



Substituição de matérias-primas em produtos químicos para a indústria de curtumes e sua produção à escala industrial

CÁTIA SOFIA FERRAZ GOMES

julho de 2021



Substituição de matérias-primas de produtos químicos para a indústria de curtumes e sua produção à escala industrial

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo opcional Qualidade

Autor: Cátia Sofia Ferraz Gomes

13 De julho de 2021

Orientação: Marlene Costa

Madalena Freitas

Paula Cristina Silva

Agradecimentos

É com muita satisfação que expresso aqui o mais sincero agradecimento a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

Nesse sentido quero começar por agradecer aos meus pais, a quem tudo devo, desde a determinação para correr atrás dos meus objetivos e sonhos ao apoio incondicional que sempre me deram. Sem eles nada disto seria possível.

À D. Isabel Faria, administradora da Indinor, que permitiu a realização deste estágio depositando em mim, uma vez mais, confiança para o desempenhar deste trabalho.

À Marlene Costa, diretora de Produção e também minha orientadora neste percurso, que tanto me ensinou e que tanto admiro pelos seus conhecimentos e pela sua bondade.

Quero também agradecer a todos os colaboradores da Indinor pela simpatia com que me receberam e com que sempre me trataram.

Às docentes Paula Silva e Madalena Freitas, orientadoras no instituto, pelo acompanhamento e conselhos dados durante todo o percurso.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer aos meus amigos e familiares pelo apoio e encorajamento que me deram e me continuam a dar.

Resumo

Superar as expectativas e satisfazer as necessidades dos seus clientes são dois dos objetivos de qualquer negócio. À medida que os tempos se foram alterando, as empresas, de forma a adotarem uma postura mais competitiva, passaram a estar mais atentas à qualidade não só dos seus produtos mas também dos seus processos. Para isso é necessária uma gestão eficaz dos seus recursos de forma a obter êxito o mais rapidamente possível.

Alcançar esse sucesso está muitas vezes relacionado com a passagem dos produtos do meio laboratorial para grande escala, ou seja, para as fábricas de produção. Unidades industriais com processos que permitem a melhoria contínua dos produtos e consequentemente do negócio, como é o caso da Investigação e Desenvolvimento, deparam-se com problemas a nível das formulações dos produtos o que leva à realização de alterações.

Deste modo, o objetivo deste trabalho é a substituição de várias matérias-primas, MP, mais concretamente, da isoforona, do acetato de butilo e da metil-isobutil-cetona, MIBK, de um produto de acabamento sem que sejam alteradas características que são determinantes na utilização do consumidor. Para tal, realizaram-se várias tentativas de substituição à escala laboratorial tendo-se mais tarde efetuado a passagem da formulação sucesso para a fábrica de produção. Os ensaios laboratoriais, executados com o auxílio de agitadores e impulsionadores, foram alvo de um controlo de qualidade, avaliando-se assim vários parâmetros como o pH, a extensibilidade, a emulsão com a água, o teor de sólidos, a viscosidade e o aspeto.

A substituição das MP acetato de butilo e MIBK foi bem-sucedida, tendo-se conseguido obter uma fórmula alternativa que permitiu a conservação das características do produto, não se verificando assim qualquer alteração a nível da utilização final por parte do consumidor. Por outro lado, a substituição da isoforona não foi realizada com sucesso uma vez que o grau de dificuldade da substituição é mais elevado obrigando assim a continuidade na procura de novas soluções.

Palavras-Chave: matérias-primas, substituição, qualidade

Abstract

Exceeding expectations and satisfying your customers' needs are two of the goals of any business. As times changed, companies, in order to adopt a more competitive posture, began to pay more attention to the quality, not only of their products but also of their processes. This requires an effective management of your resources in order to achieve success as quickly as possible.

Achieving this success is often related to the transfer of products from the laboratory to large scale, that is, to production plants. Industrial units with processes that allow continuous improvement of products and consequently of the business, such as Research and Development, face problems in terms of product formulations, which leads to changes being made.

Therefore, the objective of this work is the replacement of several raw materials, more specifically, isophorone, butyl acetate and Methyl-Isobutyl-Ketone, MIBK, of a finishing product without changing the characteristics that are determinant in the consumer use. To this end, several replacement changes were carried out on a laboratory scale, later moving from successful entry to a production plant. The laboratory tests, with the aid of stirrers and boosters, were subject to quality control, thus evaluating several parameters such as pH, extensibility, emulsion with water, solids content, viscosity and appearance.

The replacement of butyl acetate and MIBK raw materials was successful, and an alternative formula was obtained that allowed the preservation of the product's characteristics, thus not verifying any change in terms of end use by the consumer. On the other hand, the replacement of isophorone was not carried out successfully since the degree of difficulty of the replacement is higher, thus forcing the continuation of the search for new solutions.

Keywords: raw materials, replacement, quality

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
1- Introdução	1
1.1- Contextualização.....	1
1.2 – Caracterização da empresa.....	2
1.3 – Produtos químicos na Indústria de curtumes	2
1.4 – Estrutura do relatório.....	3
2- Sistemas de agitação	4
2.1.1 – Escoamento Radial	5
2.1.2 – Escoamento Axial	6
2.1.3 – Escoamento Tangencial	7
2.2 - Tanques de agitação, equipamento auxiliar e formação de vórtices	9
2.2.1 – Geometria dos tanques.....	12
2.3 – Impulsionadores de líquidos	13
2.4 – Aumento de escala e análise dimensional.....	16
2.4.1 – Fundamentos da análise dimensional – parâmetros do processo de agitação	16
2.4.1.1 – Efeito do impulsor	18
2.4.1.2 – Escolha do impulsor	21
2.4.1.3 – Tipo de impulsor – relação com potência e tempo de mistura na presença e ausência de defletores	23
2.4.1.4 – Regime de escoamento do líquido.....	25
3- Substituição de Matérias-Primas	26
3.1- Substituição de matérias-primas no produto acabado 2149	26
3.2 – Realização de ensaios laboratoriais	31
3.2.1 - Realização de ensaios de substituição da isoforona	32
3.2.2 - Realização de ensaios de substituição do acetato de butilo	35
3.2.3 - Realização de ensaios de substituição do MIBK	38
4- Resultados dos ensaios de substituição de matérias-primas do produto 2149.....	40
4.1- Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição da isoforona do PA 2149	40
4.2 - Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição do acetato de butilo do PA 2149	43
4.3 - Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição do MIBK do PA 2149	46
4.4 - Aumento de escala - produção industrial das alternativas ao acetato de butilo e ao MIBK 48	
4.4.1 - Acompanhamento do fabrico da fórmula alternativa ao acetato de butilo	48

4.4.2 – Controlo de qualidade dos produtos obtidos pelas fórmulas alternativas ao acetato de butilo e ao MIBK	52
5- Conclusões	56
Apêndice A – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição da isoforona	59
Apêndice B – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição do acetato de butilo	64
Apêndice C – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição do MIBK.....	66
Anexo D – Documentação de apoio aos ensaios laboratoriais	68

