



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

**PROJETO PRELIMINAR DE UMA
UNIDADE DE PRODUÇÃO DE
POLIPROPILENO**

Projeto

Márcia Isabel Santos Ferreira

Mestrado em Tecnologia Química

Tomar / Novembro / 2015



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Márcia Isabel Santos Ferreira

**PROJETO PRELIMINAR DE UMA
UNIDADE DE PRODUÇÃO DE
POLIPROPILENO**

Projeto

Orientado por:

José Manuel Quelhas Antunes, Professor Adjunto

Henrique Joaquim Oliveira Pinho, Professor Adjunto

Projeto apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar

para cumprimento dos requisitos necessários

à obtenção do grau de Mestre

em Tecnologia Química

Dedico este trabalho aos meus sobrinhos Daniel e Tiago pois basta um olhar para continuar em frente. Que tenham sempre presente nas suas vidas os exemplos que sempre tive: perseverança, trabalho, dedicação e amor.

Ao João, aos meus pais, irmão e avós por tudo o que são e representam para mim.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver as várias etapas de um projeto preliminar de uma unidade de produção de polipropileno tendo como base o processo Novolen.

Este projeto traça as etapas a seguir desde a conceção e desenvolvimento do projeto, abordando a análise de mercado dos polímeros em geral e especificando o mercado atual do polipropileno cuja produção apenas ocorre fora de Portugal.

São apresentados os balanços mássicos a todos os equipamentos do processo apesar de serem efetuadas ao longo dos cálculos diversas aproximações. No final obtêm-se 309 096 Kg de polipropileno produzido ao dia atendendo ao facto de se tomar como base de cálculo 100 000 t/ano.

O processo produtivo inclui um reator CSTR, em que se utiliza um catalisador/iniciador metallocénico, várias etapas de separação e mistura de componentes e uma extrusora para transformar o polímero obtido em grânulos e ao mesmo tempo adicionar os aditivos necessários.

Além de se terem realizado os balanços de matéria a todas as operações do processo, efetuou-se o balanço de energia ao reator uma vez que a reação é exotérmica. Concluiu-se que é necessário dotar o reator de um sistema de arrefecimento, dimensionado para remover cerca de 1600 kW.

Apresentam-se os serviços auxiliares mais relevantes neste tipo de unidade industrial e faz-se uma breve abordagem ao que será o automatismo necessário para o bom funcionamento da mesma.

É ainda apresentado um breve estudo de viabilidade económica do projeto, tendo-se estimado o valor do investimento total (cerca de 11 milhões de euros), e o valor médio dos fluxos gerados pelo investimento (cash-flows). O período de retorno obtido seria de cerca de 6 anos, e a taxa interna de rentabilidade do projeto próxima de 14%.

Palavras-chave: Propeno, polipropileno, Novolen, metalloceno.

ABSTRACT

This work has as a goal the development of several stages of a preliminary design of an industrial unit to produce polypropylene based on Novolen process.

This report delineates the stages to follow since the conception and development of the project till crossing the market analysis of the polymers in general specifying the actual market of polypropylene which once occurs outside of Portugal by the moment.

The mass balances to all equipments of the process are presented, despite of the many approaches done over the calculus. At the end there are produced 309 096 kg of polypropylene by day using as calculation basis 100 000 t/year.

The production process includes a CSTR reactor, in which is used a metallocene catalyst/initiator, several stages of compounds separation and mixture and an extruder to transform the polymer into pellets and, at the same time, introduce the needed additives.

In addition to having carried out the matter balances of all the process operations, it was performed the energy balance to the reactor since the reaction is exothermic. It was concluded that it is necessary to provide a cooling system to the reactor, dimensioned to remove about 1600 kW.

The relevant auxiliar services in this kind of industrial unit are presented and a brief discussion about the needed automatism to the best operating conditions is made.

It is also presented a brief study of economical viability of the project where was possible to estimate the value of total investment (about EUR 11 million), and the average value of flows generated by the investment (cash flows). The payback period obtained would be about six years, and the internal rate of return next to 14% project.

Keywords: Propene, polypropylene, Novolen, metallocene

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço todo o apoio prestado pelos docentes José Manuel Quelhas Antunes e Henrique Joaquim Oliveira Pinho na elaboração deste trabalho que, apesar de todas as dificuldades e afazeres, não desistiram do meu trabalho e tanto me apoiaram.

Agradeço também a todo o corpo docente que integra o Mestrado em Tecnologia Química pelos ensinamentos transmitidos no decorrer do curso, respeito e compreensão que sempre demonstraram pelos alunos. Agradeço ainda aos docentes, mas também aos colegas, pois sem a sua adaptação a um horário pós-laboral não me teria sido possível chegar a esta fase.

Agradeço de forma particular aos colegas de jornada: Melissa, Helena e Mário. Foram mais que companheiros, tornaram-se amigos!

Agradeço aos meus pais e avós, sempre foram exemplo de luta e determinação, força e trabalho. Aos meus pais agradeço o esforço de uma vida de trabalho e muitas vezes de sofrimento para me darem uma vida melhor. Agradeço e estou eternamente grata por tudo o que tiveram que abdicar para que eu pudesse ter e ser o que sou hoje!

Agradeço em especial o exemplo da minha mãe que tal como eu estudou de noite e trabalhou de dia, sem esse exemplo eu não teria acreditado que era possível. À minha mãe agradeço todo o apoio nas tarefas domésticas, almoços e jantares, foi fundamental na realização deste mestrado!

Agradeço ao João que aguentou e abdicou do tempo de passeio e descanso em prol do meu estudo. Agradeço sobretudo a confiança que sempre depositou em mim mesmo quando eu me convencia que não era capaz! Agradeço todo o apoio absolutamente incondicional que sempre me deu, foi sem dúvida o meu suporte nestes dois anos. Agradeço a toda a minha família e à dele por todo o apoio e compreensão.

Agradeço à amiga e Engenheira Eletrotécnica Sílvia Lopes que me apoiou nos capítulos de instrumentação e controlo e serviços auxiliares. Sem aquela tarde de sábado não teria noção de como começar a desenvolver esses capítulos.

Agradeço à amiga e Designer Daniela Bento que converteu o rascunho da planta da unidade industrial para uma perspetiva mais profissional.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Âmbito e Objetivos	1
1.2 Resenha Histórica	1
1.3 Classificação dos Polímeros.....	3
1.4 Estrutura e Propriedades do Polipropileno.....	7
1.5 Aplicações do Polipropileno	9
2. ANÁLISE DE MERCADO	13
2.1 Perspetiva Global.....	13
2.2 Influência das Aplicações	15
2.3 Fatores de Variabilidade de Mercado	17
2.4 Panorama Nacional	18
2.5 Aspetos Técnicos: Localização e capacidade produtiva.....	18
3. PROCESSO DE FABRICO	21
3.1 Técnicas Preparativas Tradicionais	21
3.1.1 Homopolimerização por suspensão.....	23
3.1.2 Polimerização em massa em propeno líquido	23
3.1.3 Polimerização em solução.....	23
3.2 Técnicas Preparativas Recentes	24
3.2.1 Processo Spheripol	24
3.2.2 Processo Hypol.....	25
3.2.3. Processo Unipol.....	26
3.2.4. Processo Novolen.....	27
3.2.5. Processo Innovene.....	29
3.3 Seleção da Técnica Preparativa	29
3.4 Catálise.....	30
3.5 Descrição do Processo	33
3.5.1 Reação	34
3.5.2 Separação	35
3.5.3 Extrusão e Mistura	35

3.6 Diagrama de Blocos.....	36
4. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA	41
4.1 Balanços de Massa.....	41
4.1.1 Balanço de Massa ao Reator (Correntes 1, 2 e 3)	43
4.1.2 Balanço de Massa ao Separador 1 (Correntes 3, 4 e 6).....	48
4.1.3 Balanço de Massa ao Misturador 1 (Correntes 4, 5 e 11)	50
4.1.4 Balanço de Massa ao Condensador (Correntes 2 e 5).....	52
4.1.5 Balanço de Massa ao Misturador 2 (Correntes 7, 8 e 9)	53
4.1.6 Balanço de Massa ao Separador 2 (Correntes 6, 9, 10 e 13).....	55
4.1.7 Balanço de Massa ao Separador 3 (Correntes 10, 11 e 12).....	57
4.1.8 Balanço ao equipamento Separador 4 (Correntes 8, 12, 13 e 14).....	59
4.1.9 Balanço de Massa ao equipamento Misturador 3 (Correntes 15, 16, 17 e 19)....	60
4.1.10 Balanço de Massa ao equipamento Extrusora (Correntes 14, 17 e 18).....	62
4.1.11 Balanço de Massa ao equipamento de separação 5 (Correntes 18, 19 e 20).....	64
4.1.12 Balanço Mássico Global ao Processo.....	65
4.2 Balanços de Energia.....	66
4.2.1 Reator	67
5. DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS	75
6. INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLO DO PROCESSO.....	77
6.1 Automação	77
6.2 Autómato de Controlo de Consumo Elétrico.....	79
6.3 Sensores de Altura	79
6.4 Sensores de Temperatura	80
6.5 Controlo de Entrada de Matérias-Primas.....	81
6.6 Sistemas de Controlo de Pressão	81
6.7 Permutadores de Calor.....	81
6.8 Detecção de Peso	83
6.9 Sistemas de Segurança.....	84
7. SERVIÇOS INDUSTRIAIS	85
7.1 Energia Elétrica.....	85
7.2 Rede de ar comprimido.....	85
7.3 Águas	86

7.4 Gás Natural	86
7.5 Tratamento de efluentes	86
8. IMPLANTAÇÃO E PLANEAMENTO – LAYOUT	89
9. ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÓMICA DO PROJETO.....	91
CONCLUSÃO.....	99
BIBLIOGRAFIA	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas poliméricas	4
Figura 2: Fórmula de estrutura do propeno.....	7
Figura 3: Representação esquemática da obtenção do polipropileno	7
Figura 4: Candeeiros elaborados com PP	9
Figura 5: Pedal acelerador de automóvel, fabricado em PP	9
Figura 6: Grades de garrafas em PP.....	10
Figura 7: Caixas de transporte de comprimidos.....	10
Figura 8: Corda elaborada com fio de PP e fio de PP.....	11
Figura 9: Material de papelaria fabricado com PP.....	11
Figura 10: Material de laboratório fabricado com polipropileno	11
Figura 11: Procura de plásticos a nível europeu em 2011.....	13
Figura 12: Representação gráfica da procura de vários polímeros na Europa a 27 em 2010 e 2011	14
Figura 13: Representação gráfica da procura de vários polímeros na Europa a 27 em 2011 a roxo, 2012 a azul e 2013 a rosa.	15
Figura 14: Utilização de PP por área de aplicação e respetiva percentagem.....	16
Figura 15: Procura de polímeros por segmento de atividade em 2013	16
Figura 16: Representação esquemática do processo Spheripol.....	25
Figura 17: Representação esquemática do Processo Hypol.....	26
Figura 18: Representação esquemática do Processo Unipol.....	27
Figura 19: Representação esquemática do Processo Novolen	28
Figura 20: Representação esquemática do Processo Innovene	29
Figura 21: Esquema genérico da aplicação de um catalisador Ziegler-Natta	30
Figura 22: Exemplo de um metalloceno	32
Figura 23: Representação do sistema reacional, neste caso da preparação de um copolímero	34
Figura 24: Representação da fase de separação do polímero dos gases do processo.....	35
Figura 25: Representação da fase de extrusão e mistura	36
Figura 26: Diagrama de Blocos do processo de fabrico.....	37
Figura 27: Representação esquemática de entradas e saídas do reator.	43

Figura 28: Representação esquemática do equipamento separador 1 e respectivas correntes de entrada e saída.....	48
Figura 29: Representação esquemática do misturador 1 e respectivas correntes de entrada e saída.....	50
Figura 30: Representação esquemática do condensador e respectivas correntes de entrada e saída.....	52
Figura 31: Esquema representativo do equipamento misturador M2 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	53
Figura 32: Esquema representativo do equipamento de separação S2 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	55
Figura 33: Esquema representativo do equipamento de separação S3 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	57
Figura 34: Esquema representativo do equipamento de separação S4 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	59
Figura 35: Esquema representativo do equipamento de mistura M3 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	60
Figura 36: Esquema representativo do equipamento de Extrusora e respectivas correntes de entradas e saídas.....	62
Figura 37: Esquema representativo do equipamento de Separação S5 e respectivas correntes de entradas e saídas.....	64
Figura 38: Representação dos valores de temperatura no reator.....	67
Figura 39: Exemplo representativo de um autómato e do seu funcionamento, neste caso numa linha de transporte de garrafas.....	78
Figura 40: Exemplo de um termopar.....	80
Figura 41: Imagem exemplificativa de um permutador de caixa e tubos.....	83
Figura 42: Exemplo de um módulo de pesagem.....	83
Figura 43: Planta representativa da unidade industrial.....	90
Figura 44: Custo de compra de compressores em função da pressão pretendida.....	92
Figura 45: Custo de tanques de agitação e armazenamento. O preço dos tanques de mistura inclui os custos da unidade de transporte.....	93
Figura 46: Custo de compra de moinhos com material húmido.....	93
Figura 47: Custo do reator em função da capacidade.....	94

Figura 48: Custo de centrífuga sem motor em função do diâmetro 95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades Físicas e Químicas do Polipropileno isotático	8
Tabela 2: Tabela que relaciona o tipo de polimerização tradicional possível para o PP com as principais características, vantagens e desvantagens	22
Tabela 3: Tabela comparativa da polimerização do propeno com diferentes catalisadores metalocenicicos/MAO nas mesmas condições de polimerização	33
Tabela 4: Tabela de Entradas e Saídas do processo produtivo de PP	42
Tabela 5: Tabela de Entradas e Saídas do processo produtivo de PP com indicação dos respectivos zeros.....	42
Tabela 6: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento reator.....	47
Tabela 7: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento S1.....	50
Tabela 8: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Misturador 1.....	51
Tabela 9: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Condensador.....	52
Tabela 10: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Misturador M2.....	54
Tabela 11: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S2.....	56
Tabela 12: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S3.....	58
Tabela 13: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S4.....	60
Tabela 14: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento de mistura M3.....	62
Tabela 15: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento extrusora, E.....	63
Tabela 16: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento de separação S5.....	65
Tabela 17: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 1.....	69

Tabela 18: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 2.....	70
Tabela 19: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 3.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PP - polipropileno

PVC - policloreto de vinilo

ABS - acrilonitrilo-butadieno-estireno

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

i-PP - polipropileno isotático

a-PP - polipropileno atático

s-PP - polipropileno sindiotático

PET - polietilenotereftalato

PE - polietileno

EUA - Estados Unidos da América

EPSI - Empresa de Polímeros de Sines, SARL

CNP - Companhia Nacional de Petroquímica, EP

APIP - Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos

NTH - Novolen Technology Holdings

MAO - Metilaluminoxano

CSTR - reator contínuo de tanque agitado

TES - tabela de entradas e saídas

DP - grau de polimerização médio

Q. G. E. - quadro geral de eletricidade

P. T. - posto de transformação

ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

RTD - Detetores de Temperatura por Resistência

IPQ - Instituto Português da Qualidade

EPI's - Equipamentos de Proteção Individual

ARH - Autoridade para os Recursos Hídricos

CCDR - Centro de Coordenação e Desenvolvimento Regional

LER - Lista Europeia de Resíduos

APA - Agência Portuguesa de Resíduos

MIRR - Mapa Integrado de Registo de Resíduos

USD – United States Dollar

LISTA DE SÍMBOLOS

C_p - capacidade calorífica a pressão constante

Kg - quilograma

€ - euro

Δ - variação

H - entalpia

U - energia interna

Q - calor

°C - grau Celsius

MPa - mega Pascal

m³ - metro cúbico

g - grama

% - percentagem

cm³ - centímetro cúbico

R - reator

S1 - tanque de sedimentação nº1

S2 - tanque de sedimentação nº2

S3 - tanque de sedimentação nº3

S4 - tanque de sedimentação nº4

S5 - tanque de sedimentação nº5

M1 - tanque de mistura nº1

M2 - tanque de mistura nº2

M3 - tanque de mistura nº3

E - Extrusora

C - Condensador/compressor

M - massa molar

DP - grau de polimerização

m - massa

n - número de moles
E - energia
E_c - energia cinética
E_p - energia potencial
P - pressão
V - volume
W - trabalho
W_s - trabalho mecânico
J - Joule
 $\Delta_f H^\circ$ - Variação de entalpia de formação padrão
h - hora
kW - quilowatt
L - litro
cv - cavalo-vapor
 \dot{m} - fluxo mássico
P_{ad} - potência associada
C_v - capacidade calorífica a volume constante
R - constante dos gases ideais
T - temperatura
hp - cavalo-vapor
lb - libra
min - minutos
s - segundos
kPa - kiloPascal
in - inch
m - metro

1. INTRODUÇÃO

1.1 Âmbito e Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo apresentar o trabalho desenvolvido no âmbito da disciplina de Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química. Neste contexto, foi desenvolvido o projeto de uma unidade industrial de produção de um polímero – o polipropileno (PP).

A seleção do tema recaiu sobre os polímeros, visto tratar-se de um assunto relativamente recente na área da química, quer a nível científico quer a nível da engenharia. De facto, a ciência dos polímeros como área de estudo é relativamente recente remontando ao início do século passado apesar de desde sempre existirem polímeros, nomeadamente na Natureza. Contudo, apesar da breve história que comporta a ciência de polímeros, estes são amplamente utilizados a nível mundial em todos os setores de atividade, quer a nível doméstico, quer a nível industrial, daí tratar-se de um tema de grande interesse cujo desenvolvimento aparenta ser de extrema relevância.

1.2 Resenha Histórica

Como já foi referido, os polímeros existem na Natureza desde o início dos tempos sendo a celulose um exemplo clássico desse facto. As plantas e animais são responsáveis por uma grande variedade de materiais naturais poliméricos desde a madeira, borrachas, algodão, sedas, lãs, passando pelas enzimas, proteínas, amido. De facto, são inúmeros os polímeros que assumem um papel de relevo nos processos biológicos e fisiológicos de plantas e animais. Através do desenvolvimento de ferramentas científicas foi possível a determinação das estruturas moleculares deste grupo de materiais e, este facto proporcionou o desenvolvimento de materiais poliméricos sintéticos com desempenho comprovado, de baixo custo e ampla gama de aplicação a partir de pequenas moléculas orgânicas. Assim, ocorreu o desenvolvimento com larga expansão dos plásticos, borrachas e fibras que tanto são utilizadas a nível global. Os materiais poliméricos têm, inclusivamente, vindo a substituir materiais metálicos e derivados de madeira dadas as suas características específicas. ^[1] É possível afirmar que os primeiros passos da indústria de polímeros foram dados em 1868 quando John Wesley Hyatt conseguiu sintetizar nitrato de celulose a partir do polímero natural. Foi apenas em 1909 que foi produzido o primeiro polímero realmente sintético pelas

mãos de Leo Hendrick Baekeland que produziu plásticos de fenol formaldeído. Seguiram-se alguns desenvolvimentos, nos anos 20 do século passado, que levaram à produção do policloreto de vinilo (PVC), o acetato de celulose, o nylon e a ureia formaldeído. Até aos anos 40 do século XX, os desenvolvimentos conseguidos no âmbito da produção de polímeros sintéticos foram baseados, maioritariamente, em conhecimento empírico e não em conhecimentos estruturais nem físico-químicos dos compostos descobertos. Foi Staudinger que introduziu o conceito de macromolécula reconhecendo que os polímeros eram constituídos por moléculas de grandes dimensões. Também Carothers teve um papel muito importante nesta área, não só por ter descoberto o nylon mas, principalmente, pela sua classificação dos polímeros com base nos seus mecanismos de polimerização (adição ou condensação).

Na década de 1930 foram introduzidos a título comercial os polímeros poliestireno, resinas acrílicas e de melamina.

A Segunda Grande Guerra teve um papel preponderante no desenvolvimento de novos “plásticos”. É nesta fase que surgem polímeros como o polietileno, resinas de poliéster e o terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).^[2]

O polipropileno foi sintetizado à escala laboratorial por Giulio Natta e pelo químico alemão Karl Rehn, em Março de 1954, na forma de um polímero cristalino isotático. Esta descoberta levou à produção industrial do polipropileno pela empresa italiana Montecatini, em 1957. Foi também Natta que sintetizou, pela primeira vez, o polipropileno na sua forma sindiotática (configuração alternada dos substituintes).^[3]

Com o início da produção à escala industrial, em 1957, as primeiras aplicações do polipropileno foram, essencialmente, em capacetes de segurança e fibras para tapetes, tendo muitas outras aplicações surgido posteriormente. Surgem, também, uma série de desenvolvimentos notáveis neste campo. É de salientar o trabalho exímio, merecedor de um Prémio Nobel, atribuído a Karl Ziegler e a Giulio Natta pela descoberta da chamada catálise Ziegler-Natta que consiste no controlo da polimerização através da utilização de átomos metálicos como catalisadores desta reação. A ciência e engenharia de polímeros continuaram o seu desenvolvimento durante os anos 60 e 70 do século passado com a descoberta de novos polímeros como os poliésteres termoplásticos e outros polímeros resistentes a altas temperaturas.

Mais recentemente, os desenvolvimentos têm estado mais relacionados com as técnicas de polimerização, a disponibilização de novos monómeros de baixo custo e a grande industrialização dos processos relacionados com a produção de materiais poliméricos.

Todas as etapas no seu desenvolvimento contribuíram para que, atualmente, os materiais poliméricos sejam uma opção em detrimento a outros materiais dada a sua versatilidade, baixo custo e características únicas e melhoradas. Estes materiais apresentam tão grande versatilidade que é possível obter polímeros na forma de espumas, plásticos sólidos, fibras ou elastómeros. As aplicações dos materiais poliméricos são também infindáveis e, para o verificar, basta que se olhe em redor. Os novos desenvolvimentos são esperados no sentido, não só de produzir novos polímeros, mas de melhorar as características dos polímeros já existentes. ^[2]

1.3 Classificação dos Polímeros

São várias as classificações que podem ser atribuídas aos polímeros. Antes de mais torna-se premente clarificar o conceito de polímero: um polímero é uma macromolécula constituída por uma unidade básica repetitiva – o monómero. Esta unidade repete-se várias vezes, sendo estas em grande parte definidas pelo processo produtivo, nomeadamente, na etapa da polimerização. Podem ser introduzidas na molécula outros monómeros ou outros constituintes com o intuito de melhorar as características do polímero.

Uma das primeiras classificações que surgiram foi a classificação em polímeros naturais ou polímeros sintéticos e relaciona-se com o facto de o polímero ter origem natural ou ser produzido pelo Homem.

Os polímeros podem classificar-se quanto à sua estrutura podendo obter-se polímeros:

- Lineares;
- Ramificados;
- Estruturas em rede de diferentes formas.



Figura 1: Estruturas poliméricas (da esquerda para a direita: linear, ramificada e em rede) [2].

A estrutura do polímero afeta as suas características a nível de solubilidade, estabilidade e rigidez. Assim, um polímero mais ramificado tende a apresentar-se mais estável e rígido que um polímero de cadeia linear, não sendo solúvel mas apresentando alguma molhabilidade por parte do solvente.

Os polímeros no estado sólido podem ser considerados amorfos ou cristalinos. A tendência dos polímeros ao agregarem-se no estado sólido será adotarem a mais baixa energia potencial possível. Nesta fase, alguns polímeros tendem a agregarem-se com um grau de organização elevado com a ligação das cadeias individuais de forma regular formando polímeros cristalinos. Nos polímeros cristalinos de grande peso molecular a tendência será, por vezes, ocorrerem apenas regiões de cristalinidade ocorrendo algumas imperfeições. Por outro lado, os polímeros amorfos não conseguem solidificar segundo uma organização estrutural obtendo-se polímeros com baixos níveis de ordem estrutural para os seus monómeros, e formando sólidos vítreos amorfos. Relativamente à estereoquímica dos polímeros, polímeros com elevado grau de cristalinidade são isotáticos, ou seja, apresentam os substituintes voltados para o mesmo lado da cadeia (centros quirais iguais). Os polímeros mais amorfos não apresentam regularidade na forma como se distribuem os seus substituintes designando-se por polímeros atáticos (diferentes centros quirais). Num estado intermédio os substituintes apresentam-se numa configuração alternada designando-se sindiotáticos. [4]

Uma outra classificação de polímeros diz respeito ao tipo de unidades estruturais que os constituem podendo ser homopolímeros ou copolímeros, havendo alguma diversidade nestes últimos. Um homopolímero é um polímero constituído por um único tipo de monómero, enquanto um copolímero pode ter vários tipos de monómeros. Além disso, um copolímero pode ligar-se de diversas formas:

- Copolímero aleatório (Exemplo - assumindo A e B diferentes monómeros - AAABBABBBAAABABBA);
- Copolímero alternado (Exemplo - assumindo A e B diferentes monómeros - ABABABABABABABAB);
- Copolímero em bloco (Exemplo - assumindo A e B diferentes monómeros - AAAABBBBAAABBBAAA);
- Copolímero de inserção (Exemplo - assumindo A e B diferentes monómeros - AAAAAAAAA—AAAAAAAA
|
B
|
B).

Os polímeros podem ser classificados como fibras, plásticos e elastómeros. A capacidade de algumas moléculas em manterem-se mais fortemente unidas depende da estrutura das mesmas. As moléculas cuja proximidade é maior têm maior capacidade de recorrer às ligações intermoleculares secundárias sendo as fibras os polímeros nos quais isto ocorre. As fibras são polímeros lineares com elevado grau de simetria e com forças intermoleculares fortes que resultam, habitualmente, da presença de grupos polares. Caracterizam-se por apresentarem elevada força de tensão e moderada capacidade de extensão (inferior a 20%). Por outro lado, existem moléculas com fracas forças intermoleculares e estruturas irregulares que permitem obter materiais flexíveis – os elastómeros. Os plásticos encontram-se entre as fibras e os elastómeros, sendo que, por vezes, a diferença entre fibras e plásticos pode não ser muito evidente. O polipropileno é um dos exemplos típicos de um polímero que pode comportar-se como fibra ou como plástico. Para tal, é necessário atender às condições específicas do processo de fabrico.

Os polímeros podem classificar-se quanto ao tipo de reação de polimerização que lhes dá origem:

- Condensação (reação passo a passo);
- Adição (reação em cadeia);
- Abertura de anel.

É perentório destacar a polimerização por adição, uma vez que, é este o tipo de reação de polimerização utilizada para obter o polipropileno. Na polimerização por adição os

monómeros são adicionados uns após os outros, de forma rápida, a uma cadeia em crescimento. Este tipo de reação é a chamada reação em cadeia e envolve três passos: a iniciação, a propagação e a terminação. Os monómeros utilizados neste tipo de polimerização são monómeros insaturados (ligações duplas carbono-carbono) como é o caso do propeno.

Uma das classificações mais importantes de polímeros para fins de engenharia é a distinção baseada no comportamento térmico dos polímeros. Podendo distinguir-se entre:

- Termoplásticos;
- Termoendurecíveis.

Os termoplásticos amaciam com o aumento da temperatura ou pressão e readquirem a forma anterior quando arrefecem num molde devido ao facto de serem polímeros de cadeia linear ou de moléculas ramificadas. Podem ser sujeitos a vários ciclos de aquecimento-arrefecimento sem alterarem as suas propriedades fundamentais. Já os termoendurecíveis, quando aquecidos permitem a ocorrência de alterações químicas que promovem a existência de ligações cruzadas no polímero sólido não lhe atribuindo a resistência a vários ciclos de aquecimento-arrefecimento. [2] O polipropileno é classificado como sendo um termoplástico. [5]

É possível classificar os polímeros quanto à técnica utilizada na sua preparação:

- Polimerização em massa (o monómero é colocado no reator sem solvente obtendo-se um polímero sólido);
- Polimerização em solução (o monómero é colocado num solvente onde tanto o monómero como o polímero são solúveis);
- Polimerização por emulsão (o iniciador é colocado na fase aquosa e o monómero na fase dispersa obtendo-se partículas mais pequenas do que na polimerização em suspensão);
- Polimerização em suspensão (ocorre num meio aquoso em que o monómero é a fase dispersa, o polímero é sólido e está na fase dispersa).

Por último, podem classificar-se os polímeros quanto ao fim a que se destinam estando associados a uma indústria específica. Polímeros de dienos destinam-se à indústria das borrachas, polímeros de olefinas à indústria das fibras, filmes e folhas e os acrílicos destinam-se a materiais decorativos ou revestimentos. [2]

1.4 Estrutura e Propriedades do Polipropileno

O polipropileno é um dos três plásticos mais utilizados à escala mundial.

O monómero através do qual pode ser obtido o polipropileno é o propeno, que usualmente, é referido como propileno cuja estrutura se apresenta na figura 2.

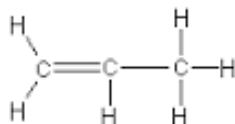


Figura 2: Fórmula de estrutura do propeno (imagem obtida no site de Lecturas de Quimica Once ^[6]).

Polipropileno é o nome pelo qual o polímero é industrialmente conhecido. Contudo, o seu nome recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é poli(propileno). ^[7]

Tipicamente, pode representar-se a reação de polimerização de um monómero num polímero de polipropileno, de forma esquemática, como se apresenta na figura 3.

