

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Andréia Virgínia Pepe Ambrozin

Melhoria da troca térmica pelo controle do processo de incrustação

São Paulo

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Andréia Virgínia Pepe Ambrozin

Melhoria da troca térmica pelo controle do processo de incrustação

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, para obtenção do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de Concentração: Processos Industriais da Engenharia Química

Orientador: Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo

Dezembro de 2006

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

A496m Ambrozin, Andréia Virgínia Pepe
 Melhoria da troca térmica pelo controle do processo de incrustação. / Andréia
 Virgínia Pepe Ambrozin. São Paulo, 2006.
 64p.

 Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas
 Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e
 Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

1. Glifosato 2. Trocador de calor 3. Incrustação 4. Cristalização de glifosato 5. Tese
I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de
Ensino Tecnológico II. Título

08-81

CDU 66.04(043)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, por tudo que sou.

Ao meu noivo Kaleizu, por seu amor, carinho e constante incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Marcelo Seckler, pela orientação deste trabalho e pelo apoio nos intermináveis questionamentos.

Aos seguintes funcionários da unidade de São José dos Campos da Monsanto do Brasil:

A Dardo Lizarraga, gerente de Manufatura, por permitir e incentivar a execução deste trabalho e por suas criativas idéias para o plano de coleta de dados.

A Jorge Souza, químico de processos, pela dedicada colaboração na execução das análises químicas deste trabalho.

A Elifas Wanderley, engenheiro mecânico da planta de Glifosato, e aos especialistas de produção Miguel Osny Silva e Romualdo Costa pelo suporte na coleta de dados do trocador.

A Henrique Barbosa, tecnólogo de manufatura, pelos comentários e discussões do conteúdo deste trabalho.

RESUMO

O glifosato é um produto com atividade herbicida, utilizado para o controle de plantas daninhas. Este composto é sintetizado na forma solúvel, a partir do ácido N-fosfonometiliminodiacético (PIA), em um reator acoplado a um trocador de calor. Frequentemente, incrustação indesejável ocorre nos tubos deste trocador casco-tubos, dificultando a remoção do calor gerado na etapa de reação.

O objetivo deste trabalho foi compreender o que propicia esta incrustação e, com base nesta avaliação, identificar melhorias no processo ou projeto do equipamento que pudessem minimizar a sua ocorrência. Para avaliar esse processo, foi realizado o estudo térmico deste equipamento, assim como, inspeções e análises químicas para caracterização do depósito.

Inicialmente, foi analisado o subresfriamento da solução de glifosato no início e no final da reação, a partir da determinação experimental do teor de glifosato e da comparação com a sua solubilidade. Observou-se que, no final da reação, quando se tem a maior concentração de glifosato, o líquido está sempre em condições de supersaturação quando próximo à parede. Constatou-se que o subresfriamento chega a ser de 8,5 °C.

Adicionalmente, inspeção realizada nos tubos do trocador mostrou que a incrustação acontece preferencialmente em tubos mais distantes do centro do equipamento e a dureza dos cristais é maior nos tubos localizados próximos a entrada e saída de água de resfriamento.

A composição química do material incrustado foi investigada. As análises de PIA, glifosato e insolúveis explicaram 91% da composição da incrustação. Nestas análises, detectou-se que o material predominante era PIA, sugerindo que a incrustação já estava presente no início da reação. Além disto, pode-se perceber que a concentração de glifosato é maior na região de entrada e saída de água e decresce em direção ao centro do trocador.

Baseando-se nestas informações, pode-se comprovar que a incrustação é causada pela cristalização de glifosato, devido à supersaturação local sobre as paredes dos tubos do trocador.

Desta forma, a eliminação desta supersaturação foi estudada, através da manipulação da temperatura da parede e da concentração de glifosato, fatores críticos para o processo de incrustação do trocador. Várias alternativas foram propostas, manipulando-se diretamente ou indiretamente estes dois parâmetros.

Pelo verificado, a alternativa que se mostrou mais adequada foi a que propõe a dissolução dos cristais a cada início de batelada. Esta alternativa foi efetivamente provada na unidade industrial e mostrou que o depósito formado pode ser re-dissolvido, dependendo das condições de início de reação.

Palavras-chave: Trocador de calor; Incrustação; Glifosato.

ABSTRACT

The glyphosate is a compound with herbicide activity used for weeds control. This compound is produced in its soluble form, from N-phosphonomethyliminodiacetic acid (PIA), in a reactor with an external shell-and-tubes heat exchanger. However, undesirable fouling occurs inside the tubes of this heat exchanger, making more difficult to remove the heat generated in the reaction step.

The purpose of this work was to understand how fouling occurs and, based on this, to identify process improvements or equipment design changes that can reduce it. To this end, a thermal study was done for this heat exchanger, as well as, internal inspections and chemical analysis to determine fouling material composition.

Solution undercooling was evaluated for the reaction charge and transfer steps, using experimental measurement of glyphosate concentration and the its solubility curve. The results showed the fluid is always supersaturated near to the wall during the transfer step, when the glyphosate concentration is higher. The undercooling values were up to 8,5 °C.

Internal inspection in the heat exchanger tubes pointed that the fouling took place mainly in the tubes close to the border of the heat exchanger lateral walls and the deposits hardness is higher close to the cooling water feed and discharge nozzles.

Besides, PIA, glyphosate and insolubles explained 91% of the whole fouling composition. PIA was the major compound, leading to conclude fouling is already in place during the start of the reaction. Moreover, analysis indicated glyphosate concentration is higher close to the cooling water feed and discharge nozzles and it decreases toward the center of the equipment.

Based on the results, fouling occurs due to glyphosate crystallization, because of local undercooling on the heat exchanger tubes walls.

Therefore temperature and concentration were identified as critical and key factors for the fouling process in the heat exchanger. Several alternatives were studied changing both parameters, looking to reduce the glyphosate deposition inside the tubes.

The glyphosate crystals dissolution was proven to be the best alternative among the investigated ones. This alternative was plant tested and it assured fouling can be mitigated, depending on the reaction initial conditions.

Keywords: Heat Exchanger; Fouling; Glyphosate

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Molécula de Glifosato.....	3
Figura 2	Diagrama de blocos do processo produtivo de Glifosato.....	4
Figura 3	Diagrama de fluxos da etapa de reação.....	6
Figura 4	Modelo das correntes no lado casco.....	9
Figura 5	Curva de Solubilidade.....	17
Figura 6	Curva de Solubilidade do PIA.....	18
Figura 7	Curva de Solubilidade do glifosato.....	18
Figura 8	Distribuição da incrustação nos tubos (Fevereiro/06).....	24
Figura 9	Pontos de coleta do material incrustado.....	25
Figura 10	Esquema do trocador de calor.....	28
Figura 11	Foto dos tubos do trocador de calor em vista (Agosto/05).....	30
Figura 12	Foto dos tubos do trocador de calor em vista (Fevereiro/06).....	30
Figura 13	Detalhe da incrustação nos tubos do trocador de calor (Agosto/05).	31
Figura 14	Esquema da incrustação do trocador de calor (Agosto/05).....	31
Figura 15	Esquema da incrustação do trocador de calor (Fevereiro/06).....	32
Figura 16	Localização dos pontos de amostragem.....	33
Figura 17	Composição físico-química do material incrustado x Diâmetro do trocador (Fevereiro/06).....	35
Figura 18	Representação das etapas de reação a T_w na Curva de Solubilidade do PIA.....	40
Figura 19	Representação das etapas de reação a T_w na Curva de Solubilidade do Glifosato.....	41
Figura 20	Representação das etapas de reação a T_i na Curva de Solubilidade do Glifosato.....	41
Figura 21	Representação da Alternativa 5.5.2 na Curva de Solubilidade.....	46
Figura 22	Representação da Alternativa 5.5.3 na Curva de Solubilidade.....	49
Figura 23	Representação da Alternativa 5.5.4 na Curva de Solubilidade.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores das constantes a_1 , a_2 , a_3 e a_4 para cálculo de j_i	11
Tabela 2	Valores típicos para J_c , J_L , J_b , J_r e J_s	13
Tabela 3	Características do Trocador Casco-Tubos existente.....	26
Tabela 4	Propriedades Físico-Químicas e Características dos Fluidos Quente e Frio.....	27
Tabela 5	Inspeções – Agosto/05, Fevereiro/06 e Agosto/06.....	29
Tabela 6	Composição físico-química do material incrustado (Fevereiro/06)..	32
Tabela 7	Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF) para o material insolúvel (Fevereiro/06).....	34
Tabela 8	Valores médios de Temperatura para Bateladas Típicas (Final de Oxidação).....	36
Tabela 9	Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Final de Oxidação).....	37
Tabela 10	Valores médios de Temperatura para Bateladas Típicas (Início de Oxidação).....	37
Tabela 11	Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Início de Oxidação).....	38
Tabela 12	Dados do teor de PIA e glifosato para o início e o final da oxidação.....	38
Tabela 13	Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação para o PIA.....	39
Tabela 14	Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação para o Glifosato.....	39
Tabela 15	Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.2).....	45
Tabela 16	Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.2).....	46
Tabela 17	Balanco de Energia - Alternativa 5.5.3.....	48
Tabela 18	Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.3).....	48
Tabela 19	Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.3).....	49
Tabela 20	Avaliação da Alternativa 5.5.4.....	50
Tabela 21	Balanco de Energia - Alternativa 5.5.5.....	53
Tabela 22	Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.5).....	53
Tabela 23	Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.5).....	54

Tabela 24	Comparação de Alternativas.....	55
-----------	---------------------------------	----

Lista de símbolos

a	:	Constante para cálculo de j_i . Função de Re_s	
a_i	:	Constantes para cálculo de a e j_i . Funções de Re_s ($i \rightarrow 1$ a 4)	
a_t	:	Área de escoamento	[m^2]
a_t'	:	Área interna da seção transversal de um tubo	[m^2]
A		Área total de troca térmica.	[m^2]
A_c		Área total de troca térmica, considerando-se a incrustação	[m^2]
A_d		Área total de troca térmica, desconsiderando-se a incrustação	[m^2]
c	:	Concentração do soluto a dada temperatura	[kg / kg]
c^*	:	Concentração do soluto a temperatura de equilíbrio	[kg / kg]
C_{bh}	:	Constante para cálculo de J_b	
c_p	:	Calor específico	[$kcal / kg / ^\circ C$]
D_i	:	Diâmetro interno dos tubos	[m]
D_o	:	Diâmetro externo dos tubos	[m]
D_{otl}	:	Diâmetro do feixe de tubos ou diâmetro da envoltória do feixe	[m]
D_s	:	Diâmetro interno do casco	[m]
F	:	Fator para cálculo de T_c e t_c	
F_{bp}	:	Fração da área da seção do escoamento cruzado em que ocorre a corrente C	
F_c	:	Fração de tubos em uma seção de escoamento cruzado	
G_t	:	Vazão mássica por unidade de área	[$kg / s / m^2$]
h_i	:	Coefficiente de transmissão de calor do lado dos tubos – sem correção para o diâmetro dos tubos	[$W / m^2 / ^\circ C$]
h_{ideal}	:	Coefficiente de transmissão de calor do lado casco para um feixe de tubos ideal	[$W / m^2 / ^\circ C$]
h_{io}	:	Coefficiente de transmissão de calor dos tubos - com correção	[$W / m^2 / ^\circ C$]

para o diâmetro dos tubos

h_s	:	Coeficiente de transmissão de calor do lado do casco	[W / m ² / °C]
J_b	:	Fator de correção para os efeitos de contorno do feixe	
J_c	:	Fator de correção para os efeitos da chicana	
j_i	:	Fator para cálculo de h_{ideal}	
J_L	:	Fator de correção para os efeitos dos vazamentos da chicana	
J_r	:	Fator de correção para o gradiente adverso de temperatura	
J_r^*	:	J_r para $Re \leq 20$	
J_s	:	Fator de correção para o espaçamento desigual das chicanas na entrada e na saída	
k	:	Condutividade térmica	[W / m / °C]
K_c	:	Fator para cálculo de F. Função de U_h e U_c	
l_c	:	Corte da chicana	[m]
l_s	:	Espaçamento entre as chicanas	[m]
l_{si}	:	Espaçamento da chicana de entrada	[m]
l_{si}^*	:	Relação entre l_{si} e l_s	
l_{so}	:	Espaçamento da chicana de saída	[m]
l_{so}^*	:	Relação entre l_{so} e l_s	
MLDT	:	Média Logarítmica das Diferenças de Temperatura	[°C]
n	:	Número de passagens no tubo	
N_b	:	Número de chicanas	
N_c	:	Número de fileiras de tubos em uma seção de escoamento cruzado	
N_{ss}	:	Número de pares de fitas selantes	
N_t	:	Número de tubos	
p'	:	Passo ou “pitch”	[m]
p_n	:	Passo dos tubos perpendicular ao escoamento	[m]
p_p	:	Passo dos tubos paralelo ao escoamento	[m]

Q	Quantidade de calor	[kcal / h]
r	: Fator para cálculo de F. Função de ΔT e Δt	
Re _s	: Número de Reynolds para o fluido do casco	
Re _t	: Número de Reynolds para o fluido nos tubos	
R _F	: Resistência por incrustação	[(m ² * °C) / W]
S	: Razão de supersaturação	
S _m	: Área da seção de escoamento cruzado na ou próximo à linha de centro	[m ²]
S _{sb}	: Área da seção de vazamento casco-chicana	[m ²]
S _{tb}	: Área da seção de vazamento tubo-chicana	[m ²]
T	: Temperatura de operação	[°C]
T*	: Temperatura de saturação	[°C]
T _c	: Temperatura calórica do fluido quente	[°C]
t _c	: Temperatura calórica do fluido frio	[°C]
T _i	: Temperatura de entrada do fluido quente	[°C]
t _i	: Temperatura de entrada do fluido frio	[°C]
T _o	: Temperatura de saída do fluido quente	[°C]
t _o	: Temperatura de saída do fluido frio	[°C]
T _w	: Temperatura da parede no interior dos tubos	[°C]
U	: Coeficiente global de troca térmica	[W / m ² / °C]
U _c	: Coeficiente global de troca térmica para o fluido frio	[W / m ² / °C]
U _h	: Coeficiente global de troca térmica para o fluido quente	[W / m ² / °C]
U ⁰	: Coeficiente global de troca térmica do equipamento limpo	[W / m ² / °C]
v	: Velocidade de escoamento do fluido	[m ³ / h]
w	: Vazão mássica do fluido do lado dos tubos	[kg / h]
W	: Vazão mássica do fluido do lado do casco	[kg / h]
x	: Espessura da incrustação	[m]

Letras Gregas

ΔP	:	Perda de pressão do trocador submetido à incrustação	[kgf / cm ²]
ΔP_0	:	Perda de pressão do trocador limpo	[kgf / cm ²]
ΔT	:	Diferença de temperatura entre a entrada e a saída do fluido quente	[°C]
Δt	:	Diferença de temperatura entre a entrada e a saída do fluido frio	[°C]
ΔT	:	Diferença entre as temperaturas de operação e de saturação	[°C]
$\Delta \theta$:	Diferença entre as temperaturas de operação e de saturação	[K]
α	:	Fator para cálculo de J_L	
δ_{sb}	:	Folga ou abertura diametral casco-chicana	[m]
δ_{tb}	:	Folga diametral tubo-chicana	[m]
λ	:	Condutividade térmica da incrustação	[W / m / °C]
μ	:	Viscosidade à temperatura calórica média	[kg / m / s]
μ_w	:	Viscosidade à temperatura de parede	[kg / m / s]
θ	:	Temperatura de operação	[K]
θ^*	:	Temperatura de saturação	[K]
ρ	:	Densidade do fluido	[kg / m ³]
σ	:	Supersaturação absoluta ou relativa	
σ'	:	Relação entre $\Delta \theta$ e θ^*	
σ''	:	Relação entre ΔT e T^*	

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Descrição do Processo	3
2.2	Trocadores de Calor	6
2.2.1	Método Kern – lado dos tubos	7
2.2.2	Método Bell-Delaware – lado do casco	8
2.2.3	Temperatura da parede	13
2.2.3.1	Temperaturas calóricas	14
2.3	Teoria da Cristalização	15
2.4	Incrustação	19
2.5	Abordagem e Escopo	22
3	OBJETIVO	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Avaliação da Incrustação	24
4.1.1	Avaliação da composição físico-química da incrustação	24
4.2	Avaliação Térmica do Trocador de Calor	25
4.3	Avaliação do Teor de PIA e Glifosato	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Avaliação da Incrustação	28
5.1.1	Avaliação da composição físico-química da incrustação	32
5.2	Avaliação Térmica do Trocador de Calor	35

5.3	Avaliação do Teor de PIA e Glifosato	38
5.4	Discussão	42
5.5	Avaliação de Alternativas	44
5.5.1	Dissolução dos cristais a cada batelada	44
5.5.2	Aumento da temperatura do fluido quente	45
5.5.3	Aumento da temperatura do fluido frio	47
5.5.4	Alteração do regime de operação de “semi-batch” para “full-batch”	50
5.5.5	Alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente	52
5.5.6	Análise comparativa das alternativas propostas	54
6	CONCLUSÃO	56
7	REFERÊNCIAS	60
	ANEXOS	61
	ANEXO A – Iterações da Alternativa 5.5.3.....	61
	ANEXO B – Iterações da Alternativa 5.5.5.....	63

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da agricultura e da pecuária, as plantas que infestavam espontaneamente as áreas de ocupação humana e que não proporcionavam alimentos, fibras ou forragem eram consideradas indesejáveis e foram rotuladas de plantas daninhas.

No início, a atividade de controle restringia-se à queima dos restos de culturas logo após a colheita, que promovia uma seleção para plantas de ciclo mais curto, mas afetava a biodiversidade local com intensa mortalidade de insetos e outros animais.

Mais tarde, com o desenvolvimento dos primeiros equipamentos agrícolas, a capina manual passou a predominar nos campos, favorecendo a seleção de plantas com habilidade de rebrota precoce. Esse tipo de seleção foi incrementado com a utilização da tração animal, que permitiu a intensificação da mobilização do solo como uma das formas de eliminação das plantas daninhas.

Na primeira metade do século 20, a mecanização agrícola foi a grande arma para o controle das plantas daninhas, devido à força e à diversidade dos equipamentos de preparo do solo, os quais eram eficientes nas mais diversas situações da agricultura mundial. Nessa fase de controle de plantas daninhas, o processo erosivo e a redução dos teores de matéria orgânica constituíram importantes impactos ambientais, até hoje não reparados (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

Na segunda metade do século 20, houve aumento expressivo do controle químico com o desenvolvimento da indústria de herbicidas. Nesse período, grande número de produtos de diferentes classes químicas e modos de ação foram introduzidos no mercado.

A Monsanto começou a procurar por produtos químicos com atividade herbicida em 1952 e continua nesta busca até hoje. Entre os anos de 1960 e 1972, a Monsanto testou mais de 51.000 compostos para atividade herbicida. Destes 51.000 compostos, apenas 3 tornaram-se produtos herbicidas comerciais. Um destes foi o Glifosato, que teve sua comercialização iniciada em 1974 nos Estados Unidos e foi o primeiro composto a atender aos requisitos de alta efetividade e aceitação comercial sistêmica em culturas perenes, bem como baixa toxicidade em relação a mamíferos e o de boa compatibilidade ambiental (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

O glifosato apresenta largo espectro de ação, o que possibilita um excelente controle de plantas daninhas anuais ou perenes, tanto de folhas largas como estreitas. A sua utilização em várias culturas, desde a sua instalação (pré-plantio) até a fase produtiva, tem-se mostrado vantajosa em relação a vários métodos de controle de plantas daninhas, inclusive a capina manual. Aspectos relacionados à toxicologia, ecotoxicologia, facilidade de manuseio, eficácia de controle, ganhos de produtividade, etc. tornaram o produto líder mundial no controle de plantas daninhas. No ano 2000, mais de 150 marcas comerciais já eram vendidas em 119 países. No Brasil, há mais de 25 marcas disponíveis comercializadas por cerca de 18 empresas nacionais e multinacionais (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

Para que seja economicamente viável, a produção de glifosato em larga escala, precisa ser eficiente e sustentável.

O glifosato é sintetizado na forma solúvel, em um reator acoplado a um trocador de calor, que remove o calor gerado na reação. Posteriormente, o glifosato é removido da solução por cristalização. Assim sendo, as etapas de reação e cristalização são separadas. No entanto, freqüentemente a cristalização ocorre na forma de um depósito sobre a superfície de troca térmica (incrustação), dificultando a remoção do calor gerado na etapa de reação.

A ocorrência de cristalização durante a conversão acarreta parada da unidade e conseqüente perda de produção.

Neste trabalho, serão estudados os processos de troca térmica, cristalização e a combinação destes dois, como forma de explicar a incrustação evidenciada na planta industrial e propor medidas para reduzi-la.

As melhorias para a redução da incrustação do trocador assegurarão que a reação seja operada de forma mais estável e que se possa diminuir a freqüência de limpeza deste equipamento, reduzindo-se, como isto, os custos associados a esta operação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Descrição do Processo

O glifosato (GLYH₄) ou *N*-fosfonometilglicina é um aminoácido com a estrutura indicada na Figura 1.

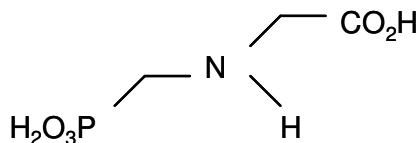


Figura 1:- Molécula de Glifosato

Os dois processos mais comuns utilizados para a fabricação de glifosato são conhecidos como rota glicina e processo oxidativo (FRANZ; AMO; SIKORSKI, 1997).

No primeiro processo, a glicina, na presença de catalisador (trietilamina), reage com um dialquilsfosfite, um solvente (normalmente, metanol) e paraformaldeído para produzir glifosato. As etapas de hidrólise, acidificação, cristalização e secagem são ainda necessárias para obtenção do glifosato ácido (FRANZ; AMO; SIKORSKI, 1997).

No processo oxidativo, praticado pela Monsanto e representado na Figura 2, o glifosato ácido é produzido pela de-alkilação oxidativa do ácido *N*-fosfonometiliminodiacético (PIA), na presença de catalisador. O oxigênio é o oxidante e a reação é exotérmica (FRANZ; AMO; SIKORSKI, 1997).

O PIA, um pó branco, é inicialmente dissolvido em água desmineralizada, de forma a que se obtenha uma solução homogênea para envio à etapa de reação. A instalação foi projetada para que pequenas perdas da matéria-prima possam ser retornadas ao processo, bombeando-se material do piso novamente para o tanque. Como o piso é feito de concreto, este procedimento pode levar sílica como impureza para dentro do processo produtivo.

A conversão a glifosato acontece em um reator tipo batelada onde, após a carga de matéria-prima principal (PIA), de água desmineralizada aquecida e de catalisador, alimenta-se oxigênio, mantendo-se constante a pressão do reator. A partir deste momento, com o início da conversão da matéria-prima a glifosato, inicia-se a liberação de calor.

