



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Análise das Causas da Variabilidade no Índice de Fluidez em Reatores de Polimerização em Escala Piloto**

*Autor: Marco Antonio Furlanetto Gobbi*

*Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo*

*Coorientadora: Eng. Quím. Bruna Moraes Nichele*

Porto Alegre, julho de 2017



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Polietileno	3
2.2 Processo <i>Slurry</i>	4
2.3 Índice de Fluidez	7
2.4 O Papel da Escala em Processos de Polimerização	7
3 Formulação do Estudo de Caso	11
3.1 Descritivo do Sistema de Estudo	11
3.2 Descrição da Problemática	12
4 Metodologia	14
4.1 Coleta dos dados históricos de processo	14
4.2 Identificação de estados estacionários	14
4.3 Obtenção da variabilidade da medição de IF em laboratório	15
4.4 Teste de estabilidade na planta piloto	15
4.5 Análise Estatística	15
5 Resultados	17
5.1 Avaliação da existência de períodos em regime estacionário	17
5.1.1 Planta Piloto	17
5.1.2 Planta Industrial	20
5.2 Comparações de variâncias	21
5.2.1 Comparação das variâncias de IF em laboratório e nos reatores R1 e R2	21
5.2.2 Comparação das variâncias da razão $H_2/C_2$ e dos valores de IF entre os dois reatores	23
5.3 Resultados do teste de estabilidade em planta piloto	25
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	28
Referências	30
Apêndices	32
Apêndice I	32
Apêndice II	38



## **Agradecimentos**

Agradeço minha Mãe, Pai e Irmão, por nunca terem deixado de me incentivar, em absolutamente todos os caminhos pelos quais trilhei. Sei que sempre poderei contar com o apoio de vocês. A pessoa que hoje escreve estes agradecimentos é resultado direto dos seus ensinamentos. Agradeço também, o fato de nunca terem medido qualquer esforço para que eu alcançasse meus sonhos, abrindo mão de metas pessoais, muitas vezes.

Aos amigos que a Universidade me proporcionou: obrigado por terem ajudado a tornar Porto Alegre a minha casa. Obrigado por terem transformado todos estes anos em memórias e momentos que levarei para sempre, assim como a nossa amizade.

Aos amigos que a Vida me proporcionou: obrigado por tornarem a minha vida mais leve, por transformarem nossos momentos juntos em algo que só me traz alegrias. Sei que a frequência que nos vemos não é a ideal, mas saibam que vocês são parte importante nesta e nas próximas conquistas.

Aos amigos que o Intercâmbio me proporcionou: obrigado por terem feito parte desse período tão especial de nossas vidas. Tenho certeza de que as coisas só foram como foram por causa de vocês. Que a nossa amizade continue sendo fonte de felicidade, independentemente de qualquer distância.

Aos colegas e amigos que o estágio na Braskem me proporcionou: obrigado por tornarem esta fase da minha vida algo maravilhoso e enriquecedor. Obrigado por participarem em minha formação de maneira tão ativa e sempre de maneira tão solícita. Com certeza levarei todos os aprendizados adquiridos na planta piloto para a vida toda e agradeço por terem me proporcionado um ambiente de trabalho excelente!

Agradeço ao Professor Nilo, meu orientador, à Engenheira Bruna, minha coorientadora e ao Gerente das Plantas Piloto, Fernando Silveira. Muito obrigado pelas palavras de incentivo e de sabedoria. Obrigado por terem me guiado ao longo deste semestre para que eu pudesse me tornar, enfim, um Engenheiro Químico. Agradeço, e muito, a paciência com minhas dúvidas e questionamentos.

Por fim, agradeço aos Professores e Funcionários do Departamento de Engenharia Química e da UFRGS, por me proporcionarem uma educação de excelência, sempre incentivando a busca pelo aperfeiçoamento contínuo e a transformação do mundo em um lugar melhor através do Conhecimento.

## Resumo

Neste trabalho, uma planta piloto de polimerização de polietileno de alta densidade (PEAD) do tipo *slurry* com dois reatores em série foi estudada de modo a avaliar as causas na variabilidade do índice de fluidez (IF) do produto formado no segundo reator que, por sua vez, era relatada como sendo maior que a variabilidade observada no primeiro reator. A fim de que esta diferença na variabilidade fosse comprovada e entendida, testes estatísticos foram realizados com dados históricos da planta piloto e, também, foi realizado um teste dedicado à observação da variabilidade do IF dos reatores estudados. Os resultados obtidos demonstraram que para 27 % dos casos estudados, foi observada uma maior variabilidade do IF no segundo reator. Também, foi constatado que a variabilidade da razão  $H_2/C_2$  do segundo reator é maior que a do primeiro em praticamente todos os casos estudados. Entretanto, após a realização de um teste de estabilidade, foi observado que o produto final do processo respeita uma regra de mistura de polímeros e que a dinâmica do processo em si é lenta. Demonstra-se assim, que as intervenções realizadas na planta não condizem com a dinâmica da mesma, causando a instabilidade.

**Palavras chave:** polimerização, polietileno de alta densidade, planta piloto, processo *slurry*, reatores em série, índice de fluidez, variabilidade.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Distribuição de massa molar típica do PEAD bimodal proveniente de um processo <i>slurry</i> com dois reatores em série. (Adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2013).....	5
<b>Figura 2.2:</b> Fluxograma simplificado do processo <i>slurry</i> com dois reatores em série. (O autor). .....	6
<b>Figura 3.1:</b> Detalhamento dos dois reatores estudados. (O autor) .....	11
<b>Figura 5.1:</b> Variação da razão $H_2/C_2$ e do IF com o tempo no Teste 1: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2). .....	18
<b>Figura 5.2:</b> Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 1: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2. ....	19
<b>Figura 5.3:</b> Variação da razão $H_2/C_2$ e IF com o tempo no Teste Piloto: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2). .....	26

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 5.1:</b> Conjunto de dados utilizados em diferentes testes.....	20
<b>Tabela 5.2:</b> Conjunto de Dados obtidos da planta industrial.....	21
<b>Tabela 5.3:</b> Resultado da comparação entre as variâncias do laboratório e de cada reator. .....	22
<b>Tabela 5.4:</b> Resultados da comparação entre as variâncias observadas no $H_2/C_2$ de cada reator. ....	23
<b>Tabela 5.5:</b> Resultados da comparação entre as variâncias observadas no IF de cada reator. ....	24



## **Lista de Símbolos**

$\sigma^2$  - Variância

$v$  - Número de Graus de Liberdade

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

PE - Polietileno

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

C<sub>2</sub> - Eteno

H<sub>2</sub> - Hidrogênio

C<sub>4</sub> - Buteno

IF - Índice de Fluidez

CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor

TEAL - Trietilalumínio

## 1 Introdução

O polietileno (PE) faz parte da classe das poliolefinas termoplásticas e é, atualmente, um dos polímeros mais produzidos no mundo (ASUA, 2008) devido ao grande leque de aplicações no qual pode ser utilizado (CHE *et al.*, 2015). O PE foi a primeira poliolefina a ser descoberta e se popularizou a partir da década de 1950, após o desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta.

As aplicações do PE são encontradas nos mais variados campos da indústria e sociedade, podendo ser encontrado na forma de embalagens diversas, na construção civil, por meio de tubos e revestimentos para tubulações elétricas. Também é encontrado em artigos hospitalares, de higiene e farmacêuticos. Estas são algumas das aplicações que tornam o PE, em todas as suas variantes, um produto essencial.

O fato de o PE ser um polímero com larga produção e consumo, o coloca como alvo de constante aperfeiçoamento através da busca por novas aplicações e melhora das propriedades do produto. Uma vez que o desenvolvimento de um novo produto envolve riscos financeiros e mercadológicos, este não é conduzido em escala industrial, uma vez que haveria grande consumo de insumos e geração de produtos fora de especificação. É neste contexto que se insere uma planta piloto, como sendo o passo intermediário entre a escala de bancada e a escala industrial. Em indústrias produtoras de PE e demais poliolefinas, grande parte das atividades relacionadas ao desenvolvimento de novos produtos, novos catalisadores e testes para a verificação da viabilidade técnica de produção de um determinado produto são desenvolvidas em plantas piloto.

O desenvolvimento ou o aperfeiçoamento de um produto busca adequar as propriedades do mesmo a uma determinada aplicação. Um dos parâmetros de qualidade mais utilizados para polímeros, em geral, é o índice de fluidez (IF), ou, em inglês, Melt Flow Rate (MFR). Esta propriedade é largamente utilizada na caracterização de polímeros, sendo utilizada como indicadora de *grade* (LIU, Y.; LIANG; GAO, Z., 2017) e como parâmetro de controle de qualidade. Assim, uma planta piloto para produção de PE busca, dentre outros parâmetros, um determinado valor de IF para que o produto gerado no processo atenda as especificações exigidas.

Uma característica típica de plantas piloto usadas em indústrias de produção de PE, é a produção de pequenas quantidades de um número grande de produtos com características diferentes. Ao se buscar uma grande variedade de produtos, lida-se com uma grande frequência de transições entre diferentes *grades*. Estas transições requerem que determinadas variáveis do processo sejam alteradas, impactando nas propriedades dos produtos gerados. Assim, a planta entra em um estado transiente, no qual tanto os parâmetros de processo, como as propriedades do produto, naturalmente, demonstram uma maior variabilidade. Quanto maior for o tempo que esta variabilidade mais elevada se estender, menor é o número de diferentes *grades* que uma planta piloto poderá produzir. Assim, é importante que a variabilidade das propriedades do produto, notadamente o índice de fluidez, seja reduzida ao máximo, uma vez que esta é uma propriedade chave na especificação de uma resina termoplástica como o PE.

A planta piloto de polimerização abordada no presente trabalho utiliza catalisadores do tipo Ziegler-Natta (Z-N) no processo do tipo *slurry* para produção de PE, com dois reatores em série. Com base nas observações da equipe técnica responsável pela operação desta planta, surgiu a hipótese de que o processo apresenta uma variabilidade mais elevada do índice de fluidez do produto oriundo do segundo reator quando comparada com a variância no primeiro reator, além de variabilidade mais elevada do IF na planta piloto em comparação com aquela registrada na planta industrial. Em virtude deste descompasso de variâncias, é frequente que o polímero não atinja a propriedade desejada. Este fato faz com que seja necessário um maior tempo para que seja produzido um *grade* específico, tornando menor o número de produtos e/ou receitas que podem ser testados em um determinado período de tempo.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as referidas variabilidades e, se comprovadas, buscar as suas causas. Para tal, foi realizada a coleta de dados históricos de processo e a análise estatística destes dados. Além disso, realizou-se um teste no qual as variáveis de controle de IF foram deixadas estáveis, a fim de verificar a variabilidade dos resultados dos produtos de cada reator em condições mais estáveis que as de operação usuais.

## 2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Este capítulo irá abordar características gerais do polietileno e aplicações de suas diferentes variantes. Também, será abordada a temática do controle e modelagem das propriedades do material, bem como as tentativas de controle do índice de fluidez nos diferentes processos de polimerização. Por fim, uma breve descrição da planta que foi objetivo do estudo de caso será apresentada para melhor entendimento do estudo proposto.

### 2.1 Polietileno

O polietileno (PE) é uma poliolefina derivada do eteno, fazendo parte da classe das poliolefinas termoplásticas. O PE foi a primeira poliolefina a ser descoberta, em 1933, por E.W. Fawcett e R.O. Gibson, nos laboratórios da *Imperial Chemical Company*, no Reino Unido. O PE se popularizou a partir de 1950, após o desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta. O novo catalisador tornou o processo de produção mais barato e com maior produtividade. Estima-se que a produção anual de PE pode chegar a 100 milhões de toneladas em 2018 (ALMA; KRUPA, 2016).

O PE é comercializado, usualmente, em três categorias principais, de acordo com a cadeia molecular formada e, conseqüentemente, com suas propriedades. As três variantes mais comuns do PE são:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): Polímero cuja densidade se situa entre 0,910 e 0,930 g/cm<sup>3</sup>. A reação de polimerização ocorre sob altas pressões e temperaturas. Não são utilizados catalisadores, mas sim iniciadores, sendo os mais utilizados, oxigênio e peróxidos orgânicos. A reação, por ser altamente exotérmica, conduz à formação de cadeias poliméricas com um grande número de ramificações. Tipicamente, as ramificações têm comprimentos que são da mesma ordem que o comprimento da cadeia principal do polímero. Tem aplicações em filmes para embalagens em geral e, também, em revestimentos de fios, cabos, tubos e mangueiras. (Coutinho *et al.*, 2003)
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL): Polímero cuja densidade também se situa entre 0,910 e 0,930 g/cm<sup>3</sup>, mas possui cadeias poliméricas mais longas e com ramificações mais curtas que o PEBD. As ramificações se devem à presença de comonômeros (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PEBDL é utilizado em

embalagens de gêneros alimentícios, brinquedos, lonas em geral e artigos hospitalares, de higiene e farmacêuticos. (Coutinho *et al.*, 2003)

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD): Polímero cuja densidade se situa entre 0,931 e 0,970 g/cm<sup>3</sup> (XIE *et al.*, 1994). As cadeias poliméricas do PEAD são mais lineares que dos outros dois tipos de polietileno, conferindo maior resistência mecânica devido a um maior empacotamento das cadeias. O PEAD possui baixa reatividade química e por isso é utilizado em tanques e embalagens de produtos químicos e de limpeza. Também é aplicado na construção civil, sendo matéria prima para caixas d'água, tubos para rede de saneamento e revestimento para tubulações elétricas (Coutinho *et al.*, 2003).

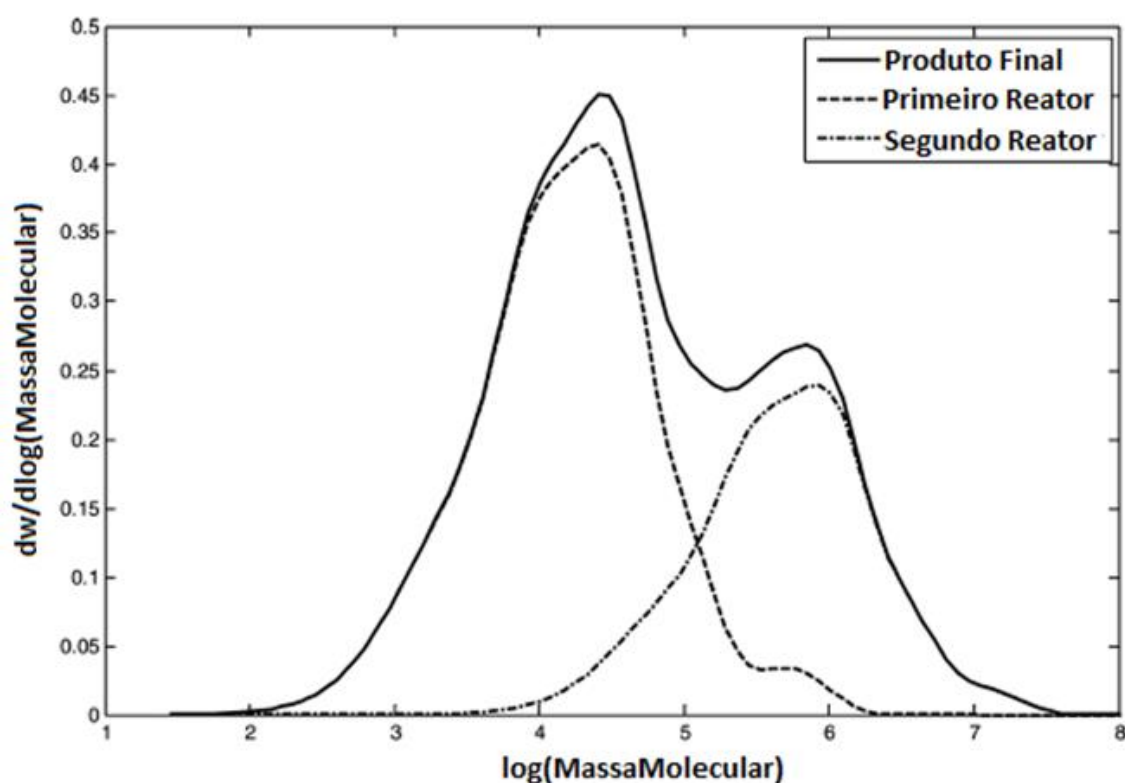
## 2.2 Processo *Slurry*

O processo do tipo *slurry* é um dos mais antigos e disseminados processos de polimerização de PEAD e consiste na reação de polimerização de eteno em suspensão em hexano. O eteno reage sobre a superfície do catalisador sólido. O mesmo consiste de sítios ativos de titânio 3 (Ti<sup>+3</sup>), suportados em MgCl<sub>2</sub>. Para que a reação aconteça, é necessária, também, a adição um ativador organometálico. Usualmente o trietilalumínio (TEAL) é empregado, embora outros compostos também possam ser utilizados para a mesma função (KHARE *et al.*, 2002).

O processo gera polietileno de alta densidade (PEAD) com morfologia de um pó, que pode, posteriormente, passar pelo processo de granulação em uma extrusora, sendo esta a forma predominante de comercialização do mesmo. Uma das grandes vantagens deste tipo de tecnologia são as condições brandas de pressão e de temperatura e a alta conversão de monômero a polímero. Outra vantagem é a boa troca térmica obtida, uma vez que o meio reacional é um líquido e não um gás. Estas características tornam o processo relativamente simples frente aos demais. Entretanto, o processo possui algumas desvantagens, sendo uma delas o alto tempo de residência, que pode variar entre 1 e 2,5 horas por reator (KHARE *et al.*, 2002).

Este processo forma, de maneira contínua, uma suspensão nos dois reatores e em um pós-reator, todos em série. Os dois reatores, mesmo trabalhando em série, operam em condições distintas, visando a produção de um produto bimodal em termos de distribuição de massa molar, conforme ilustrado na Figura 2.1. O primeiro, que produz polímero com predominância de

cadeias pequenas, tem como alimentação monômero ( $C_2$ ), regulador do tamanho de cadeia ( $H_2$ ), catalisador fresco, co-catalisador (TEAL) e solvente. O segundo reator, responsável pela produção de polímero com predominância de cadeias grandes, recebe a suspensão proveniente do primeiro reator, monômero, regulador do tamanho de cadeia, comonômero (usualmente  $C_4$ ) e solvente reciclado do processo (denominado de Licor-Mãe). A obtenção de cadeias com maior massa molar no segundo reator é promovida pela redução da quantidade de  $H_2$  injetada. Em alguns casos, pode não haver injeção de  $H_2$  neste reator. A bimodalidade confere ao PE propriedades que não são obtidas em processos que empregam apenas um reator, principalmente em termos da combinação de boa resistência mecânica com boa processabilidade.



**Figura 2.1:** Distribuição de massa molar típica do PEAD bimodal proveniente de um processo *slurry* com dois reatores em série. (Adaptado de ZHANG *et al.*, 2013)

É importante notar que só há injeção de comonômero no segundo reator e que este é utilizado para regular o número de ramificações da cadeia do produto formado neste reator. O número de ramificações é inversamente proporcional à densidade do polímero, tornando assim, a injeção de comonômero um parâmetro de controle desta propriedade.

Após o tempo de residência no segundo reator, a suspensão de polímero é transferida para o pós-reator, onde ocorre eventual desativação de sítios ativos que, por ventura possam ter

continuado ativos mesmo após a passagem pelos dois reatores. Neste vaso não ocorre injeção de nenhum reagente ou solvente. Somente a temperatura do mesmo é controlada.

Na sequência da pós reação, a suspensão é transferida para um vaso acumulador, de onde é bombeada para o processo de separação da fase líquida (solvente) e da fase sólida (polímero). Este processo é realizado em uma centrífuga, a qual da origem a duas correntes de processo: uma corrente líquida consistindo do solvente, denominado a partir deste momento de licor-mãe, que irá retornar ao processo, e a fase sólida, consistindo do polímero. O licor-mãe possui resíduos de co-catalisador, oligômeros formados durante o processo (chamados coletivamente de "cera") e também pode possuir resíduos dos gases reagentes ( $C_2$ ,  $H_2$  e  $C_4$ ) presentes em sua composição.

A fase sólida, proveniente da centrífuga, segue para um secador de leito fluidizado, no qual nitrogênio ( $N_2$ ) gasoso quente é utilizado para a remoção do hexano adsorvido nas partículas. Após a secagem do pó de PEAD, o mesmo pode seguir para o processo de aditivação e extrusão ou para estocagem em silo. Na Figura 2.2 é apresentado um fluxograma simplificado do processo como um todo.