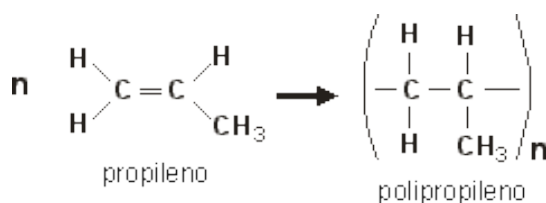


Figura 3: Representação esquemática da obtenção do polipropileno (imagem obtida no site Mundo Vestibular ^[8]).

O polipropileno é considerado uma poliolefina visto tratar-se de um polímero obtido a partir de um monómero que, por sua vez, é obtido através do fracionamento do petróleo.

Trata-se de um polímero que se apresenta rígido, opaco, resistente e com boa estabilidade dimensional a altas temperaturas e em condições de humidade. ^[3]

O polipropileno pode ser produzido industrialmente nas diferentes formas estereoquímicas: como polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP) e polipropileno sindiotático (s-PP). No entanto, a forma predominante, com cerca de 90% do polímero produzido, é o i-PP, sendo a forma com maior interesse industrial. Para a produção das formas estereoregulares (s-PP e i-PP) é habitualmente aplicada a catálise de Ziegler-

Natta. O polipropileno isotático é, essencialmente, linear com um arranjo organizado das moléculas de propileno na cadeia polimérica.

O polipropileno é um dos termoplásticos de uso comercial mais usados devido à sua baixa densidade ($0,90 \text{ g/cm}^3$) que o torna muito leve. Apresenta excelentes características elétricas e isolantes, é um material quimicamente inerte e apresenta a resistência à molhabilidade típica dos polímeros de hidrocarbonetos apolares.

É resistente a uma grande variedade de compostos químicos a temperaturas relativamente elevadas. À temperatura ambiente, o polipropileno é insolúvel em quase todos os solventes orgânicos. A capacidade de absorção de solventes pelo polipropileno aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da polaridade. [2]

O amolecimento do polipropileno ocorre a elevadas temperaturas o que lhe proporciona a possibilidade de utilização a elevadas temperaturas. É possível submeter o polímero a operações de esterilização a vapor e em água em ebulição sem deteriorização do mesmo. O polipropileno apresenta ainda grande resistência à quebra. [7]

O caráter altamente cristalino do polímero confere-lhe alta resistência à tração, resistência e dureza. Apesar de apresentar grande estabilidade, quando exposto a condições ambientais diversas, apresenta menor estabilidade à degradação oxidativa, térmica e à luz do que outros polímeros de baixa densidade (polietileno). Assim, quando as aplicações o exigem é necessário aditivar o polipropileno com estabilizadores térmicos, absorvedores de radiação ultravioleta e antioxidantes. [2]

Tabela 1: Propriedades Físicas e Químicas do Polipropileno isotático (Dados baseados no livro Polymer Handbook [9]).

Característica	Valor / Valor Médio
Massa volúmica na forma cristalina	0,935 g/cm ³
Entalpia de fusão	$8,7 \pm 1,6 \text{ kJ/mol}$
Entropia de fusão	$18,9 \pm 3,5 \text{ J/K/mol}$
Temperatura de Transição Vítreá	$-3,2^\circ\text{C}$ (270 K)
Temperatura de Fusão	$187,5^\circ\text{C}$ (460,7 K)
Expressão do Cp do polímero sólido cristalino 10 - 100 K	$C_p = \exp[0,241028 (\ln T)^3 - 3,01364 (\ln T)^2 + 13,5529 (\ln T) - 18,7621]$
Expressão do Cp do polímero sólido cristalino 80 - 250 K	$C_p = \exp[0,121683 (\ln T)^3 - 1,90162 (\ln T)^2 + 10,727 (\ln T) - 17,6875]$
Expressão do Cp do polímero sólido cristalino 230 - 350 K	$C_p = 1,5912 \times 10^6 T^{-2} + 0,3837 T - 64, 551$

1.5 Aplicações do Polipropileno

São muito diversas as aplicações do polipropileno. As suas aplicações vão desde produtos obtidos por injeção de moldes, moldação por sopro, fibras e filamentos a filmes e revestimentos de extrusão. O setor da injeção de moldes é o consumidor de cerca de metade do polipropileno produzido e tem como finalidade, maioritariamente, a produção de peças plásticas automóveis. As inúmeras aplicações do polipropileno não se ficam pelo setor automóvel. É possível encontrar este polímero em setores muito diversos desde o mobiliário, à indústria têxtil passando pelo setor automóvel. [2]

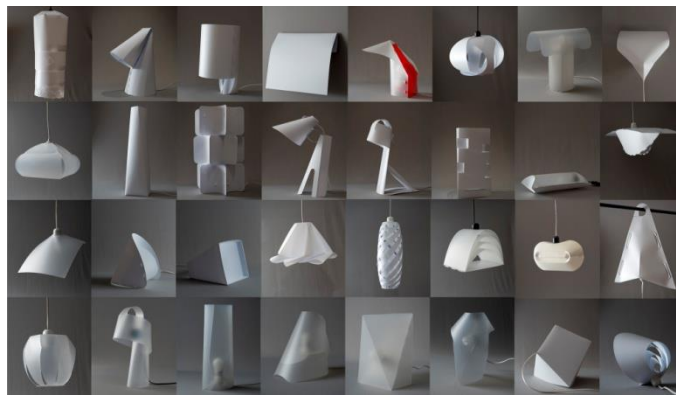


Figura 4: Candeeiros elaborados com PP (imagem obtida no site Cátia Paulino [10]).

As suas características especiais como a estética aprazível, resistência a condições ambientais adversas e resistência ao aquecimento são de extrema importância. Contudo uma das particularidades mais importantes do PP é a sua grande resistência quando sujeito a flexão mesmo em peças finas. Esta característica permite a utilização de um único molde para a produção de caixas, bolsas e pedais aceleradores de automóveis nos quais a dobradiça é parte integrante do molde. [7]



Figura 5: Pedal acelerador de automóvel, fabricado em PP (imagem obtida no site Smart WSC [11]).

Trata-se de um plástico de uso comum com inúmeras aplicações. Assim, é possível utilizar o polipropileno para produzir componentes de automóveis e equipamentos tais como tampas de distribuidores, ventiladores de radiador, caixas de baterias, caixas de comprimidos, portas de armários com dobradiças integradas, grades de garrafas, embalagens de transporte de gasolina, copos e pratos de plástico, brinquedos, embalagens para alimentos e medicamentos.



Figura 6: Grades de garrafas em PP (imagem obtida no site Allbiz ^[12]).



Figura 7: Caixas de transporte de comprimidos (imagem obtida no site Harogifts ^[13]).

Por extrusão é possível obter fios para tapetes, sacos, “tecidos” para estofar, mangueiras, palhinhas para bebidas, seringas, toalhas reutilizáveis, invólucros de cigarros, discos de gravação, forros para fraldas descartáveis, capas para móveis, geotêxteis para estabilização de estradas e controlo de erosão. ^[2]



Figura 8: Corda elaborada com fio de PP e fio de PP (imagens obtidas nos sites Twenga e Poliforte, respetivamente, ^{[14][15]}).

Outras aplicações do polipropileno são a rotulagem (para além da embalagem), têxteis como roupa interior térmica e as já referidas cordas e tapetes, artigos de papelaria, recipientes reutilizáveis de diversos tipos, altifalantes, equipamento de laboratório e cartões bancários. ^[3]



Figura 9: Material de papelaria fabricado com PP (imagem obtida no site Multipapel ^[16]).



Figura 10: Material de laboratório fabricado com polipropileno (imagens obtidas no site Labosistema ^[17]).

2. ANÁLISE DE MERCADO

2.1 Perspetiva Global

Como já foi referido no capítulo anterior, o polipropileno é um polímero dotado de grande versatilidade, tratando-se de um dos plásticos de comodidade mais utilizados. A nível global, ocupa a segunda posição apenas sendo ultrapassado pelos vários tipos de polietileno como é possível verificar pela figura 11, que apresenta uma procura a nível europeu de 47 Mt de todos os polímeros em 2011. [18]

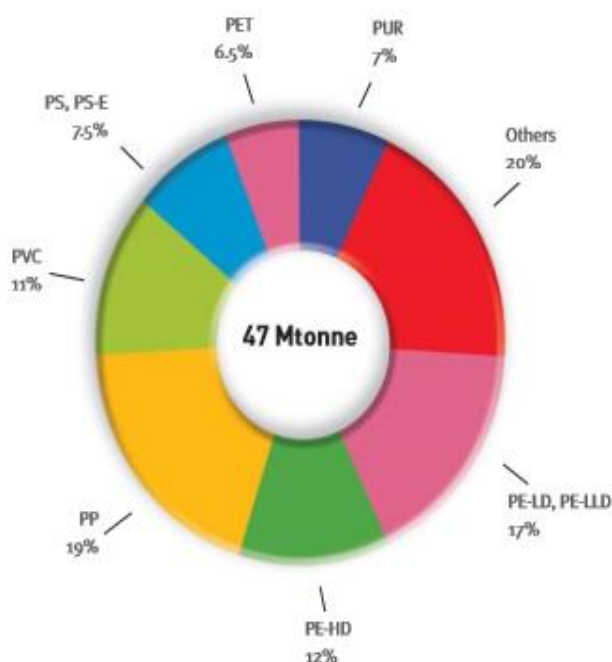


Figura 11: Procura de plásticos a nível europeu em 2011 (imagem obtida no site Plastics Europe) [18].

Já em 2013, a procura global de polipropileno atingiu os 55,1 milhões de toneladas. Segundo a empresa de estudos de mercado Ceresana [19], ainda não foi sentido um abrandamento na procura de PP, sendo expectável ainda um crescimento da procura deste polímero da ordem dos 5,8% até 2021. Tal procura deve-se à grande versatilidade do polímero que encontra aplicações em diversas áreas como as representadas no gráfico da figura 14, mas também ao aparecimento de novas utilizações, à substituição de outros materiais por PP e também ao desenvolvimento do polímero partindo de uma base biológica.

De qualquer modo, é de esperar que o aumento da produção de polipropileno na Europa Ocidental sofra um decréscimo de mais de dois pontos percentuais nos próximos anos. Este facto prende-se com o fraco aumento na procura nacional nalguns países como a Alemanha, França e Itália. O aumento no consumo será mais notório na Europa de Leste. Na Rússia é, inclusivamente, possível que o PP ultrapasse o consumo de PET (polietilenotereftalato) e de PE (polietileno) na aplicação em embalagem. Já os EUA (Estados Unidos da América), considerados como o maior consumidor mundial de plástico rígido, terão também um grande aumento na procura de PP. Contudo, o maior aumento de consumo de polipropileno verifica-se no continente asiático, principalmente em países como a China e a Índia, onde se prevê que o aumento da procura atingirá os 58% até 2021. ^[19]

É, também, relevante destacar que 70% do mercado norte-americano de polipropileno ocorre na forma de homopolímero, enquanto, o mercado japonês consome 60% de copolímeros (etileno-propileno) em bloco ou aleatórios. ^[20]

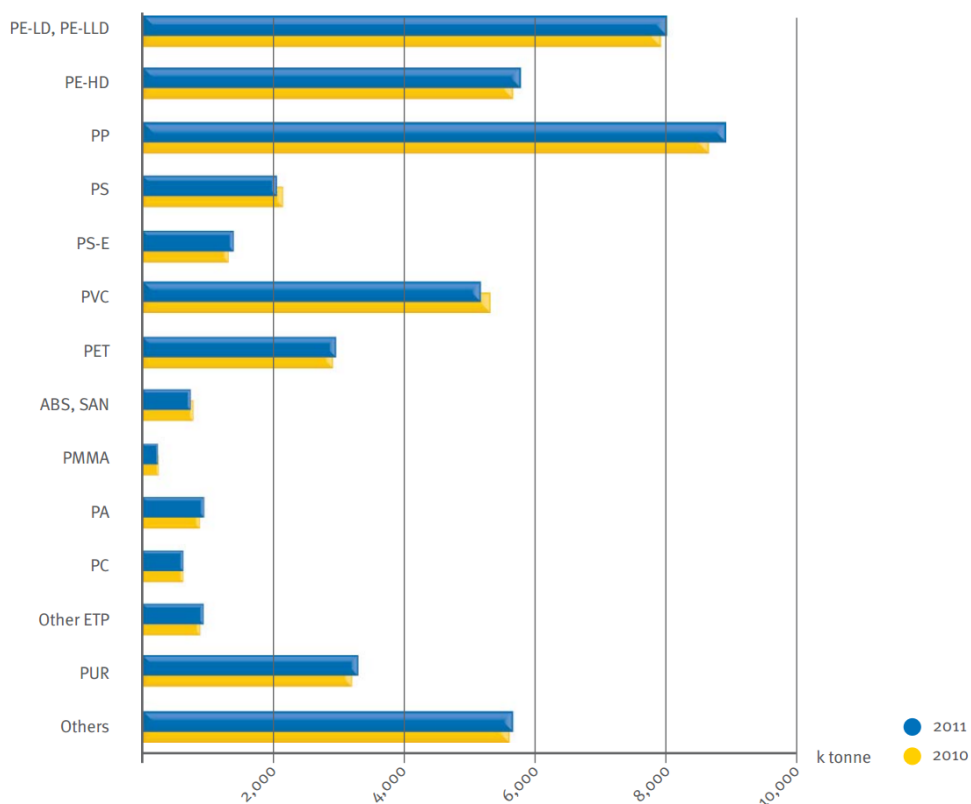


Figura 12: Representação gráfica da procura de vários polímeros na Europa a 27 em 2010 e 2011 (imagem obtida no site Plastics Europe ^[18]).

As principais empresas a comercializar o polipropileno são a Borealis, a Braskem, a ExxonMobil, a Formosa, a LyondellBasell, a PetroChina, a Reliance Industries, a Saudi Basic Industries, a Sinopec e a Total, apesar de muitas outras se encontrarem em expansão. [21]

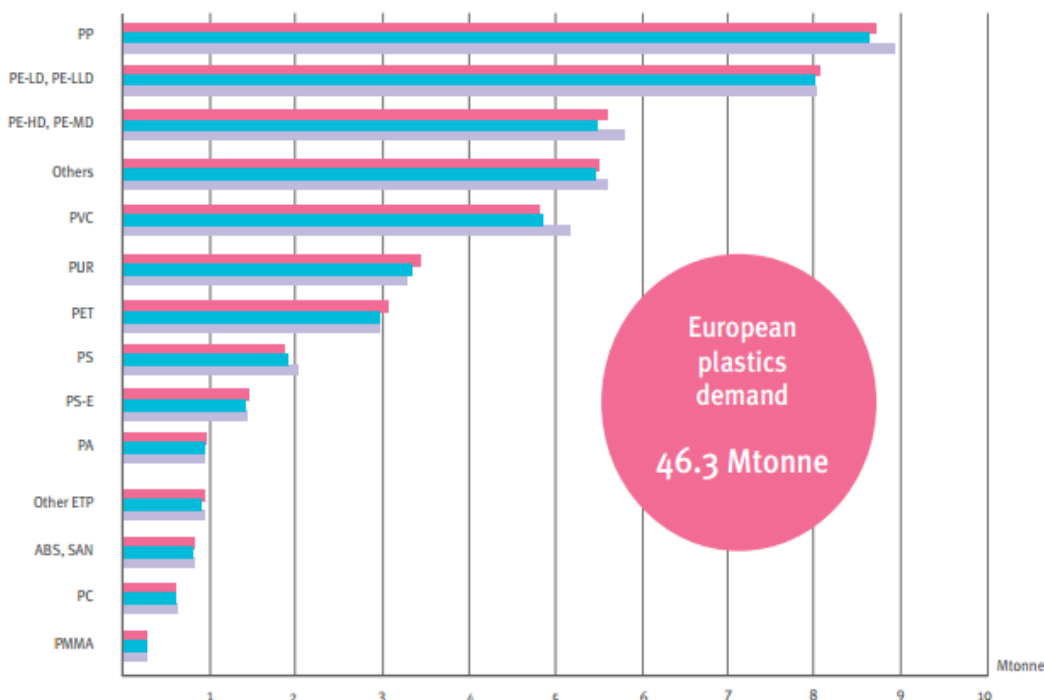


Figura 13: Representação gráfica da procura de vários polímeros na Europa a 27 em 2011 a roxo, 2012 a azul e 2013 a rosa (imagem obtida no site Plastics Europe ^[3]).

2.2 Influência das Aplicações

As aplicações do polipropileno apresentam elevada diversidade sendo o embalamento o setor detentor da maior percentagem do consumo deste polímero como é notório pela figura 14. A maior parte das vendas ocorre nas embalagens flexíveis produzidas com filme de polipropileno e no embalamento rígido como tampas e contentores. As fibras e outros produtos de consumo apresentam percentagens similares entre si. O setor da construção e eletricidade/eletrónica será também um dos consumidores do polipropileno e a percentagem de aumento do consumo do polímero neste setor rondará os 4%. ^[19]

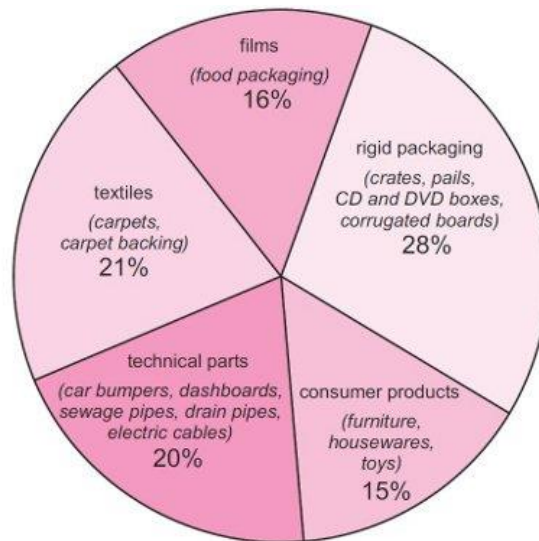


Figura 14: Utilização de PP por área de aplicação e respetiva percentagem (imagem obtida no site [22]).

Já o segmento de mercado cujo crescimento da aplicação do PP tem sido maior, e se espera que continue a crescer, é a indústria automóvel. Neste setor tem sido constante a substituição de peças metálicas por peças plásticas e, é aqui, que se prevê o maior crescimento. [19]

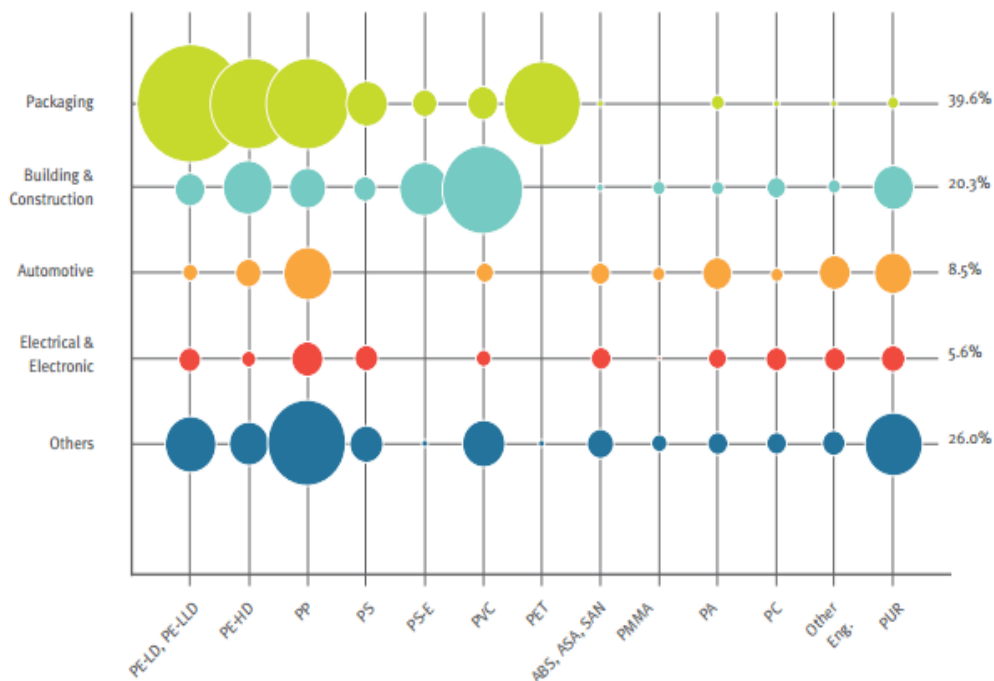


Figura 15: Procura de polímeros por segmento de atividade em 2013 (imagem obtida no site Plastics Europe [3]).

2.3 Fatores de Variabilidade de Mercado

São várias as razões que provocam oscilações no mercado do polipropileno. A primeira é o facto de o propeno advir do fracionamento do petróleo. Este facto e a variabilidade do preço do crude podem provocar alguma instabilidade nos custos de produção do polímero derivado do monómero propeno. No entanto, é de salientar que, o polietileno, o plástico com maior procura, também provém do petróleo.

Deve ser, como é óbvio, uma das preocupações dos produtores do polímero, o facto de surgirem indústrias que apostem na produção do monómero por vias menos poluentes e com maior estabilidade financeira, de modo a minimizar custos. São, por isso, muito importantes as sinergias que possam vir a ser estabelecidas entre empresas. É, então, previsível que surja maior estabilidade devida ao aparecimento de novas tecnologias de obtenção do monómero. ^[19] Estas tecnologias serão mais limpas e não dependentes do petróleo.

Como contrapartida poderá ocorrer o aparecimento de novas empresas produtoras de polipropileno. A capacidade produtiva da Ásia já contribui para quase metade da produção global e possui aptidão para aumentar a capacidade produtiva em 40% nos próximos oito anos. A Europa de Leste e o Médio Oriente poderão também contribuir para a produção de polipropileno com a introdução de novas unidades industriais. Estes desenvolvimentos poderão levar a aumentos reduzidos nos preços do PP. Já as vendas à escala global poderão ter um ligeiro abrandamento. ^[19]

Ainda assim, é de salientar o volume de polipropileno em formas primárias vendido na Europa a 27, em 2007 – 10 185 milhões de Kg com um valor de 10 341 milhões de euros, segundo dados do Eurostat. ^[23]

É expectável que a Europa ocidental passe de exportador a importador dado o abrandamento da produção da região. A China, irá utilizar a produção própria para suprir as necessidades internas. A região asiática, apesar de se prever que irá ter o maior crescimento na produção de PP, irá atingir cerca de 2 milhões de toneladas de polipropileno importado. O Médio Oriente, em franco crescimento, irá suprir a procura global de polipropileno. ^[19]

2.4 Panorama Nacional

A nível de mercado interno de polipropileno não existem muitos dados de relevo. A nível de produção de polímeros, em Portugal, nunca houve uma produção em grande escala quando comparado com os produtores europeus de polímeros com maior valor acrescentado como a Alemanha, a Inglaterra, a França, a Itália e Espanha. ^[23]

De facto, atualmente, em Portugal, apenas existem duas unidades de produção de polímeros com maior relevo: uma, em Estarreja, que se dedica à produção de PVC (policloreto de vinilo) – a Cires; outra, em Sines – a REPSOL, que se dedica à produção de polietileno. ^[24]

Já existiu uma unidade industrial de produção de polipropileno, em Sines (Vila Nova de Santo André) – a EPSI (Empresa de Polímeros de Sines, SARL) pertencente à extinta CNP (Companhia Nacional de Petroquímica, EP) que detinha o complexo petroquímico em Sines. A EPSI, para além da produção de polipropileno, produzia também polietileno. A EPSI empregava, em 1986, 500 trabalhadores e estava dimensionada para a obtenção de uma produção anual de 50 000 toneladas. ^[25]

Apesar de não existirem dados relativos ao consumo nacional de polipropileno, a APIP (Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos), atribui aos polímeros de propileno e outras olefinas 247 519 toneladas entradas em Portugal como matérias-primas. ^[26]

É ainda de salientar que, não havendo produção de polipropileno a nível nacional, todo o polipropileno consumido em Portugal é englobado neste valor.

2.5 Aspetos Técnicos: Localização e capacidade produtiva

Atendendo a todos os dados anteriormente evidenciados é importante ainda referir que a presente unidade industrial em projeto deverá ser instalada numa localização estratégica. A localização deve contemplar os acessos para distribuição nacional ao mais baixo custo possível mas, também, as vias de entrada de matérias-primas e as vias que confirmam possibilidade de exportação para Europa e EUA. Assim, será de admitir a possibilidade da instalação da unidade industrial no Parque Industrial do Carregado, visto que, deste modo lhe é atribuída acessibilidade pela autoestrada A1 e outras autoestradas e vias terrestres principais, por vias férreas nas proximidades e proximidade ao porto de Lisboa. Além disso, esta localização prima por estar focada na região centro do país, região com maior concentração de indústria.

Portugal, apesar da crise atual, é um país competente para assumir a produção de polipropileno dada a sua excelente localização com grande zona costeira. Além disso, a carga fiscal nacional, apesar de bastante elevada, é mais baixa do que nos principais países europeus produtores do polímero.

Considerando os dados obtidos para a produção da EPSI, a crescente procura do PP, assim como, a possibilidade de novas aplicações para o polipropileno, o enfoque na exportação e a rentabilização do investimento inicial e das instalações, admite-se uma capacidade produtiva a instalar de 100 000 toneladas/ano.

De modo a estabelecer um custo para o produto, atendeu-se aos dados obtidos no Eurostat ^[23]: 10 185 milhões de Kg com um valor de 10 341 milhões de euros. Assim, efetuando-se o quociente entre o valor obtido em euros e a quantidade de polipropileno vendido em Kg, obtém-se um valor de 1,015 €/Kg. Obtém-se então, um preço de venda de produto de 1015 €/tonelada.

O preço das matérias-primas será variável, principalmente, devido às constantes flutuações do preço do crude. O monómero representará a maior parte do custo de produção do polipropileno. Os restantes intervenientes serão o catalisador Ziegler-Natta com um único sítio catalítico, a energia e utilidades, a mão-de-obra e outros, como aditivos. Os preços relativos a matérias-primas e os outros custos associados à produção de polipropileno serão apresentados mais à frente neste trabalho, no capítulo referente à análise de viabilidade económica do projeto.

3. PROCESSO DE FABRICO

3.1 Técnicas Preparativas Tradicionais

No processo de fabrico, uma das etapas mais importantes é a reação de polimerização. No caso do polipropileno, e como já foi referido no primeiro capítulo deste trabalho, a polimerização é uma polimerização por adição (reação em cadeia). O polipropileno que se pretende produzir nesta unidade industrial é o polipropileno isotático, na forma de homopolímero.

A técnica preparativa é a técnica que define todo o processo de fabrico e existem algumas técnicas desenvolvidas para a produção do polipropileno, sendo que, muitas das técnicas mais recentes estão, inclusivamente, patenteadas.

De entre as técnicas preparativas tradicionais existentes, aquelas que são aplicáveis ao polipropileno são as seguintes:

- Polimerização em massa;
- Polimerização em solução;
- Polimerização por emulsão;
- Polimerização em suspensão;
- Polimerização por precipitação. ^[2]

Na tabela 2, indicam-se algumas características gerais dos vários tipos de polimerização.

Para assegurar um produto com qualidade para ser comercializado as unidades industriais necessitam de introduzir várias etapas auxiliares para a produção do polímero. Algumas destas etapas são removidas dos processos pelo uso de processos mais recentes com tecnologias melhoradas. Contudo, as unidades industriais mais antigas continuam a utilizar processos mais clássicos para produzir produtos de elevada qualidade. Estas unidades que recorrem a processos mais tradicionais estão, cada vez mais, a tornar-se pouco competitivas devido ao alto custo de produção inerente aos seus processos.

Cerca de 70% das unidades industriais que produzem PP já instalaram processos mais inovadores nas suas fábricas. Das técnicas preparativas tradicionais existentes as mais utilizadas em indústria são a polimerização em suspensão, a polimerização em massa em propeno líquido e a polimerização em solução. ^[27]

Tabela 2: Tabela que relaciona o tipo de polimerização tradicional possível para o PP com as principais características, vantagens e desvantagens (Tabela adaptada de *Polymer Science and Technology* [2]).

Tipo de Polimerização	Características	Vantagens	Desvantagens
Massa	Mistura reacional: monómero e iniciador; Monómero atua como solvente para o polímero.	Produto relativamente puro devido a contaminações mínimas; Rendimento melhorado devido ao volume do reator.	Reação exotérmica dificulta o controlo da temperatura do sistema reacional; Ampla distribuição do peso molecular do produto; Dificil remoção do monómero por reagir.
Solução	O solvente é miscível com o monómero, dissolve o polímero.	Grande eficiência na transferência de calor e consequente controlo do processo; Possibilidade de utilização do polímero em solução.	Solvente inerte para evitar transferência para o solvente; Menor rendimento por volume do reator; Redução da taxa de reação e do comprimento da cadeia; Não adequado na produção de polímero seco ou puro por dificuldade de remoção completa de solvente.
Emulsão	Monómero e polímero insolúveis em água, iniciador solúvel; Aditivo necessário para a estabilização do sistema nas fases iniciais de polimerização.	Estado físico do sistema aumenta a eficiência da transferência de calor; Elevadas taxas de polimerização e comprimentos de cadeia; O polímero apresenta estreita distribuição de peso molecular (diretamente utilizável).	Dificil obter o polímero puro devido à presença de contaminantes; Dificuldade e custos elevados na obtenção de polímero sólido; A presença de água baixa o rendimento.
Suspensão	Monómero e polímero insolúveis em água, iniciador solúvel no monómero.	Remoção do calor e controlo de temperatura fáceis; Forma do polímero obtido fácil de utilizar com possibilidade de utilização direta.	Manter a estabilidade de gotículas requer agitação contínua a um nível mínimo; Possível contaminação por absorção de estabilizador à superfície da partícula do polímero; Dificil operação contínua de sistema.
Precipitação	Polímero insolúvel em monómero ou miscível com o agente precipitante para o polímero.	Estado físico de sistema permite fácil agitação; Relativamente baixas temperaturas.	Separação do produto difícil e cara; Sistemas catalíticos especiais com preparação cuidadosa; Distribuição de peso molecular depende do tipo de catalisador.