Para controlar a temperatura do meio reacional, recircula-se o conteúdo do reator por um trocador casco-tubos externo ao reator. Neste equipamento, o produto passa pelos tubos, enquanto água oriunda de uma torre de resfriamento circula pelo casco. Durante a etapa de carga de matérias-primas, para controlar a temperatura do meio reacional, alimenta-se vapor no casco deste trocador. Inicialmente, o vapor é utilizado para expulsar a água de resfriamento presente no casco e, a seguir, para aquecer o material que circula pelos tubos.

Geralmente, neste processo atinge-se uma conversão de PIA próxima a 100%. Entretanto, o rendimento de glifosato é menor que 100%, uma vez que muitos subprodutos são formados em reações secundárias durante a oxidação e também durante as etapas subseqüentes de processamento.

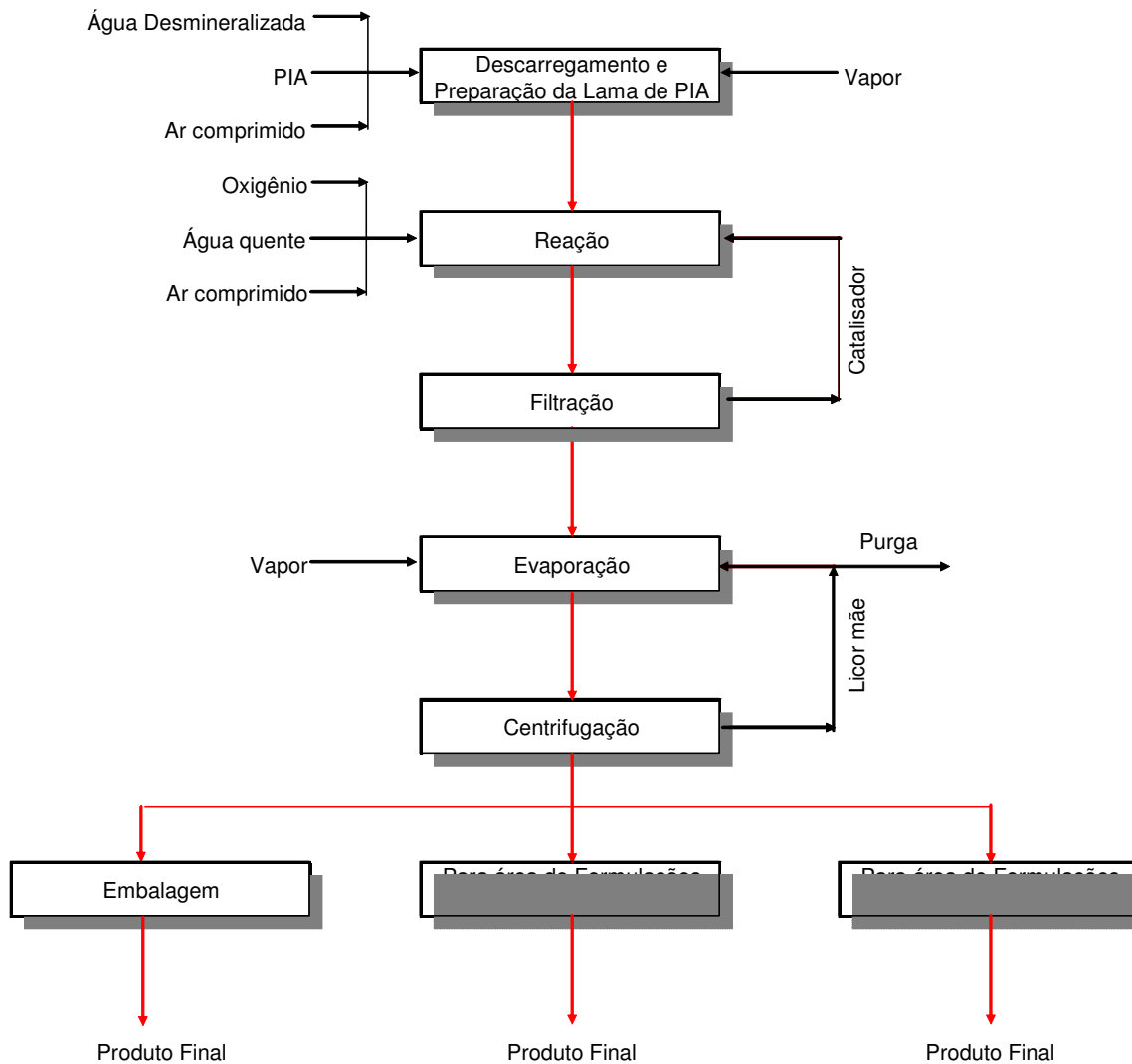


Figura 2:- Diagrama de blocos do processo produtivo de Glifosato

A reação pode ser operada de duas formas distintas. Para ambas, o procedimento operacional para carga das matérias-primas e oxidação é o mesmo. A diferença está na etapa de transferência do reator, onde, dependendo da alternativa de processo utilizada, pode-se transferir todo o conteúdo do reator ou, apenas, parte dele.

Para a primeira alternativa, denominada “*full batch*”, todo o conteúdo do reator é transferido para a etapa subsequente do processo. Desta forma, ao iniciar-se uma nova batelada a concentração inicial de produto é zero.

O mesmo já não ocorre com a alternativa, denominada “*semi batch*”, onde não se esvazia o reator durante a etapa de transferência e, por esta razão, quando uma nova batelada é iniciada há a presença de produto e catalisador da batelada anterior e que permite operar a reação com uma quantia maior de catalisador. Por outro lado, a operação em modo “*semi batch*” permite que glifosato esteja presente no início da próxima batelada, podendo ocasionar mais incrustação no interior dos tubos do trocador de calor.

O catalisador, um sólido a base de carvão ativado, é separado por filtração e retornado ao reator no início de cada batelada.

Devido à capacidade do filtro, a quantidade de catalisador que pode ser transferida do reator é limitada. Desta forma, a mesma quantidade de catalisador é enviada ao filtro tanto quando todo o conteúdo do reator é transferido, no modo de operação “*full batch*”, quanto quando se transfere parte dele, durante a operação em modo “*semi batch*”.

O processo foi concebido de forma a manter o produto de reação na forma solúvel. No entanto, observa-se na prática industrial a incrustação freqüente do trocador de calor. Tal incrustação leva as paradas indesejadas para limpeza preventiva ou corretiva dos equipamentos.

O controle de temperatura é parte importante do sistema, pois as reações secundárias são favorecidas pelo aumento da temperatura. Desta forma, o ideal é manter-se a temperatura de reação tão baixa quanto possível, de modo a minimizar a formação de impurezas. A formação de impurezas é também afetada pela atividade do catalisador. No final da vida do catalisador, com a perda de atividade, a quantidade de impurezas aumenta. Por outro lado, a temperatura de reação tem que ser maior que a temperatura de saturação do glifosato, de forma a assegurar que não haja cristalização no interior dos tubos do trocador de calor.

A Figura 3 mostra um esquema detalhado da etapa de reação, onde se pode notar que há uma medição de temperatura no reator e outra, à saída do trocador de calor. O controle de temperatura do reator, o "mestre", envia um set point para o controlador de temperatura do trocador de calor, o "escravo", que atua na válvula de controle instalada na linha de saída de água de torre do trocador, permitindo, assim, a passagem de maior ou menor fluxo pelo casco do trocador. A temperatura de entrada e saída de água de torre também são medidas e estão como as outras disponíveis em banco de dados histórico.

Quando a reação atinge o grau de conversão desejado, o reator é completamente despressurizado e a batelada, transferida para a etapa de filtração, onde o catalisador é removido, lavado e redirecionado ao reator.

A solução de glifosato, o filtrado, é enviada a um sistema de evaporação a vácuo para cristalização. Os cristais aí produzidos são direcionados para as centrífugas, para atingir sua umidade final. A torta resultante das centrífugas é o glifosato ácido, princípio ativo usado como matéria prima para formulações de herbicidas.

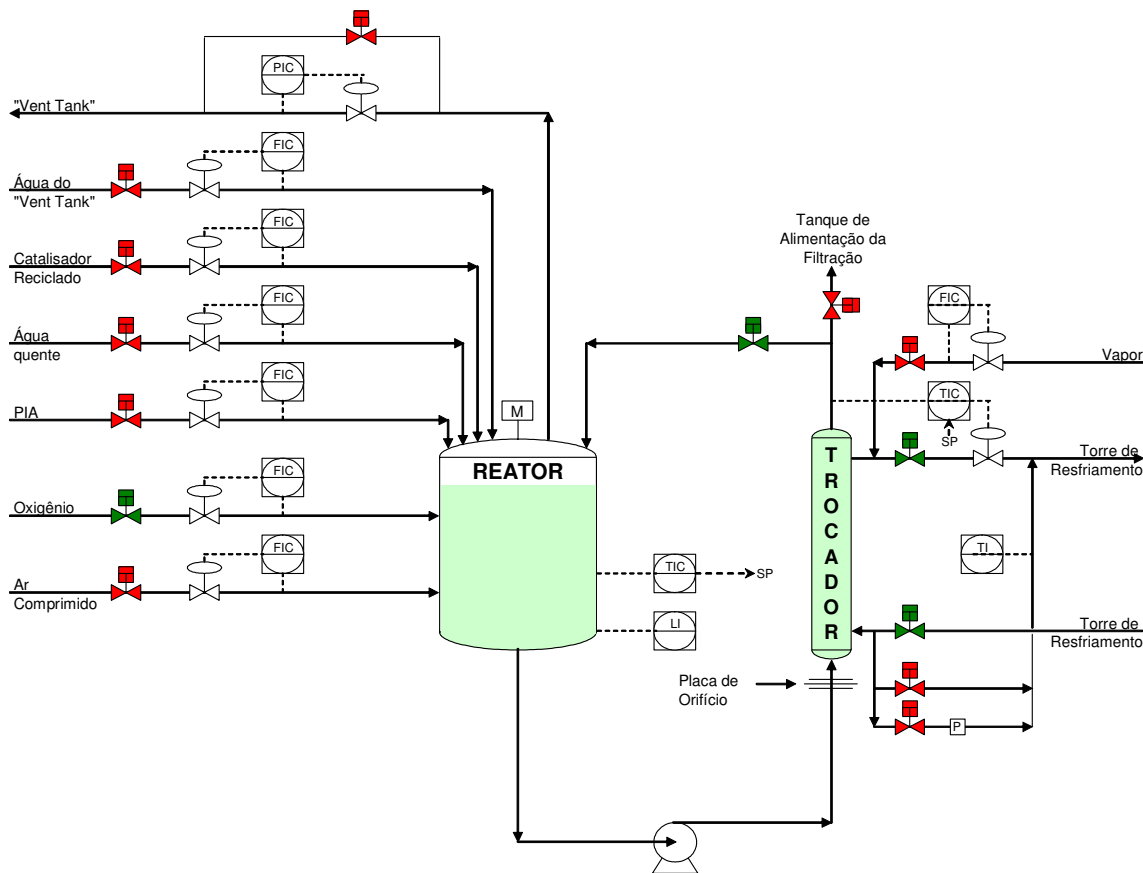


Figura 3:- Diagrama de fluxos da etapa de reação

2.2 Trocadores de Calor

Trocadores de calor são equipamentos muito utilizados na indústria química. Os trocadores de calor casco-tubo são os mais freqüentemente empregados, devido à sua construção relativamente simples e às possibilidades de multi-uso para gases e líquidos em uma ampla faixa de pressão e temperatura (ARAÚJO, 2002).

Há vários métodos de cálculo de trocadores de calor Casco e Tubo. Muitos estão disponíveis na literatura, enquanto outros, desenvolvidos por empresas ou institutos especializados, podem ser utilizados apenas pelos patrocinadores ou associados.

Os métodos que estão no primeiro caso são aqueles amplamente divulgados em artigos ou livros, chamados de literatura aberta e, em sua maioria, são considerados métodos “manuais”. Os que se colocam no segundo caso são métodos desenvolvidos para utilização de computadores, nos quais não foram feitas tantas simplificações para facilitar os cálculos.

Segundo Araújo (2002), dos métodos disponíveis na literatura aberta para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e perda de carga, os mais utilizados são:

- ✓ Método Donahue: Publicado originalmente em 1949, com versão expandida em 1955, foi bastante utilizado em razão da sua simplicidade.

- ✓ Método Kern: Este método, publicado em 1950, tornou-se o padrão industrial utilizado durante muitos anos. Talvez, ainda hoje, seja o método mais conhecido, embora sua precisão seja reconhecidamente inferior à de outros. Seu grande mérito não se refere às correlações usadas, mas à maneira global como abordou o problema do projeto de trocadores de calor como um todo. O escoamento no lado casco é bem mais complexo do que esse método considerava.
- ✓ Método de Tinker: Analisou a complexidade do escoamento no lado casco e sugeriu a divisão do escoamento em diferentes correntes e “vazamentos” em trocadores com chicanas. Não foi muito empregado, em razão de sua complexidade e limitações da época, apesar de sua abordagem inovadora ter sido utilizada posteriormente em outros métodos, inclusive os desenvolvidos para computadores.
- ✓ Método Bell-Delaware: Este método, considerado o mais adequado e preciso método disponível na literatura aberta para transferência de calor e perda de carga do lado casco, permite o cálculo do coeficiente de transferência de calor e a sua correção em função de desvios da idealidade. Esta metodologia foi desenvolvida entre os anos de 1947 a 1963 por pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Delaware, sob o patrocínio de instituições como a ASME, TEMA e API e de várias empresas, como DuPont e Standard Oil. As primeiras pesquisas trataram da transferência de calor e da perda de carga através de um feixe de tubos ideal. Posteriormente, foram estudadas as características de trocadores reais. O método gerado foi desenvolvido originalmente para cascos tipo E (TEMA), isto é, com uma só passagem.

Nesta seção, serão apresentados, em detalhes, o método Kern e o método Bell-Delaware, respectivamente para cálculo dos coeficientes de transferência de calor do lado dos tubos e do lado do casco (ARAÚJO, 2002).

2.2.1 Método Kern – lado dos tubos

Para o lado dos tubos, com as informações de número de tubos (N_t) e área interna da seção transversal (a_t'), calcula-se a área de escoamento (a_t) pelo uso da equação (01).

$$a_t = \frac{N_t * a_t'}{n} \quad (01)$$

Conhecendo-se a área de escoamento (a_t) e a vazão mássica no lado dos tubos (w), calcula-se a vazão mássica por unidade de área (G_t), utilizando-se a equação (02).

$$G_t = \frac{w}{a_t} \quad (02)$$

Dividindo-se a vazão mássica por unidade de área (G_t) pela densidade do fluido (ρ), conforme observado na equação (03), obtém-se a velocidade de escoamento do fluido.

$$v = \frac{G_t}{\rho} \quad (03)$$

Na transferência de calor, o aumento de velocidade de escoamento dos fluidos tende a aumentar os coeficientes de transferência de calor por convecção e, portanto, o coeficiente global de troca térmica, resultando em menor área de troca necessária. Por outro lado, o aumento da velocidade aumentará a perda de carga e o gasto com bombeamento dos fluidos. Portanto, o aumento da velocidade tende a reduzir o equipamento e seu custo e a aumentar o

custo de bombeamento. A prática de projeto consiste em impor uma perda de carga máxima admissível e dimensionar o trocador de calor procurando utilizar toda a perda de carga permitida. As perdas de carga admissíveis são impostas durante a realização do projeto e os valores admitidos costumam estar entre 10 e 25 psi para líquidos e apresentam valores menores, cerca de 2 psi, para gases e vapores, dependendo da pressão de operação.

Com o diâmetro interno dos tubos (D_i), a viscosidade do fluido quente (μ) e a vazão mássica por unidade de área (G_t), pode-se avaliar, pela equação (04) o Número de Reynolds para o escoamento em questão (Re_t).

$$Re_t = \frac{G_t * D_i}{\mu} \quad (04)$$

Dependendo do valor de Reynolds, uma das três expressões, representadas pelas equações (05) a (07) pode ser usada para o cálculo do coeficiente de transmissão de calor do lado dos tubos:

Para $Re_t < 2.100$:

$$h_i = 3,66 * \left(\frac{k}{D_i} \right) \quad (05)$$

Para $2.100 \leq Re_t \leq 10.000$:

$$h_i = 0,1 \left[\left(\frac{D_i G_t}{\mu} \right)^{2/3} - 125 \right] \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{0,495} \left\{ \exp \left[-0,0225 \left(\ln \left(\frac{c_p \mu}{k} \right) \right)^2 \right] \right\} \left(1 + \frac{D_i}{L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (06)$$

Para $Re_t > 10.000$

$$h_i = 0,027 * \left(\frac{D_i * G_t}{\mu} \right)^{0,8} * \left(\frac{c_p * \mu}{k} \right)^{1/3} * \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} * \left(\frac{k}{D_i} \right) \quad (07)$$

O coeficiente de troca assim obtido deve ser corrigido para levar em conta a espessura do tubo. Para isto, utiliza-se a equação (08), onde é feita uma correlação entre o h_i , obtido pelas equações (05) a (07) e os diâmetros interno (D_i) e externo (D_o) dos tubos.

$$h_{io} = \frac{h_i * D_i}{D_o} \quad (08)$$

2.2.2 Método Bell-Delaware – lado do casco

O método Bell-Delaware utiliza as diferentes correntes que podem existir no lado casco e que foram propostas originalmente por Tinker. Essas correntes tentam representar, de forma simples, o escoamento do lado casco. As correntes não existem independentemente, alternativamente o que se tem é um conjunto de correntes que interagem entre si.

As correntes que compõem este modelo são:-

- ✓ Corrente B:- É a principal corrente em escoamento cruzado. De fato, é a corrente desejada no lado casco. Flui por uma janela, atravessa a seção de fluxo cruzado e sai pela outra janela. ;
- ✓ Corrente A:- É o vazamento que ocorre entre os tubos do feixe e a chicana. Os orifícios nas chicanas, para a passagem dos tubos, devem ter diâmetro maior que o diâmetro externo dos tubos. Por esse pequeno espaço anular, o fluido do casco pode passar;
- ✓ Corrente C:- Esta corrente flui ao redor do feixe, entre os tubos externos do feixe e casco. Há uma área considerável entre os tubos externos do feixe e o diâmetro interno do casco. Essa corrente tem forma helicoidal e escoa sem cruzar o feixe, passando sempre pelas janelas das chicanas.
- ✓ Corrente E:- Para que o feixe possa ser colocado dentro do casco, o diâmetro da chicana deve ser menor que o diâmetro interno do casco. Por esse vão entre as chicanas e o casco, uma parte do fluido também passa.
- ✓ Corrente F:- A corrente F escoa por qualquer canal existente dentro do feixe, devido aos divisores de passagens do carretel para trocadores com mais de dois passes no tubo. Essa corrente não foi proposta originalmente por Tinker, mas foi uma modificação feita posteriormente por Palen e Taborek (ARAÚJO, 2002).

A Figura 4 apresenta mostra as correntes que compõem o método Bell-Delaware.

No método Bell-Delaware, a corrente B é considerada essencial e é sob a qual é previsto do desempenho do trocador. As demais correntes são as que exercem efeitos que modificam este desempenho. As correntes de vazamento ou “bypass” reduzem a corrente B e afetam a transferência de calor, reduzindo o coeficiente de troca de calor e alterando o perfil de temperatura no lado do casco.

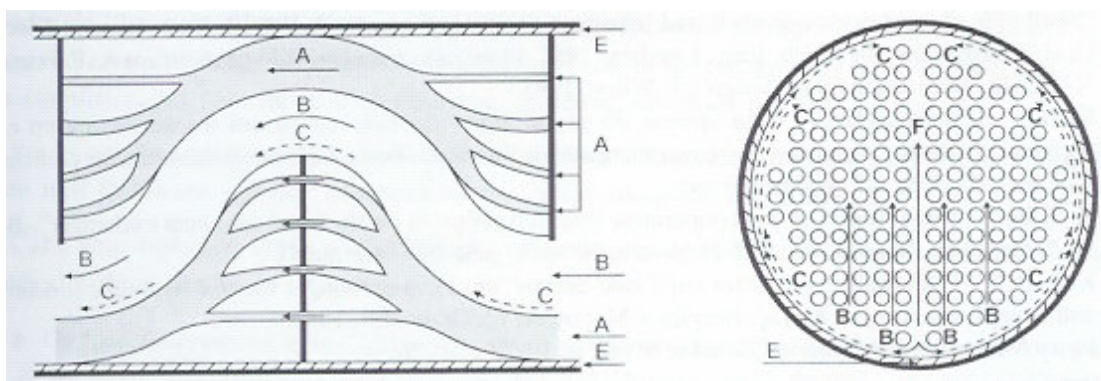


Figura 4:- Modelo das correntes no lado casco

O coeficiente de transmissão de calor (h_s) é calculado para um feixe de tubos ideal (h_{ideal}). Este valor é multiplicado por fatores de correção, determinados experimentalmente, para que se possa considerar os efeitos das correntes A, C, E e outros desvios da idealidade. Estes fatores dependem da geometria e das aberturas inerentes à construção do trocador.

Para determinação do coeficiente de transmissão de calor do lado do casco, utiliza-se a expressão (09):

$$h_s = h_{ideal} * J_c * J_L * J_b * J_r * J_s \quad (09)$$

onde h_{ideal} é o coeficiente de transmissão de calor do lado casco para um feixe de tubos ideal e J_c , J_L , J_b , J_r e J_s são, respectivamente, os fatores de correção para os efeitos da chicana, para os efeitos dos vazamentos da chicana, para os efeitos de contorno do feixe, para o gradiente adverso de temperatura e para o espaçamento desigual das chicanas na entrada e na saída.

