os pares são representados por (X_{n+1}, L') na entrada de líquido e por (Y_n, V') na saída do gás. Já na base, são representados por (Y_0, V') na entrada da corrente gasosa e por (X_1, L') na saída do líquido. Estes pares podem estar relacionados com pares de estágios intermediários por balanços materiais do soluto. No caso de uma *stripper*, o balanço é realizado em torno da extremidade inferior (base) e um estágio intermediário, n .

Assim sendo, o balanço de massa (ou reta de operação) pode ser representado por:

$$X_{n+1}L' + Y_0V' = X_1L' + Y_nV' \quad \text{Eq. (10)}$$

Resolvendo para Y_n :

$$Y_n = X_{n+1} \left(\frac{L'}{V'} \right) + Y_0 - X_1 \left(\frac{L'}{V'} \right) \quad \text{Eq. (11)}$$

Esta equação é conhecida como reta de operação. As extremidades desta equação representam os valores no topo e na base da coluna.

Segundo Gomide (1988), a reta de operação não necessariamente será uma reta, uma vez que L' e V' variam para cada prato. No caso de uma coluna de *stripping*, L' e V' aumentam na direção do topo, não na mesma proporção.

Como alternativa para se trabalhar com retas de operação, ao invés de curvas, L' e V' são mantidos constantes, assumindo que não haja vaporização do solvente e que o gás utilizado não seja absorvido pelo solvente.

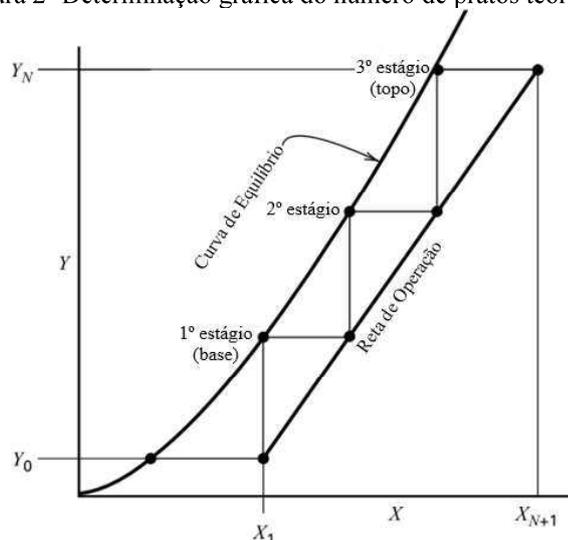
Em colunas de *stripping*, como a transferência de massa ocorre do líquido para gás, a reta de operação fica localizada abaixo da curva de equilíbrio, conforme mostrado na Figura 2.

3.2.4 Determinação do Número de Estágios Teóricos

A determinação do número de estágios teóricos utilizando gráficos, como o mostrado na Figura 2, é realizada de maneira semelhante ao método de McCabe-Thiele para colunas de destilação.

Neste método, partindo do topo da coluna (no diagrama Y-X) traçam-se degraus até que se atinja a outra extremidade, como é mostrado na Figura 2. Ou seja, iniciando-se do ponto (Y_N, X_{N+1}) , traçando uma reta horizontal para a esquerda paralela ao eixo-X até que se atinja a curva de equilíbrio e, em seguida, movendo-se verticalmente para baixo (formando o primeiro degrau) até que se atinja a reta de operação e repetindo este procedimento até que o ponto (Y_0, X_1) seja alcançado. A partir daí contam-se os degraus formados para determinação do número de estágios teóricos. No exemplo, mostrado na Figura 2, é possível observar que foram construídos três degraus indicando que o número de estágios teóricos é igual a 3.

Figura 2- Determinação gráfica do número de pratos teóricos.



Fonte: Adaptada de Seader et al. (2006).

3.2.5 Método Algébrico para Determinação do Número de Estágios Teóricos

O método gráfico tem importância fundamental para estudantes que estão começando a se familiarizar com o assunto, uma vez que este método é visual e intuitivo, porém quando o número de pratos é grande este método se torna tedioso, além de ser impreciso quando misturas muito diluídas ou concentradas necessitam ser processadas nas extremidades, exigindo o emprego de ampliações sucessivas ou logarítmicas bastante demorada e ineficiente.

Com o objetivo de simplificar a determinação do número de estágios teóricos autores como Chattopadhyay (2007), Seader et al. (2006), Zygula (2008) e Fair (2005) mostram uma metodologia de determinação algébrica, também conhecida como método de Kremser-Brown.

Esta metodologia é aplicada utilizando a equação mostrada abaixo.

$$E_{SI} = \frac{S_i^{N+1} - S_i}{S_i^{N+1} - 1} \quad \text{Eq. (12)}$$

onde E_{SI} representa a fração de soluto desorvida da corrente líquida, N é o número de estágios teóricos e S é o fator de *stripping*. Este último é obtido através da equação:

$$S_i = \frac{K_i V'}{L'} \quad \text{Eq. (13)}$$

3.2.6 Colunas de Pratos

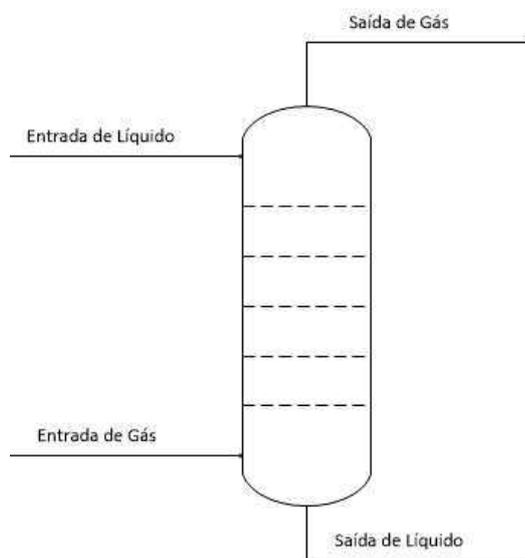
Uma coluna de prato é um vaso de pressão que possui formato cilíndrico vertical no qual o líquido e o gás escoam em contracorrente, através dos pratos, promovendo o contato íntimo entre as fases promovendo a transferência de massa (SEADER et al., 2006). A Figura 3 mostra um desenho esquemático de uma coluna de pratos.

Neste tipo de coluna o líquido flui através de cada prato, sobre um açude de tomada e, posteriormente, para um *downcomer*, que leva o líquido por gravidade para o prato abaixo. O gás flui para cima através das aberturas em cada prato, borbulhando através do líquido represado em cada prato, este processo também é conhecido como dispersão.

O processo de dispersão possui uma estrutura muito complexa por se tratar de uma mistura heterogênea entre gás e líquido dificultando a obtenção de alguns parâmetros físicos (Ex.: viscosidade). Além disso, durante o processo de *stripping* não há nenhuma área interfacial fixa, uma vez que o tamanho e a forma das bolhas variam continuamente. Assim sendo, por

conta desta complexidade do processo de dispersão, não existe nenhuma forma quantitativa que descreva com exatidão o processo de dispersão (CHATTOPADHYAY, 2007).

Figura 3- Desenho esquemático de uma coluna de pratos.



Fonte: Autor (2016).

Quando as aberturas nos pratos são buracos, pode ocorrer cinco tipos de regimes diferentes, são eles: regime de espuma, regime de pulverização, regime de emulsão, regime de bolha e regime de espuma celular.

O regime mais comum e favorecido é o regime de espuma, em que a fase líquida é contínua e o gás passa em forma de jatos ou uma série de bolhas. O regime de pulverização, em que a fase gasosa é contínua, ocorre para baixas alturas do açude (baixa profundidade líquida) e altas taxas de gás. Para taxas de gás baixa, pode ocorrer o regime de bolha, no qual o líquido atravessa a coluna à uma vazão pequena mantendo seu nível de líquido praticamente estático enquanto as bolhas de gás ascendem. Com altas taxas de líquido, pequenas bolhas de gás podem formar emulsificações indesejadas prejudicando o processo. Idealmente, o líquido é transportado sem bolhas de gás para o prato abaixo. O gás, por sua vez, passa para o prato acima sem carregar gotas de líquido através dos furos de cada prato. O bom contato entre as duas fases faz com que haja o equilíbrio entre as fases líquido-vapor, a menos que o líquido seja muito viscoso (SEADER et al., 2006).

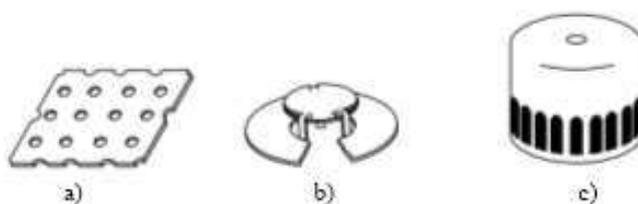
3.2.6.1 Tipos de Pratos

Durante o projeto de uma coluna de *stripping* é necessário conhecer a natureza dos fluidos que vão ser utilizados, com o objetivo de determinar qual tipo de prato e qual material do prato que será utilizado.

Esses cuidados devem ser tomados pois a coluna pode sofrer com obstruções inerentes ao processo, ou sofrer corrosão caso o material não seja adequado. Outro problema enfrentado neste tipo de coluna é a alta perda de carga quando comparada a colunas de recheio. Por estes motivos é necessário muito cuidado na escolha do tipo ideal de prato para o processo em questão.

A seguir são mostrados alguns desenhos representativos dos principais tipos de passagem de gás utilizados nos pratos na indústria.

Figura 4- Principais tipos de passagem utilizados nos pratos.



Fonte: Adaptada de Seader et al. (2006).

A Figura 4.a) representa o prato com perfurações, este tipo de prato é o mais simples com diâmetro dos furos variando de $\frac{1}{8}$ a $\frac{1}{2}$ polegada e a distância entre os furos pode variar de 2 a 3 vezes o seu diâmetro. A Figura 4.b) representa a tampa valvulada, existem várias formas conhecidas e utilizadas, porém a mais utilizada é a circular com diâmetro de 2 polegadas e abertura de 1 a 2 polegadas. Neste tipo de abertura as campânulas sobem liberando a passagem do gás através do líquido represado no prato. Na Figura 4.c) é possível observar um borbulhador. Este tipo de abertura varia de 3 a 6 polegadas e, também, possui campânulas concêntricas responsáveis pela passagem do gás. O gás passa através de aberturas que podem variar de forma, sendo as mais comuns são as triangulares e retangulares. Durante a passagem o gás pode chegar a 6 m/s a depender da densidade (CAMPBELL, 1992; SEADER et al., 2006).

3.2.6.2 Eficiência dos Estágios

A eficiência global de uma coluna de *stripping* existente pode ser dada pela seguinte equação:

$$E_0 = \frac{N}{N_t} \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde E_0 é a fração da eficiência global da coluna, geralmente menor que 1, N é o número de estágios teóricos e N_t é o número total de placas utilizadas na construção da coluna.

A eficiência deste tipo de coluna vem sendo estudado por aproximadamente 70 anos e é considerada bastante complexa, uma vez que leva em consideração a geometria e o tipo de prato utilizado, vazões das correntes de líquido e vapor, composições das correntes e as propriedades físicas e químicas das correntes (SEADER et al., 2006).

As propriedades do fluido de interesse são representadas pelo número de Schmidt das fases gás e líquida. Este parâmetro é calculado através da seguinte equação:

$$N_{sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad \text{Eq. (15)}$$

Para fase gasosa, geralmente o número de Schmidt é próximo de 1 e independente da temperatura e pressão. Em outras palavras, os coeficientes de transferência de massa para fase gasosa são independentes do sistema. Em contrapartida, para a fase líquida, o valor deve variar entre 10^2 e 10^4 e depende extremamente da temperatura, uma vez que a viscosidade (μ) está intimamente ligada a temperatura (PERRY; GREEN, 2008).

Assim sendo, um dos fatores que mais influenciam na transferência de massa é a viscosidade da fase líquida. Em colunas de *stripper*, geralmente, a viscosidade da fase líquida varia de 0,2 a 2 cP e a eficiência global varia de 10 a 50% (SEIDER et al., 2009).

Para o caso de estimativa de eficiência mais detalhada, onde é desejado descobrir a eficiência de um determinado prato pertencente a coluna, Seader et al. (2006) afirmam que o método da eficiência de *Murphree* da fase vapor pode ser aplicado.