3.1.1 Homopolimerização por suspensão

Numa homopolimerização por suspensão o tempo de retenção do catalisador no reator é de cerca de 1 hora e meia a 3 horas. Podem adicionar-se vários reatores em paralelo ou em série. O catalisador é, habitualmente, introduzido apenas no primeiro reator devido à baixa perda de atividade. O propileno e o hidrogénio são adicionados a cada reator. A maior parte do solvente da reação é adicionado ao primeiro reator mas pode ser também introduzido nos reatores seguintes de modo a prevenir o *fouling* à medida que aumenta a concentração de polímero. A temperatura deste tipo de polimerização é entre os 50 °C e os 75 °C e a pressão pode ir de 0,5 a 2 MPa. Para além da etapa da polimerização é necessária uma etapa de recuperação do propeno que não reagiu, uma etapa de remoção do catalisador, uma etapa de centrifugação para remover o solvente livre, uma etapa de secagem do polímero, extrusão e corte em grânulos do polímero e, ainda, uma etapa para remoção de álcool e solvente. [27]

3.1.2 Polimerização em massa em propeno líquido

Um caso específico da polimerização por suspensão é a polimerização em massa utilizando propeno líquido. O propeno líquido tem baixo poder dissolvente, quando comparado com um solvente inerte. O rendimento da polimerização aumenta consideravelmente quando a pressão é elevada para cerca de 3 a 4 MPa. A nível reacional o sistema é similar ao da polimerização por suspensão mas este tipo de sistema de polimerização é mais procurado a nível industrial dada a sua boa capacidade de transferência de calor. Após a polimerização, o catalisador é dissolvido em agentes complexantes polares de modo a permitir a extração do polímero por lavagem com propeno líquido em contra-corrente. Instalações mistas usam o propeno líquido para a polimerização alternada com a ressuspensão dos vestígios de polímero em heptano. [27]

3.1.3 Polimerização em solução

Este tipo de polimerização, embora muito utilizado para a polimerização do polietileno, não é muito utilizado para a obtenção do PP isotático. Neste caso, é necessário utilizar catalisadores especiais de modo a não reduzir a estereoespecificidade. De qualquer modo, mesmo utilizando catalisadores especiais a atividade e estereoregularidade permanecem muito baixas. As temperaturas de cerca de 150 a 200 °C permitem a

recuperação de calor mas os custos inerentes ao processo continuam muito elevados. Trata-se de um processo com aplicação na produção de PP atático. [27]

3.2 Técnicas Preparativas Recentes

As técnicas preparativas mais recentes foram desenvolvidas pelas empresas produtoras de polímeros. Destas técnicas, muitas são similares, visto que, as empresas introduziram as suas próprias alterações nas suas instalações originando novas técnicas.

3.2.1 Processo Spheripol

O processo Spheripol é uma técnica recente utilizada na produção de homopolímeros e copolímeros de impacto utilizando catalisadores em suporte. Esta técnica apresenta a vantagem de não necessitar de recorrer a extração de catalisador nem de remoção do polímero atático dada a elevada estereoespecificidade da técnica. A homopolimerização ocorre a cerca de 70 °C e à pressão de 4 MPa com o propeno líquido a circular num reator tubular em circuito. Um agitador de fluxo axial único mantém um fluxo elevado de modo a assegurar uma boa transferência de calor, previne, ainda, a suspensão de partículas poliméricas. Neste processo é necessário adicionar o catalisador e uma base de Lewis estereoreguladora ao reator. Os momentos iniciais da polimerização são cruciais para assegurar um desempenho de qualidade, por isso, nalguns casos, é introduzida uma etapa de pré-polimerização onde os componentes do catalisador reagem a baixa temperatura e baixa concentração de monómero. O tempo de residência médio é de cerca de 1 a 2 horas. [27]

Este processo está esquematicamente representado na figura 16 e consiste então em três etapas principais: a alimentação do catalisador e das matérias-primas, a polimerização e o acabamento. O propeno líquido, o catalisador e o hidrogénio são adicionados em contínuo. A polimerização em massa ocorre usualmente em dois reatores tubulares na presença de propeno líquido. Pode estar incluído no sistema um reator de fase gasosa para proceder à copolimerização. Com este processo é possível alcançar tempos de residência baixos e reatores economicamente otimizados devido à alta densidade do monómero e a atividade catalítica elevada. A secção de acabamento consiste em operações de vaporização com alta eficiência de propileno para concentrações elevadas de polipropileno. Ainda no acabamento

é recuperado o monómero que não reagiu, reciclando-o e introduzindo-o novamente no reator. [28]

Este processo apresenta a particularidade de ser possível obter o polímero na forma esférica diretamente no reator. As partículas de polipropileno esféricas conferem maior confiança ao processo sendo as partículas de melhor operacionalidade quando comparadas com partículas pequenas e de forma irregular obtidas com diferentes tecnologias de processo. [28]

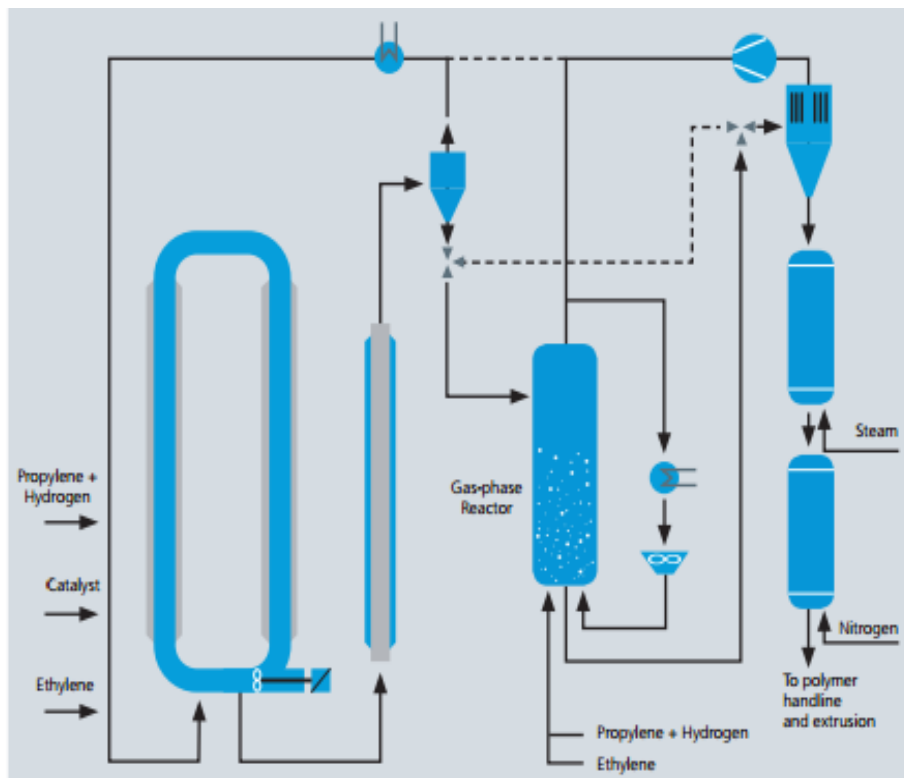


Figura 16: Representação esquemática do processo Spheripol (imagem obtida no site Lyondell Basell). [28]

3.2.2 Processo Hypol

Este processo foi desenvolvido pela Mitsui Petrochemical que, em parceria com a Himont, desenvolveu os sistemas catalíticos em suporte. Trata-se de um processo pouco dispendioso baseado na polimerização em massa com catalisadores em suporte. Esta técnica difere do Processo Spheripol no que concerne à pré-polimerização pois é realizada com lavagem. São utilizados dois reatores agitados em série com remoção de calor do propeno líquido nos reatores. A mistura resultante é recolhida em estrutura própria onde o propeno é recuperado do polímero. [27]

Podem ser utilizados mais dois reatores, mas desta feita, de fase gasosa para a homopolimerização, melhorando as propriedades do polímero obtido. A representação esquemática deste processo encontra-se na figura 17. Este processo opera a cerca de 65 a 75 °C, 30 a 35 bar e apresenta um tempo de residência no reator de cerca de 2 horas. [29]

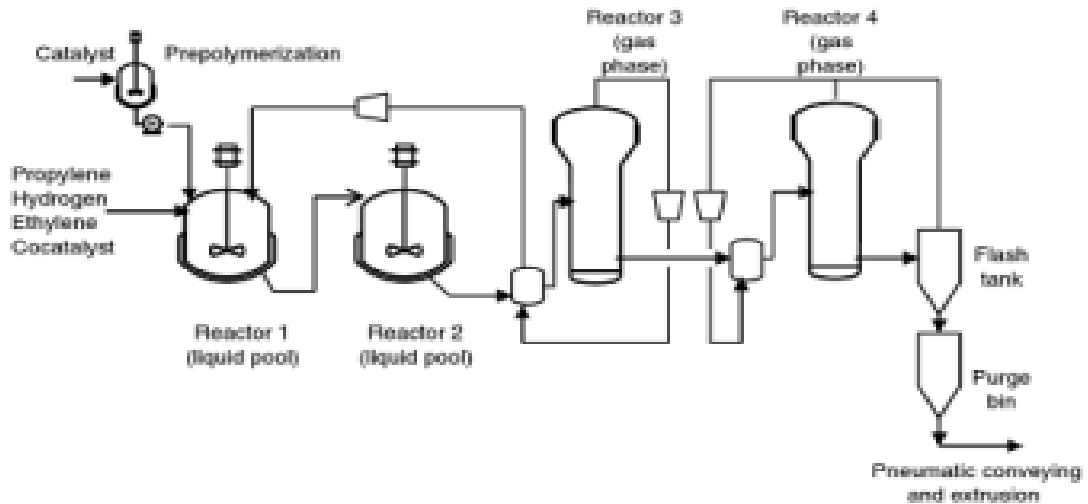


Figura 17: Representação esquemática do Processo Hypol (imagem obtida em *Polymer Reaction Engineering*). [29]

3.2.3. Processo Unipol

O processo Unipol é o primeiro de três processos de fase gasosa apresentados neste trabalho. Os processos de fase gasosa são processos que se inserem na polimerização em massa. [27]

Existem diversos processos de fase gasosa para a polimerização de polipropileno, com diferentes configurações de reatores. Cada processo apresenta os seus atributos. Os principais processos que recorrem a esta técnica são o processo Unipol, o processo Novolen e o processo Innovene. [29]

O processo Unipol foi, inicialmente, desenvolvido para a produção de polietileno, sendo, posteriormente, adaptado à produção de polipropileno. O processo consiste num reator maior de fase gasosa de leito fluidizado para a produção de homopolímeros e copolímeros aleatórios e, um segundo reator, mais pequeno para a produção de copolímeros de impacto. O facto de o segundo reator ser mais pequeno que o primeiro deve-se a apenas cerca de 20% da produção ser proveniente deste segundo reator. Este segundo reator opera a pressão mais baixa devido à copolimerização ocorrer a pressão e temperatura mais baixas. A operação em forma condensada ocorre no reator de homopolimerização não sendo

necessária a adição de um solvente inerte pois a alimentação de propileno ao sistema é feita, de forma parcial, no estado líquido. O reator de copolimerização opera totalmente na fase gasosa. O processo Unipol apresenta um sistema único e complexo de descarga de produto que permite uma recuperação muito eficiente do monómero por reagir. Este facto, por outro lado, apresenta a desvantagem de aumentar o custo do processo. [29]

Este processo apresenta a particularidade de apresentar uma zona superior nos reatores mais larga que permite reduzir a velocidade do gás. É um processo onde a alimentação de monómero e comonómero, hidrogénio e do componente catalítico ocorre de forma contínua ao reator. No processo Unipol a temperatura de reação é inferior a 88 °C e a pressão inferior a 4 MPa. [27]

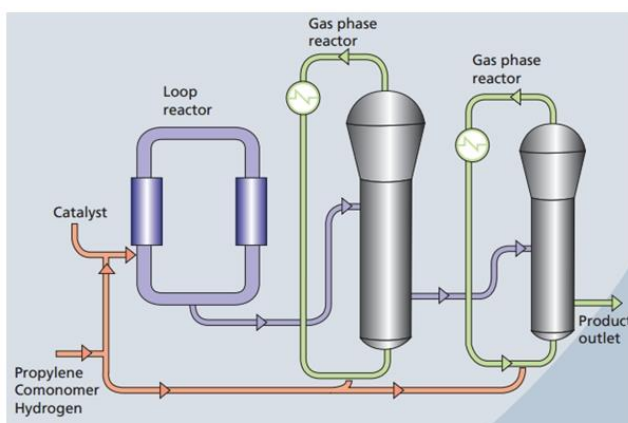


Figura 18: Representação esquemática do Processo Unipol (imagem obtida em Guichon Valves [30]).

3.2.4. Processo Novolen

O processo Novolen, o segundo em fase gasosa aqui apresentado, foi patenteado pela BASF, tendo a patente sido adquirida mais tarde pela Novolen Technology Holdings (NTH). Neste processo recorre-se a um reator verticalmente agitado para nele proceder à polimerização do polipropileno. Trata-se de um processo similar ao processo Unipol mas com um sistema simples de descarga do polímero. A NTH assume este processo como o processo com menor custo de operacionalidade e o que requer mais baixo investimento. [29]

Este processo destina-se à produção de homopolímeros, copolímeros de impacto e copolímeros aleatórios de propileno-etileno utilizando catalisadores de alta atividade e grande especificidade. Os reatores apresentam um volume de 25, 50 ou 75 m³ e são equipados com agitadores helicoidais que conferem uma agitação com elevada qualidade. A homopolimerização ocorre no reator onde os componentes são introduzidos no sistema. Os

componentes devem ser bem dispersos de modo a evitar a sua acumulação. A reação ocorre entre os 70 e os 80 °C e a uma pressão entre os 3 e 4 MPa de modo a garantir que o monómero se encontra na fase gasosa no reator. São utilizadas baixas concentrações de hidrogénio de modo a controlar o peso molecular. A temperatura é controlada removendo propeno gasoso a partir do topo do reator, condensando-o com água de arrefecimento e recirculando-o para dentro do reator, onde a sua evaporação fornece o arrefecimento devido, assim como, o arejamento dos componentes no reator. Cada tonelada de polímero produzido requer cerca de 6 toneladas de propeno líquido para ser evaporado como refrigerante. O sólido obtido e o gás são descarregados continuamente num ciclone de baixa pressão. O propeno é reciclado após compressão e liquefação. O sólido passa por um sistema de purga onde é inativado o catalisador e o azoto elimina os vestígios de monómero do polímero em pó. O polímero em pó passa para silos sendo depois transformado e estabilizado para passar por um processo de extrusão de modo a obter grânulos de polímero como produto final. Também é possível, neste processo, eliminar resíduos oxidados e oligómeros, por intermédio de um sistema de arrastamento de vapor, quando o polímero é requerido para comercializações exigentes. Na figura seguinte apresenta-se uma representação esquemática deste processo. [27]

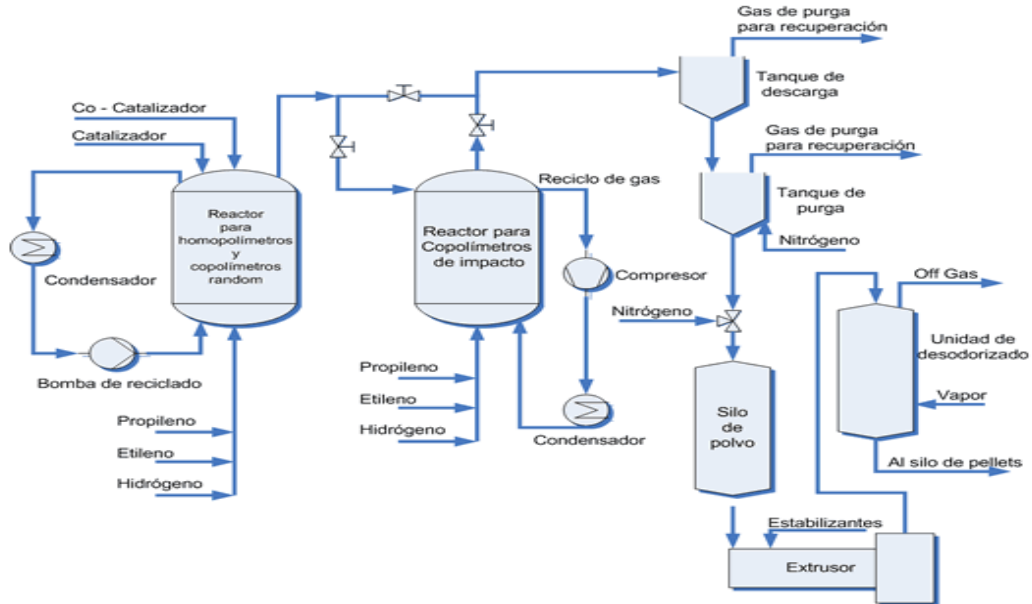


Figura 19: Representação esquemática do Processo Novolen (imagem obtida em Textos Científicos [31]).

3.2.5. Processo Innovene

O processo Innovene, o terceiro processo de fase gasosa aqui apresentado, foi desenvolvido pelas empresas Amoco e Chisso que obtiveram o registo da patente conjunta do processo em 1985. Este processo recorre a um reator agitado, disposto na horizontal, onde o monómero reciclado e condensado é introduzido no topo do reator efetuando o arrefecimento do mesmo, enquanto, o monómero que não passou ainda no sistema e o hidrogénio são injetados na base do reator mantendo a composição gasosa. [27]

A vantagem deste tipo de reator é que permite obter características melhoradas no produto final. Contudo, apresenta custos acrescidos dada a complexidade do sistema reacional, nomeadamente, do reator. [29]

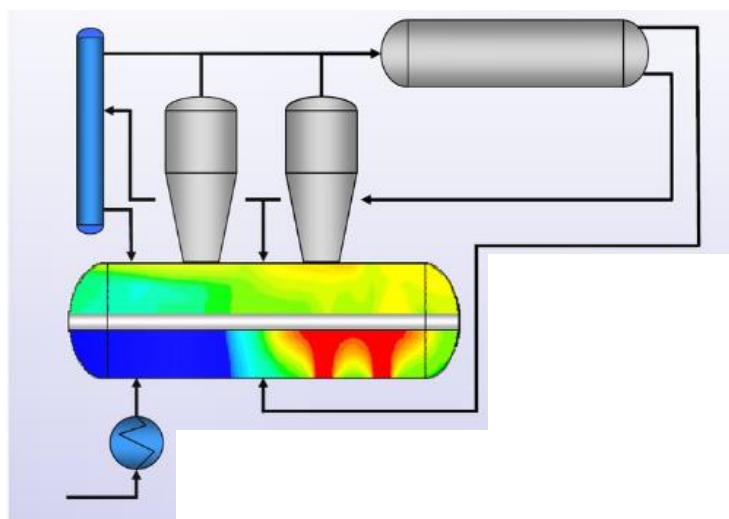


Figura 20: Representação esquemática do Processo Innovene (imagem obtida em Yumpu [32]).

3.3 Seleção da Técnica Preparativa

De entre as técnicas abordadas neste capítulo é possível verificar que as técnicas que utilizam processos de fase gasosa são as mais recentes. Assim sendo, a técnica que aparenta ser mais vantajosa é o processo Novolen. As características específicas, bem como, os custos inerentes à implantação do equipamento, tornam esta técnica a mais atrativa. Assim, considera-se vantajoso desenvolver o processo de fabrico baseado na tecnologia Novolen mas adaptado à produção do homopolímero polipropileno isotático utilizando catalisadores metalocénicos da última geração de modo a obter um produto de elevada qualidade. No

subcapítulo 3.4 serão apresentados os fundamentos dos diferentes tipos de catálise, gerações de catalisadores e principais vantagens e desvantagens dos mesmos.

No subcapítulo seguinte será feita a abordagem ao processo com as adaptações necessárias.

3.4 Catálise

Todos os processos de produção industrial de polipropileno isotático atuais recorrem a sistemas catalíticos heterogêneos de Ziegler-Natta. Estes iniciadores são compostos de dois componentes: primitivamente, um metal de transição sólido, tipicamente, TiCl_3 e um agente alquilante de organoalumínio como o cloreto de dietilaluminio. Este sistema era a base das indústrias de produção de polipropileno até aos anos 80 do século passado. A partir de então, iniciou-se a comercialização de sistemas catalíticos em suporte.

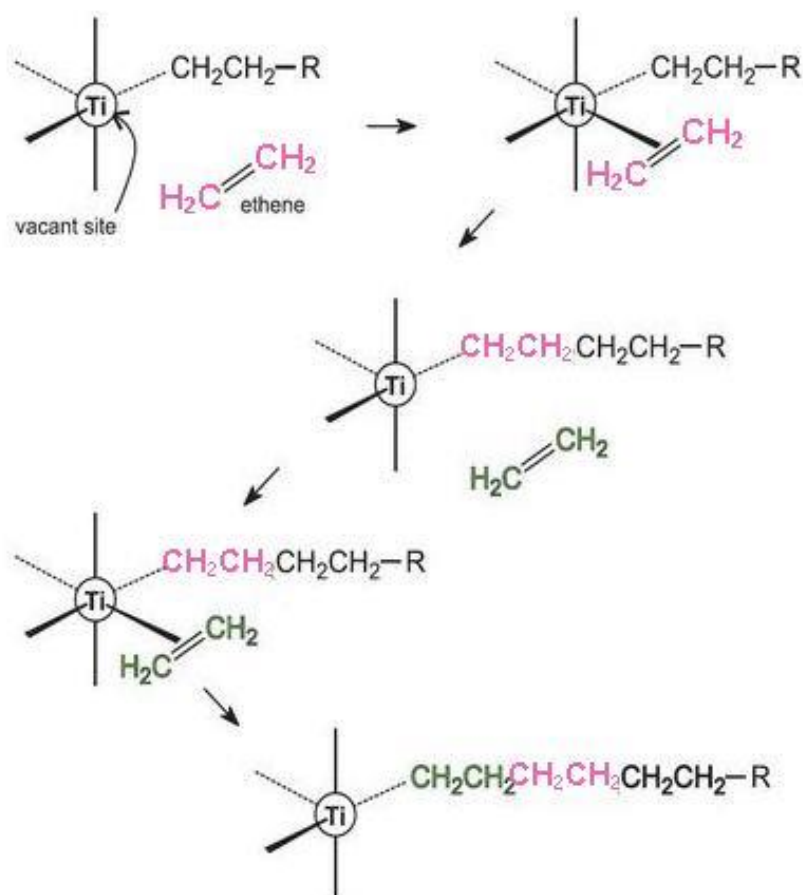


Figura 21: Esquema genérico da aplicação de um catalisador Ziegler-Natta (imagem obtida em Essential Chemical Industry ^[33]).

O desenvolvimento dos sistemas catalíticos originou várias gerações de catalisadores. Atualmente encontra-se em desenvolvimento a aplicação da quarta geração de catalisadores Ziegler-Natta.

A primeira geração de catalisadores de Ziegler-Natta decorreu de 1957 a 1970 e implicava a lavagem e remoção do polímero atático formado, apresentava uma atividade catalítica de 0,8 a 1,2 kg de PP/g de catalisador e permitia a obtenção de 88 a 93% de polímero isotático.

A segunda geração de catalisadores ocorreu de 1970 a 1980 e envolvia a lavagem e inativação de resíduos de polipropileno atático e era necessário adicionar uma base de Lewis ao processo, apresentava uma atividade catalítica de 3 a 5 kg de PP/g de catalisador e permitia a obtenção de 92 a 97% de polímero isotático.

A terceira geração de catalisadores conheceu a sua expansão entre 1980 e 1990 e já não era necessário lavagem nem remoção de polímero atático, apresentava uma atividade catalítica de 5 a 20 kg de PP/g de catalisador e permitia a obtenção pelo menos 98% de polímero isotático.

A quarta e última geração de catalisadores surge em 1995 e consiste nos sistemas metalocénicos/metilaluminoxano (MAO). A grande vantagem desta última geração de catalisadores em detrimento das anteriores gerações é a estereoespecificidade que lhes é inerente devido a possuírem um único local catalítico.

Os metalocenos foram utilizados durante mais de 30 anos como catalisadores modelo para reações Ziegler-Natta. Eram considerados inadequados para aplicação industrial devido à sua baixa atividade e fraco estereocontrolo. Só nos anos 80, Sinn e Kaminsky descobriram que a substituição de trietilalumínio por metilaluminoxano (MAO) aumentava, enormemente, o grau de polimerização do etileno quando combinado com dicloreto zirconoceno substituído.

Seguiram-se uma série de acontecimentos que levou à aplicabilidade deste novo tipo de catalisadores à produção industrial de PP. Só em 1996 surgiram os primeiros testes à escala industrial.

Os catalisadores metalocénicos utilizáveis para a produção de PP isotático são baseados em zirconocenos suportados em sólidos inertes de modo a preservar a forma e tamanho das partículas obtidas. Este facto torna-os mais compatíveis com as tecnologias de processo mais avançadas dos grandes produtores. Estes catalisadores apresentam a

desvantagem de requererem desenvolvimento químico sofisticado, muitos deles tendo sido apenas desenvolvido à escala laboratorial. Além disso, estes materiais estão muito protegidos devido às patentes registadas. ^[27]

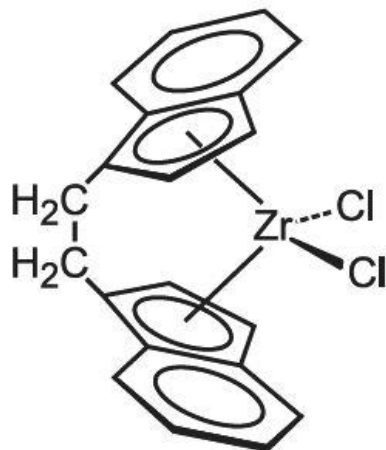


Figura 22: Exemplo de um metaloceno (imagem obtida em Essential Chemical Industry ^[33]).

Na tabela 3 é possível analisar as características de alguns metalocenos.

Tabela 3: Tabela comparativa da polimerização do propeno com diferentes catalisadores metallocenicos/MAO nas mesmas condições de polimerização ^[34].

Metaloceno	Atividade (kg _{PP} /(mol _{Hf/Zr} h [propeno]))	Peso Molecular (g/mol)	Isotaticidade (%)	Microestrutura	Ponto de Fusão (°C)
Cp ₂ ZrCl ₂	140	2000	7	Atático	-
(NmCp) ₂ ZrCl ₂	170	3000	23	Estereobloco	118
[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	1690	32 000	91	Isotático	136
[En(Ind) ₂]HfCl ₂	610	446 000	85	Isobloco	126
[En(2,4,7Me ₃ Ind) ₂]ZrCl ₂	750	418 000	>99	Isotático	162
[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1940	79 000	96	Isotático	148
[Ph ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	2160	90 000	96	Isotático	136
[Me ₂ Si(2, 4, 7Me ₃ Ind) ₂]ZrCl ₂	3800	192 000	95	Isotático	155
[Me ₂ Si(2Me- 4PhInd) ₂]ZrCl ₂	15 000	650 000	99	Isotático	160
[Me ₂ Si(2Me-4, 5BenzInd) ₂]ZrCl ₂	6100	380 000	98	Isotático	157
[Me ₂ C(Ind)(Cp)]ZrCl ₂	180	3 000	19	Estereobloco	-
[Ph ₂ C(Fluo)(Cp)]ZrCl ₂	1980	729 000	0,4	Sindiotático	141
[Me ₂ C(Fluo)(Cp)]ZrCl ₂	1550	159 000	0,6	Sindiotático	138
[Me ₂ C(Fluo)(Cp)]HfCl ₂	130	750 000	0,7	Sindiotático	138
[Me ₂ C(Fluo)(3- tBuCp)]ZrCl ₂	1045	52 000	89	Isobloco	130

Os dados da tabela correspondem às seguintes condições de polimerização: pressão do propeno 2 bar, temperatura de 30 °C, [metaloceno] de $6,25 \times 10^{-6}$ mol, proporção de metaloceno/MAO de 250, solvente tolueno 200 mL. Cp é ciclopentadienilo, Nm é neometilo, Ind é indenilo, En é etilo, BenzInd é benzoindenilo, Fluo é fluorenilo.

3.5 Descrição do Processo

Neste processo, o propileno é adicionado ao reator assim como o hidrogénio. O hidrogénio permite o controlo do peso molecular. As condições de polimerização (temperatura, pressão e concentração de reagentes) são definidas pela quantidade de

polímero que se pretende produzir. O arrefecimento do reator é conseguido pela vaporização do gás liquefeito injetado no reator. O polímero em pó é transferido para um ciclone onde é separado do gás à pressão atmosférica. O monómero que não reagiu é separado do polímero, comprimido e recirculado para o reator. O polímero é conduzido para um silo de purga onde é lavado com azoto. Os gases removidos são recuperados e recirculados. Por último, o polímero em pó é transformado em grânulos e é aditivado com os compostos necessários.