Para cálculo de h_{ideal} , assume-se que toda a corrente do casco escoo perpendicularmente a um feixe de tubos ideal, formado pelo arranjo de tubos da linha de centro do trocador. A expressão (10) é usada para calcular h_{ideal} :

$$h_{ideal} = j_i * c_p * \frac{W}{S_m} \left(\frac{k}{c_p * \mu} \right)^{2/3} * \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (10)$$

onde:

- ✓ j_i é um fator, obtido pela equação (11):

$$j_i = a_1 * \left(\frac{1,33}{p' / D_o} \right)^a * (Re_s)^{a_2} \quad (11)$$

- O valor de “a” é dado pela expressão (12):

$$a = \frac{a_3}{1 + 0,14 * (Re_s)^{a_4}} \quad (12)$$

- As constantes a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são fornecidas na Tabela 1 e são funções do número de Reynolds calculado para o lado casco (Re_s) e dado pela expressão (13):

$$Re_s = \frac{D_o * W}{\mu * S_m} \quad (13)$$

- D_o é o diâmetro externo dos tubos;
- p' é o passo ou “pitch”;
- ✓ c_p é o calor específico;
- ✓ W é a vazão mássica do fluido do lado do casco;
- ✓ S_m é a área da seção de escoamento cruzado na ou próximo à linha de centro, calculado pela equação (14), para arranjos triangulares (30° ou 60°):

$$S_m = l_s \left[D_s - D_{otl} + \frac{D_{otl} - D_o}{p'} (p' - D_o) \right] \quad (14)$$

- l_s é o espaçamento entre as chicanas;
- p_n é o passo dos tubos perpendicular ao escoamento;
- D_s é o diâmetro interno do casco;
- D_{otl} é o diâmetro do feixe de tubos ou diâmetro da envoltória do feixe;

Tabela 1- Valores das constantes a_1 , a_2 , a_3 e a_4 para cálculo de j_i

Arranjo dos tubos	Re_S	a_1	a_2	a_3	a_4
30°	$10^5 - 10^4$	0,321	-0,388	1,450	0,519
	$10^4 - 10^3$	0,321	-0,388	1,450	0,519
	$10^3 - 10^2$	0,593	-0,477	1,450	0,519
	$10^2 - 10$	1,360	-0,657	1,450	0,519
	< 10	1,400	-0,667	1,450	0,519
45°	$10^5 - 10^4$	0,370	-0,396	1,930	0,500
	$10^4 - 10^3$	0,370	-0,396	1,930	0,500
	$10^3 - 10^2$	0,730	-0,500	1,930	0,500
	$10^2 - 10$	0,498	-0,656	1,930	0,500
	< 10	1,550	-0,667	1,930	0,500
90°	$10^5 - 10^4$	0,370	-0,395	1,187	0,370
	$10^4 - 10^3$	0,107	-0,266	1,187	0,370
	$10^3 - 10^2$	0,408	-0,460	1,187	0,370
	$10^2 - 10$	0,900	-0,631	1,187	0,370
	< 10	0,970	-0,667	1,187	0,370

- ✓ k é a condutividade térmica e
- ✓ μ e μ_w são valores de viscosidade, determinados à temperatura calórica média e à temperatura de parede, respectivamente.
 - Considera-se, inicialmente, o termo $(\mu / \mu_w) = 1$. Após o cálculo da temperatura da parede, este termo deve ser recalculado.

Para cálculo do fator de correção para os efeitos da configuração da chicana (J_c), utiliza-se a equação (15):

$$J_c = F_c + 0,54 * (1 - F_c)^{0,345} \quad (15)$$

onde F_c é fração de tubos em uma seção de escoamento cruzado e é calculada pela expressão (16).

$$F_c = \frac{1}{\pi} \left[\pi + 2 \frac{D_s - 2l_c}{D_{oil}} \operatorname{sen} \left(\cos^{-1} \frac{D_s - 2l_c}{D_{oil}} \right) - 2 \cos^{-1} \frac{D_s - 2l_c}{D_{oil}} \right] \quad (16)$$

Na expressão (16), l_c é o corte da chicana e para realização dos cálculos, deve-se considerar os ângulos em radianos.

A expressão (17) é usada para determinação do fator de correção para os efeitos dos vazamentos na chicana (J_L).

$$J_L = \alpha + (1 - \alpha) * \exp\left(-2,2 * \frac{S_{tb} + S_{sb}}{S_m}\right) \quad (17)$$

onde:

$$\checkmark \alpha = 0,44 * \left(1 - \frac{S_{sb}}{S_{sb} + S_{tb}}\right) \quad (18)$$

✓ S_{sb} é a área da seção de vazamento casco-chicana, dada pela expressão (19):

$$S_{sb} = \frac{D_s \delta_{sb}}{2} \left[\pi - \cos^{-1}\left(1 - \frac{2l_c}{D_s}\right) \right] \quad (19)$$

- Sendo δ_{sb} , a folga ou abertura diametral casco-chicana;

✓ S_{tb} é a área da seção de vazamento tubo-chicana, dada pela expressão (20):

$$S_{tb} = \pi * D_o * \delta_{tb} * N_t * \frac{(F_c + 1)}{4} \quad (20)$$

- Sendo δ_{tb} , a folga diametral tubo-chicana;

O fator de correção para os efeitos de contorno do feixe (J_b) é determinado pela expressão (21):

$$J_b = \exp\left[-C_{bh} * F_{bp} \left(1 - \left(2 * \frac{N_{ss}}{N_c}\right)^{1/3}\right)\right] \quad (21)$$

onde:

✓ $C_{bh} = 1,35$, se $Re_s \leq 100$ ou $C_{bh} = 1,25$, se $Re_s > 100$;

✓ F_{bp} é fração da área da seção do escoamento cruzado em que pode ocorrer a corrente C e pode ser calculada pela equação (22):

$$F_{bp} = \frac{(D_s - D_{otl}) * l_s}{S_m} \quad (22)$$

✓ N_{ss} é o número de pares de fitas selantes;

✓ N_c é o número de fileiras de tubos cruzados (pelo escoamento) em uma seção de escoamento cruzado e é dado pela equação (23):

$$N_c = \frac{D_s \left[1 - 2\left(\frac{l_c}{D_s}\right)\right]}{p_p} \quad (23)$$

- p_p é o passo dos tubos paralelo ao escoamento

É importante notar que se $(N_{ss} / N_c) \geq 0,5$, então $J_b = 1$.

Dependendo do valor de Re_s , utiliza-se uma das equações de (24) a (26) para calcular o fator de correção para o gradiente adverso de temperatura (J_r).

Para $Re_s \leq 20$:

$$J_r = J_r^* = \frac{1,51}{(N_c)^{0,18}} \quad (24)$$

Para $20 < Re_s \leq 100$:

$$J_r = J_r^* + \left(\frac{20 - Re_s}{80} \right) [J_r^* - 1] \quad (25)$$

Para $Re_s > 100$:

$$J_r = 1 \quad (26)$$

O fator de correção devido ao espaçamento desigual das chicanas na entrada e na saída (J_s) é calculado pela expressão (27):

$$J_s = \frac{(N_b - 1) + (l_{si}^*)^{1-n} + (l_{so}^*)^{1-n}}{(N_b - 1) + (l_{si}^*) + (l_{so}^*)} \quad (27)$$

onde:

- ✓ N_b é o número de chicanas;
- ✓ l_{si}^* e l_{so}^* são dados pela expressão (28):

$$l_{si}^* = l_{so}^* = \frac{l_{si}}{l_s} = \frac{l_{so}}{l_s} \quad (28)$$

- l_{si} e l_{so} são, respectivamente, o espaçamento da chicana de entrada e de saída;

Valores típicos para os fatores de correção J_c , J_L , J_b , J_r e J_s são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores típicos para J_c , J_L , J_b , J_r e J_s

Fator	Valores típicos
J_c	0,52 - 1,15
J_L	0,70 - 0,80
J_b	0,70 - 0,90
J_r	0,85 - 1,00
J_s	1,00

2.2.3 Temperatura da parede

Para determinação da temperatura da parede, considerando-se o fluido quente no interior dos tubos, utilizou-se a equação (29).

$$T_w = t_c + \frac{h_{io}}{h_{io} + h_s} (T_c - t_c) \quad (29)$$

Para uso desta equação, além dos coeficientes de transmissão de calor do lado dos tubos (h_{io}) e do casco (h_s), necessita-se das temperaturas calóricas dos fluidos quente (T_c) e frio (t_c), cuja definição é apresentada na seção 2.2.3.1.

2.2.3.1 Temperaturas calóricas

As temperaturas calóricas dos fluidos quente e frio são definidas, respectivamente, pelas equações (30) e (31):

$$T_c = T_o + F * (T_i - T_o) \quad (30)$$

$$t_c = t_i + F * (t_o - t_i) \quad (31)$$

onde:

- ✓ T_i e T_o representam, respectivamente, as temperaturas de entrada e saída do fluido quente. ;
- ✓ t_i e t_o representam, respectivamente, as temperaturas de entrada e saída do fluido frio;
- ✓ F é dado pela expressão (32):

$$F = \frac{\frac{1}{K_c} + \left[\frac{r}{(r-1)} \right]}{1 + \frac{\ln(K_c + 1)}{\ln(r)}} - \frac{1}{K_c} \quad (32)$$

O cálculo de F depende dos valores de K_c e r , calculados segundo as expressões (33) e (34), respectivamente:

$$K_c = \frac{U_h - U_c}{U_c} \quad (33)$$

$$r = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (34)$$

tendo:

- ✓ U_h e U_c representam, respectivamente, o coeficiente global de troca térmica para os fluidos quente e frio;

O Coeficiente global de troca térmica (U) é definido pelo inverso da resistência equivalente do circuito térmico. Para um trocador de calor casco-tubos, o coeficiente U é composto pela resistência à transferência de calor em cada um dos fluidos, pela resistência à transferência de calor criada pelo material da parede dos tubos e pelos depósitos que se formam na superfície interna e externa dos tubos.

O balanço de energia, no estado estacionário, para o trocador de calor pode ser expresso em termos de U , como:

$$Q = U * A * MLDT \quad (35)$$

onde Q é a quantidade de calor trocada e A é área de troca térmica.

- ✓ ΔT e Δt representam, respectivamente, as diferenças de temperatura entre a entrada e a saída dos fluidos quente e frio;

Percebe-se, pelas equações (30) e (31), que se F é igual a 0,5, as temperaturas calóricas tornam-se as médias aritméticas entre as temperaturas de entrada e saída.

Para situações nas quais o coeficiente global de troca térmica (U) ou as propriedades físicas dos fluidos variam muito ao longo do trocador, a temperatura média aritmética, de cada fluido, pode não ser adequada para avaliar as propriedades físicas. Nestes casos, deve-se obter as propriedades físicas utilizando-se as temperaturas calóricas.

A temperatura calórica tende à média se:

- ✓ Nenhum dos dois fluidos for muito viscoso no terminal frio ($\mu \leq 1$ cP);
- ✓ As variações de temperatura de cada fluido não ultrapassar 100 °F (aproximadamente, 38 °C);
- ✓ A Média Logarítmica das Diferenças de Temperatura (MLDT) for inferior a 50 °F (aproximadamente, 10 °C);

Expressa-se MLDT para trocadores com operação em paralelo e contracorrente, respectivamente, como as equações (36) e (37):

$$MLDT = \frac{(T_i - t_i) - (T_o - t_o)}{\ln \frac{(T_i - t_i)}{(T_o - t_o)}} \quad (36)$$

$$MLDT = \frac{(T_i - t_o) - (T_o - t_i)}{\ln \frac{(T_i - t_o)}{(T_o - t_i)}} \quad (37)$$

A dedução das expressões de MLDT considera as seguintes hipóteses:-

- ✓ Vazões constantes, assegurando-se o regime permanente de operação;
- ✓ Perdas de calor desprezíveis;
- ✓ Calor específico constante;
- ✓ Não há mudança de fases parciais, ou seja, a troca de calor é isotérmica em todos os pontos;
- ✓ O coeficiente global de troca de calor é constante ao longo do trocador;
- ✓ As temperaturas de cada fluido são constantes em qualquer seção transversal

2.3 Teoria da Cristalização

Uma solução que está em equilíbrio com a fase sólida é dita *saturada* com respeito a este sólido. Quando uma solução contém mais sólidos dissolvidos do que na condição de saturação, diz-se que tal solução está *supersaturada* com relação ao sólido dissolvido. O estado da supersaturação é pré-requisito para todos os processos de cristalização. Um grau considerável de supersaturação pode ser atingido para muitas soluções pela própria manipulação das condições operacionais.

Embora a força motriz fundamental para os processos de cristalização seja a diferença de potencial químico entre a substância cristalizante no cristal e em solução, é prática comum usar a concentração como indicativo da supersaturação do processo. Além da diferença de

concentração, Δc , existem outras formas comuns para expressar a supersaturação do sistema: a razão de supersaturação, S , e a quantidade algumas vezes referenciada como a supersaturação absoluta ou relativa, σ . Se c^* é a solubilidade do soluto a dada temperatura, estas quantidades são definidas por:

$$\Delta c = c - c^* \quad (38)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (39)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (40)$$

O termo subresfriamento, comumente usado para a cristalização por resfriamento de um sistema uni-componente, é representado por:

$$\begin{aligned} \Delta \theta &= \theta^* - \theta \\ \text{ou} \\ \Delta T &= T^* - T \end{aligned} \quad (41)$$

onde θ e T são as temperaturas de operação e θ^* e T^* , as temperaturas de saturação correspondentes às concentrações de operação das soluções em K e °C, respectivamente. Interessante observar que $\Delta \theta = \Delta T$, mas $\sigma' \neq \sigma''$

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{\Delta \theta}{\theta^*} \\ e \\ \sigma'' &= \frac{\Delta T}{T^*} \end{aligned} \quad (42)$$

A magnitude da supersaturação nas expressões depende das unidades usadas para expressar concentração. É essencial observar outras variáveis, como temperatura e composição de impurezas, quando expressar a supersaturação de um sistema, uma vez que estas variáveis podem mudar substancialmente a solubilidade. Se a concentração de uma solução pode ser medida nas condições operacionais e a concentração de equilíbrio é conhecida, então a supersaturação pode ser calculada pelas expressões (38) à (40). A concentração da solução pode ser diretamente medida por análise química ou indiretamente determinada pela medição de alguma propriedade da solução que seja sensível à concentração.

Os conceitos de supersaturação e de zona metaestável, introduzidos na virada do último século, são úteis para entender um sistema de cristalização. Identificou-se que, para haver cristalização a partir de uma solução límpida, é necessário que haja uma supersaturação significativa.

O gráfico representado na Figura 5 é dividido em 3 zonas:-

- ✓ A região sub-saturada, onde a cristalização não é possível;
- ✓ A região metaestável, onde não ocorre cristalização a partir de uma solução límpida, ou seja, onde não ocorre nucleação primária. Na presença de cristais, nesta região, ocorrem crescimento cristalino e nucleação secundária;
- ✓ A região de supersaturação, onde certamente ocorre cristalização a partir de uma solução límpida e onde esta se inicia por nucleação primária.

Existem vários métodos para induzir a supersaturação em uma solução: por resfriamento, evaporação, alteração do meio adicionando-se outras substâncias ou por reação química.

O caminho seguido em um processo de cristalização pode ser mapeado em um plano concentração x temperatura. Considerando-se, por exemplo, um processo de cristalização por resfriamento e sem perda de solvente, sabe-se que para uma solução límpida, representada pelo ponto G da Figura 5, a cristalização espontânea não irá acontecer até atingir as condições representadas pelo ponto P. Desta forma, após ultrapassar a linha de solubilidade, não há a formação de cristais até o momento que o limite da metaestabilidade seja atingido. Quando isto acontece, uma massa de soluto é cristalizada e, com isto, a solução retorna para a condição de saturação (ponto P').

Representadas nas Figuras 6 e 7, encontram-se, respectivamente, as curvas de solubilidade para o PIA e para o glifosato em água. Estas curvas foram determinadas em laboratório, utilizando-se amostras do composto puro, ou seja, sem que se considerasse a influência das impurezas.

Para o glifosato, sabe-se que a solubilidade é diminuída pela presença de impurezas. No final da vida do catalisador, com a perda de atividade, a quantidade de impurezas aumenta, mostrando de forma mais pronunciada este efeito.

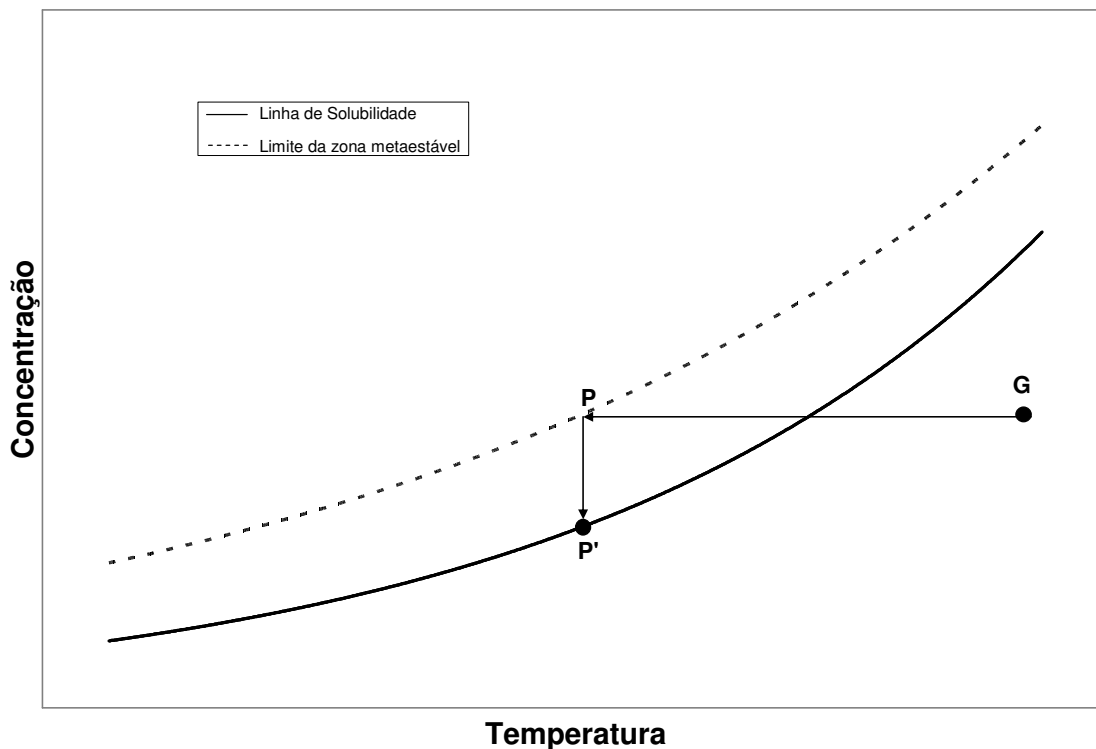


Figura 5 - Curva de Solubilidade

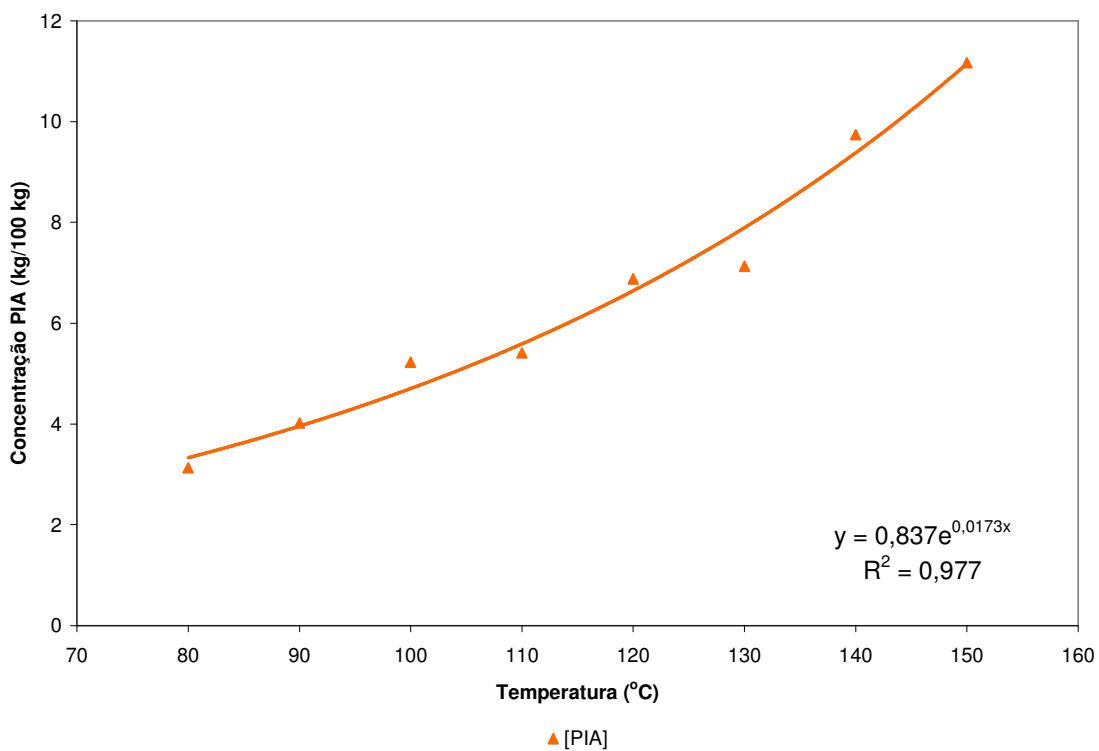


Figura 6- Curva de Solubilidade do PIA

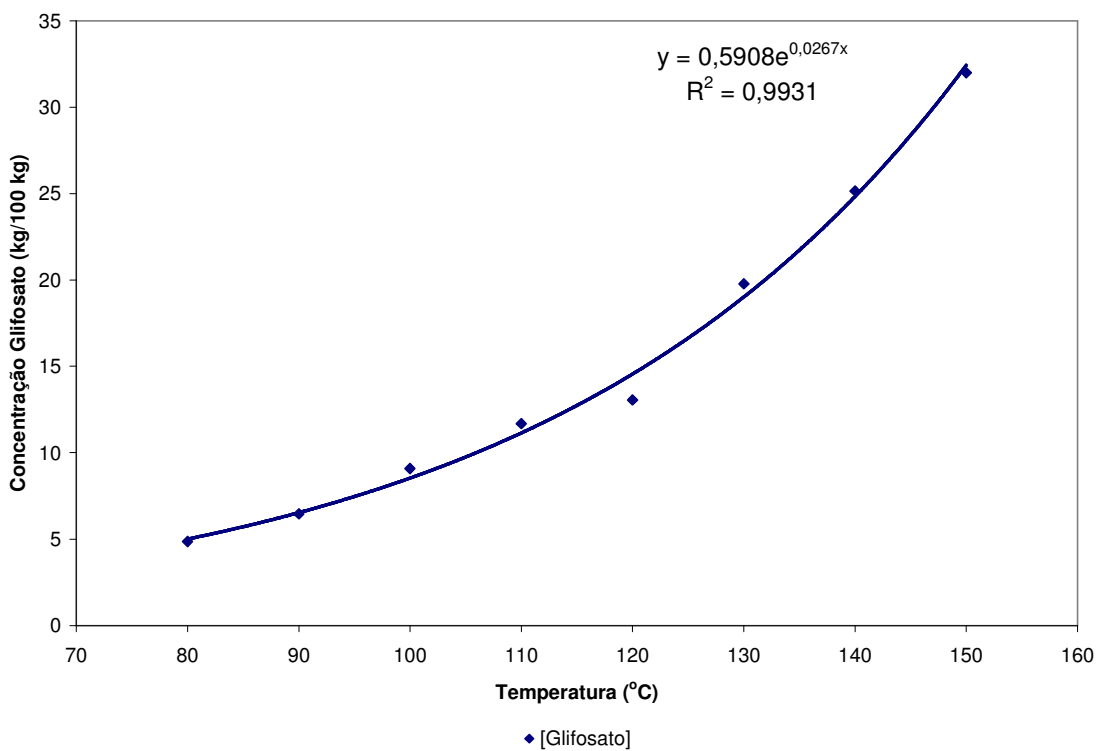


Figura 7 - Curva de Solubilidade do glifosato

2.4 Incrustação

O desempenho termo-hidráulico dos trocadores de calor diminui continuamente com o tempo devido a depósitos indesejados na superfície de troca térmica, denominados incrustações. Estes depósitos causam tanto o aumento da resistência à troca de calor, quanto ao fluxo de material. Podem ser originados por sedimentação, cristalização, crescimentos orgânico ou biológico, produtos de corrosão ou pela combinação destes efeitos. Frequentemente, a incrustação tem um efeito decisivo no projeto inicial e na operação de equipamentos de transferência de calor.