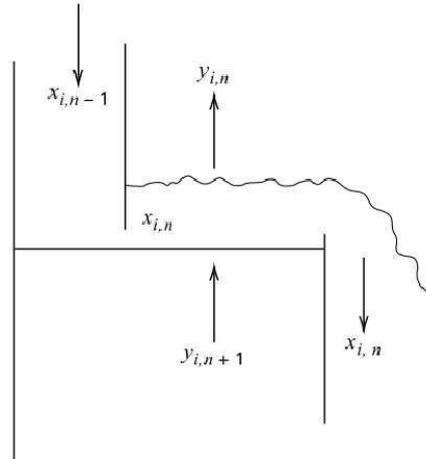
Este método é o mais antigo e amplamente utilizado, onde para sua aplicação é necessário assumir que as correntes de líquido e vapor que entram e saem dos pratos possuem composições uniformes e, além disso, a composição do líquido em cada prato é igual a composição do líquido que deixa o prato e o vapor possui fluxo de pistão passando através do líquido, conforme a Figura 5.

Admitindo que a contagem dos pratos, para esta situação, é feita de cima para baixo, a eficiência de *Murphree* (E_{MV}) para a fase vapor (gás) é obtido da seguinte forma:

$$E_{MV} = \left(\frac{y_{i,n+1} - y_{i,n}}{y_{i,n+1} - y_{i,n}^*} \right) \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde $y_{i,n}^*$ é a fração molar na fase vapor do componente i no equilíbrio considerando a mistura completa dos componentes no prato n .

Figura 5- Desenho esquemático do fluxo de líquido e gás no prato n de uma coluna de *stripping*.



Fonte: Adaptada de Seader et al. (2006).

3.2.7 Cálculo do Diâmetro e Altura da Torre

Essas duas grandezas estão inteiramente ligadas, de acordo com Gomide (1988), geralmente primeiro é escolhida a altura da torre para a partir daí ser calculado o diâmetro. Além disso, o diâmetro da coluna também depende da carga de líquido e gás. O comportamento destes podem variar de acordo com o comprimento da coluna e por este motivo é comum encontrar colunas que possuem diâmetros diferentes em dois pontos distintos (CAMPBELL, 1992).

O diâmetro da torre pode ser calculado admitindo-se um espaçamento entre os pratos e um selo, com o que se pode obter um valor de K , referente ao fator de Souders-Brown, que permite calcular a velocidade mínima permissível (v) do gás:

$$v = K \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \quad \text{Eq. (17)}$$

A área mínima da secção transversal (A) é calculada através da razão entre a vazão volumétrica do gás (Q) nas condições de escoamento menos favorável, conforme mostrado abaixo.

$$A = \frac{Q}{v} \quad \text{Eq. (18)}$$

e, conseqüentemente,

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Eq. (19)}$$

A altura da coluna será obtida através do produto do número de placas (N_t) pelo espaçamento obtido. O espaçamento entre os pratos, geralmente, varia entre 0,2 e 0,6 metros de acordo com Haan e Bosch (2015).

Com o espaçamento entre os pratos é possível determinar a altura da coluna de acordo com a expressão apresentada por Fair (2005):

$$Z = \frac{N_t \times TS}{E_o} \quad \text{Eq. (20)}$$

Onde Z representa a altura da coluna e TS representa o espaçamento entre os pratos.

Para determinação da altura do *downcomer*, valores tabelados são sugeridos e admitidos como regra na maioria dos casos em projetos de colunas tanto de absorção como de *stripping*. A Tabela 2 mostra de acordo com a pressão de operação da coluna a relação entre a altura do *downcomer* e o espaçamento entre os pratos.

Tabela 2- Altura ideal do *downcomer* em relação a pressão de operação.

Pressão (Mpa)	$\frac{Z}{TS}$ (%)
> 2,5	35
0,7-2,5	40
< 0,7	50

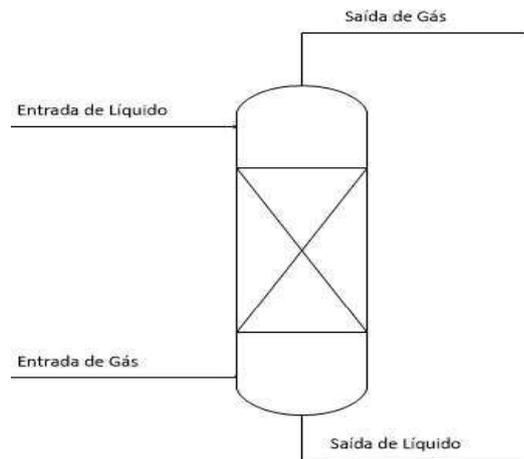
Fonte: Adaptado de Campbell (1992).

3.2.8 Colunas de Recheio

Uma coluna de recheio é um recipiente contendo uma ou mais seções de recheios cujo líquido flui para baixo como um filme ou como gotículas entre os elementos de recheio. Vapor, por sua vez, flui para cima através do recheio umedecido, entrando em contato com o líquido. As seções de recheio estão contidas entre uma placa de suporte de injeção de gás, que detém o recheio, e uma placa de grampo superior, que impede o movimento dos elementos de recheio. Um distribuidor de líquidos, colocado acima da placa de grampo, garante uma distribuição uniforme do líquido sobre a área seccional da coluna. Se a altura da embalagem é maior do que cerca de 6 metros, pode ocorrer um fenômeno conhecido por canalização de líquido, o líquido

flui para baixo perto da parede e o gás flui até o centro da coluna, reduzindo a extensão do contato líquido-vapor. Nesse caso, redistribuidores de líquido precisam ser instalados (SEADER et al., 2006). A Figura 6 mostra um desenho esquemático do funcionamento de uma coluna de recheio.

Figura 6- Desenho esquemático de uma coluna de recheio.



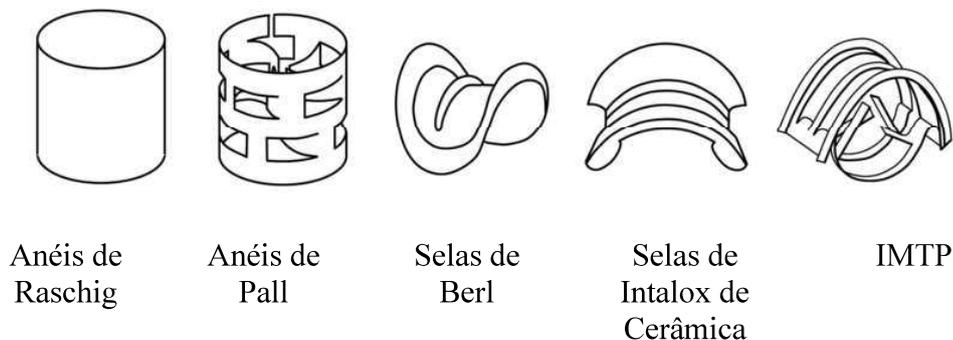
Fonte: Autor (2016).

3.2.8.1 Tipos de Recheio

A escolha do recheio que se deseja usar em uma coluna é fundamental, uma vez que o tipo de recheio escolhido influencia diretamente na eficiência deste tipo de coluna. Existem recheios de várias formas e tamanho, entretanto eles são categorizados em dois grupos: randômicos e estruturados.

Os recheios randômicos são os mais utilizados industrialmente. Atualmente, o mercado oferece cerca de 50 tipos diferentes de recheios randômicos, onde os mais utilizados estão dispostos na Figura 7 (HAAN; BOSCH, 2015).

Figura 7- Recheios randômicos mais utilizados.



Fonte: Adaptada de Haan e Bosch (2015).

O anel de Raschig é o recheio mais antigo e ainda muito utilizado industrialmente. Este tipo de recheio possui formato cilíndrico onde o comprimento da sua altura é igual ao seu diâmetro externo. Além disso, são fabricados em cerâmica, metal, plástico e carbono e pode possuir de 6 a 100 mm de diâmetro. Durante a operação utilizando anéis de Raschig é formado um grande leito homogêneo no interior da coluna e a depender da posição em que estão dispostos, neste caso horizontalmente, pode acarretar em uma grande perda de carga (CHATTOPADHYAY, 2007; HAAN; BOSCH, 2015).

Já os anéis de Pall e as selas intalox de cerâmica proporcionam uma elevada área superficial para que a transferência de massa seja mais eficiente, possuem maior capacidade de trabalhar com altos valores de fluxo e possuem menor perda de carga (SEADER et al., 2006).

A sela de Berl foi a primeira das embalagens mais modernas sendo desenvolvida no final da década de 1930. Sua forma possibilitou um aumento expressivo da área superficial de contato por unidade de volume quando comparado com recheios mais antigos, como é o caso dos anéis de Raschig (CHATTOPADHYAY, 2007).

Recheios do tipo IMTP (do inglês *Intalox Metal Tower Packing*) oferecem baixa perda de carga e alta taxa de transferência de massa. Ao lado de recheios desenvolvidos mais recentemente, como é o caso do Tri-pack, Levapak, Nor-Pac, entre outros, são conhecidos como recheios randômicos de alta eficiência e possuem diâmetros que podem variar de 1 a 3,5 polegadas (SEADER et al., 2006).

No caso de recheios estruturados, estes oferecem uma melhor distribuição de líquido quando comparado aos recheios randômicos, devido a sua homogeneidade. Um dos primeiros recheios estruturados foi desenvolvido por Sulzer no final dos anos 60 e consistia em folhas de papelão onduladas e dispostas paralelamente umas das outras. Este tipo de recheio fornece um leito estruturado e, conseqüentemente, com baixa perda de carga (HAAN; BOSCH, 2015).

Atualmente, existem vários tipos de recheios estruturados disponíveis no mercado. Estes podem variar de acordo com a forma do seu leito, geralmente com passagens em zig-zag ou espiral, e de acordo com o seu material, que pode ser encontrado em metal, plástico, carbono ou cerâmica.

Em geral, recheios estruturados possuem custos mais elevados do que os recheios randômicos e com pouca diferença de eficiência e capacidade, por este motivo é mais comum encontrar colunas com recheios randômicos. Além disso, quando comparado com pratos, o

custo de instalação desse tipo de recheio pode ser de 3 a 4 vezes maior (HAAN; BOSCH, 2015; SEADER et al., 2006).

3.2.8.2 Altura Equivalente de Pratos Teóricos (HETP ou AEPT)

Para identificar o desempenho de separação de uma coluna de recheios são utilizados os conceitos de NUT (Número de Unidades de Transferências) e o HETP. Este segundo é o mais amplamente utilizado, uma vez que os fornecedores geralmente fornecem estimativas simplificadas para seu cálculo.

Valores de HETP são utilizados para converter a altura das embalagens dos recheios em pratos teóricos equivalentes. Em geral, valores de HETP são obtidos experimentalmente para cada tipos e tamanhos de recheios diferentes, porém quando não há dados, ou não há possibilidade de se realizar experimentos, tipicamente, de acordo com Seider et al.(2009) são utilizados HETP igual a 0,6096 metro (2ft) para recheios randômicos modernos e HETP igual a 0,3048 metro (1 ft) para recheios estruturados.

O objetivo da utilização deste parâmetro é a determinação da altura da embalagem contendo os recheios que serão utilizados no interior da coluna. Esta altura pode ser encontrada utilizando a Equação 21.

$$h = (HETP)(N) \quad \text{Eq. (21)}$$

Além disso, muitos estudos são realizados utilizando simulações em softwares comerciais, um exemplo de software mais utilizado em todo o mundo é o software Aspen Plus®, onde para se realizar simulações em modo dinâmico são necessários valores de HETP. É possível notar que, observando a equação supracitada, este valor pode ser obtido através da relação entre a altura da embalagem de recheios (h) com o número de estágios teóricos.

3.2.8.3 Cálculo do Diâmetro

Assim como para as colunas de pratos, para se determinar o diâmetro de uma coluna de recheio é necessário estimar a velocidade do gás no ponto de inundação e, em seguida, levar em consideração a velocidade mínima permissível de gás (v), mostrada na Equação 17, também chamada por grande parte dos autores de velocidade de inundação. Atualmente, na literatura, os autores trabalham com velocidades superficiais do gás na faixa de 50 a 70% da velocidade de inundação.

No ponto de inundação a perda de carga aumenta de maneira drástica, aumentando o fluxo de gás e não permitindo que o líquido escoe para baixo através do recheio. Por este motivo o fluxo contracorrente é interrompido e a eficiência da torre cai drasticamente (HAAN; BOSCH, 2015).