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Constituintes de um sistema de agitação: 1- tanque; 2- Nível do líquido; 3- Eixo do impulsor; 4- Defletores; 5 - Impulsor [1]	4
Figura 2.2 - Escoamento Radial [4]	6
Figura 2.3 - Escoamento Axial [4].....	6
Figura 2.4 - Escoamento tangencial [2]	7
Figura 2.5 - Formação de um vórtice num tanque agitado (4)	9
Figura 2.6 -Design de um tanque standard (4)	10
Figura 2.7 - Design da serpentina: A - Serpentina Helicoidal; B - Ciclo único; C - Ciclo duplo [4].....	11
Figura 2.8 - Tanques cilíndricos verticais e os seus vários tipos de fundo [1]	12
Figura 2.9 - Impulsores de hélice, pás inclinadas e de turbina de disco de Rushton [4]	14
Figura 2.10 - Impulsores Maxflo e ChemShear respetivamente (3)	14
Figura 2.11 - Impulsor de âncora [4]	15
Figura 2.12 - Agitador baseado no princípio do rotor [4]	15
Figura 2.13 - Esboço de um recipiente de mistura com impulsor.....	17
Figura 2.14 - Sistemas de agitação com diferentes impulsores (4).....	19
Figura 2.15 - Gráfico que representa Ne , número de Newton, em função de d/D para diferentes valores de b/d para um impulsor de pás inclinadas (4)	20
Figura 2.16 - Representação gráfica para determinação do tipo de impulsor mais favorável e respetivas condições de agitação para atingir o menor trabalho de mistura (4)	21
Figura 2.17 - Representação gráfica de ensaios experimentais para a determinação da potência de impulsores para determinadas condições de instalação (7)	23
Figura 2.18 - Representação gráfica de ensaios experimentais para a determinação do tempo de mistura de um impulsor na presença/ausência de defletores (7).....	25
Figura 3. 1 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição da isoforona.....	33
Figura 3. 2 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição do acetato de butilo.....	36
Figura 3. 3 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição do MIBK	39
Figura 4. 1 - Pesagem de matérias-primas.....	49
Figura 4. 2 – Balança industrial.....	49
Figura 4. 3 – Balança industrial para pesagem do cab	49

Figura 4. 4 – Agitador AM-M10	49
Figura 4. 5 - Impulsor de corte do agitador AM-M10	50
Figura 4. 6 - Pesagem do marlipal 31/90	50
Figura 4. 7 - Estufa	50
Figura 4. 8 – Fase 2 da produção do 2149.....	51
Figura 4. 9 – Agitação da fase 2	51
Figura 4. 10 - Amostra de controlo de qualidade da fórmula alternativa ao acetato de butilo do produto 2149.....	52
Figura 4. 11 - Emulsão obtida para a amostra de CQ do PA 2149	53
Figura 4. 12 – Emulsão obtida (PA 2149).....	53
Figura 4. 13 - Estabilidade do fabrico ao fim de 15 min sujeito a uma centrifugadora digital...54	
Figura 4. 14 - Estabilidade do ensaio B9 ao fim de 15 min sujeito a uma centrifugadora digital	54
Figura 4. 15 – Comparação das estabilidades do fabrico e do ensaio C4 após serem submetidos a uma centrifugadora digital durante 15 minutos	55
Figura A. 1 - Agitador I919.....	59
Figura A. 2 - Agitador I920.....	59
Figura A. 3 – Impulsor de corte.....	60
Figura A. 4 - Impulsor de hélice.....	60
Figura A. 5 - Ensaio A1 após a dissolução do cab.....	61
Figura A. 6 - Ensaio A2 após a dissolução do cab.....	61
Figura A. 7 - Resultado final dos ensaios A1 e A2 (Ensaio - ensaio A1 Padrão - ensaio A2) ...	62
Figura A. 9 – Ensaio 6 após alguns dias	62
Figura A. 8 - Ensaio A6 imediatamente após a sua conceção	62
Figura A. 10 - Ensaio A13	63
Figura A. 11 - Ensaio A2'.....	63
Figura B. 1 - Ensaio B9.....	64
Figura B. 2 – Ensaio B11	65
Figura B. 3 - Ensaio B13 realizado num balde de 10 kg.....	65
Figura C. 1 - Ensaio C4.....	66
Figura C. 2 - Ensaio C3	67
Figura C. 3 - Ensaio C2	67
Figura C. 4 - Ensaio C5	67

Figura D.1 -Caracterização dos agitadores de laboratório através de dados teóricos e dados experimentais.....68

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1 - Condições de instalação para diferentes impulsores (4)	20
Tabela 3. 1 - Matérias-Primas do PA 2149 e respetiva caracterização.....	27
Tabela 3. 2 - Estados físicos, pontos de ebulição e pictogramas de perigo dos solventes do produto 2149	27
Tabela 3. 3 - Testes de controlo de qualidade e respetivas gamas de especificação do produto 2149	29
Tabela 3. 4 - Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição da isoforona.....	33
Tabela 3. 5 - Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição do acetato de butilo.....	35
Tabela 3. 6 - Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição do MIBK.....	38
Tabela 4. 1 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 – substituição da Isoforona.....	40
Tabela 4. 2 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 - substituição do acetato de butilo.....	43
Tabela 4. 3 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 - substituição do MIBK.....	46
Tabela 4. 4 - Resultados do controlo de qualidade do produto 2149 obtido a grande escala pela fórmula alternativa ao acetato de butilo	52
Tabela 4. 5 - Resultados do controlo de qualidade do produto 2149 obtido a grande escala pela fórmula alternativa	55

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

b – altura relativa da lâmina

D – Diâmetro do tanque

d – Diâmetro do impulsor

g – Aceleração da gravidade

H – Altura de líquido no tanque

h – folga originada entre o fundo do impulsor e o fundo do tanque

h' – Profundidade do vórtice no eixo do agitador

h'' – Aumento da parede do vaso

n – Velocidade de rotação do impulsor

Ne – Número de Newton [4]

N_{Fr} – Número de Froude

ρ - Massa volúmica

MP – Matéria-Prima

MIBK – Metil-Isobutil-cetona

P – Potência do impulsor

PA – produto acabado

Re – Número de Reynolds

REACH – Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de substâncias químicas

μ - Viscosidade

UE – União Europeia

γ – Taxa de deformação

1- Introdução

1.1- Contextualização

O presente relatório descreve o estágio realizado na empresa Indinor – Indústrias Químicas S.A. no âmbito da finalização do mestrado em Engenharia Química. O estágio consistiu na substituição de matérias-primas de produtos desenvolvidos na empresa e nas técnicas de controlo de qualidade dos mesmos.

Com o passar do tempo, de forma a elevar os seus índices de competitividade, as empresas passaram a estar mais atentas às questões qualitativas, quer dos seus produtos, quer dos seus processos. Para obter um maior *output* com o mesmo (ou menor, caso se verifique a possibilidade) *input* as empresas fazem uso da aplicação de métodos e ferramentas que façam uma gestão eficaz e eficiente dos seus recursos. Assim, e mantendo as diretrizes fundamentais de qualquer negócio, isto é, preço, prazo, quantidade e qualidade, torna-se possível aumentar o valor do negócio apresentado aos clientes e simultaneamente adotar uma postura mais competitiva perante aos seus concorrentes.

Essa gestão mais eficaz, por sua vez, originará soluções para aumentar a produtividade e a produção, aprimorando as suas operações, conseguindo-se assim atingir de uma forma mais veloz, o sucesso na transferência dos produtos desenvolvidos em pequena escala para grande escala, minimizando também os problemas que surgem e que levam ao desperdício de recursos, quer humanos, quer de capital.

A Indinor é uma empresa inovadora que procura desenvolver novos produtos proporcionando assim uma maior oferta aos seus consumidores. É nesse sentido que surge também a necessidade de gerar soluções para os problemas provenientes da passagem dos produtos desenvolvidos em meio laboratorial para a produção.