Segundo discutido por Butterworth (2004), muitas pesquisas sobre incrustações têm sido feitas nos últimos 40 anos e muitos trabalhos foram escritos sobre como se poderia minimizar ou eliminar o problema da incrustação dos trocadores. Entretanto, continua-se utilizando o mesmo critério de projeto dos anos 60 para os novos trocadores de calor: simplesmente, incluindo um coeficiente para incrustação.

Na prática da engenharia, a incrustação é considerada pela inclusão da resistência por incrustação, R_F , na equação que relaciona o coeficiente global de troca térmica do equipamento limpo, U^0 , àquele de depois da incrustação, U :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U^0} + R_F \quad (43)$$

Reescrevendo-se a equação (43) e considerando que o calor trocado e a diferença de temperatura devem ser iguais, obtém-se:-

$$\frac{A_d}{A_c} = 1 + U^0 R_F \quad (44)$$

onde A_d é a área de troca térmica, considerando-se a incrustação, e A_c é a área de troca térmica, desconsiderando-se a incrustação.

Valores da literatura indicam que o excesso de área deve ser de 10% a 20% para que o trocador seja termicamente aceitável (ARAÚJO, 2000, *apud* LUDWIG, 1983).

Considerando-se um depósito uniforme de espessura x e condutividade térmica λ :

$$R_F = \frac{x}{\lambda} \quad (45)$$

O aumento da perda de pressão devido a incrustação pode ser representado em termos da relação entre a perda de pressão do trocador limpo, ΔP_0 , e do trocador depois de submetido à incrustação, ΔP , por exemplo, considerando-se uma relação adimensional:

$$\frac{\Delta P - \Delta P_0}{\Delta P_0} \quad (46)$$

A incrustação é um processo transiente: o trocador começa limpo e torna-se incrustado. Há um período de indução, durante o qual as condições não mudam significativamente, seguido por um período de incrustação, quando o coeficiente de transferência de calor diminui e a perda de pressão aumenta (MAI; CHITOU; PADET, 1999). No limite, a perda de pressão pode tornar-se muito alta, levando ao entupimento do equipamento. Tal entupimento pode ocorrer muito rapidamente.

Tem havido um esforço considerável em diminuir os efeitos indesejados causados pela incrustação, buscando melhorar a operação destes trocadores de calor (SAHIN et al, 2000, apud WATKINSON; EPSTEIN, 1970).

Para minimizar os efeitos da incrustação, pode-se ajustar de alguns parâmetros operacionais, tais como a velocidade do fluido e a temperatura da superfície de troca (SAHIN, 2000).

Além destes, os parâmetros mecânicos de projeto, tais como o material do equipamento, a rugosidade e a geometria da superfície de troca, também afetam, significativamente, o processo de incrustação.

Algumas vezes, aditivos químicos têm sido utilizados para minimizar a incrustação, entretanto, há certas limitações no seu uso (SAHIN et al, 2000, apud SOMERSCALES; PONTEDURO; BERGLES, 1991).

Sahin e colaboradores (2000) propõem que o efeito da incrustação no desempenho termodinâmico pode ser avaliado pelo estudo do aumento da entropia gerada devido à incrustação, se comparado à superfície limpa dos tubos. No modelo proposto, a espessura da incrustação e a temperatura da superfície do metal são consideradas como parâmetros principais. A entropia total gerada pela transferência de calor e pelo atrito do fluido foi formulada. Uma vez que a entropia é proporcional ao "consumo" de energia, uma configuração ótima gera o mínimo de perdas irreversíveis. Quando a camada de incrustação cresce, a troca térmica diminui devido à baixa condutividade térmica da nova camada. Ao mesmo tempo, o fluxo mássico pela área transversal diminui e a perda de carga, devido ao atrito, aumenta. Com o aumento da espessura da camada incrustada, a troca térmica diminui irreversivelmente, enquanto as perdas por atrito aumentam da mesma forma. O aumento irreversível do atrito é muito mais rápido que a diminuição da troca térmica. O custo operacional total, devido a estes fenômenos, é apresentado por Sahin et al. (2000) como função da espessura da incrustação.

Jerónimo et al. (1997) propõem um método simplificado para acompanhar o desempenho de trocadores de calor, baseado na determinação do número de unidades de transferência e nas eficiências térmicas, onde as mudanças de vazão são consideradas, uma vez que estas e as características dos fluidos alteram-se com o tempo e nem sempre correspondem às condições de projeto. Os pesquisadores utilizaram com sucesso esta metodologia para monitorar vários trocadores de calor em uma refinaria e constataram que variações nas propriedades físicas dos fluidos não afetaram significativamente os resultados obtidos. Para uso deste método, necessita-se conhecer as temperaturas de entrada e saída dos fluidos quente e frio e apenas uma das vazões. O trabalho apresenta a dedução das equações para diferentes tipos de aplicação.

Na literatura, pode-se encontrar um método que pode ser utilizado para acompanhar a evolução da incrustação em estado não-estacionário (MAI; CHITOU; PADET, 1999). O método baseia-se no cálculo da efetividade média de trocadores de calor quando submetidos a variações dinâmicas nas vazões do fluido frio ou quente. Para usá-lo, é suficiente medir as vazões do fluido quente e/ou frio e a temperatura de saída do fluido quente com o tempo. Os autores propõem um método computacional simples, proporcionando que as informações sejam obtidas sem que equipamentos adicionais de medição precisem ser instalados ou o processo precise ser interrompido.

Temperatura e rugosidade da superfície de troca térmica, bem como material de construção, velocidade, composição do fluido e geometria do fluxo são parâmetros que influenciam o processo de incrustação em trocadores de calor, segundo Zubair et al. (2000). Segundo os pesquisadores, o fenômeno aumenta com o tempo e resulta em uma diminuição da efetividade

térmica dos trocadores de calor, de forma que o equipamento precisa ser limpo periodicamente para atingir, novamente, seu desempenho original. O trabalho proposto por Zubair et al. (2000) apresenta um procedimento simples para caracterizar os vários modelos probabilísticos de incrustação que são comumente encontrados nos processos industriais. Os modelos prevêm a taxa de crescimento das incrustações e a partir dela determinam a efetividade térmica, o coeficiente global de troca térmica e as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio de trocadores de calor casco-tubos. Este método permite avaliar o desempenho de trocadores de calor sujeitos a incrustação, baseado em modelos randômicos de crescimento da incrustação e em trocadores casco-tubo operando com óleo cru. Podem ser utilizados quatro diferentes modelos matemáticos para descrever o fenômeno de incrustação: linear, exponencial, taxa decrescente (falling-rate) e assintótico.

Os autores enfatizaram que os modelos podem ser utilizados para facilitar a tomada de decisões sobre o momento de parar trocadores de calor para limpeza e/ou manutenção preventiva. Os modelos permitem que se estabeleçam os custos mínimos com base na confiabilidade dos equipamentos (ou do nível de risco).

A incrustação pode também ser controlada utilizando-se diferentes métodos que afetem a taxa de deposição e/ou a taxa de remoção. O uso de partículas da ordem de milímetros em trocadores de calor tipo leito fluidizado tem tido algum sucesso em aplicações com fluidos altamente incrustantes (BANSAL; CHEN; MULLER-STEINHAGEN, 2003). Bansal, Chen e Muller-Steinhagen (2003) mostraram que o uso de micropartículas não-cristalizantes em um trocador de calor foram efetivas em mitigar a incrustação por cristalização, reduzindo, substancialmente, a taxa de deposição e aumentando a de remoção.

Bansal, Chen e Muller-Steinhagen (2003) mostraram ainda que partículas de Alumina de 1 μm , suspensas na solução de processo, reduziram consideravelmente a incrustação por cristalização de sulfato de cálcio. A perda de pressão do trocador de calor também foi menor na presença das partículas de Alumina. A possibilidade das partículas de Alumina proverem sítios para nucleação no meio foi descartada, pois não houve crescimento de cristais ao redor destas partículas. As partículas de Alumina também não causaram erosão dos cristais. Estas partículas depositaram-se inicialmente na superfície de troca térmica, seguindo-se a formação de cristais nelas. Uma vez que as partículas estavam simplesmente em repouso na superfície do trocador, a força do depósito era menor se comparada aos cristais aderidos diretamente à superfície de troca de calor. Isto reduziu a força do depósito e resultou em uma taxa maior de remoção. Além disto, as partículas de Alumina retardaram o crescimento, depositando-se nas faces de crescimento dos cristais. Isto diminui a taxa de deposição. Portanto, pela diminuição na taxa de deposição e pelo aumento da taxa de remoção, as partículas de Alumina diminuíram o processo de incrustação por cristalização do sulfato de cálcio.

Vendel e Rasmuson (1997) desenvolveram uma técnica experimental para determinar o início da incrustação pelos mecanismos de cristalização. A técnica envolve a investigação da nucleação de uma fase cristalina na superfície de um sólido, sob supersaturação local controlada, sem a interferência da deposição de partículas. Experimentos foram conduzidos utilizando-se diferentes substâncias e superfícies de distintos materiais. Os resultados sugerem que sob alta supersaturação, a superfície do sólido catalisa o processo de nucleação primária, promovendo o início da incrustação. Incrustação pode ser iniciada, também, a baixa supersaturação, pela colisão dos cristais com a superfície sólida em uma solução supersaturada.

2.5 Abordagem e Escopo

Propõe-se que a incrustação esteja sendo ocasionada pela cristalização do glifosato ou PIA na parede dos tubos do trocador de calor do reator.

Utilizando-se dados da instalação industrial para confirmar esta hipótese, inicialmente, será calculada a temperatura da superfície de troca térmica.

A concentração do glifosato precisará, então, ser medida, para que a supersaturação local possa ser determinada.

Caracterizado o processo de formação da incrustação e utilizando-se o discutido por Sahin (2000), pretende-se explorar a alteração de alguns parâmetros operacionais, tais como a velocidade do fluido, a temperatura da superfície de troca e concentração de glifosato, para, com isto, diminuir a incrustação e seu efeito na troca térmica.

Desta forma, ajustes de variáveis de processo ou mudanças no projeto do equipamento poderão ser feitas, para evitar a cristalização ou para removê-la (BANSAL; CHEN; MULLER-STEINHAGEN, 2003).

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é compreender o que propicia a incrustação no interior dos tubos do trocador de calor do reator e, com base nesta avaliação, identificar melhorias no processo ou projeto do equipamento que possam minimizar a sua ocorrência.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Avaliação da Incrustação

Para avaliar a incrustação do interior dos tubos, o cabeçote superior do trocador de calor foi removido e inspecionado visualmente.

As inspeções foram feitas nos meses de agosto do ano de 2005 e fevereiro do ano de 2006, durante parada para manutenção e limpeza da unidade e seguiu-se a um período de operação do reator em modo “*semi-batch*”.

Os tubos foram preenchidos com água, de forma a que se pudesse avaliar a quantidade de tubos com incrustação.

A localização dos depósitos com maior dureza, tanto em relação ao diâmetro do equipamento, quanto em relação ao seu comprimento foi determinada medindo-se o tempo necessário para remoção mecânica desta incrustação.

4.1.1 Avaliação da composição físico-química da incrustação

A Figura 8 apresenta a distribuição da incrustação nos tubos durante a inspeção realizada em fevereiro de 2006.

Nesta inspeção, amostras do material incrustado, removido durante a limpeza mecânica dos tubos por hidrojateamento, foram separadas e enviadas para determinação de sua composição físico-química. As amostras foram coletadas de forma a mapear uniformemente toda a extensão da incrustação. Os pontos de coleta, indicados em vermelho na Figura 9, foram 11 e totalizam 15% dos tubos incrustados ou 2% do total de tubos do trocador.

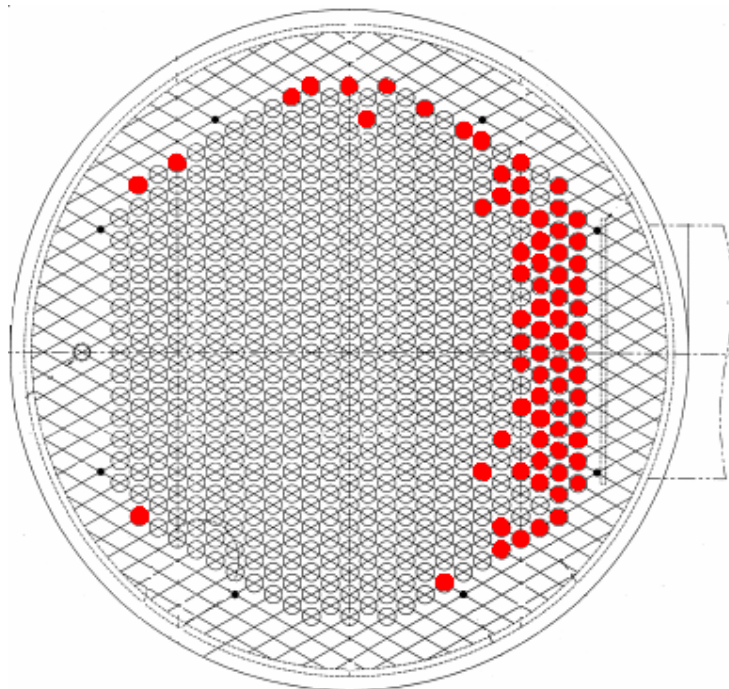


Figura 8 - Distribuição da incrustação nos tubos (Fevereiro/06)

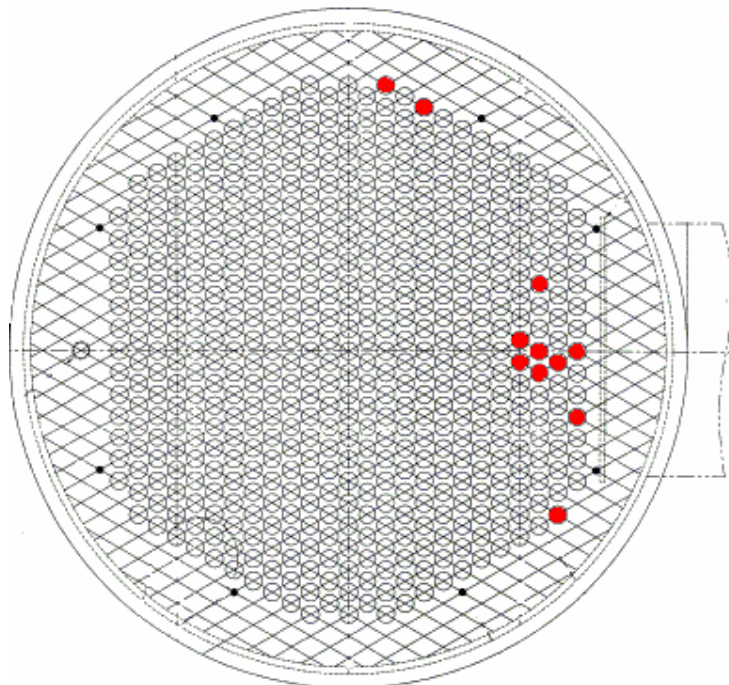


Figura 9 - Pontos de coleta do material incrustado

Com o objetivo de identificar as características da incrustação, análises para determinação do teor de PIA, de glifosato e de insolúveis foram feitas para cada um dos pontos.

A determinação do teor de glifosato e PIA foi realizada segundo metodologia descrita na seção 4.3.

A caracterização química do material insolúvel encontrado na análise foi feita por Fluorescência de Raios-X (XRF). As análises cobriram o espectro de flúor até urânio, fornecendo resultados como óxidos e com limite de detecção de 0,01% (Mínimo).

4.2 Avaliação Térmica do Trocador de Calor

O trocador existente é um trocador casco-tubos 1-1, instalado verticalmente, cujas principais características dimensionais estão descritas na Tabela 3.

Utilizou-se dados da água, como simplificação, para representar as propriedades físico-químicas do glifosato. As propriedades físicas e as características de escoamento dos fluidos nos tubos e no casco estão disponíveis na Tabela 4.

As propriedades físico-químicas e de transporte dos fluidos foram determinadas, considerando-se a temperatura calórica de cada um dos fluidos. As temperaturas calóricas para os fluidos quente e frio foram calculadas pelas equações (30) e (31), respectivamente.

Tabela 3- Características do Trocador Casco-Tubos existente

ITEM		Unidade	Dimensão
Diâmetro interno dos tubos	D_i	m	2,8E-02
Diâmetro externo dos tubos	D_o	m	3,2E-02
Número de Tubos	N_t		509
Comprimento dos tubos	L	m	4,26
Diâmetro interno da carcaça	D_s	m	1,14
Diâmetro externo do feixe (envoltória) de tubos	D_{otl}	m	0,98
Passo	p'	m	3,0E-02
Passo paralelo	p_p	m	3,4E-02
Espaçamento entre as chicanas	l_s	m	0,51
Espaçamento da primeira chicana em relação ao espelho	l_{si}	m	0,46
Espaçamento da última chicana em relação ao espelho	l_{so}	m	0,46
Corte das chicanas	l_c	m	0,31
Distância entre o casco e a chicana	\diamond_{sb}	m	6,4E-03
Distância entre o tubo e a chicana	\diamond_{tb}	m	7,9E-04
Número de tiras selantes	N_{ss}		3

A partir do tipo do equipamento e de suas dimensões, bem como das vazões e das temperaturas de entrada e saída dos fluidos, calculou-se a temperatura da parede (T_w). Os cálculos baseiam-se nos métodos descritos na seção 2.2.

Para cálculo da temperatura da parede (T_w), foi utilizada a equação (29).

Para determinação dos coeficientes de transmissão de calor do lado dos tubos (h_{io}) e do casco (h_s), informações necessárias para aplicação desta equação, foram utilizados, respectivamente, os métodos de Kern e de Bell-Delaware, ambos descritos detalhadamente nas seções 2.2.1 e 2.2.2.

4.3 Avaliação do Teor de PIA e Glifosato

Dados históricos de teor de PIA e glifosato para bateladas típicas foram utilizados para a avaliação do grau de supersaturação do produto.

As amostras foram coletadas em bateladas operando em regime “*semi-batch*”. Para cada condição, foram utilizados dados após repartida da unidade.

A determinação do teor de PIA e glifosato foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Através desta, foi feita a separação da amostra, utilizando-se uma coluna de troca aniônica; como fase móvel e uma solução tamponada com pH baixo em metanol. Um comprimento de onda baixo na faixa de UV foi usado para detectar os compostos e para quantificá-los foi utilizada a comparação com padronização externa.

Tabela 4 - Propriedades Físico-Químicas e de escoamento dos Fluidos Quente e Frio

Etapas de Reação			Início Oxidação		Final Oxidação		
			Janeiro/2005	Agosto/2005	Janeiro/2005	Agosto/2005	Fevereiro/2006
Tubos	$T_{i_{\text{produto}}}$	°C	96,2	93,3	112,6	109,3	113,8
	$T_{o_{\text{produto}}}$	°C	96,0	93,2	111,7	108,3	112,9
	$T_{c_{\text{produto}}}$	°C	96,1	93,2	112,2	108,8	113,3
	ρ	kg / m ³	960,9	962,9	948,8	951,4	947,9
	μ	kg / m * s	2,92E-04	3,02E-04	2,48E-04	2,56E-04	2,45E-04
	k	W / m * °C	0,676	0,674	0,681	0,680	0,681
	c_p	cal / g * °C	1,006	1,005	1,011	1,010	1,012
	w	kg / h	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426
	v	m / s	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4
	Casco	$t_{i_{\text{água}}}$	°C	32,1	33,8	32,1	34,0
$t_{o_{\text{água}}}$		°C	85,1	80,8	69,4	63,9	70,8
$t_{c_{\text{água}}}$		°C	58,6	57,3	50,8	48,9	50,9
T_w		°C	88,4	89,6	104,8	100,3	106,2
ρ		kg / m ³	983,7	984,4	987,6	988,5	987,6
μ_b		kg / m * s	4,87E-04	4,89E-04	5,40E-04	5,58E-04	5,39E-04
μ_w		kg / m * s	3,19E-04	3,15E-04	2,66E-04	2,78E-04	2,62E-04
k		W / m * °C	0,649	0,648	0,641	0,639	0,641
c_p		cal / g * °C	1,000	0,999	0,999	0,999	0,999
W		kg / h	6.837	2.695	38.728	52.326	35.851

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação da Incrustação

A Figura 10 apresenta um esquema dos tubos em vista de topo e das chicanas do trocador em corte longitudinal, bem como a localização das entradas e saídas dos fluidos quente e frio.

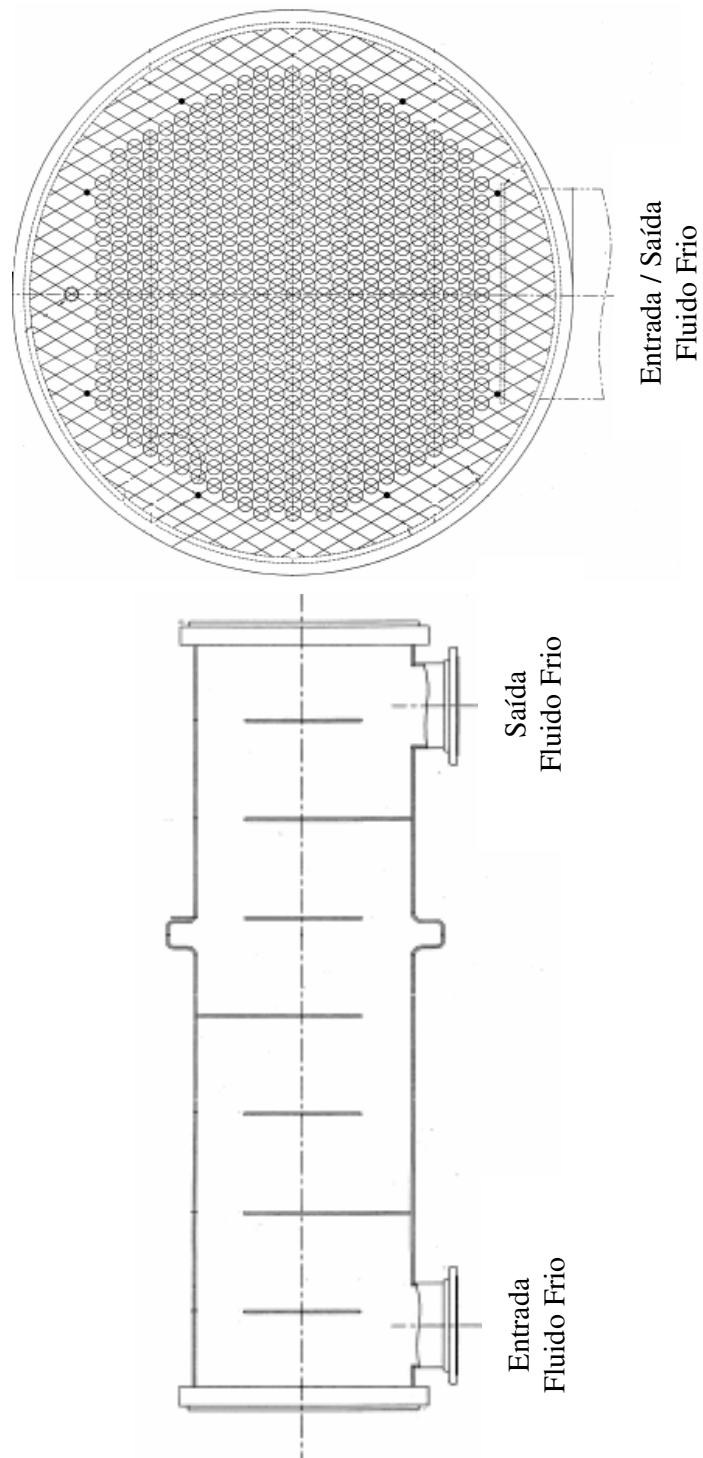


Figura 10 - Esquema do trocador de calor

As Figuras 11 e 12 são fotos em vista de topo, tiradas antes do início do hidrojateamento dos tubos, nas paradas da unidade em agosto de 2005 e fevereiro de 2006, respectivamente. Na Figura 13, pode ser visualizada em detalhe a incrustação dos tubos evidenciada durante a parada da unidade em agosto de 2005.