Sherwood foi o primeiro a desenvolver uma correlação na qual fosse possível obter a velocidade de inundação. Esta equação foi estendida e a ela foram acrescentadas curvas de perda de carga através da coluna. Este modelo ficou conhecido como correlação generalizada de perda de carga (CAMPBELL, 1992; SEIDER et al., 2009).

Através de análises laboratoriais Sherwood chegou a seguinte equação:

$$Y = v_V^2 \frac{a}{\epsilon^3} \frac{\rho_V \mu_L^{0,2}}{\rho_L g} = f \left(\frac{L}{G} \left[\frac{\rho_V}{\rho_L} \right]^{0,5} \right) \quad \text{Eq. (22)}$$

Onde:

v_V = velocidade superficial do gás (m/s)

a = área superficial do recheio (m²/m³)

ϵ = fração de vazios nos recheios secos (m³/m³)

ρ_L = densidade do líquido (kg/m³)

ρ_V = densidade do gás (kg/m³)

μ_L = viscosidade dinâmica do líquido (kg/ms)

G = fluxo mássico do gás (kg/h.m²)

L = fluxo mássico do líquido (kg/h.m²)

A equação que rege a variável independente do lado direito da Equação 22 é conhecida por parâmetro de fluxo e representada por:

$$X = F_{L-V} = \frac{L}{G} \left[\frac{\rho_V}{\rho_L} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. (23)}$$

Este método é um método gráfico, onde as abcissas são representadas por X e as ordenadas por Y . Diversos livros, tais como: Campbell (1992), Chattopadhyay (2007), Seader et al. (2006) e Seider et al. (2009), disponibilizam gráficos para que este método seja aplicado e sejam determinadas perdas de carga e velocidade de inundação.

Desde que foi apresentado por Sherwood, em 1938, este método já sofreu várias modificações. Uma delas é o método de Leva, apresentado por Seader et al. (2006), também conhecido como método moderno da correlação generalizada para perda de carga. Em 1954, Leva utilizou dados experimentais de colunas com recheios de tipos sela e anel para estender a equação criada por Sherwood. Para utilizar este método se mantém a abcissa conforme o método de Sherwood, ou seja, igual a F_{L-V} e a ordenada passa a ser:

$$Y = \frac{v_V^2 F_p}{g} \left(\frac{\rho_V}{\rho_{H_2O(l)}} \right) f(\rho_L) f(\mu_L) \quad \text{Eq. (24)}$$

Onde $f(\rho_L)$ e $f(\mu_L)$ são obtidos graficamente e estão disponíveis em Seader et al. (2006).

Após a determinação do fluxo de gás (G) na coluna e da velocidade de inundação é possível calcular o diâmetro da coluna utilizando a seguinte equação:

$$D = \left(\frac{4V'M_V}{f v \pi \rho_V} \right)^{0,5} \quad \text{Eq. (25)}$$

Onde M_V é a massa molar do gás utilizado e f é a fração da velocidade de inundação que pode variar de 0,5 a 0,7, como dito anteriormente.

3.3 Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos é uma técnica estatística bastante utilizada em experimentos físicos e computacionais que envolvem grandes quantidades de variáveis, ou fatores, e se deseja avaliar a influência desses fatores no sistema estudado. Além de avaliar o efeito de cada fator isoladamente, também é possível avaliar o efeito das interações entre estes fatores.

Esta técnica é bastante utilizada, atualmente, em indústrias, estudos científicos e engenharia, trazendo como proposta o aumento de rendimento do processo, melhora da qualidade dos produtos, redução do tempo e dos custos associados à produção (FANG; LI; SUDJIANTO, 2006).

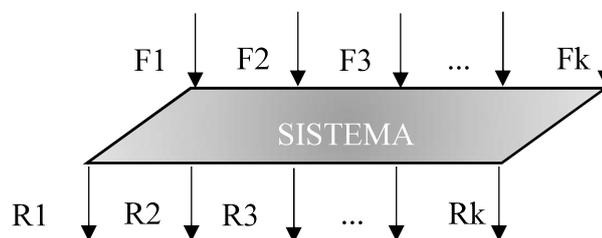
De acordo com Montgomery (2013), um experimento bem projetado é importante porque os resultados e as conclusões que podem ser extraídas dependem, em grande parte, da maneira como os dados foram coletados. Para que o planejamento seja feito e analisado de maneira correta, primeiramente, se faz necessário o entendimento de termos técnicos bastante encontrados na literatura, são eles:

- **Fatores:** fator é uma variável controlada do sistema que será estudada, podendo ser quantitativa ou qualitativa. Os fatores quantitativos são aqueles que podem ser medidos em escala numérica e que fazem parte de um intervalo pré-definido, como: temperatura, pressão, tempo de reação, etc. Os fatores qualitativos são aqueles que pertencem a categorias, como: diferentes tipos de equipamentos, materiais diferentes, etc.
- **Domínio experimental e nível:** domínio experimental é o espaço, ou intervalo, em que se quer estudar cada fator. Um fator pode ser escolhido de forma que possua valores específicos que estejam dentro do espaço pré-definido. Esses valores são denominados níveis do fator e são utilizados no modelo de análise de variância (ANOVA), onde o pesquisador quer determinar, através de uma resposta, o quão cada fator é significativa para o estudo.
- **Efeito:** o efeito de um fator é definido como a mudança na resposta produzida por uma mudança no nível do fator. Isso é frequentemente chamado de efeito principal porque se refere aos principais fatores de interesse no experimento. Além dos efeitos principais, existem os efeitos de interação, que levam em consideração a interação entre os fatores escolhidos para serem estudados.
- **Resposta:** resposta é o resultado de cada experimento realizado no planejamento. A resposta pode ser qualitativa ou quantitativa, assim como os fatores.
- **Planejamento fatorial:** Um planejamento fatorial é um conjunto de combinações de níveis com o objetivo principal de estimar os principais efeitos e algumas interações dos fatores. Um projeto fatorial é chamado simétrico se todos os fatores tiverem o mesmo número de níveis, caso contrário, ele é chamado assimétrico.
- **Planejamento fatorial completo:** Esse tipo de planejamento é realizado quando os fatores determinados para serem estudados possuem as mesmas quantidades de níveis, sendo definida a quantidade de experimentos a seguinte equação: $n = iq^k$, onde n é o número de experimentos, i é o número de réplicas, q o número de níveis e k o número de fatores.
- **Planejamento fatorial fracionado:** este tipo de planejamento é bastante utilizado em situações onde não se é possível utilizar o planejamento fatorial completo. A principal etapa é constituída das escolhas dos experimentos que serão realizados, a partir do planejamento fatorial completo, se tornando um planejamento assimétrico. Sendo assim, é necessário que o pesquisador possua um bom conhecimento do sistema que se deseja estudar.

- **Planejamento saturado:** pertence ao planejamento fatorial fracionado e tem como principal característica o número de amostras superior a definida no planejamento fatorial completo.

Em um planejamento experimental, considerando que um sistema possua fatores F_1, F_2, \dots, F_k , atuando sobre o sistema em estudo, quando variados simultaneamente produzirão respostas R_1, R_2, \dots, R_k . O sistema, então, atuará como uma função, a princípio desconhecida, que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída, as respostas observadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Figura 8 - Desenho esquemático de um planejamento experimental.



Fonte: Autor (2017).

Para se realizar o planejamento experimental é importante, primeiramente, determinar que variáveis do sistema serão avaliadas e as suas respostas, para que em seguida possa ser determinado qual o tipo de planejamento mais indicado para a situação desejada. O objetivo desta técnica, além de obter os efeitos principais e de suas interações, também é desenvolver um modelo estatístico, denominado metamodelo, que represente o máximo possível àquele sistema.

Portanto, o desenho experimental é a sequência de passos inicialmente realizada para assegurar que os dados serão obtidos de tal forma que a sua análise conduzirá imediatamente a modelos estatísticos válidos. Planejamentos deste tipo são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores tem ou não influência sobre a resposta, e não se está interessado, ainda, em uma descrição muito rigorosa dessa influência (LAZIĆ, 2004; TOLEDO, 1999).

3.3.1 Planejamento Experimental 2^k

Este é considerado como o principal tipo de planejamento experimental, uma vez que existem na literatura diversos trabalhos que utilizam esta técnica, principalmente nas áreas de engenharia e química.

Para este tipo de planejamento é necessário que para cada fator k existam 2 níveis para se trabalhar. Estes níveis são normalmente denominados nível inferior, representado por (-1), e nível superior, representado por (+1). Os fatores e os níveis, em geral, são as variáveis que podem ser controladas, podendo ser qualitativos ou quantitativos.

A codificação dessas variáveis é de extrema importância, uma vez que ao utilizar valores de variáveis com grandezas bastantes diferentes umas das outras o resultado numérico pode divergir, em relação ao codificado, e muitas vezes se torna bastante complicado a sua interpretação. Além da codificação, neste tipo de planejamento, por possuir apenas dois níveis é possível assumir que as respostas são aproximadamente lineares no intervalo dos níveis escolhidos (MONTGOMERY, 2013).

Para que um planejamento experimental completo seja realizado é necessário que os experimentos sejam feitos em todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Isso quer dizer que o número de fatores aumenta drasticamente o número de experimentos, por exemplo, se em um determinado experimento se tem 3 fatores serão necessários $2^3 = 8$ experimentos, se possui 4 fatores serão $2^4 = 16$ experimentos e assim por diante. Além disso, a depender do número de réplicas esses valores podem aumentar ainda mais.

O planejamento experimental 2^k é particularmente útil nos estágios iniciais do trabalho experimental quando muitos fatores são difíceis de serem investigados. Fornece o menor número de experimentos, possibilitando que os fatores variem todos ao mesmo tempo. Conseqüentemente, estes planejamentos são amplamente utilizados em experiências de rastreio de fatores em fases preliminares dos projetos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

3.3.2 Planejamento Experimental 3^k

Assim como um planejamento experimental 2^k possui dois níveis e k fatores, nos planejamentos 3^k os fatores escolhidos para serem estudados possuem três níveis e k fatores. Os níveis são comumente chamados de nível inferior, intermediário (central) e superior, e representados em sua forma codificada por -1, 0 e 1, respectivamente (MONTGOMERY, 2013).

3.4 Estado da Arte

Na literatura existem vários autores que utilizam técnicas de planejamento experimental aliado a experimentos computacionais como é o caso deste trabalho. Alguns exemplos que serviram de motivação para que este trabalho fosse realizado serão citados a seguir.

Yao e Chu (2012) simularam uma coluna de destilação de óleo cru utilizando Aspen Plus® para obtenção de dados, para que fossem aplicadas técnicas de planejamento experimental associadas a técnicas de regressão de vetor de apoio (SVR) para se obter um metamodelo (modelo estatístico). O metamodelo foi utilizado, então, para otimizar a coluna em questão.

Gutiérrez-Oppe, Salvagnini e Taqueda (2013) utilizaram a simulação de uma coluna de destilação trifásica para desidratação da glicerina utilizando tolueno à pressão atmosférica, utilizando pratos perfurados. Neste trabalho foram realizados dois planejamentos experimentais fracionários 2^{3-1} . No primeiro, os autores avaliaram os efeitos das variáveis de processo: taxa de fluxo de vapor do tolueno, taxa de fluxo da alimentação e concentração de alimentação do glicerol, tendo a concentração de glicerol na saída da coluna como fator resposta, obtendo o ponto ótimo de operação. No segundo, os autores avaliaram parâmetros de projeto da coluna, tais como: altura do açude nos pratos, fração de buracos por área e concentração de glicerina na alimentação, para obter os melhores resultados de concentração de glicerina na saída da coluna.

Toledo (1999) utilizou técnicas de planejamento experimental 2^4 completo para realizar estudos de análise de sensibilidade de um reator catalítico de leito fixo objetivando conhecer os efeitos primários e de interação das variáveis operacionais para um melhor conhecimento do processo e definir qual a melhor estratégia de implementação de controle sobre estas variáveis.

Silva (2013) otimizou uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel utilizando técnicas de planejamento experimental, obtendo dados através de simulações em ambiente Aspen Plus®. O autor realizou dois planejamentos experimentais. No primeiro planejamento o autor utilizou como variáveis controladas a razão mássica metanol/trielina, razão de refluxo e prato de alimentação do metanol, definindo que as duas primeiras variáveis e suas interações possuem efeito significativo no processo. No segundo planejamento, foi adicionado a variável controlada carga térmica do refeedor e os níveis inferiores e superiores da razão de refluxo foram aumentados drasticamente. Neste momento, os fatores que se mostraram significativos foram a razão mássica metanol/trielina, razão de refluxo, a carga

térmica e a interação entre razão mássica metanol/trielina e razão de refluxo e entre razão mássica metanol/trielina e carga térmica.