Através de um estudo detalhado das condições operatórias é possível originar soluções mais eficazes e eficientes que impeçam a diminuição da produtividade e o consequente aumento de tempo no desenvolvimento do produto. Deste modo, o objetivo da pesquisa consiste no estudo das condições operatórias de forma a diminuir o número de reprocessamentos ao mesmo tempo que surge também a necessidade de alterar a formulação de alguns produtos, mas mantendo a sua funcionalidade.

Assim sendo, será feita a substituição de matérias-primas, MP, de um produto da empresa, desencadeando-se uma série de ensaios laboratoriais, que após o sucesso a

pequena escala, ditado através de um controlo de qualidade rigoroso, será produzido a grande escala na fábrica.

1.2 – Caracterização da empresa

A empresa Indinor – Indústrias Químicas S.A. dedica-se ao fabrico de produtos químicos para as Indústrias de curtumes, têxtil e de calçado. Fundada em 1987 é líder no mercado Nacional e também exporta os seus produtos para outros países. Tem a sua sede no Porto, instalações comerciais e laboratório de aplicação em Alcanena, e instalações fabris, laboratórios de pesquisa, desenvolvimento e controlo de qualidade em Ribeirão.

É certificada pela norma ISO 9001:2015 e cumpre com todas as regras portuguesas e da UE, não só no âmbito ambiental, ou seja, no tratamento de efluentes líquidos e gasosos, mas também relativamente à legislação REACH.

Através do seu departamento de Investigação e Controlo de qualidade consegue dar resposta às necessidades dos seus clientes, procurando sempre inovar de forma a superar as expectativas dos mesmos.

Relativamente à indústria de curtumes, a Indinor fornece um leque variado de produtos funcionais para as várias etapas de acabamento, como resinas acrílicas, produtos auxiliares como ceras e lacas e da parte húmida, como resinas de recurtume e óleos. Fornece ainda vários auxiliares para a indústria têxtil e de calçado.

1.3 – Produtos químicos na Indústria de curtumes

O couro é o resultado de peles que passam por processos de limpeza, estabilização e acabamento. Deve apresentar resistência mecânica, à putrefação, estabilidade dimensional a altas temperaturas e ainda resistência à hidrólise. Estas propriedades conferem ao couro uma grande versatilidade, o que permite a utilização em vestuário, calçado, utensílios domésticos e decorativos entre outras utilidades. Para que a obtenção destas características seja possível são adicionados durante o processo diversos produtos químicos.

Na Indinor são vários os produtos fornecidos para cada fase de produção do couro, desde a fase húmida, ou seja, para a fase da Ribeira, na qual ocorrem etapas como o molho e o caleiro, até à fase de acabamento. Cada produto químico irá conferir uma determinada

característica à pele. Os produtos a utilizar na parte húmida podem ser de vários tipos como óleos, resinas de recurtume, taninos, biopolímeros, copolímeros, entre outros. Os óleos, que podem ser naturais ou sintéticos, apresentam boa solidez à luz e apresentam diversas funções como proporcionar o aumento da resistência da flor à rutura, isto é, ao estalamento. Simultaneamente também aumentam a capacidade auto-brilhante e conferem um tato agradável às peles. As resinas de recurtume também oferecem o amaciamento das peles e são estáveis em condições adversas como pH bastante ácido. Já os vários auxiliares às operações da Ribeira, como o caleiro, são compostos por sais ou por compostos orgânicos cuja principal função é ter uma ação molhante sobre as peles desidratadas. Também proporcionam a abertura das peles e facilitam a penetração de sais, como os sais de crómio. São ainda utilizados taninos sintéticos, cujo objetivo é substituir parcialmente os taninos vegetais. Fornecem consistência e firmeza assim como um toque mais macio. Para a fase de acabamento também são várias as alternativas, desde polímeros acrílicos, dispersões catiónicas e aniónicas, agentes de tato e deslizantes, lacas entre outros. Os polímeros acrílicos consistem maioritariamente num filme transparente, elástico e sólido à luz que proporciona boa aderência, resistência à água e bom poder de enchimento e cobertura. As dispersões aquosas, que funcionam também como auxiliares nas operações de acabamento, conferem um elevado brilho, um aspeto natural e um toque sedoso às peles. Já as lacas proporcionam uma boa aderência e impedem o envelhecimento como o amarelecimento.

1.4 – Estrutura do relatório

Este relatório encontra-se dividido em 5 capítulos, iniciando-se no capítulo 1 no qual é realizada uma contextualização acerca do tema que está na base do trabalho desenvolvido e alguns aspetos acerca da relevância dos produtos químicos da Indinor na indústria de curtumes. Já no capítulo 2 estão presentes algumas definições sobre sistemas de agitação e os parâmetros sobre os quais vai incidir o estudo.

Seguem-se os capítulos 3 e 4, que dizem respeito aos ensaios laboratoriais realizados no sentido de substituir as várias MP e os resultados obtidos nesses mesmos ensaios assim como a sua ampliação para a fábrica. Por fim no capítulo 5 encontram-se as principais conclusões e propostas de trabalho futuro.

2- Sistemas de agitação

As operações de agitação são bastante utilizadas e de extrema importância em todas as indústrias processadoras, isto é, quando se verificam alterações físico-químicas. O processamento da maioria dos produtos envolve processos de agitação, que se referem ao movimento induzido de um material em forma determinada, geralmente circulatória, dentro de um recipiente.

Já se encontram longe os tempos em que apenas se tinha em consideração a experiência dos trabalhadores relativamente a este tipo de processos. De forma a assegurar que a transferência dos produtos desenvolvidos à escala laboratorial para grande escala seja realizada com o maior êxito e brevidade possível, as indústrias devem otimizar o processo em todas as suas vertentes, sejam estas a nível energético ou a nível de transferência de massa. Só assim é que se consegue a não penalização em termos de custos de capital e produção.

Para obter um processo eficiente, e ao mesmo tempo económico, o sistema de agitação escolhido deve ser adequado aos diferentes objetivos e funções. A seleção de um sistema de agitação deve ter em consideração o tipo de fluido, o tipo de agitador, o género de impulsor assim como a sua localização e tamanho, a dimensão do tanque e ainda a mistura provocada pelo impulsor. Na **figura 2.1** encontra-se esquematizado um sistema de agitação.

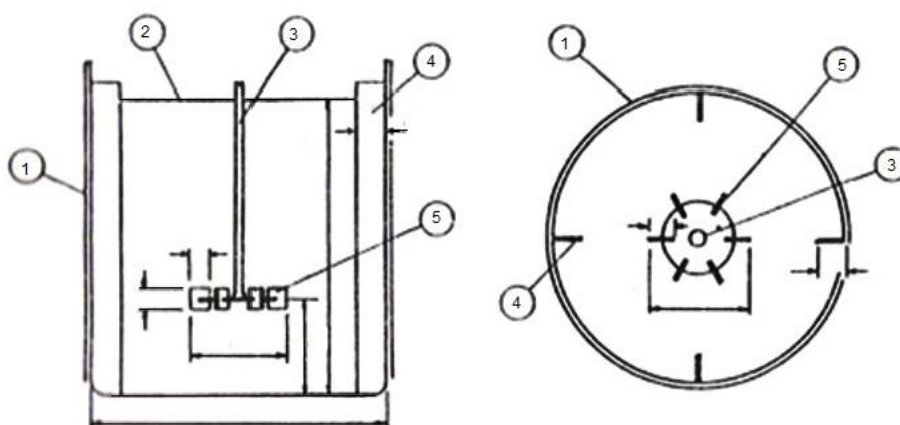


Figura 2.1 - Constituintes de um sistema de agitação: 1- Tanque; 2- Nível do líquido; 3- Eixo do impulsor; 4- Defletores; 5 - Impulsor [1]

2.1 – Caracterização do escoamento dos fluidos

Uma mistura diz respeito ao movimento aleatório de duas ou mais fases inicialmente separadas. Podem ser realizadas misturas com o objetivo de misturar líquidos miscíveis, dispersar líquidos imiscíveis ou misturar dois ou mais sólidos, isto é, pós secos. Também é possível misturar pastas e suspensões, ou seja, líquidos e sólidos, e colocar a mistura a agitar de forma a auxiliar na transferência de calor por convecção ou na transferência de massa [2].