Antes de agosto de 2005, o trocador operava há 6 meses.

Na região em vermelho das Figuras 14 e 15, pode-se ver esquematicamente e para ambas inspeções, as regiões do trocador onde a incidência de incrustação foi maior.

Na inspeção realizada em agosto de 2006, apenas dez tubos apresentavam incrustação.

A Tabela 5 apresenta a quantidade de tubos que estavam com incrustação em cada uma das três inspeções realizadas.

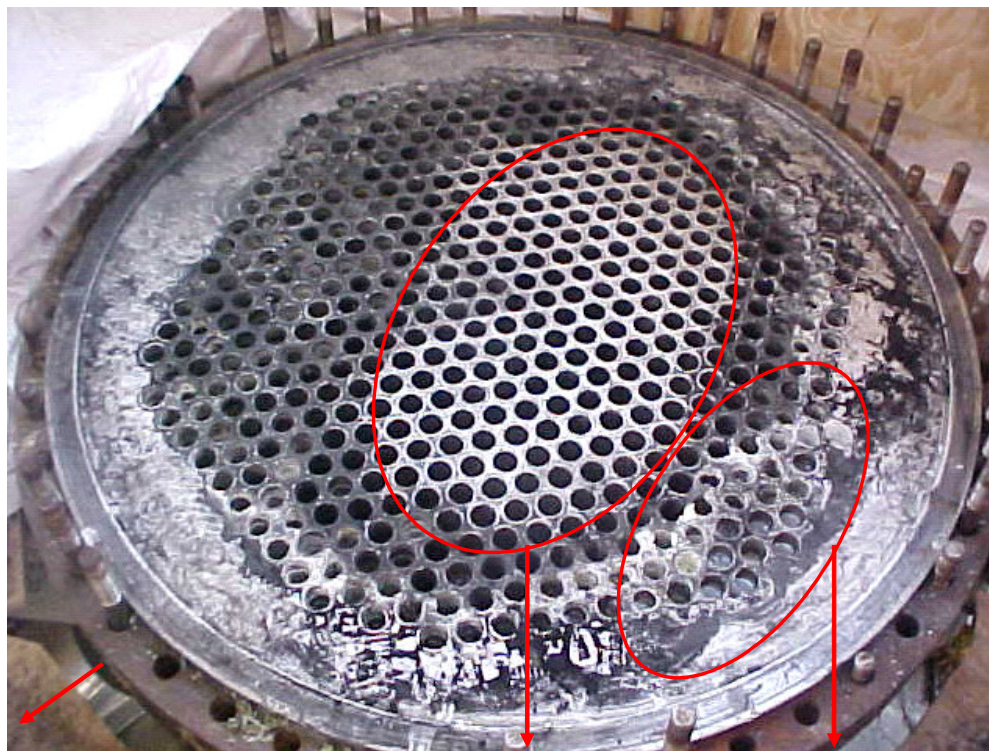
Tabela 5 - Inspeções – Agosto/05, Fevereiro/06 e Agosto/06

Inspeção	Número de tubos com incrustação
Agosto / 2005	339
Fevereiro / 2006	73
Agosto / 2006	10

Como pode ser observado, a incrustação nos tubos apresentou-se mais pronunciada na parada de agosto de 2005.

Nas inspeções de agosto de 2005 e fevereiro de 2006, os tubos mais próximos ao centro do equipamento encontram-se limpos. Além disto, detectou-se que os cristais mais dificilmente removíveis estavam nos tubos diametralmente mais próximos a entrada e saída da corrente de água.

Outra importante constatação foi que o material com maior dureza estava localizado próximo aos espelhos, enquanto material mais facilmente removível estava no meio dos tubos, considerando-se o comprimento do trocador.



Saída -Fluido Frio

Região menos incrustada

Detalhe – Figura 8

Figura 11 - Foto dos tubos do trocador de calor em vista (Agosto/05)

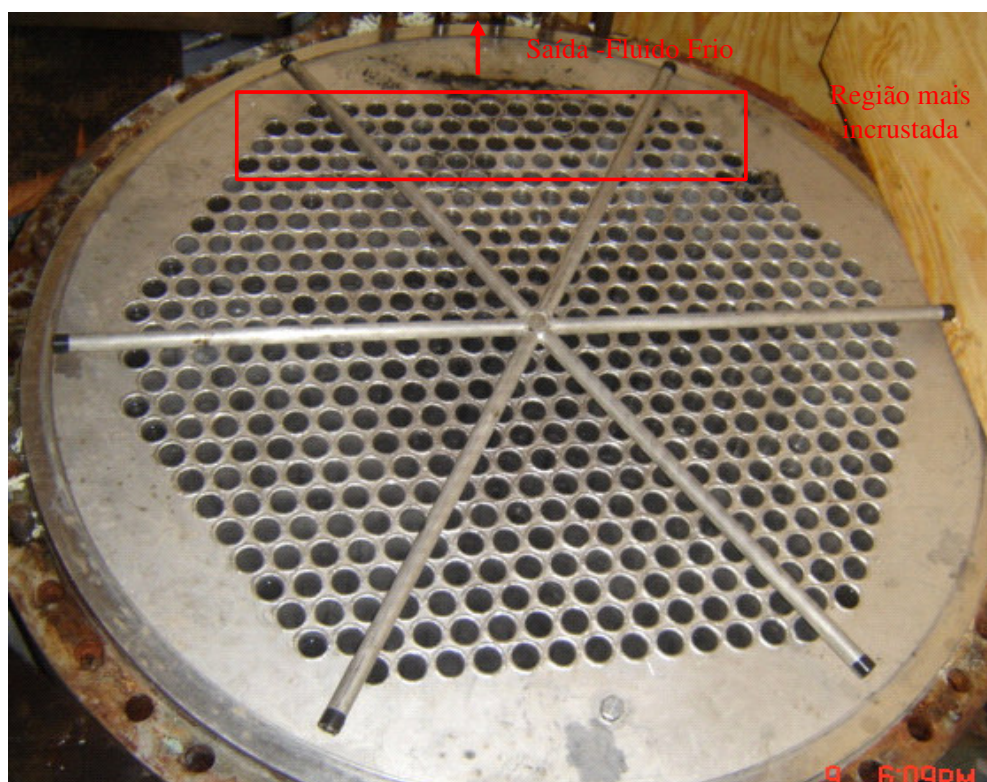


Figura 12 - Foto dos tubos do trocador de calor em vista (Fevereiro/06)



Figura 13- Detalhe da incrustação nos tubos do trocador de calor (Agosto/05)

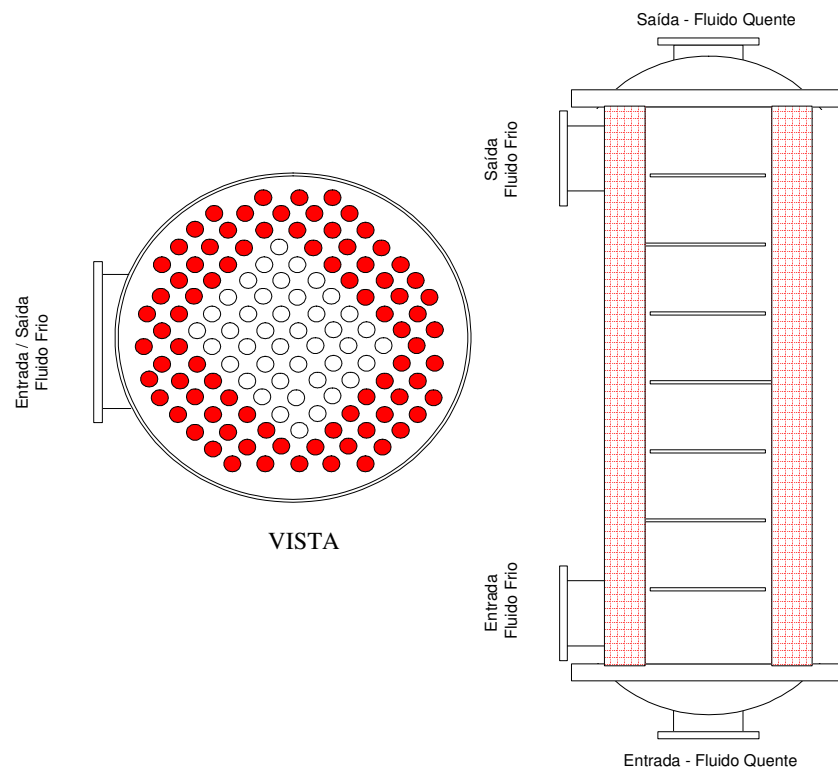


Figura 14:- Esquema da incrustação do trocador de calor (Agosto/05)

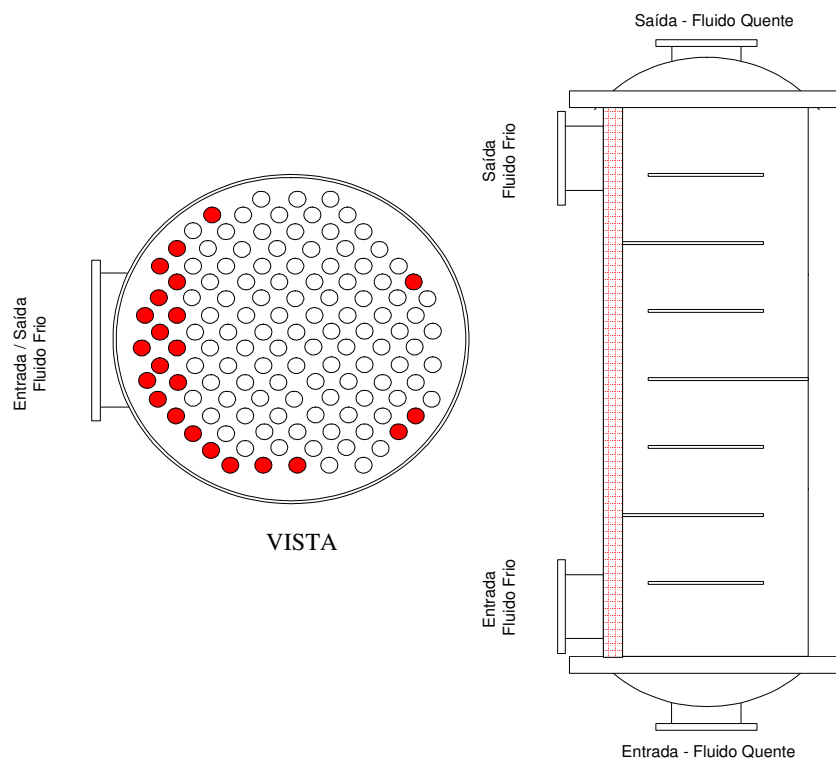


Figura 15- Esquema da incrustação do trocador de calor (Fevereiro/2006)

5.5.1 Avaliação da composição físico-química da incrustação

Os resultados das análises físico-químicas do material incrustado encontram-se na Tabela 6. A localização dos pontos de amostragem pode ser identificada na Figura 16.

Tabela 6 - Composição físico-química do material incrustado (Fevereiro/06)

Amostra n°	Fileira n°	Composição (%)			
		Insolúveis	Glifosato	PIA	TOTAL
1	1	5,00%	90,00%	1,00%	96,00%
2	1	6,40%	67,00%	26,00%	99,40%
3	2	36,00%	3,20%	53,00%	92,20%
4	2	61,20%	11,90%	26,00%	99,10%
5	3	1,80%	23,00%	40,50%	65,30%
6	3	16,00%	1,03%	82,20%	99,23%
7	3	5,40%	63,50%	30,30%	99,20%
8	4	25,00%	44,90%	30,00%	99,90%
9	4	72,13%	6,00%	8,90%	87,03%
10	9	20,00%	7,40%	55,00%	82,40%
11	11	21,00%	2,44%	56,00%	79,44%
Média		24,54%	29,12%	37,17%	90,84%
Desvio Padrão		23,33%	31,76%	23,28%	11,23%

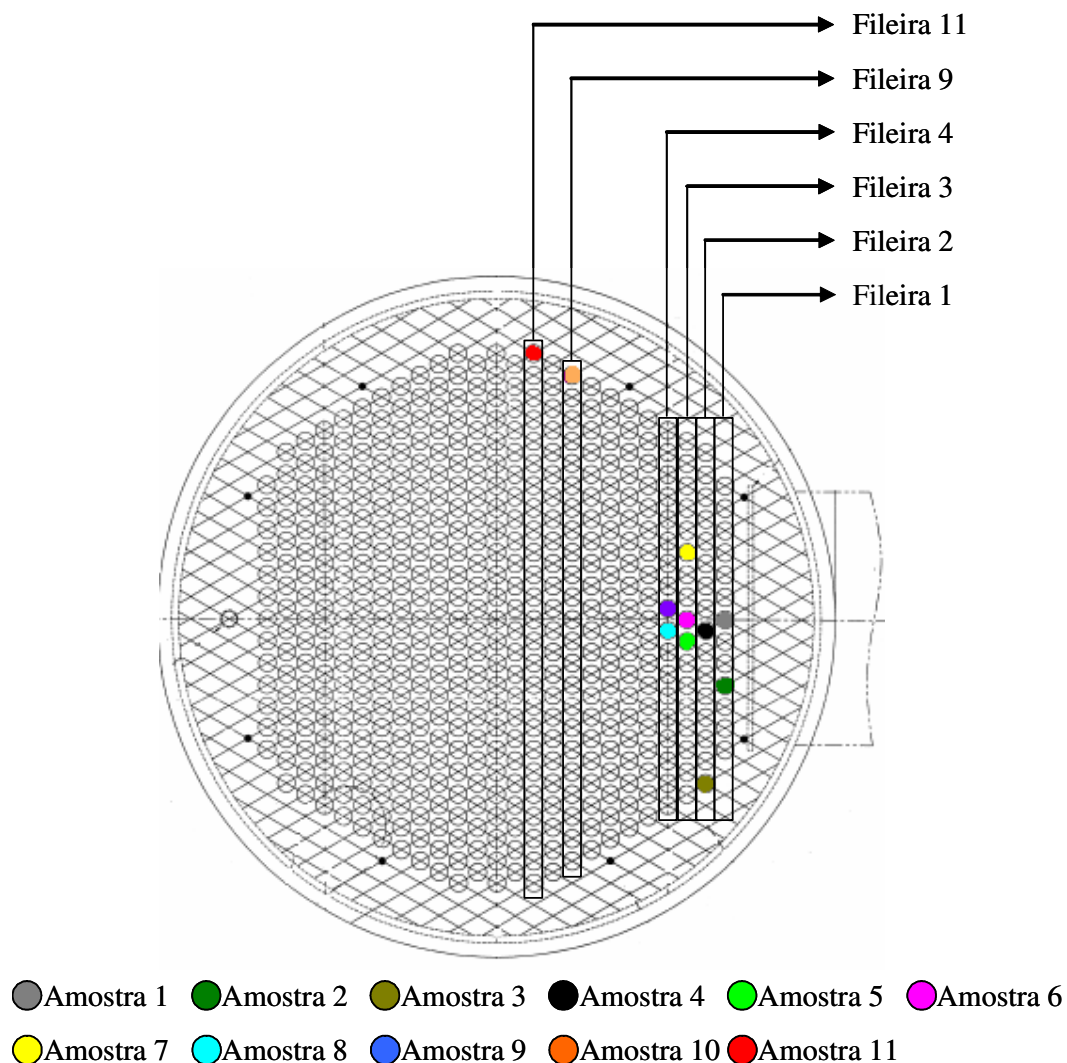


Figura 16:- Localização dos pontos de amostragem

Como pode ser observado na Tabela 6, as análises realizadas identificaram 91% da composição do material incrustado e apontam o PIA, como material predominante. Pode-se notar, entretanto, que as médias dos teores de insolúveis, glifosato e PIA não são estatisticamente diferentes, uma vez que estão muito próximas entre si e os dados apresentam um desvio padrão elevado.

O material insolúvel foi separado e caracterizado por Fluorescência de Raios-X (XRF). Os resultados foram fornecidos como óxidos e encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF) para o material insolúvel (Fevereiro/2006)

Elemento	Composição (%)
SiO ₂	95,50%
Al ₂ O ₃	1,49%
WO ₃	0,67%
Fe ₂ O ₃	0,40%
Na ₂ O	0,40%
K ₂ O	0,31%
TiO ₂	0,31%
CaO	0,27%
Co ₃ O ₄	0,24%
P ₂ O ₅	0,09%
MgO	0,08%
Cr ₂ O ₅	0,06%
PtO ₂	0,04%
SO ₃	0,04%
MnO	0,02%
ZrO ₂	0,02%

Alguns pontos podem ser observados, quando as informações das Tabelas 6 e 7 são analisadas:

- ✓ Uma vez que os insolúveis, glifosato e PIA totalizam 91% do material incrustado, a formação da incrustação não está sendo afetada por subprodutos da reação ou qualquer outro tipo de material desconhecido.
- ✓ O alto teor de PIA das amostras sugere que a incrustação já está presente no início da batelada.
- ✓ Material insolúvel, primordialmente sílica, está sendo incorporado durante o processo de incrustação e pode estar catalisando a formação do depósito.
- ✓ Os resultados da inspeção de agosto de 2006, quando apenas dez tubos estavam com a presença de incrustação, indicam que a deposição de sílica não ocorre, sem que haja a presença de glifosato.

A Figura 17 apresenta os teores médios de insolúveis, glifosato e PIA em cada uma das fileiras de tubos que possuía material incrustado. As fileiras estão indicadas na Figura 16, onde a primeira fileira de tubos é a mais próxima da entrada de água e, as demais, são as seguintes em direção ao centro do equipamento.

Analisando-se a Figura 17, pode-se perceber que a deposição de glifosato decresce em direção ao centro do trocador. Insolúveis e PIA, por sua vez, distribuem-se de forma aleatória ao longo do diâmetro do trocador.

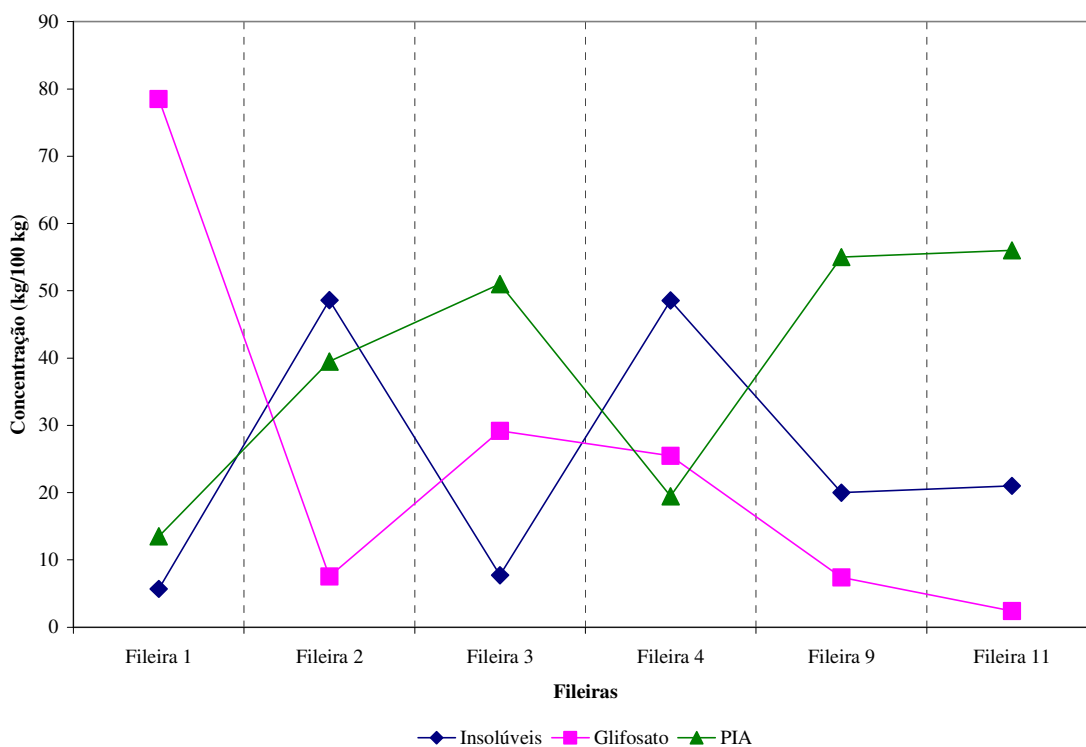


Figura 17 - Composição físico-química do material incrustado x Diâmetro do trocador (Fevereiro/2006)

5.2 Avaliação Térmica do Trocador de Calor

Considerando-se as características do trocador de calor e dos fluidos quente e frio, mostradas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, pode-se efetuar a análise térmica do equipamento, segundo a metodologia descrita na seção 4.2.

As temperaturas foram medidas por termopares e estão disponíveis na entrada e saída dos tubos e do casco. Por esta razão, nenhuma avaliação foi feita ao longo do comprimento do trocador de calor.

De forma a assegurar que o coeficiente de incrustação fosse nulo, os dados foram coletados no retorno do trocador à operação, imediatamente após três de suas paradas para limpeza. Antes da coleta de dados, observou-se cuidadosamente que o regime normal de operação tivesse sido re-estabelecido. Para cada uma das situações, coletou-se dados de 8 diferentes bateladas operando em modo “*semi-batch*”.

Os cálculos foram realizados desprezando-se a resistência da parede metálica à troca de calor, assumindo-se portanto, que a parede tem uma temperatura uniforme (T_w) em toda a seção transversal.

Uma vez que não há medição de vazão disponível para o fluido quente, a vazão de projeto da bomba foi utilizada. Como esta bomba succiona e descarrega no mesmo vaso, ela é independente da pressão de operação da reação, sendo, portanto, constante ao longo da batelada. O valor empregado (w) encontra-se na Tabela 4.

A vazão do fluido frio foi obtida através do balanço de energia do trocador para cada uma das condições avaliadas. Os valores encontrados estão disponíveis na Tabela 4.