Cheng, Miao e Wu (2012) simularam em CFD uma unidade de célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) e utilizaram um planejamento fatorial 3^3 completo, com o objetivo de otimizar e avaliar a performance do PEMFC, uma vez que a determinação de um ponto ótimo utilizando apenas o CFD é um processo caro e demorado.

Rukthong et al. (2015) investigou o efeito da espessura da parede da tubulação no transporte de óleo bruto realizando um planejamento fatorial 2^4 completo e obtendo resultados através de simulações do processo em ambiente CFD, tendo como fature a espessura da tubulação, condutividade térmica da tubulação, coeficiente de troca térmica e temperatura ambiente, tendo como variável dependente a distância aparente do precipitado do óleo cru.

Batista (2009) realizou a simulação de uma unidade de produção de álcool hidratado, realizando os experimentos computacionais utilizando um planejamento experimental 2^{11-7} em vista do grande número de variáveis controladas que regem o processo. Neste trabalho, o autor teve como um dos objetivos principais otimizar a graduação alcoólica do álcool hidratado, tendo como resultado obtido 93,1% em massa de álcool.

Autores como Paffer et al. (2015) e Coelho et al. (2015) escreveram artigos sobre colunas de esgotamento de cloro. Os primeiros autores descrevem todo o processo de produção de uma fábrica de cloro-soda e utiliza o software Aspen Plus® para simular uma coluna, com o objetivo de mostrar que, os resultados obtidos, representam o comportamento de uma coluna real, podendo avaliar determinadas situações que seriam impraticáveis no dia-a-dia de uma indústria. Já Coelho et al. (2015) utiliza a simulação para gerar resultados em estado dinâmico para, depois disso, utilizá-los em redes neurais, mostrando que esta técnica pode representar significativamente o processo de *stripping*.

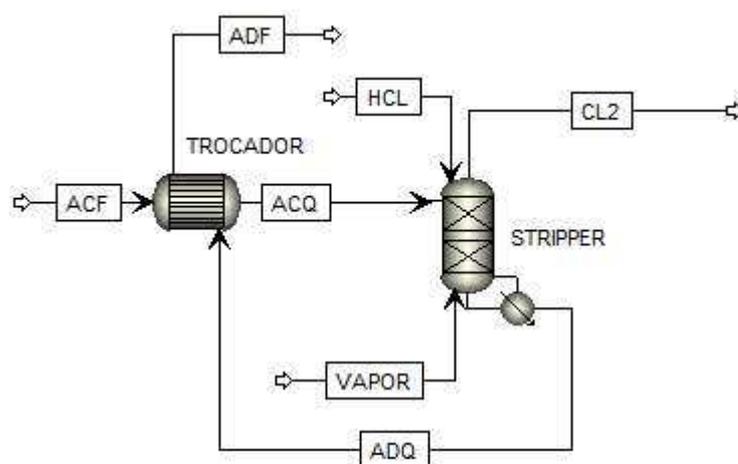
4 METODOLOGIA

4.1 Simulação

A simulação da coluna de *stripping* foi realizada utilizando o software Aspen Plus® que pertence a empresa Aspentech®. A coluna da *stripping* é uma coluna real utilizada pela Braskem S/A, na unidade cloro-soda Alagoas, para tratamento da água clorada produzida durante o processamento do cloro, e foram utilizados dados reais de operação e de dimensionamento da planta.

A Figura 9 mostra o fluxograma da coluna construído utilizando o software.

Figura 9- Fluxograma da coluna de *stripping*.



Fonte: Autor (2017).

A Tabela 3 descreve o significado de cada corrente mostrada na Figura 9.

Tabela 3 - Descrição de correntes mostradas na Figura 9.

Corrente	Descrição
ACF	Água Clorada Fria
ACQ	Água Clorada Quente
ADF	Água Declorada Fria
ADQ	Água Declorada Quente
CL2	Corrente de Topo
HCL	Corrente de HCl 24%
VAPOR	Corrente de Vapor Saturado

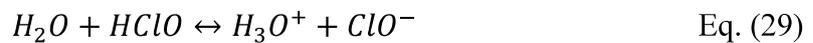
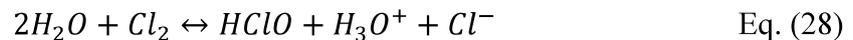
Fonte: Autor (2017).

Observando a Figura 9 é possível ter noção de como o processo ocorre. A corrente ACF entra no trocador, trocando calor com a corrente ADQ que deixa a coluna transformando a ACF

em ACQ que entra pelo topo da coluna. A corrente de ADQ após trocar calor com a corrente ACF é encaminhada para um tanque onde é armazenada e utilizada em serviços na fábrica.

Na base da coluna é adicionado uma corrente de vapor saturado (VAPOR) responsável direta pela separação do gás cloro. Pelo topo da coluna, também, é adicionado o ácido clorídrico 24% (HCL), responsável pelo aumento da quantidade de íons cloro, desprendendo, o cloro presente em outras formas na corrente ACQ, através do efeito de íons comuns. O gás cloro recuperado (CL₂), juntamente com uma certa quantidade de vapor, sai pelo topo da coluna e é encaminhado para a etapa de resfriamento para ser reprocessado.

Para a simulação foi determinado que o modelo mais adequado seria o ELECNRTL, uma vez que há eletrólitos presente na água, sendo o modelo solucionado através da abordagem sequencial modular (*sequential modular*). Abaixo seguem as reações que foram consideradas.



4.1.1 Trocador de Calor

A simulação do trocador de calor foi realizada utilizando o software *Exchanger Design and Rating* (EDR)®, também pertencente a empresa AspenTech®. Este software é utilizado tanto para simular trocadores reais e analisar sua eficiência, como para projeto de trocadores.

O trocador de calor utilizado é do tipo placas, com material em titânio, e por não se ter dados suficientes deste trocador, foi optado por utilizar o EDR em modo de design. Os dados postos na Tabela 4

Tabela 4 foram utilizados para esse projeto.

Tabela 4- Dados utilizados no projeto do trocador de calor.

	Lado Quente	Lado Frio
Fluido	ADQ	ACF
Vazão Total (kg/h)	34.000	30.000
Fração de Vapor	0	0
Temperatura de Entrada (°C)	103	40
Temperatura de Saída (°C)	57	92,2
Pressão de Operação (kgf/cm ² _g)	0,16	2
Calor trocado (kcal/h)	1.564.000	

Fonte: Autor (2017).

O EDR® fornece um modo de interação com o Aspen Plus®, permitindo que o trocador de calor projetado possa ser adicionado a simulação que está sendo realizada. Logo, o trocador de calor foi adicionado a simulação da coluna de *stripping* realizada no Aspen Plus®.

4.1.2 Coluna de *Stripping*

Esta coluna é composta por 3 estágios de equilíbrio, sendo dois estágios contendo 3 metros de recheios do tipo Tri-pack de 1" cada e o terceiro referente ao fundo da coluna. A coluna opera à pressão atmosférica e utiliza vapor saturado para remover o cloro presente na água. Além disso, ela possui 0,914 metro de diâmetro e 9,8 metros de altura, com pressão no fundo da coluna igual a 0,16 kgf/cm²_g e temperatura de aproximadamente 104°C.

A Tabela 5 mostra os dados das correntes utilizadas para simulação.

Tabela 5- Dados das correntes para simulação da *stripper*.

	ACF	HCL	VAPOR
Vazão Total (kg/h)	30.000	444	3500
Fração de Vapor	-	-	1
Temperatura (°C)	40	25	-
Pressão (kgf/cm ² _g)	2	2	0,7

Fonte: Autor (2017).

Para simulação da coluna, foi utilizado o modelo *Radfrac* que exige que uma pressão seja especificada, neste caso foi estipulado que a pressão do topo da coluna é igual a pressão atmosférica, ou seja, 1 atm. Além disso, a queda de pressão da coluna foi calculada utilizando as equações de Stichlmair, Bravo e Fair (1989), sendo as propriedades do recheio mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedade dos recheios utilizados no trabalho.

Tipo	Tamanho (mm/in)	a (área superficial específica do recheio) (cm ² /cm ³)	ε (fração de vazios do recheio)	Coeficientes de Stichlmair		
				C ₁	C ₂	C ₃
Tri-pack	25/1	2,787	0,9	273,881	-26,787	0,847
Selas Intalox	25/1	2,6	0,91	0,942	0,066	1,543

Fonte: Autor (2017).

De acordo com engenheiros da unidade, a concentração de cloro deve ser menor que 1 ppm na base da coluna, sendo este valor alcançado durante as simulações.

4.2 Planejamento Experimental

No primeiro momento, foi realizado um planejamento experimental 2^4 completo, tendo como fatores a vazão de HCl, vazão de vapor, vazão de ACF e tipo de recheio, tendo como resposta a concentração de cloro (ppm) na base da coluna. A Tabela 7 mostra os níveis inferiores e superiores escolhidos para realização deste estudo.

Tabela 7- Níveis inferiores e superiores dos fatores escolhidos.

Nível	Vazão de HCl (m ³ /h)	Vazão de Vapor (kg/h)	Vazão de ACF (kg/h)	Tipo de Recheio
-1	0	2000	30000	Tri-pack
1	1	5000	40000	Selas Intalox

Fonte: Autor (2017).

A fração molar de cloro foi determinada de acordo com a solubilidade do mesmo em água à temperatura de alimentação, 40°C, isto é, a fração molar de cloro na corrente ACF é 0,00964. Esta escolha foi realizada de forma que a corrente ACF entre no trocador de calor quase em sua totalidade na fase líquida, diminuindo a perda de carga e aumentando a eficiência da troca térmica.

A Tabela 8 mostra a sequência em que os experimentos, neste caso as simulações, foram realizados em termos de variáveis codificadas. Em se tratando de simulação não é comum a utilização de réplicas, uma vez que não existem erros aleatórios aplicados a este tipo de experimento.

A análise estatística dos resultados obtidos através das simulações, seguindo a ordem mostrada na Tabela 8, foi realizada utilizando o software STATISTICA®. Com a utilização deste software é possível obter equações estatísticas que podem representar o processo de forma satisfatória dentro do intervalo experimental trabalhado, tabela de análise de variância (ANOVA), superfícies de resposta e, assim, realizar análises e otimizar do processo.

Após a determinação dos fatores que possuem efeitos significativos neste processo, foi realizado um novo planejamento experimental utilizando três níveis, de modo que foi possível explorar de uma forma mais assertiva este intervalo estudado. O planejamento com 3 níveis foi escolhido, pois permite observar as curvas inerentes ao processo, o que o planejamento experimental utilizando dois níveis não permite, uma vez que seu comportamento é quase que uma reta.

Tabela 8- Planejamento experimental 2^4 em termos de variáveis codificadas.

Experimento	Vazão de ACF	Vazão de HCl	Vazão de Vapor	Tipo de Recheio
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

Fonte: Autor (2017).

4.3 Otimização

Para a realização da otimização deste processo foi escolhido o método do gradiente reduzido generalizado (GRG) disponível no software MS EXCEL®. O método GRG foi criado por Carpentier e Abadie, em 1966, e aprimorada por vários outros pesquisadores da época (SACOMAN, 2012). Lasdon, no final da década de 1980, efetuou algumas modificações e nomeou o novo modelo como GRG2, sendo este bastante utilizado em softwares, tais como: Microsoft Excel e Novell's Quattro Pro.

O GRG é o método mais utilizado em otimizações não lineares, tendo seu algoritmo descrito abaixo, segundo Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001).

1. Calcular o gradiente de $f(x)$ em um ponto x_c , obtendo $\nabla f(x_c)$.
2. Se o ponto x_c é suficientemente próximo do ponto ótimo, parar.
3. Calcular a direção d_c utilizando $\nabla f(x_c)$ e talvez outra informação como a direção anterior.
4. Determinar até que ponto se mover a partir do ponto atual, x_c , na direção d_c . Essa distância α_c é, na maioria das vezes, o valor de α que minimiza a função objetivo $f(x_c + \alpha d_c)$ e é utilizada para determinar o próximo ponto $x_n = (x_c + \alpha_c d_c)$.
5. Substituir x_c pelo próximo ponto, x_n , e retornar para o passo 1.