Deste modo é possível classificar as operações de agitação em 4 categorias, dependendo das fases dos materiais envolvidos: mistura de líquidos miscíveis, misturas sólido-líquido, misturas gás-líquido e misturas de líquidos imiscíveis [3].

As operações de agitação são provocadas pela utilização de impulsores mecânicos que podem dar origem a três tipos de escoamentos padrão:

- Escoamento Radial
- Escoamento Axial
- Escoamento Tangencial

2.1.1 – Escoamento Radial

O escoamento radial é perpendicular ao eixo do impulsor. Sai da zona envolvente do impulsor e dá origem a linhas de fluxo perpendiculares ao seu eixo, provocando o deslocamento do líquido contra as paredes do tanque. Embora seja aplicado em várias operações como na dispersão de gases ou na dissolução de materiais sólidos, é bastante agressivo para os produtos e consome níveis de potência elevados acabando, por vezes, por não se tornar uma opção vantajosa [2]. Na **figura 2.2** encontra-se uma representação esquemática deste tipo de escoamento.

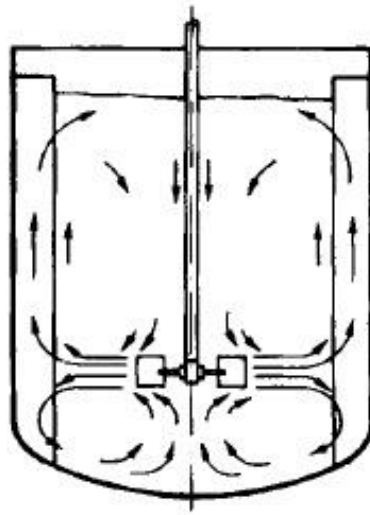


Figura 2.2 - Escoamento Radial [4]

2.1.2 – Escoamento Axial

O fluxo axial ou longitudinal gera linhas de fluxo paralelas ao eixo, ou seja, na direção do eixo do impulsor, impulsionando assim o líquido contra o fundo do tanque (**figura 2.3**). Ao contrário do fluxo radial, o consumo de potência não é muito elevado e não é agressivo para o produto. Surge nas misturas de produtos líquidos ou na situação de um sólido em suspensão [2].

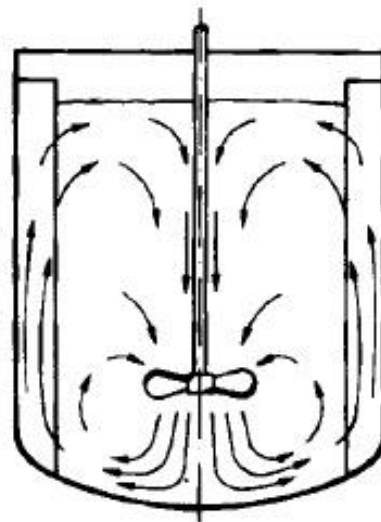


Figura 2.3 - Escoamento Axial [4]

2.1.3 – Escoamento Tangencial

Por último, o escoamento tangencial origina linhas de fluxo circulares e em regime de fluxo laminar, impulsionando a massa de líquido ao redor da parede do tanque (**figura 2.4**). É maioritariamente utilizado para misturar produtos de alta viscosidade e para homogeneizar resinas. Como desvantagens apresenta um elevado consumo de potência para além da necessidade de um grande investimento inicial. Por outro lado, como vantagem, possui um torque elevado [2].

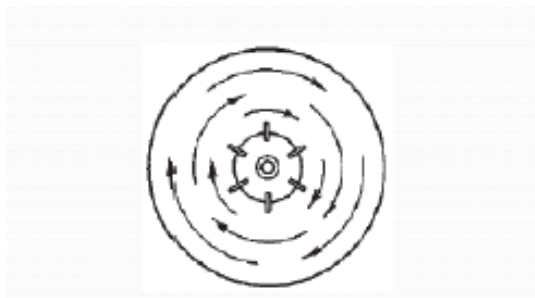


Figura 2.4 - Escoamento tangencial [2]

Para o estudo dos escoamentos assume-se que existe um único impulsor e que este se encontra afastado das fronteiras do reator, evitando-se assim interferências. Existem casos, como por exemplo, situações em que os impulsores se encontram junto ao fundo do reator ou da superfície ou, ainda perto de um segundo impulsor, que tornam o escoamento periódico. Também existe a possibilidade de se originar um escoamento que não se enquadra em nenhum dos referidos anteriormente, que é o tipo de fluxo que se forma com a utilização de um impulsor de Turbina de *Rushton* [3].

2.1.4 – Escoamento líquido-sólido, escoamento gás-líquido e escoamento com fluidos não-Newtonianos

Da mesma forma que o escoamento é dividido em radial, axial ou tangencial, também pode ser classificado em escoamento líquido-sólido, escoamento gás-líquido e escoamento com fluidos Não-Newtonianos.

O escoamento líquido-sólido ocorre quando o objetivo é suspender partículas sólidas em líquidos com viscosidade relativamente baixa. Para tal, é utilizado um tanque

agitado no qual a agitação provocada tem de ser suficiente para permitir a completa suspensão das partículas sólidas e que a sua distribuição seja o mais homogénea possível, podendo ser necessário que a fase líquida seja bem agitada [3].

Já no escoamento gás-líquido, o impulsor tem o propósito principal de agitar a mistura gás-líquido para que seja possível a quebra e a dispersão da melhor forma possível das bolhas de gás na fase líquida [3].

Os fluidos Newtonianos, como a água e o ar, são aqueles cujo valor de viscosidade é constante para uma dada temperatura e pressão. Os fluidos não-Newtonianos, por outro lado são aqueles em que a viscosidade aparente depende, não só da temperatura e da pressão, mas também da taxa de deformação e do tempo a que estão sujeitos a essa mesma taxa [5].