3.5.1 Reação

A reação ocorre num único reator contínuo de tanque agitado (CSTR) em fase gasosa. O propeno e o hidrogénio são adicionados na base do reator e o catalisador é adicionado no topo do reator. Os gases que não reagem são condensados e reintroduzidos no reator. A mistura polimérica é removida através de tubos para a próxima etapa. Esta primeira fase está representada na figura 23. ^[35]

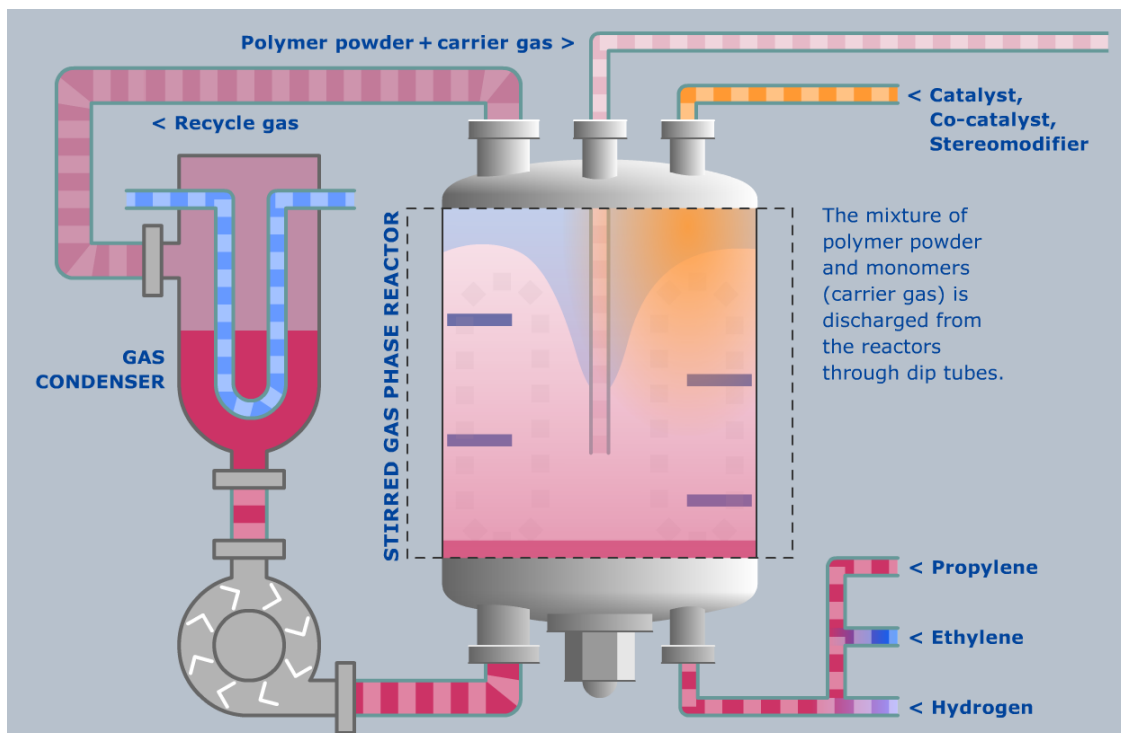


Figura 23: Representação do sistema reacional, neste caso da preparação de um copolímero (imagem obtida no site CBI ^[35]).

3.5.2 Separação

A etapa seguinte envolve a purificação do polímero. Esta etapa inclui duas degaseificações. Primeiro, o polímero é introduzido num ciclone onde ocorre a primeira degaseificação. O gás removido é tratado e recirculado. O polímero segue para um tanque de descarga. De seguida, o polímero é descarregado numa coluna de purga por fluxo gravitacional onde é lavado com azoto. O gás purgado é recirculado e o polímero segue para a próxima etapa por fluxo gravitacional. Este processo está representado pela figura 24. [35]

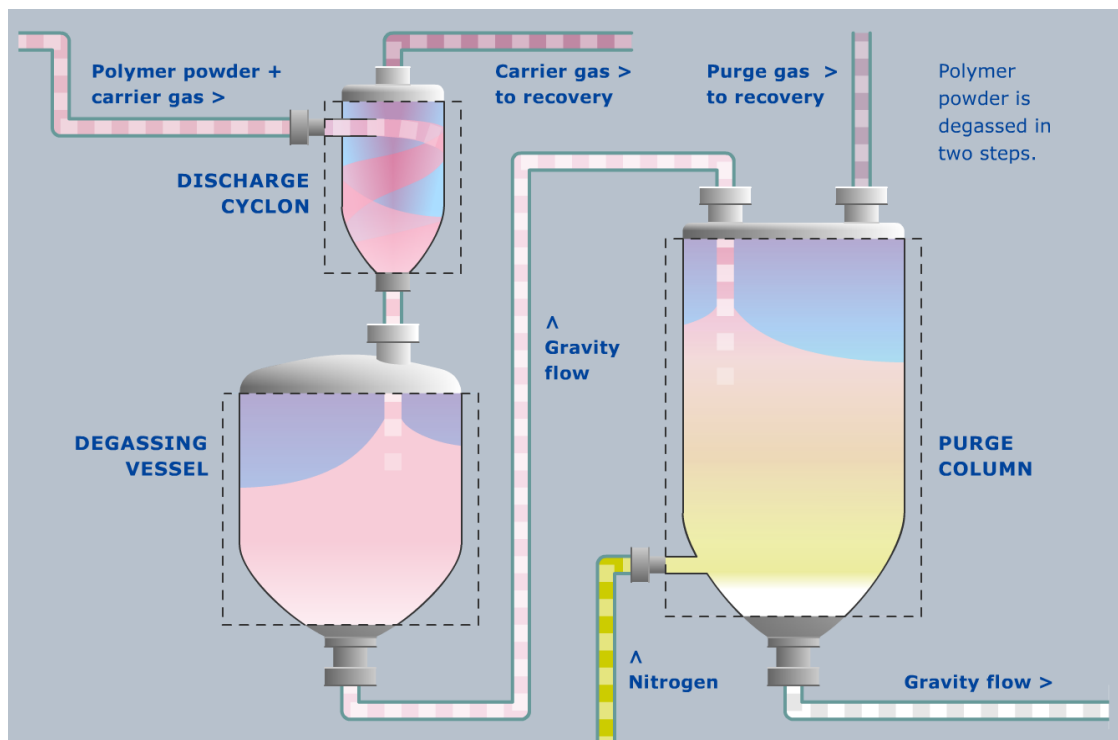


Figura 24: Representação da fase de separação do polímero dos gases do processo (imagem obtida no site CBI [35]).

3.5.3 Extrusão e Mistura

Nesta fase o polímero em pó é transformado em grânulos de modo a permitir aos utilizadores um fácil manuseamento nos equipamentos comuns, é aqui que são introduzidos os aditivos que melhoram as características do polipropileno. Aqui, o polímero é introduzido numa extrusora, bem como, os aditivos e água. O pó é fundido e trabalhado para obter a forma final desejada. São removidos, por vácuo, a água e gases de saída. O polímero é cortado no final da extrusora na presença de água. A água e os grânulos seguem para um

secador que atua por centrifugação. Os grânulos do polímero secos seguem para um silo de mistura que procede à agitação dos grânulos por injeção de ar no sistema. Deste silo, os grânulos de polipropileno são encaminhados para a embalagem. Esta etapa está representada pela figura 25. ^[35]

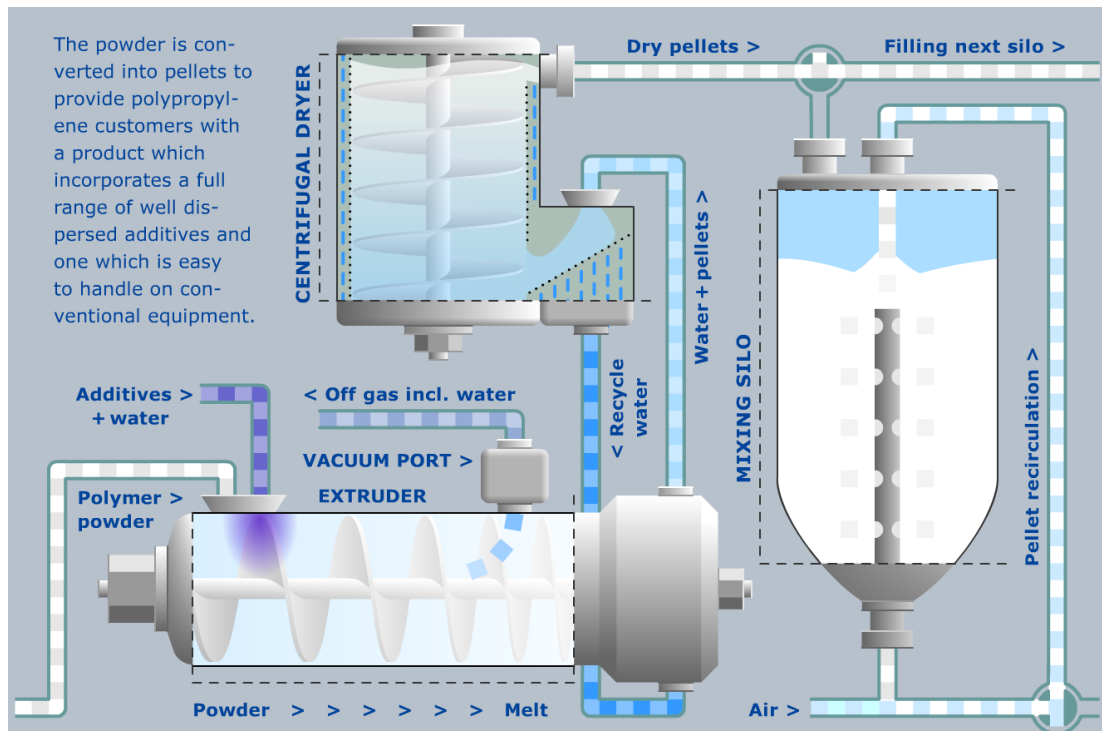


Figura 25: Representação da fase de extrusão e mistura (imagem obtida no site CBI ^[35]).

3.6 Diagrama de Blocos

Na figura 26 encontra-se representado o diagrama de blocos do processo de produção de polipropileno isotático na forma de homopolímero desta unidade industrial.

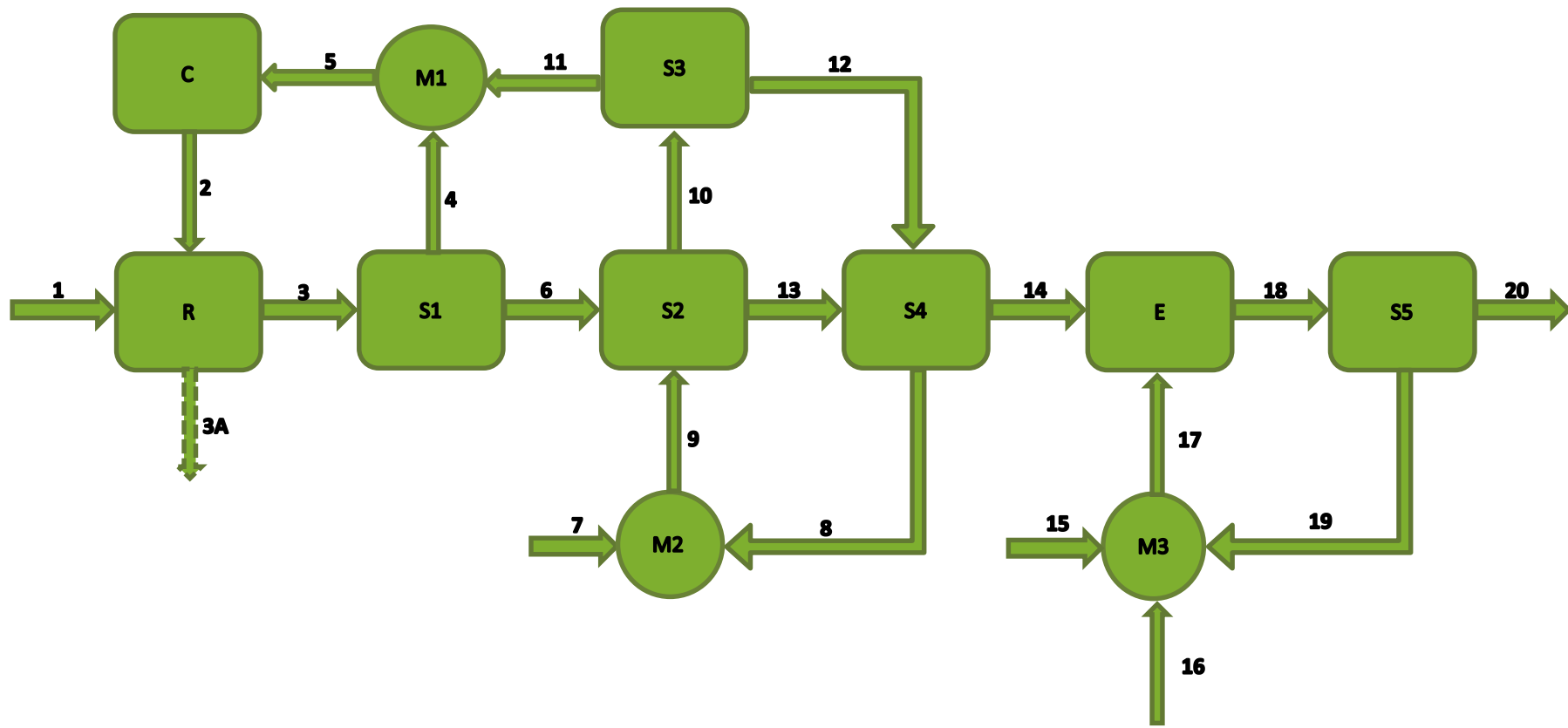


Figura 26: Diagrama de Blocos do processo de fabrico.

Neste diagrama as setas representam o fluxo de passagem de componentes e as restantes formas representam os equipamentos inerentes ao processo. Os equipamentos encontram-se representados por letras onde:

- R corresponde ao reator de polimerização (CSTR);
- S1 corresponde ao primeiro tanque de sedimentação onde se procede à primeira separação sólido-gás de modo a separar o polímero dos gases de reação;
- C representa o condensador/compressor onde o monómero é comprimido de modo a ser reintroduzido novamente no reator;
- M1 consiste num tanque de mistura que recebe o material recirculado dos tanques de sedimentação S1 e S3 e permite transferir o seu conteúdo para o condensador, C;
- M2 é um tanque de mistura que recebe o azoto fresco e a recirculação do azoto que vem da corrente 8;
- S2 corresponde a um segundo tanque de sedimentação onde se procede à segunda separação sólido-gás de modo a separar o polímero dos gases de reação, desta vez com a introdução de azoto;
- S3 representa um serviço auxiliar que permite separar e recuperar o azoto do propeno, este equipamento teria que ser definido numa etapa mais avançada do projeto e não na fase de projeto preliminar;
- S4 corresponde ao quarto tanque de sedimentação onde é possível proceder à separação sólido-gás que permite separar o azoto do polipropileno;
- E, representa a extrusora onde o material é aditivado e adquire a forma adequada para a comercialização;
- M3 representa o terceiro tanque de mistura através do qual são adicionados os aditivos e água ao processo. Este tanque recebe ainda a água que é recirculada pela corrente 19;
- S5 representa o quinto separador onde o polímero é seco.

Neste diagrama as setas representam o fluxo de passagem de componentes indicado por correntes numeradas de 1 a 20. As restantes formas representam os equipamentos inerentes ao processo.

A corrente 1 corresponde à corrente de entrada dos componentes a reagir – o monómero, hidrogénio e o catalisador – no reator representado pela letra R. Na corrente 1, inicialmente, são injetados todos os reagentes nas quantidades totais necessárias ao processo. No entanto, quando entra em funcionamento todo o circuito produtivo, à entrada apenas são introduzidos os componentes na medida em que são consumidos e o processo não consegue repô-los pois assume-se que é possível recircular os componentes que não foram consumidos.

Na corrente 2 encontram-se presentes o propeno, o hidrogénio e o catalisador que vão ser reintroduzidos no reator.

A corrente 3 transporta o polipropileno obtido bem como os reagentes que não reagiram no reator – propeno, hidrogénio e catalisador.

A corrente 3A é a corrente de saída do catalisador do reator, trata-se de uma corrente descontínua por onde é descarregado o catalisador desativado quando já existe uma quantidade suficientemente grande para essa mesma descarga.

As correntes 4 e 10 representam as correntes que removem, respetivamente, os reagentes que não reagiram – propeno, hidrogénio e catalisador – e o azoto dos respetivos separadores – S1 e S2. A corrente 4 transporta o monómero por reagir, o hidrogénio e o catalisador para tratamento e para serem reintroduzidos no sistema pela corrente 5. Assume-se aqui que todo o catalisador e hidrogénio por reagir foram recuperados na corrente 4. O monómero é condensado num condensador, C.

Os componentes polímero obtido e monómero por reagir, passam, através da corrente 6, de um tanque de sedimentação, S1, para o outro tanque de sedimentação, S2, sendo nestes dois tanques onde ocorrem as duas etapas de extração sólido-gás.

A corrente 7 corresponde ao azoto que é introduzido no sistema para remover vestígios de monómero do polímero. Esta corrente 7 apenas introduz o azoto até estar no circuito a quantidade adequada para o correto funcionamento do mesmo como agente de lavagem, após este momento, o azoto é totalmente recuperado e recirculado a menos que ocorram fugas de processo. A corrente 8 introduz o azoto recirculado no tanque de mistura adequado, todo o azoto necessário ao processo é inserido pela corrente 9 no tanque de sedimentação S2.

A corrente 10 transporta os vestígios de propeno removidos do polímero e o azoto para a unidade de separação S3. Do equipamento S3 saem duas correntes a 11

correspondente ao propeno que é encaminhado para o tanque de mistura M1 e a corrente 12 que encaminha o azoto para o separador S4.

A corrente 13 transfere o polímero purificado e o azoto para um novo tanque de sedimentação, S4, onde ocorre a separação sólido-gás do polipropileno e do azoto existente.

Na corrente 14 é transportado apenas o polímero já separado da restante mistura reacional para o equipamento E – extrusora.

A corrente 15 introduz os aditivos ao processo. A corrente 16 introduz no processo a água necessária enquanto a corrente 19 faz a recirculação da água no processo.

A corrente 17 consiste na água e aditivos que são introduzidos na extrusora e a corrente 18 corresponde ao fluxo de polímero, água e aditivos que são transferidos para o equipamento de separação, S5.

O polímero aditivado é encaminhado, pela corrente 20, para um silo para posterior distribuição a granel ou ensacado.

4. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

Neste capítulo pretende-se apresentar os balanços mássicos e energéticos necessários ao desenvolvimento da unidade de produção de polipropileno.

Relativamente ao balanço de massa, alguns dos aspetos mais importantes a ter em conta previamente são a produção anual que se pretende obter, bem como valores típicos de rendimento e percentagens de matéria-prima necessárias à obtenção da quantidade de polipropileno que se pretende.

No que diz respeito aos balanços energéticos é importante ter em atenção alguns aspetos como o facto da reação de polimerização de polipropileno ser uma reação exotérmica, pelo que, será a etapa de reação a mais determinante no processo. Outras etapas poderão requerer o fornecimento de energia como as etapas de extrusão e separação gás-gás azoto-propeno pelo que deve ter-se o cuidado de reaproveitar a energia gerada na reação.

Como já foi referido anteriormente neste trabalho, a reação ocorre num reator contínuo de tanque agitado. Este reator é, também, um reator catalítico de leito fluidizado, visto que, o catalisador não se encontra fixo no interior do reator. A mistura, embora heterogénea é bem agitada conseguindo-se obter uma boa distribuição da temperatura o que se torna vantajoso uma vez que se pretende que a reação ocorra em fase gasosa. Neste reator, o catalisador é suportado num sólido inerte. O facto de se tratar de um reator catalítico de leito fluidizado apresenta algumas vantagens tais como conseguir desenvolver uma grande variedade de reações químicas, consegue-se uma mistura homogénea das partículas e é, também, conseguida uma excecional transferência de calor e massa. Além disso, este tipo de reator tem sido considerado como reator “amigo do ambiente”.^[36]

4.1 Balanços de Massa

Na etapa, tipicamente, designada por balanços de massa pretende-se analisar o fluxo de matéria em todas as etapas produtivas. Neste capítulo, pretende-se desenvolver os cálculos necessários para aferir as quantidades de matérias-primas necessárias à produção da quantidade definida de produto final. Para tal, toma-se como base de cálculo o valor estimado para a produção anual de 100 000 toneladas de polipropileno. De seguida, constrói-se uma tabela, que se designa por tabela de entradas e saídas (TES), onde constam todos os materiais que intervêm na produção do polipropileno e a identificação das correntes onde

circulam por intermédio de números as correntes estão identificadas no diagrama de blocos presente na figura 26 do capítulo anterior neste trabalho. A tabela de entradas e saídas, associada ao processo de produção de polipropileno, é a tabela 4.

Tabela 4: Tabela de Entradas e Saídas do processo produtivo de PP.

Componentes/ Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Propeno																				
Hidrogénio																				
Catalisador																				
Polipropileno																				
Azoto																				
Aditivos																				
Água																				
TOTAL																				

A tabela 4 deve ser preenchida, primeiro, colocando zeros nos locais onde os componentes não estão presentes. Obtendo-se a tabela 5.

Tabela 5: Tabela de Entradas e Saídas do processo produtivo de PP com indicação dos respetivos zeros.

Componentes/ Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Propeno							0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrogénio						0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Catalisador						0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Polipropileno	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0			0	0	0		0	
Azoto	0	0	0	0	0	0					0			0	0	0	0	0	0	0
Aditivos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0				0	
Água	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0
TOTAL																				

A etapa seguinte consiste na análise da reação de produção de polipropileno. Nesta fase é necessário ter em consideração o valor de conversão de monómero em polímero.

Da análise da literatura consultada obtém-se um valor de conversão de 2 a 3% por cada passagem de monómero no reator. No entanto, e atendendo a que o monómero é recirculado para o reator, pode atingir-se um valor de conversão total de cerca de 98%.^[36]

Para efeitos de cálculo assume-se o valor de conversão de 98%. Verificou-se, também, na literatura, que a quantidade de hidrogénio para a qual se obtém a melhor taxa de conversão de propileno em polipropileno é de 2%.^[36]

Ainda pela análise da literatura consultada obtém-se a massa molar média do polímero obtido. A massa molar típica do polipropileno encontra-se entre as 50 000 e 200 000 g/mol.^[37]

Assim, é possível elaborar alguns cálculos prévios e necessários para desenvolver os balanços de massa. A massa molar média do PP obtido é determinada pela expressão 1, abaixo.

$$M(\text{PP}) = \frac{50\,000 + 200\,000}{2} = 125\,000 \text{ g/mol} \quad (1)$$

Sabendo que a massa molar do monómero é de 42,09 g/mol é possível determinar o grau de polimerização médio designado por DP:

$$DP = \frac{M(\text{PP})}{M(\text{Propeno})} = \frac{125\,000}{42,09} \cong 2970 \quad (2)$$

De seguida serão apresentados os cálculos para cada um dos componentes das correntes de fluxo mássico definidas. De modo a simplificar os cálculos, os mesmos serão apresentados em quilograma por dia.

4.1.1 Balanço de Massa ao Reator (Correntes 1, 2 e 3)

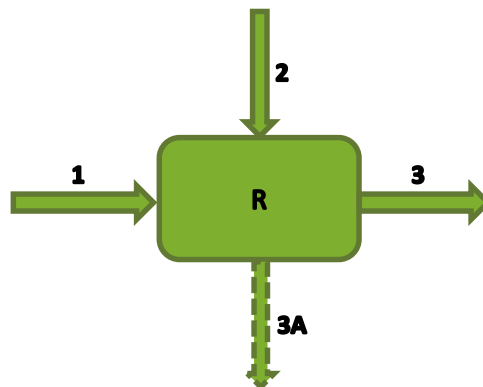


Figura 27: Representação esquemática de entradas e saídas do reator.

Admite-se um consumo de propeno de 102 000 t/ano de trabalho. Nesta etapa, assume-se um excesso de propeno de 2000 t/ano relativamente à base de cálculo de 100 000 t/ano. Assume-se que as instalações trabalham em média 330 dias por ano e não 365 dias por motivos de manutenção de equipamentos, possíveis paragens por avaria ou por motivos de férias de trabalhadores. Assim, é possível converter a quantidade de propeno à entrada para quilograma/dia:

$$m_{\text{propeno}, 1} = \frac{\text{quantidade de Propeno } \left(\frac{\text{Kg}}{\text{ano}}\right)}{\text{dias do ano}} = \frac{102\,000\,000}{330} = 309\,091 \text{ Kg/dia} \quad (3)$$

Admitindo que não ocorrem perdas no reator, a quantidade de propeno na corrente 3 será igual à quantidade de propeno na corrente 2:

$$m_{\text{propeno}, 2} = m_{\text{propeno}, 3} \quad (4)$$

Considerando a equação da conservação de matéria é possível obter a subsequente relação de propeno no reator:

$$m_{\text{propeno}, 1} + m_{\text{propeno}, 2} = m_{\text{propeno}, 3} + m_{\text{propeno}, \text{consumido}} \quad (5)$$

Na sequência das premissas anteriores é possível fazer algumas simplificações.

Atendendo ao valor de conversão obtém-se a expressão seguinte que permite obter a quantidade, em massa, de propeno consumido:

$$m_{\text{propeno}, \text{consumido}} = 98\% (m_{\text{propeno}, 1} + m_{\text{propeno}, 2}) \quad (6)$$

Podem então substituir-se as equações 4 e 6 na equação 5 obtendo-se a seguinte expressão:

$$m_{\text{propeno}, 1} + m_{\text{propeno}, 2} = m_{\text{propeno}, 2} + 98\% (m_{\text{propeno}, 1} + m_{\text{propeno}, 2}) \quad (7)$$

Procedendo à simplificação da equação 7 obtém-se a expressão seguinte:

$$m_{\text{propeno}, 1} = 98\% (m_{\text{propeno}, 1} + m_{\text{propeno}, 2}) \quad (8)$$

Através da expressão 8 é possível obter a massa de propeno que chega ao reator pela corrente 2:

$$m_{\text{propeno}, 2} = \frac{309\,091}{0,98} - 309\,091 = 6308 \text{ Kg} \quad (9)$$

O hidrogénio é também um dos componentes que é necessário adicionar na corrente de entrada. De acordo com as condições ótimas de funcionamento indicadas na bibliografia considera-se que se devem introduzir no reator 2% de hidrogénio relativamente à quantidade de monómero.^[36]

Pelos cálculos abaixo apresentados obtém-se a quantidade de hidrogénio à entrada do reator para uma base diária, ou seja, os valores apresentados correspondem a um dia de operação.

Assim, deve atender-se ao balanço mássico do componente – hidrogénio – no reator:

$$m (H_2)_{,1} + m (H_2)_{,2} = m (H_2)_{,3} + m (H_2)_{,consumido} \quad (10)$$

Admitindo que não ocorrem perdas de hidrogénio:

$$m (H_2)_{,2} = m (H_2)_{,3} \quad (11)$$

Com o auxílio da equação 11 pode proceder-se à seguinte simplificação da equação 10:

$$m (H_2)_{,1} = m (H_2)_{,consumido} \quad (12)$$

Pode então, determinar-se a quantidade de hidrogénio consumida na reação atendendo às quantidades estequiométricas da reação:

$$m (H_2)_{,consumido} = \frac{m (H_2)}{m (C_3H_6)} \times m (C_3H_6)_{,consumido} = \frac{2}{125\,007} \times 309\,091 = 5 \text{ Kg} \quad (13)$$

Assim, é possível converter a percentagem de hidrogénio em quantidade molar desprezando a quantidade de catalisador presente na reação:

$$\begin{aligned} n (H_2)_{1+2} &= \frac{\% H_2}{100\% - \% H_2} \times n (C_3H_6) = \frac{2\%}{100\% - 2\%} \times \frac{(309\,091 + 6308) \times 10^3}{42,09} = \\ &= 152\,927 \text{ mol} \quad (14) \end{aligned}$$

Sabendo que a massa molar do hidrogénio molecular é 2,02 g/mol, obtém-se, então, a massa de hidrogénio nas correntes de entrada:

$$m_{H_2, 1+2} = n \times M = 152\,927 \times 2,02 = 308\,913 \text{ g} \cong 309 \text{ Kg} \quad (15)$$

É possível obter a quantidade de hidrogénio presente na corrente 2:

$$m (H_2)_{,2} = m_{H_2, 1+2} - m (H_2)_{,consumido} = 309 - 5 = 304 \text{ Kg} \quad (16)$$

Na corrente de entrada está presente apenas mais um componente – o catalisador. Na realidade e apesar de ser comum a utilização desta designação nas reações de polimerização,

a designação catalisador não é a mais correta formalmente pois, parte deste componente, é consumido na reação e sem ele a reação não ocorreria. Ora, isto contraria a definição de catalisador – espécie que não é consumida nem produzida na reação química, apenas alterando a velocidade de reações termodinamicamente possíveis. Trata-se sim, do iniciador da reação, errada mas comumente designado por catalisador. Neste caso, considera-se a utilização de um catalisador metallocenico – $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2Me-4PhInd})_2]\text{ZrCl}_2$. Este catalisador metallocenico é suportado em sílica porosa e o metal que permite ao catalisador atuar como iniciador é o zircónio. Este catalisador apresenta características que permitem obter um elevado grau de polímero isotático e apresenta uma elevada atividade. Assim, consegue obter-se o polímero com 99% de isotaticidade e é possível obter 15 000 kg de polipropileno por mol de metal. A massa molar do catalisador selecionado é de 650 g/mol.