Este método está disponível na ferramenta “solver” presente no MS Excel® e foi escolhido devido o metamodelo obtido através do software STATISTICA® ser uma função não-linear simples.

5 RESULTADOS

5.1 Simulação

5.1.1 Trocador de Calor

Utilizando o software EDR®, pertencente a AspenTech®, foi possível simular em forma de projeto o trocador de calor, tipo placas, responsável pelo aquecimento ACF, com o objetivo de dessorver o gás cloro mais facilmente.

Para esta simulação foram utilizados os dados da Tabela 4. A partir destes dados o software EDR® forneceu parâmetros de projeto deste trocador, mostrados na Tabela 9.

Tabela 9- Dados do projeto do trocador de placas utilizando o EDR®.

Detalhes do Trocador	Unidades	
Número de Placas		129
Área Superficial Efetiva	m ²	50,8
Material das Placas		Titânio
Comprimento das Placas	mm	1172,63
Largura das Placas	mm	380
Espessura das Placas	mm	0,6
Configuração	Lado Frio	Lado Quente
Número de Passes	2	2
Número de Canais	64	64
Entrada	Topo	Topo
Saída	Topo	Topo
Área Total de Fluxo (m ²)	0,085	0,085
Coefficiente de Troca Térmica (kcal/h-m ² -°C)	6459,8	5471,6

Fonte: Autor (2017).

O EDR® possui um módulo de compatibilidade com o Aspen Plus®, sendo possível adicioná-lo a simulação, tornando a simulação mais confiável.

5.1.2 Coluna de *Stripping*

Utilizando os dados mostrados na Tabela 5, foi realizada a simulação em ambiente Aspen Plus®, onde o modelo termodinâmico escolhido foi o ELECNRTL, devido a presença de eletrólitos presentes na água, utilizando a abordagem *apparent component approach*. Neste tipo de abordagem o software reporta os resultados como se não houvesse dissociação de íons no processo, mesmo os considerando na base de cálculos. Deste modo, para este sistema os valores de concentração de gás cloro representa a soma das concentrações de íons cloro, gás cloro, ácido hipocloroso, íons tricloro e traços de íons hipoclorito.

As Tabelas a seguir mostram os resultados das correntes obtidos através da simulação.

Tabela 10- Correntes de entrada para os equipamentos.

Vazão Molar dos Componentes	Units	ACF	HCL	VAPOR
H2O	kmol/hr	1636,14	18,28	166,53
CL2	kmol/hr	7,40	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	3,17	0,00
Vazão Mássica dos componentes				
H2O	kg/hr	29475,59	329,37	3000,00
CL2	kg/hr	524,41	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	115,73	0,00
Vazão Molar	kmol/hr	1643,54	21,46	166,53
Vazão Mássica	kg/hr	30000,00	445,10	3000,00
Vazão de Líquido	m ³ /hr	55,29	0,40	3129,08
Temperatura	°C	40,00	25,00	115,18
Pressão	kg/m ² _g	2,00	2,00	0,70
Fração de Vapor		0,00	0,00	1,00
Fração de Líquido		1,00	1,00	0,00
Entalpia Molar	kcal/mol	-67,74	-63,98	-57,09
Entalpia Mássica	kcal/kg	-3711,10	-3084,07	-3169,04
Vazão de Entalpia	gcal/hr	-111,33	-1,37	-9,51
Entropia Molar	cal/mol-k	-37,82	-38,04	-9,52
Entropia Massica	cal/g-k	-2,07	-1,83	-0,53
Densidade Molar	mol/cc	0,03	0,05	0,00
Densidade Mássica	gm/cc	0,54	1,13	0,00
Peso Molecular Médio		18,25	20,74	18,02

Fonte: Autor (2017).

A Tabela 10 mostra os dados utilizados das correntes entram nos equipamentos, *stripper* e trocador de calor, para que se fosse dado início a simulação. A Tabela 11 mostra os dados das correntes que saem dos equipamentos. A validação dessa simulação ocorreu de acordo com informações como temperatura da corrente ADQ igual 107,85°C e concentração de gás cloro menor que 1 ppm, na mesma corrente, valores próximos a operação da coluna real que foi passado pelos engenheiros da planta Cloro-Soda Alagoas, pertencente a Braskem S/A.

A corrente ADQ, por sua vez, é direcionada para o trocador de calor, aquecendo a corrente ACF até uma temperatura de, aproximadamente, 92°C. À temperatura de 107,85°C, a corrente ADQ é praticamente isenta de HClO.

Tabela 11- Correntes que saem dos equipamentos.

Vazão Molar dos Componentes	Units	ACQ	ADF	ADQ
H2O	kmol/hr	1636,14	1701,17	1701,17
CL2	kmol/hr	7,40	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	3,17	3,17
Vazão Mássica dos componentes				
H2O	kg/hr	29475,59	30646,96	30646,96
CL2	kg/hr	524,41	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	115,72	115,72
Vazão Molar	kmol/hr	1643,54	1704,34	1704,34
Vazão Mássica	kg/hr	30000,00	30762,67	30762,67
Vazão de Líquido	m ³ /hr	99,65	31,18	32,24
Temperatura	°C	92,00	56,90	107,85
Pressão	kg/m ² _g	1,99	0,31	0,32
Fração de Vapor		0,00	0,00	0,00
Fração de Líquido		1,00	1,00	1,00
Entalpia Molar	kcal/mol	-66,79	-67,69	-66,77
Entalpia Mássica	kcal/kg	-3659,04	-3750,09	-3699,32
Vazão de Entalpia	gcal/hr	-109,77	-115,36	-113,80
Entropia Molar	cal/mol-k	-35,05	-37,11	-34,53
Entropia Massica	cal/g-k	-1,92	-2,06	-1,91
Densidade Molar	mol/cc	0,02	0,05	0,05
Densidade Mássica	gm/cc	0,30	0,99	0,95
Peso Molecular Médio		18,25	18,05	18,05

Fonte: Autor (2017).

5.2 Planejamento Experimental 2⁴

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos através da simulação baseado no planejamento mostrado na Tabela 8.

Utilizando o software STATISTICA® foi possível realizar a análise estatística dos resultados obtidos através das simulações, observando quais os fatores que possuem efeitos significativos no processo, bem como os efeitos de interações entre estes fatores, mostradas na Tabela 13.

Tabela 12- Resultados obtidos através das simulações.

Experimentos	Vazão de ACF	Vazão de HCl	Vazão de Vapor	Tipo de Recheio	[Cl ₂]base (ppm)
1	-1	-1	-1	-1	33,4590
2	1	-1	-1	-1	495,7142
3	-1	1	-1	-1	0,0173
4	1	1	-1	-1	217,3832
5	-1	-1	1	-1	16,8972
6	1	-1	1	-1	20,4358
7	-1	1	1	-1	0,0002
8	1	1	1	-1	0,0005
9	-1	-1	-1	1	33,4590
10	1	-1	-1	1	495,7142
11	-1	1	-1	1	0,0173
12	1	1	-1	1	217,3832
13	-1	-1	1	1	16,8972
14	1	-1	1	1	20,4358
15	-1	1	1	1	0,0002
16	1	1	1	1	0,0005

Fonte: Autor (2017).

Na Tabela 13 é possível observar que, para o intervalo de confiança igual a 95% e $\alpha = 0,05$, os fatores que possuem efeitos significativos no processo são: vazão de ACF (1), vazão de HCl (2) e vazão de vapor (3) e a interação entre (1) e (3). Estes efeitos são ditos significativos pois possuem o valor de $p < \alpha$.

Tabela 13- Tabela de efeitos gerada a partir do software STATISTICA®.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t(5)	p	Intervalo de Confiança	
					-95%	95%
Média	97,9884	13,4919	7,2627	0,0008	63,30629	132,6705
(1) Vazão de ACF	170,7900	26,9839	6,3293	0,0015	101,4257	240,1542
(2) Vazão de HCl	-87,2763	26,9839	-3,2344	0,0231	-156,641	-17,912
(3) Vazão de Vapor	-177,3100	26,9839	-6,5710	0,0012	-246,674	-107,946
(4) Tipo de Recheio	0	26,9839	0	1	-69,3642	69,36424
1 e 2	-62,1069	26,9839	-2,3016	0,0696	-131,471	7,25734
1 e 3	-169,0205	26,9839	-6,2638	0,0015	-238,385	-99,6563
1 e 4	0	26,9839	0	1	-69,3642	69,36424
2 e 3	68,6101	26,9839	2,5426	0,0517	-0,75416	137,9743
2 e 4	0	26,9839	0	1	-69,3642	69,36424
3 e 4	0	26,9839	0	1	-69,3642	69,36424

Fonte: Autor (2017).

Pode-se observar, também, que o tipo de recheio não possuiu efeito significativo no processo, é possível avaliar isto uma vez que os resultados mostrados na Tabela 12 não variam

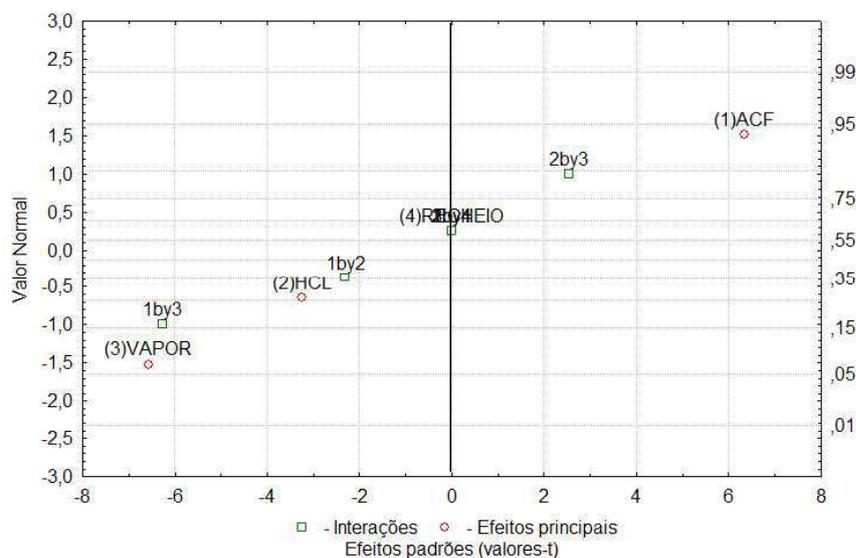
quando se é variado o tipo de recheio. De acordo com informações passadas por engenheiros da planta na qual esta coluna opera, atualmente são utilizados recheios do tipo Tri-pack, porém recheio do tipo selas intalox já foi utilizado. Através destes resultados, podemos chegar à conclusão de que a provável troca do recheio se deve a propósitos financeiros, uma vez que recheios do tipo Tri-pack possuem custo menor.

Nesta mesma Tabela, alguns efeitos são mostrados com o sinal negativo, isto quer dizer que a medida que o fator varia do nível inferior ao superior a resposta, no caso a concentração de cloro na base da coluna, diminui. No caso da vazão de HCl, quanto mais HCl for adicionado ao processo maior será a quantidade de cloro liberada para fase gasosa, isto ocorre através do efeito de íons comuns citado anteriormente. Já a vazão de vapor faz com que boa parte deste vapor seja condensado diluindo o cloro presente na fase líquida que deixa a coluna.

Outras formas de avaliar quais variáveis seriam significativas são através do gráfico normal (Figura 10) e do diagrama de Pareto (Figura 11). No gráfico normal todos os pontos que se distanciam da reta traçada ortogonalmente ao ponto 0 são considerados efeitos significativos. Observando a Figura 10 pode-se notar que os pontos que mais se distanciam são os mesmos ditos na Tabela 13.