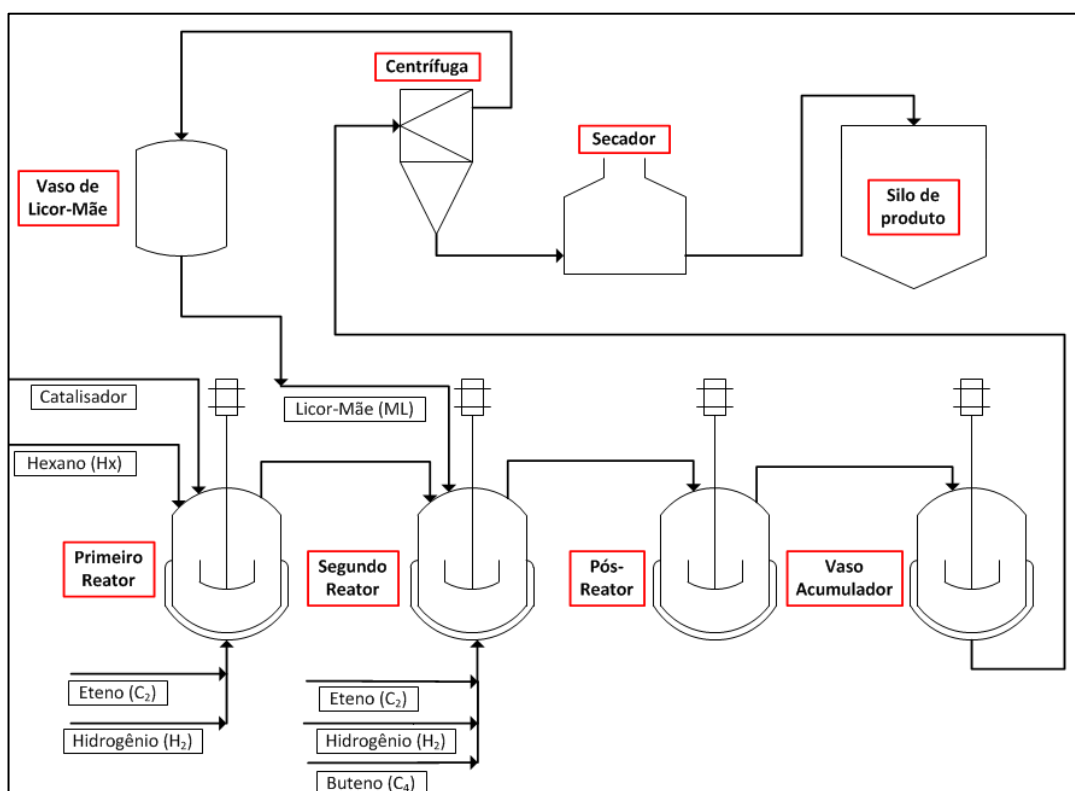


Figura 2.2: Fluxograma simplificado do processo *slurry* com dois reatores em série. (O autor).



### 2.3 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF) ou taxa de fluidez (em inglês, Melt Flow Rate - MFR) é a quantidade de massa de polímero que sai através de uma matriz tubular em um tempo de 10 minutos. As condições de teste (temperatura, diâmetro da matriz e peso utilizado) são especificadas por normas específicas para cada polímero. O IF é uma propriedade largamente utilizada na caracterização de polímeros, sendo utilizada como indicadora de *grade* (LIU, Y.; LIANG; GAO, Z., 2017) e/ou parâmetro de qualidade.

Diversos autores buscam, através da modelagem de plantas de polimerização, entender e controlar as variáveis dos processos que possuem influência sobre o IF do produto final. Outro fator que serve como motivador pela busca de modelos para predição desta propriedade é o fato de a medição do IF não ser, usualmente, realizada em linha com o processo. Assim, não é possível que haja um controle em tempo real, pois as amostragens de produto para a análise de IF são realizadas em intervalos que variam entre 2 e 4 horas, causando atrasos de possíveis ações de controle (LIU, J., 2005). Além dos fatos supracitados, para que as análises sejam feitas ágil e eficientemente, é necessário intensa intervenção, seja para amostragem, seja para a análise em si (JUMARI; MOHD-YUSOF, 2017).

Embora existam técnicas que possibilitem a medição de IF em linha, possibilitando medidas de IF de 9 em 9 minutos nos melhores casos (GEORGE, 2014), estas ocorrem somente ao final de todo o processo, frequentemente horas após o polímero ter sido formado (KARJALA; MEERDINK; DEMS, 1997). Logo, mesmo com uma grande frequência de amostragem e análise de IF, é difícil ter estimativas em tempo real do polímero que está sendo formado no reator.

### 2.4 O Papel da Escala em Processos de Polimerização

O tamanho de um reator de polimerização, seja em escala de bancada, piloto ou industrial, tem papel relevante no processo e nos fenômenos que governam a reação. Assim, os produtos originados em um processo de polimerização sofrem influência não só das variáveis de processo, mas também da escala do mesmo.

Em processos de polimerização, a escala de bancada tem, geralmente, o objetivo de avaliar a atividade e aspectos cinéticos da reação. Além da cinética da reação, a dinâmica dos fluidos e dos fenômenos de transporte envolvidos devem ser checados de maneira acurada. Também, tem por objetivo avaliar a influência das entradas do sistema no resultado do produto final. O reator de bancada deve ser projetado para que seja capaz de gerar a maior quantidade de

informação relevante possível (DONATI; PALUDETTO, 1997). Para cada tipo de reação e catalisador há um reator diferente que pode ser utilizado, respeitando critérios que variam conforme o objetivo do experimento e do sistema catalítico a ser empregado (FORNI, 1997).

A escala piloto tem como principal propósito testar tecnologias que serão utilizadas em uma escala industrial. Esta escala é utilizada a fim de observar fenômenos (tanto de transporte como de mecânica de fluidos) que não são observáveis em escala de bancada. Tendo estes fatos em vista, é esperado que o rendimento observado por uma planta piloto seja o mesmo rendimento obtido no reator de bancada. Adicionalmente, uma planta piloto tem como objetivos a avaliação de especificação de produtos e também o teste do sistema de automação e instrumentação a ser utilizado na planta industrial (DONATI; PALUDETTO, 1997).

No entanto, qualquer esforço ou investimento na obtenção de dados em escalas de bancada ou piloto somente se justificam quando os resultados obtidos nas mesmas geram informações úteis para o desenvolvimento ou otimização do processo em escala industrial, que tem por objetivo a produção em massa. Neste contexto, as ações de *scale-up* são de fundamental importância. Estas ações consistem, idealmente, na elucidação das leis que permitem a estender as conclusões obtidas em escalas menores para escalas maiores.

O *scale-up* é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias, podendo abranger desde um novo processo industrial até novos catalisadores ou produtos. Além do desafio técnico, há ainda o risco de um projeto de inovação acabar não atingindo resultados financeiros que justifiquem a migração para escalas maiores. Por outro lado, há o risco de, ao aumentar a escala, o produto ou processo não atingir as expectativas, seja por razões comerciais, seja por razões operacionais. Por estes motivos, um adequado processo de *scale-up* se faz necessário para que uma inovação, ao chegar em escala industrial, não sofra com qualquer tipo de problema inesperado (FORNI, (1997); DONATI PALUDETTO, (1997);WOOD-BLACK, (2014)).

Embora de fundamental importância, o *scale-up* de processos de polimerização é bastante complexo, uma vez que nem todos os mecanismos da reação de polimerização são conhecidos. A cinética da reação polimerização, os fenômenos de transporte envolvidos e a correlação entre os parâmetros de processo com as propriedades do produto final são fatores que ainda não possuem equações e mecanismos bem definidos para diferentes condições de operação. Estes

fatores são elementos chave no momento em que se deseja aumentar a escala de um processo, devendo, ao menos, ser estimados (MEYER, 2003).

Outro fator que afeta de maneira negativa o *scale-up* de um processo de polimerização é a dificuldade de medições em linha do produto que é formado. Mesmo existindo técnicas que contornam este problema (GEORGE, 2014), as mesmas tem eficiência reduzida, uma vez que realizam a medição da propriedade horas após a reação em si, somente ao final do processo (KARJALA; MEERDINK; DEMS, 1997).

Em virtude destas dificuldades relacionadas ao *scale-up* de uma planta piloto de polimerização, pouca informação sobre o assunto é encontrada na literatura. Deste modo, uma alternativa bastante utilizada é a modelagem matemática do processo como um todo. Khare *et al.* (2002), Neto *et al.* (2005), Weijuan *et al.* (2013), dentre outros, propuseram modelos matemáticos para processos de polimerização diversos. Nestes modelos, foram preditas variáveis de processo, a sensibilidade das propriedades finais do produto frente a variações no processo e, também, propriedades do produto oriundo de cada reator, em um processo com dois reatores em série.

Dentre as iniciativas da modelagem matemática, destaca-se, também, o desenvolvimento de analisadores virtuais. Os analisadores virtuais são desenvolvidos de modo a estimarem as propriedades do polímero em linha e em tempo real sem que haja necessidade de extensas equipes de analistas em um laboratório. Os analisadores virtuais têm como finalidade o desenvolvimento de controladores de IF (OGAWA *et al.*; 1999 e WANG *et al.*; 2016) e também na redução do tempo de transição entre diferentes *grades* de produtos. (LEE *et al.*; 2008 e JUMARI *et al.*; 2017)

Os modelos e analisadores virtuais para as plantas industriais citados possuem grande aplicabilidade e utilidade. Entretanto, não é possível que sejam feitas extrapolações, sendo estes utilizados somente nas situações para as quais foram desenvolvidos. Assim, é limitada sua aplicação como um modelo ideal de *scale-up*, uma vez que possuem aplicabilidade somente em uma situação específica. Em consequência disso, não são encontrados modelos matemáticos que descrevam uma planta piloto como um todo, tornando a operação em diferentes condições um processo baseado ainda principalmente na heurística. Assim, esta dificuldade se estende naturalmente às questões de *scale-up* envolvendo processos de polimerização, as quais ainda são baseadas principalmente em relações empíricas e experiência prévia da equipe envolvida.

Deste modo, diversas adaptações devem ser feitas no momento em que se deseja transferir os conhecimentos adquiridos na escala piloto para a planta industrial. Conseqüentemente, essa transferência acaba tendo um tempo mais elevado do que teria se houvesse os mecanismos adequados de *scale-up*.

No contexto específico do presente trabalho, é importante mencionar que a carência de informações na literatura sobre o *scale-up* de processos de polimerização e comparação de desempenho de processos em escalas piloto e industrial se estende também a dados de variabilidade das variáveis de resposta nas duas escalas. Na revisão bibliográfica realizada durante a realização deste trabalho feita, nenhum artigo abordando este tema foi encontrado.

### 3 Formulação do Estudo de Caso

Neste capítulo, será introduzida a problemática do estudo e a apresentação da planta na qual se desenvolveu o estudo.

#### 3.1 Descritivo do Sistema de Estudo

Conforme descrito na Seção 2.2, a planta possui dois reatores nos quais ocorre a reação de polimerização. Uma vez que o estudo irá se basear na avaliação da variabilidade entre os produtos que são produzidos em cada reator, as demais partes do processo não serão abordadas.

Ambos os reatores são do tipo tanque agitado (CSTR) nos quais há a suspensão do polímero em hexano. O catalisador é injetado somente no primeiro reator. O ativador (TEAL) é adicionado dissolvido no hexano que entra no primeiro reator. Ainda no primeiro reator, são injetados eteno ( $C_2$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ), somente. Já no segundo reator, são adicionados, além de  $C_2$  e  $H_2$ , buteno ( $C_4$ ), para dar origem ao copolímero de PEAD desejado. Além disto, ainda há entrada de hexano reciclado do processo no segundo reator. Na Figura 3.1, encontra-se a parte do sistema da Figura 2.2 que será estudada.

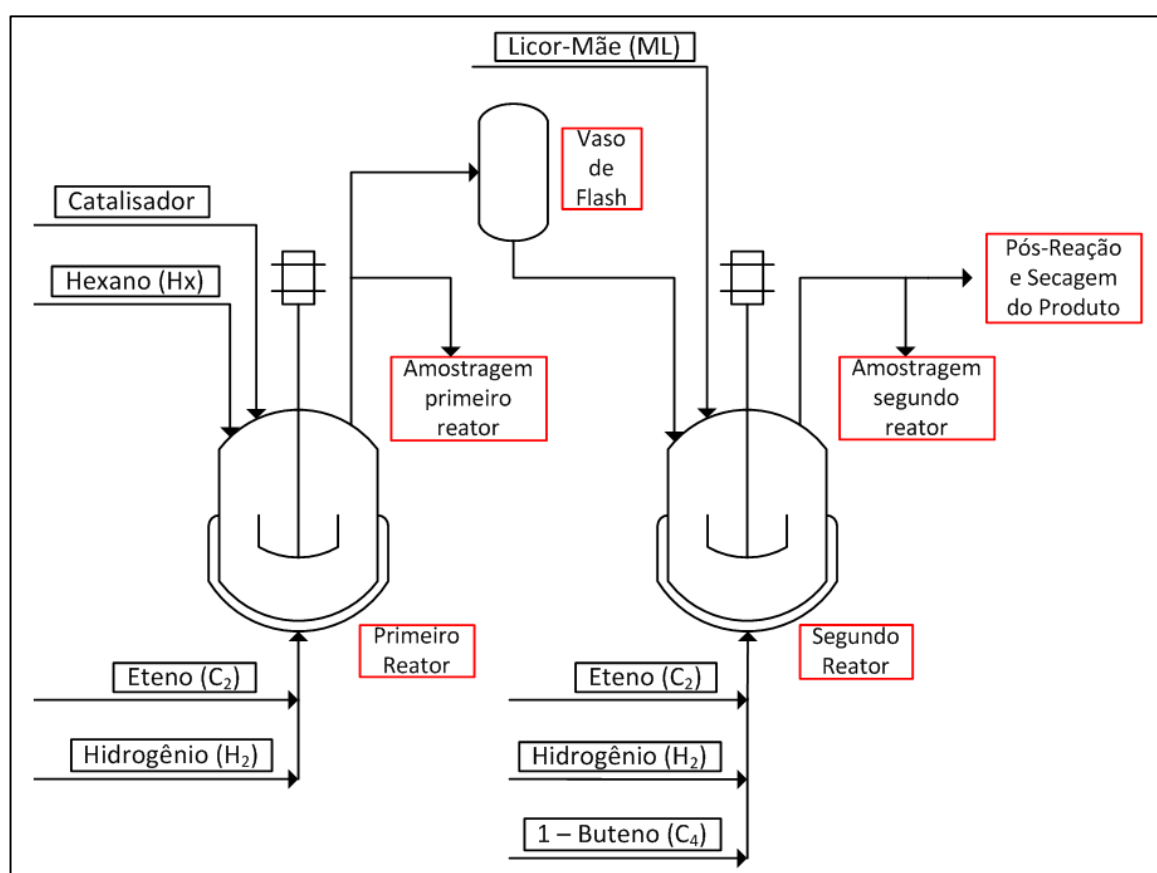


Figura 3.1: Detalhamento dos dois reatores estudados. (O autor)

### 3.2 Descrição da Problemática

A especificação do índice de fluidez (IF) dos produtos gerados em cada reator é de suma importância para as propriedades finais do produto desejado. Esta importância se deve ao fato de o PEAD produzido na planta de interesse é do tipo bimodal, no qual cada reator produz um polímero com IF diferente, de maneira a conferir as propriedades desejadas ao produto final.

Assim, o IF de cada reator deve ser mantido na faixa desejada, de modo à produção da quantidade desejada de PEAD. Para o controle de IF em cada reator, é utilizada a razão molar entre a quantidade de hidrogênio ( $H_2$ ) e a quantidade de eteno ( $C_2$ ) na fase gasosa do reator, a qual será designada como razão  $H_2/C_2$ . Embora seja estabelecida uma meta para a relação molar  $H_2/C_2$  em busca de um IF específico, as quantidades de  $H_2$  e  $C_2$  na fase gasosa não são manipuladas diretamente. Estes valores são decorrentes da vazão dos respectivos gases, da vazão de catalisador utilizada e da quantidade de  $H_2$  que é retirada no segundo reator através de uma válvula específica.

Uma vez que a carga da planta, ou seja, a produção de polímero e, conseqüentemente a vazão de monômero ( $C_2$ ) é fixada, a vazão de  $C_2$  para ambos os reatores é constante durante a operação normal da planta. Para que seja feita a alguma manipulação na razão  $H_2/C_2$  através da *%molar*  $C_2$  na fase gasosa do reator, é utilizada a variação na vazão de catalisador para o reator. Desta maneira, um aumento da vazão de catalisador implica um maior consumo de  $C_2$  através da polimerização do mesmo, reduzindo a concentração deste gás na fase gasosa que, por fim, aumenta o valor da razão  $H_2/C_2$ . O mecanismo inverso é utilizado para que haja a redução do valor da razão  $H_2/C_2$ .

A outra variável que interfere na razão  $H_2/C_2$  é a vazão de  $H_2$  que é alimentada para os reatores. Uma variação na mesma, causa uma variação da concentração deste gás na fase gasosa do reator que, por sua vez, causa uma variação na razão  $H_2/C_2$ . O efeito é direto, em oposição ao efeito causado pela concentração de  $C_2$ . Adicionalmente à injeção de  $H_2$  no segundo reator, este possui a possibilidade da retirada deste gás através de uma válvula onde ocorre o flasheamento deste gás. Esta opção é utilizada para *grades* que possuem especificação em valores de IF bastante reduzidos e nem sempre é empregada.

Assim, a razão  $H_2/C_2$  é estabelecida a partir da medida da composição molar da fase gasosa no reator, como:

$$\left(\frac{H_2}{C_2}\right)_{Reator} = \frac{\%molar H_2}{\%molar C_2} \quad (3.1)$$

onde as composições percentuais de H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub> são provenientes de medidas de um cromatógrafo gasoso para cada reator.

Como não existe uma correlação que estabeleça o IF de um polímero a partir do valor da razão molar H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> utilizado, a operação da planta é feita de modo heurístico, buscando resultados em campanhas anteriores a fim de balizar a especificação do produto. Esta carência de uma correlação, seja empírica ou fenomenológica, acarreta atrasos na busca da especificação do produto e, aumentando o tempo necessário para a realização dos testes.

Outro problema encontrado na prática, na planta em estudo, é o fato de que, eventualmente, os IF's dos reatores sofrem variabilidade mesmo com as condições de processo estáveis. Esta variabilidade dos resultados de IF é indesejada durante a operação da planta piloto, uma vez que esta é uma propriedade chave para a qualidade do polímero formado. A problemática que deu origem a este estudo de caso reside no fato de haver uma aparente diferença entre as variabilidades nos resultados de IF entre os dois reatores. Com base na experiência das pessoas encarregadas pela operação da planta, tem sido sugerido que há uma maior dificuldade em controlar o IF no segundo reator, sendo esta a razão que muitas vezes impede o produto atinja as especificações desejadas, apesar de que estas variabilidades não tenham ainda sido estudadas em detalhes, nem avaliada sistematicamente a hipótese de existência de diferenças entre elas.

O presente trabalho tem como objetivo analisar dados de processo de ambos os reatores, quantificar a variabilidade de ambos, e, no caso de confirmada a existência de diferença significativa entre elas, verificar as causas para ocorrência de maior variabilidade em um dos reatores.

## 4 Metodologia

Nesta seção é feita a descrição da metodologia utilizada com relação a: coleta dos dados, obtenção dos estados estacionários e realização de testes estatísticos.

### 4.1 Coleta dos dados históricos de processo

A coleta dos dados relevantes do processo se deu através do historiador de dados *PI System*<sup>®</sup> e sua interface com o *Microsoft Excel*<sup>®</sup>, o *PI Datalink*<sup>®</sup>. Este procedimento foi realizado para 7 testes realizados na planta piloto, entre os anos de 2012 e 2016. Também foi realizada a coleta de dados da planta industrial, sendo estes relativos ao ano de 2017. Estes dados foram obtidos diretamente da planta, através de sensores, medidores e análises de laboratório. Os dados foram coletados a cada 7,5 minutos, exceto os dados das análises de laboratório, que variaram conforme o andamento dos testes e disponibilidade do laboratório. Os dados coletados foram: pressão, temperatura, nível dos reatores, vazões dos reagentes, catalisador e co-catalisador, composição da fase gasosa, concentração de catalisador e co-catalisador e resultados das análises de IF e densidade do produto de cada reator.

Além dos dados lidos diretamente da planta, através dos medidores e sensores, foram calculados, utilizando os dados acima mencionados, os seguintes parâmetros analisados no estudo de caso: razão entre os reagentes na fase gasosa, razão entre a alimentação de co-catalisador e catalisador, tempo de residência e rendimento catalítico. À exceção da razão co-catalisador/catalisador e do rendimento catalítico, os demais parâmetros foram calculados para os dois reatores em separado.

Após a coleta e cálculo dos dados relevantes, foram construídos gráficos para análise e posterior determinação dos períodos de estado estacionário. Uma vez que a razão  $H_2/C_2$  é utilizada para o controle de IF em ambos os reatores, escolheu-se representar ambas em um mesmo gráfico. Este procedimento visou o estabelecimento de uma relação entre as variáveis ao longo do tempo do teste.

### 4.2 Identificação de estados estacionários

Após a obtenção dos gráficos da razão  $H_2/C_2$  e de IF, para cada reator procedeu-se, para os sete conjuntos de dados coletados, a busca de períodos estacionários. A análise preliminar para a busca foi visual e utilizou os gráficos obtidos na etapa anterior. Nesta etapa, dados



correspondentes a períodos imediatamente posteriores a partidas da planta e períodos nos quais se observa clara transição das condições de operação foram desconsiderados para as análises posteriores. Os períodos não eliminados nesta etapa foram designados como candidatos a período estacionário.

Com os candidatos a período estacionário, realizou-se na sequência a busca e eliminação de *outliers*, seguida pelo teste de identificação de regime estacionário. Para a eliminação de *outliers* foi utilizado o critério de excluir pontos que se distanciassem por três ou mais desvios padrão da média obtida. O teste de identificação de regime estacionário consistiu na estimação dos coeficientes da reta  $H_2/C_2$  versus tempo, seguida da realização do teste *t de Student*, com 95 % de confiança, para verificar se o coeficiente angular obtido podia ser considerado nulo, condição na qual considerava-se regime estacionário no período de coleta de dados considerado. A estimação de parâmetros foi realizada com uma rotina de regressão linear implementada no *software MATLAB*.

### 4.3 Obtenção da variabilidade da medição de IF em laboratório

Para obter a variância das medidas de IF no laboratório, realizou-se o seguinte procedimento: uma mesma amostra foi particionada em 5 frações homogêneas e enviada ao laboratório para que fosse analisado o índice de fluidez das mesmas. Como a amostra inicial estava homogeneizada, quaisquer diferenças nos resultados seriam originadas pela variabilidade inerente ao processo de análise.