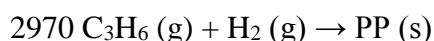
Admite-se para quantidade inicial de catalisador 15 000 kg.

A corrente 2 é a corrente que introduz os fluxos recirculados, após tratamento, no reator. Assim, a quantidade de propeno que está presente nesta corrente é o somatório do propeno que é extraído no equipamento de saída da corrente 4 (S1) e do propeno extraído no equipamento de onde sai a corrente 10 (S2), por sua vez, esta quantidade de propeno é igual à quantidade de propeno que abandonou o reator na corrente 3. Estes dois fluxos de propeno provenientes dos equipamentos de separação de onde são recuperados são misturados no equipamento M1 e a sua soma constitui a corrente 5 no que ao propeno diz respeito. Por outro lado, uma vez que, se considera recuperação total de hidrogénio e catalisador na corrente 4, a quantidade total desses componentes recuperados entram novamente no reator pela corrente 2.

A corrente identificada com o número 3 corresponde à corrente de saída do reator. Nesta corrente assume-se que sai do reator o polipropileno sintetizado, algum propeno que não reagiu, algum hidrogénio e algum catalisador, ambos por reagir.

Na corrente 3 já existe, então, o polipropileno. Para determinar a quantidade de polipropileno obtido é necessário efetuar alguns cálculos prévios.

A reação de produção do polipropileno é a apresentada abaixo, conhecendo o valor do grau de polimerização, DP:



Assim, para determinar a quantidade de polipropileno obtido assume-se:

$$M(\text{PP}) = \text{DP} \times M_{\text{propeno}} + M(\text{H}_2) = 2970 \times 42,09 + 2,02 = 125\,009 \text{ g/mol} \quad (17)$$

$$m_{PP,3} = \frac{M(PP)}{M(\text{Propeno})} \times \% \text{ convers\~{a}o} \times m(\text{propeno},_1 + m(\text{propeno},_2) =$$

$$= \frac{125\,009}{125\,007} \times 98\% \times (309\,091 + 6308) = 309\,096 \text{ Kg} \quad (18)$$

Para determinar a quantidade de catalisador que chega à corrente 3 é necessário determinar a quantidade de catalisador necessário para iniciar a reação. Para tal, deve considerar-se a quantidade de catalisador desativado na reação:

$$n_{\text{catalisador desativado}} = \frac{m(PP) \text{ obtido}}{\text{atividade do catalisador}} =$$

$$= \frac{309\,096}{15\,000} = 20,61 \text{ mol} \quad (19)$$

$$m_{\text{catalisador desativado}} = n_{\text{catalisador desativado}} \times M_{\text{catalisador}} = 20,61 \times 650 =$$

$$= 13\,394 \text{ Kg} \quad (20)$$

Na corrente 3, a quantidade de catalisador é dada pela diferença entre a quantidade total de catalisador, fornecido pelas correntes 1 e 2, e a quantidade de catalisador desativado no reator:

$$m_{\text{catalisador},3} = m_{\text{catalisador},1+2} - m_{\text{catalisador desativado}} =$$

$$= 15\,000 - 13\,394 = 1606 \text{ Kg} \quad (21)$$

Na tabela 6 estão destacadas as correntes para o equipamento reator para o qual se demonstraram os cálculos neste subcapítulo 4.1.1.

Tabela 6: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento reator.

Componentes/Correntes	1	2	3	3A
Propeno	309091	6308	6308	0
Hidrogénio	5	304	304	0
Catalisador	13394	1606	1606	13394
Polipropileno	0	0	309096	0
Azoto	0	0	0	0
Aditivos	0	0	0	0
Água	0	0	0	0
TOTAL	322490	8218	317314	13394

Neste equipamento podem considerar-se como correntes de entrada as correntes 1 e 2. Já as correntes de saída do reator são as correntes 3 e 3A. Obtém-se então o seguinte balanço para o reator:

$$\{\text{caudal de entrada}\} - \{\text{caudal de saída}\} + \{\text{taxa de produção por reação homogénea}\} = \{\text{taxa de acumulação}\} \quad (22)$$

Procede-se à sua simplificação desprezando as taxas de produção e de acumulação:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (23)$$

$$\{\text{Corrente 1} + \text{Corrente 2}\} = \{\text{Corrente 3} + \text{Corrente 3A}\} \quad (24)$$

$$\{322\,490 + 8218\} = \{317\,314 + 13\,394\} \quad (25)$$

$$\{330\,708\} = \{330\,708\} \quad (26)$$

Pela sequência das expressões 22 a 26 verifica-se a validade da relação entre caudais pelo que se confirma que o balanço mássico efetuado ao reator verifica a equação de conservação de matéria.

4.1.2 Balanço de Massa ao Separador 1 (Correntes 3, 4 e 6)

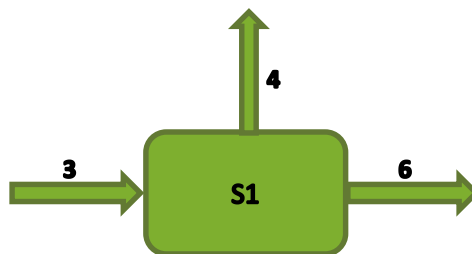


Figura 28: Representação esquemática do equipamento separador 1 e respetivas correntes de entrada e saída.

No separador S1 a corrente 3 é uma corrente de entrada tratando-se as correntes 4 e 6 de correntes de saída.

Os cálculos efetuados para a corrente identificada com o número 3 já foram demonstrados no subcapítulo 4.1.1. pelo que aqui são apresentados apenas os resultados finais.

$$m_{\text{propeno}, 3} = \frac{309\,091}{0,98} - 309\,091 = 6308 \text{ Kg} \quad (27)$$

$$m_{(\text{H}_2), 3} = m_{\text{H}_2, 1+2} - m_{(\text{H}_2), \text{consumido}} = 309 - 5 = 304 \text{ Kg} \quad (28)$$

$$m_{\text{catalisador}, 3} = m_{\text{catalisador}, 1+2} - m_{\text{catalisador desativado}} =$$

$$= 15\,000 - 13\,394 = 1606 \text{ Kg} \quad (29)$$

$$m_{PP,3} = \frac{M(\text{PP})}{M(\text{Propeno})} \times \% \text{ convers\~{a}o} \times m(\text{propeno},_1 + m(\text{propeno},_2) =$$

$$= \frac{125\,009}{125\,007} \times 98\% \times (309\,091 + 6308) = 309\,096 \text{ Kg} \quad (30)$$

A corrente 4 representa a corrente de recircula~{c}o de uma primeira etapa de separa~{c}o s~{o}lido-g~{a}s onde se pretende separar o pol~{i}mero s~{o}lido obtido dos restantes componentes que ficaram por reagir e foram transferidos do reator na forma de mistura com o produto obtido.

Nesta fase considera-se que se consegue recuperar todo o hidrog~{e}nio que n~{a}o reagiu e abandonou o reator na corrente 3, bem como, todo o catalisador. Assim, assume-se que, na corrente 4, est~{a}o presentes 304 Kg de hidrog~{e}nio e 1606 Kg de catalisador. Estes componentes, assim como, a percentagem de propeno que se consegue recuperar nesta separa~{c}o, s~{a}o encaminhados para um tanque de mistura e, posteriormente, para o condensador para serem tratados sendo depois reintroduzidos no reator pela corrente 2.

Na corrente 4 assume-se que ~{e} poss~{i}vel recuperar 70% do propeno que n~{a}o reagiu e que chega a este equipamento de extra~{c}o:

$$m_{\text{propeno},4} = m_{\text{propeno},3} \times 70\% = 6308 \times 70\% = 4416 \text{ Kg} \quad (31)$$

A corrente 6 ~{e} a corrente que transfere o polipropileno e o restante mon~{o}mero que n~{a}o foi poss~{i}vel separar do pol~{i}mero do primeiro tanque de sedimenta~{c}o para o segundo onde decorre a segunda etapa de separa~{c}o s~{o}lido-g~{a}s que permite extrair o restante mon~{o}mero. Assim, esta corrente transporta todo o polipropileno obtido – 309 096 kg – e os 30% de mon~{o}mero que n~{a}o reagiu e n~{a}o foi poss~{i}vel extrair. Na corrente 6 obt~{e}m-se a seguinte quantidade de mon~{o}mero:

$$m_{\text{propeno},6} = m_{\text{propeno},3} \times 30\% = 6308 \times 30\% = 1892 \text{ Kg} \quad (32)$$

Na tabela abaixo est~{a}o destacadas as correntes para o equipamento S1 para o qual se demonstraram os c~{a}lculos neste subcap~{i}tulo 4.1.2.

Tabela 7: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento S1.

Componentes/Correntes	3	4	6
Propeno	6308	4416	1892
Hidrogénio	304	304	0
Catalisador	1606	1606	0
Polipropileno	309096	0	309096
Azoto	0	0	0
Aditivos	0	0	0
Água	0	0	0
TOTAL	317314	6326	310988

No tanque de sedimentação, S1, a corrente correspondente ao fluxo de entrada é a corrente 3, já as correntes correspondentes ao fluxo de saída são as correntes 4 e 6. Assim, obtém-se o seguinte balanço mássico global ao equipamento:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (33)$$

$$\{\text{Corrente 3}\} = \{\text{Corrente 4} + \text{Corrente 6}\} \quad (34)$$

$$\{317\ 314\} = \{6326 + 310\ 988\} \quad (35)$$

$$\{317\ 314\} = \{317\ 314\} \quad (36)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de separação sólido-gás, S1.

4.1.3 Balanço de Massa ao Misturador 1 (Correntes 4, 5 e 11)

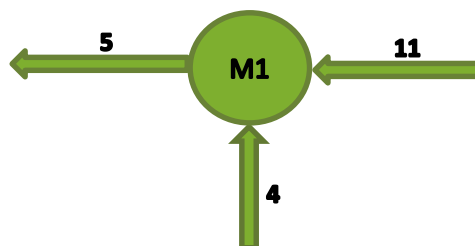


Figura 29: Representação esquemática do misturador 1 e respetivas correntes de entrada e saída.

Este equipamento recebe o propeno, o catalisador e o hidrogénio provenientes da corrente 4 e o propeno da corrente 11 tratando-se estas correntes de correntes de entrada no

equipamento M1. Estes materiais são depois encaminhados pela corrente 5 para o condensador C sendo esta uma corrente de saída.

A corrente identificada pelo número 4 já foi determinada pelo que se apresentam abaixo os resultados:

$$m_{H_2, 4} = 304 \text{ Kg} \quad (37)$$

$$m_{\text{catalisador}, 4} = 1606 \text{ Kg} \quad (38)$$

$$m_{\text{propeno}, 4} = m_{\text{propeno}, 3} \times 70\% = 6182 \times 70\% = 4416 \text{ Kg} \quad (39)$$

A corrente 11 é a corrente que transporta o propeno que chega ao separador S3 encaminhado pela corrente 10. Este propeno corresponde a todo o propeno que chega ao separador S2 pela corrente 6 admitindo recuperação total nestes separadores. Assim, a corrente 11 é constituída pelo propeno que chega à corrente 6:

$$m_{\text{propeno}, 11} = 1892 \text{ Kg} \quad (40)$$

Como é fácil de interpretar pela análise da figura 29, a corrente 5 corresponde ao somatório dos componentes introduzidos pelas correntes 4 e 11 no misturador M1:

$$m_{\text{propeno}, 5} = m_{\text{propeno}, 4} + m_{\text{propeno}, 11} = 4416 + 1892 = 6308 \text{ Kg} \quad (41)$$

$$m_{H_2, 5} = m_{H_2, 4} = 304 \text{ Kg} \quad (42)$$

$$m_{\text{catalisador}, 5} = m_{\text{catalisador}, 4} = 1606 \text{ Kg} \quad (43)$$

Os resultados encontram-se sistematizados na tabela 8.

Tabela 8: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Misturador 1.

Componentes/Correntes	4	5	11
Propeno	4416	6308	1892
Hidrogénio	304	304	0
Catalisador	1606	1606	0
Polipropileno	0	0	0
Azoto	0	0	0
Aditivos	0	0	0
Água	0	0	0
TOTAL	6326	8218	1892

No tanque de mistura, M1, as correntes correspondentes ao fluxo de entrada são as correntes 4 e 11, já a corrente correspondente ao fluxo de saída é a corrente 5. Assim, obtém-se o seguinte balanço mássico global ao equipamento:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (44)$$

$$\{\text{Corrente 4} + \text{Corrente 11}\} = \{\text{Corrente 5}\} \quad (45)$$

$$\{6326 + 1892\} = \{8218\} \quad (46)$$

$$\{8218\} = \{8218\} \quad (47)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de mistura, M1.

4.1.4 Balanço de Massa ao Condensador (Correntes 2 e 5)

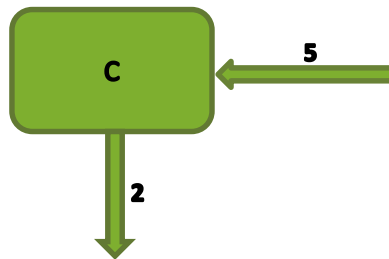


Figura 30: Representação esquemática do condensador e respetivas correntes de entrada e saída.

No condensador entra a corrente 5 que contém propeno, catalisador e hidrogénio recuperados ao longo do processo produtivo. A corrente 2 corresponde à corrente que transporta os mesmos componentes que haviam entrado no condensador, mas agora já tratados, para o reator. Uma vez que já foram efetuados os cálculos para ambas as correntes evidenciam-se neste subcapítulo os valores determinados na forma de tabela, trata-se da tabela 9.

Tabela 9: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Condensador.

Componentes/Correntes	2	5
Propeno	6308	6308
Hidrogénio	304	304
Catalisador	1606	1606
Polipropileno	0	0
Azoto	0	0
Aditivos	0	0
Água	0	0
TOTAL	8218	8218

No equipamento condensador, C, a corrente de entrada é então a corrente 5. O fluxo de matéria sai do condensador pela corrente 2. Obtém-se então o seguinte balanço mássico para o condensador:

$$\{\text{caudal de entrada}\} - \{\text{caudal de saída}\} + \{\text{taxa de produção por reação homogénea}\} = \{\text{taxa de acumulação}\} \quad (48)$$

Uma vez que no condensador não há produção de matéria e admitindo que não ocorre acumulação:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (49)$$

$$\{\text{Corrente 5}\} = \{\text{Corrente 2}\} \quad (50)$$

$$\{8218\} = \{8218\} \quad (51)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o condensador.

4.1.5 Balanço de Massa ao Misturador 2 (Correntes 7, 8 e 9)

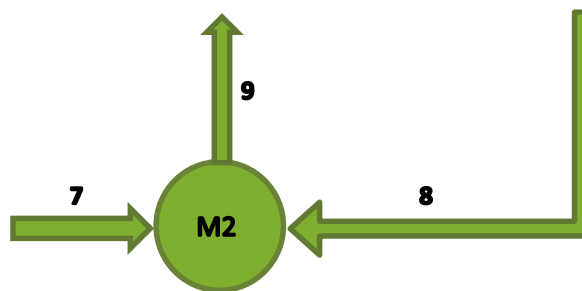


Figura 31: Esquema representativo do equipamento misturador M2 e respetivas correntes de entradas e saídas.

É através do misturador que é introduzido o azoto no processo. A corrente 7 diz respeito ao azoto introduzido no segundo tanque de sedimentação para proceder à purificação do polímero removendo os vestígios ainda presentes nesta etapa. De modo a garantir a completa separação do propeno do polímero sólido considera-se razoável introduzir uma quantidade de azoto que permita remover todo o monómero que chega a esta

etapa. Assim, considera-se um excesso de 100% de azoto relativamente ao monómero que chega a esta etapa de separação.

$$n (N_2), 7 = 2 \times n (\text{Propeno}), 6 = 2 \times \frac{m (\text{Propeno}), 6}{M (\text{Propeno})} = 2 \times \frac{1892 \times 10^3}{42,09} = 89\,903 \text{ mol} \quad (52)$$

Para obter a quantidade de azoto, em massa, que é necessário nesta etapa basta converter a quantidade molar obtida anteriormente:

$$m (N_2), 7 = n (N_2), 7 \times M (N_2) = 89\,903 \times 28,02 = 2\,519\,082 \text{ g} = 2519 \text{ Kg} \quad (53)$$

De acordo com o esquema da figura 31 é possível verificar que a corrente de entrada 8 é uma corrente de recirculação. Tal significa que após a entrada em funcionamento do sistema de recirculação e admitindo que se recupera todo o azoto, todo o azoto passa a entrar no misturador M2 pela corrente 8 não sendo necessário introduzir azoto pela corrente 7. A corrente 8 inicialmente não contém nenhum componente como representado na tabela 10 mas passará a transportar 2519 Kg de azoto quando se iniciar a recirculação.

A corrente 9 é a corrente responsável por transportar o azoto que chega ao Misturador M2 para o tanque de sedimentação S2. A corrente 9 transporta então os 2519 Kg de azoto sejam eles provenientes da corrente 7 ou da corrente 8.

Na tabela 10 estão destacadas as correntes correspondentes ao equipamento para o qual se descreveram os fluxos de massa neste subcapítulo 4.1.5.

Tabela 10: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Misturador M2.

Componentes/Correntes	7	8	9
Propeno	0	0	0
Hidrogénio	0	0	0
Catalisador	0	0	0
Polipropileno	0	0	0
Azoto	2519	0	2519
Aditivos	0	0	0
Água	0	0	0
TOTAL	2519	0	2519

Efetuando o balanço mássico global ao equipamento sabe-se que no segundo equipamento de mistura, M2, as correntes de entrada de matéria são as correntes 7 e 8. Neste equipamento a corrente de saída de matéria é a corrente 9:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (54)$$

$$\{\text{Corrente 7} + \text{Corrente 8}\} = \{\text{Corrente 9}\} \quad (55)$$

$$\{2519 + 0\} = \{2519\} \quad (56)$$

$$\{2519\} = \{2519\} \quad (57)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de mistura, M2.

4.1.6 Balanço de Massa ao Separador 2 (Correntes 6, 9, 10 e 13)

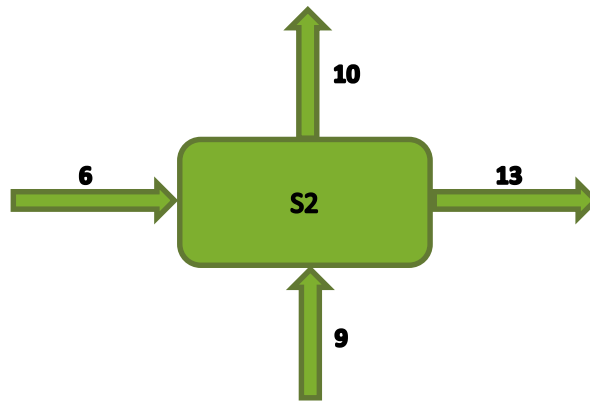


Figura 32: Esquema representativo do equipamento de separação S2 e respetivas correntes de entradas e saídas.

No segundo equipamento de separação sólido-gás, S2, as correntes de entrada de matéria são as correntes 6 e 9. Neste equipamento as correntes de saída de matéria são as correntes 10 e 13.

A corrente 6 é a corrente que transfere o polipropileno e o restante monómero que não foi possível separar do polímero do primeiro tanque de sedimentação para o segundo onde decorre a segunda etapa de separação sólido-gás que permite separar o restante

monómero. Assim, esta corrente transporta todo o polipropileno obtido – 309 096 kg – e os 30% de monómero que não reagiu e não foi possível extrair. Na corrente 6 obtém-se a seguinte quantidade de monómero:

$$m_{\text{propeno}, 6} = m_{\text{propeno}, 3} \times 30\% = 6308 \times 30\% = 1892 \text{ Kg} \quad (58)$$

A corrente 9 é a corrente responsável por transportar o azoto que chega ao Misturador M2 para o tanque de sedimentação S2. A corrente 9 transporta então os 2519 Kg de azoto.

A corrente 10 é uma corrente de saída de monómero removido ao polímero e de azoto utilizado nessa operação de separação. A corrente 10 transporta os 2519 Kg de azoto que são adicionados ao equipamento de separação S2 bem como a totalidade do monómero que chega a este equipamento pela corrente 6 – 1892 Kg de propeno.

Relativamente à corrente 13, trata-se da corrente responsável por encaminhar o polímero purificado para o separador, S4, encarregue de separar o polímero do azoto. Esta corrente transporta a totalidade do polímero que chega ao separador S2 e vestígios de azoto cujas quantidades são consideradas desprezáveis para efeitos de cálculo de balanço mássico pois assume-se que todo o azoto transita para o separador S3 pela corrente 10. Então a corrente 13 transfere 309 096 Kg de polipropileno para o separador S4.

A sistematização dos valores obtidos e dos cálculos encontra-se na tabela 11.

Tabela 11: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S2.

Componentes/Correntes	6	9	10	13
Propeno	1892	0	1892	0
Hidrogénio	0	0	0	0
Catalisador	0	0	0	0
Polipropileno	309096	0	0	309096
Azoto	0	2519	2519	0
Aditivos	0	0	0	0
Água	0	0	0	0
TOTAL	310988	2519	4411	309096

É, então, oportuno apresentar o balanço mássico global ao equipamento separador S2:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (59)$$

$$\{\text{Corrente 6} + \text{Corrente 9}\} = \{\text{Corrente 10} + \text{Corrente 13}\} \quad (60)$$

$$\{310\ 988 + 2519\} = \{4411 + 309096\} \quad (61)$$

$$\{313\ 507\} = \{313\ 507\} \quad (62)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de separação sólido-gás, S2.

4.1.7 Balanço de Massa ao Separador 3 (Correntes 10, 11 e 12)

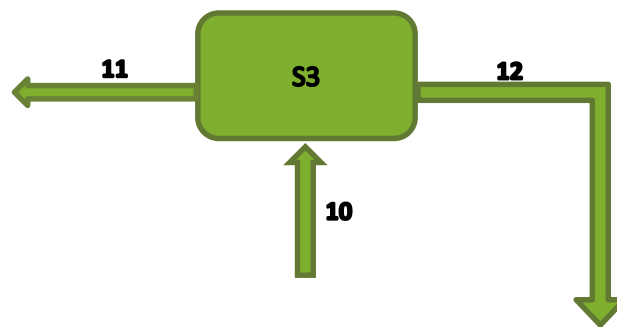


Figura 33: Esquema representativo do equipamento de separação S3 e respectivas correntes de entradas e saídas.

O material que chega ao separador S3 pela única corrente de entrada – corrente 10 – é uma mistura de azoto e propeno que se pretende separar neste equipamento. Trata-se de uma mistura de dois gases cuja separação é considerada no âmbito deste trabalho como processo auxiliar pelo que não será estudada aprofundadamente, é importante, no entanto, salientar a sua existência para se conseguir justificar o reaproveitamento tanto do propeno como do azoto.

Posto isto, considera-se que chega à corrente 10 a totalidade de monómero que chega ao separador S2 transportado pela corrente 6. Chega à corrente 10 a quantidade de 1892 Kg de propeno. A corrente 10 transfere a totalidade de azoto que entra no separador 2 para o separador 3. A corrente 10 transporta 2519 Kg de azoto.

Admitindo que todo o propeno é separado do azoto no equipamento S3, a quantidade total existente na corrente 11 são 1892 Kg de propeno.

Efetuada a mesma admissão que para o propeno, sendo todo o azoto separado, 2519 Kg de azoto são transportados pela corrente 12.

Tabela 12: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S3.

Componentes/Correntes	10	11	12
Propeno	1892	1892	0
Hidrogénio	0	0	0
Catalisador	0	0	0
Polipropileno	0	0	0
Azoto	2519	0	2519
Aditivos	0	0	0
Água	0	0	0
TOTAL	4411	1892	2519

Efetua-se o balanço mássico global para o equipamento de separação S3.

No equipamento de separação gás-gás, S3, a corrente de entrada é a corrente 10 ocorrendo saída de material pelas correntes 11 e 12 obtendo-se o seguinte balanço mássico global do equipamento:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (63)$$

$$\{\text{Corrente 10}\} = \{\text{Corrente 11} + \text{Corrente 12}\} \quad (64)$$

$$\{4411\} = \{1892 + 2519\} \quad (65)$$

$$\{4411\} = \{4411\} \quad (66)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de separação gás-gás, S3.

4.1.8 Balanço ao equipamento Separador 4 (Correntes 8, 12, 13 e 14)

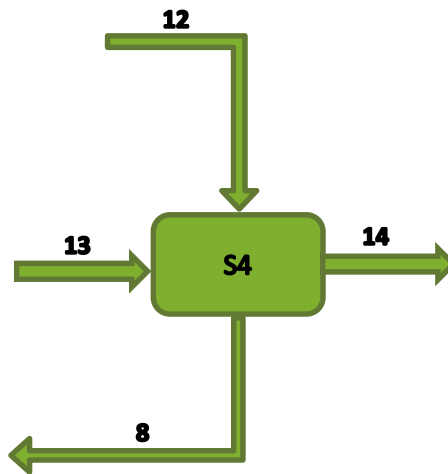


Figura 34: Esquema representativo do equipamento de separação S4 e respectivas correntes de entradas e saídas.

O separador S4 surge neste processo com o intuito de proceder à separação do polímero obtido do azoto utilizado para remover o propeno. As correntes de entrada neste equipamento são as correntes 12 e 13 enquanto as correntes de saída são as correntes 8 e 14.

A corrente 13 permite a entrada do polímero purificado no separador S4, esta corrente permite a transferência da totalidade do polipropileno – 309 096 Kg.

A corrente 12 introduz no separador S4 o azoto recuperado no equipamento S3, ou seja, transporta 2519 Kg de azoto.

A corrente 8 transfere os 2519 Kg azoto que chega ao equipamento S4 para o respetivo tanque de mistura M2.

A corrente 14 transporta os 309 096 Kg de polipropileno que haviam chegado ao separador S4.

As informações relativas aos fluxos de massa deste equipamento encontram-se na tabela 13.

Tabela 13: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento Separador S4.

Componentes/Correntes	8	12	13	14
Propeno	0	0	0	0
Hidrogénio	0	0	0	0
Catalisador	0	0	0	0
Polipropileno	0	0	309096	309096
Azoto	2519	2519	0	0
Aditivos	0	0	0	0
Água	0	0	0	0
TOTAL	2519	2519	309096	309096

É, ainda, pertinente efetuar o balanço mássico global ao equipamento de separação S4.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (67)$$

$$\{\text{Corrente 12} + \text{Corrente 13}\} = \{\text{Corrente 8} + \text{Corrente 14}\} \quad (68)$$

$$\{2519 + 309\,096\} = \{2519 + 309\,096\} \quad (69)$$

$$\{311\,615\} = \{311\,615\} \quad (70)$$

4.1.9 Balanço de Massa ao equipamento Misturador 3 (Correntes 15, 16, 17 e 19)

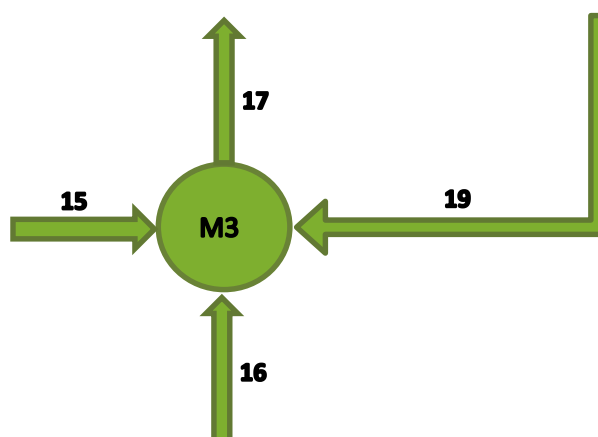


Figura 35: Esquema representativo do equipamento de mistura M3 e respetivas correntes de entradas e saídas.

No equipamento de mistura 3 são misturados os aditivos e a água para que depois sejam encaminhados para a extrusora. Neste equipamento as correntes 15, 16 e 19 são correntes de entrada e a corrente 17 é a corrente de saída.

A corrente 15 corresponde à corrente de entrada de aditivos na extrusora. Considera-se que os aditivos podem ser de vários tipos desde estabilizadores a corantes dependendo das especificidades exigidas pelos clientes. Não se tendo encontrado na literatura valores típicos de quantidades de aditivos para o polímero assume-se uma percentagem de 5% de aditivos em relação ao produto que chega à extrusora. Assim, define-se a quantidade de aditivos a introduzir pela corrente 15:

$$m(\text{aditivos}),_{15} = 5\% \times m(\text{PP}),_{14} = 5\% \times 309\,096 = 15\,455 \text{ Kg} \quad (71)$$

A corrente 16 introduz a água necessária ao funcionamento da extrusora. Relativamente à quantidade de água assume-se que esta se encontra presente nesta corrente em 60% relativo à quantidade de polipropileno que chega à extrusora.