É importante que, para um sistema de agitação, seja determinado o consumo energético necessário uma vez que esse aspeto irá ter influência quer no custo do equipamento quer nos custos operatórios [6]. Para prever a potência em sistemas de agitação com fluidos não-Newtonianos assume-se que a taxa de deformação média é diretamente proporcional à velocidade de rotação do impulsor (**equação 2.1**), isto é, obedece à lei da viscosidade de potência, proposta por Metzner e Otto em 1957 [6].

$$\gamma = kN \quad (2.1)$$

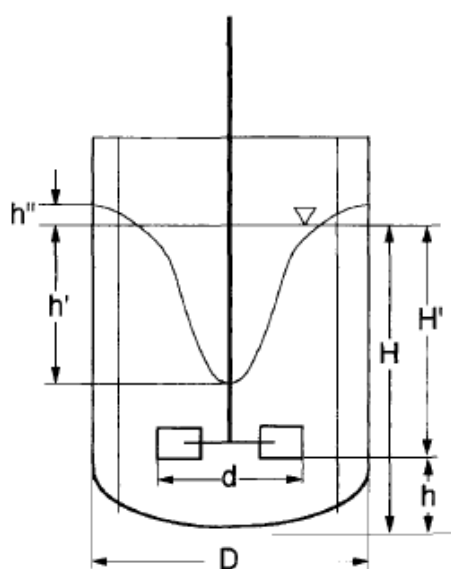
Através da equação 2.1 é possível definir a taxa de deformação, γ , para um fluido Não-Newtoniano e conseqüentemente a definição de um número de Reynolds, Re . A taxa de deformação determina-se recorrendo a dados de viscosimetria do fluido não-Newtoniano obtidos experimentalmente. Da mesma forma, através da relação entre o número de potência, N , e o Re , e repetindo-se o processo da determinação da taxa de deformação, para vários pontos, é possível determinar (também experimentalmente) a constante k , quer para um fluido Newtoniano, quer para um fluido não-Newtoniano fazendo uso do mesmo equipamento. Após esta determinação, consegue-se definir a potência necessária para qualquer fluido não-Newtoniano [6].

2.2 - Tanques de agitação, equipamento auxiliar e formação de vórtices

Os tanques de agitação ou tanques de mistura são um equipamento bastante importante num processo de agitação. Possuem elevada flexibilidade no que diz respeito às condições de fluxo e podem ser acompanhados de vários acessórios como bobinas, defletores, sondas e tubos de alimentação e drenagem que podem influenciar o processo de agitação [4].

Se se posicionar um impulsionador de forma axial, num tanque sem acessórios como por exemplo, sem a utilização de defletores, o líquido ou o fluido, ao ser colocado em rotação, forma um fenómeno inconveniente, o chamado vórtice. Produzido pela força centrífuga que se origina no líquido em movimento, devido à componente tangencial da velocidade do fluido, ocorre normalmente para líquidos de baixa viscosidade [2]. Nestes casos, o vórtice pode atingir a cabeça do impulsionador o que pode levar à incorporação de gás no líquido. Isto ocorre porque devido à transformação do tanque numa centrífuga, uma grande parcela de gás no líquido consegue escapar na proximidade imediata ao impulsionador [4].

A formação de um vórtice envolve dois fenómenos: a redução e o aumento do nível do líquido. Atente-se na **figura 2.5** que diz respeito à formação de um vórtice num tanque. Há redução do nível do líquido, caracterizado pela profundidade do vórtice, h' , no eixo do impulsor, e um aumento na parede do vaso, h'' , sendo o segundo acontecimento irrelevante face ao primeiro.



Legenda:

D – diâmetro do tanque

d – diâmetro do impulsor

H – altura de líquido no tanque

H' – altura do líquido acima do impulsor em repouso

h' – profundidade do vórtice

h'' – aumento da parede do tanque

h – espaço que vai desde o fundo do agitador ao final do tanque

Figura 2.5 - Formação de um vórtice num tanque agitado [4]

A profundidade do vórtice no eixo do impulsor depende não só do tipo de impulsor que se está a utilizar, mas também das condições geométricas da instalação, isto é, do diâmetro do tanque, D , do diâmetro do impulsor, d , e da altura do líquido no tanque, H . Por outro lado, também vai depender da velocidade imposta e das propriedades físicas do próprio líquido, como a massa volúmica e a viscosidade cinemática, e da aceleração da gravidade, g [4].

A ocorrência do vórtice é um acontecimento desvantajoso uma vez que resulta num *stress* mecânico elevado no impulsor o que pode levar mesmo à sua destruição. Mesmo que o vórtice não provoque o arrastamento de gás, este é sempre indesejável se um sistema com duas fases possuir diferentes densidades pois a força centrífuga que se gera, neutraliza sempre o processo de agitação [4].

Para além da desvantagem de incorporação de ar em determinados processos, que pode levar também à formação de espuma, prejudicando os restantes elementos constituintes do sistema de agitação, o vórtice também tem outros inconvenientes como a perda da estabilidade mecânica devido ao choque com o impulsor, o que origina vibração no eixo. Por outro lado, o cisalhamento, entre o impulsor e o fluido, também é baixo, uma vez que o movimento é circular [1].

Para evitar a formação de vórtices e a conseqüente rotação nos líquidos, utilizam-se os defletores. O denominado defletor completo é constituído por quatro defletores com $D/10$ de largura, em que D corresponde ao diâmetro do tanque. São normalmente fixados à parede dos tanques através de suportes soldados, tal como é possível visualizar na **figura 2.6**.

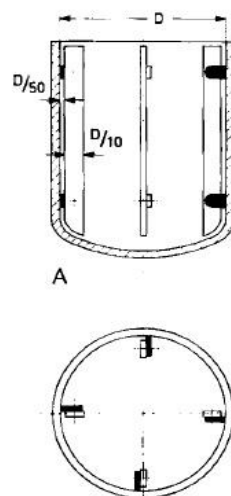


Figura 2.6 -Design de um tanque standard (4)

A introdução de uma camisa no tanque de agitação é suficiente para fornecer ou remover pequenas quantidades de calor. No entanto, para transferir quantidades maiores de calor, é necessária a instalação de serpentinas (**figura 2.7**).

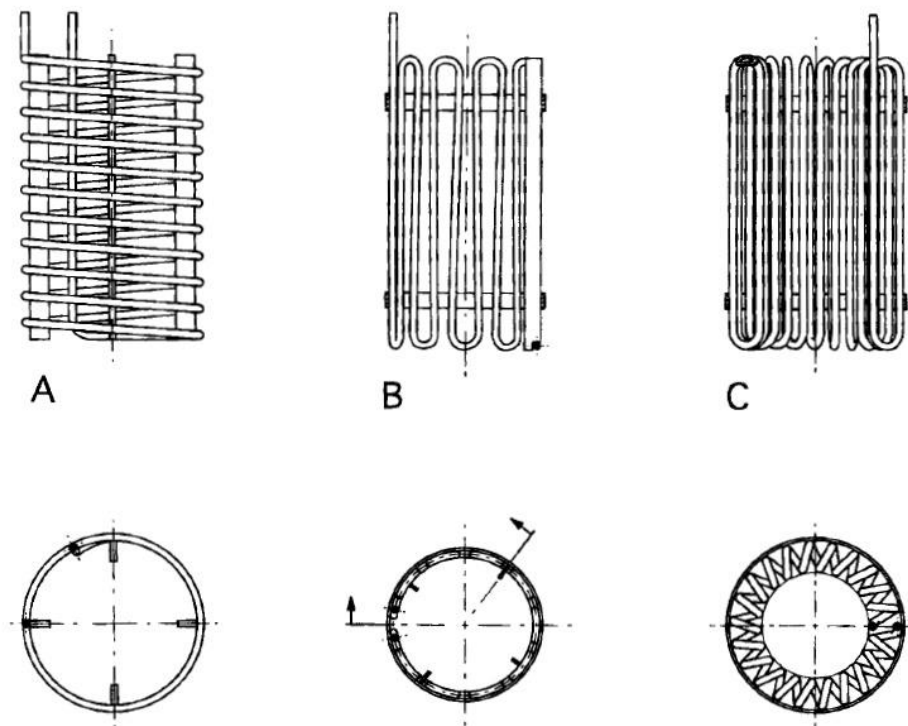


Figura 2.7 - Design da serpentina: A - Serpentina Helicoidal; B - Ciclo único; C - Ciclo duplo [4]

A serpentina helicoidal só é eficiente se trabalhar em conjunto com impulsionadores de fluxo axial, uma vez que estes originam uma boa circulação de líquido no espaço anular entre a serpentina e a parede do tanque. Relativamente aos impulsionadores que proporcionam um escoamento radial, o fluxo através do anel entre a serpentina e a parede é eliminado. Deste modo, para este tipo de impulsores, é mais vantajoso utilizar a serpentina em ciclos verticais ao longo da parede do tanque (**figura 2.6 B**). Desta forma não há desvio do fluxo radial, mas há o impedimento da rotação do líquido, tornando desnecessária a adição de defletores [4].