### 4.4 Teste de estabilidade na planta piloto

A fim de verificar o comportamento dos resultados de IF dos reatores de maneira mais rigorosa, foi realizado um teste em planta piloto. O mesmo consistiu na manutenção da razão  $H_2/C_2$  em um determinado valor durante 24 horas, com medições dos IF's de ambos os reatores a cada duas horas. Foram testadas duas diferentes razões  $H_2/C_2$  para cada reator, totalizando assim, 3 receitas. Os outros parâmetros operacionais foram mantidos constantes durante este teste.

### 4.5 Análise Estatística

Além dos testes *t* realizados para a identificação de períodos com regime estacionário, mencionados na Seção 4.2, foram realizados também testes *F* para comparação de variâncias. Estes testes envolveram as seguintes comparações: (i) entre as variâncias de IF nos reatores com

relação à variância das medidas de laboratório; (ii) entre as variâncias obtidas da análise dos produtos dos dois reatores; e (iii) entre as variâncias dos valores de IF e da razão  $H_2/C_2$  dos reatores para um dado período de coleta de dados.

Todos os testes estatísticos foram feitos com base nos dados fornecidos pelas funções estatísticas do *software MATLAB*®.

## 5 Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos tanto na coleta de dados como após a realização das análises estatísticas descritas no capítulo que aborda a metodologia utilizada.

### 5.1 Avaliação da existência de períodos em regime estacionário

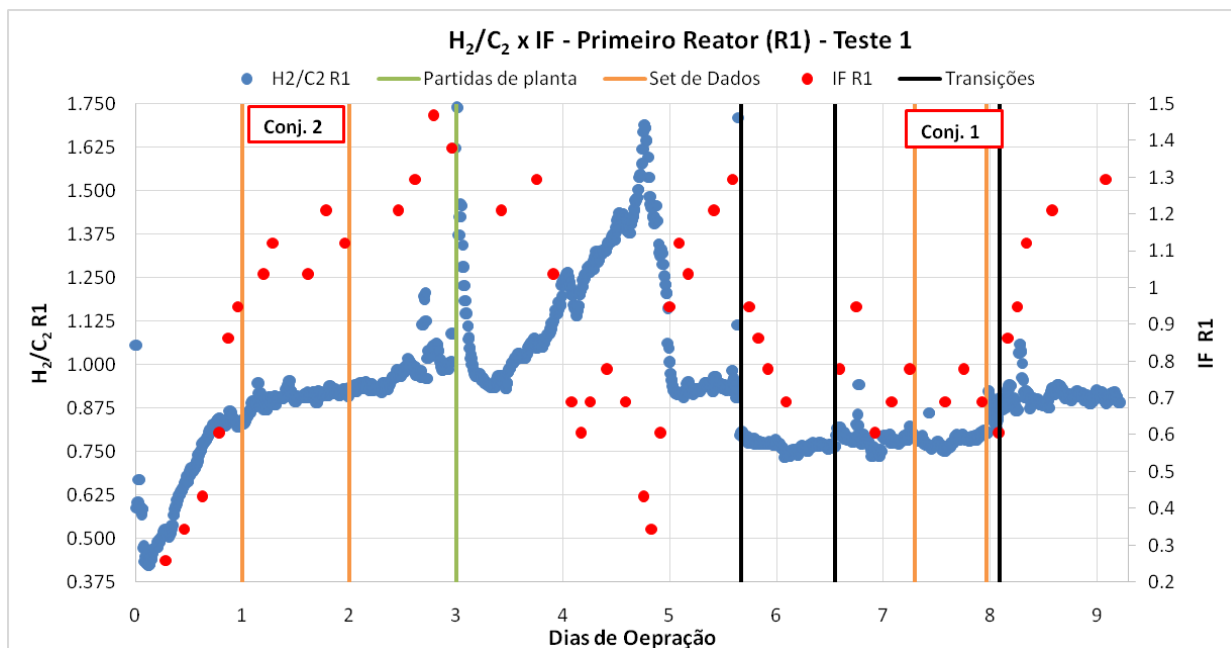
Nesta seção, será avaliada a existência de períodos que se encaixem no critério estabelecido para serem considerados em regime estacionário. A análise foi realizada de maneira análoga tanto para os resultados obtidos na planta piloto, como para a planta industrial.

#### 5.1.1 Planta Piloto

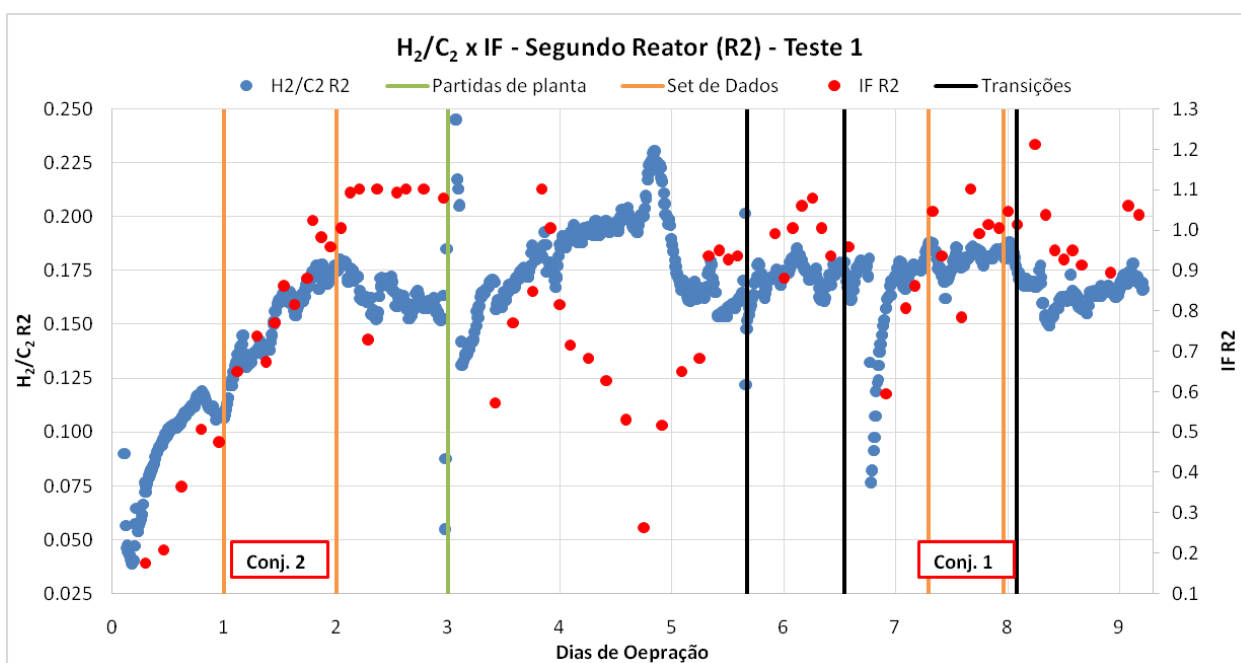
Para que as análises dos dados fossem realizadas de maneira a contabilizar apenas os efeitos da variabilidade natural da planta, buscou-se os períodos nos quais a variação da razão  $H_2/C_2$  pudesse ser desprezada. No total, foram analisados dados de sete testes em planta piloto, realizados entre 2012 e 2016. Para melhor identificação, os testes foram numerados de 1 a 7 e a cada conjunto de dados foi atribuído um número, começando em 1. Em cada teste, foram escolhidos, por análise visual, possíveis períodos no qual a planta encontrava-se em estado estacionário, os quais foram subsequentemente submetidos à análise estatística para verificação desta hipótese.

Os dados foram pré-selecionados de gráficos nos quais foram plotados a razão molar  $H_2/C_2$  versus o IF de cada reator para o teste em questão. Na Figura 5.1 são apresentados, como exemplo, os gráficos gerados para ambos os reatores no Teste 1. Os gráficos correspondentes aos demais testes são apresentados Apêndice I. Em todos os casos, os valores apresentados de IF e razão  $H_2/C_2$  foram adimensionalizados de modo a preservar o sigilo industrial.

Na Figura 5.1 as linhas verticais pretas indicam os momentos nos quais a planta migrou de uma condição para a seguinte. Assim, os períodos imediatamente após estas linhas representam momentos no qual a planta se encontra em 0, estado transiente. As linhas verdes, representam momentos nos quais houve a partida da planta. Logo, o momento imediatamente após a linha, representa, também, um estado transiente, no qual os parâmetros de operação são ajustados para a condição desejada. Os períodos que se encontram entre duas linhas laranjas representam os conjuntos de dados considerados como candidatos a regime estacionário.



(a)

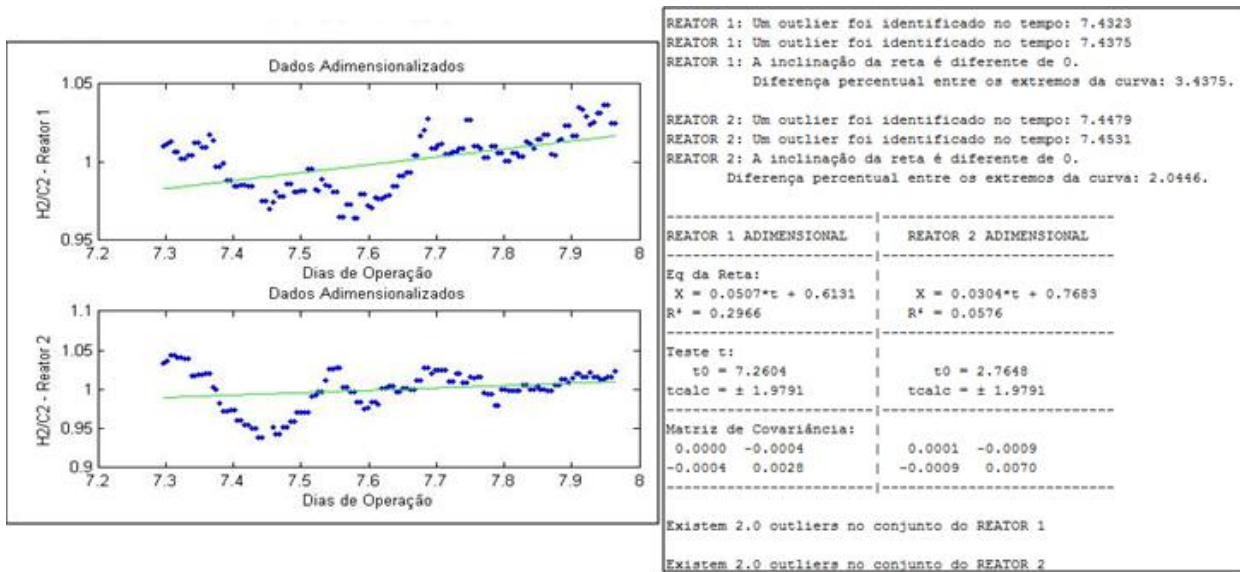


(b)

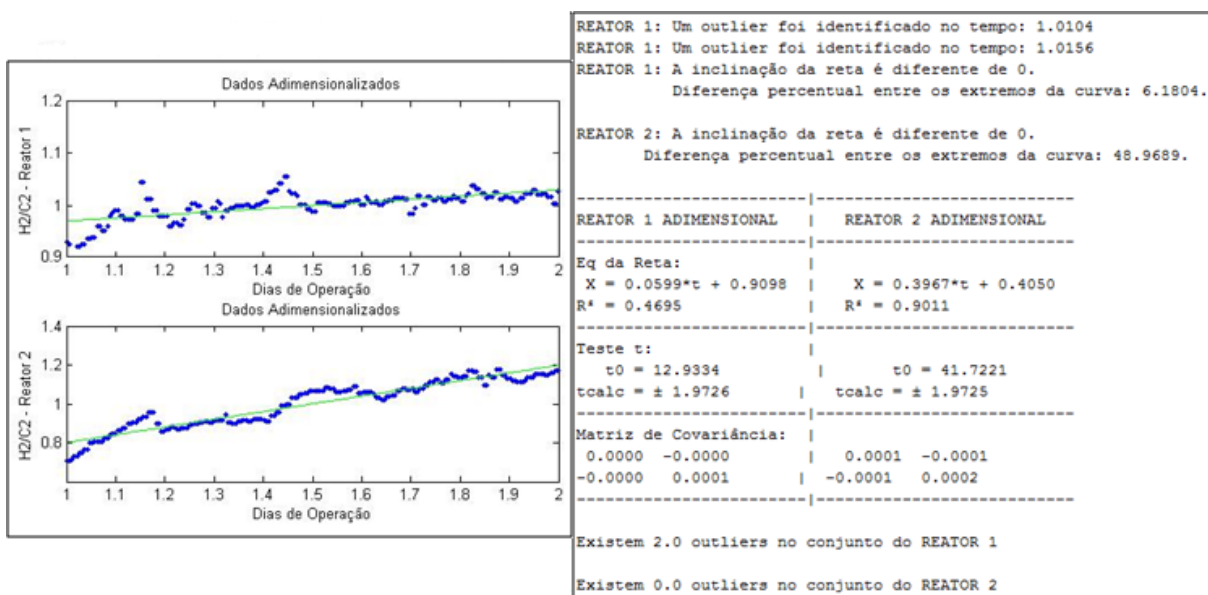
**Figura 5.1:** Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste 1: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

Após a escolha preliminar, foram realizados a remoção de *outliers*, o ajuste dos dados a uma reta e o teste *t* para verificar se a inclinação podia ser considerada estatisticamente igual a zero, conforme descrito na Seção 4.2. Para os conjuntos de dados nos quais a inclinação da reta formada era estatisticamente diferente de zero foi realizado o cálculo da variação percentual entre o início e o fim do período considerado a fim de quantificar a tendência de queda ou subida da mesma. Como exemplo da análise realizada, são mostrados na Figura 5.2 os resultados

correspondentes aos conjuntos de dados do Teste 1. Os dados equivalentes para os demais testes são apresentados no Apêndice II.



(a)



(b)

**Figura 5.2:** Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 1: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2.

Na Tabela 5.1 são listados os resultados do teste estatístico para os diferentes conjuntos candidatos identificados para cada um dos sete testes. Conforme se observa, a maioria dos períodos escolhidos não poderia ser considerado como estacionário. Deste modo, escolheu-se usar também na etapa posterior aqueles conjuntos candidatos nos quais a variação percentual da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> não fosse muito elevada, de maneira a ainda poder comparar as variâncias de IF com as das razões H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>. Optou-se por escolher os períodos nos quais a variação entre os

extremos foi menor que 10 %. Os resultados apresentados na Tabela 5.1 já levam em conta este critério.

**Tabela 5.1:** Conjunto de dados utilizados em diferentes testes

Teste	Conjunto de dados	Inclinação <sub>0H2/C2</sub> = 0?		Diferença entre os extremos [%]		Estacionário?
		R1	R2	R1	R2	
1	1	Não	Não	3.44	2.046	Sim
	2	Não	Não	6.18	48.97	Não
2	1	Sim	Não	-	3.64	Sim
	2	Não	Não	2.75	6.05	Sim
	3	Não	Sim	1.299	-	Sim
	4	Não	Não	2.28	3.48	Não
	5	Não	Não	1.38	6.69	Sim
3	1	Não	Não	1.33	33.01	Não
	2	Não	Sim	11.22	-	Não
	3	Não	Não	10.27	11.37	Não
	4	Não	Não	2.42	5.52	Não
4	1	Não	Sim	5.16	-	Sim
	2	Não	Não	4.6	8.13	Sim
5	1	Não	Não	2.22	6.27	Não
	2	Não	Sim	14.82	-	Não
	3	Não	Não	3.13	5.92	Não
	4	Não	Não	1.67	3.61	Sim
6	1	Não	Sim	15.71	-	Não
	2	Não	Não	4.67	4.89	Sim
	3	Não	Não	14.46	18.93	Não
	4	Sim	Não	-	54.58	Não
7	1	Não	Não	9.299	37.69	Não
	2	Não	Não	1.25	10.77	Não
	3	Não	Não	1.71	11.45	Sim
	4	Sim	Não	-	2.26	Sim
	5	Não	Não	4.71	11.92	Não

O Conjunto de Dados 3 do Teste 7 foi considerado estacionário mesmo tendo uma variação de mais de 10 % entre os extremos da curva formada. Isto se deve ao fato de que a curva formada se aproximar de uma reta, caracterizando um período estacionário o suficiente para o presente estudo. Os casos nos quais mesmo com a variação entre os extremos sendo menor que 10 %, os conjuntos de dados não foram considerados estacionários (por exemplo, Conjunto de Dados 4 do Teste 2), se devem ao fato do formato da curva formada. Nestes casos, havia grande oscilação durante o período estudado, embora os extremos tivessem valores semelhantes.

### 5.1.2 Planta Industrial

A mesma análise utilizada para a planta piloto foi realizada para a planta industrial a fim de comparação, uma vez que a finalidade dos resultados obtidos em planta piloto é o *scale-up* para a planta em escala industrial. A quantidade de dados obtidos foi menor que os dados obtidos

para a planta piloto, com apenas duas campanhas tendo sido analisadas. Os gráficos gerados, análogos aos ilustrados na Figura 5.1, são apresentados no Apêndice III, enquanto o resultado da análise estatística correspondente é apresentada na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Conjunto de Dados obtidos da planta industrial.

Teste Industrial	Conjunto de dados	Inclinação $\theta_{H_2/C_2} = 0$ ?		Diferença entre os extremos [%]		Estacionário?
		R1	R2	R1	R2	
1	1	Sim	Não	-	13,84	Não
	2	Sim	Não	-	15,10	Não
2	1	Sim	Não	-	0,48	Sim
	2	Sim	Não	-	7,18	Sim
	3	Sim	Não	-	4,57	Sim

## 5.2 Comparações de variâncias

### 5.2.1 Comparação das variâncias de IF em laboratório e nos reatores R1 e R2

Esta comparação foi realizada apenas com os conjuntos que foram considerados estacionários conforme a análise apresentada na seção anterior. Os resultados destas comparações são apresentados na Tabela 5.3. As variâncias obtidas dos reatores passaram pelo Teste F de variâncias.

Conforme pode ser observado, não pode ser atestado, com 95 % de confiança, que a variância observada nos resultados de IF dos reatores seja maior que a variância do laboratório. Somente para 1 conjunto de dados (Conjunto 1, Teste 2) foi observada uma maior variância no segundo reator. O primeiro reator não teve nenhum conjunto de dados que tivesse uma variância estatisticamente diferente que os dados obtidos do laboratório. Estes resultados indicariam que todas as variâncias observadas no processo poderiam ser consequência direta somente da variabilidade da medição de IF em laboratório, o que faria com que as demais análises de variância de IF apresentadas nas seções seguintes não tivessem sentido prático. No entanto, há dois aspectos que devem ser ressaltados neste sentido.

O primeiro destes aspectos é o fato de que o número de medidas usadas para a determinação da variância da medida de IF em laboratório ainda foi relativamente baixo. Isto afeta bastante o valor de  $F_{tab}$  a ser usado na tomada de decisão com relação à significância das diferenças. Por exemplo, na primeira estimativa da variância experimental haviam sido feitas apenas 3 medidas, gerando valores de  $F_{tab}$  da ordem de 20, levando à conclusão que a variância do IF do Conjunto 1 do Teste 2 também não seria significativa. Com análise de mais duas amostras na determinação da variância de laboratório os valores de  $F_{tab}$  atingiram os valores próximos a 6 apresentados na Tabela 5.3. Desta forma, o ideal seria a determinação da variância

de laboratório com base em pelo menos 10 amostras, a fim de obter mais certeza na comparação das variâncias dos reatores com a variância de laboratório. No entanto, não foi possível obter medidas adicionais em tempo hábil, devido à falta de disponibilidade do laboratório.

**Tabela 5.3:** Resultado da comparação entre as variâncias do laboratório e de cada reator.

Dados analisados			Variância normalizada dos valores de IF		Comparação		
Reator	Teste	Conjunto de dados	$\sigma^2$	v	$F_0 = \frac{\sigma_R^2}{\sigma_{lab}^2}$	$F_{tab}$	$\sigma_R^2 > \sigma_{lab}^2?$
R1	1	1	0,0048	2	0,8240	6,9443	Não
	2	1	0,0060	9	1,0306	5,9988	Não
		2	0,0056	8	0,9578	6,0410	Não
		3	0,0008	4	0,1386	6,3882	Não
		5	0,0135	9	2,3243	5,9988	Não
	4	1	0,0167	8	2,8634	6,0410	Não
		2	0,0001	3	0,0147	6,9443	Não
	5	4	0,0110	7	1,8903	6,0942	Não
	6	2	0,0062	5	1,0628	6,2561	Não
		3	0,0021	8	0,3547	6,0410	Não
7	4	0,0055	9	0,9484	5,9988	Não	
	Industrial 2	1	0,0075	6	1,2943	6,1631	Não
2		0,0033	7	0,5599	6,0942	Não	
3		0,0088	10	1,5152	5,9644	Não	
R2	1	1	0,0107	6	1,8393	6,1631	Não
	2	1	0,0596	16	10,2279	5,8441	Sim
		2	0,0068	13	1,1650	5,8911	Não
		3	0,0314	14	5,3863	5,8733	Não
		5	0,0059	16	1,0182	5,8441	Não
	4	1	0,0078	10	1,3472	5,9644	Não
		2	0,0042	5	0,7162	6,2561	Não
	5	4	0,0233	10	3,9966	5,9644	Não
		2	0,0250	9	4,2856	5,9988	Não
	7	3	0,0116	15	1,9940	5,8578	Não
		4	0,0099	7	1,6971	6,0942	Não
	Industrial 2	1	0,0127	12	2,1785	5,9117	Não
2		0,0023	15	0,3862	5,8758	Não	
3		0,0070	19	1,279	5,8114	Não	
Laboratório			0,0058	4			

O segundo aspecto importante surge da comparação das variâncias de IF entre os reatores R1 e R2, discutida na Seção 5.2.2, a qual sugere que o produto final do reator pode não constituir uma amostra adequada para a quantificação da variância da medida do IF em laboratório, como será discutido na referida seção.