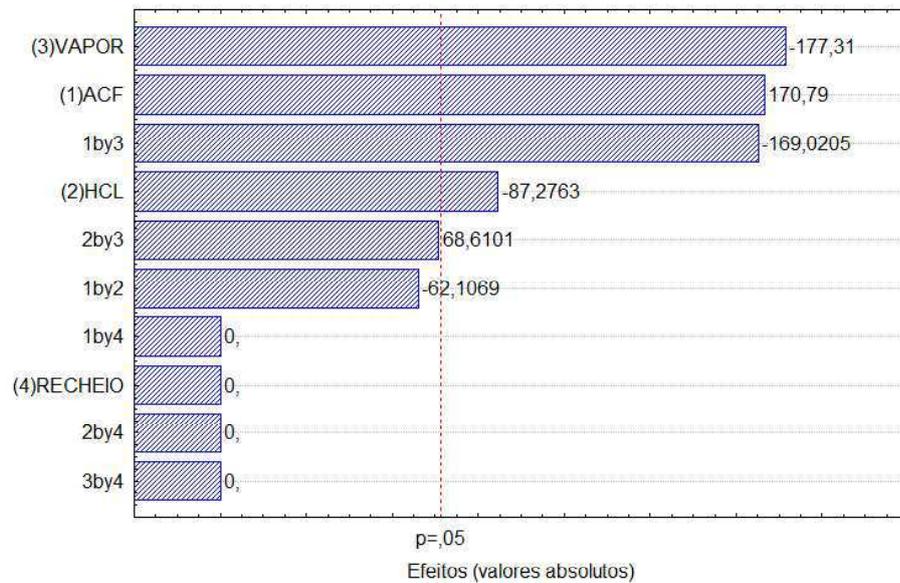
Na Figura 11, é possível notar que os blocos que ultrapassam a reta pontilhada vermelha, representada por $p = 0,05$, são considerados significativos. Da mesma forma que o gráfico normal, os blocos que ultrapassaram a linha pontilhada são os que representam os fatores mostrados como significativos na Tabela 13.

Figura 10- Gráfico Normal.



Fonte: Autor (2017).

Figura 11- Diagrama de Pareto.



Fonte: Autor (2017).

Através destas análises estatísticas também foi possível gerar um metamodelo utilizando os coeficientes de regressão fornecidos pelo software e mostrados na Tabela 14.

Tabela 14- Tabela de coeficientes de regressão.

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão dos Coeficientes	Intervalo de Confiança	
			-95%	95%
Média	97,9884	13,4919	63,3063	132,6705
(1) Vazão de ACF	85,3950	13,4919	50,7129	120,0771
(2) Vazão de HCl	-43,6381	13,4919	-78,3203	-8,9560
(3) Vazão de Vapor	-88,6550	13,4919	-123,3371	-53,9729
(4) Tipo de Recheio	0	13,4919	-34,6821	34,6821
1 e 2	-31,0535	13,4919	-65,7356	3,6287
1 e 3	-84,5103	13,4919	-119,1924	-49,8282
1 e 4	0	13,4919	-34,6821	34,6821
2 e 3	34,3050	13,4919	-0,3771	68,9872
2 e 4	0	13,4919	-34,6821	34,6821
3 e 4	0	13,4919	-34,6821	34,6821

Fonte: Autor (2017).

Este metamodelo é descrito pela Equação 30 e possui um $R^2 = 0,97$:

$$[Cl_2]_{base} = 97,9884 + 85,3950x_1 - 43,6381x_2 - 88,6550x_3 - 84,5103x_1x_3 \quad \text{Eq. (30)}$$

Onde x_1 , x_2 e x_3 representam a vazão de ACF, vazão de HCl e vazão de vapor, respectivamente, em sua forma codificada, ou seja, variando de -1 a 1.

Através do STATISTICA®, também foi possível obter a tabela de análise de variância (ANOVA), mostrada na Tabela 15.

Tabela 15- Tabela de análise de variância (ANOVA).

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Vazão de ACF	116676,9	1	116676,9	40,0605	0,0015
(2) Vazão de HCl	30468,6	1	30468,6	10,4613	0,0231
(3) Vazão de Vapor	125755,3	1	125755,3	43,1776	0,0012
(4) Tipo de Recheio	0	1	0	0	1
1 e 2	15429,1	1	15429,1	5,2975	0,0696
1 e 3	114271,8	1	114271,8	39,2347	0,0015
1 e 4	0	1	0	0	1
2 e 3	18829,4	1	18829,4	6,4650	0,0517
2 e 4	0	1	0	0	1
3 e 4	0	1	0	0	1
Erro	14562,6	5	2912,5		
Total	435993,6	15			

Fonte: Autor (2017).

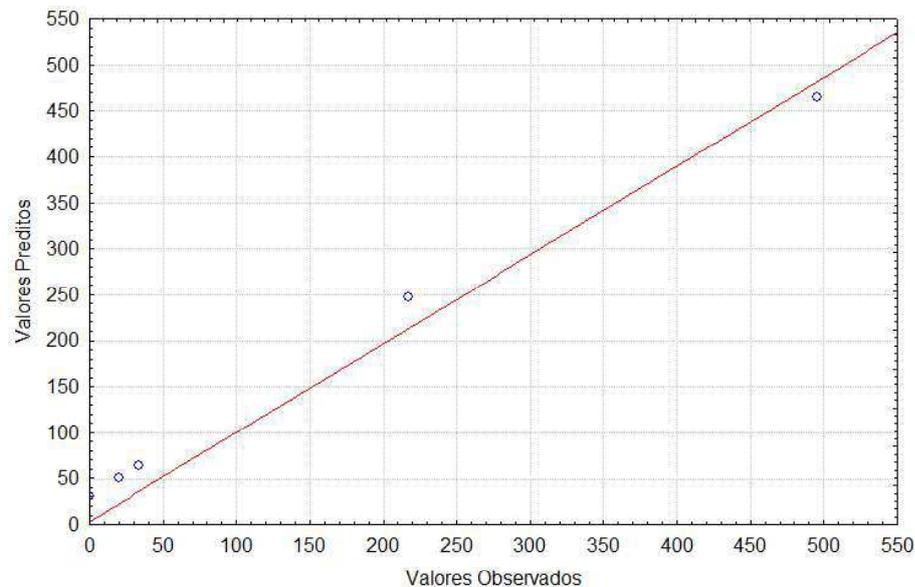
Além de se avaliar o valor de p para determinação dos fatores significativos, é possível através da realização do teste F indicar a adequabilidade do metamodelo. Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), neste tipo de teste deve-se provar que em uma função do tipo $y = \beta_0 + \beta_1 X$, que $\beta_1 = 0$, ou seja, que não há relação entre y e X. Pode-se testar esta hipótese nula realizando uma relação entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do erro, encontrando o valor de F. Se for verificado que o F, presente na Tabela 15, no intervalo de confiança definido for maior que o $F_{GLR;GLE}$, onde GLR e GLE são os graus de liberdade da regressão e do erro, respectivamente, então esta hipótese de que $\beta_1 = 0$ deve ser descartada.

Nota-se na Tabela 15 que o número de graus de liberdade da regressão é igual ao somatório dos graus de liberdade dos fatores e de suas interações, totalizando 10. O erro possui 5 graus de liberdade, estes se referem as interações de 3 e 4 fatores que não foram utilizados neste estudo. Utilizando a calculadora de probabilidade presente no software para encontrar $F_{10;5} = 4,735$, significando dizer que a regressão será significativa para os valores de F maiores que $F_{10;5}$.

Outra maneira de avaliar a adequabilidade do modelo é utilizando o gráfico de dados preditos versus observados, mostrado na Figura 12, onde os dados preditos foram obtidos através da simulação e os dados observados são os obtidos através do metamodelo.

Neste gráfico é possível observar que os pontos se sobrepõem sobre uma reta de 45° de inclinação, mostrada em vermelho. Isso significa que o metamodelo representa de forma significativa o processo através dos dados preditos. A Figura 13 mostra superfície de resposta construída a partir do metamodelo gerado pelo software.

Figura 12- Gráfico predito versus observado.

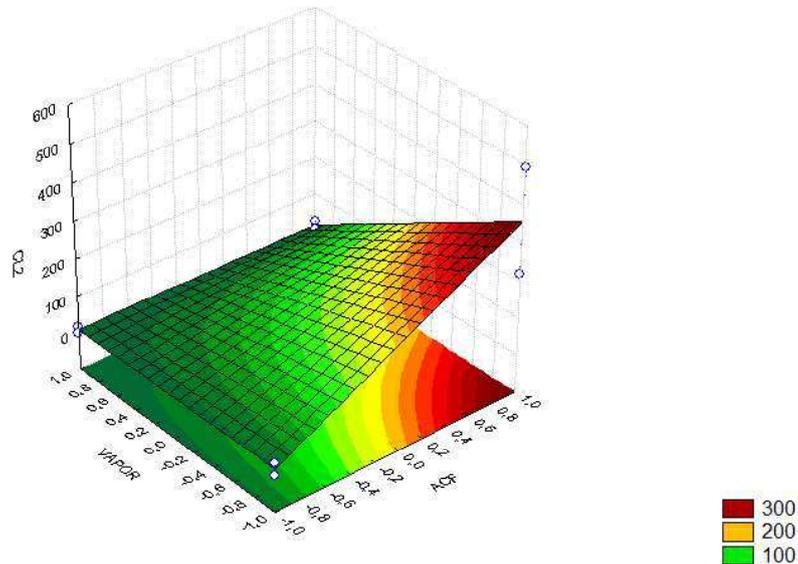


Fonte: Autor (2017).

Neste gráfico é possível observar que os pontos se sobrepõem sobre uma reta de 45° de inclinação, mostrada em vermelho. Isso significa que o metamodelo representa de forma significativa o processo através dos dados preditos. A Figura 13 mostra superfície de resposta construída a partir do metamodelo gerado pelo software.

O objetivo deste gráfico é obter visualmente o ponto ótimo de operação, que neste caso seria na região verde escura, ou seja, a região onde a concentração de cloro é menor. Através das Figuras 12 e 13, é possível observar que o ponto ótimo seria alcançado trabalhando no nível superior da corrente VAPOR e no nível inferior da corrente ACF. É possível notar também, que como dito por Montgomery (2013), as superfícies possuem um comportamento quase que linear, como maneira de encontrar possíveis picos, serão tomados os fatores ditos significativos mostrados nesta seção e será feita uma exploração da região estudada utilizando um planejamento experimental 3^3 completo.

Figura 13- Superfície de respostas: vazão de vapor e vazão de ACF versus concentração de cloro na base.



Fonte: Autor (2017).

5.3 Planejamento Experimental 3^3

Para este planejamento, foram utilizados os fatores que se demonstraram significantes no planejamento experimental 2^3 mostrado anteriormente, vazão de ACF, vazão de HCl e vazão de vapor, e foi realizado um planejamento experimental 3^3 completo, totalizando 27 experimentos, com o objetivo de explorar melhor o intervalo determinado para o planejamento anterior.

Os níveis dos fatores estão despostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Níveis dos fatores para o planejamento experimental 3^3 .

NÍVEIS	ACF (kg/h)	HCL (m ³ /h)	VAPOR (kg/h)
-1	30000	0	2000
0	35000	0,5	3500
1	40000	1	5000

Fonte: Autor (2017).

Nesta etapa foram mantidos os níveis superiores e inferiores, já os níveis intermediários são os pontos centrais dos fatores. Com os níveis e os fatores definidos, o planejamento experimental foi montado de acordo com a Tabela 17, em termos de variáveis codificadas, que também mostra os resultados obtidos nos experimentos.

Observando a Tabela 17 pode-se notar que sempre que os experimentos realizados coincidem da utilização do nível superior da vazão de ACF e do nível inferior de vazão de vapor, a concentração de Cl_2 na base aumenta drasticamente, superando a faixa do 200 ppm.

Se forem fixados esses dois fatores, conforme citado anteriormente, e a vazão de HCl for aumentando, saindo do seu nível inferior para o nível superior, é possível notar que a concentração de Cl_2 na base da coluna diminui entre o nível inferior e o intermediário, porém ao se elevar do nível intermediário para o nível superior há novamente o aumento da concentração na base.

Tabela 17 - Matriz do planejamento experimental 3^3 e resultados obtidos.

Experimento	Vazão de ACF	Vazão de HCL	Vazão de VAPOR	$[\text{Cl}_2]$ base (ppm)
1	-1	-1	-1	33,4590
2	-1	-1	0	21,0153
3	-1	-1	1	16,8972
4	-1	0	-1	0,0081
5	-1	0	0	0,0004
6	-1	0	1	0,0001
7	-1	1	-1	0,0173
8	-1	1	0	0,0007
9	-1	1	1	0,0002
10	0	-1	-1	245,5647
11	0	-1	0	23,7008
12	0	-1	1	18,6392
13	0	0	-1	67,3886
14	0	0	0	0,0008
15	0	0	1	0,0002
16	0	1	-1	89,0612
17	0	1	0	0,0014
18	0	1	1	0,0003
19	1	-1	-1	495,7142
20	1	-1	0	26,7500
21	1	-1	1	20,4358
22	1	0	-1	197,0794
23	1	0	0	0,0019
24	1	0	1	0,0003
25	1	1	-1	217,3832
26	1	1	0	0,0027
27	1	1	1	0,0005

Fonte: Autor (2017).