2.2.1 – Geometria dos tanques

As formas e dimensões dos tanques, como a forma do fundo, a altura e o diâmetro, são parâmetros também fundamentais para o aumento de escala. Os mais utilizados são os tanques cilíndricos verticais com fundo arredondado e com fundo plano (**figura 2.8 c. e figura 2.8 a.**). No entanto a escolha está dependente da aplicação futura do produto a agitar.

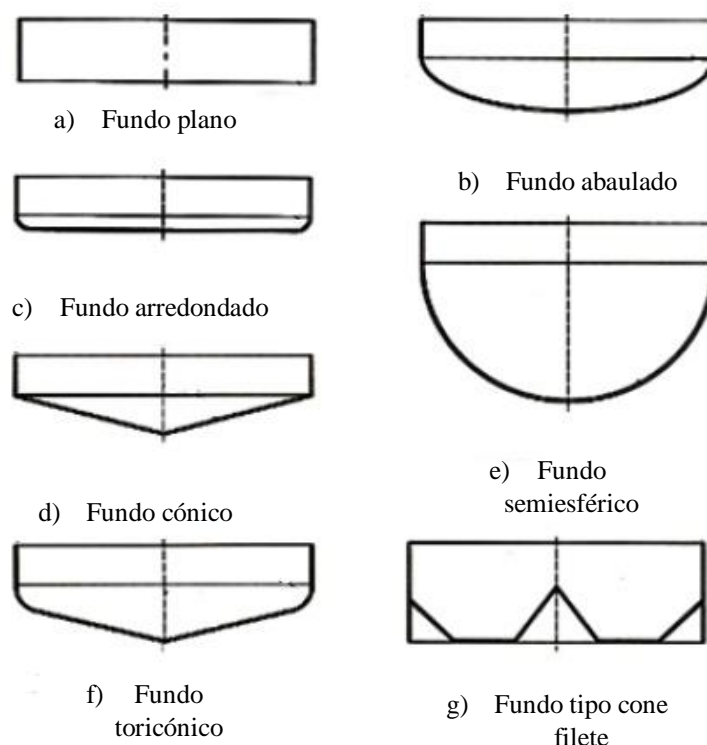


Figura 2.8 - Tanques cilíndricos verticais e os seus vários tipos de fundo [1]

Embora estas formas de fundos de tanques sejam as mais usadas industrialmente, não são recomendadas quando o objetivo é uma suspensão de sólidos, visto que proporcionam a acumulação destes na periferia. Da mesma forma, o tanque com fundo cónico (**figura 2.8 d.**) é aquele que é menos adequado para este propósito. Já os tanques abaulados e semiesféricos (**figura 2.8 b. e, figura 2.8 e.**) apresentam grande resistência mecânica sendo por isso bastante utilizados. O tanque com fundo do tipo cone filete, embora menos utilizado é indicado para sólidos de difícil suspensão devido à capacidade do cone originar uma distribuição homogénea do fluxo gerado pelo impulsor, economizando assim também energia [1].

2.3 – Impulsionadores de líquidos

Como foi mencionado anteriormente, os responsáveis por conferir a agitação aos fluidos, são os impulsores também denominados de impulsionadores. Os impulsores, tal como o nome indica, induzem o movimento, ou seja, originam energia mecânica, utilizando para tal, pás, turbinas e hélices. São ligados a um eixo que gira num reservatório, sendo o seu rendimento dependente da criação de correntes que atinjam todos os pontos do reservatório com turbulência.

O tipo de fluxo originado, que varia com o tipo de impulsor, depende de vários fatores como as características/propriedades do líquido, das proporções do tanque e da existência de placas defletoras [2].

O tamanho do impulsionador também tem influência no tipo de agitação que se pretende obter e está diretamente relacionado com duas propriedades, variáveis do projeto de agitação, a viscosidade, μ , e massa volúmica, ρ . Se se for confrontado com um fluido mais viscoso e conseqüentemente mais denso, será necessário um impulsor com uma espessura maior, visto que essa característica lhe irá conferir uma força superior, conseguindo assim vencer a resistência que o líquido oferece e conseqüentemente colocá-lo a movimentar-se.

Existem vários tipos de impulsionadores, com diferentes funções, sendo ainda muito difícil escolher o impulsor adequado a cada situação. Normalmente estes dividem-se em duas categorias: para líquidos pouco viscosos e para líquidos muito viscosos.

Para líquidos que apresentam níveis de viscosidade reduzidos ($\mu < 2000$ cP) são várias as possibilidades. É possível utilizar o impulsor de hélice, o de pás inclinadas, e o impulsor de turbina de disco de *Rushton*, que se encontram representados na **figura 2.9**.

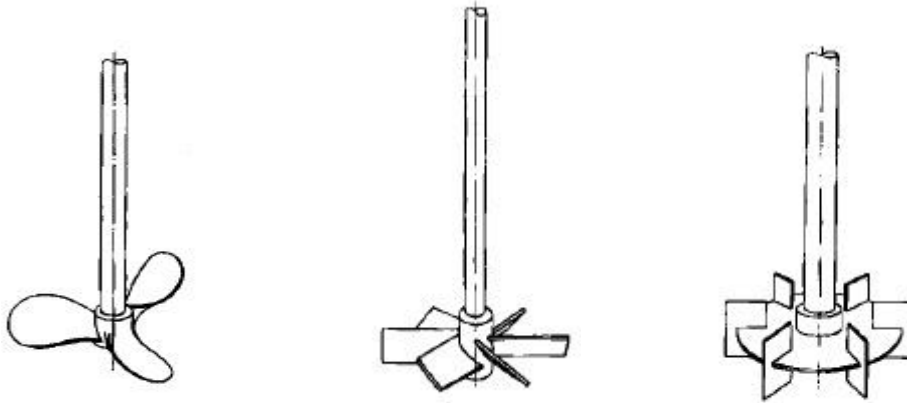


Figura 2.9 - Impulsores de hélice, pás inclinadas e de turbina de disco de *Rushton* [4]

O impulsor de hélice provoca uma circulação maior do que a de uma turbina, uma vez que é de alta velocidade. O padrão de circulação é axial e é utilizado para a suspensão de sólidos e para mistura de fluidos miscíveis [4]. Existem vários tipos como hélice marinha, impulsor *Maxflo* ou o impulsor *ChemShear Impeller* (**figura 2.10**).



Figura 2.10 - Impulsores *Maxflo* e *ChemShear* respetivamente [3]

Já o impulsor de pás inclinadas é eficaz para as trocas de calor, podendo ser também útil para a suspensão de sólidos. O impulsor de turbina de disco de *Rushton* é usado na dispersão de gases em líquidos e na dispersão de sólidos uma vez que provocam uma distribuição de energia uniforme.

Para líquidos com níveis de viscosidade mais elevados ($\mu > 2400$ cP) são usados os impulsores de âncora (**figura 2.11**) e os de espiral dupla.