### 5.2.2 Comparação das variâncias da razão $H_2/C_2$ e dos valores de IF entre os dois reatores

Foi realizada a comparação das variâncias tanto de razão  $H_2/C_2$  (Tabela 5.4) como de IF (Tabela 5.5) entre os dois reatores nos períodos considerados estacionários.

**Tabela 5.4:** Resultados da comparação entre as variâncias observadas no  $H_2/C_2$  de cada reator.

Dados analisados			Variância normalizada dos valores de $H_2/C_2$		Comparação																																																																																																																																					
Teste	Conjunto de dados	Reator	$\sigma^2$	v	$F_0 = \frac{\sigma_{R2}^2}{\sigma_{R1}^2}$	$F_{tab}$	$\sigma_{R2}^2 > \sigma_{R1}^2?$																																																																																																																																			
1	1	R1	0,0003	126	1,8511	1,3420	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0006	126				2	1	R1	0,0003	280	2,9931	1,2165	Sim	R2	0,0008	286	2	R1	0,0005	472	2,1307	1,1641	Sim	R2	0,0010	467	3	R1	0,0001	302	9,5749	1,2084	Sim	R2	0,0008	304	5	R1	0,0001	390	23,4092	1,1804	Sim	R2	0,0023	400	4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim	R2	0,0047	286	2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020	384	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30	3	R1	0,0004	38	3,2350
2	1	R1	0,0003	280	2,9931	1,2165	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0008	286					2	R1	0,0005	472	2,1307	1,1641	Sim	R2	0,0010	467	3	R1	0,0001	302	9,5749	1,2084	Sim	R2	0,0008	304	5	R1	0,0001	390	23,4092	1,1804	Sim	R2	0,0023	400	4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim	R2	0,0047	286	2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020		384	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2		0,0000	17	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38			
	2	R1	0,0005	472	2,1307	1,1641	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0010	467					3	R1	0,0001	302	9,5749	1,2084	Sim	R2	0,0008	304	5	R1	0,0001	390	23,4092	1,1804	Sim	R2	0,0023	400	4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim	R2	0,0047	286	2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020		384	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000		17	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim		R2	0,0022	30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38												
	3	R1	0,0001	302	9,5749	1,2084	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0008	304					5	R1	0,0001	390	23,4092	1,1804	Sim	R2	0,0023	400	4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim	R2	0,0047	286	2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020		384	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000		17	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2		0,0022	30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																						
	5	R1	0,0001	390	23,4092	1,1804	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0023	400				4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim	R2	0,0047	286	2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020	384		4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022		30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																	
4	1	R1	0,0039	282	1,2212	1,2161	Sim																																																																																																																																			
		R2	0,0047	286				2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não	R2	0,0009	264	5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020	384		4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30		3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																												
2	R1	0,0010	262	0,9444	1,2254	Não																																																																																																																																				
	R2	0,0009	264				5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922	Sim	R2	0,0020	350	6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020	384		4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30		3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																							
5	4	R1	0,0007	352	3,1255	1,1922			Sim																																																																																																																																	
		R2	0,0020	350			6	2		R2	0,0014	312	3,3965	1,2044	Sim	R2	0,0048	316	7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020		384	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000		17	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022		30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																	
6	2	R2	0,0014	312	3,3965	1,2044			Sim																																																																																																																																	
		R2	0,0048	316			7	3		R1	0,0007	384	2,8307	1,1830	Sim	R2	0,0020	384		4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022		30	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																												
7	3	R1	0,0007	384	2,8307	1,1830			Sim																																																																																																																																	
		R2	0,0020	384				4		R1	0,0015	386	0,8441	1,1823	Não	R2	0,0013	388	Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30		3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																																							
	4	R1	0,0015	386	0,8441	1,1823			Não																																																																																																																																	
		R2	0,0013	388			Industrial 2	1		R1	0,0003	18	0,0100	2,2325	Não	R2	0,0000	17		2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30		3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																																																		
Industrial 2	1	R1	0,0003	18	0,0100	2,2325			Não																																																																																																																																	
		R2	0,0000	17				2		R1	0,0006	30	3,8823	1,8409	Sim	R2	0,0022	30		3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																																																													
	2	R1	0,0006	30	3,8823	1,8409			Sim																																																																																																																																	
		R2	0,0022	30				3		R1	0,0004	38	3,2350	1,7167	Sim	R2	0,0014	38																																																																																																																								
	3	R1	0,0004	38	3,2350	1,7167			Sim																																																																																																																																	
		R2	0,0014	38																																																																																																																																						

Conforme se observa na Tabela 5.5, a variabilidade do IF do produto do segundo reator foi maior que a variabilidade do primeiro em 3 dos 11 conjuntos de dados. Em todas estas ocasiões, a variância da razão  $H_2/C_2$  também foi maior no segundo reator, o que indicaria uma correlação entre ambas. Entretanto, conforme a Tabela 5.4, também pode ser observado que a variância da razão  $H_2/C_2$  do segundo reator foi maior em todos os casos, exceto em apenas 2 dos 11 conjuntos de dados.

**Tabela 5.5:** Resultados da comparação entre as variâncias observadas no IF de cada reator.

Dados analisados			Variância normalizada dos valores de IF		Comparação		
Teste	Conjunto de dados	Reator	$\sigma^2$	v	$F_0 = \frac{\sigma_{R2}^2}{\sigma_{R1}^2}$	$F_{tab}$	$\sigma_{R2}^2 > \sigma_{R1}^2?$
1	1	R1	0,0048	2	2,2322	19,3295	Não
		R2	0,0107	6			
2	1	R1	0,0060	9	9,9242	2,9890	Sim
		R2	0,0596	16			
	2	R1	0,0056	8	1,2163	3,2590	Não
		R2	0,0068	13			
3	R1	0,0008	4	38,8548	5,8733	Sim	
	R2	0,0314	14				
5	5	R1	0,0153	9	0,4381	2,9890	Não
		R2	0,0059	16			
4	1	R1	0,0167	8	0,4705	3,3472	Não
		R2	0,0078	10			
2	2	R1	0,0020	3	2,2621	8,9406	Não
		R2	0,0045	6			
5	4	R1	0,0110	7	2,1221	3,6030	Não
		R2	0,0234	11			
6	2	R2	0,0062	5	4,0322	4,7725	Não
		R2	0,0250	9			
7	3	R1	0,0021	8	5,6216	3,2184	Sim
		R2	0,0116	15			
4	4	R1	0,0055	9	1,7894	3,2927	Não
		R2	0,0099	7			
Industrial 2	1	R1	0,0075	6	1,4028	4,0274	Não
		R2	0,0106	11			
	2	R1	0,0033	7	0,6899	3,5107	Não
R2		0,0023	15				
3	3	R1	0,0088	10	0,7972	2,7854	Não
		R2	0,0070	19			

Para fins de comparação, as análises realizadas para a planta industrial estão nas Tabelas 5.4 e 5.5 e pode ser observado que as mesmas seguem o padrão dos resultados da planta piloto no que diz respeito à variação da razão  $H_2/C_2$  nos reatores. Em geral, a variação observada foi maior para o segundo reator que para o primeiro. Quanto aos resultados de IF da planta industrial, em nenhum dos casos estudados foi observada diferença estatística entre as variâncias dos resultados de IF dos reatores da planta.

Estes resultados são coerentes com o funcionamento da planta, uma vez que, no segundo reator ocorre a especificação do IF do produto. Desta maneira, intervenções são feitas mais frequentemente na variável de controle do IF, a razão  $H_2/C_2$ , levando a uma maior variabilidade desta. Outro fator a ser levado em conta é o fato de que tanto a meta de IF, quanto a razão  $H_2/C_2$

para o segundo reator são, muitas vezes, uma ordem de grandeza menor, tornando assim estas variáveis mais sensíveis a distúrbios.

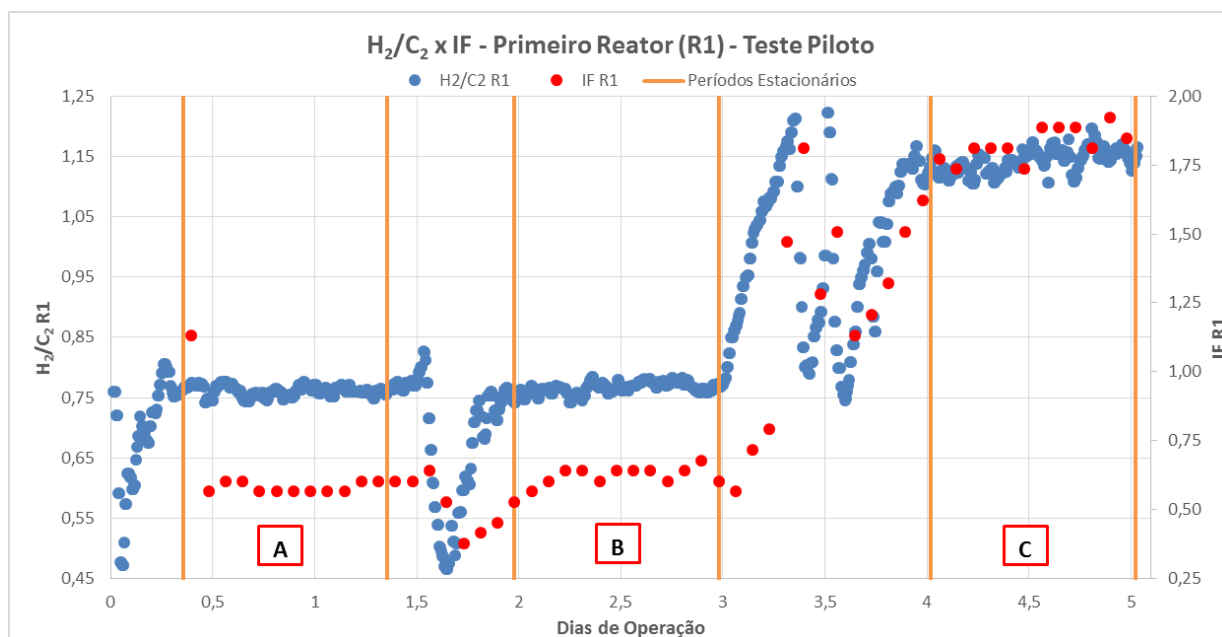
Porém, conforme observado na Tabela 5.5, na maioria dos conjuntos, 8 dos 11, foi observado que as variâncias dos índices de fluidez dos reatores não eram estatisticamente diferentes a um nível de 95 % de confiança. Em 6 destes conjuntos, a variância entre os IF's dos reatores permaneceu igual mesmo com a variância da razão  $H_2/C_2$  maior no segundo reator. Deste modo, pode-se dizer que somente em casos específicos há uma diferença na variabilidade dos produtos gerados por cada reator.

É importante ainda ressaltar que o fato de ter havido casos nos quais a variância de IF do segundo reator foi significativamente maior que do primeiro, indicaria que a variância do primeiro reator foi, nestes casos, menor do que a variância tomada como estimativa do erro experimental de medida de IF. Assim, a única interpretação possível para estes resultados é que a amostragem utilizada, a partir amostras do produto final da reação, não é a mais adequada para a aferição do método de medição de IF, possivelmente porque que os resultados obtidos podem ter sido reflexo de uma variância inerente ao produto final do processo, que é bimodal. Assim, uma medição mais rigorosa, com um produto monomodal, por exemplo, poderia levar a uma estimativa mais correta da variabilidade associadas exclusivamente à técnica de medição de IF usada no laboratório.

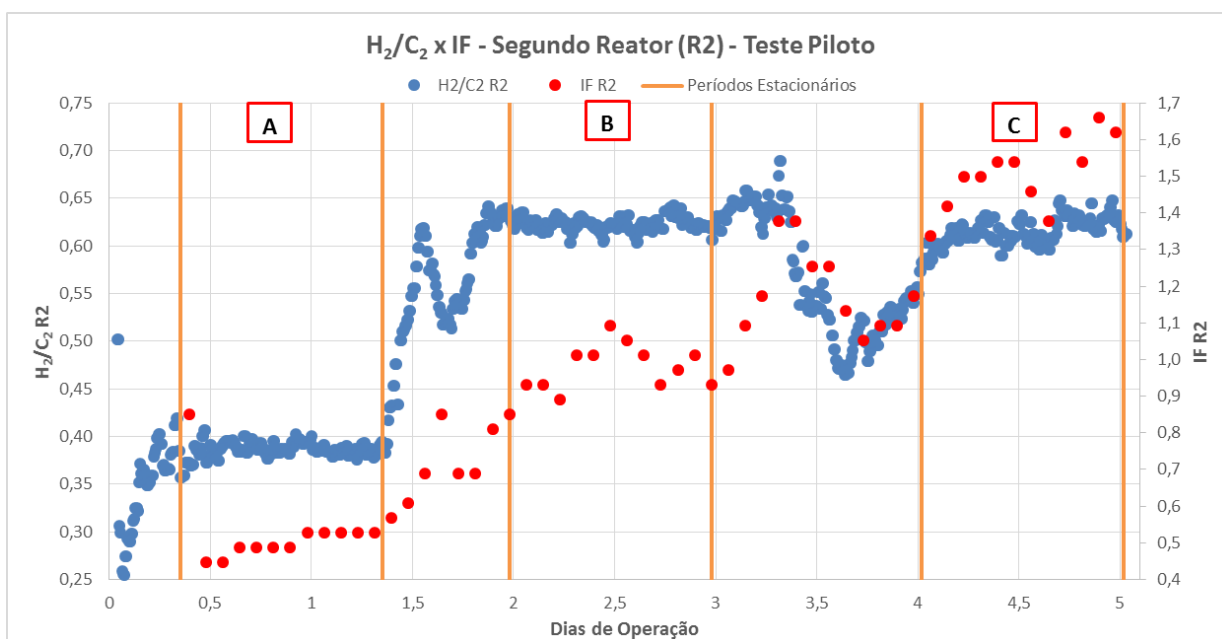
### 5.3 Resultados do teste de estabilidade em planta piloto

O teste de estabilidade consistiu na manutenção da razão  $H_2/C_2$  dos reatores por 24 horas. Foram realizadas três condições diferentes, nomeadas A, B e C, respectivamente. Foram testadas duas razões  $H_2/C_2$  diferentes para cada reator. Primeiramente, variou-se a razão do  $H_2/C_2$  do segundo reator e após, variou-se a do primeiro reator. Em ambos os casos a variação efetuada foi de aumento da razão  $H_2/C_2$ , conforme ilustrado na Figura 5.3.

Cálculos feitos com base na correlação empírica proposta por Bremner *et al* (1990) indicam que os valores finais de IF nos dois reatores nas três condições testadas confirmam que o IF ao final do processo pode ser estimado por meio de uma relação de mistura entre os dois reatores. Esta informação é importante para a operação da planta piloto em estudo, pois facilitaria a especificação de produto caso fosse feito um estudo adicional para estabelecer uma correlação empírica razão  $H_2/C_2$  e IF do produto gerado para cada um dos reatores por separado.



(a)



(b)

**Figura 5.3:** Variação da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> e IF com o tempo no Teste Piloto: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

Os resultados dos testes estatísticos realizados para os três períodos de tempo candidatos a estado estacionário em termos de razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> confirmam que foi possível estabilizar os valores deste parâmetro após transições. No entanto, fica claro que o tempo necessário para estabilização da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> após uma transição é bastante elevado, em torno de 12 horas, o qual é um valor maior do que o considerado em condições usuais de operação da planta. Além disso, também se observa que a alteração deste parâmetro em um dos reatores causa instabilidade temporária do seu valor também no outro reator. Estes são aspectos que

justificariam uma maior variabilidade do produto na planta piloto com relação ao produto da planta industrial, na qual o sistema de controle é automático.

A análise da Figura 5.3 ainda indica que a dinâmica de variação do IF na planta piloto é bem mais lenta que a da variação da razão  $H_2/C_2$ , estando próximo a 24 horas. Neste sentido, vale a pena mencionar que enquanto o tempo de estabilização da razão  $H_2/C_2$  está associado somente às ações de ajuste de vazão necessárias para atingir o novo valor do parâmetro, para o IF o tempo de estabilização depende também de fatores relacionados diretamente a dinâmica de cada um dos reatores, envolvendo variáveis como aspectos fluidinâmicos, distribuição de tempo de residência e eficiência de mistura. Portanto, na busca de diminuir este tempo de estabilização e facilitar as mudanças de produto na planta piloto um estudo mais detalhado destes fatores seria também recomendável.

## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

O estudo realizado conseguiu estabelecer que a problemática relatada pelo time de operação e engenharia da planta, da variância dos resultados de IF do produto oriundo do segundo reator ser maior que a do primeiro, é verdadeira. Embora seja observada a maior variância nos resultados de IF do segundo reator, esta não é observada sempre, tendo sido presente em aproximadamente 27 % dos casos analisados.

Nos demais casos, as variâncias não foram estatisticamente diferentes. Uma possível razão para tal resultado é o fato de a amostragem do primeiro reator para as análises de IF do produto do mesmo ser realizada com menor frequência. Assim, o teste estatístico não possui conclusão ao nível de confiança desejado. Uma recomendação para estudos futuros é a obtenção de um número semelhante de resultados de IF para ambos os reatores durante o mesmo período.

Ao se analisar os resultados da planta industrial, pode-se perceber que a mesma apresenta uma estabilidade maior quando comparada à planta piloto. Entretanto, é observado que a razão  $H_2/C_2$  na planta industrial sofre uma maior variação no segundo reator.

Ao se avaliar as variâncias das razões  $H_2/C_2$  dos reatores, foi verificado que a variância foi maior no segundo reator. Esta constatação é coerente com a operação da planta, uma vez que a propriedade final do polímero formado no processo é ajustada no reator em questão. Desta forma, são realizadas intervenções mais frequentes no mesmo a fim de que se atinja a propriedade desejada.

Ao se comparar a variabilidade obtida nas análises de IF dos reatores, não foram observados valores estatisticamente maiores que os observados durante a aferição da variância do laboratório que realiza as medições de IF dos produtos. Uma das razões disto é o de que a variabilidade observada na aferição poder ser devida ao produto que foi utilizado para o teste, PEAD bimodal. Assim, chega-se à conclusão de que o produto utilizado para tal aferição não seria o mais adequado devido a uma maior variabilidade do mesmo. Uma sugestão, seria a utilização algum produto que possua menor variabilidade, um produto monomodal com menor dispersão de massa molar, por exemplo.

Durante o teste dedicado à observação da variabilidade dos resultados de IF, foi observado que os resultados de IF do segundo reator, ou seja, do produto final, respeitam uma regra de

mistura de polímeros. Assim, conclui-se que o primeiro reator tem influência sobre o IF que o segundo reator origina.

De posse desta conclusão, seria interessante investigar esta influência de maneira a tentar quantificá-la através da busca do ajuste de parâmetros da regra de mistura utilizada. Assim, os parâmetros de operação para o segundo reator poderiam levar em conta os efeitos do primeiro reator.

O presente estudo contribuiu para um entendimento mais amplo do processo na planta piloto estudada, identificando suas principais características em termos de variabilidade de produto, estabilidade de condições e dinâmica de transição de produto. Assim, espera-se que a partir dos resultados gerados, possam ser desenvolvidas ações no sentido de tornar mais eficiente a sua operação e também a transferência de tecnologia para a escala industrial.

## Referências

- ALMA, M. A.; KRUPA, I. **Polyolefin Compounds and Materials**. [S.l.]: [s.n.], 2016.
- ASUA, J. M. Introduction to Polymerization Processes. **Polymer Reaction Engineering**. [S.l.]: [s.n.], 2008, p. 1–28.
- BREMNER, T.; RUDIN, A.; CENTRE, G.-W. Melt Flow Index Values and Molecular Weight Distributions of Commercial Thermoplastics. **Journal of Applied Polymer Science**, 1990. v. 41, p. 1617–1627.
- CHE, Y. *et al.* CFD prediction of scale-up effect on the hydrodynamic behaviors of a pilot-plant fluidized bed reactor and preliminary exploration of its application for non-pelletizing polyethylene process. **Powder Technology**, 2015. v. 278, p. 94–110. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.022>>.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. De. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, 2003. v. 13, n. 1, p. 1–13.
- DONATI, G.; PALUDETTO, R. Scale up of chemical reactors. **Catalysis Today**, 1997. v. 34, n. 3–4, p. 483–533. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586196000697>>.
- FORNI, L. Laboratory Reactors. **Catalysis Today**, 1997. v. 34, n. 3–4, p. 353–367.
- GEORGE, A. Control of Ethylene and Propylene Polymerisation Processes. **Measurement and Control**, 2014. v. 47, n. 3, p. 84–90.
- JUMARI, N. F.; MOHD-YUSOF, K. Comparison of Melt Flow Index of Propylene Polymerisation in Loop Reactors using First Principles and Artificial Neural Network Models. **Chemical Engineering Transactions**, 2017. v. 56, p. 163–168.
- KARJALA, T. W.; MEERDINK, H.; DEMS, B. C. Real-Time Estimation of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor. [S.l.]: [s.n.], 1997. p. 3063–3067.
- KHARE, N. P. *et al.* Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2002. v. 41, n. 23, p. 5601–5618.
- LEE, E. H.; KIM, T. Y.; YEO, Y. K. Prediction and quality control of the melt index during production of high-density polyethylene. **Korean J. Chem. Eng.**, 2008. v. 25,



n. 4, p. 613–622.