Em planejamentos experimentais 3^3 , se os fatores forem quantitativos, os efeitos podem ser particionados entre componentes lineares e quadráticos, cada um possuindo um grau de

liberdade. Conseqüentemente, os efeitos de interações entre dois fatores podem ser decompostos em linear x linear, linear x quadrático, quadrático x linear e quadrático x quadrático (MONTGOMERY, 2013). Isso é possível observar na tabela de efeitos obtidos através do software STATISTICA® (Tabela 18).

Tabela 18 - Tabela de efeitos do planejamento experimental 3^3 gerado a partir do STATISTICA.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t(8)	p	Intervalo de Confiança	
					-95%	95%
Média	54,5600	8,0637	6,7662	0,0001	35,9650	73,1549
(1) Vazão de ACF (L)	98,4410	19,7518	4,9839	0,0011	52,8930	143,9888
Vazão de ACF (Q)	-7,7810	17,1056	-0,4549	0,6613	-47,2260	31,6649
(2) Vazão de HCl (L)	-66,1900	19,7518	-3,3511	0,0101	-111,7380	-20,6421
Vazão de HCl (Q)	-37,7600	17,1056	-2,2075	0,0583	-77,2060	1,6853
(3) Vazão de Vapor (L)	-143,3000	19,7518	-7,2550	0,0001	-188,8480	-97,7524
Vazão de Vapor (Q)	-69,9280	17,1056	-4,0880	0,0035	-109,3730	-30,4823
1L e 2L	-42,3600	24,1909	-1,7511	0,1180	-98,1440	13,4244
1L e 2Q	-24,5630	20,9500	-1,1724	0,2747	-72,8730	23,7482
1Q e 2L	-0,0680	20,9500	-0,0033	0,9975	-48,3790	48,2426
1Q e 2Q	-1,9530	18,1432	-0,1077	0,9169	-43,7920	39,8849
1L e 3L	-145,5260	24,1909	-6,0157	0,0003	-201,3100	-89,7411
1L e 3Q	-72,3960	20,9500	-3,4557	0,0086	-120,7070	-24,0855
1Q e 3L	11,6310	20,9500	0,5552	0,5939	-36,6790	59,9422
1Q e 3Q	5,7900	18,1432	0,3191	0,7578	-36,0480	47,6282
2L e 3L	68,7170	24,1909	2,8406	0,0218	12,9330	124,5019
2L e 3Q	31,7770	20,9500	1,5168	0,1678	-16,5340	80,0878
2Q e 3L	41,3560	20,9500	1,9741	0,0838	-6,9540	89,6670
2Q e 3Q	19,3870	18,1432	1,0686	0,3164	-22,4510	61,2254

Fonte: Autor (2017).

Analisando a Tabela 18, é possível observar que as linhas em negrito correspondem aos fatores que possuem efeitos principais ou de interação significativo para o processo. Os efeitos que possuem sinal negativo indicam que a medida que se varia o nível do inferior para o superior maior será o valor da resposta, neste caso a concentração de Cl_2 na base da coluna. Os efeitos em negrito são considerados significativos, pois possuem o $\alpha > p$, onde considerando um intervalo de confiança de 95%, com $\alpha = 0,05$.

Fazendo uma análise da tabela de análise de variância, mostrada na Tabela 19, podemos ver outra forma para determinar quais desses fatores são significativos para o processo. Nesta Tabela é possível observar que se tem 18 graus de liberdade no modelo de regressão e 8 relacionado ao erro, logo $F_{18;8} = 3,17$. Todos que possuem F maior que 3,17 são considerados significativos, exceto a vazão de HCl e a interação entre 2Q e 3L. Isso ocorre porque o teste F

sozinho não dá a certeza de que este fator é significativo, sendo necessário observar o valor de p. Como estes fatores possuem p maior que 0,05, logo estes não são considerados significativos.

Tabela 19 - Tabela de análise de variância (ANOVA) do planejamento 3³.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Vazão de ACF (L)	43607,9	1	43607,9	24,83924	0,001074
Vazão de ACF (Q)	363,2	1	363,23	0,2069	0,661298
(2) Vazão de HCl (L)	19714,9	1	19714,94	11,22971	0,010064
Vazão de HCl (Q)	8555	1	8555,01	4,87297	0,05831
(3) Vazão de Vapor (L)	92407,3	1	92407,28	52,63558	0,000088
Vazão de Vapor (Q)	29339,4	1	29339,44	16,71187	0,003495
1L e 2L	5383,1	1	5383,12	3,06625	0,11804
1L e 2Q	2413,3	1	2413,27	1,37461	0,274749
1Q e 2L	0	1	0,02	0,00001	0,997487
1Q e 2Q	20,4	1	20,35	0,01159	0,916912
1L e 3L	63533,1	1	63533,06	36,1887	0,000318
1L e 3Q	20964,9	1	20964,87	11,94168	0,008622
1Q e 3L	541,2	1	541,16	0,30825	0,593937
1Q e 3Q	178,8	1	178,79	0,10184	0,757809
2L e 3L	14166,3	1	14166,28	8,06917	0,021791
2L e 3Q	4039,1	1	4039,14	2,30071	0,167788
2Q e 3L	6841,4	1	6841,36	3,89687	0,083817
2Q e 3Q	2004,6	1	2004,58	1,14182	0,316448
Erro	14044,8	8	1755,6		
Total	328118,6	26			

Fonte: Autor (2017).

Levando em consideração somente os efeitos que se demonstraram significativos para o processo, a Tabela mostra os valores dos coeficientes para o modelo de regressão.

Tabela 20 - Tabela de coeficientes de regressão do planejamento experimental 3³.

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão dos Coeficientes	Intervalo de Confiança	
			-95%	95%
Média	54,5601	9,30162	35,092	74,0287
(1) Vazão de ACF (L)	49,2205	11,39212	25,377	73,0645
(2) Vazão de HCl (L)	-33,0949	11,39212	-56,939	-9,251
(3) Vazão de Vapor (L)	-71,6501	11,39212	-95,494	-47,8061
Vazão de Vapor (Q)	-34,9639	9,86586	-55,613	-14,3144
1L e 3L	-72,7628	13,95244	-101,966	-43,56
1L e 3Q	-36,1981	12,08316	-61,488	-10,9078
2L e 3L	34,3587	13,95244	5,156	63,5615

Fonte: Autor (2017).

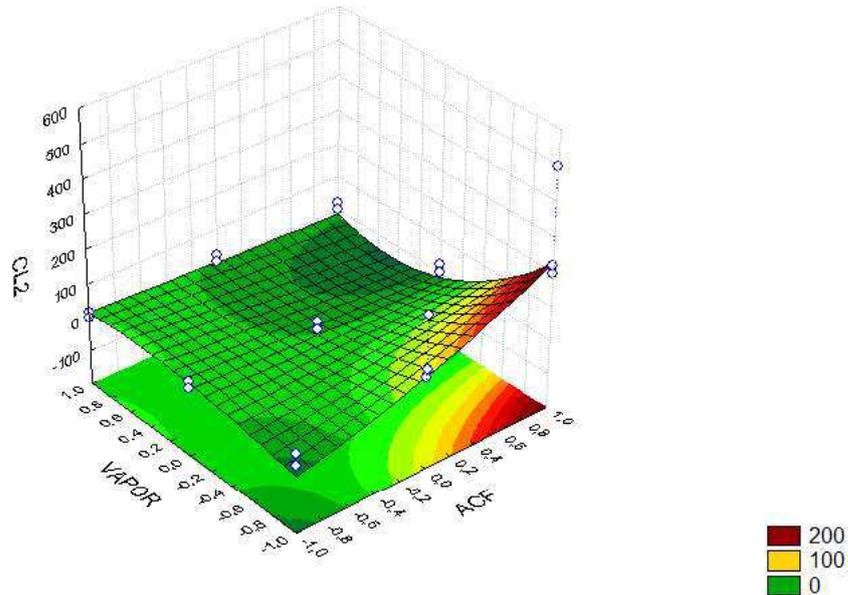
Dessa forma, o metamodelo será representado pela Equação 31, com um $R^2=0,86$.

$$y = 54,5601 + 49,2205x_1 - 33,0949x_2 - 71,6501x_3 - 34,9639x_3^2 - 72,7628x_1x_3 - 36,1981x_1x_3^2 + 34,3587x_2x_3 \quad \text{Eq. (31)}$$

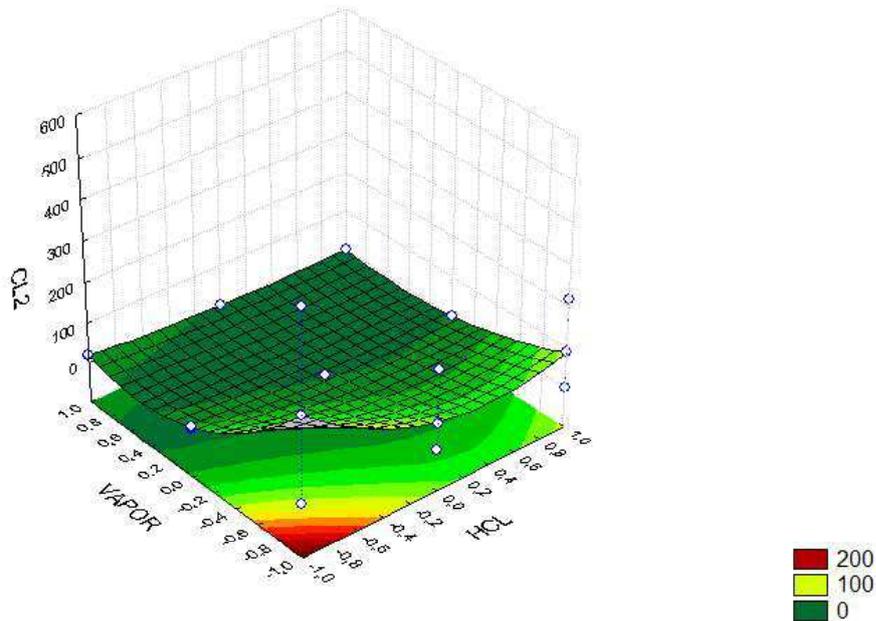
Onde x_1, x_2 e x_3 representam, a vazão de ACF, vazão de HCl e vazão de vapor, respectivamente, em suas formas codificadas.

A Equação 31 pode ser representada através das superfícies de resposta mostradas nas Figuras 14 e 15. Na Figura 14, é possível observar o comportamento da curva quando a vazão de HCl é fixada em seu ponto central (nível intermediário). Nela é possível observar através da coloração que quando a vazão de vapor e se aproxima de 0,6 e a vazão de ACF 0,4, em suas formas codificadas, a concentração de Cl_2 na base da coluna se aproxima de zero, indicando um possível ponto ótimo para a condição estabelecida de vazão de HCl ser igual a 0, também em sua forma codificada.

Figura 14 - Superfície de resposta vazão de ACF x vazão de vapor x $[\text{Cl}_2]_{\text{base}}$.



Fonte: Autor (2017).

Figura 15 - Superfície de resposta: vazão de vapor x vazão de HCl x $[\text{Cl}_2]_{\text{base}}$.

Fonte: Autor (2017).

Analisando a Figura 15, fixando a vazão de ACF em 0, em sua forma codificada, é possível observar que a medida que quando a vazão de HCl se aproxima de do seu nível superior, mais precisamente em, aproximadamente, 0,8, e a vazão de vapor em torno de 0,4, se obtém um mínimo de modo que a concentração de Cl_2 na base da coluna se aproxima de zero.

5.4 Otimização

Utilizando o método do gradiente reduzido generalizado (GRG), foi possível obter o ponto ótimo de operação da coluna. Desse modo, os dados obtidos estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21 - Ponto ótimo obtido através do método GRG.