O impulsor de âncora evita a aderência dos materiais viscosos às paredes do recipiente. Promove uma boa transferência de calor enquanto os impulsores de espiral, devido à sua geometria, isto é, devido ao facto de possuir um rotor de parafuso e uma bobina de calor, fazem com que seja adequado a produtos com viscosidades maiores, sendo por esse motivo, bastante utilizados para aplicações de processamento químico [4].

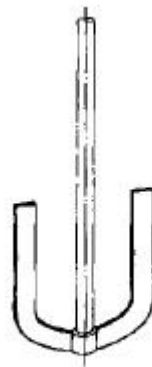


Figura 2.11 - Impulsor de âncora [4]

Todos os impulsores mencionados anteriormente atuam de acordo com o princípio do rotor (**figura 2.12**), no qual, o rotor é um agitador que é circundado por um anel defletor, constituindo assim o impulsor. Deste modo, ocorrem, num pequeno espaço, várias forças de deformação.

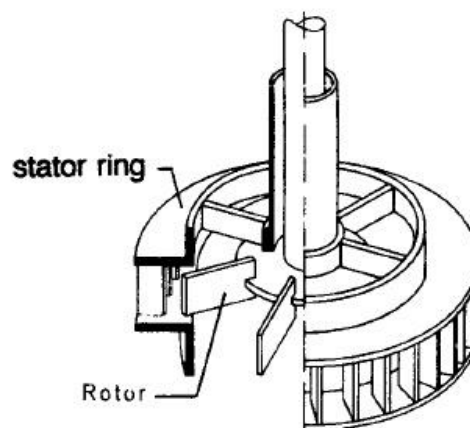


Figura 2.12 - Agitador baseado no princípio do rotor [4]

2.4 – Aumento de escala e análise dimensional

A implementação industrial de processos em que a conversão química envolve processos de transferência de massa ou calor, é realizada por um engenheiro de processo. Os processos com os quais tem de ter preocupação são dependentes de escala uma vez que apresentam comportamentos diferentes a pequena e grande escala [4].

Para que um aumento de escala possa ser bem fundamentado é necessário compreender, de forma mais profunda, os processos de mistura de forma a obter uma perceção quer experimental, quer matemática, das condições de fluxo de um tanque agitado. Embora este aspeto já tenha vindo a ser estudado ao longo dos anos, foi durante muito tempo inacessível sob o ponto de vista teórico. Os métodos numéricos hoje já conhecidos e aplicados são baseados nas leis de conservação de massa.

Quer o objetivo seja um aumento ou uma redução de escala existem sempre questões que se colocam. Uma das dúvidas é se um modelo é suficiente ou se devem realizar-se testes para modelos de tamanhos diferentes o que, em caso afirmativo para a segunda opção, pode trazer problemas a nível de tempo. Por outro lado, é necessária uma avaliação dos parâmetros: se será possível uma semelhança completa entre os processos do modelo e a escala real. Para responder às questões mencionadas anteriormente usa-se a análise dimensional [4].

2.4.1 – Fundamentos da análise dimensional – parâmetros do processo de agitação

Dada a complexidade das operações de agitação, o aumento de escala realiza-se através de métodos de semelhança entre sistemas que se baseiam na análise dimensional. Através desta obtêm-se quatro critérios: a seleção do tipo de impulsionador, o cálculo das dimensões geométricas, o cálculo da velocidade rotacional do impulsor e o cálculo da potência requerida.

Para que um aumento de escala seja bem-sucedido os padrões de escoamento devem ser iguais. Como tal, é necessário que exista não só semelhança a nível geométrico como semelhança cinemática e dinâmica, sendo a primeira fundamental para obter as restantes. A análise dimensional fornece o número total de números adimensionais que relacionam as variáveis relevantes, tornado o problema independente de escala.

Atente-se na **figura 2.13** que representa um sistema de agitação.

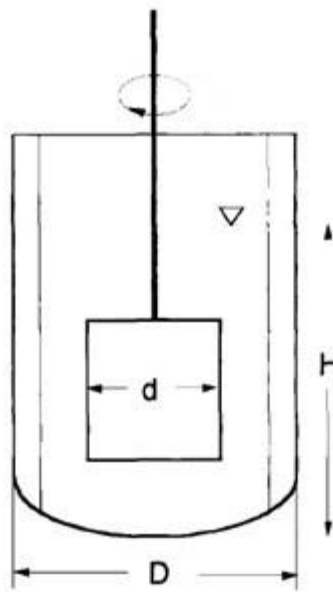


Figura 2.13 - Esboço de um recipiente de mistura com impulsor [4]

Considerando a figura 2.13 consegue-se trabalhar dessa forma sistemática, isto é, começando por dividir os parâmetros que terão influência no processo em três categorias distintas: parâmetros geométricos, que dizem respeito ao tanque de mistura e aos impulsadores (altura e diâmetro do tanque, H e D respetivamente e diâmetro do impulsor, d) parâmetros materiais, ou seja, às propriedades físicas dos líquidos como a massa volúmica e a viscosidade cinemática, e por fim, parâmetros de processo como a velocidade de rotação do impulsador, n .

Embora sejam vários os parâmetros geométricos que deveriam ser considerados no momento de uma ampliação ou redução da escala, como o diâmetro e a altura do líquido, tal consideração resultaria numa geometria bastante complexa de modo que é determinado um parâmetro geométrico característico. É possível introduzir apenas um parâmetro geométrico uma vez que é exequível obter todos os outros através da análise dimensional [4].

Já os parâmetros de processo como a massa volúmica do líquido e a velocidade possuem uma relevância elevada no dimensionamento a grande ou pequena escala.

Iniciaremos esta discussão pelos parâmetros geométricos, mais concretamente, pelo efeito dos impulsadores.

2.4.1.1 – Efeito do impulsor

De acordo com a teoria do modelo dois processos são considerados semelhantes se ocorrem em espaços geometricamente semelhantes e se todos os números adimensionais necessários para os descrever tiverem o mesmo valor numérico. Tal implica que um dos parâmetros que mais influencia o sistema de agitação, o tipo de impulsionador escolhido seja, o mais semelhante possível, a pequena e grande escala.

Tal como é possível constatar pela leitura do capítulo 2.3 são vários os impulsionadores que podem ser utilizados, úteis para várias finalidades e objetivos. Do mesmo modo que possuem funções distintas, estes também variam não só na sua geometria, que condiciona a sua utilização final, mas também na potência que fornecem ao fluido a agitar. Essa potência, influenciada também pelas condições da instalação (ou seja, pelo diâmetro do tanque, D , pela altura do líquido, H e pela folga originada entre o fundo do impulsor e o fundo do tanque, h) vai depender, para um fluido Newtoniano, do diâmetro do impulsor, d , dos parâmetros materiais (massa volúmica e viscosidade cinemática do fluido) e da velocidade, n . O efeito do impulsionador num sistema de agitação não é influenciado pela formação de um vórtice, desde que este não atinja a cabeça do impulsionador e que nenhum gás entre no líquido. A aceleração da gravidade, que tem um efeito considerável na formação de um vórtice, não é um aspeto relevante no que diz respeito à potência do impulsor. Por outro lado, é necessário ter em consideração o número de Newton, Ne [4] número adimensional normalmente utilizado para relacionar a força de resistência à inércia. No âmbito em estudo é definido de acordo com a **equação 2.2** [4].

$$Ne = \frac{P}{\rho n^3 d^5} \quad (2.2)$$

Em que P representa a potência do impulsionador, ρ a massa volúmica, e n e d , a velocidade de rotação do impulsor e o diâmetro do impulsor respetivamente.