Obtém-se ainda a quantidade de água que é introduzida na extrusora pela corrente 16:

$$m(\text{H}_2\text{O}),_{16} = 60\% \times m(\text{PP}),_{14} = 60\% \times 309\,096 = 185\,458 \text{ Kg} \quad (72)$$

Neste ponto, importa ressaltar que esta quantidade de água é introduzida no misturador pela corrente 16 até que entre em funcionamento o sistema de recirculação pois, admitindo que não ocorrem perdas, é possível operar em circuito fechado, ou seja, a água necessária é proveniente da recirculação. Assim, a corrente 19 conterà a totalidade da água necessária – 185 458 Kg, quando a alimentação da água estiver fechada (corrente 16). Para efeitos de cálculo considera-se aqui a situação em que a recirculação está parada encontrando-se esta corrente sem matéria.

A corrente de saída é a corrente 17 e permite introduzir na extrusora os componentes misturados no equipamento M3. Assim, a corrente 17 contém 185 458 Kg de água e 15 455 Kg de aditivos.

Apresentam-se os resultados obtidos na tabela 14.

Tabela 14: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento de mistura M3.

Componentes/Correntes	15	16	17	19
Propeno	0	0	0	0
Hidrogénio	0	0	0	0
Catalisador	0	0	0	0
Polipropileno	0	0	0	0
Azoto	0	0	0	0
Aditivos	15455	0	15455	0
Água	0	185458	185458	0
TOTAL	15455	185458	200913	0

Efetua-se o balanço mássico global:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (73)$$

$$\{\text{Corrente 15} + \text{Corrente 16} + \text{Corrente 19}\} = \{\text{Corrente 17}\} \quad (74)$$

$$\{15\ 455 + 185\ 458 + 0\} = \{200\ 913\} \quad (75)$$

$$\{200\ 913\} = \{200\ 913\} \quad (76)$$

4.1.10 Balanço de Massa ao equipamento Extrusora (Correntes 14, 17 e 18)

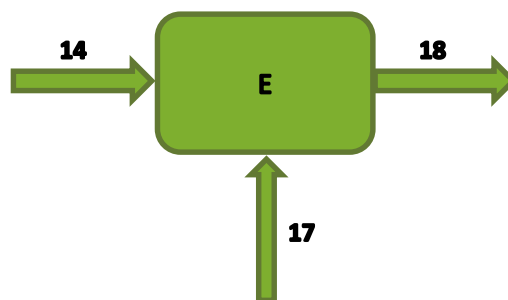


Figura 36: Esquema representativo do equipamento de Extrusora e respetivas correntes de entradas e saídas.

Ao equipamento extrusora chegam as correntes 14 e 17. A corrente que corresponde à corrente de saída da extrusora é a corrente 18.

A corrente 14 é a corrente que transporta o polipropileno para a extrusora onde será transformado em grânulos e aditivado com os estabilizadores necessários, bem como, com

as cores encomendadas pelos clientes. Esta corrente transporta a totalidade do polímero obtido – 309 096 kg.

A água e aditivos chegam à extrusora através da corrente 17 e representam o somatório dos componentes introduzidos pelas correntes 15 e 16 no equipamento de mistura M3. A quantidade de aditivos que chegam a este equipamento é igual à quantidade de aditivos introduzida pela corrente 15 no equipamento de mistura M3 – 15 455 Kg. Já a quantidade de água introduzida pela corrente 17 na extrusora é 185 458 Kg.

A corrente 18 não é mais do que o somatório dos componentes que chegam à extrusora e são encaminhados por esta corrente para o último equipamento de separação S5 com o intuito de separar a água do polipropileno aditivado.

A corrente 18 transporta 510 009 Kg de matéria.

A tabela 14 resume as entradas e saídas de material nos equipamentos.

Tabela 15: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento extrusora, E.

Componentes/Correntes	14	17	18
Propeno	0	0	0
Hidrogénio	0	0	0
Catalisador	0	0	0
Polipropileno	309096	0	309096
Azoto	0	0	0
Aditivos	0	15455	15455
Água	0	185458	185458
TOTAL	309096	200913	510009

Apresenta-se abaixo o balanço mássico global à extrusora:

No equipamento extrusora, E, as correntes de entrada são a corrente 14 e a corrente 17. A corrente de saída da extrusora é a corrente 18. Obtém-se, então o seguinte balanço mássico global na extrusora:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (77)$$

$$\{\text{Corrente 14} + \text{Corrente 17}\} = \{\text{Corrente 18}\} \quad (78)$$

$$\{309\ 096 + 200\ 913\} = \{510\ 009\} \quad (79)$$

$$\{510\ 009\} = \{510\ 009\} \quad (80)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de extrusão, E.

4.1.11 Balanço de Massa ao equipamento de separação 5 (Correntes 18, 19 e 20)

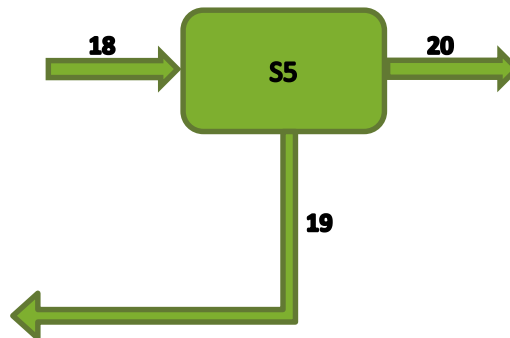


Figura 37: Esquema representativo do equipamento de Separação S5 e respectivas correntes de entradas e saídas.

A corrente 18 encaminha o polipropileno aditivado e a água para o equipamento de separação S5 que poderá ser uma centrífuga, um separador gravítico ou um ciclone uma vez que se trata de uma separação sólido-líquido onde se procede à separação do polipropileno e da água. Aqui, está presente todo o polímero produzido com toda a quantidade de aditivos incorporada e a água que havia sido introduzida na extrusora. A corrente 18 transporta então 309 096 kg de polipropileno aditivado com 15 455 kg de aditivos e 185 458 kg de água.

A corrente 19 trata-se de uma corrente de recirculação e é a corrente responsável por transportar a água recuperada do separador 5 para o misturador 3 novamente. Assume-se que toda a água é recuperada. Então, esta corrente transporta 185 458 kg de água após o início do funcionamento da recirculação.

A corrente 20 transporta o produto final – polipropileno aditivado em grânulos seco – para o silo de armazenamento de produto final. Daí, o produto poderá ser carregado para camião para transporte a granel direto para o cliente, ou poderá seguir para um sistema de embalagem onde poderá ser embalado em big bags para embalagens até aos 1500 kg ou em sacos de 25 kg para montar em paletes. A quantidade de polipropileno que chega a esta etapa é de 309 096 kg e de aditivos é de 15 455 kg.

Representa-se na tabela 15 os valores de cada componente em cada corrente relativa a este equipamento de separação.

Tabela 16: Identificação e resultados dos cálculos efetuados para o equipamento de separação S5.

Componentes/Correntes	18	19	20
Propeno	0	0	0
Hidrogénio	0	0	0
Catalisador	0	0	0
Polipropileno	309096	0	309096
Azoto	0	0	0
Aditivos	15455	0	15455
Água	185458	185458	0
TOTAL	510009	185458	324551

Efetua-se abaixo, o balanço de massa global ao equipamento de separação S5.

No equipamento de separação S5, a corrente de entrada é a 18 e as correntes que representam a saída do material para fora do equipamento de centrifugação são as correntes 19 e 20. Assim, obtêm-se as seguintes relações:

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (81)$$

$$\{\text{Corrente 18}\} = \{\text{Corrente 19} + \text{Corrente 20}\} \quad (82)$$

$$\{510\ 009\} = \{185\ 458 + 324\ 551\} \quad (83)$$

$$\{510\ 009\} = \{510\ 009\} \quad (84)$$

A igualdade é verdadeira, logo, a relação entre caudais está correta para o equipamento de separação S5.

4.1.12 Balanço Mássico Global ao Processo

O balanço mássico global permite verificar a validade dos cálculos efetuados para a totalidade das correntes de passagem de matéria. Este balanço pode ser efetuado através da igualdade entre o somatório do valor total de todas as correntes de entrada e o somatório do valor total de todas as correntes de saída.

$$\begin{aligned} \{\text{caudal de entrada}\} - \{\text{caudal de saída}\} + \{\text{taxa de produção por reação homogénea}\} = \\ = \{\text{taxa de acumulação}\} \quad (85) \end{aligned}$$

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (86)$$

$$\{\text{Corrente 1} + \text{Corrente 7} + \text{Corrente 15} + \text{Corrente 16}\} = \quad (87)$$

$$= \{\text{Corrente 20} + \text{Corrente 3A}\}$$

Admitindo a recirculação da totalidade da água e do azoto:

$$\{\text{Corrente 1} + \text{Corrente 15}\} = \{\text{Corrente 20}\} \quad (88)$$

$$\{322\,490 + 15\,455\} = \{324\,551 + 13\,394\} \quad (89)$$

$$\{337\,945\} = \{337\,945\} \quad (90)$$

Como é possível verificar pela equação 90, verifica-se a igualdade pelo que ocorre conservação de matéria. Neste capítulo foram realizadas diversas aproximações e admitidos diversos valores, tais como, percentagens de recuperação e de componentes a adicionar ao processo, pelo que, será aconselhável, em etapas mais avançadas do projeto da unidade industrial, montar uma unidade piloto e recorrer a vários testes, incluindo testes laboratoriais de modo a ser possível efetuar os ajustes que se considerem necessários aos cálculos apresentados.

4.2 Balanços de Energia

Neste capítulo procede-se ao balanço de energia às operações do processo onde se considera existirem trocas térmicas relevantes. Numa análise mais completa ter-se-ia de quantificar energeticamente todas as operações, incluindo os serviços auxiliares e áreas administrativas, de modo a proceder à otimização de consumos e análise de eventuais possibilidades de integração energética.

Assim, de uma forma geral, pode afirmar-se que o reator será um equipamento com necessidade de arrefecimento, uma vez que, a reação é fortemente exotérmica. Este arrefecimento será proporcionado pela entrada de propeno no reator. Considera-se que o reator é o principal equipamento em termos de transferência de energia no processo, pelo que, será necessário efetuar o respetivo balanço de energia.

4.2.1 Reator

Para efeitos de cálculo é necessário estabelecer os valores de temperatura e pressão a que se encontram as diferentes correntes de entrada e saída do reator. Assim, de acordo com o que é apresentado na literatura para o processo Novolen no qual é baseado este projeto, em que é referido que a temperatura da reação se encontra entre 70 e 80 °C e a pressão se encontra entre os 3 e 4 MPa, estabelecem-se as condições de operação. ^[27] Assumem-se os valores correspondentes a uma estimativa mais pessimista trabalhando com a temperatura de 80 °C e uma pressão de 4 MPa. É ainda necessário estabelecer os valores de referência os quais é possível considerar os valores de temperatura e pressão ambiente. O valor da pressão é desprezado tendo em consideração que representa trabalho mecânico de compressão e este pode ser desprezado para efeitos de cálculo de balanços de energia devendo, no entanto, ser considerado no dimensionamento dos equipamentos e tubagens a eles inerentes. Assume-se como temperatura de referência 25 °C. Pode então atender-se à figura 38 que representa os fluxos de entrada e saída do reator com os valores de temperaturas necessários aos cálculos de balanços de energia.

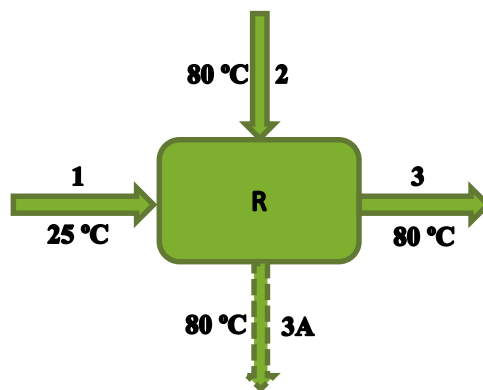


Figura 38: Representação dos valores de temperatura no reator.

Para determinar o calor envolvido na corrente 1 é necessário proceder a algumas simplificações. Assim, conhece-se a equação de conservação da energia:

$$E_{\text{envolvida no processo}} = E_p + E_c + U \quad (91)$$

Admitindo o estado estacionário considera-se desprezável a contribuição da energia potencial e da energia cinética, obtendo-se a expressão 92:

$$E_{\text{envolvida no processo}} = U \quad (92)$$

Sabendo que a variação da energia interna admite as contribuições do calor e do trabalho e sabendo que o trabalho apresenta as componentes trabalho mecânico e trabalho de transporte dos componentes do reator e para o reator:

$$\Delta U = Q + W \quad (93)$$

Apresenta-se a expressão correspondente ao trabalho:

$$W = W_s - \Delta(PV) \quad (94)$$

Substitui-se a equação 94 na equação 93 obtendo-se a equação 95:

$$\Delta U = Q + W_s - \Delta(PV) \quad (95)$$

Conhecendo a equação referente à variação da entalpia:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (96)$$

Substitui-se a equação 95 na equação 96 obtendo-se a equação 97:

$$\Delta H = Q + W_s - \Delta(PV) + \Delta(PV) \quad (97)$$

Uma vez que o processo é contínuo e admitindo estado estacionário admite-se que não ocorrem variações de pressão ou volume, a componente do trabalho mecânico na forma de potência de agitação é desprezável por se tratar de um processo contínuo:

$$\Delta H = Q \quad (98)$$

A variação da entalpia apresenta a componente da reação e a componente associada ao processo daqui em diante designada de variação de entalpia sensível:

$$\Delta_r H + \Delta_{\text{sens}} H = Q \quad (99)$$

Começa-se então por determinar a variação de entalpia sensível para as várias correntes associadas ao reator.

Na corrente 1 os componentes presentes são o propeno, o hidrogénio e o catalisador. É então necessário conhecer a entalpia ou o calor específico dos componentes e atender às quantidades dos mesmos presentes na corrente 1. As quantidades dos componentes foram determinadas pelos balanços de massa. Já os valores do calor específico são valores

habitualmente tabelados. Relativamente aos valores das entalpias podem ser calculados ou estar já tabelados.

Para a corrente 1 é possível elaborar a seguinte tabela de dados:

Tabela 17: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 1.

Componente	Quantidade na Corrente 1 (Kg)	Cp (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Propeno	309091	64,32 ^[38]
Hidrogénio	5	28,8 ^[39]
Catalisador	13394	705,38

Na corrente 1 admite-se apenas a contribuição do propeno e do catalisador pois o hidrogénio é uma substância elementar logo a sua entalpia é nula.

É possível determinar o calor específico do catalisador pelo método da contribuição de elementos. Atendendo à fórmula química do catalisador [Me₂Si(2Me-4PhInd)₂]ZrCl₂, recorrendo a tabelas de contribuição dos elementos e recorrendo à regra de Kopp, é possível estimar o Cp do catalisador através da adição do Cp específico dos elementos químicos presentes, à temperatura de 298 K é possível determinar o Cp do catalisador^[40].

$$\begin{aligned} C_{p, \text{ catalisador}} &= n \times C + m \times H + z \times Zr + y \times Cl + c \times Si = \\ &= 34 \times 10,89 + 32 \times 7,56 + 1 \times 26,82 + 2 \times 24,69 + 1 \times 17,00 = \\ &= 705,38 \text{ J/mol K} \quad (100) \end{aligned}$$

Obtém-se a seguinte expressão:

$$H_1 = H_1 (\text{propeno}) + H_1 (\text{H}_2) + H_1 (\text{catalisador}) \quad (101)$$

$$H_1 = n_{\text{propeno}} \int_{298}^{298} C_p dT + n(\text{H}_2) \int_{298}^{298} C_p dT + n_{\text{catalisador}} \int_{298}^{298} C_p dT \quad (102)$$

$$H_1 = n_{\text{propeno}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n_{\text{catalisador}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) \quad (103)$$

$$H_1 = \frac{309\,091}{42,09} \times 64,32 \times (298 - 298) + \frac{13\,394}{650\,000} \times 705,38 \times (298 - 298) \quad (104)$$

$$H_1 = 0 \text{ kJ/dia} \quad (105)$$

Na corrente 2 estão presentes os componentes propeno, hidrogénio e catalisador. Assume-se que se encontram à temperatura de 80 °C e as quantidades em que se encontram estão expressas na tabela 16.

Tabela 18: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 2.

Componente	Quantidade na Corrente 1 (Kg)	Cp (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Propeno	6308	64,32 [38]
Hidrogénio	304	28,8 [39]
Catalisador	1606	705,38

Na corrente 2, a entalpia sensível pode então ser expressa recorrendo à expressão 105:

$$H_2 = H_2 (\text{propeno}) + H_2 (\text{H}_2) + H_2 (\text{catalisador}) \quad (106)$$

$$H_2 = n_{\text{propeno}} \times \int_{298}^{353} C_p dT + n(\text{H}_2) \int_{298}^{353} C_p dT + n_{\text{catalisador}} \int_{298}^{353} C_p dT \quad (107)$$

$$H_2 = n_{\text{propeno}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n(\text{H}_2) \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n_{\text{catalisador}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) \quad (108)$$

$$H_2 = \frac{6308}{42,09} \times 64,32 \times (353 - 298) + \frac{304}{2,02} \times 28,8 \times (353 - 298) + \frac{1606}{650} \times 705,38 \times (353 - 298) \quad (109)$$

$$H_2 = 8,64 \times 10^5 \text{ kJ/dia} \quad (110)$$

Na corrente 3A, apenas está presente o catalisador com a quantidade de 13 394 Kg, à temperatura de 80 °C, podendo determinar-se a entalpia desta corrente da seguinte forma:

$$H_{3A} = H_{3A} (\text{catalisador}) \quad (111)$$

$$H_{3A} = n_{\text{catalisador}} \int_{298}^{353} C_p dT \quad (112)$$

$$H_{3A} = n_{\text{catalisador}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) \quad (113)$$

$$H_{3A} = \frac{13\,394}{650} \times 705,38 \times (353 - 298) \quad (114)$$

$$H_{3A} = 7,99 \times 10^5 \text{ kJ/dia} \quad (115)$$

Na corrente 3, estão presentes os componentes propeno, hidrogénio, catalisador e polipropileno nas quantidades indicadas na tabela 19:

Tabela 19: Valores de entalpia, calor específico e massa para os diferentes componentes presentes na corrente 3.

Componente	Quantidade na Corrente 3 (Kg)	Cp (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Propeno	6308	64,32 [38]
Hidrogénio	304	28,8 [39]
Catalisador	1606	705,38
Polipropileno	309096	Cp = 1,5912 x 10 ⁶ T ⁻² + 0,3837 T - 64,551 [9]

Para determinar a entalpia da corrente 3 deve ter-se em consideração a entalpia de cada um dos componentes na corrente 3:

$$H_3 = H_3 (\text{propeno}) + H_3 (\text{H}_2) + H_3 (\text{catalisador}) + H_3 (\text{PP}) \quad (116)$$

$$H_3 =$$

$$n_{\text{propeno}} \times \int_{298}^{353} C_p dT + n(\text{H}_2) \int_{298}^{353} C_p dT + n_{\text{catalisador}} \int_{298}^{353} C_p dT + n_{\text{PP}} \int_{298}^{353} C_p dT \quad (117)$$

$$H_3 = n_{\text{propeno}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n(\text{H}_2) \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n_{\text{catalisador}} \times C_p \times (T_1 - T_{\text{ref}}) + n_{\text{PP}} \int_{298}^{353} \left[\frac{1,5912 \times 10^6}{T^2} + 0,3837 T - 64,551 \right] \quad (118)$$

$$H_3 = \frac{6308}{42,09} \times 64,32 \times (353-298) + \frac{304}{2,02} \times 28,8 \times (353-298) + \frac{1606}{650} \times 705,38 \times (353-298) + \frac{309\,096}{125\,009} \times \left[-\frac{1,5912 \times 10^6}{T} + 0,3837 T^2 + 64,551 T \right]_{298}^{353} \quad (119)$$

$$H_3 = \frac{6308}{42,09} \times 64,32 \times (353-298) + \frac{304}{2,02} \times 28,8 \times (353-298) + \frac{1606}{650} \times 705,38 \times (353-298) + \frac{309\,096}{125\,009} \times 18\,120 \quad (120)$$

$$H_3 = 9,09 \times 10^5 \text{ kJ/dia} \quad (121)$$

Efetutando-se o balanço de entalpia sensível ao reator, sem ter ainda em conta a entalpia de reação, verifica-se:

$$\{\text{Variação de Entalpia}\} = \{\text{Entalpia de saída}\} - \{\text{Entalpia de entrada}\} \quad (122)$$

$$\{\text{Variação de Entalpia}\} = \{\text{Corrente 3A}\} + \{\text{Corrente 3}\} - \{\text{Corrente 1}\} - \{\text{Corrente 2}\} \quad (123)$$

$$\{0\} + \{8,64 \times 10^5\} = \{7,99 \times 10^5\} + \{9,09 \times 10^5\} \quad (124)$$

$$\{8,64 \times 10^5\} = \{1,71 \times 10^6\} \quad (125)$$

Assim, obtém-se o valor da variação de entalpia sensível aplicando a diferença de entalpias entre as entalpias relativas às correntes de saída menos as entalpias das correntes de entrada:

$$\Delta_{\text{sens}}H = (H_3 + H_{3A}) - (H_1 + H_2) \quad (126)$$

$$\Delta_{\text{sens}}H = (9,09 \times 10^5 + 7,99 \times 10^5) - (0 + 8,64 \times 10^5) \quad (127)$$

$$\Delta_{\text{sens}}H = 8,44 \times 10^5 \text{ kJ/dia} \quad (128)$$

Por último é necessário estimar a variação de entalpia da reação, visto que, a mesma não é conhecida. Para tal, será efetuada uma aproximação bastante forçada no que ao polipropileno diz respeito, uma vez que, será utilizado o método da contribuição de grupos que é utilizada para o cálculo de entalpias de reação de gases. A entalpia de formação padrão do hidrogénio é zero por se tratar de uma substância.

É então necessário recorrer ao método da contribuição de grupos para determinar a entalpia de formação padrão do polipropileno:

$$\Delta_f H^\circ, (\text{PP}) \cong \Delta_f H^\circ (-\text{CH}_3) \times (n + 1) + \Delta_f H^\circ (-\text{CH}_2-) \times n + \Delta_f H^\circ (-\text{CH}) \times (n - 1) \quad (129)$$

Atribuindo a n o valor do DP e substituindo na expressão 124 os valores tabelados^[41] para as contribuições dos grupos:

$$\Delta_f H^\circ, (\text{PP}) \cong -76,45 \times 2971 - 20,64 \times 2970 + 29,89 \times 2969 \quad (130)$$

$$\Delta_f H^\circ, (\text{PP}) \cong -199\,690 \times 10^3 \text{ J/mol} \quad (131)$$

De igual modo pode recorrer-se ao método da contribuição de grupos para determinar a entalpia de formação padrão do propeno:

$$\Delta_f H^\circ, (\text{Propeno}) \cong \Delta_f H^\circ (-\text{CH}_3) \times 1 + \Delta_f H^\circ (= \text{CH}_2) \times 1 + \Delta_f H^\circ (= \text{CH}-) \times 1 \quad (132)$$

$$\Delta_f H^\circ, (\text{Propeno}) \cong -76,45 - 9,63 + 37,97 \quad (133)$$

$$\Delta_f H^\circ, (\text{Propeno}) \cong -48,11 \times 10^3 \text{ J/mol} \quad (134)$$

Para o cálculo da variação da entalpia de reação deve utilizar-se a expressão seguinte que tem em conta a estequiometria da reação:

$$\Delta_r H \cong 1 \times \Delta_f H^\circ, (\text{PP}) - \text{DP} \times \Delta_f H^\circ, (\text{Propeno}) - 1 \times \Delta_f H^\circ, (\text{H}_2) \quad (135)$$

$$\Delta_r H \cong -199\,690 \times 10^3 - 2970 \times (-48,11 \times 10^3) \quad (136)$$

$$\Delta_r H \cong -5,68 \times 10^7 \text{ J/mol} \cong -5,68 \times 10^7 \times \frac{309096}{125009} \cong -1,40 \times 10^8 \text{ kJ/dia} \quad (137)$$

Deste modo, obtém-se o calor envolvido no reator através da equação seguinte:

$$\Delta_r H + \Delta_{\text{sens}} H = Q \quad (138)$$

$$-1,40 \times 10^8 + 8,44 \times 10^5 = Q \quad (139)$$

$$Q = -1,39 \times 10^8 \text{ kJ/dia} \quad (140)$$

$$Q = \frac{-1,40 \times 10^{11}}{24 \times 60 \times 60} = -1,62 \times 10^6 \text{ W} \cong -1620 \text{ kW} \quad (141)$$

O valor obtido é negativo o que significa que o reator cede calor à vizinhança. Assim, poderá ser útil proceder ao arrefecimento do fluxo de saída do reator utilizando um permutador de calor.

5. DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

Uma das etapas mais importantes no projeto de uma unidade industrial é a etapa do dimensionamento de equipamentos e tubagens.

Esta etapa baseia-se nos cálculos efetuados para os balanços de massa e os fluxos determinados são a base da determinação das dimensões dos equipamentos e tubagens a utilizar. O dimensionamento dos equipamentos é uma etapa que depende intimamente do rigor e confiança que se pode ter nos cálculos de balanços mássicos efetuados. Ou seja, se no desenvolvimento dos cálculos não for possível obter valores reais ou próximos das gamas de valores realistas de fluxos, poderá eventualmente ser necessário recorrer ao laboratório para certificar os valores obtidos por intermédio de cálculo para que se possa avançar para o dimensionamento dos equipamentos a operar na unidade industrial.

Neste projeto preliminar, recorre-se a diversas aproximações e assumem-se bastantes valores de modo a tornar possível o desenvolvimento do mesmo. Estas aproximações são necessárias, visto que, o processo em que se baseia o projeto está protegido por intermédio de patentes e a literatura existente não é muito objetiva.

Ainda assim, da literatura obtêm-se três valores típicos para o volume do reator neste tipo de processo – 25, 50 ou 75 m³. [27]

Uma vez que é no reator que ocorre a produção do polipropileno e nas outras etapas ocorrem operações físicas será a dimensão do reator que irá ajudar a decidir as dimensões de todos os outros equipamentos. Assim, admite-se a perspetiva mais pessimista assumindo que o reator irá comportar um volume de 75 m³. Posto isto, e tendo em conta que as operações seguintes serão separações, todos os tanques de mistura e todos os separadores irão conter fluxos mais baixos que o reator e poderão apresentar volumes mais baixos ou, considerando a pior perspetiva, volume igual ao do reator.

Relativamente ao condensador/compressor, terá que operar a 4 MPa pois é a pressão a que devem entrar no reator os fluxos recirculados. Além disso, o compressor deverá permitir o seguinte caudal:

$$\text{Caudal do compressor} = \frac{m}{t} = \frac{8218}{24} \cong 342 \text{ Kg/h} \quad (142)$$

Já a extrusora pode admitir-se que opera com pressão igual à do reator, uma vez que, para conseguir extrudir o material a pressão terá que ser mais elevada do que a pressão atmosférica. A extrusora deverá admitir o seguinte caudal:

$$\text{Caudal da extrusora} = \frac{m}{t} = \frac{510009}{24} \cong 21\,250 \text{ Kg/h} \quad (143)$$

Obviamente, os valores aqui apresentados são indicativos pelo que será aconselhável realizar estudos em laboratório e, eventualmente, efetuar testes em unidade piloto para que se possam prever com mais rigor as propriedades do processo.

6. INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLO DO PROCESSO

Atualmente planejar instalações industriais implica um elevado grau de automatização. Este capítulo tem como objetivo apresentar as principais ferramentas de instrumentação e controlo dos processos essenciais da unidade industrial aqui projetada. A instrumentação e automatização dos processos permitem a redução de recursos humanos, a otimização dos processos minimizando custos, minimizam a influência do fator erro humano e permitem um controlo de custos operacionais mais efetivo. Além disso, constituem uma melhoria significativa nas condições de trabalho dos colaboradores.

Assim sendo, não faria sentido projetar toda uma unidade industrial sem atender à fase de instrumentação.

6.1 Automação

A existência de autómatos remodelou as indústrias à escala global. É possível programar autómatos para a realização de tarefas muito diversas.

Um autómato consiste num equipamento eletrónico programável pelo utilizador e é responsável pelos mais diversos sistemas automatizados sendo, atualmente, equipamentos essenciais na instalação de unidades industriais. Trata-se de um equipamento cuja aplicabilidade e possibilidade de interligação com outros equipamentos permite o controlo eficaz de processos industriais. Além disso, trata-se de um equipamento robusto no sentido em que pode ser instalado em qualquer ambiente fabril, inclusivamente, ambientes empoeirados, ruidosos, com vibrações, com amplitudes térmicas consideráveis, com ruído elétrico e microcortes na tensão. ^[42]

O autómato assume importância primordial na instalação industrial pelo que deve possuir ligação a geradores de emergência que lhe permitam manter-se em funcionamento com sistema autónomo à restante instalação. As unidades programáveis do autómato são guardadas em computador através de rede da empresa e deve ser feita a sua salvaguarda através de *backups* regulares. Além disso, deve ser sempre assegurado o uso de sistemas manuais que permitam atuar em caso de situações de emergência nas quais o autómato se encontre impedido de atuar. Assim, a par de válvulas elétricas

comandadas pelo autômato devem existir válvulas mecânicas que permitam fechar o fluxo de material ou que permitam a descarga de material em situações de emergência.