Fator	Valor codificado	Valor real
x_1	-0,284	33582 kg/h
x_2	0,224	0,61 m ³ /h
x_3	0,576	4364 kg/h
y	0,00	ppm

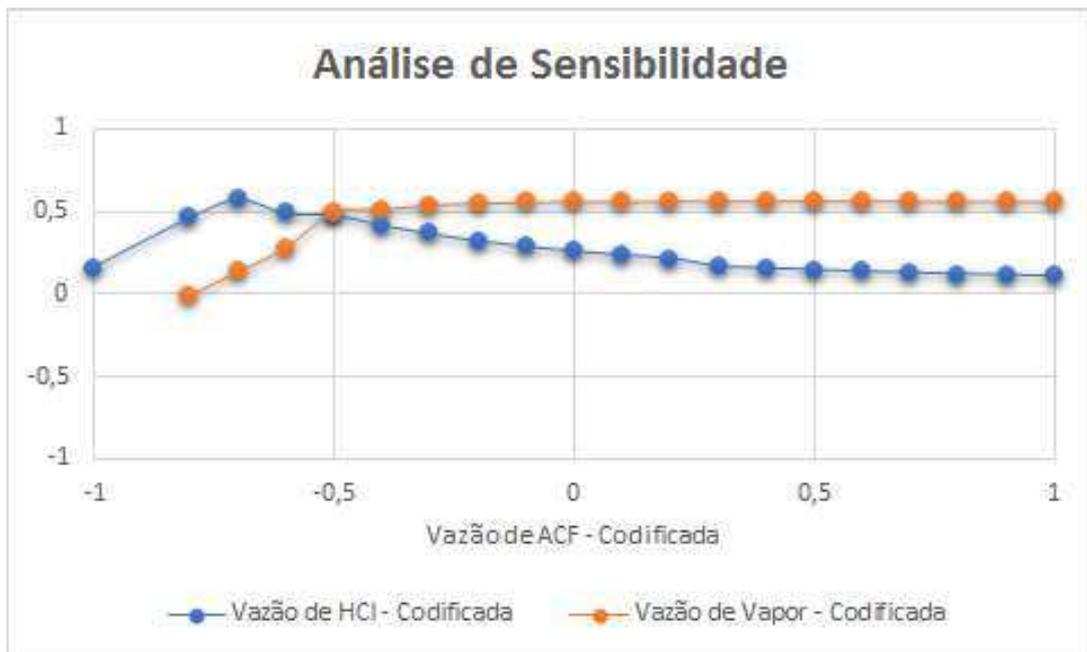
Fonte: Autor (2017).

Esses dados são o ponto ótimo quando se diz relacionado ao processo de modo que o principal objetivo é a remoção do Cl_2 da água, um estudo mais apurado pode ser feito considerando os custos empregados ao processo.

Tendo em vista que no dia-a-dia da planta ocorre variações do processo, essas variações de um modo geral ocorrem devido a vazão de água clorada que entra na coluna, foi realizada

uma análise de sensibilidade, mostrada na Figura 16, onde foram fixadas vazões de ACF com o objetivo de se determinar quais as vazões ótimas de HCl e de Vapor para se trabalhar com a concentração de cloro na base da coluna tendenciando a zero, ou seja, minimizando o valor da resposta da Equação 31. A Tabela 22 mostra os dados tanto codificados quanto reais.

Figura 16 - Análise de sensibilidade em termos de variáveis codificadas.



Fonte: Autor (2017).

Observando os dados da Tabela 22 é possível notar que a razão entre a vazão de ACF, convertida para m^3/h , e a vazão de HCl permanece quase constante, com uma média 0,02. A mesma coisa acontece com a razão entre vazão de vapor e vazão ACF, com uma média de 0,12. Com base nesses resultados, de um modo geral, quando mantidas essas razões durante a operação da unidade, a concentração de Cl_2 na corrente ADQ será minimizada, se aproximando ao máximo de zero.

Tabela 22 - Dados da análise de sensibilidade.

x ₁	x ₂	x ₃	y	Vazão de ACF (kg/h)	Vazão de HCl (m ³ /h)	Vazão de Vapor (kg/h)	HCl/ACF	Vapor/ACF
-1	0,16	0,00	0	30000	0,58	3493	0,02	0,12
-0,8	0,47	0,14	0	31000	0,73	3703	0,02	0,12
-0,7	0,58	0,28	0	31500	0,79	3922	0,03	0,12
-0,6	0,49	0,50	0	32000	0,75	4243	0,02	0,13
-0,5	0,48	0,51	0	32500	0,74	4269	0,02	0,13
-0,4	0,42	0,54	0	33000	0,71	4306	0,02	0,13
-0,3	0,36	0,55	0	33500	0,68	4323	0,02	0,13
-0,2	0,32	0,55	0	34000	0,66	4332	0,02	0,13
-0,1	0,29	0,56	0	34500	0,64	4336	0,02	0,13
0	0,26	0,56	0	35000	0,63	4338	0,02	0,12
0,1	0,23	0,56	0	35500	0,62	4339	0,02	0,12
0,2	0,21	0,56	0	36000	0,61	4339	0,02	0,12
0,3	0,17	0,56	0	36500	0,58	4343	0,02	0,12
0,4	0,15	0,56	0	37000	0,58	4342	0,02	0,12
0,5	0,14	0,56	0	37500	0,57	4340	0,02	0,12
0,6	0,13	0,56	0	38000	0,57	4339	0,01	0,11
0,7	0,13	0,56	0	38500	0,56	4338	0,01	0,11
0,8	0,12	0,56	0	39000	0,56	4336	0,01	0,11
0,9	0,11	0,56	0	39500	0,56	4335	0,01	0,11
1	0,11	0,56	0	40000	0,55	4334	0,01	0,11
						Média	0,02	0,12

Fonte: Autor (2017).

6 CONCLUSÃO

A simulação utilizando o software Aspen Plus® se demonstrou bastante confiável, visto que os dados obtidos foram muito próximos dos fornecidos pela empresa Braskem S/A através do projeto da planta. Com a simulação pronta, foi dado início à construção e avaliação dos planejamentos experimentais utilizando o software STATISTICA®, tendo como variáveis: vazão de ACF, vazão de HCl, vazão de vapor e tipos de recheio utilizados na coluna.

No planejamento experimental 2⁴ foi possível observar que o tipo de recheio utilizado (tri-pack e selas intalox), não são significativos. Isto é, tanto faz usar qualquer um dos dois recheios, a influência nos resultados será mínima ou nenhuma. Isto indica que o recheio utilizado atualmente na unidade de operação (tri-pack), provavelmente, foi escolhido por possuir baixo custo quando comparado com o recheio tipo selas intalox.

No planejamento experimental 3³, por sua vez, possibilitou a observação de possíveis não-linearidades nos intervalos escolhidos das variáveis que foram trabalhadas. Com isso foi possível gerar um metamodelo com R² igual a 0,86 quando levado em consideração apenas os coeficientes das variáveis e interações consideradas significativas no processo. Analisando a tabela de efeitos obtida através do STATISTICA®, as variáveis que se demonstraram significativas foram, em ordem decrescente: vazão de vapor, vazão de ACF e vazão de HCl. Além disso, as interações entre vazão de ACF e vazão de vapor e entre vazão de vapor e vazão de HCl também se demonstraram significativas.

Posteriormente, foi observado que quando se é mantida a relação de 0,02 entre a vazão de HCl e vazão de ACF e 0,12 entre a vazão de vapor e a vazão de ACF, o resultado esperado é que a corrente ADQ, na base da coluna, seja praticamente isenta de cloro, estando apta para uso em serviços da planta.

Por fim, pode-se concluir que o planejamento experimental é sem dúvida uma ferramenta bastante eficiente no que se diz respeito a avaliação de variáveis de um determinado processo, com o objetivo de determinar quais dessas variáveis são significativas para o processo e quais as interações entre essas variáveis, também, se demonstram significativas. Ainda que este método se demonstre eficiente, não se deve descartar avaliações mais minuciosas deste processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 1ª ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2001. 401 p.

BATISTA, Fábio Rodolfo Miguel. **Estudo do Processo de Destilação Alcoólica Contínua Simulação de Plantas Industriais de Produção de Álcool Hidratado, Álcool Neutro e Cachaça**. 2009. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2009.

CAMPBELL, J. M. **Gas Conditioning and Processing**. 1ª ed. Norman, Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 1992. 444 p.

CHATTOPADHYAY, P. **Absorption & Stripping**. 1ª ed. New Delhi: Asian Books Pvt., 2007. 875 p.

CHENG, S. J.; MIAO, J. M.; WU, S. J. Investigating the Effects of Operational Factors on PEMFC Performance Based on CFD Simulations Using a Three-Level Full-Factorial Design. **Renewable Energy**. v. 39. n. 1. p. 250-260. Setembro, 2012.

COELHO, F. A. et al. Redes Neurais na Modelagem de Uma Coluna de Stripping de Cloro. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014. Florianópolis. **Anais...** São Paulo, SP: Editora Edgar Blücher. 2015. p. 11438-11445.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15ª ed. New York: McGraw-Hill, 1998. 1424 p.

DESIDERIO, D. M.; NIBBERING, N. M. M. **White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. 5ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. 1062 p.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S.. **Optimization of Chemical Processes**. 2ª ed. Crawfordsville: Thomas E. Casson, 2001. 666 p.

FAIR, J. R. Absorption & Stripping. Termo in: DORF, R. C. **The Engineering Handbook**. 2ª ed. New York: CRC Press, 2005. p. 1-6.

FANG, K. T.; LI, R.; SUDJIANTO, A. **Design and Analysis for Computer**. 1ª ed. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC, 2001. 288 p.

GOMIDE, R. **Operações de Transferência de Massa**. 1ª ed. São Paulo, SP: ETERG, 1988. 445 p.

GUTIÉRREZ-OPPE, E.E.; SALVAGNINI, W. M.; TAQUEDA, M. E. S. Comparison Between the Design of Experiments and Simulation in the Three-Phase Distillation in a Sieve Tray Column for Glycerine Dehydration. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 91. n. 7. p. 1186-1202. Janeiro, 2013.

HAAN, A.; BOSCH, H. **Industrial Separation Processes**. 1ª ed. Berlin, Boston: De Gruyter, 2015. 372 p.

LAZIC, Z. R. **Design of Experiments in Chemical Engineering**. 1ª ed. Weinheim: Wiley, 2004. 527 p.

LEE, D. et al. Dynamic Simulation of the Sour Water Stripping Process and Modified Structure for Effective Pressure Control. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 80. n. 2. p. 167-177. Março, 2002.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. 757 p.

O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; HINE, F. **Handbook of Chlor- Alkali Technology**. 1ª ed. New York, NY: Springer, 2005. 1573 p.

PAFFER, J. Z. A. et al. Utilização da Simulação de Processo para Prever o Comportamento do Sistema de Tratamento de Efluente Ácido em uma Indústria de Cloro Soda. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014. Florianópolis. **Anais...** São Paulo, SP: Editora Edgar Blücher. 2015. p. 11646-11652.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ª ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2008. 2736 p.

RUKTHONG, W. et al. Integration of Computational Fluid Dynamics Simulation na Statistical Factorial Experimental Design of Thick-Wall Crude Oil Pipeline with Heat Loss. **Advances Engineering Software**. v. 86. p. 49-54. Abril, 2015.

SACOMAN, M. A. R. Otimização de Projetos Utilizando GRG, Solver e Excel. In: Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 40, 2012. Belém. **Anais...** Belém, PA: Editora ABENGE. 2012.

SANDER, R. **Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry**. 3^a ed. Mainz: Rolf Sander, 1999. 107 p.

SCHMITTINGER, P. **Chlorine: Principles and Industrial Practice**. 1^a ed. Wallbergstr: Wiley, 2000. 267 p.

SEADER, J. D. et al. **Separation Process Principles**. 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 167 p.

SEIDER, W. D. et al. **Product and Process Design Principles**. 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 728 p.

SILVA, Josivan Pedro. **Avaliação por Planejamento Fatorial da Produção de Biodiesel via Destilação Reativa**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2013.

STICHLMAIR, J.; BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. General Model for Prediction of Pressure Drop and Capacity of Countercurrent Gas/Liquid packed column. **Gas Separation & Purification**. v. 61. n. 12. p. 19-28. Outubro, 1989.

STRINGER, R.; JOHNSTON, P. **Chlorine and the Environment**. 1^a ed. Dordrecht: Springer, 2001. 429 p.

TOLEDO, Eduardo Coselli Vasco. **Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**. 1999. 337 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1999.

WHITNEY, R.; VIVIAN, J. Solubility of Chlorine in Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 33. n. 6. p. 741-744. Junho, 1941.

YAO, H.; CHU, J. Operational Optimization of a Simulated Atmospheric Distillation Column Using Support Vector Regression models and Information Analysis. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 90. n. 12. p. 2247-2261. Junho, 2012.

ZYGULA, T. M. Designing Stream Stripping Columns for Wasterwater. **Chemical Engineering**. v. 115. n. 5. p. 52-56. Maio, 2008.