LIU, J. On-Line Soft Sensor for Polyethylene Process with Multiple Production Grades. [S.l.]: [s.n.], 2005. p. 133–138.

LIU, Y.; LIANG, Y.; GAO, Z. Industrial polyethylene melt index prediction using ensemble manifold learning – based local model. **Journal of Applied Polymer Science**, 2017. v. 45094, p. 1–7.

MEYER, T. Scale-Up of Polymerization Process : A Practical Example Abstract. **Organic Process Research & Development**, 2003. v. 7, n. 3, p. 297–302.

NETO, G. M.; FREITAS, M. F.; PINTO, C. Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2005. v. 44, n. 8, p. 2697–2715.

OGAWA, M. *et al.* Quality inferential control of an industrial high density polyethylene process. **Journal of Process Control**, 1999. v. 9, p. 51–59.

WANG, W. *et al.* Application of Takagi – Sugeno fuzzy model optimized with an improved Free Search algorithm to industrial polypropylene melt index prediction. **Transactions of the Institute of Measurements and Control**, 2016. p. 1–10.

WEIJUAN, M. *et al.* Modeling and Simulation of Ethylene Polymerization in Industrial Slurry Reactor Series. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2013. v. 21, n. 8, p. 850–859. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60553-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60553-4)>.

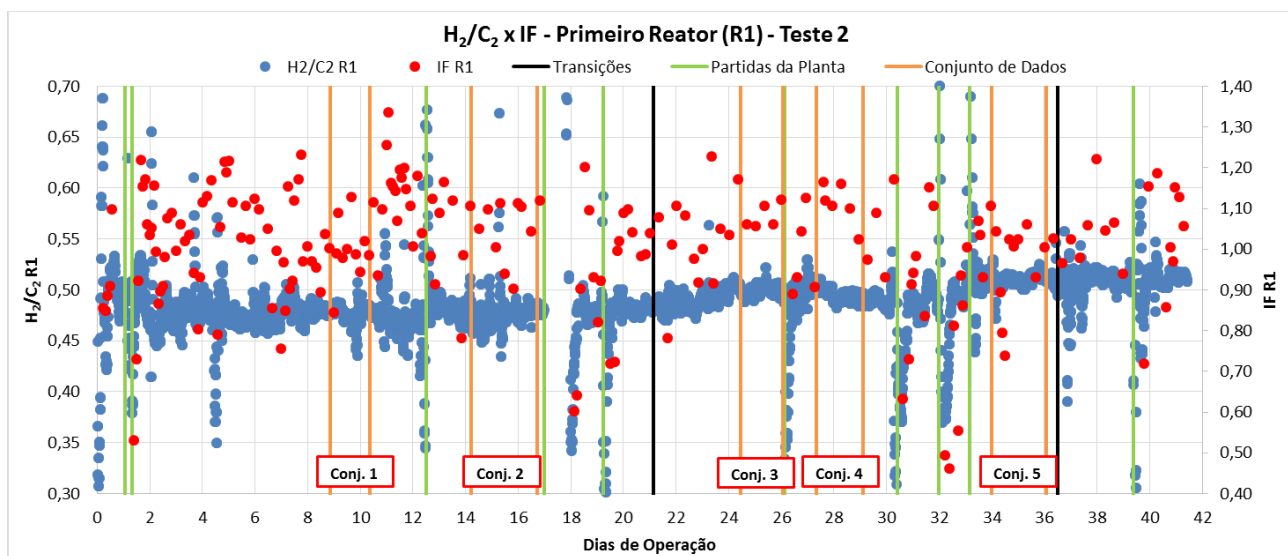
WOOD-BLACK, F. **Considerations for Scale-Up - Moving from the Bench to the Pilot Plant to Full Production**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

XIE, T. *et al.* Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1994. v. 33, n. 3, p. 449–479. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00027a001>>.

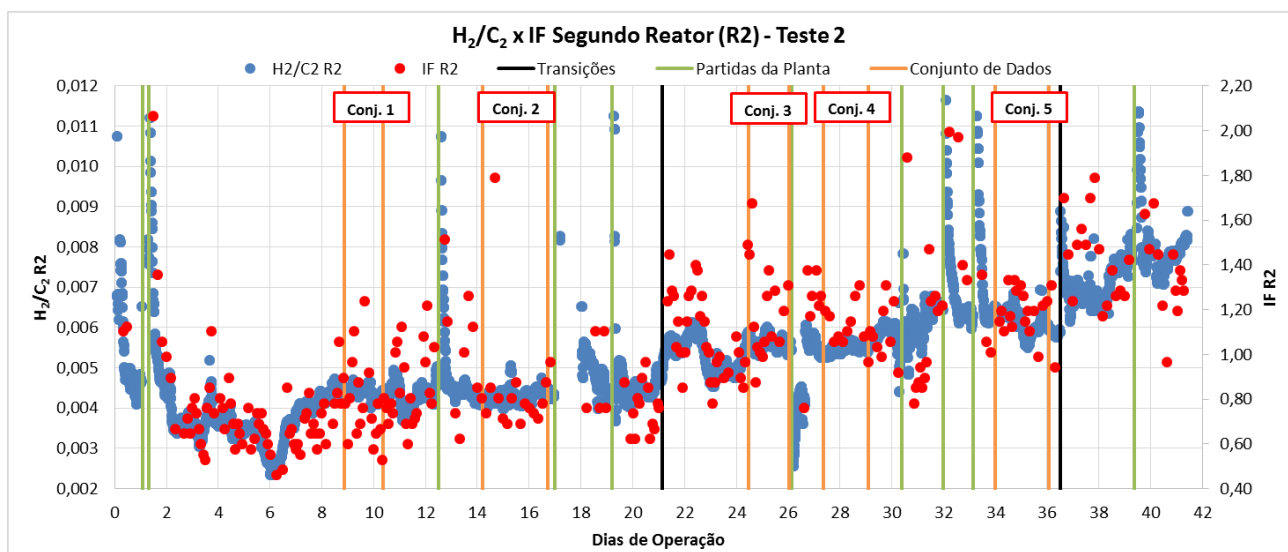
ZHANG, C. *et al.* Equation-oriented optimization on an Industrial High-Density Polyethylene Slurry Process with Target Molecular Weight Distribution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2013. v. 52, n. 22, p. 7240–7251.

## Apêndices

### Apêndice I

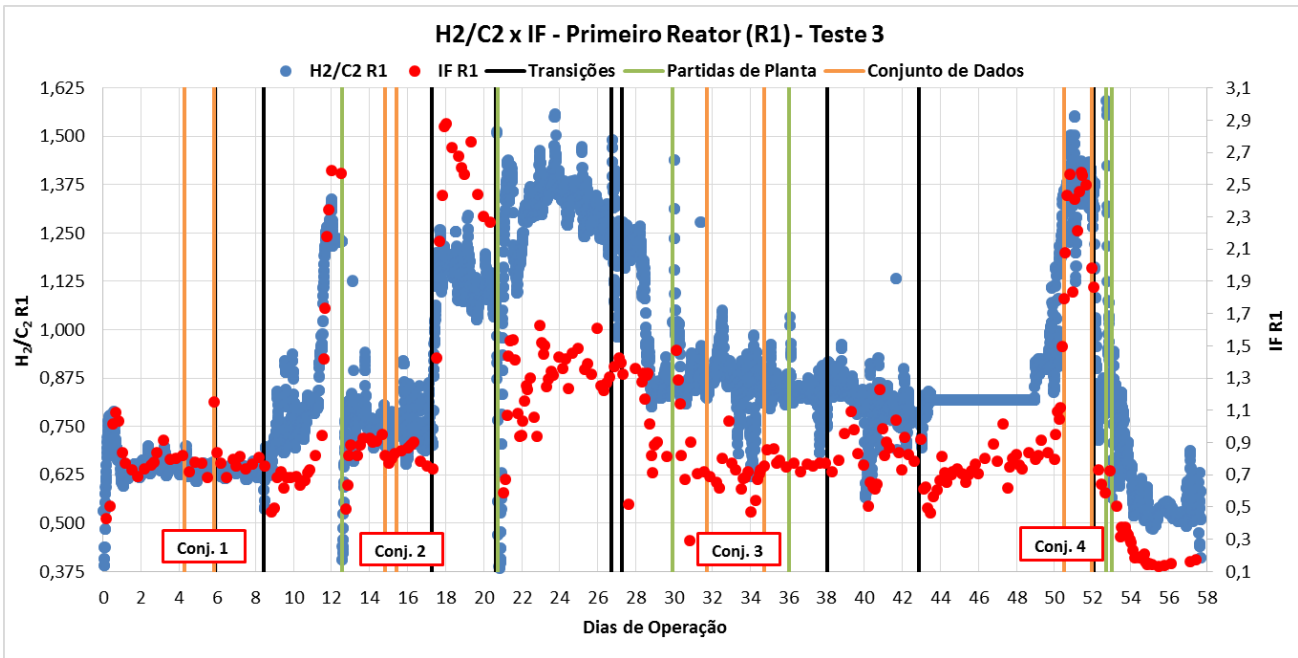


(a)

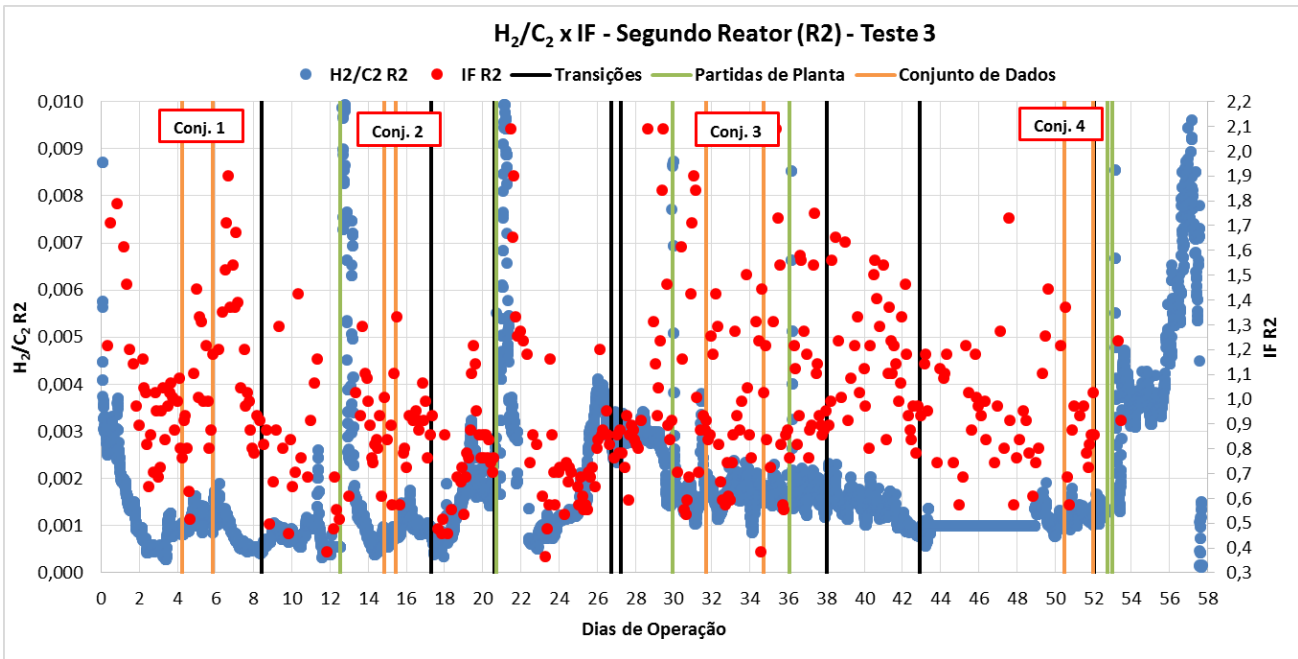


(b)

Anexo I.1: Variação da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> e do IF com o tempo no Teste 2: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

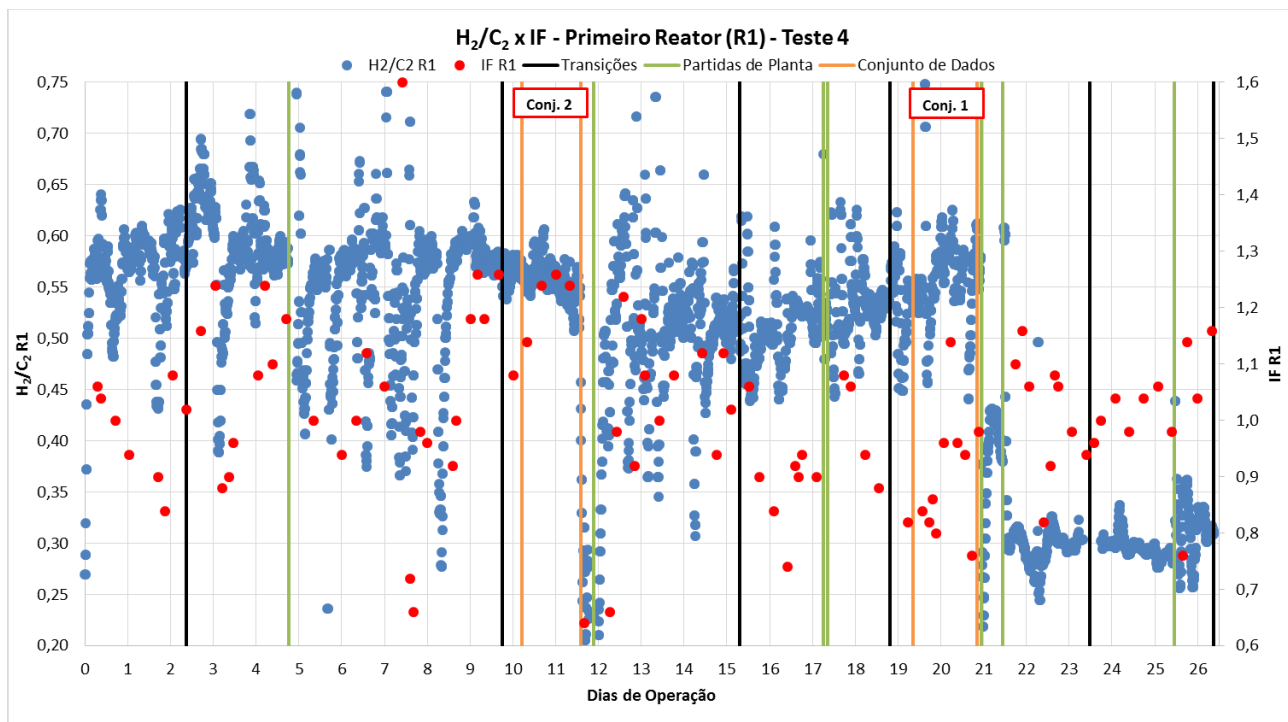


(a)

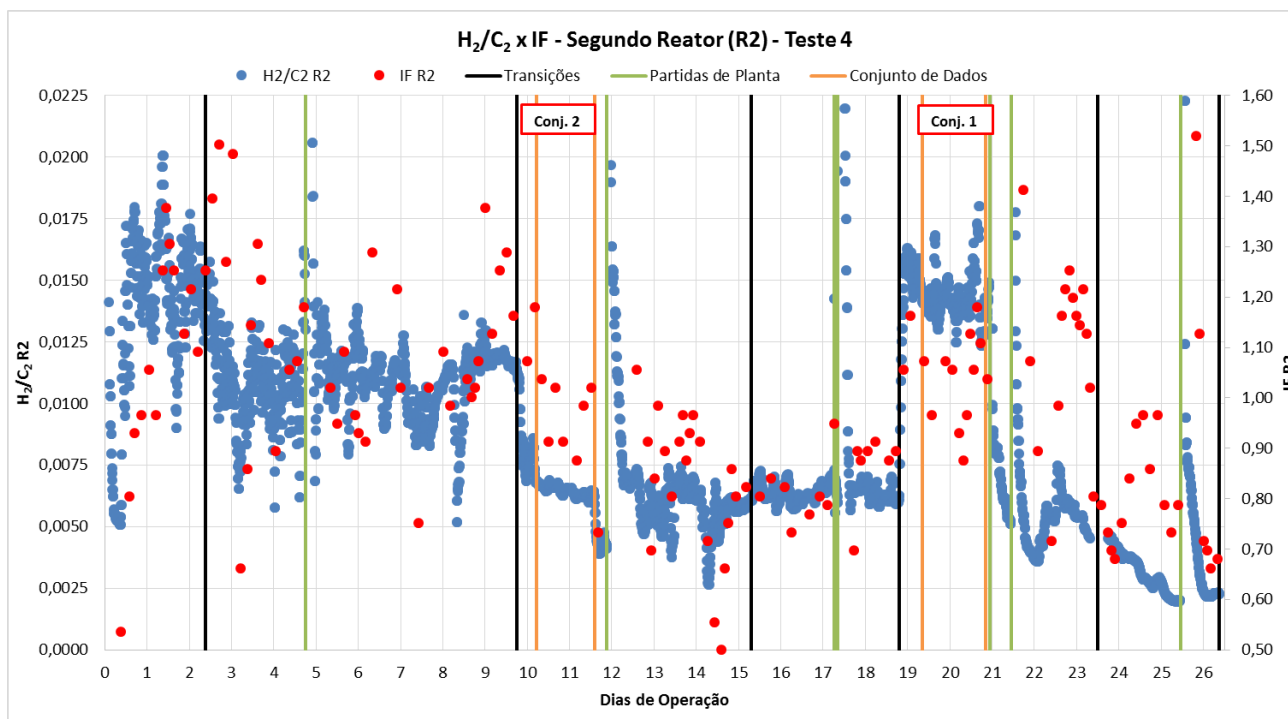


(b)

Anexo I.2: Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste 3: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

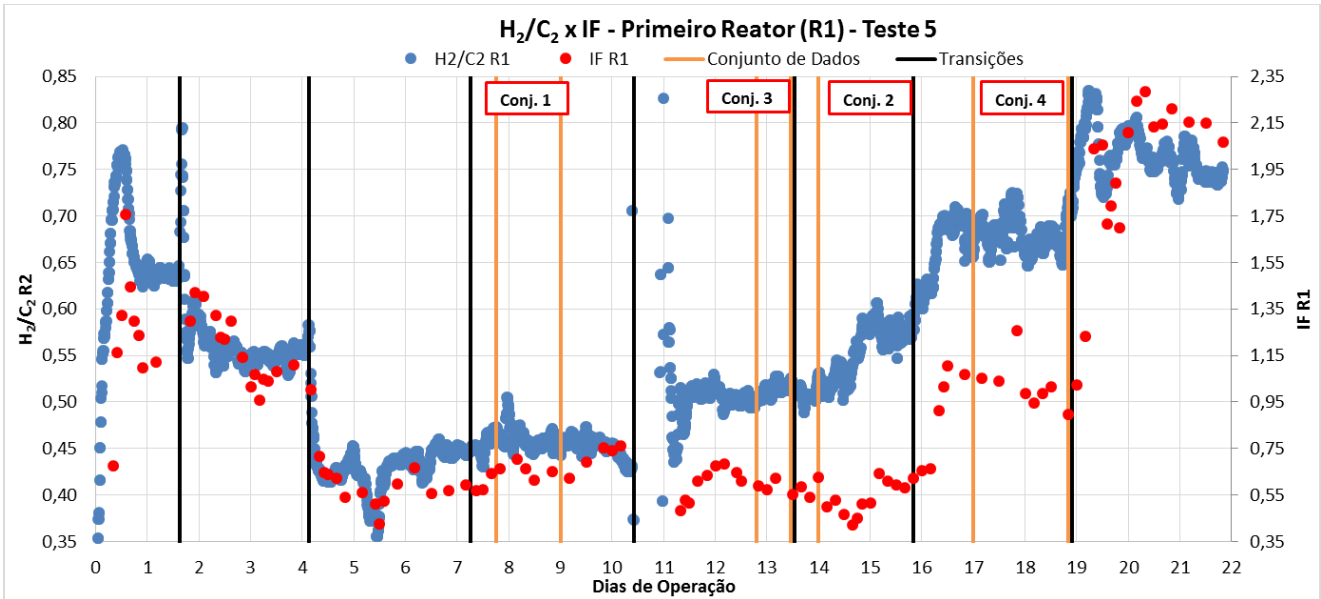


(a)

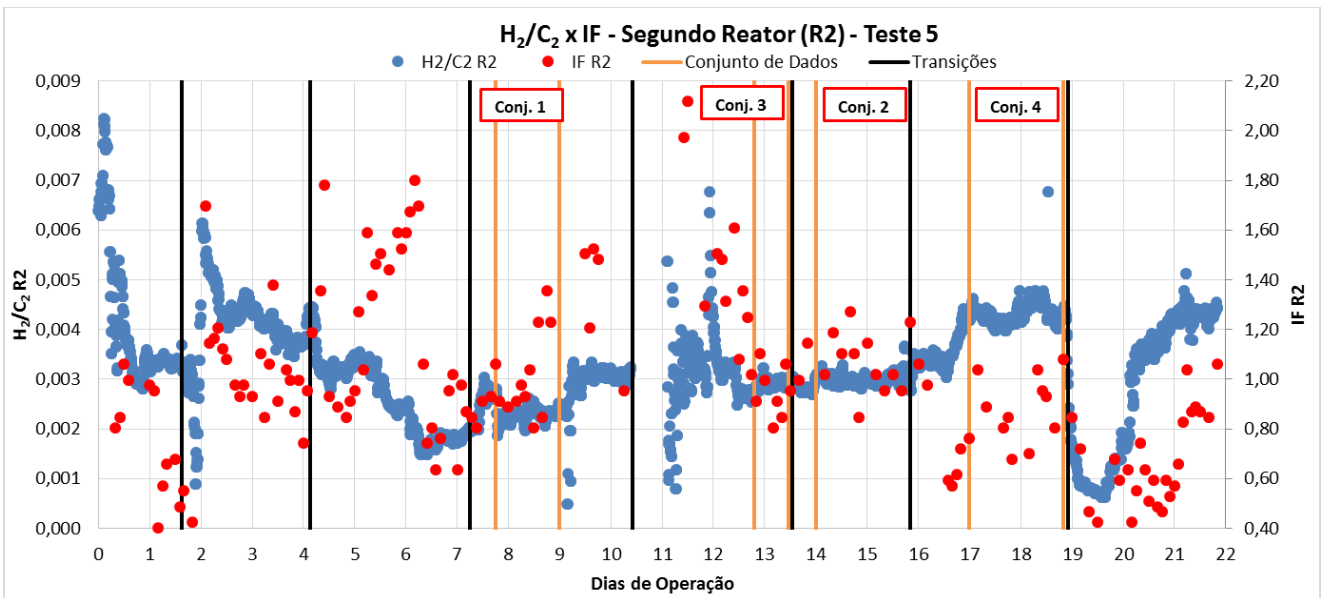


(b)