Portanto, na unidade industrial aqui descrita devem ser instalados e programados alguns autômatos. Deverá ser instalado um autômato principal que contenha a informação de arranque e operação das instalações. Este autômato deve ser instalado em instalações independentes da unidade principal. Poderá ser feita uma sala no exterior apenas para o autômato principal. É nesta sala que se deve encontrar o quadro geral de eletricidade (Q. G. E.) pois permite, em caso de emergência, desativar as instalações de forma mais fácil e segura. Próximo do Q. G. E. deve estar um posto de transformação (P.T.) de média tensão. O autômato principal deve ter acesso aos restantes autômatos da unidade industrial. Assim, na sala de comandos, deve existir um segundo autômato que controla o processo produtivo. Este autômato de processo deve coordenar as unidades de automação associadas a cada equipamento de modo a permitir coordenar arranques e paragens de equipamentos consoante os níveis de matérias contidas nos respetivos equipamentos. É necessária a presença regular de um operador na sala de comandos de modo a controlar o funcionamento dos equipamentos mas, também, dos autômatos instalados. Cada autômato deve ter associados sensores de emergência dos respetivos equipamentos. Junto de cada equipamento devem existir consolas táteis onde o operador visualize as operações que o equipamento está a efetuar e onde lhe seja possível agendar/programar as atividades do equipamento.

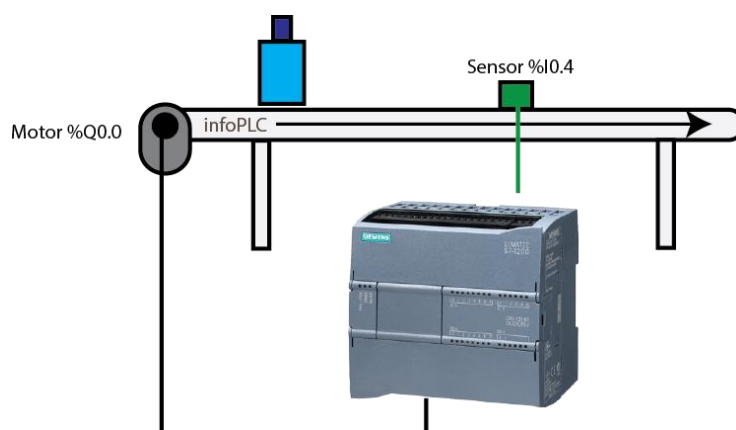


Figura 39: Exemplo representativo de um autômato e do seu funcionamento, neste caso numa linha de transporte de garrafas. (imagem obtida no site InfoPLC ^[43]).

6.2 Autómato de Controlo de Consumo Elétrico

A unidade industrial de produção de polipropileno funcionará, essencialmente, com energia elétrica. Possivelmente, esta unidade industrial será um consumidor intensivo de energia elétrica e estará sujeita a um plano de racionalização de energia a apresentar à Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (ERSE). É, então, importante que a empresa tenha ferramentas de controlo do consumo. É possível utilizar um autómato para controlar o consumo de energia elétrica que permita, inclusivamente, através do histórico de consumo detetar antecipadamente avarias pelo aumento ou diminuição anormal de consumo de energia elétrica. A este autómato deverão estar associados os contadores que deverão ser devidamente calibrados. As instalações industriais recentes já carecem da certificação energética para poderem ser autorizadas a funcionar, pelo que, deverá ser submetida a instalação a uma auditoria energética antes de iniciar a laboração. A instalação deve ser avaliada atendendo à legislação em vigor neste âmbito – Decreto-Lei nº 71/2008 (alterado pela Lei nº 7/2013 e pelo Decreto-Lei nº 68-A/2015), Portaria 519/2008, Despacho nº 17313/2008, Despacho nº 17449, Lei nº 7/2013, Decreto-Lei nº 118/2013, Portaria 15/2015, Decreto-Lei nº 68-A/2015, Declaração de Retificação nº 30-A/2015.

De modo a tentar minimizar consumos energéticos e potencializar o espaço da empresa, considera-se útil a instalação de um sistema de co-geração de energia recorrendo a uma estação de painéis fotovoltaicos. Esta estação deve ser instalada no telhado da unidade de produção de polipropileno.

6.3 Sensores de Nível

Os vários equipamentos devem funcionar acoplados uns aos outros e, para tal, é necessário que os autómatos tenham sinais que permitam a medição do volume dos equipamentos para poder acionar paragens quando se verifique essa necessidade. Neste caso, poderão ser instalados sensores de nível que permitam controlar o volume contido em cada equipamento. Assim, deverão ser instalados quatro sensores de nível em cada equipamento. Deve ser instalado um sensor de nível mínimo que permita compreender que o equipamento está quase vazio. De seguida, deverá existir um sensor de aviso que comunica com o reator no sentido em que informa que não poderá continuar a operar por mais que um determinado período de tempo, de modo a não exceder as capacidades máximas dos outros equipamentos.

Deverá ser instalado um sensor de nível máximo e ainda um sensor de alarme que deverá fazer parar os equipamentos anteriores.

6.4 Sensores de Temperatura

Uma vez que existem equipamentos que operam a temperaturas elevadas será necessário incluir sensores de temperatura em alguns equipamentos do processo. Os equipamentos com necessidade de utilização de sensores de temperatura são o reator, o condensador, a centrífuga e a extrusora.

Existem vários tipos de sistemas de sensores de temperatura, tais como, termístores, termopares e Detetores de Temperatura por Resistência (RTD). Os sensores de temperatura são dispositivos que transformam as variações de temperatura e mudanças de sinal elétrico que são, posteriormente, processadas por um equipamento elétrico, neste caso, o autômato associado ao equipamento. ^[44]

Os termístores baseiam-se no comportamento da resistência dos semicondutores utilizados em função da temperatura. Os termístores requerem uma integração algo complexa e são difíceis de calibrar pelo que não são o tipo de sensor selecionado para este projeto. ^[44]

Os sensores do tipo RTD baseiam-se no comportamento dos condutores que os constituem em função da temperatura. Habitualmente, podem ser utilizados como condutores platina, cobre, níquel e molibdénio. ^[44]

Os mais utilizados são os sensores baseados na tecnologia de termopar. Esta tecnologia recorre ao efeito fotoelétrico e utiliza dois metais. O material termoelétrico transforma o calor em eletricidade. O termopar gera tensão que é função da temperatura. A tensão gerada é facilmente medida recorrendo a um voltímetro. Os termopares têm uma ampla gama de medição estando bastante enraizados na indústria. São bastante económicos quando comparados com os outros tipos de sensores e são suficientemente precisos para o efeito pretendido. Os sensores a aplicar serão do tipo termopar. ^[44]

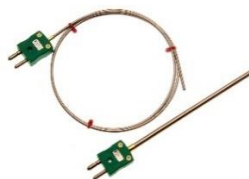


Figura 40: Exemplo de um termopar (imagem obtida no site Direct Industry ^[45]).

6.5 Controlo de Entrada de Matérias-Primas

A adição de matérias-primas ao processo também pode funcionar de forma automatizada. É possível incluir um autómato associado aos dispensadores de matéria-prima. Deste modo, basta programar no autómato uma “receita” do que se pretende introduzir no reator e nas outras etapas/equipamentos em que se pretende introduzir componentes ao processo. Na definição destas “receitas” devem considerar-se os balanços mássicos efetuados. Assim, é possível definir previamente as quantidades de monómero, catalisador, hidrogénio, azoto, aditivos e água a adicionar, bem como, condicionar as entradas desses materiais às quantidades recuperadas no processo.

6.6 Sistemas de Controlo de Pressão

Uma vez que alguns dos principais componentes do processo se encontram em fase gasosa é necessário incluir um sistema de controlo de pressão. Os componentes gasosos devem ser adquiridos e transferidos para depósitos apropriados. O sistema de controlo deve incluir manómetros que devem ser calibrados e que permitem verificar a pressão e permitam controlar o caudal de descarga para o equipamento onde se pretende utilizar o componente gasoso. É ainda importante referir que os equipamentos sob pressão que forem instalados devem possuir o produto da pressão pelo volume inferior a 3000 bar.L ou caso este produto seja superior carecem de licenciamento a requerer ao Instituto Português da Qualidade (IPQ) de acordo com a legislação aplicável – Portaria 422/98, Decreto-Lei nº 90/2010 e Despacho 1859/2003.

6.7 Permutadores de Calor

Neste processo irá haver necessidades de aquecimento e arrefecimento. A reação que vai ocorrer no reator será uma reação exotérmica, pelo que, haverá necessidade de remover calor ao reator. Por outro lado, poderá existir a necessidade de fornecer calor à extrusora de modo a aumentar a viscosidade do polímero permitindo-lhe adquirir a forma adequada e incorporar os aditivos necessários.

Será então possível utilizar o calor libertado pelo reator para aquecimento da água na extrusora. Surge então a necessidade de incluir um permutador de calor no processo que permita a transferência de calor do reator para a extrusora.

Existem vários tipos de permutadores de calor dos quais se destacam:

- Permutadores de caixa e tubos;
- Permutadores de placas;
- Permutadores de tubos concêntricos;
- Permutadores regenerativos.

Os permutadores de tubos concêntricos são o tipo de permutadores mais simples sendo pouco dispendiosos mas não são muito utilizados para fins industriais, visto que, apresentam uma área de transferência de calor por unidade de volume reduzida. ^[46]

Os permutadores de caixa e tubos são o tipo de permutadores mais utilizados na indústria. Tal deve-se ao facto de se conseguir com este tipo de permutadores uma área de transferência considerável relativamente ao volume ocupado. Apresentam uma aplicabilidade bastante diversa podendo ser utilizados para condensar ou evaporar uma grande variedade de fluidos. Nos permutadores de caixa e tubos os tubos encontram-se encerrados numa caixa e o fluido circula na caixa e nos tubos um determinado número de vezes. A desvantagem deste tipo de permutador consiste na dificuldade em proceder à sua limpeza. ^[46]

Os permutadores de placas são equipamentos mais compactos que os permutadores de caixa e tubos, sendo que, a diferença de custo será inerente ao tipo de materiais utilizados na sua construção. Apresentam algumas vantagens tais como a maior facilidade de limpeza, facilidade de projeto inicial e de modificação. Apresenta, contudo, a desvantagem da estanquicidade aquando a utilização de fluidos gasosos e as quedas de pressão. ^[46]

Os permutadores regenerativos funcionam intermitentemente com o fluido quente e com o fluido frio. São habitualmente utilizados para recuperar energia de gases quentes para utilização no aquecimento de outros equipamentos. Apresentam a desvantagem de poder ocorrer com facilidade a contaminação dos fluidos circulantes, apresentam ainda desvantagens similares às dos permutadores de placas. ^[46]

Neste caso, poderá facilmente recorrer-se à instalação de um permutador de caixa e tubos para transferir o calor do reator para a extrusora. Poderá ainda ser necessário recorrer a um arrefecedor adicional para conseguir escoar o calor excedente gerado pelo reator.



Figura 41: Imagem exemplificativa de um permutador de caixa e tubos (imagem obtida no site Fenômenos de Transporte II^[47]).

6.8 Detecção de Peso

Ao longo do processo será necessário determinar as quantidades de materiais presentes nos diversos equipamentos. Nos equipamentos de processo tal será verificado pelos sensores de alturas. No entanto, as matérias-primas devem ser distribuídas utilizando módulos de pesagem que, de forma simplificada, podem ser descritas como balanças associadas aos equipamentos que permitem dosear a quantidade de determinada matéria-prima. Quando o produto já está terminado as telas transportadoras devem estar associadas a módulos de pesagem para que possa ser quantificado o material que é distribuído para os diferentes silos de embalagem.

Neste caso, podem ser utilizados módulos de pesagem de compressão que ao ser pressionada deteta a quantidade de material que está a ser transportada. Na figura 42 encontra-se um exemplo de um módulo de pesagem de compressão.



Figura 42: Exemplo de um módulo de pesagem (imagem obtida no site Mettler Toledo ^[48]).

6.9 Sistemas de Segurança

Atualmente, a segurança deve estar a par com a preocupação em implantar uma unidade industrial produtiva. Assim, deverão ser instalados sistemas de segurança que garantam o controlo e segurança dos espaços e das pessoas, quer nas instalações, quer na área envolvente. Deverão ser instalados detetores de fugas que permitam acionar medidas de contenção imediatas e adequadas caso ocorram fugas de gases ou de substâncias perigosas. Será necessário instalar detetores de incêndio pela instalação industrial sem esquecer que deverão estar disponíveis os meios de combate a incêndio necessários. Deverão ainda estar coordenados com os sensores de temperatura sinais sonoros de alarme de modo a garantir que não são excedidos os valores de temperatura considerados seguros para a operacionalidade da unidade industrial.

A unidade industrial deve estar provida de válvulas de descarga manuais nos equipamentos para prevenir eventuais sobrecargas no caso de avaria do sistema automatizado.

Os equipamentos devem estar equipados com alarmes sonoros e sistemas de paragem de emergência.

Os programas informáticos devem ser alvo de *backups* diários para unidades de gravação fora da fábrica para o caso de ocorrer destruição de alguma área da fábrica.

As zonas cujo acesso implica trabalhos em altura devem estar protegidas por barreiras de segurança e as zonas de movimentação de cargas devem estar claramente definidas com marcas no piso. Deverão ser distribuídos os Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) a todos os colaboradores e visitantes das áreas fabris. As fichas de segurança de produtos deverão estar acessíveis a todos os que trabalhem com os respetivos produtos.

A unidade industrial deve provir-se de seguro de responsabilidade civil e ambiental para assegurar a proteção de pessoas, bens e recursos naturais no caso de falha de algum dos sistemas de segurança.

Em todos os equipamentos a empresa deve assegurar-se com regularidade do seu bom funcionamento devendo proceder à calibração dos mesmos sempre que possível. Deve proceder-se a manutenção preventiva, também com regularidade.

7. SERVIÇOS INDUSTRIAIS

Consideram-se como serviços industriais todos os serviços auxiliares ao processo de fabrico. No caso da presente instalação industrial, os serviços industriais que merecem maior destaque são a eletricidade, a rede de ar comprimido, a água de processo e a água de rede pública.

7.1 Energia Elétrica

A eletricidade deve ser distribuída por uma das empresas atuantes no mercado liberalizado. Deverá ser avaliada antecipadamente a opção mais vantajosa tendo em consideração o sistema de cogeração de energia que a empresa pretende instalar e atendendo ao facto de que será um consumidor intensivo de energia elétrica. Deve recorrer-se à utilização de luminárias com lâmpadas económicas e onde for possível aplicar lâmpadas de LED. Deve privilegiar-se ainda a exposição à luz solar natural. A empresa deverá seleccionar a opção de adquirir à elétrica selecionada energias provenientes de fontes renováveis. Deverão ser instalados sensores nos locais de passagem para que as lâmpadas apenas estejam ligadas quando há movimentação de pessoas.

Todos os colaboradores deverão ser sensibilizados para a necessidade de rentabilização dos recursos energéticos de modo a que lhes seja inculcado o sentido de responsabilidade individual e coletiva na poupança desses recursos.

7.2 Rede de ar comprimido

O ar comprimido será necessário para diversos fins, inclusivamente, para controlo de fluxos no processo que serão reguláveis regulando a pressão de entrada/saída dos vários equipamentos. Deverá ser instalada uma rede de ar comprimido que inclua tubagens, compressores e manómetros. A rede deverá ser regulável ou compartimentada para que não haja quedas de pressão em função da utilização do ar comprimido.

Toda a rede de ar comprimido e equipamentos deverão ser sujeitos a avaliação, calibração e manutenção periódica de modo a assegurar o correto funcionamento da mesma.

7.3 Águas

Neste âmbito, existem as águas de processo e as águas de consumo humano.

As águas de processo poderão ser provenientes de furo de captação que carece de autorização camarária. Caso o furo não possua potência superior ou igual a 5 cv não carecerá de licença, apenas da respetiva comunicação à autoridade competente que será a Autoridade para os Recursos Hídricos (ARH) da zona correspondente de acordo com a Lei nº 58/2005.

Já a água para consumo humano terá que ser proveniente da rede pública devendo a empresa solicitar a baixada correspondente e pagar os devidos encargos.

A empresa deve assegurar que não ocorrerá contaminação da água da rede pública e que não será possível a utilização da água do furo para consumo humano salvaguardando a saúde pública.

7.4 Gás Natural

Caso o calor cedido pelo reator não seja suficiente ou em caso de avaria do permutador de calor que transfere o calor do reator para a extrusora será necessário instalar uma rede de gás natural. Esta rede deverá ser mantida em perfeitas condições de funcionamento mesmo que não se verifique a sua operacionalidade. Tanto o contador de gás natural como a tubagem deverão ser verificados, calibrados e efetuada a sua manutenção preventiva.

7.5 Tratamento de efluentes

Na instalação industrial apresentada neste trabalho uma das preocupações que a administração deverá assumir como prioritária será a proteção do meio ambiente e a minimização dos impactes ambientais, bem como, da pegada ecológica do produto. Assim sendo, deverão ser tidos em consideração todos os aspetos que poderão influenciar a alteração das características típicas do meio ambiente envolvente das instalações. Neste âmbito, os efluentes que poderão influenciar o meio ambiente envolvente serão as emissões gasosas e os efluentes líquidos. Deverá ser instalada na unidade industrial de produção de polipropileno uma estação de tratamento de águas residuais industriais de modo a proceder ao tratamento efetivo das águas residuais antes de as lançar na linha de água. Para tal deverá utilizar-se um sistema que inclua um separador de hidrocarbonetos, filtros de carvão ativado

para adsorver algumas das impurezas, um reator biológico com um sistema de descarga periódica de hipoclorito de sódio. O sistema deve ser monitorizado com frequência mensal. Deve ser verificado mensalmente o caudal descarregado na linha de água e deve ser efetuado o autocontrolo dos efluentes líquidos identificando e quantificando os contaminantes contidos no mesmo. De acordo com a legislação atualmente em vigor os resultados devem ser comunicados à autoridade competente, neste caso, a Autoridade para os Recursos Hídricos (ARH). A legislação relativa aos efluentes líquidos é a seguinte: Lei nº 58/2005, Decreto-Lei nº 236/98 Declaração de Rectificação 22-C/98 e Decreto-Lei nº 243/2001, Decreto-Lei nº 226-A/2007, Decreto-Lei nº 391-A/2007, Decreto-Lei nº 93/2008, Portaria nº 1450/2007, Decreto-Lei nº 97/2008, Despacho nº 484/2009, Lei nº 34/2014, (segunda alteração à Lei nº 54/2005).

Relativamente aos efluentes gasosos, devem ser asseguradas algumas condições, nomeadamente, a altura mínima das chaminés a instalar, bem como, o caudal mínimo do efluente a extrair. Preferencialmente, como boa prática, deverão ser instaladas as chaminés com uma altura superior à altura mínima exigida de modo a minimizar o impacto dos edifícios circundantes na remoção dos efluentes gasosos. A legislação atualmente em vigor obriga a monitorizações dos efluentes gasosos com frequências trianuais no caso de não serem excedidos os limiares mássicos mínimos para os poluentes a monitorizar. Caso algum dos poluentes se encontre entre o limiar mássico mínimo e o limiar mássico máximo a monitorização deverá ocorrer duas vezes por ano com o intervalo mínimo entre duas monitorizações de 60 dias. Assim, deverá a instalação industrial proceder a esta monitorização e comunicá-la à autoridade competente que neste caso é o correspondente Centro de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR). A legislação relativa aos efluentes gasosos é a seguinte: NP 2167:2007, Portaria nº 286/93, (revogados os anexos IV e V pela Portaria nº 675/2009), Portaria nº 263/2005, (alterada pela Declaração de Rectificação nº 38/2005), Portaria nº 80/2006 (alterada pela Portaria nº 676/2009), Portaria nº 677/2009 e Decreto-Lei nº 78/2004.

A empresa possui ainda um parque de resíduos, como poderá ser analisado na planta apresentada no capítulo 9. Neste parque de resíduos procede-se ao armazenamento dos vários tipos de resíduos produzidos na empresa desde paletes, plásticos de embalagem, resíduos sólidos urbanos, borrachas, papel e cartão, óleos usados, sucata metálica, desperdícios contaminados. A empresa deverá colocar em diversos locais da unidade

industrial pontos de recolha seletiva de resíduos para que possa ser efetuada uma correta triagem após a utilização de materiais ou produtos. Todos os pontos de recolha seletiva e o parque de resíduos devem conter os recipientes claramente identificados com o respetivo código da Lista Europeia de Resíduos (LER). Deve ser assegurado o fluxo de resíduos industriais pela subcontratação por parte da organização de operadores autorizados pela Agência Portuguesa de Resíduos (APA) que procedam à sua valorização ou eliminação. A empresa tem a obrigatoriedade legal de preenchimento do Mapa Integrado de Registo de Resíduos (MIRR) e de assegurar que não armazena resíduos por mais de um ano. No caso de proceder ao armazenamento por um período superior a um ano deve proceder ao respetivo licenciamento.

8. IMPLANTAÇÃO E PLANEAMENTO – LAYOUT

Como já foi referido no capítulo 2.5 a unidade industrial será implantada no Parque industrial do Carregado privilegiando a facilidade de acessos e a centralidade no país. Prevê-se para a implantação desta unidade industrial uma área de 3ha. O planeamento do layout da unidade industrial permite otimizar o desempenho dos equipamentos, colaboradores e processos. Assim, deve privilegiar-se a facilidade de acesso em caso de situações de emergência, a rentabilização das utilidades industriais, a fluidez dos processos de modo a rentabilizar os recursos a despendê-los. O layout deve ser planeado tendo em consideração todas as normas de higiene e segurança em vigor adotando as melhores práticas disponíveis. O layout da unidade industrial deve permitir uma rentabilização e adaptação dos espaços permitindo uma maximização da rentabilidade do tempo e recursos investidos, sejam eles materiais, financeiros ou humanos. Deve ainda atender-se ao bem-estar individual, quer de colaboradores, quer de visitantes nas instalações. Também o layout poderá ser uma ferramenta no desempenho dos colaboradores que executam trabalhos na empresa. Para além da disposição da unidade industrial, a própria organização dos espaços de trabalho influenciam a produtividade da unidade industrial pelo que deve privilegiar-se uma gestão com recurso a ferramentas Kaizen, lean six sigma, 5S.

Assim, a disposição de equipamentos de processo deverá ser em forma de U instalando o Laboratório de Controlo de Qualidade e Investigação e Desenvolvimento de forma central conseguindo rápido acesso aos vários pontos de amostragem. O laboratório é da responsabilidade do Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança. Nesta zona central ficará também instalada a Sala de Controlo de Processo cujo controlo é da responsabilidade do Departamento de Engenharia de Processo. Os gabinetes administrativos localizam-se junto à entrada encontrando-se aqui o Departamento Comercial e o Departamento Administrativo e Financeiro. A Oficina e Serralharia localizam-se na zona mais atrás da fábrica garantido a visibilidade e acesso a todos os equipamentos. Este espaço é da responsabilidade do Departamento de Manutenção. Nas traseiras das instalações encontra-se o armazém de matérias-primas que inclui uma área de armazenamento de matérias-primas perigosas com especial ventilação. Este armazém é da responsabilidade do Departamento de Aprovisionamentos. Encontram-se também nas traseiras das instalações a estação de tratamento de águas residuais, o parque de resíduos e o furo de captação de água de processo. Estes locais são da responsabilidade do Departamento de Qualidade, Ambiente

e Segurança. Existe ainda um parque de produtos acabados com cobertura e uma zona de carga a granel, ambos sob a responsabilidade do Departamento Comercial. No exterior encontram-se um parque de pesados com instalações sanitárias e área de refeições. No interior da unidade industrial encontram-se ainda os espaços sociais com acesso interno e externo e incluem refeitório e bar, instalações sanitárias e zona de lazer. O layout aqui descrito encontra-se esquematizado na figura 43.



Figura 43: Planta representativa da unidade industrial.

9. ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÓMICA DO PROJETO

Quando se elabora um estudo prévio com o intuito de proceder ao desenvolvimento de uma unidade industrial uma das questões mais relevantes é o custo que lhe é inerente. Como é lógico é preponderante avaliar se será ou não viável avançar com o projeto. Assim, neste capítulo, pretende-se elaborar uma simples análise de viabilidade do projeto de modo a aferir os custos espectáveis.

Existem vários métodos para proceder à análise da viabilidade económica do projeto. Neste caso, optou-se pelo mais simples, designado por Método de Lang, que permite estimar o custo total de investimento a partir do total do custo de aquisição dos equipamentos de base, tendo presente o tipo de processo [49]. O equipamento de base neste processo são o reator, o compressor, a extrusora, os tanques de mistura e os separadores. Não tendo sido possível obter valores de mercado para os equipamentos referidos, recorreu-se a estimativas [49].

Assim, pode determinar-se o custo do compressor começando por calcular a potência associada.

$$P_{ad} = \dot{m} R T_1 \left(\frac{k}{k-1}\right) \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} - 1\right] \quad (144)$$

Na equação apresentada, o fluxo mássico a considerar é o do hidrogénio e do propeno que apresentam um fluxo mássico de 6612 kg/dia, ou seja, 0,077 Kg/s. R representa a constante dos gases ideais, T_1 é a temperatura de referência (298 K). O k representa o quociente entre o C_p e o C_v do propeno e toma o valor de 1,157. P_2 é a pressão a que se quer comprimir o material introduzido no compressor (4 MPa) e P_1 é a pressão atmosférica ($P_1=0,1013$ MPa). Obtém-se então a equação 145:

$$P_{ad} = 0,077 \times 8,314 \times 298 \times \frac{1,157}{0,157} \times \left(\frac{4}{0,1013}\right)^{0,157/1,157} - 1 \quad (145)$$

$$P_{ad} = 9,09 \text{ kW} \quad (146)$$

Atendendo ao valor de potência obtido pode analisar-se a figura 44 para aferir o custo do compressor em dólares USD. Uma vez que o valor da potência requerida é relativamente baixo não aparece no gráfico, é necessário extrapolar para o valor mais baixo que surge na figura 44 para a linha “Reciprocating steam” obtendo-se um valor de cerca de 10 000 USD.

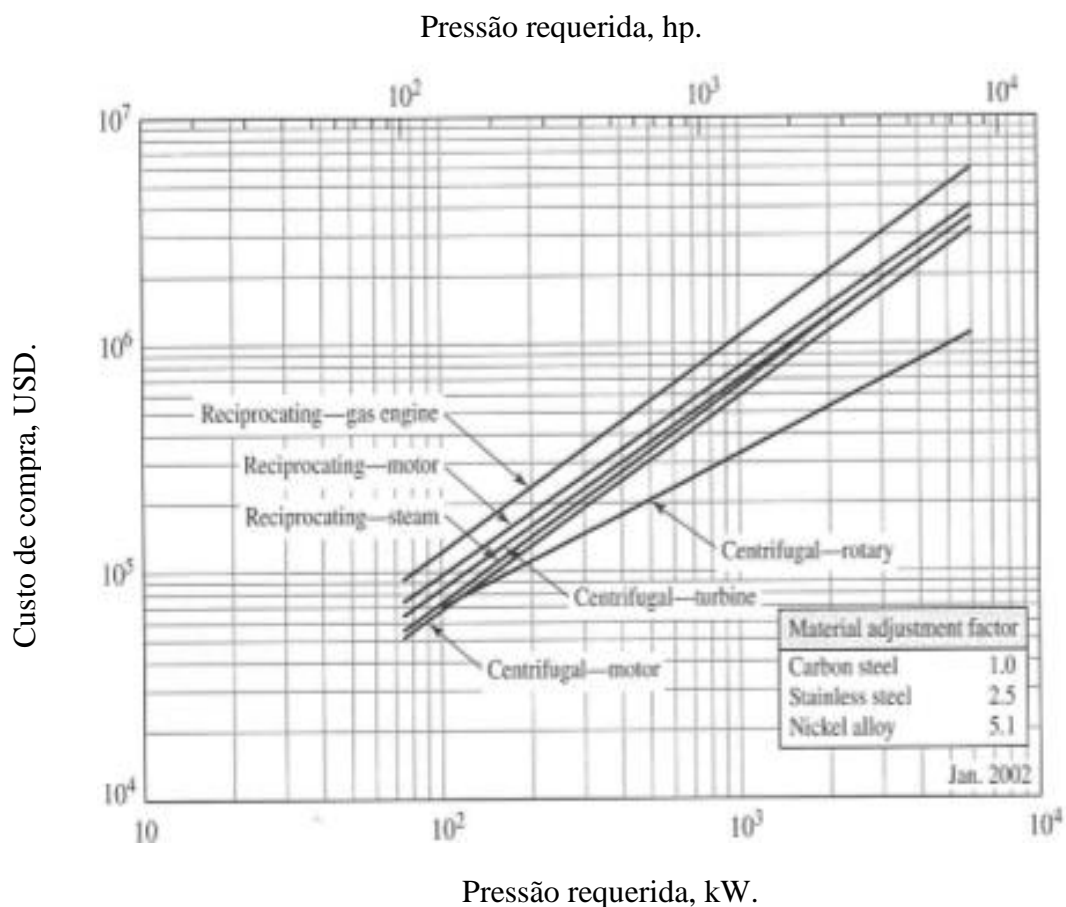


Figura 44: Custo de compra de compressores em função da pressão pretendida (imagem obtida no livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ^[49]).

Relativamente aos tanques de mistura pode assumir-se o volume de 75 m³ e pode estimar-se o seu valor unitário com base na figura 45. Estima-se um valor aproximado de 80 000 USD para cada tanque de mistura considerando a linha “Mixing tank with agitator”. Uma vez que o processo requer 3 tanques de mistura o custo fica em 240 000 USD.