Com estas considerações, pode-se verificar que a velocidade do fluido quente no interior dos tubos, mostrada na Tabela 4 (1,4 m/s), apresenta-se ligeiramente maior que o valor mínimo recomendado para projeto de fluidos incrustantes, 1,0 m/s (ARAÚJO, 2002).

Entretanto, quando a velocidade do fluido quente é calculada considerando-se $\frac{1}{3}$ da área total de tubos, ou seja, a área livre de incrustação verificada durante a inspeção de agosto de 2005, o valor obtido aumenta para 2,0 m/s.

O final de oxidação da matéria-prima foi a primeira etapa a ser avaliada. Os valores de média das temperaturas de entrada e saída para os fluidos quente e frio coletados para esta condição encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios de Temperatura para Bateladas Típicas (Final de Oxidação)

Mês	T_i	T_o	t_i	t_o
Janeiro / 2005	113	112	32	69 (*)
Agosto / 2005	109	108	34	64
Fevereiro / 2006	114	113	31	71

(*) Temperatura calculada (não disponível no mês de coleta dos dados)

A temperatura do produto aumenta gradualmente ao longo da batelada até atingir a temperatura T_i indicada na Tabela 8. A vazão de água para o trocador foi ajustada, de forma a garantir que a temperatura do produto na saída do trocador estivesse superior à sua temperatura de solubilidade, obtida a partir da Figura 7.

Os resultados da avaliação térmica são mostrados na Tabela 9.

Os valores encontrados para os coeficientes J_c , J_L , J_b , J_r e J_s , respectivamente, os fatores de correção para os efeitos da chicana, para os efeitos dos vazamentos da chicana, para os efeitos de contorno do feixe, para o gradiente adverso de temperatura e para o espaçamento desigual das chicanas na entrada e na saída, são compatíveis com os dados da literatura, apresentados na Seção 2.

Pelos dados apresentados na Tabela 9, pode-se perceber que o coeficiente de transmissão de calor do lado dos tubos (h_{io}) é maior que o coeficiente de transmissão de calor do lado do casco (h_s), para todas as condições avaliadas. Isto significa que a maior resistência à troca térmica está do lado do casco e é até 8 vezes superior à resistência do lado dos tubos.

A temperatura da parede situa-se em valores mais próximos à temperatura do produto. De fato, a diferença média entre a temperatura do fluido no seio do escoamento e na parede é de 7,7 °C.

Para que se pudesse avaliar a situação de início de oxidação, as temperaturas de entrada e saída para os fluidos quente e frio foram coletadas. Os valores de média destes dados estão na Tabela 10.

Tabela 9 - Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Final de Oxidação)

Dados de processo			Janeiro/2005	Agosto/2005	Fevereiro/2006
Tubos	$T_{i_{\text{produto}}}$	$^{\circ}\text{C}$	112,6	109,3	113,8
	$T_{o_{\text{produto}}}$	$^{\circ}\text{C}$	111,7	108,3	112,9
	$T_{c_{\text{produto}}}$	$^{\circ}\text{C}$	112,2	108,8	113,3
	w	kg / h	1.508.426	1.508.426	1.508.426
	h_i	$\text{W} / \text{m}^2 * ^{\circ}\text{C}$	1,01E+04	9,97E+03	1,02E+04
	h_{io}	$\text{W} / \text{m}^2 * ^{\circ}\text{C}$	9,09E+03	8,93E+03	9,15E+03
Casco	$t_{i_{\text{água}}}$	$^{\circ}\text{C}$	32,1	34,0	31,0
	$t_{o_{\text{água}}}$	$^{\circ}\text{C}$	69,4	63,9	70,8
	$t_{c_{\text{água}}}$	$^{\circ}\text{C}$	50,8	48,9	50,9
	T_w	$^{\circ}\text{C}$	104,8	100,3	106,2
	W	kg / h	38.728	52.326	35.851
	h_{ideal}	$\text{W} / \text{m}^2 * ^{\circ}\text{C}$	3.351	3.963	3.207
	J_C		1,02	1,02	1,02
	J_L		0,58	0,58	0,58
	J_b		0,62	0,62	0,62
	J_r		1,00	1,00	1,00
	J_s		1,01	1,01	1,01
	h_s	$\text{W} / \text{m}^2 * ^{\circ}\text{C}$	1,25E+03	1,48E+03	1,20E+03
	T_w	$^{\circ}\text{C}$	104,7	100,3	106,1

Tabela 10 - Valores médios de Temperatura para Bateladas Típicas (Início de Oxidação)

Mês	T_i	T_o	t_i	t_o
Janeiro / 2005	96	96	32	85 (*)
Agosto / 2005	93	93	34	81

(*) Temperatura calculada (não disponível no mês de coleta dos dados)

Os resultados da avaliação térmica para o trocador em início de oxidação estão na Tabela 11.

Analisando-se as informações da Tabela 11, pode-se verificar que as conclusões são similares às obtidas para a condição de final de oxidação:

- ✓ O maior coeficiente de troca térmica está do lado dos tubos (h_{io}) sendo até 32 vezes maior que o coeficiente de transmissão de calor do lado do casco (h_s);
- ✓ A temperatura da parede está mais próxima à temperatura do produto;

Para a condição de início de oxidação, a diferença média entre a temperatura do fluido no seio do escoamento e na parede é de $1,5^{\circ}\text{C}$ e, desta forma, não é tão pronunciada quanto aquela de final de reação.

Tabela 11 - Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Início de Oxidação)

Dados de processo		Janeiro/2005	Agosto/2005
Tubos	$T_{i_{\text{produto}}}$ °C	96,2	93,3
	$T_{o_{\text{produto}}}$ °C	96,0	93,2
	$T_{c_{\text{produto}}}$ °C	96,1	93,2
	w kg / h	1.508.426	1.508.426
	h_i W / m ² * °C	9,31E+03	9,22E+03
	h_{io} W / m ² * °C	8,35E+03	8,26E+03
Casco	$t_{i_{\text{água}}}$ °C	32,1	33,8
	$t_{o_{\text{água}}}$ °C	85,1	80,8
	$t_{c_{\text{água}}}$ °C	58,6	57,3
	T_w °C	88,4	89,6
	W kg / h	6.837	2.695
	h_{ideal} W / m ² * °C	1.192	694
	J_C	1,02	1,02
	J_L	0,58	0,58
	J_b	0,62	0,62
	J_r	1,00	1,00
	J_s	1,01	1,01
	h_s W / m ² * °C	4,45E+02	2,59E+02
	T_w °C	94,2	92,1

5.3 Avaliação do Teor de PIA e Glifosato

A composição da solução no início e no final da oxidação foi determinada seguindo a metodologia descrita na seção 4.3.

Os resultados do teor de PIA e glifosato são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Dados do teor de PIA e glifosato para o início e o final da oxidação

Etapa de Reação		% PIA	% Glifosato
Início Oxidação	Janeiro / 2005	4,1	8,5
	Agosto / 2005	5,7	5,7
Final Oxidação	Janeiro / 2005	0,02	10,3
	Agosto / 2005	0,01	10,1

Com a concentração de PIA e de glifosato e a curva de solubilidade da cada um destes compostos, pode-se obter a temperatura de saturação. Nesta avaliação, o cálculo foi feito com a curva de solubilidade do composto puro em água, desconsiderando-se a influência das impurezas e de um soluto sobre a solubilidade do outro.

As Tabelas 13 e 14 apresentam o cálculo da supersaturação no início e no final da oxidação, respectivamente, para o PIA e o Glifosato.

Tabela 13 - Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação para o PIA

Etapa de Reação		T_i	T_w	$T_{\text{saturação}}$	$T_w - T_{\text{saturação}}$
Início Oxidação	Janeiro / 2005	96,2	94,2	92,5	1,7
	Agosto / 2005	93,3	92,1	110,1	-18,0
Final Oxidação	Janeiro / 2005	112,6	104,7	< 0	> 100
	Agosto / 2005	109,3	100,3	< 0	> 100

Tabela 14 - Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação para o Glifosato

Etapa de Reação		T_i	T_w	$T_{\text{saturação}}$	$T_w - T_{\text{saturação}}$
Início Oxidação	Janeiro / 2005	96,2	94,2	99,8	-5,6
	Agosto / 2005	93,3	92,1	85,2	6,9
Final Oxidação	Janeiro / 2005	112,6	104,7	107,1	-2,3
	Agosto / 2005	109,3	100,3	106,3	-6,0

Analisando-se os dados para o PIA em início de oxidação, percebe-se que a diferença $T_w - T_{\text{saturação}}$ muda de 2 a -18 °C, entre as operações de janeiro e agosto de 2005, mostrando que o PIA pode chegar à condição de supersaturação próximo à parede dos tubos.

Pode-se perceber, por outro lado, que no final da oxidação, as diferenças entre as temperaturas de saturação e as de parede são maiores que 100 °C, assegurando que os cristais de PIA formados no início de oxidação são re-dissolvidos. Desta forma, a possibilidade da incrustação ser decorrente da deposição de cristais de PIA fica reduzida.

Para o glifosato, comparando-se as temperaturas de saturação e as de parede, calculadas na seção 5.2, pode-se observar que há diferenças de até 7 °C entre elas.

Fica claro, pelos dados apresentados na Tabela 14, que em janeiro de 2005, o fluido quente próximo à parede interna dos tubos encontrava-se em condições de supersaturação em relação ao glifosato tanto no início, quanto no final da oxidação.

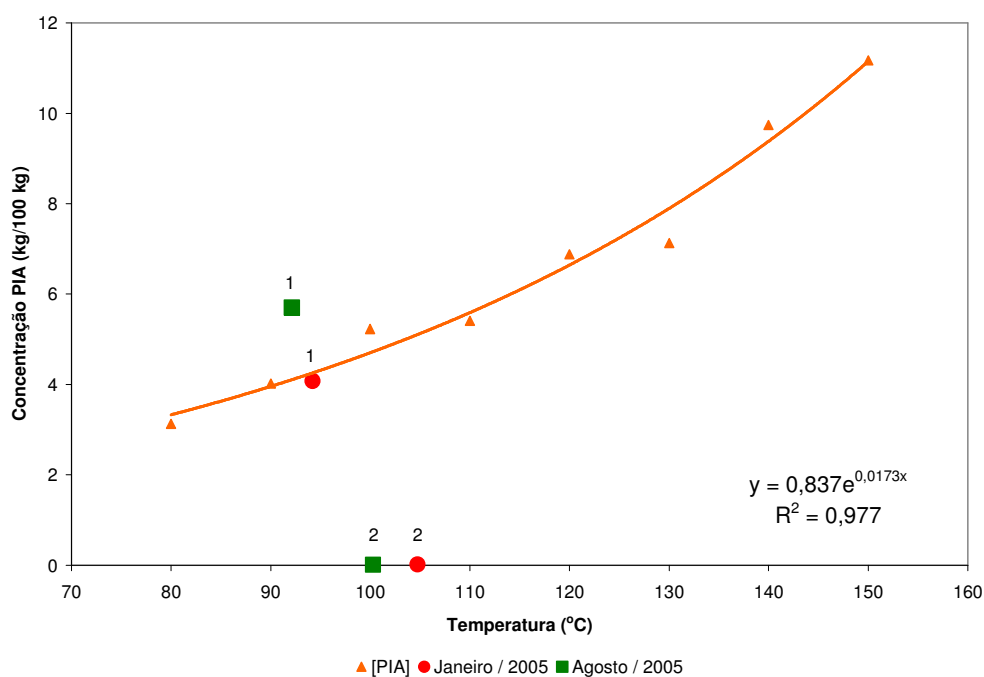
Por outro lado, em agosto de 2005, o mesmo não acontece. Pode-se observar que, durante o início de oxidação, o produto próximo à parede está subsaturado e, desta forma, os cristais de glifosato formados durante o final da oxidação dissolvem-se na batelada seguinte e o problema de incrustação é minimizado.

As Figuras 18 e 19 são representações gráficas dos resultados apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Nestas figuras, os dados de janeiro de 2005 são mostrados na cor vermelha, enquanto os dados de agosto de 2005 são mostrados na cor verde. Os números 1 e

2 indicam a temperatura de parede para a concentração medida, respectivamente, nas etapas de início e final de oxidação.

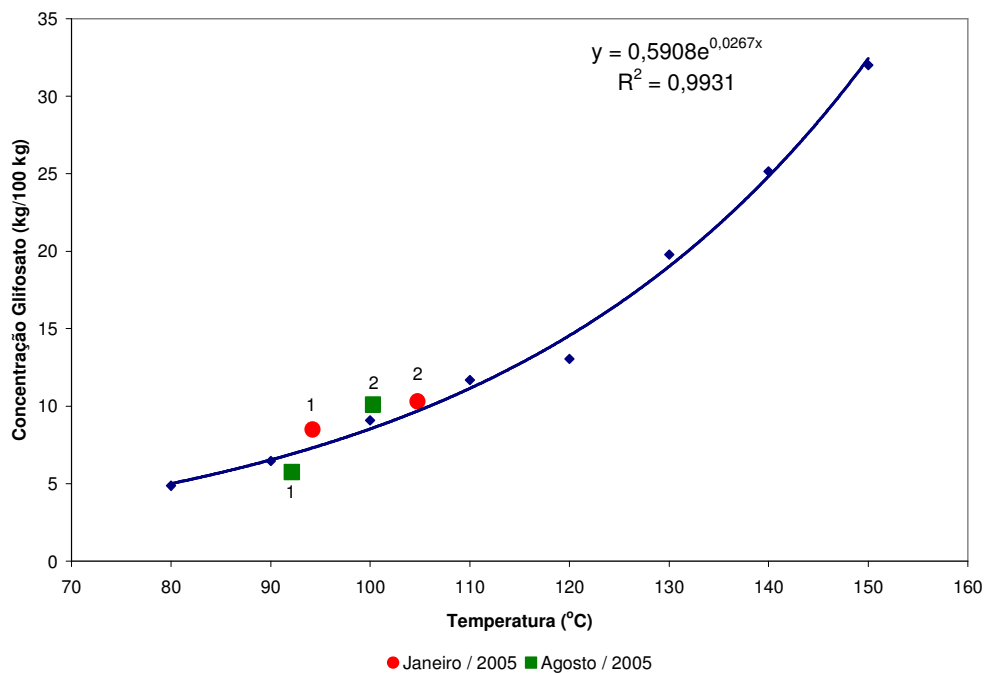
É interessante observar que se a mesma análise é feita considerando-se a temperatura no seio do fluido no final da oxidação, os dados indicam condição de sub-saturação em relação ao glifosato para as amostras de janeiro e agosto de 2005, como ilustrado na Figura 20. Nesta figura, como nas Figuras 18 e 19, as cores vermelha e verde indicam os meses de coleta dos dados e os pontos 1 e 2, representam as etapas de início e final de oxidação, respectivamente.

A largura da zona metaestável do glifosato não foi determinada experimentalmente, pois o sistema disponível para medi-la não trabalha a temperaturas superiores a 100 °C. Deve-se observar que, apesar disto, a incrustação observada em agosto de 2005 e a sua ausência em 2006 permite inferir que a largura da zona metaestável é de no máximo 5,6 °C a uma temperatura de saturação de 100 °C.

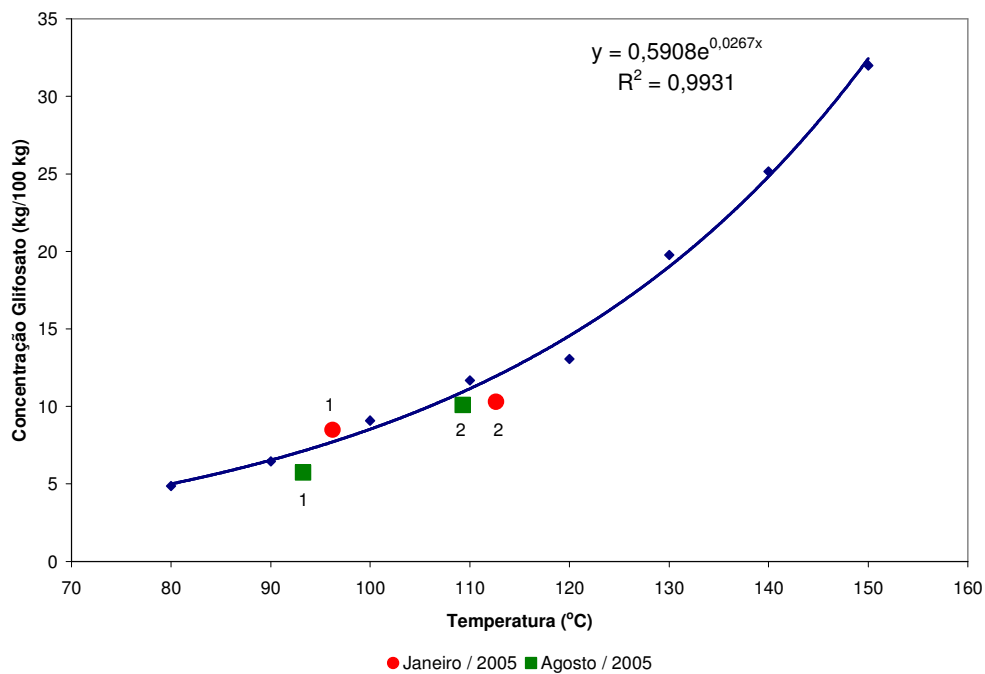


Legenda: Os pontos 1 e 2 representam as etapas de início e final de oxidação, respectivamente

Figura 18 - Representação das etapas de reação a T_w na Curva de Solubilidade do PIA



Legenda: Os pontos 1 e 2 representam as etapas de início e final de oxidação, respectivamente
 Figura 19 - Representação das etapas de reação a T_w na Curva de Solubilidade do Glifosato



Legenda: Os pontos 1 e 2 representam as etapas de início e final de oxidação, respectivamente
 Figura 20 - Representação das etapas de reação a T_i na Curva de Solubilidade do Glifosato

5.4 Discussão

A inspeção realizada nos tubos do trocador e apresentada na seção 5.1 mostrou que a incrustação acontece preferencialmente em tubos mais distantes do centro do equipamento e a dureza dos cristais é maior nos tubos localizados próximos a entrada e saída de água de resfriamento.

A composição química deste material foi investigada. Análises de insolúveis, glifosato e PIA foram feitas e explicaram 91% da composição da incrustação, descartando a hipótese de que subprodutos da reação ou qualquer outro tipo de material desconhecido estivessem afetando a formação da incrustação.

Nestas análises, detectou-se que o material predominante era PIA, embora devido à alta variabilidade dos dados não se tenha podido comprovar diferença estatística entre os resultados de insolúveis, glifosato e PIA. Os níveis significativos de PIA nas amostras sugerem que a incrustação já está presente no início da reação, etapa onde ainda há alta concentração de matéria-prima não reagida.

Além disto, pode-se esperar que o alto nível de material insolúvel, predominantemente sílica que está sendo incorporada durante o processo de incrustação, pode também estar atuando como catalisador na formação do depósito.

A sílica provavelmente é oriunda da lavagem de piso na área de dissolução e preparação da solução de PIA. Desta forma, a quantidade de insolúveis pode ser reduzida se o procedimento operacional for alterado para evitar que a água da lavagem de piso retorne ao processo.

Analisando-se a composição da incrustação, também se pode perceber que a deposição de glifosato inicia-se pela região de entrada e saída de água, onde há maior concentração deste componente, e decresce em direção ao centro do trocador. A deposição dos demais componentes ocorre de forma aleatória e sem um padrão definido ao longo do diâmetro do trocador.

A evidência da localização preferencial da incrustação e a descrição da incrustação dada por Sahin (2000), indicam que a velocidade do fluido quente e a temperatura da parede contribuem para o processo de incrustação.

Calculou-se que a velocidade do fluido quente, 1,4 m/s, é ligeiramente maior que o valor usualmente recomendado para fluidos incrustantes, 1,0 m/s (ARAÚJO, 2002).

A menor incrustação na região central pode ser explicada pelas maiores velocidades do fluido de processo nessa região. A placa de orifício posicionada na entrada dos tubos do trocador provavelmente contribui para intensificar este efeito. Desta forma, altas velocidades do meio reacional podem promover a remoção da incrustação, como é o caso da região central do trocador, especialmente em condições severas de incrustação na região lateral.

A mudança da placa de orifício para a saída do trocador de calor poderia ajudar a reduzir a formação de caminho preferencial nos tubos do trocador e a melhorar o coeficiente global de troca térmica.

Considerando-se a área livre de incrustação, observada durante a inspeção de agosto de 2005, e recalculando-se a velocidade, obteve-se 2,0 m/s. Este valor parece sugerir a velocidade onde a taxa de remoção tem um efeito mais significativo, como observado por Bansal; Chen e Muller-Steinhagen (2003) em um trabalho com partículas de alumina.

Observando-se a inspeção de fevereiro de 2006, onde se encontrou uma situação de incrustação menos severa, e considerando-se que não houve alterações em velocidade do fluido quente nos tubos, pode-se inferir que o fator velocidade é secundário para o sistema

estudado. Por esta razão, não se considera necessário o aumento da vazão de bombeamento e, conseqüentemente, da velocidade do fluido quente para o sistema em estudo.

Com relação à temperatura da parede, os cálculos mostraram que ela chega a ser 8,5 °C mais fria que a do fluido de processo.

Com a curva de solubilidade e o teor de glifosato, evidenciou-se que o fluido quente está sempre em condições de supersaturação, quando próximo à parede do tubo e no final de reação, etapa onde é atingida a maior concentração de glifosato.

Por outro lado, quando o início de oxidação é analisado, duas diferentes situações são observadas. Na operação de janeiro de 2005, o fluido quente estava em condições de supersaturação, enquanto que durante a operação de agosto de 2005, o mesmo encontrava-se subsaturado. Além disto, a concentração de glifosato no início da reação também esteve significativamente diferente.

Isto ocorreu porque em agosto o início da reação era marcado por uma maior quantidade de solução da batelada anterior.

Para a operação de agosto de 2005, os cristais formados e que se depositavam na superfície de troca, foram re-dissolvidos no início da oxidação, devido, especialmente, ao menor teor de glifosato nesta fase.

Como pode ser observado pelas informações apresentadas na seção 5.1, a incrustação foi menor durante a inspeção de fevereiro de 2006, o que mostra que a operação a partir de agosto de 2005 foi desfavorável à deposição da incrustação. A inspeção seguinte, realizada em agosto de 2006, confirmou a pequena incrustação.

A análise destes dados aponta que a formação da incrustação ocorre no final da oxidação, devido à supersaturação observada nesta etapa. Além disto, observou-se que este depósito pode ser solubilizado no início da próxima oxidação, caso a concentração de glifosato e a temperatura de parede nesta etapa permitam trazer o sistema para condições de sub-saturação.

Conclui-se que a supersaturação próxima à superfície de troca é fator determinante para a formação da incrustação no sistema em estudo e que, desta forma, a determinação de temperaturas e concentrações, que permitam manter o glifosato em solução, poderá evitar a formação deste depósito.

5.5 Avaliação de Alternativas

Segundo o exposto, para evitar o problema de incrustação, deve-se eliminar a supersaturação local próxima à parede dos tubos. Para isto, precisa-se assegurar que a concentração de glifosato na solução seja menor que sua concentração de saturação ou que T_w seja maior que $T_{\text{saturação}}$.