Anexo I.3: Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste 4: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

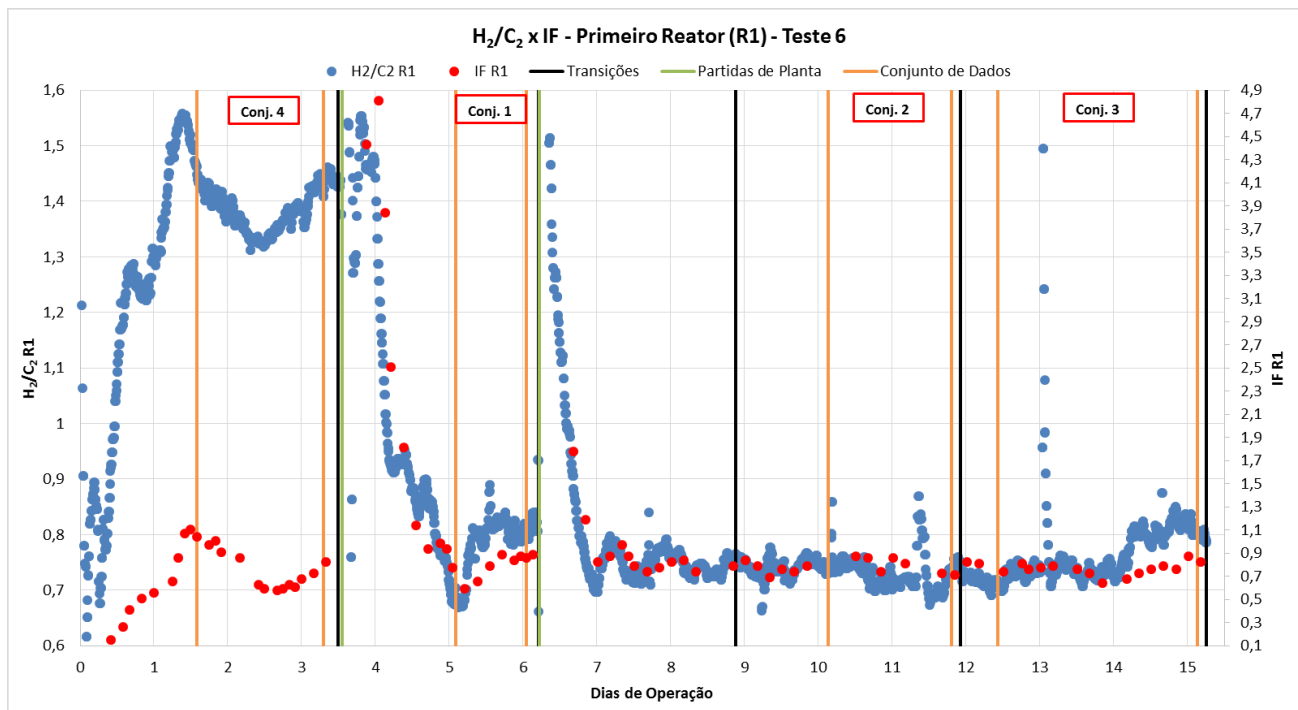


(a)

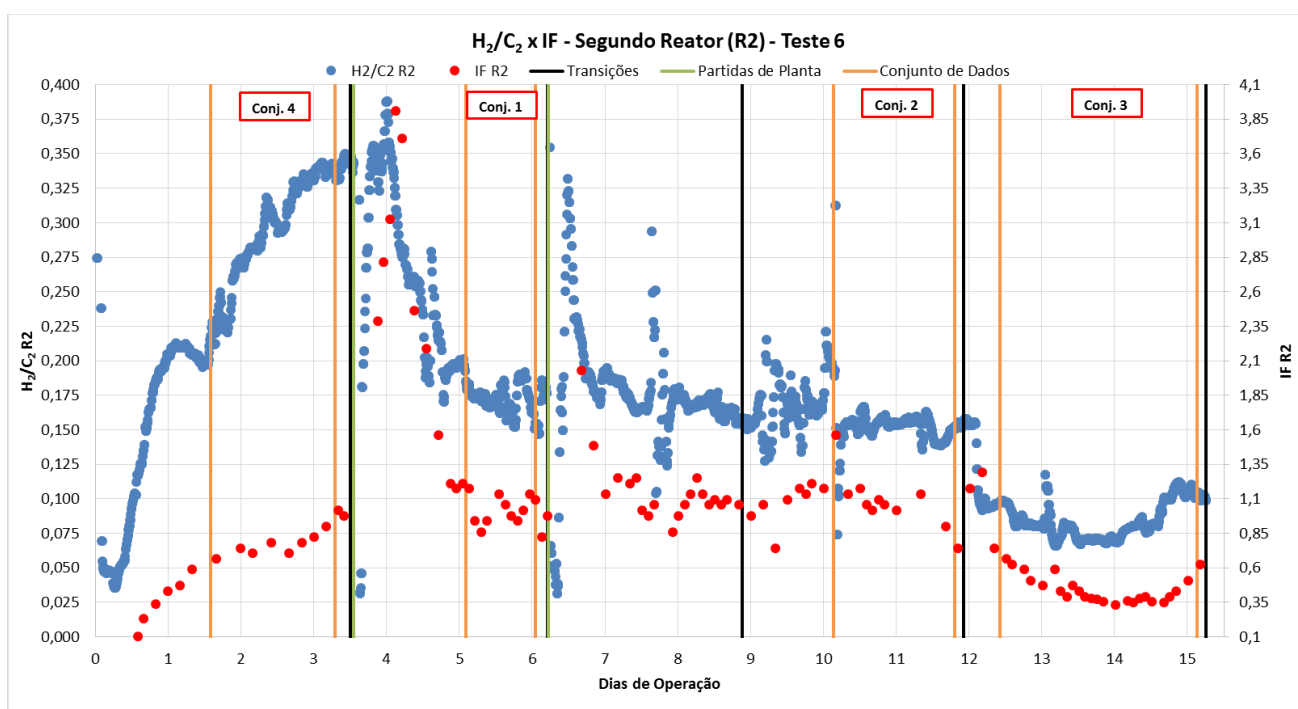


(b)

Anexo I.4: Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste 5: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

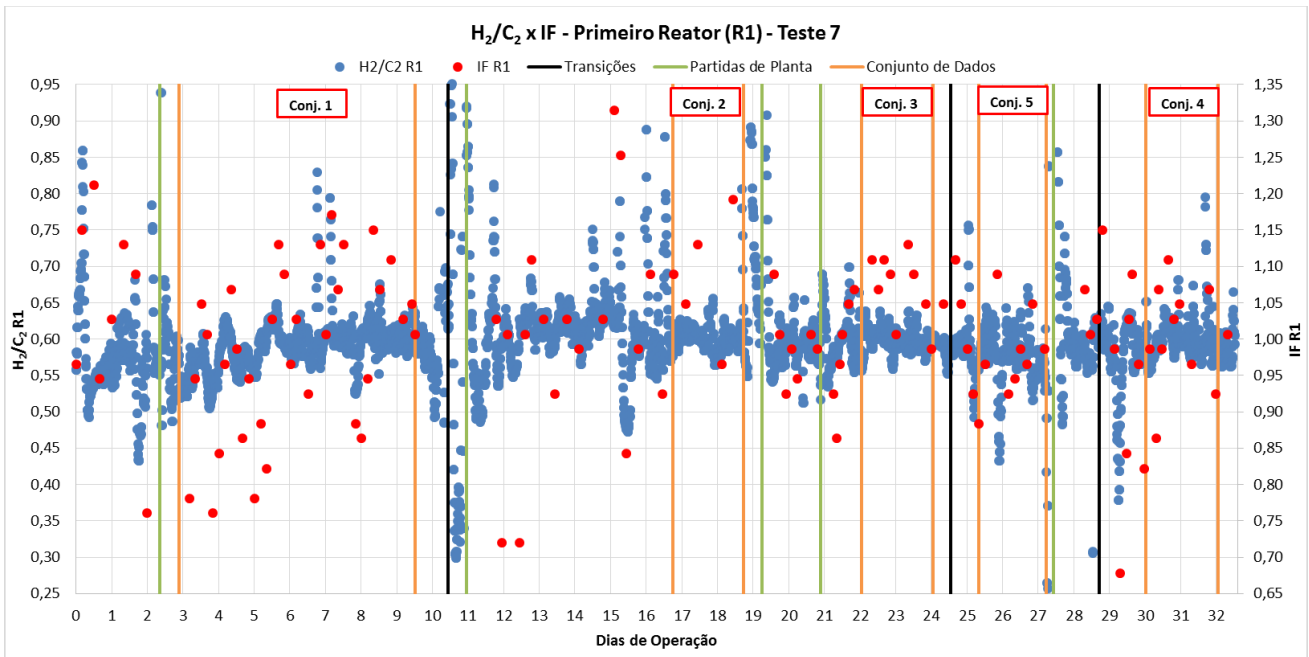


(a)

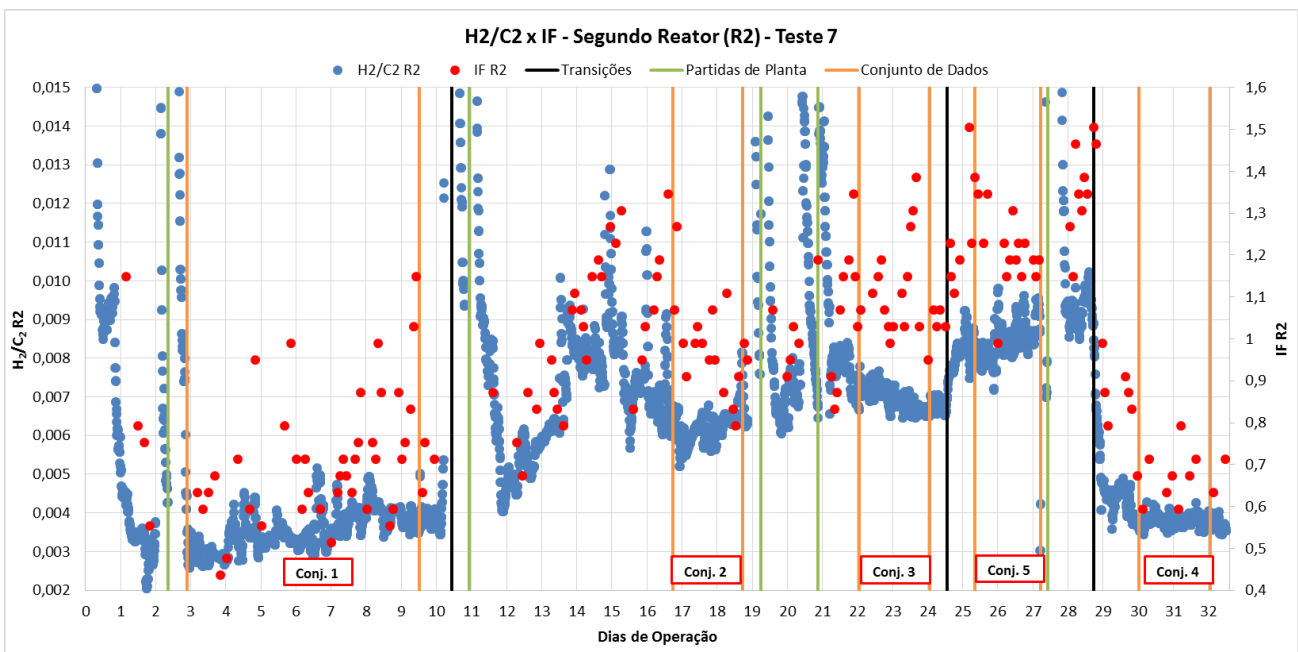


(b)

Anexo I.5: Variação da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> e do IF com o tempo no Teste 6: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).



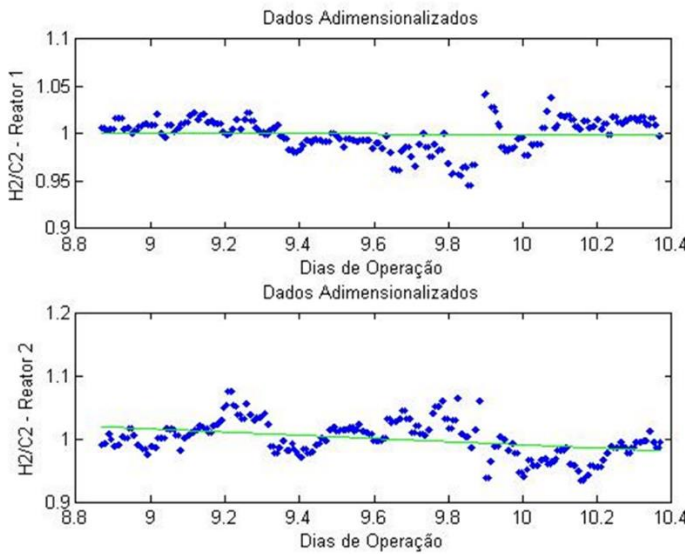
(a)



(b)

Anexo I.6: Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste 7: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).

Apêndice II



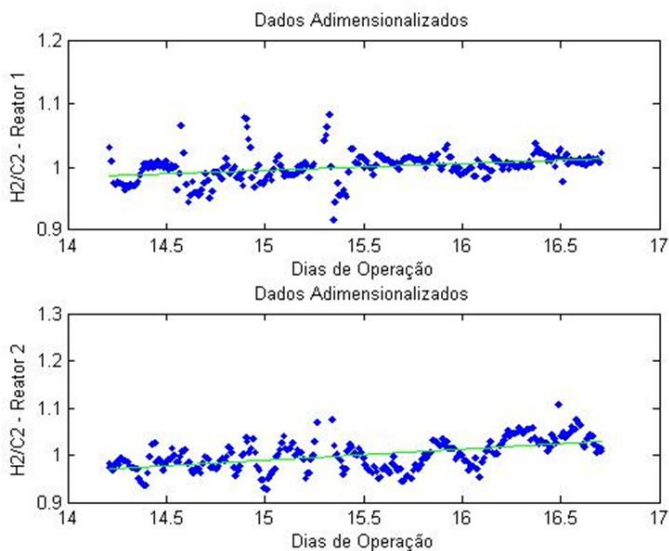
(a)

```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8177
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8229
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8750
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8802
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8854
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8906
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.9063
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 9.9115
REATOR 1: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8906
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 9.8958
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 3.6448.
    
```

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = -0.0018*t + 1.0177	X = -0.0253*t + 1.2432
R <sup>2</sup> = 0.0024	R <sup>2</sup> = 0.1516
Teste t:	
t0 = -0.8245	t0 = -7.1358
tcalc = ± 1.9685	tcalc = ± 1.9683
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0000	0.0000 -0.0001
-0.0000 0.0005	-0.0001 0.0012
Existem 8.0 outliers no conjunto do REATOR 1	
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2	



(b)

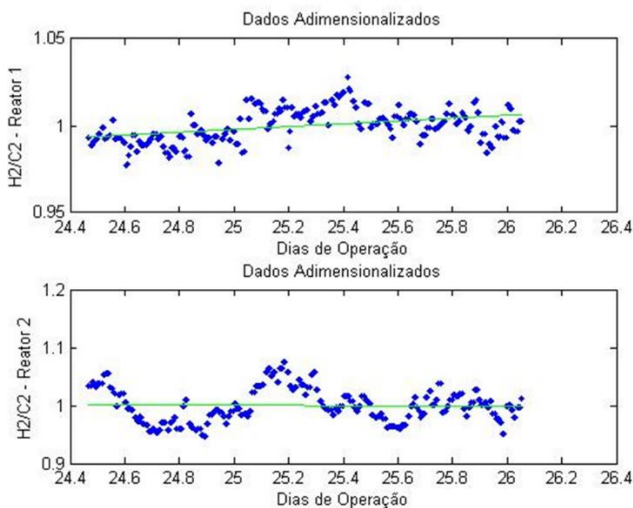
```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2552
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2604
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2656
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2708
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2760
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2813
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2865
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2917
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 2.7476.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2708
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2760
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2813
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2865
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2917
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.2969
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3021
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3073
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3125
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3177
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3229
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3281
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.3333
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 6.0520.
    
```

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = 0.0108*t + 0.8324	X = 0.0235*t + 0.6367
R <sup>2</sup> = 0.1287	R <sup>2</sup> = 0.2868
Teste t:	
t0 = 8.3428	t0 = 13.6883
tcalc = ± 1.9650	tcalc = ± 1.9651
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0000	0.0000 -0.0000
-0.0000 0.0004	-0.0000 0.0007
Existem 8.0 outliers no conjunto do REATOR 1	
Existem 13.0 outliers no conjunto do REATOR 2	





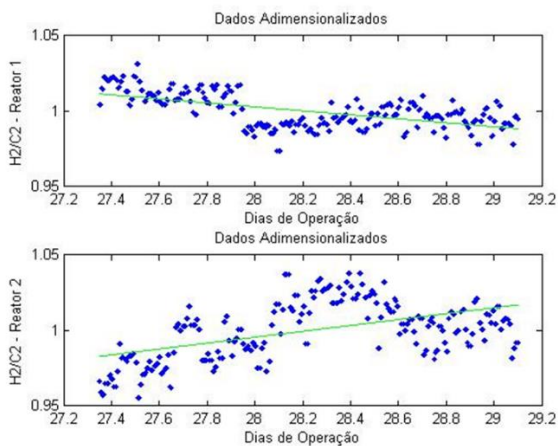
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.4062  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.4115  
 REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
 Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.2992.

REATOR 2: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = 0.0082*t + 0.7941	X = -0.0011*t + 1.0286
R <sup>2</sup> = 0.1596	R <sup>2</sup> = 0.0003
Teste t:	
t0 = 7.5598	t0 = -0.3111
tcalc = ± 1.9679	tcalc = ± 1.9678
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0000	0.0000 -0.0003
-0.0000 0.0007	-0.0003 0.0084

Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
 Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(c)



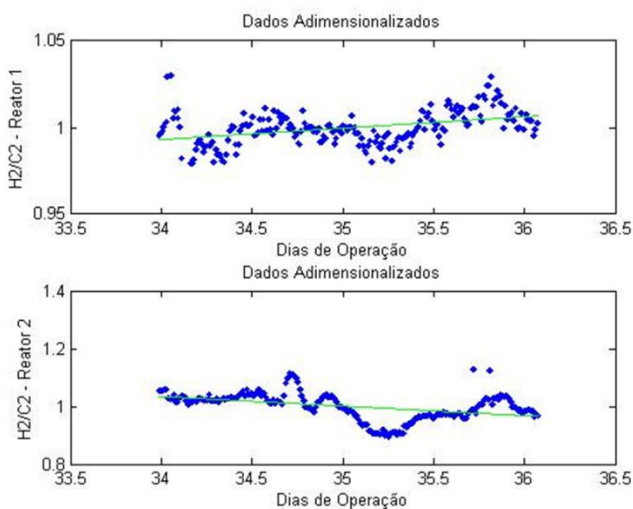
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
 Diferença percentual entre os extremos da curva: 2.2809.

REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
 Diferença percentual entre os extremos da curva: 3.4750.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = -0.0132*t + 1.3721	X = 0.0195*t + 0.4491
R <sup>2</sup> = 0.3518	R <sup>2</sup> = 0.2636
Teste t:	
t0 = -13.4847	t0 = 10.9514
tcalc = ± 1.9671	tcalc = ± 1.9671
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0000	0.0000 -0.0001
-0.0000 0.0008	-0.0001 0.0025

Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
 Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(d)



REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0417  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0469  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1198  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1250  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1302  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1354  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1406  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1458  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1510  
 REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1562  
 REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
 Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.3798.