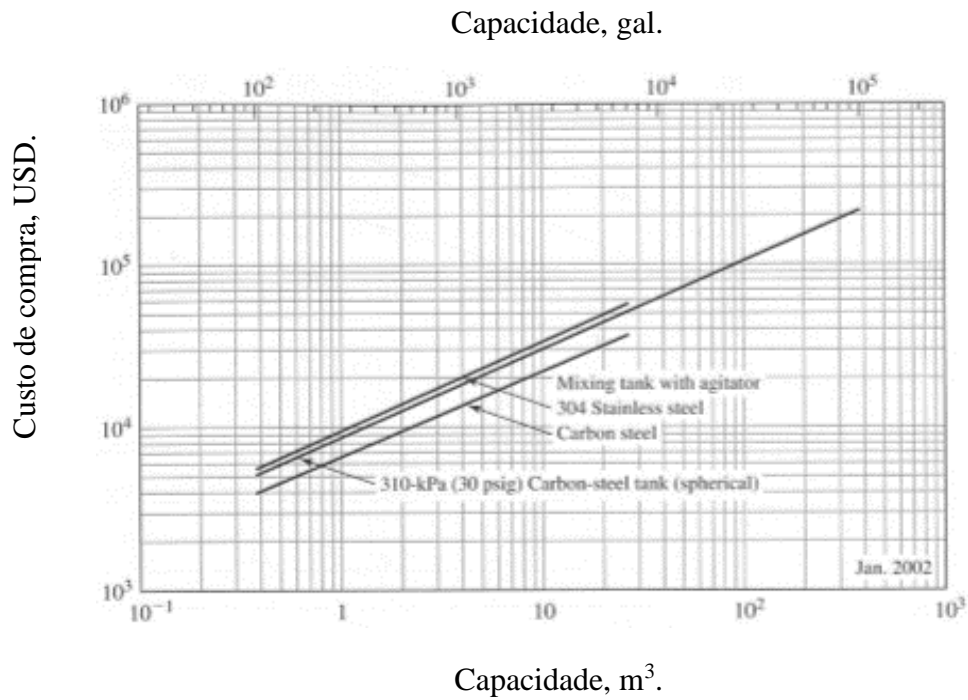


Figura 45: Custo de tanques de agitação e armazenamento. O preço dos tanques de mistura inclui os custos da unidade de transporte (imagem obtida no livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ^[49]).

Para estimar o custo da extrusora pode recorrer-se ao gráfico da figura 46.

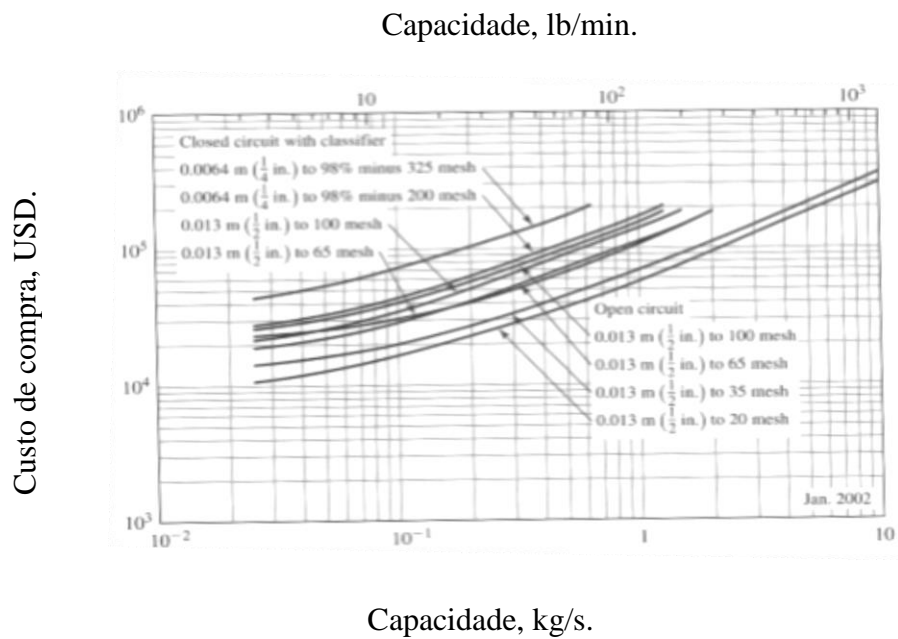


Figura 46: Custo de compra de moinhos com material húmido (imagem obtida no livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ^[49]).

O caudal que passa na extrusora é de 510 009 kg/dia que equivalem a 5,9 kg/s. Obtém-se, então, um custo aproximado de 300 000 USD para a extrusora.

O reator apresenta um volume de 75 m³ e é possível determinar um valor aproximado para o mesmo através do gráfico da figura 47.

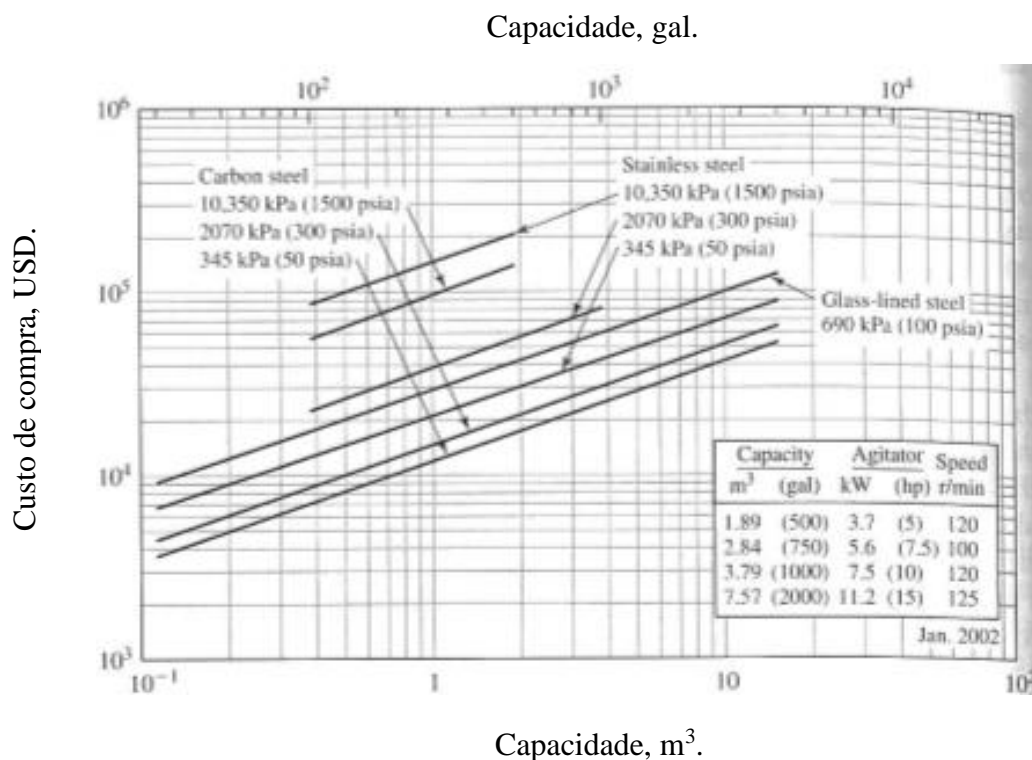


Figura 47: Custo do reator em função da capacidade (imagem obtida no livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ^[49]).

Admitindo para o reator o material aço inoxidável e considerando a linha de 2070 kPa, obtém-se um custo de cerca de 500 000 USD.

Por último, determina-se o custo dos separadores. Consideram-se semelhantes a centrífugas sem motor e o material aço inoxidável. Pelo gráfico da figura 48 obtém-se um custo aproximado de 300 000 USD por separador. Uma vez que este processo requer 5 separadores obtém-se um custo total de 1 500 000 USD. O custo dos separadores poderá estar sobrestimado visto ter-se efetuado a aproximação à centrífuga que será um equipamento mais caro, no entanto, o preço do reator poderá ser mais elevado do que o valor que foi aqui estimado pelo que será compensado pelo custo dos separadores. Estes separadores serão do tipo “ciclone”.

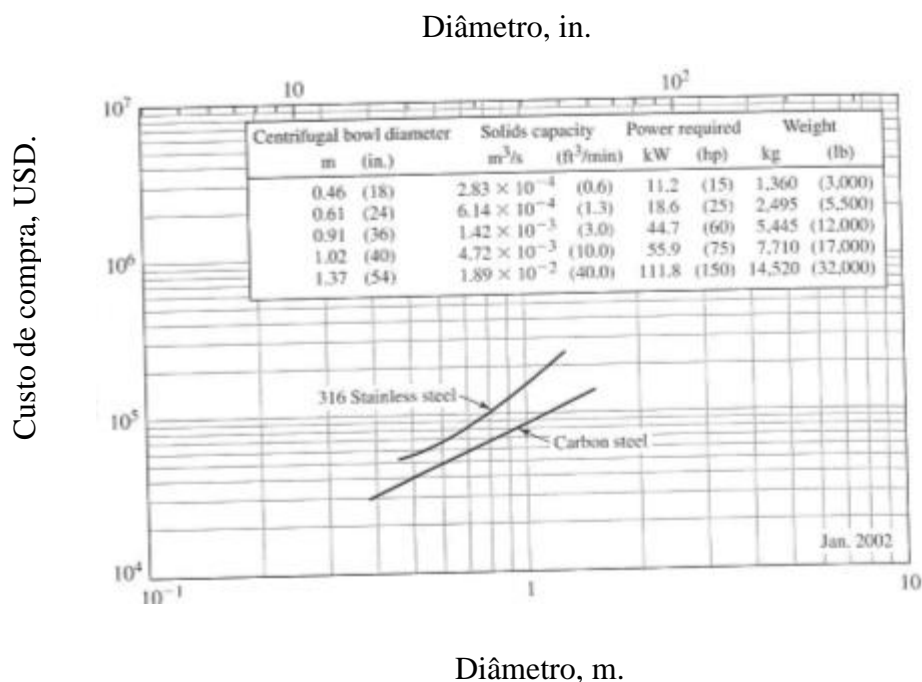


Figura 48: Custo de centrífuga sem motor em função do diâmetro (imagem obtida no livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ^[49]).

Atendendo aos valores obtidos é possível estimar o custo do equipamento de base. Na totalidade o custo destes equipamentos ronda os 2 050 000 USD que equivalem a 1 543 094 euros atendendo à taxa de câmbio de referência média de 2014. ^[50]

O custo dos equipamentos está calculado com os valores de referência para 2000 pelo que deve ser atualizado para 2014 tendo como base o índice "Chemical Engineering Plant Cost Index" que no final de 2014 apresentava um valor de 580,1. ^[51] Assim, atendendo ainda ao índice referido na bibliografia para o ano 2000 – 394 ^[49], pode determinar-se o custo para a atualidade:

$$\text{Custo do equipamento de base} = \text{Custo do equipamento de base em 2000} \times \frac{580}{394} \quad (147)$$

$$\text{Custo do equipamento de base} = 1\,543\,094 \times 1,472 = 2\,271\,434 \text{ euros} \quad (148)$$

Pelo método de Lang o investimento total apresenta duas componentes, uma fixa e a outra circulante, e pode ser determinado o quádruplo do custo do equipamento de base para indústrias que operem com sólidos e fluidos, obtendo-se então o valor de investimento total de 11 357 170 euros.

Atendendo ao preço do propeno em bolsa em fevereiro de 2015 – 786 USD ^[52] é possível determinar o custo de matéria-prima ao ano utilizando o índice de referência ^[50] para converter o valor em euros obtendo-se um valor por quilograma de 0,592 €. Uma vez que o consumo de propeno é de 309 091 Kg/dia o custo diário será de 182 982 €/dia. Assumiu-se que a fábrica opera 330 dias ao ano logo obtém-se um custo de 60 384 060 €/ano. Os custos de produção industrial são um somatório de diversas parcelas, sendo usualmente a constituída pelas matérias-primas a mais relevante. A fração do custo das matérias-primas no custo total de produção costuma variar numa gama alargada entre 10 e 80% ^[49]. Neste processo, visto ser preliminar, não é possível estimar valores de custos em pormenor. Mas, admitindo que o propeno poderá representar um valor muito significativo dos custos de produção, considerou-se o valor de 70%, próximo do limite máximo:

$$\text{Custo médio de produção} = \frac{100\%}{70\%} \times \text{Custo anual do propeno} \quad (149)$$

$$\text{Custo médio de produção} = 86\,262\,943 \text{ €/ano} \quad (150)$$

Atendendo ao preço do polipropileno em bolsa em fevereiro de 2015 – 1165 USD ^[53] é possível determinar o preço de comercialização ao ano utilizando o índice de referência ^[50] para converter o valor em euros obtendo-se um valor por quilograma de 0,877 €. Sabendo que, com este processo se obtêm 309 096 Kg/dia de polipropileno obtém-se o valor de 271 077 €/dia. No final do ano, obtém-se 89 455 473 € com a venda da totalidade do polipropileno produzido.

Com os valores obtidos para o custo médio de produção e o preço de comercialização do polipropileno é possível determinar a margem bruta anual:

$$\text{Margem bruta anual} = \text{Preço de comercialização PP} - \text{Custo médio de produção} \quad (151)$$

$$\text{Margem bruta anual} = 89\,455\,473 \text{ €} - 86\,262\,943 \text{ €} = 3\,192\,530 \text{ €/ano} \quad (152)$$

Fixando uma percentagem de 20 % da margem bruta anual para as despesas gerais obtém-se um custo de 638 506 €/ano para estas despesas.

O valor das amortizações pode fixar-se em 10 % do investimento inicial obtendo-se um valor de 1 135 717 €/ano.

Pode assumir-se a percentagem face ao restante da margem bruta anual após retirada dos custos com despesas gerais e amortizações de 25 % em impostos e 2,5 % em derrama o que equivale a um custo de 390 034 €/ano.

Após retirar os valores equivalentes às despesas gerais, amortizações, impostos e derrama é possível determinar o *Cash Flow* anual somando ao que resta o valor equivalente às amortizações:

$$\begin{aligned} \text{Cash Flow anual} &= (\text{Margem bruta anual} - (\text{despesas gerais} + \text{amortizações} + \\ &\text{impostos e derrama})) + \text{amortizações} = (3\,192\,530 - 2\,164\,257) + 1\,135\,717 = 2\,163\,990 \\ &\text{€/ano} \quad (153) \end{aligned}$$

É agora possível determinar o período de retorno do investimento efetuando o quociente do valor do investimento total pelo valor do *Cash Flow* anual:

$$\text{Período de Retorno} = \frac{11\,357\,170}{2\,163\,990} \cong 6 \text{ anos} \quad (154)$$

É agora possível determinar a taxa interna de rentabilidade recorrendo a uma folha de cálculo do excel que permite determinar esta taxa com a introdução dos cash flows do processo para os primeiros 10 anos de funcionamento pela aplicação da expressão seguinte:

$$\text{Taxa interna de rentabilidade} = \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+r)^t} - \sum_{t=0}^{n-1} \frac{I_t}{(1+r)^t} = 0 = 14\% \quad (155)$$

Certamente, os indicadores económicos estão afetados de uma margem de erro significativa pois o investimento e os custos de operação podem ser mais elevados do que os que foram estimados. Também os custos dos equipamentos serão, provavelmente, mais elevados.

CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho consistiu em desenvolver um projeto preliminar de uma unidade industrial de produção de polipropileno.

O polipropileno é, sem dúvida, um dos polímeros com maior interesse a nível mundial dada a sua vasta aplicabilidade daí o interesse em desenvolver este projeto. Trata-se, no entanto, de um polímero pelo que a nível ambiental deverá existir uma grande preocupação em diminuir a pegada ecológica do produto, para isso é importante que se atenda a todo o ciclo de vida do produto privilegiando a utilização de energias e matérias-primas mais limpas.

Os processos produtivos associados aos polímeros apresentam-se bastante protegidos por intermédio de patentes que se encontram registadas por grandes empresas mundiais daí a própria seleção do processo ter conduzido a uma grande dificuldade de aquisição de dados para desenvolver os cálculos de balanços de massa e de energia. A escolha do processo recaiu sobre o processo Novolen por se tratar de uma das mais recentes técnicas mas também por se tratar de um processo relativamente simples. Além disso, foi selecionado um catalisador/iniciador metalocénico cuja aplicabilidade é extremamente recente na indústria. Estes fatores foram bastante condicionantes para o desenvolvimento do projeto dada a dificuldade de aquisição de dados.

É aconselhável desenvolver testes laboratoriais e posteriormente instalar uma unidade de produção piloto de modo a verificar os valores que foram assumidos, uma vez que, tanto a quantidade de aditivos, água e azoto, como as percentagens de recuperação foram assumidas apenas tendo em consideração o limite do que seria aceitável por não se encontrar qualquer informação sobre estes fatores na literatura.

O projeto foi desenvolvido assumindo que não ocorrerão perdas, facto que, a nível industrial dificilmente acontecerá pelo que a instalação da unidade piloto permitiria obter as condições reais do processo. Assumindo que não ocorrem perdas obteve-se um valor de 309 096 Kg de polipropileno produzido por dia que será um valor bastante aceitável.

Relativamente aos balanços de energia trata-se de um processo relativamente simples. A reação é exotérmica pelo que ocorre a libertação de 1620 kW de energia na forma de calor. Trata-se de um valor elevado mas, atendendo às aproximações efetuadas, seria bastante útil e relevante efetuar testes em unidade piloto de modo a obter um valor real para o calor transferido. Poderá ser vantajoso incluir um permutador de calor à saída do reator de

modo a minimizar os custos com equipamento, nomeadamente, tubagens que, caso tenham que ser mais resistentes à temperatura serão certamente mais caras. Numa fase mais avançada, após obter resultados à escala piloto, poderia proceder-se aos cálculos dos balanços de energia a todos os equipamentos para aferir a necessidade da existência deste permutador à saída do reator ou se, pelo contrário, será mais vantajoso operar a 353 K para melhorar a trabalhabilidade do polímero à entrada da extrusora. Apenas foi realizado o balanço de energia ao reator por se tratar do equipamento mais relevante do processo e devido ao facto dos outros equipamentos apresentarem dependência dos valores obtidos nos cálculos de balanço de energia do reator. O balanço de energia ao reator requereu uma aproximação demasiado grosseira por não ser conhecida a entalpia da reação.

O dimensionamento dos equipamentos encontra-se associado aos fluxos que os equipamentos devem comportar, pelo que, o que é apresentado no capítulo do dimensionamento dos equipamentos é apenas uma perspetiva superficial do que será espectável para as dimensões dos equipamentos. Logicamente, antes de dimensionar a unidade industrial será necessário atender às fases já sugeridas de testes laboratoriais e à escala piloto. Ainda assim, assumiu-se para o reator o maior volume que é apresentado na literatura – 75 m³ de modo a trabalhar de acordo com a perspetiva mais pessimista.

É aconselhável a instalação de painéis fotovoltaicos de modo a colmatar o facto da unidade industrial aqui apresentada ser, potencialmente, uma unidade de consumo energético intensivo e a instalação dos painéis fotovoltaicos poderá ser um auxílio fulcral no controlo de custos. Além disso, aconselha-se um grau elevado de automatismo de modo a tornar o processo mais eficiente e autónomo.

A nível de serviços auxiliares foram considerados os serviços auxiliares típicos de uma indústria com o maior destaque para a energia.

Esta indústria será certamente fortemente regulada a nível ambiental pelo que deverão ser considerados todos os aspetos significativos e deve ser tida em conta toda a legislação nacional e comunitária que for aplicável de modo a minimizar custos futuros associados a alterações desnecessárias do layout e do processo produtivo.

A nível de análise da viabilidade económica do projeto conclui-se que o projeto apresenta um custo médio de produção associado – 86 262 943 €/ano – valor este mais baixo do que as potenciais receitas obtidas da comercialização o polipropileno obtido – 89 455 473 €. Após determinação do Cash Flow associado ao processo e atendendo ao investimento

inicial foi possível apurar um período de retorno de cerca de 6 anos e uma taxa interna de rentabilidade de cerca de 14%. Trata-se de um retorno do investimento relativamente rápido mas que está condicionado pelos custos apurados por estimativa. Além disso, os valores de aquisição de matéria-prima encontram-se num período favorável à data em foram determinados. A acrescentar ainda que se trata de um monómero obtido pelo fracionamento do petróleo e o seu preço depende do preço do crude pelo que sofre oscilações constantes. De modo a obter o maior lucro possível esta unidade industrial deverá primar pela excelência de modo a obter um produto de alta qualidade para os seus consumidores.

Há ainda a considerar o facto de os custos estimados para os equipamentos poderem sofrer variações consideráveis dependendo dos balanços mássicos reais.

Seria de grande interesse proceder a sinergias inter-empresariais de modo a tentar obter um monómero proveniente de fontes limpas e a um preço mais baixo. Existem de momento estudos nesse sentido, por isso, talvez no futuro seja possível obter um monómero com estas características melhorando a viabilidade de projetos deste âmbito.

BIBLIOGRAFIA

- [1] – Callister Jr, W. D.; Rethwisch, D. G., *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 8ª Edição, capítulo 14 – Polymer Structures, John Wiley and Sons, Inc, USA, 2010;
- [2] – Ebewele, R. O., *Polymer Science and Technology*, CRC Press, New York, 2000;
- [3] – Plastics Europe, www.plasticseurope.org, acessado a 05-03-2015;
- [4] – Jones, R. G., et alli, *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature IUPAC RECOMMENDATIONS 2008*, Capítulo 14, pp. 274, RSC Publications, Cambridge, 2009;
- [5] – Filho, J. G. A. P., Graciliano, E. C., Silva, A. O. S., Souza, M. J. B., Araujo, A. S., *Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts*, Catalysis Today, volume 107-108, pp. 507 a 508, 2005;
- [6] – Lecturas de Quimica Once, <http://lecturasincquimicaonce.blogspot.pt/2012/02/lectura-6-los-alquenos-escriba-en-su.html>, acessado a 12-03-2015;
- [7] – Brydson, J. A., *Plastics Materials*, 5ª Edição, capítulo 11 – Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene, and Diene Rubbers, Anchor Press, Inglaterra, 1989;
- [8] – Mundo Vestibular, <http://www.mundovestibular.com.br/articles/775/1/AS-REACOES-DE-POLIMERIZACAO--POLIMEROS-DE-ADICAO/Paacutegina1.html>, acessado a 12-03-2015;
- [9] – Brandup, J., Immergut, E. I., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, 4ª Edição, John Wiley & Sons, inc., New York, 2003;
- [10] – Cátia Paulino, <https://catialino.wordpress.com/2010/07/08/ola-mundo/>, acessado a 20-03-2015;
- [11] – Smart WSC, <http://www.smartwsc.com/ORIGINAL-SMART-SMART-450-FORTWO-Accelerator-Pedal>, acessado a 20-03-2015;
- [12] – Allbiz, <http://www.all.biz/pt/caixas-plsticas-de-grades-para-garrafas-bgg1055828>, acessado a 20-03-2015;
- [13] – Harogifts, <http://www.harogifts.pt/assor.asp?id=caixas+de+comprimidos>, acessado a 20-03-2015;
- [14] – Twenga, <http://www.twenga.com.br/corda-de-escalada-10-mm.html>, acessado a 20-03-2015;

- [15] – Poliforte, <http://www.poliforte.com.br/produtos.html>, acessado a 20-03-2015;
- [16] – Multipapel, <http://www.multipapel.com/subfamilia-visor-superior-polipropileno.htm>, acessado a 20-03-2014;
- [17] – Labosistema, <http://labosistema.pt/default.aspx?tabid=67&categoryid=77&productid=151&language=en-us>, acessado a 20-03-2015;
- [18] – Plastics Europe, http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf, acessado a 27-03-2015;
- [19] – Ceresana, http://www.ceresana.com/upload/Marktstudien/brochueren/Ceresana_Brochure_MarketStudy_Polypropylene_3rd_ed.pdf, acessado a 27-03-2015;
- [20] – Alberta, http://www.energy.alberta.ca/EnergyProcessing/pdfs/CMAI_Alberta_PP_Report.pdf, acessado a 27-03-2015;
- [21] – Reportsnreports, <http://www.reportsnreports.com/reports/296525-global-polypropylene-market-2014-2018.html>, acessado a 27-03-2015;
- [22] – Essential Chemistry Industry, <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>, acessado a 27-03-2015;
- [23] – Eurostat, <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/5706719/KS-BW-09-001-06-EN.PDF/91fa134c-d61a-49b6-8a46-a1f71a5f54a6?version=1.0>, acessado a 27-03-2015;
- [24] – REPSOL, http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/nuestra-actividad/downstream/complexosines/conhecacomplexo/, acessado a 02-04-2015;
- [25] – Vila Nova de Santo André, <http://vilanovadesantoandre.no.sapo.pt/sandre/sandre60.html>, acessado a 02-04-2015;
- [26] – Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos, <http://www.apip.pt/Estatisticas.aspx>, acessado a 02-04-2015;
- [27] – Bellussi, G., Bohnet, M., et ali, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª Edição, Wiley VCH, 2011;
- [28] – Lyondell Basell, http://www.lyondellbasell.com/NR/rdonlyres/55128077-776A-44E5-9799-BD51153BACB2/0/Spheripol_web_art.pdf, acessado a 08-04-2015;
- [29] – Asua, J. M., *Polymer Reaction Engineering*, Blackwell Publishing, Ltd, 2007;
- [30] – Guichon Valves, <http://guichon-valves.com/faqs/pp-polypropylene-manufacturing-process-of-pp-polypropylene/>, acessado a 12-04-2015;

- [31] – Textos Científicos, <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno/fabricacion>, acessado a 13-04-2015;
- [32] – Yumpu, <https://www.yumpu.com/en/document/view/24085421/a-new-face-to-the-innovene-pp-process-pptfun>, acessado a 13-04-2015;
- [33] – Essential Chemical Industry, <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>, acessado a 13-04-2015;
- [34] – Kaminsky, W., *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II: Polyolefins by Metallocenes and Other Single-site Catalysts*, Springer, Berlim, 2013;
- [35] – CBI, <http://www.cbi.com/technologies/novolene-gas-phase-polypropylene-process-description>, acessado a 14-04-2015;
- [36] – Khan, M. J. H., Hussain, M. A., Mujtaba, I. M., *Polypropylene Production Optimization in Fluidized Bed Catalytic Reactor (FBCR): Statistical Modeling and Pilot Scale Experimental Validation*, Materials, volume 7, pp 2440-2458, 2014;
- [37] – Shamiri, A., Chakrabarti, M. H., Jahan, S., Hussain, M. A., Kaminsky, W., Aravind, P. V., Yehye, W. A., *The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability*, Materials, volume 7, pp 5069-5108, 2014;
- [38] – Nist, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115071&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>, acessado a 08-11-2015;
- [39] – Air Liquide, <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?LanguageID=11&CountryID=19&Formula=&GasID=36&UNNumber=&EquivGasID=36&PressionBox=&VolLiquideBox=&MasseLiquideBox=&VolGasBox=&MasseGasBox=&RD20=RD9=8&RD6=64&RD4=2&RD3=22&RD8=27&RD2=38&RD18=33&RD7=18&RD13=71&RD16=35&RD12=31&RD19=34&RD24=62&RD25=77&RD26=78&RD28=81&RD29=82&btnSubmitUnit=Click+to+change+the+values>, acessado a 11-11-2015;
- [40] – Felder, R. M., Rousseau, R. W., *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3ª Edição, John Wiley & Sons, inc., 2005;
- [41] – Perry, R. H., Green, D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7ª Edição, McGraw-Hill, 1999;
- [42] – Protet, <http://protet.inescporto.pt/o-que-e/automacao-industrial/o-que-e-um-automat-o.html>, acessado a 10-10-2015;

[43] – InfoPLC, <http://www.infoplac.net/descargas/103-siemens/automatas/s7-1200/2039-entradas-de-interruptor%20n-en-aut%20mata-siemens-s7-1200>, acessado a 16-10-2015;

[44] – Sensor de temperatura, <http://medirtemperatura.com/sensor-temperatura.php>, acessado a 12-10-2015;

[45] – Direct Industry, <http://www.directindustry.es/prod/labfacility-limited/product-86559-851293.html>, acessado a 16-10-2015;

[46] – Mateus, D., *Fundamentos de Transferência de Calor*, Capítulo 7 – Equipamentos de Transferência de Calor (Henrique Pinho), pp 89-94, Instituto Politécnico de Tomar, 2009;

[47] – Fenômenos de Transporte II, <https://fenomenosdetransporte2unisul.wordpress.com/2013/06/15/intercambiadoresdecalor-e-conceitos-basicos/>, acessado a 18-10-2015;

[48] – Mettler Toledo, http://br.mt.com/br/pt/home/products/Industrial_Weighing_Solutions/AutomPrecision/load-cell-and-weigh-module/compression/SWC515-pinmount.html, acessado a 18-10-2015;

[49] – Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5ª Edição, McGraw-Hill, 2003;

[50] – Banco de Portugal, <https://www.bportugal.pt/pt-PT/Estatisticas/Dominios%20Estatisticos/EstatisticasCambiais/Paginas/MediaMensalAnualTxCambioRef.aspx>, acessado a 13-11-2015;

[51] – Chemical Engineering Plant Cost Index, *Chemical Engineering*, January 1, 2015;

[52] – Platts, <http://www.platts.com/news-feature/2015/petrochemicals/pgpi/propylene>, acessado a 13-11-2015;

[53] – Platts, <http://www.platts.com/news-feature/2015/petrochemicals/pgpi/polypropylene>, acessado a 13-11-2015.