Alternativas foram avaliadas, manipulando diretamente ou indiretamente estes dois parâmetros, buscando eliminar a supersaturação local. São elas:

- ✓ Dissolução dos cristais a cada batelada
- ✓ Aumento da temperatura do fluido quente
- ✓ Aumento da temperatura do fluido frio
- ✓ Alteração do regime de operação de “*semi-batch*” para “*full-batch*”
- ✓ Alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente

Nas seções 5.5.1 e 5.5.3 foram utilizados dados de agosto de 2005 como referência para os cálculos. As demais alternativas tomaram como base os dados de janeiro de 2005. Todas as alternativas foram analisadas, considerando-se as condições de final de oxidação, situação onde ocorre a deposição dos cristais de glifosato na superfície dos tubos do trocador. Cada uma das alternativas propostas são apresentadas nos sub-itens desta seção. No encerramento, mostra-se uma análise comparativa de todas as alternativas propostas.

5.5.1 Dissolução dos cristais a cada batelada

Esta alternativa foi a única testada na planta industrial. Todos os resultados obtidos foram apresentados, como Agosto/2005, nas seções 5.1 a 5.3.

Os cálculos da avaliação térmica do trocador para as condições de início e final de oxidação encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 11 e 9.

A avaliação do teor de glifosato e a determinação da supersaturação para as mesmas etapas de início e final de oxidação encontra-se nas Tabela 14.

Com base nos resultados apresentados na Seção 5.3, pode-se perceber que o processo de incrustação, iniciado no final da etapa de oxidação, pode ser revertido, caso os cristais possam ser dissolvidos no início da próxima reação.

A diminuição da supersaturação local e a conseqüente dissolução dos cristais no início da oxidação, aconteceu devido a diminuição da concentração de glifosato no início da batelada. Isto foi possível graças à alteração do nível de transferência do reator. Em agosto de 2005, passou-se a transferir mais volume da batelada para a etapa de processamento seguinte, diminuindo-se, com isto, a quantidade de glifosato remanescente na etapa inicial de reação.

Esta alternativa foi efetiva em reduzir a incrustação. Além disto, não houve diminuição da capacidade produtiva da planta ou alteração significativa dos usos de matéria-prima após esta condição.

5.5.2 Aumento da temperatura do fluido quente

O aumento da temperatura média no seio do fluido quente é uma das formas de evitar a supersaturação local no final da reação.

Os cálculos térmicos desta alternativa estão apresentados na Tabela 15.

As temperaturas de entrada e saída do fluido quente no final de reação foram aumentadas, de forma a compensar a supersaturação de 2,3 °C, calculada para a operação de janeiro de 2005. Como premissa, a média logarítmica das diferenças de temperatura (MLDT) foi mantida constante, para que a temperatura de saída do fluido frio pudesse ser determinada.

Tabela 15 - Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.2)

Dados de processo		Janeiro/2005	Alternativa 5.5.2
Tubos	$T_{i_{\text{produto}}}$ °C	112,6	114,9
	$T_{o_{\text{produto}}}$ °C	111,7	114,0
	$T_{c_{\text{produto}}}$ °C	112,2	114,5
	w kg / h	1.508.426	1.508.426
	h_i W / m ² * °C	1,01E+04	1,03E+04
	h_{io} W / m ² * °C	9,09E+03	9,20E+03
Casco	$t_{i_{\text{água}}}$ °C	32,1	32,1
	$t_{o_{\text{água}}}$ °C	69,4	73,2
	$t_{c_{\text{água}}}$ °C	50,8	52,7
	MLDT °C	59,3	59,3
	T_w °C	104,8	107,2
	W kg / h	38.728	35.182
	h_{ideal} W / m ² * °C	3.351	3.194
	J_C	1,02	1,02
	J_L	0,58	0,58
	J_b	0,62	0,62
	J_r	1,00	1,00
	J_s	1,01	1,01
	h_s W / m ² * °C	1,25E+03	1,19E+03
	T_w °C	104,7	107,4

Utilizando-se o valor de T_w , apresentado na Tabela 15, a concentração de glifosato no final de reação, disponível na Tabela 12 para janeiro de 2005, e a curva de solubilidade foi possível avaliar o nível de supersaturação local. Esta informação encontra-se na Tabela 16 e está graficamente representada na Figura 21.

Analisando-se os dados, pode-se dizer que o aumento de 2,3 °C na temperatura de reação asseguraria que a incrustação não se formasse no final de reação. Entretanto, este aumento de

temperatura aumentaria o consumo de matéria-prima da planta industrial, uma vez que a formação de impurezas da reação é favorecida pelo aumento de temperatura.

Tabela 16 - Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.2)

Etapa de Reação		T_i	T_w	$T_{\text{saturação}}$	$T_w - T_{\text{saturação}}$
Final Oxidação	Janeiro / 2005	112,6	104,7	107,1	-2,3
	Alternativa 5.5.2	114,9	107,4	107,1	0,3

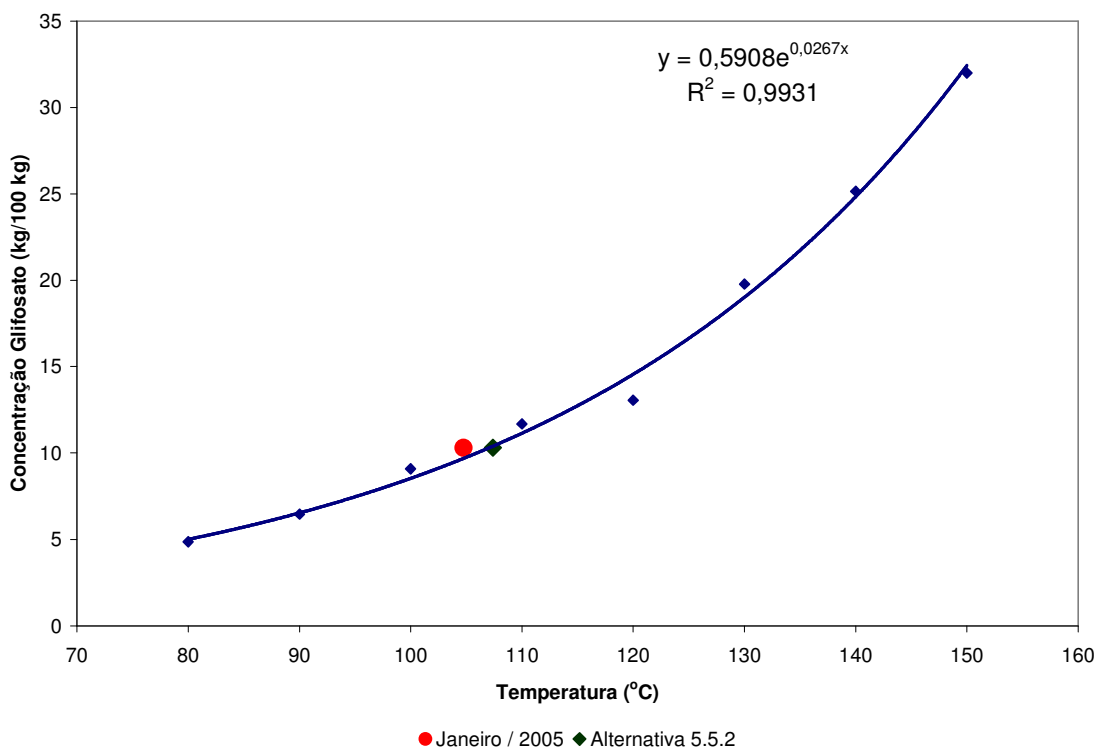


Figura 21 - Representação da Alternativa 5.5.2 na Curva de Solubilidade

Conclui-se, portanto, que esta alternativa pode ser implementada, mas sua viabilidade econômica precisaria ser ainda avaliada, de forma a assegurar que o custo associado às paradas para limpeza do equipamento é maior que o custo das perdas de matéria-prima devido ao aumento da temperatura do meio reacional.

5.5.3 Aumento da temperatura do fluido frio

Pode-se diminuir a supersaturação local na parede dos tubos, aumentando-se a temperatura do fluido frio. Este aumento deve assegurar que a temperatura de parede fique acima da temperatura de saturação do glifosato, evitando-se, assim, a deposição de cristais na superfície interna dos tubos.

Partindo-se dos dados de janeiro de 2005 para final de oxidação, inicialmente foi estimada a temperatura calórica do fluido frio, necessária para levar a temperatura da parede a valores superiores aos da saturação do glifosato. O valor de 107,1 °C, correspondente à saturação do glifosato para a concentração de 10,3% foi utilizado como base.

Uma vez obtida a nova temperatura calórica do fluido frio (t_c) e verificada a diferença no valor deste parâmetro em relação à operação de janeiro de 2005, as temperaturas de entrada e saída do fluido frio foram aumentadas no mesmo valor.

A seguir, calculou-se a média logarítmica das diferenças de temperatura (MLDT) para a condição proposta, mantendo-se as mesmas temperaturas do fluido frio da operação de janeiro de 2005.

Considerando-se constantes o coeficiente global (U) e a área de troca térmica (A), pode-se, então, estimar a nova quantidade de calor trocada (Q), utilizando-se a equação (35)

Como o novo valor de Q, por balanço de energia:

- ✓ Calculou-se a nova temperatura de saída do fluido quente, mantendo-se constantes sua temperatura de entrada e vazão;
- ✓ Obteve-se a nova vazão do fluido frio, mantendo-se constantes suas temperaturas de entrada e saída.

Com a alteração da temperatura de saída do fluido quente, o valor de MLDT foi alterado, modificando, por consequência, a quantidade de calor trocada (Q).

A partir deste ponto, foram feitas 5 iterações até que a diferença entre o valor de Q, calculado pela iteração atual, e o valor calculado pela iteração imediatamente anterior, fosse igual a zero em valor absoluto.

Com isto, puderam ser determinados os novos valores de troca térmica, temperatura de saída do fluido quente e vazão do fluido frio.

O resultado completo das iterações está apresentado no Anexo A. A Tabela 17 resume os cálculos, apresentando a condição inicial, referente à operação de janeiro de 2005, e o resultado da iteração final.

Com as novas condições propostas na Tabela 17, a temperatura de parede foi recalculada.

Esta temperatura, bem como outras informações da avaliação térmica do trocador de calor para a alternativa proposta, encontram-se na Tabela 18

Tabela 17 - Balanço de Energia - Alternativa 5.5.3

Parâmetros		Janeiro/2005	Alternativa 5.5.3
Fluido Quente	w kg/h	1.508.426	1.508.426
	c _p kcal / kg °C	1,011	1,011
	T _i °C	112,63	112,63
	T _o °C	111,68	111,92
	Q kcal / h	1.442.331	1.084.131
Fluido Frio	W kg/h	38.728	29.116
	c _p kcal / kg °C	0,999	1,000
	t _i °C	32,14	46,38
	t _o °C	69,42	83,62
	t _c °C	50,78	65,00
	Q kcal / h	1.442.331	1.084.131
Trocador	U W / m ² * °C	112	112
	A m ²	216	216
	MLDT °C	59,34	44,62
	Q kcal / h	1.441.862	1.084.131

Tabela 18 - Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.3)

Dados de processo		Janeiro/2005	Alternativa 5.5.3
Tubos	T _i produto °C	112,6	112,6
	T _o produto °C	111,7	111,9
	T _c produto °C	112,2	112,3
	h _i W / m ² * °C	1,01E+04	1,02E+04
	h _{io} W / m ² * °C	9,09E+03	9,14E+03
Casco	t _i água °C	32,1	46,4
	t _o água °C	69,4	83,6
	t _c água °C	50,8	65,0
	MLDT °C	59,3	44,6
	T _w °C	104,8	107,9
	h _{ideal} W / m ² * °C	3.351	2.972
	J _C	1,02	1,02
	J _L	0,58	0,58
	J _b	0,62	0,62
	J _r	1,00	1,00
	J _s	1,01	1,01
	h _s W / m ² * °C	1,25E+03	1,11E+03
T _w °C	104,7	107,2	

Com o valor de T_w para o final de reação, avaliou-se a supersaturação local. Esta informação, bem como a situação de janeiro de 2005, encontra-se na Tabela 19 e está graficamente representada na Figura 22.

Tabela 19 - Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.3)

Etapa de Reação	T_i	T_w	$T_{\text{saturação}}$	$T_w - T_{\text{saturação}}$
Final Oxidação Janeiro / 2005	112,6	104,7	107,1	-2,3
Final Oxidação Alternativa 5.5.3	112,6	107,2	107,1	0,1

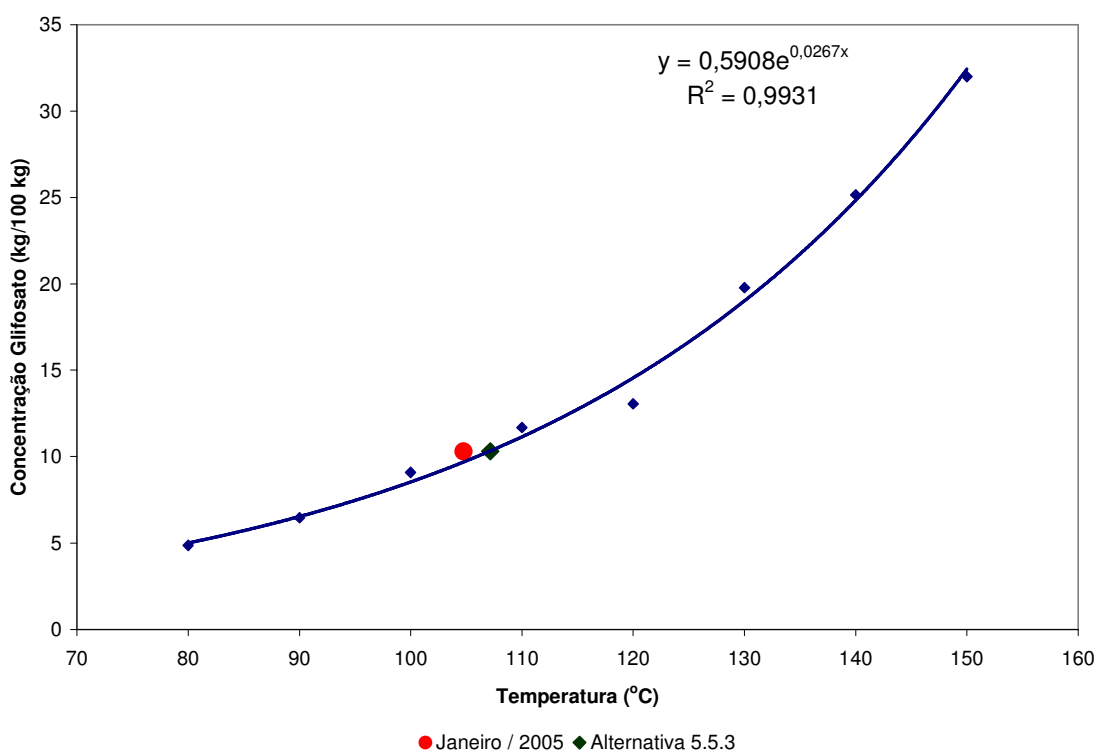


Figura 22 - Representação da Alternativa 5.5.3 na Curva de Solubilidade

Observa-se que foi necessário um aumento de 14,2 °C na temperatura calórica do fluido frio, de forma a assegurar que a temperatura de parede ficasse 0,1 °C acima da temperatura de saturação. Pode-se, então, afirmar que este aumento na temperatura do fluido frio assegurará que a incrustação não se forme no final de reação

Importante notar que o aumento na temperatura do fluido frio leva a um aumento de somente 0,1 °C na temperatura calórica do fluido quente, o que não deveria prejudicar o uso de matéria-prima.

A alternativa proposta, entretanto, diminuiu 25% a quantidade de calor trocada (Q) quando comparada à operação de janeiro de 2005, indicando, claramente, uma má utilização da área de troca térmica disponível.

Além disto, uma vez que a água da torre de resfriamento não é dedicada exclusivamente para uso no trocador de calor em estudo, haveria, certamente, a necessidade de investimentos adicionais para adequação da instalação, de forma a assegurar a alimentação de água a uma temperatura maior.

Conclui-se, portanto, que a implementação desta alternativa é possível, mas depende da análise da viabilidade econômica do investimento necessário para adequação do sistema de resfriamento existente.

5.5.4 Alteração do regime de operação de “semi-batch” para “full-batch”

Para eliminar a supersaturação local na parede dos tubos no final da reação, pode-se, também, reduzir a concentração de glifosato na batelada. Esta escolha, entretanto, afeta a capacidade produtiva da unidade, uma vez que leva a menos quantidade de glifosato produzido em cada batelada

Uma alternativa para reduzir a concentração de glifosato na batelada e, ainda assim, manter a capacidade de produção atual é a mudança do regime de operação da reação de “*semi batch*” para “*full batch*”.

Utilizando-se o nível inicial e final do reator em janeiro e agosto de 2005, bem como a concentração de glifosato no final da batelada, calculou-se a massa transferida de glifosato para estas duas situações de operação. Estas informações estão na Tabela 20.

Tabela 20 - Avaliação da Alternativa 5.5.4

Dados de processo	Janeiro/2005	Agosto/2005	Alternativa 5.5.4	
			Proposta 1	Proposta 2
Nível final do reator (%)	81	76	76	76
Nível inicial do reator (%)	40	22	0	12
Massa transferida do reator (kg)	24.395	32.220	45.280	37.956
Concentração GT (%)	10,3%	10,1%	7,2%	8,6%
Massa de Glifosato por batelada (kg)	2.513	3.254	3.254	3.254
T_w (°C)	104,7	100,3	100,3	100,3
$T_{\text{saturação}}$ (°C)	107,1	106,3	93,6	100,2
$T_w - T_{\text{saturação}}$ (°C)	-2,3	-6,0	6,7	0,1

Comparando-se as operações de janeiro e agosto de 2005, observa-se um aumento de 30% na quantidade produzida de glifosato por batelada. Importante notar que a concentração de glifosato permaneceu praticamente inalterada no final da reação, enquanto a massa transferida aumentou em 30%. Isto se deve à diminuição do nível inicial do reator, permitindo que, para uma mesma concentração de produto final, mais matéria-prima possa ser carregada e reagida.

Utilizando-se a quantidade produzida de glifosato nas bateladas do mês de agosto de 2005 e considerando-se o esvaziamento completo do reator durante a descarga, calculou-se a concentração da alternativa 1 proposta.

Para efeito de cálculo, assumiu-se que o fluido quente para a alternativa em análise está à mesma temperatura de agosto de 2005. Por esta razão, as temperaturas de parede de ambas situações são iguais (100,3 °C).

Fica claro perceber, pelos dados da Tabela 20, que o fluido quente está subsaturado em 6,7 °C na proposta 1 e que a deposição de cristais certamente não ocorreria para esta condição.

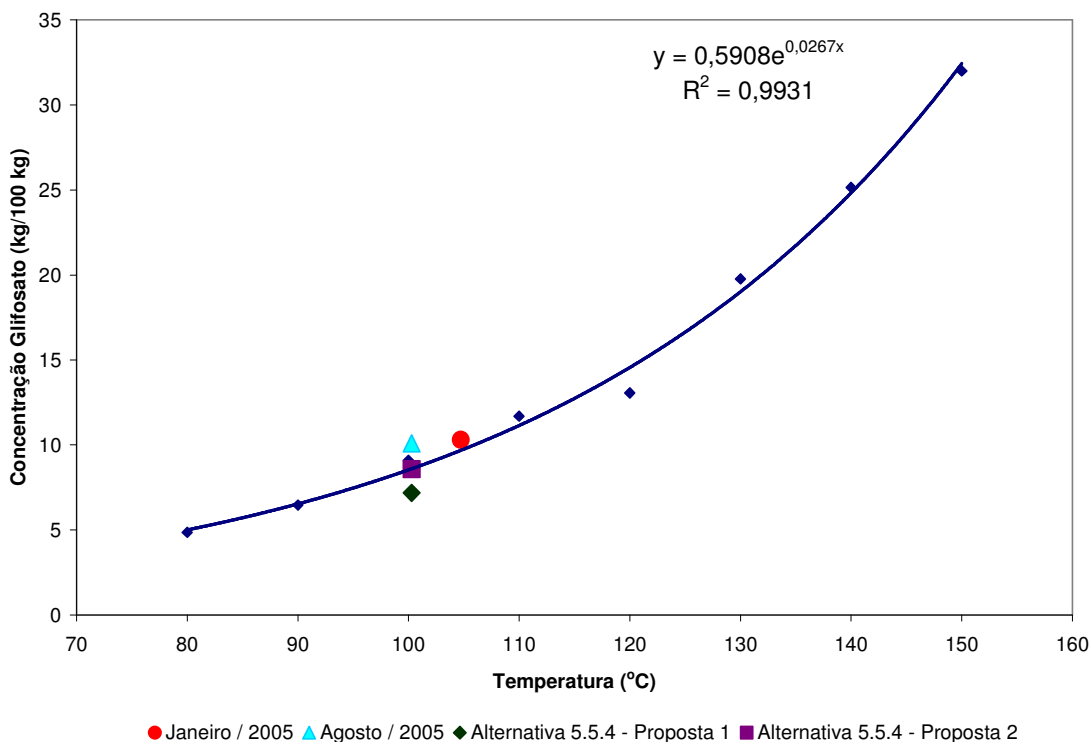


Figura 23 - Representação da Alternativa 5.5.4 na Curva de Solubilidade

Considerando-se que a operação em modo “semi-batch”, como já apresentado, assegura utilização do catalisador por mais tempo, uma nova proposta pode ser feita. Com a alteração do nível inicial do reator apenas o suficiente para assegurar que o produto seja mantido em condições de subsaturação quando próximo à parede do tubo, pode-se manter a operação em modo “*semi-batch*”. Esta proposta está apresentada na Tabela 20 na coluna “Proposta 2”.

Analisando-se as informações desta coluna, percebe-se que a manutenção do nível inicial do reator em 12%, já assegura que a concentração de glifosato possa ser reduzida em 15%, mudando de 10,1% para 8,6%.

Desta forma, a proposta 2 permite eliminar a incrustação devido a supersaturação local na região próxima a parede dos tubos e ainda manter as vantagens do modo de operação “*semi-batch*”.

A Figura 23 contém a situação da operação de Janeiro e Agosto de 2005, bem como as duas propostas apresentadas nesta sub-seção.

Considera-se, portanto, que ambas propostas são adequadas e poderiam ser implementadas para eliminar o problema de incrustação dos tubos do trocador de calor. A segunda proposta é preferível por permitir o uso do modo de operação “*semi-batch*”, mantendo-se as vantagens associadas a ele.

Por não ser objeto deste trabalho, a avaliação da capacidade das etapas de processamento à montante e a jusante da reação não foi feita. Entretanto, importante ressaltar que, para aplicação de qualquer uma das alternativas apresentadas nesta sub-seção é imprescindível que esta avaliação seja feita.