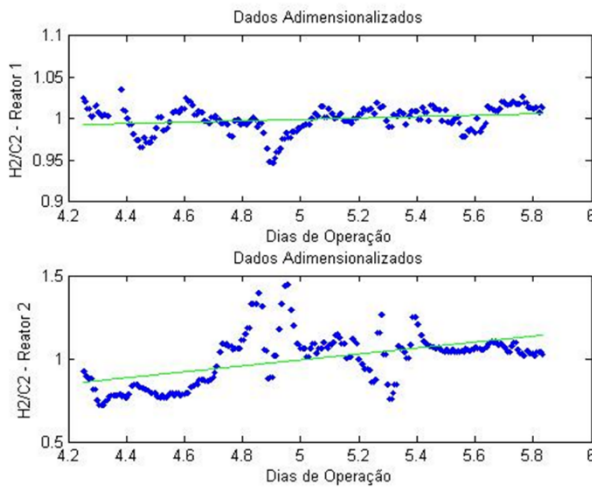
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
 Diferença percentual entre os extremos da curva: 6.6892.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = 0.0066*t + 0.7695	X = -0.0332*t + 2.1637
R <sup>2</sup> = 0.1570	R <sup>2</sup> = 0.1772
Teste t:	
t0 = 8.5114	t0 = -9.2708
tcalc = ± 1.9661	tcalc = ± 1.9659
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0000	0.0000 -0.0004
-0.0000 0.0007	-0.0004 0.0158

Existem 10.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
 Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(e)

Apêndice II.1: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 2: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2; Conjunto de Dados 3 (c); Conjunto de Dados 4 (d); Conjunto de Dados 5 (e).



```

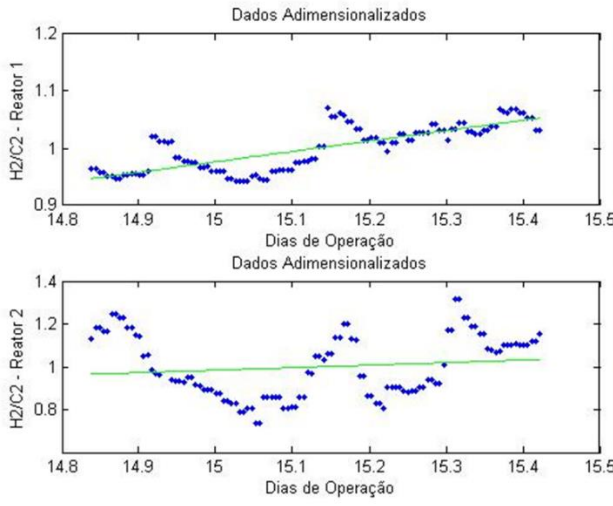
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3438
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3490
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3542
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3594
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3646
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3698
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 4.3750
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.3266.

REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 33.0134.

-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----
Eq da Reta:
X = 0.0083*t + 0.9579 | X = 0.1790*t + 0.0977
R² = 0.0604 | R² = 0.2722
-----
Teste t:
t0 = 4.3602 | t0 = 10.6461
tcalc = ± 1.9680 | tcalc = ± 1.9678
-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0000 | 0.0003 -0.0014
-0.0000 0.0001 | -0.0014 0.0072
-----

Existem 7.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(a)



```

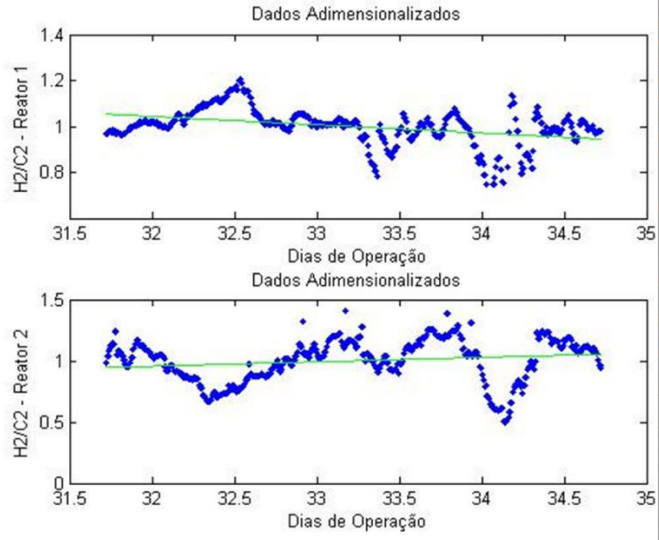
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 11.2180.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 14.9323
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 14.9375
REATOR 2: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----
Eq da Reta:
X = 0.1821*t + -1.7551 | X = 0.1177*t + -0.7806
R² = 0.6105 | R² = 0.0189
-----
Teste t:
t0 = 13.1913 | t0 = 1.4474
tcalc = ± 1.9816 | tcalc = ± 1.9820
-----
Matriz de Covariância:
0.0002 -0.0029 | 0.0066 -0.1000
-0.0029 0.0436 | -0.1000 1.5135
-----

Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(b)



```

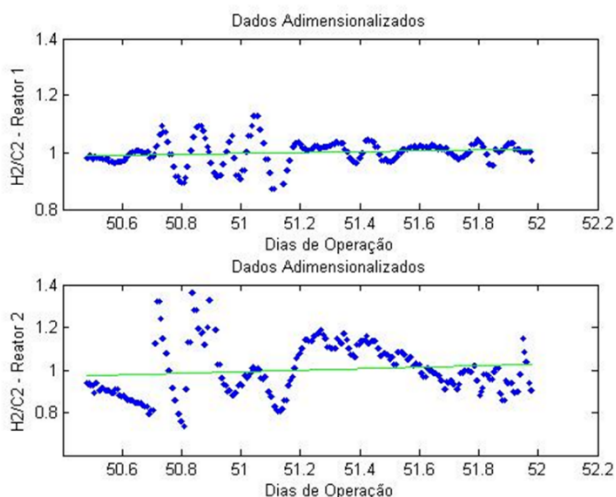
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0365
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0417
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0469
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0521
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0573
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.0625
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1354
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1406
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1458
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 34.1510
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 10.2659.

REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 11.3675.

-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----
Eq da Reta:
X = -0.0361*t + 2.1972 | X = 0.0359*t + -0.1912
R² = 0.1550 | R² = 0.0313
-----
Teste t:
t0 = -10.1807 | t0 = 4.3076
tcalc = ± 1.9642 | tcalc = ± 1.9641
-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0004 | 0.0001 -0.0023
-0.0004 0.0138 | -0.0023 0.0765
-----

Existem 10.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(c)



```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 51.1146
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 51.1198
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 51.1250
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 51.1302
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 51.1354
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 2.4176.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 50.9010
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 50.9063
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 5.5520.
    
```

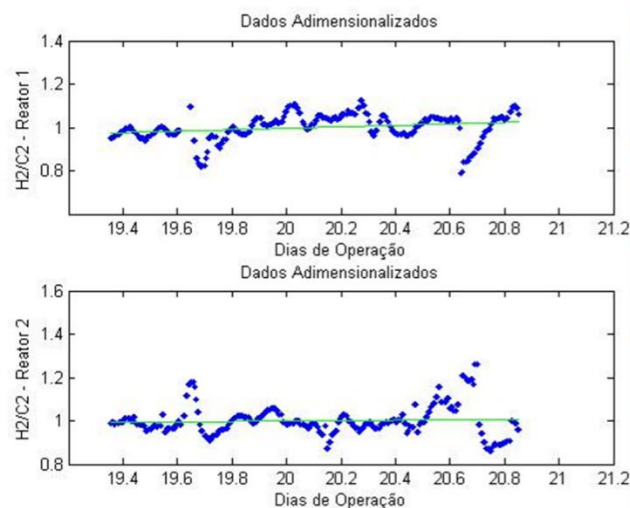
REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = 0.0159*t + 0.1842	X = 0.0360*t + -0.8449
R <sup>2</sup> = 0.0263	R <sup>2</sup> = 0.0171
Teste t:	
t <sub>0</sub> = 2.7596	t <sub>0</sub> = 2.2284
t <sub>calc</sub> = ± 1.9684	t <sub>calc</sub> = ± 1.9683
Matriz de Covariância:	
0.0000 -0.0017	0.0003 -0.0134
-0.0017 0.0874	-0.0134 0.6855

```

Existem 5.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(d)

Apêndice II.2: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 3: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2; Conjunto de Dados 3 (c); Conjunto de Dados 4 (d).



```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6146
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6198
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6250
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6302
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6354
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 19.6406
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 5.1627.

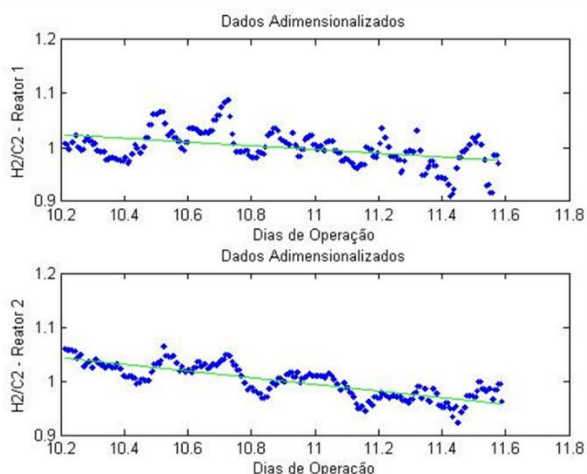
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 20.6354
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 20.6406
REATOR 2: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!
    
```

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta:	
X = 0.0335*t + 0.3254	X = 0.0099*t + 0.8008
R <sup>2</sup> = 0.0551	R <sup>2</sup> = 0.0039
Teste t:	
t <sub>0</sub> = 4.0466	t <sub>0</sub> = 1.0621
t <sub>calc</sub> = ± 1.9684	t <sub>calc</sub> = ± 1.9683
Matriz de Covariância:	
0.0001 -0.0014	0.0001 -0.0018
-0.0014 0.0278	-0.0018 0.0352

```

Existem 6.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(a)



```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.5833
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.5885
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
           Diferença percentual entre os extremos da curva: 4.5991.

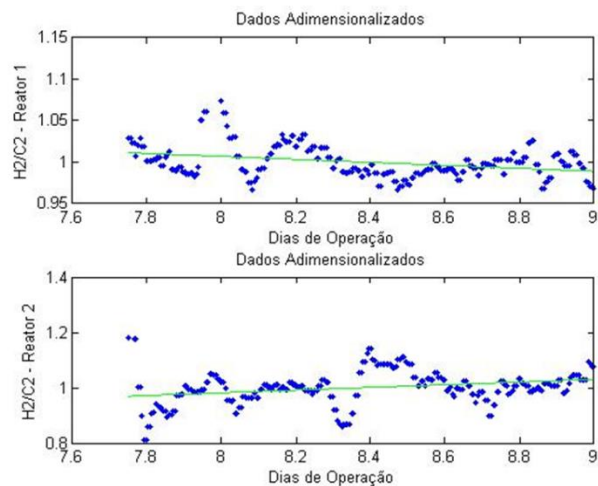
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
           Diferença percentual entre os extremos da curva: 8.1344.

-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:            |
X = -0.0345*t + 1.3759 | X = -0.0617*t + 1.6722
R² = 0.1877            | R² = 0.6449
-----|-----
Teste t:              |
t0 = -7.7665          | t0 = -21.8533
tcalc = ± 1.9691      | tcalc = ± 1.9690
-----|-----
Matriz de Covariância: |
0.0000 -0.0002        | 0.0000 -0.0001
-0.0002 0.0023        | -0.0001 0.0009
-----|-----

Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(b)

Apêndice II.3: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 4: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2.



```

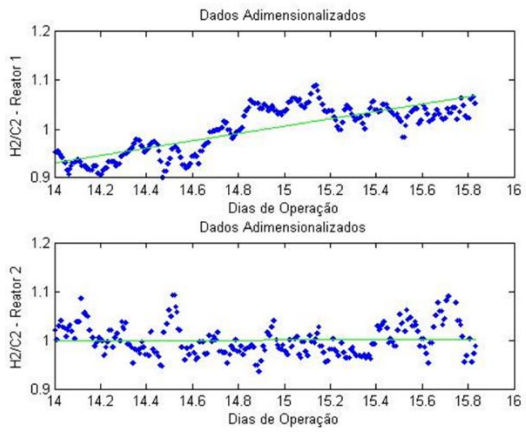
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9635
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9687
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9740
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9792
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9844
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9896
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.9948
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
           Diferença percentual entre os extremos da curva: 2.2239.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 7.7552
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 7.7604
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
           Diferença percentual entre os extremos da curva: 6.2707.

-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:            |
X = -0.0180*t + 1.1509 | X = 0.0486*t + 0.5925
R² = 0.1162            | R² = 0.0814
-----|-----
Teste t:              |
t0 = -5.5225          | t0 = 4.5821
tcalc = ± 1.9702      | tcalc = ± 1.9700
-----|-----
Matriz de Covariância: |
0.0000 -0.0001        | 0.0001 -0.0009
-0.0001 0.0007        | -0.0009 0.0079
-----|-----

Existem 7.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(a)

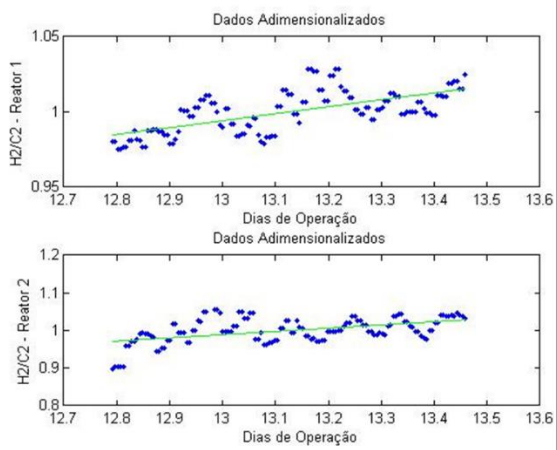


REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 14.8169.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.7240  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.7292  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.7344  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 15.7396  
REATOR 2: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = 0.0752*t + -0.1224$ $R^2 = 0.6518$	$X = 0.0004*t + 0.9941$ $R^2 = 0.0000$
Teste t: $t_0 = 25.6329$ $t_{calc} = \pm 1.9667$	$t_0 = 0.1225$ $t_{calc} = \pm 1.9668$
Matriz de Covariância: 0.0000 -0.0001   0.0000 -0.0002 -0.0001 0.0019   -0.0002 0.0023	
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1	
Existem 4.0 outliers no conjunto do REATOR 2	

(b)

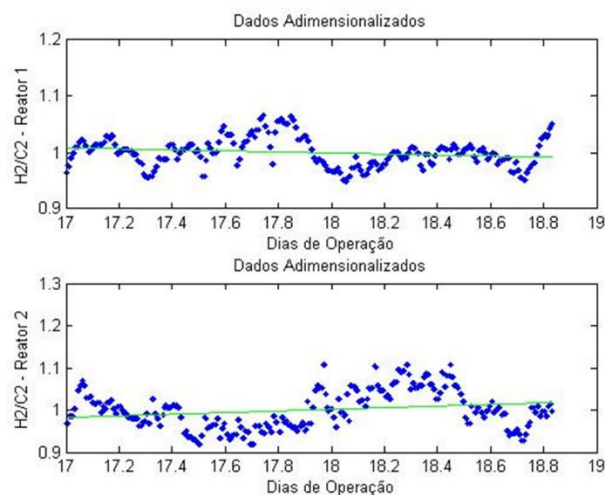


REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 3.1292.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 12.9740  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 12.9792  
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 5.9176.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = 0.0462*t + 0.3934$ $R^2 = 0.4188$	$X = 0.0862*t + -0.1315$ $R^2 = 0.2528$
Teste t: $t_0 = 9.5671$ $t_{calc} = \pm 1.9788$	$t_0 = 6.5025$ $t_{calc} = \pm 1.9791$
Matriz de Covariância: 0.0000 -0.0003   0.0002 -0.0023 -0.0003 0.0040   -0.0023 0.0303	
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1	
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2	

(c)



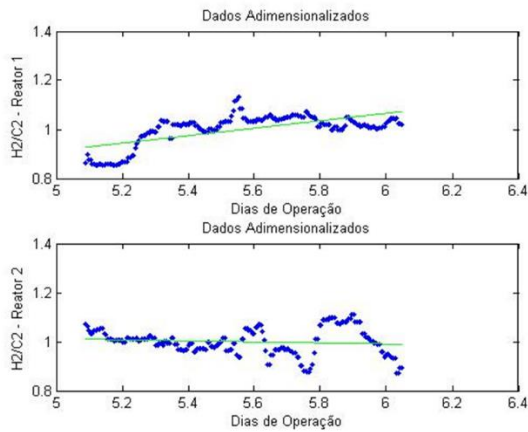
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.6688.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.5313  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.5365  
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 3.6059.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = -0.0092*t + 1.1645$ $R^2 = 0.0364$	$X = 0.0193*t + 0.6539$ $R^2 = 0.0515$
Teste t: $t_0 = -3.6430$ $t_{calc} = \pm 1.9667$	$t_0 = 4.3550$ $t_{calc} = \pm 1.9668$
Matriz de Covariância: 0.0000 -0.0001   0.0000 -0.0004 -0.0001 0.0020   -0.0004 0.0063	
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1	
Existem 2.0 outliers no conjunto do REATOR 2	

(d)

Apêndice II.4: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 5: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2; (c) Conjunto de Dados 3; (d) Conjunto de Dados 4.



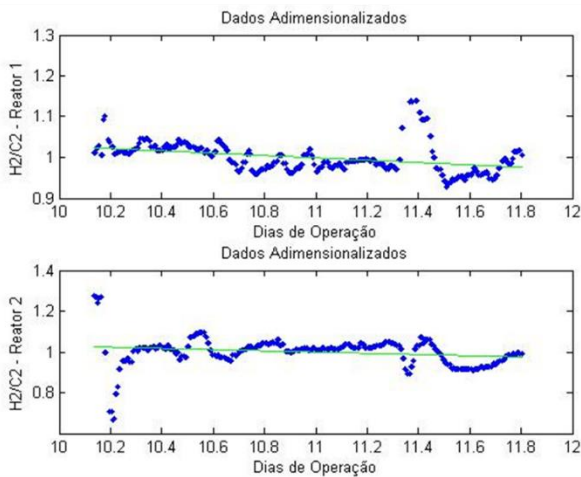
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 15.7100.

REATOR 2: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = 0.1520 \cdot t + 0.1538$ $R^2 = 0.4362$	$X = -0.0208 \cdot t + 1.1160$ $R^2 = 0.0118$
Teste t: $t_0 = 11.8990$ $t_{calc} = \pm 1.9730$	$t_0 = -1.4767$ $t_{calc} = \pm 1.9730$
Matriz de Covariância: 0.0002 -0.0009   0.0002 -0.0011 -0.0009 0.0051   -0.0011 0.0062	

Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(a)



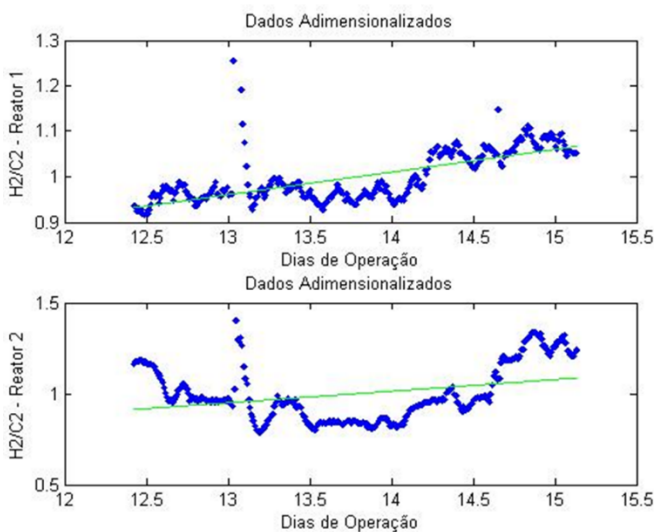
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1823  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1875  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3438  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3490  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3542  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3594  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3802  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 11.3854  
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 4.6740.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1667  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1719  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1875  
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 10.1927  
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 4.8870.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = -0.0287 \cdot t + 1.3149$ $R^2 = 0.1358$	$X = -0.0301 \cdot t + 1.3301$ $R^2 = 0.0431$
Teste t: $t_0 = -6.9909$ $t_{calc} = \pm 1.9676$	$t_0 = -3.7653$ $t_{calc} = \pm 1.9675$
Matriz de Covariância: 0.0000 -0.0002   0.0001 -0.0007 -0.0002 0.0020   -0.0007 0.0077	

Existem 8.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
Existem 4.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(b)



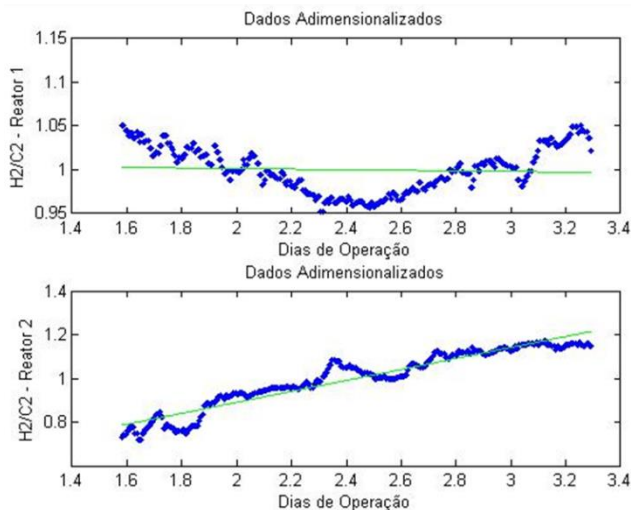
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0417  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0469  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0521  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0573  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0625  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0677  
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 13.0729  
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 14.4618.

REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.  
Diferença percentual entre os extremos da curva: 18.9342.

REATOR 1 ADIMENSIONAL	REATOR 2 ADIMENSIONAL
Eq da Reta: $X = 0.0498 \cdot t + 0.3136$ $R^2 = 0.4917$	$X = 0.0639 \cdot t + 0.1199$ $R^2 = 0.1051$
Teste t: $t_0 = 22.2553$ $t_{calc} = \pm 1.9646$	$t_0 = 7.8089$ $t_{calc} = \pm 1.9645$
Matriz de Covariância: 0.0000 -0.0001   0.0001 -0.0009 -0.0001 0.0010   -0.0009 0.0127	

Existem 7.0 outliers no conjunto do REATOR 1  
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2

(c)



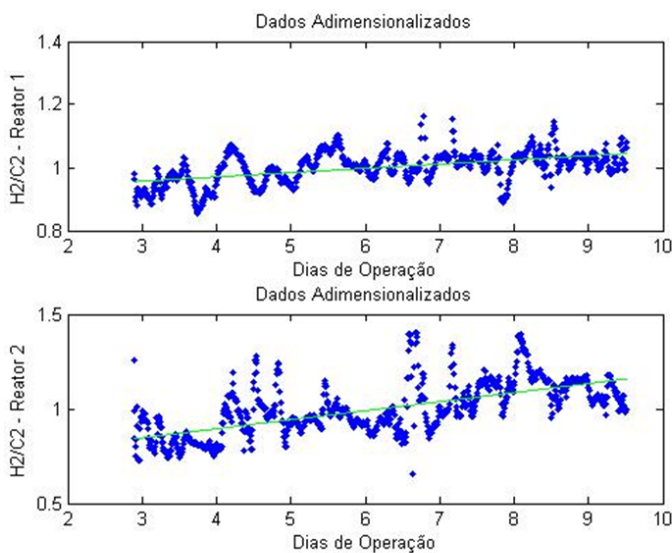
```

REATOR 1: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
          Diferença percentual entre os extremos da curva: 54.5863.