5.5.5 Alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente

Outra alternativa que permitiria eliminar a região de supersaturação local na parede dos tubos é a alteração da configuração do trocador de paralelo para contracorrente. Esta alteração deveria aumentar a temperatura da parede, uma vez que diminui a diferença entre a temperatura do fluido quente e do frio nos terminais do trocador de calor, especialmente na região de entrada de produto. Além disto, a configuração em contracorrente permite que a diferença de temperatura entre os fluidos seja mais homogênea ao longo do trocador, quando comparada à operação em paralelo.

Como para as demais análises, para que esta alternativa seja viável, a alteração da configuração deverá assegurar que a temperatura de parede seja superior à de saturação do glifosato, de forma a evitar a deposição de cristais na superfície interna dos tubos.

O procedimento utilizado para cálculo desta alternativa foi muito semelhante ao descrito no item 5.5.3. Utilizando-se os dados de janeiro de 2005 para final de oxidação, inicialmente foi estimada a média logarítmica das diferenças de temperatura (MLDT) para a configuração em contracorrente.

Uma vez obtido o novo valor de MLDT e considerando-se os mesmos valores para o coeficiente global (U) e a área de troca térmica (A), estimou-se, então, a quantidade de calor trocada (Q), utilizando-se a equação (35).

Com o novo valor de Q, as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio foram recalculadas, reproduzindo-se as condições de operação de janeiro de 2005 para a vazão e para as temperaturas de entrada dos fluidos.

Com a alteração das temperaturas de saída dos fluidos quente e frio, o valor de MLDT foi novamente alterado, modificando, por consequência, a quantidade de calor trocada (Q).

Para assegurar que a diferença entre o valor de MLDT, calculado pela última iteração, e o valor calculado pela iteração imediatamente anterior, fosse igual a zero em valor absoluto, foram necessárias 8 iterações. O Anexo B contem o resultado completo destas iterações.

Com isto, puderam ser determinados os novos valores de temperatura de saída dos fluidos quente e frio para a configuração do trocador em contracorrente.

A Tabela 21 resume os cálculos feitos, apresentando a condição inicial, referente à operação de janeiro de 2005, e o resultado da iteração final.

Com as novas condições propostas na Tabela 21, a temperatura de parede foi recalculada.

Esta temperatura, bem como outras informações da avaliação térmica do trocador de calor para a alternativa proposta, encontram-se na Tabela 22

Tabela 21 - Balanço de Energia - Alternativa 5.5.5

Parâmetros		Janeiro/2005	Alternativa 5.5.5
Fluido Quente	w kg/h	1.508.426	1.508.426
	c _p kcal / kg °C	1,011	1,011
	T _i °C	112,63	112,63
	T _o °C	111,68	111,68
	Q kcal / h	1.441.995	1.445.536
Fluido Frio	W kg/h	38.728	38.728
	c _p kcal / kg °C	0,999	0,999
	t _i °C	32,14	32,14
	t _o °C	69,41	69,50
	Q kcal / h	1.441.995	1.445.536
Trocador	U W / m ² * °C	112	112
	A m ²	216	216
	MLDT °C	59,34	59,49
	Q kcal / h	1.441.995	1.445.536

Tabela 22 - Dados da Avaliação Térmica do Trocador Casco-Tubos (Alternativa 5.5.5)

Dados de processo		Janeiro/2005	Alternativa 5.5.5
Tubos	Ti _{produto} °C	112,6	112,6
	To _{produto} °C	111,7	111,7
	Tc _{produto} °C	112,2	112,2
	h _i W / m ² * °C	1,01E+04	1,02E+04
	h _{io} W / m ² * °C	9,09E+03	9,10E+03
Casco	ti _{água} °C	32,1	32,1
	to _{água} °C	69,4	69,5
	tc _{água} °C	50,8	50,8
	MLDT °C	59,3	59,5
	T _w °C	104,8	105,4
	h _{ideal} W / m ² * °C	3.351	3.354
	J _C	1,02	1,02
	J _L	0,58	0,58
	J _b	0,62	0,62
	J _r	1,00	1,00
	J _s	1,01	1,01
	h _s W / m ² * °C	1,25E+03	1,25E+03
	T _w °C	104,7	104,7

Como pode ser observado, o valor de T_w não variou com a alteração da configuração do trocador. Na Tabela 23, compara-se esta situação com a de janeiro de 2005.

Tabela 23 - Diferenças entre as temperaturas de parede e de saturação (Alternativa 5.5.5)

Etapa de Reação		T_i	T_w	$T_{\text{saturação}}$	$T_w - T_{\text{saturação}}$
Final Oxidação	Janeiro / 2005	112,6	104,7	107,1	-2,3
	Alternativa 5.5.5	112,6	104,7	107,1	-2,3

Importante notar que a alteração na configuração do trocador de calor aumenta em apenas 0,25% a quantidade de calor trocada, mantendo as temperaturas de saída dos fluidos praticamente inalteradas.

Analisando-se as informações, observa-se que a alteração da configuração do trocador de calor não foi suficiente para eliminar a supersaturação local causada pela baixa temperatura da parede.

Conclui-se, assim, que a implementação desta alternativa não é viável, pois não evitaria a deposição de cristais de glifosato.

5.5.6 Análise comparativa das alternativas propostas

A Tabela 24 apresenta uma análise qualitativa comparativa para as alternativas discutidas no item 5.5.

Para esta análise, considerou-se alguns itens críticos à operação da unidade industrial. São eles:

- ✓ A eliminação da incrustação dos tubos, após a implementação da alternativa em questão;
- ✓ A capacidade de produção da unidade industrial;
- ✓ Os usos de matéria-prima e catalisador (kg matéria-prima ou catalisador / kg glifosato produzido);
- ✓ A necessidade de investimentos para adequação da instalação, de forma a permitir a utilização da alternativa proposta;

Na Tabela 24, as cores indicam se a alteração do item avaliado é positiva ou não. O verde mostra que o item foi positivamente afetado pela mudança, enquanto o vermelho representa o oposto.

Como podem ser observadas, todas as alternativas propostas solucionam o problema de incrustação dos tubos, com exceção da alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente (Alternativa 5.5.5).

As alternativas 55.1 e 55.4, além de eliminar o problema da incrustação, também mostram alterações positivas no item capacidade de produção.

Todas as alternativas, exceto a que propõem a dissolução dos cristais a cada batelada (Alternativa 5.5.1), afetam negativamente ao menos um dos itens em avaliação.

Tabela 24 - Comparação de Alternativas

Alternativa	Condições de final de reação			Impactos				
	Concentração de Glifosato (%)	T_w (°C)	$T_w - T_{\text{saturação}}$ (°C)	Eliminada incrustação?	Capacidade de produção	Uso de matéria-prima	Uso de catalisador	Mudança de instalação
5.5.1 Dissolução dos cristais a cada batelada	10,1	100,3	-6,0	SIM	SIM	NÃO	NÃO	NÃO
5.5.2 Aumento da temperatura do fluido quente	10,3	107,4	0,3	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM
5.5.3 Aumento da temperatura do fluido frio	10,3	107,2	0,1	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM
5.5.4 Alteração do regime de 1 operação de "semi-batch" para "full-batch" 2	7,2	104,7	6,7	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM
	8,6	104,7	0,1	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM
5.5.5 Alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente	10,3	104,7	-2,3	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM

Importante observar que todos os itens levantados como potenciais alterações negativas precisam ser quantificados, antes da implementação de qualquer uma destas propostas.

Com exceção da alternativa 5.5.1, todas as demais alternativas requerem investimentos para permitir sua utilização.

Pelo exposto, a alternativa 5.5.1 apresenta-se como a mais adequada para solucionar o problema de incrustação dos tubos, uma vez que apresentou resultados satisfatórios quando testada, sem mostrar piora em outros itens importantes de controle da unidade industrial.

Além disto, durante o uso desta alternativa em escala industrial, comprovou-se que o material incrustado pode ser re-dissolvido. Esta observação permite a proposição de outras soluções para o problema de incrustação inicialmente apresentado. De fato, a realização de bateladas periódicas de limpeza, utilizando-se água quente para re-dissolução dos cristais, pode mostrar-se como uma solução adequada e a ser investigada.

Outro ponto interessante é que o cálculo da temperatura da parede (T_w) pode ser feito de forma automática, utilizando-se o sistema de controle de unidade. Desta forma, juntamente com os resultados das análises de teor de glifosato para controle das bateladas e com a curva de solubilidade do produto, a supersaturação local poderia ser determinada. Esta implementação permitiria controlar de forma fácil e efetiva, a re-dissolução dos cristais no início de cada batelada.

As duas propostas apresentadas na subseção 5.5.4 podem também ser interessantes para futuros testes em escala industrial, uma vez que, apesar do investimento necessário para sua implementação, também geram aumento de capacidade de produção.

6 CONCLUSÕES

O mecanismo de incrustação nos tubos do trocador de calor foi esclarecido.

A incrustação nos tubos do trocador de calor é 91% formada por PIA, glifosato e insolúveis.

Este material insolúvel é predominantemente sílica, oriunda da lavagem de piso na área de dissolução e preparação da solução de PIA. Desta forma, a quantidade de insolúveis será reduzida se esta água de lavagem não for retornada ao processo.

A deposição de glifosato ocorre preferencialmente nas regiões mais frias do trocador, iniciando-se na região de entrada e saída de água de resfriamento e diminuindo em direção ao centro do trocador. Insolúveis e PIA não seguem este comportamento e distribuem-se de forma aleatória ao longo do trocador.

A menor incrustação na região central pode ser explicada pelas maiores velocidades do fluido de processo nessa região. A placa de orifício posicionada na entrada dos tubos do trocador provavelmente contribui para intensificar este efeito. Desta forma, altas velocidades do meio reacional podem promover a remoção da incrustação.

A mudança da placa de orifício para a saída do trocador de calor poderia ajudar a reduzir a formação de caminho preferencial nos tubos do trocador e a melhorar o coeficiente global de troca térmica.

Altas velocidades do meio reacional mostraram promover a remoção da incrustação. Isto foi observado na região central do trocador, aonde a velocidade chegou a atingir 2 m/s, em agosto de 2005, quando havia incrustação severa na região lateral dos tubos do trocador.

Considerando-se o sistema em estudo, concluiu-se que a velocidade é um fator secundário, uma vez que a diminuição na incrustação dos tubos foi obtida sem que fosse necessário aumentar a velocidade nos tubos do trocador.

É clara a sensibilidade do sistema estudado a dois fatores: temperatura e teor de glifosato. Ambos levam as condições de supersaturação da solução reacional.

A supersaturação próxima à parede no final de reação domina o mecanismo de incrustação através da nucleação, crescimento e aglomeração de cristais sobre a superfície dos tubos. Para evitar a incrustação, deve-se manter baixa a supersaturação local próxima à parede dos tubos. Para isto, precisa-se assegurar que a concentração de glifosato na solução seja menor que sua concentração de saturação ou que T_w seja maior que $T_{\text{saturação}}$.

Visando eliminar a supersaturação local, várias alternativas foram avaliadas, manipulando-se diretamente ou indiretamente estes dois parâmetros. Foram elas:

- ✓ Dissolução dos cristais a cada batelada:

Esta alternativa trabalhou com a diminuição da concentração de glifosato no início da batelada. Isto foi possível graças à alteração do nível de transferência do reator. Com a transferência de mais volume da batelada para a etapa de processamento seguinte, diminuiu-se a quantidade de glifosato remanescente na etapa inicial de reação.

Esta alternativa foi a única testada na planta industrial.

Durante sua utilização, o processo de incrustação, iniciado no final da etapa de oxidação, foi revertido com a re-dissolução dos cristais no início da próxima reação.

Além disto, não houve alteração na capacidade produtiva da planta ou nos usos de matéria-prima durante o período de teste.

✓ Aumento da temperatura do fluido quente:

As temperaturas de entrada e saída do fluido quente no final de reação foram aumentadas em 2,3 °C, de forma a aumentar a temperatura média no seio do fluido quente e evitar a supersaturação local no final da reação.

O aumento na temperatura de reação pode assegurar que a incrustação não se forme no final de reação. Entretanto, o aumento de temperatura pode piorar o uso de matéria-prima, uma vez que a formação de impurezas da reação é favorecida pelo aumento de temperatura.

Desta forma, esta alternativa reduz a incrustação, mas sua viabilidade econômica precisa ser avaliada para assegurar que o custo associado às paradas para limpeza do equipamento é maior que o custo das perdas de matéria-prima devido ao aumento da temperatura do meio reacional.

✓ Aumento da temperatura do fluido frio:

A diminuição da supersaturação local na parede dos tubos foi feita através do aumento da temperatura do fluido frio.

Um aumento de 14,2 °C na temperatura calórica do fluido frio foi necessário para assegurar que a temperatura de parede ficasse 0,1 °C acima da temperatura de saturação do glifosato. Este aumento na temperatura do fluido frio assegurará que a incrustação não se forme no final de reação e não prejudicará o uso de matéria-prima.

Para implementação desta alternativa, há a necessidade de investimentos para assegurar que a água de resfriamento seja alimentada a uma temperatura maior. Desta forma, uma análise deve ser feita para avaliação da viabilidade econômica do investimento necessário.

✓ Alteração do regime de operação de “*semi-batch*” para “*full-batch*”

Uma alternativa para reduzir a concentração de glifosato na batelada e, com isto, eliminar a supersaturação local na parede dos tubos no final da reação é a mudança do regime de operação da reação de “*semi batch*” para “*full batch*”.

Duas propostas foram feitas para reduzir a concentração de glifosato na batelada: a primeira, esvaziando-se completamente o reator, e a segunda, alterando-se o nível inicial do reator para 12%, o suficiente para assegurar que o produto esteja em condições de subsaturação quando próximo à parede do tubo.

Ambas as propostas mostraram-se adequadas e poderiam ser implementadas para eliminar a incrustação dos tubos do trocador de calor. A segunda proposta é preferível por permitir o uso do modo de operação “*semi-batch*”, mantendo-se as vantagens associadas a ele.

Importante ressaltar que, para aplicação de qualquer uma destas duas propostas é imprescindível que a avaliação da capacidade das etapas de processamento à montante e a jusante da reação seja feita.

- ✓ Alteração da configuração do trocador de calor de paralelo para contracorrente

A alteração da configuração do trocador de paralelo para contracorrente foi avaliada como uma alternativa para eliminar a região de supersaturação local na parede dos tubos. Esta alteração deveria aumentar a temperatura da parede, uma vez que diminui a diferença entre a temperatura do fluido quente e do frio nos terminais do trocador de calor, especialmente na região de entrada de produto. Além disto, a configuração em contracorrente permite que a diferença de temperatura entre os fluidos seja mais homogênea ao longo do trocador, quando comparada à operação em paralelo.

Como para as demais análises, para que esta alternativa seja viável, a alteração da configuração deverá assegurar que a temperatura de parede seja superior à de saturação do glifosato, de forma a evitar a deposição de cristais na superfície interna dos tubos.

A alteração na configuração do trocador de calor aumentou em apenas 0,25% a quantidade de calor trocada, mantendo as temperaturas de saída dos fluidos praticamente inalterados. Por isto, o valor da temperatura de parede não variou com a alteração da configuração do trocador.

A alteração da configuração do trocador de calor não foi suficiente para eliminar a supersaturação local causada pela baixa temperatura da parede e, portanto, sua implementação não foi viável para evitar a deposição de cristais de glifosato.

Todas as alternativas foram comparadas, considerando-se alguns itens críticos à operação da unidade industrial. São eles:

- ✓ A eliminação da incrustação dos tubos, após a implementação da alternativa em questão;
- ✓ A capacidade de produção da unidade industrial;
- ✓ Os usos de matéria-prima e catalisador (kg matéria-prima ou catalisador / kg glifosato produzido);
- ✓ A necessidade de investimentos para adequação da instalação, de forma a permitir a utilização da alternativa proposta;

Após a comparação, a alternativa que se mostrou mais adequada foi a que propõe a dissolução dos cristais a cada início de batelada. Esta alternativa foi a única efetivamente provada na unidade industrial e que mostrou que o depósito formado pode ser re-dissolvido no início da próxima reação. Além disto, o uso desta solução não prejudicou a capacidade produtiva da planta ou piorou os usos de matéria-prima durante o período de teste.

A utilização desta alternativa poderia ser melhorada pela implementação de um controle automático da temperatura de reação pela temperatura de parede dos tubos: A implementação de um cálculo automático da temperatura de parede dentro do sistema de controle da unidade permitiria que esta temperatura fosse usada para o controle da reação, garantindo eliminar efetivamente a supersaturação local. As amostras já retiradas atualmente do reator e utilizadas para o monitoramento da reação, poderiam fornecer o teor de glifosato, necessário para o cálculo.

A observação de que o material incrustado pode ser re-dissolvido, permite inferir que a realização de bateladas periódicas de limpeza, utilizando-se água quente para re-dissolução

dos cristais, pode mostrar-se, também, como uma opção adequada e que merece ser explorada em conjunto para potencializar a alternativa encontrada.

As duas propostas para alteração do regime de operação do reator mostraram-se, também, como alternativas interessantes para futuros testes em escala industrial. Os cálculos para esta alternativa mostraram que o problema de incrustação seria resolvido e sinalizaram aumento de capacidade de produção.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, E.C.C. **Trocadores de calor**. São Carlos: EdUFSCar, 2002.
- BANSAL, B.; CHEN, X.D.; MULLER-STEINHAGEN, H. Use of non-crystallising particles to Mitigate crystallisation fouling. **Int. Comm. Heat Mass Transfer**, v.30, n.5, p.695-706, 2003.
- BRAGA FILHO, W. **Transmissão de calor**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.
- BUTTERWORTH, D. Process heat transfer 2010. **Applied Thermal Engineering**, v.24, p.1395-1407, 2004.
- FRANZ, J.E.; MAO, M.K.; SIKORSKI, J.A. **Glyphosate: a unique global herbicide**. Washington, DC: American Chemical Society, 1997.
- GALLI, A.J.B.; MONTEZUMA, M.C. **Glifosato: alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: ACADCOM, 2005.
- GRASSI, E.L. **Estudo da incrustação em saturador de cloreto de sódio em unidade de produção de cloro-soda**. São Paulo, 2005. 129 f. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 5.ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004. Rio de Janeiro: Livros Técnicos de Científicos, 2003.
- JERÓNIMO, M.A.S. et al. Monitoring the Thermal Efficiency of Fouled Heat Exchangers: A Simplified Method **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.14, p.455-463, 1997.
- MAI, T.H.;CHITOU, N.; PADET, J. Method for the heat exchanger effectiveness calculation under variable dynamic conditions. **Int. Comm. Heat Mass Transfer**, v.26, n.5, p.739-748, 1999.
- NÝVLT, J.;BROUL, M.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: EdUFSCar/IPT, 2001.
- PAMPLIN, B.R. **Crystal growth**. New York: Pergamon Press, 1975.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's chemical engineers' handbook**. s.l.: Mc-Graw-Hill, 1999. [CD-ROM]
- SAHIN, A.Z. et al. Effect of fouling on operational cost in pipe flow due to entropy generation. **Energy Conversion & Management**, v.41, p. 1485-1496, 2000.
- TAVARE, N.S. **Industrial crystallization: process simulation analysis and design**. New York: Plenum Press, 1995.

VAN ROSMALEN, G.M. et al. **IPT Lectures on industrial crystallization and precipitation**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas / Delt University of Technology, 2003.

VAN'T LAND, C.M. **Industrial crystallization of melts**. New York: Marcel Dekker, 2005.

VENDEL, M.; RASMUSON, A.C. Mechanisms of initiation of incrustation **AIChE Journal**, v.43, p.1300-1308, 1997.

WALAS, S.M. **Chemical process equipment: selection and design**. s.l.: Butterworth-Heinemann, 2004.

ZUBAIR, S.M. et al. A risk based heat exchanger analysis subject to fouling Part I: Performance evaluation **Energy**, v.25, p.427-443, 2000.

ANEXOS

Anexo A – Iterações da Alternativa 5.5.3

		jan/05	Acréscimo de +14,22 °C em t_c	Alternativa 5.5.3	Alternativa 5.5.3	Alternativa 5.5.3	Alternativa 5.5.3	Alternativa 5.5.3	
			Iteração 1	Iteração 2	Iteração 3	Iteração 4	Iteração 5	Iteração 5	
Fluido Frio	w	kg/h	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426
	c_p	kcal / kg °C	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011
	T_i	°C	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63
	T_o	°C	111,68	111,68	111,92	111,92	111,92	111,92	111,92
	T_c	°C	112,16	112,16	112,27	112,27	112,27	112,27	112,27
	Q	kcal / h	1.442.331	1.441.995	1.080.260	1.084.173	1.084.131	1.084.131	1.084.131
	W	kg/h	38.728	38.728	29.013	29.118	29.116	29.116	29.116
Fluido Frio	c_p	kcal / kg °C	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	t_i	°C	32,14	46,38	46,38	46,38	46,38	46,38	46,38
	t_o	°C	69,42	83,62	83,62	83,62	83,62	83,62	83,62
	t_c	°C	50,78	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00
	Q	kcal / h	1.442.331	1.441.995	1.080.260	1.084.173	1.084.131	1.084.131	1.084.131
	Trocador	U_D	W / m ² * °C	112	112	112	112	112	112
A		m ²	216	216	216	216	216	216	216
MLDT		°C	59,34	44,46	44,62	44,62	44,62	44,62	44,62
Q		kcal / h	1.441.862	1.080.260	1.084.173	1.084.131	1.084.131	1.084.131	1.084.131
HQ		kcal / h		361.602	-3.913	42	-0,46	0,00	0,00

Anexo B – Iterações da Alternativa 5.5.5

		jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	jan/05	
		Concorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	Contracorrente	
			Iteração 1	Iteração 2	Iteração 3	Iteração 4	Iteração 5	Iteração 6	Iteração 7	Iteração 8	
Fluido Frio	w	kg/h	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	1.508.426	
	c _p	kcal / kg °C	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	1,011	
	T _i	°C	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	112,63	
	T _o	°C	111,68	111,68	111,68	111,68	111,68	111,68	111,68	111,68	
	Q	kcal / h	1.441.995	1.446.892	1.445.002	1.445.750	1.445.454	1.445.571	1.445.525	1.445.543	1.445.536
Fluido Frio	W	kg/h	38.728	38.728	38.728	38.728	38.728	38.728	38.728	38.728	
	c _p	kcal / kg °C	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	
	t _i	°C	32,14	32,14	32,14	32,14	32,14	32,14	32,14	32,14	
	t _o	°C	69,41	69,54	69,49	69,51	69,50	69,50	69,50	69,50	
	Q	kcal / h	1.441.995	1.446.892	1.445.002	1.445.750	1.445.454	1.445.571	1.445.525	1.445.543	1.445.536
Trocador	U	W / m ² * °C	112	112	112	112	112	112	112	112	
	A	m ²	216	216	216	216	216	216	216	216	
	MLDT	°C	59,34	59,55	59,47	59,50	59,49	59,49	59,49	59,49	
	Q	kcal / h	1.441.995	1.446.892	1.445.002	1.445.750	1.445.454	1.445.571	1.445.525	1.445.543	1.445.536
	ΔMLDT	°C		0,20	-0,08	0,03	-0,01	0,005	-0,002	0,001	0,000

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)