-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:
X = -0.0033*t + 1.0080 | X = 0.2510*t + 0.3881
R² = 0.0040             | R² = 0.9130
-----|-----
Teste t:
t0 = -1.1419           | t0 = 58.5697
tcalc = ± 1.9672       | tcalc = ± 1.9672
-----|-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0000         | 0.0000 -0.0000
-0.0000 0.0001         | -0.0000 0.0001
-----|-----
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(d)

Apêndice II.5: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 6: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2; (c) Conjunto de Dados 3; (d) Conjunto de Dados 4.



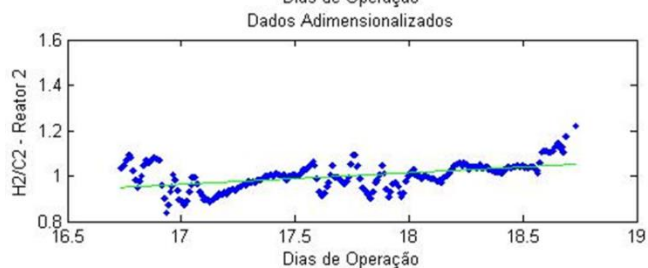
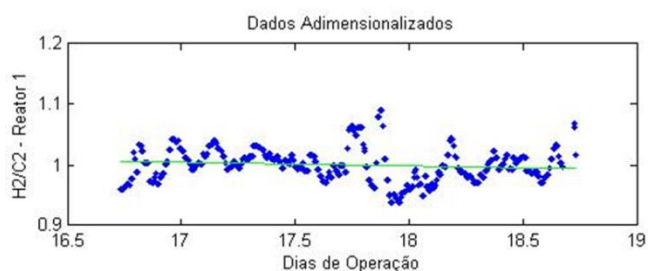
```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 6.7604
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 6.7656
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 6.7708
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 6.7760
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 6.7812
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1302
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1354
-----|-----
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1406
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1458
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1510
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1562
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 7.1615
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
          Diferença percentual entre os extremos da curva: 9.2985.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 2.9375
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 2.9427
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 2.9479
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 2.9531
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 6.6094
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 6.6250
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 6.6302
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
          Diferença percentual entre os extremos da curva: 37.6898.

-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:
X = 0.0134*t + 0.9170 | X = 0.0478*t + 0.7030
R² = 0.2617           | R² = 0.4359
-----|-----
Teste t:
t0 = 21.1266          | t0 = 31.2534
tcalc = ± 1.9619      | tcalc = ± 1.9618
-----|-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0000         | 0.0000 -0.0000
-0.0000 0.0000         | -0.0000 0.0001
-----|-----
Existem 12.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 7.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(a)



```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.6823
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.6875
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.6927
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.6979
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7031
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7083
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7135
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7188
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.2489.

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.6979
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7031
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7083
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7135
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7188
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7240
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 18.7292
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 10.7855.

-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:           | X = 0.0512*t + 0.0926
X = -0.0063*t + 1.1113 | R² = 0.2316
R² = 0.0173           |
-----|-----
Teste t:              |
t0 = -2.5692          | t0 = 10.6447
tcalc = ± 1.9663      | tcalc = ± 1.9663
-----|-----
Matriz de Covariância: |
0.0000 -0.0001         | 0.0000 -0.0004
-0.0001 0.0019         | -0.0004 0.0073
-----|-----

Existem 8.0 outliers no conjunto do REATOR 1

Existem 7.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(b)



```

REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 1.7134.

REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
      Diferença percentual entre os extremos da curva: 11.4457.

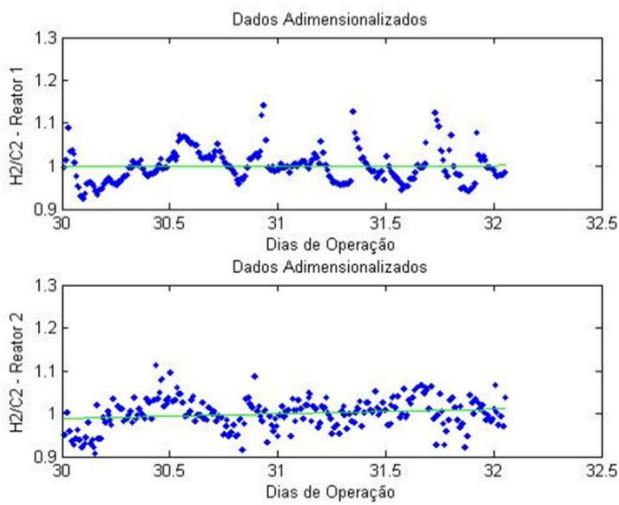
-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:           | X = -0.0607*t + 2.3990
X = -0.0086*t + 1.1991 | R² = 0.6153
R² = 0.0345           |
-----|-----
Teste t:              |
t0 = -3.7001          | t0 = -24.7480
tcalc = ± 1.9662      | tcalc = ± 1.9662
-----|-----
Matriz de Covariância: |
0.0000 -0.0001         | 0.0000 -0.0001
-0.0001 0.0029         | -0.0001 0.0032
-----|-----

Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 1

Existem 0.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(c)





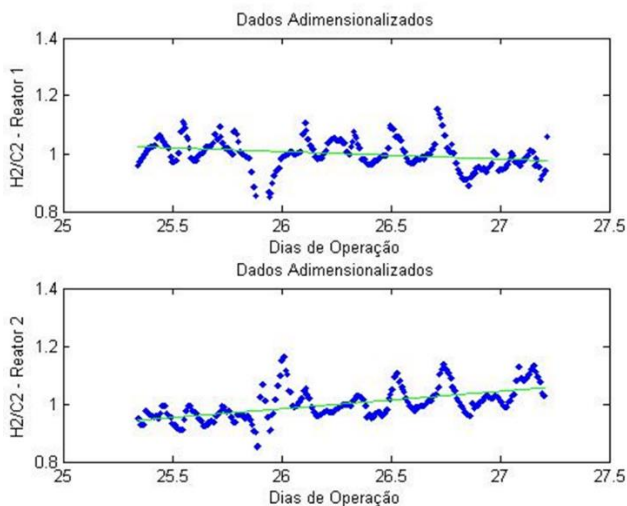
```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.6927
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.6979
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.7031
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.7083
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.7135
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 31.7187
REATOR 1: A inclinação da reta é igual a 0, período estacionário!

REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 30.2448
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 30.2500
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 31.6510
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 31.6562
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 2.2610.
-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:
X = 0.0014*t + 0.9551 | X = 0.0110*t + 0.6602
R² = 0.0005 | R² = 0.0326
-----|-----
Teste t:
t0 = 0.4305 | t0 = 3.6109
tcalc = ± 1.9661 | tcalc = ± 1.9661
-----|-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0003 | 0.0000 -0.0003
-0.0003 0.0109 | -0.0003 0.0089
-----|-----

Existem 6.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 4.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

(d)



```

REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.8958
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9010
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9062
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9115
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9167
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9219
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9271
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 25.9323
REATOR 1: Um outlier foi identificado no tempo: 27.2187
REATOR 1: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 4.7056.

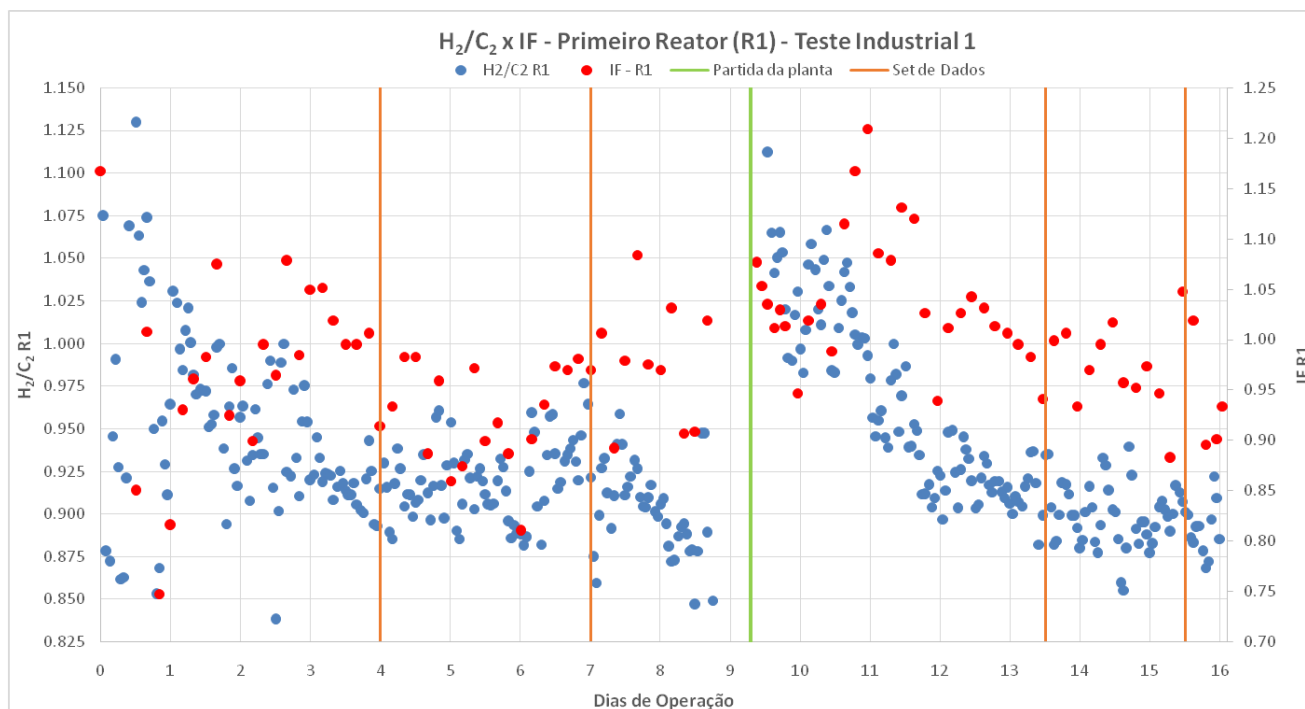
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 27.2083
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 27.2135
REATOR 2: Um outlier foi identificado no tempo: 27.2187
REATOR 2: A inclinação da reta é diferente de 0.
Diferença percentual entre os extremos da curva: 11.9159.
-----|-----
REATOR 1 ADIMENSIONAL | REATOR 2 ADIMENSIONAL
-----|-----
Eq da Reta:
X = -0.0258*t + 1.6777 | X = 0.0605*t + -0.5891
R² = 0.0792 | R² = 0.3437
-----|-----
Teste t:
t0 = -5.4703 | t0 = 13.6555
tcalc = ± 1.9668 | tcalc = ± 1.9666
-----|-----
Matriz de Covariância:
0.0000 -0.0006 | 0.0000 -0.0005
-0.0006 0.0154 | -0.0005 0.0135
-----|-----

Existem 11.0 outliers no conjunto do REATOR 1
Existem 3.0 outliers no conjunto do REATOR 2
    
```

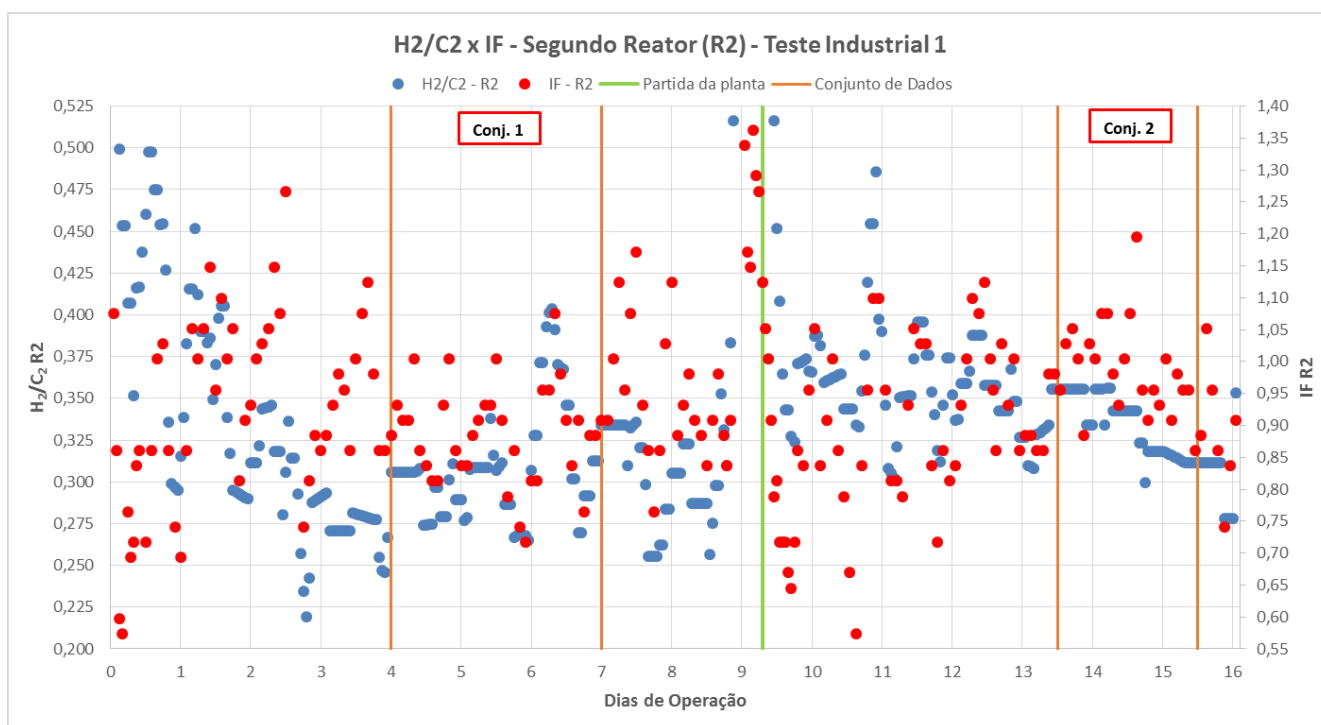
(e)

Apêndice II.6: Resultados da análise para verificação do período estacionário para o Teste 7: (a) Conjunto de Dados 1; (b) Conjunto de Dados 2; (c) Conjunto de Dados 3; (d) Conjunto de Dados 4; (e) Conjunto de Dados 5.

Apêndice III

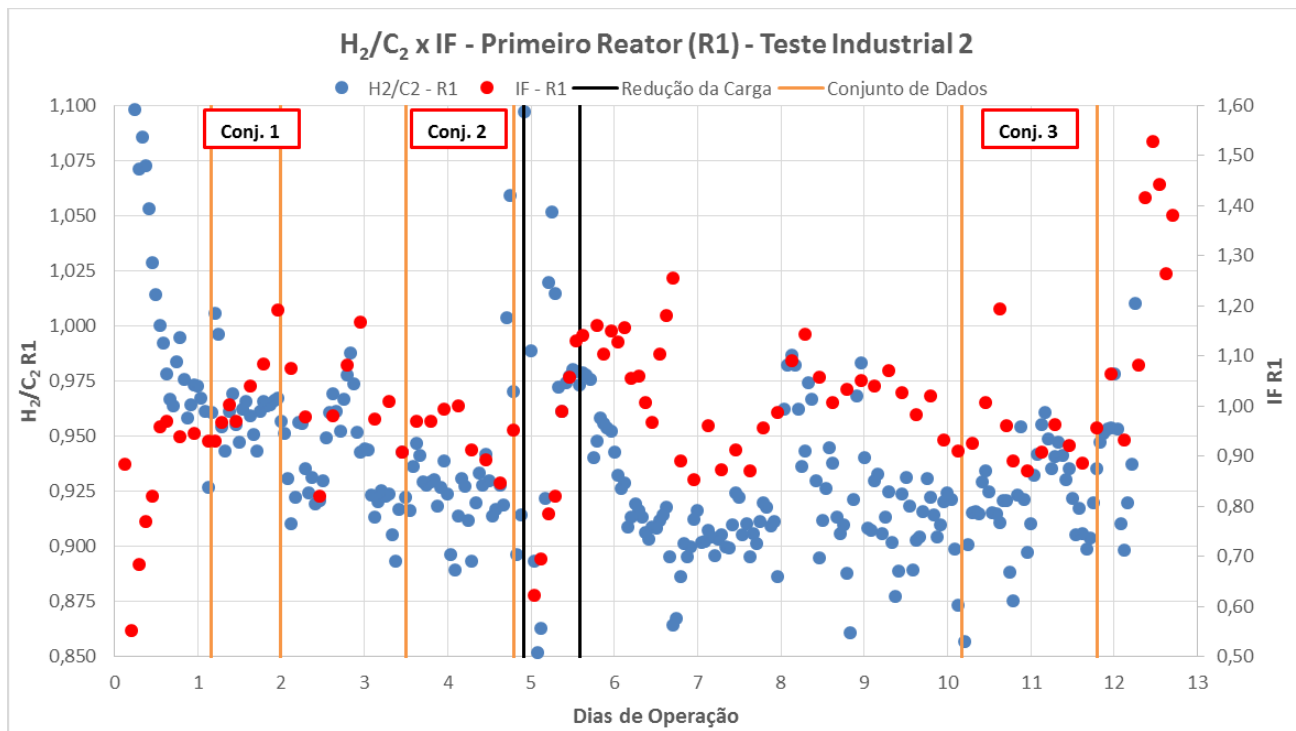


(a)

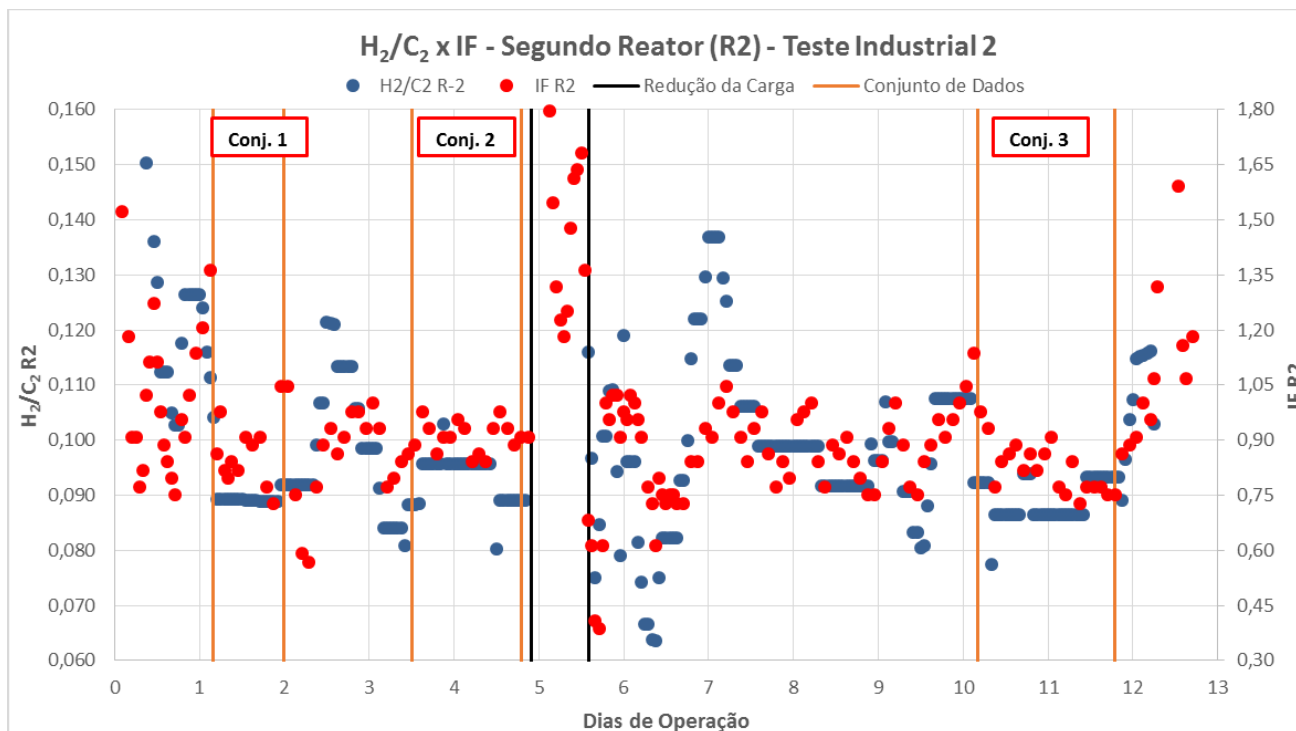


(b)

Apêndice III.1: Variação da razão  $H_2/C_2$  e do IF com o tempo no Teste Industrial 1: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).



(a)



(b)

Apêndice III.2: Variação da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> e do IF com o tempo no Teste Industrial 2: (a) primeiro reator (R1); (b) segundo reator (R2).