Atente-se na **figura 2.14** que diz respeito às dimensões e condições de instalação para os diferentes impulsionadores.

Na **tabela 2.1** encontram-se as condições de instalação para os diferentes sistemas representados na figura 2.14, em que b representa a altura relativa da lâmina. Já na **figura 2.15** encontra-se representado o Ne em função da relação d/D para diferentes valores de b/d e para um impulsor de pás inclinadas.

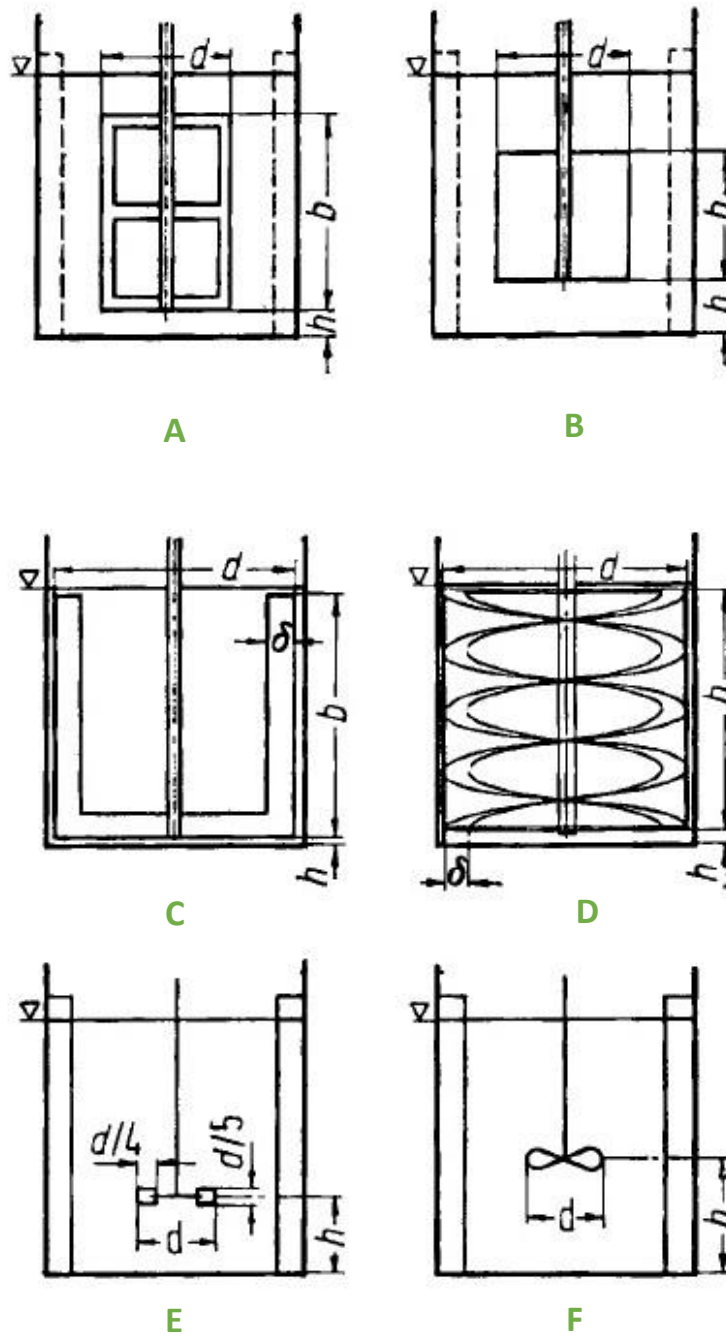


Figura 2.14 - Sistemas de agitação com diferentes impulsores: A – impulsor de armação; B – impulsor de pás inclinadas; C – impulsor de âncora; D – impulsor helicoidal; E – impulsor de turbina; F – impulsor de hélice [4]

Tabela 2. 1 – Condições de instalação para diferentes impulsores [4]

Impulsor	D/d	h/d	b/d
A – Impulsor de armação	2	0.2	1.5
B- Impulsor de pás inclinadas	2	0.4	1.0
C- Impulsor de âncora	1.02	0.01	1.0
D- Impulsor helicoidal	1.02	0.01	1.0
E- Impulsor de turbina	3.33	1.0	
F- Impulsor de hélice	3.33	1.5	

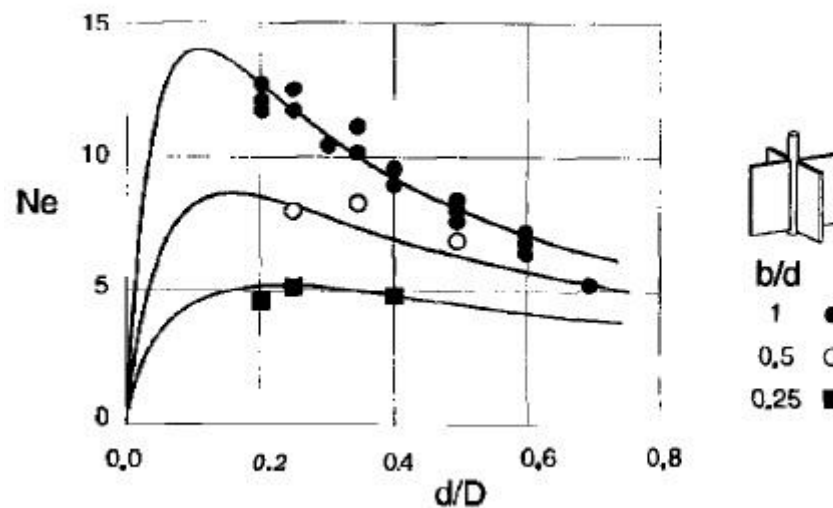


Figura 2.15 - Gráfico que representa Ne, número de Newton, em função de d/D para diferentes valores de b/d para um impulsor de pás inclinadas [4]

Como é possível aferir através da tabela 2.1 para os impulsionadores de turbina quase não se faz sentir o efeito de d/D, contudo para os impulsores de pás inclinadas o efeito é diferente, uma vez que, a equação 2.2 se aplica na gama d/D. A figura 2.15 mostra a dependência $Ne(d/D)$ para um desses impulsores em função da altura relativa da lâmina. Conclui-se assim que para valores de b/d mais baixos, ou seja, para lâminas mais pequenas, esta dependência não é muito pronunciada (valores de b/d = 0,25) mas para lâminas de tamanho maior, valores iguais a 1, é fortemente afetada. Tal significa que a força e conseqüentemente a potência necessária para que o impulsionador induza o movimento do líquido será tanto maior quanto menor for o tamanho do impulsor.

2.4.1.2 – Escolha do impulsor

Escolher o impulsor adequado para cada situação é ainda um obstáculo com o qual as mais variadas unidades industriais, que fazem uso de processos de agitação, se deparam recorrentemente. Para a homogeneização de uma mistura líquida, considerando uma situação ideal em que não existam diferenças de densidades e viscosidades, a escolha do impulsor não passa pela análise das suas características, como a velocidade e o diâmetro, mas sim pela capacidade de induzir movimento no líquido, para um dado sistema e diâmetro do tanque, exercendo a menor potência possível. Atente-se na **figura 2.16** que representa uma folha de trabalho para determinar, quer o tipo de agitador mais favorável quer as condições de agitação mais favoráveis para originar o menor trabalho na mistura.

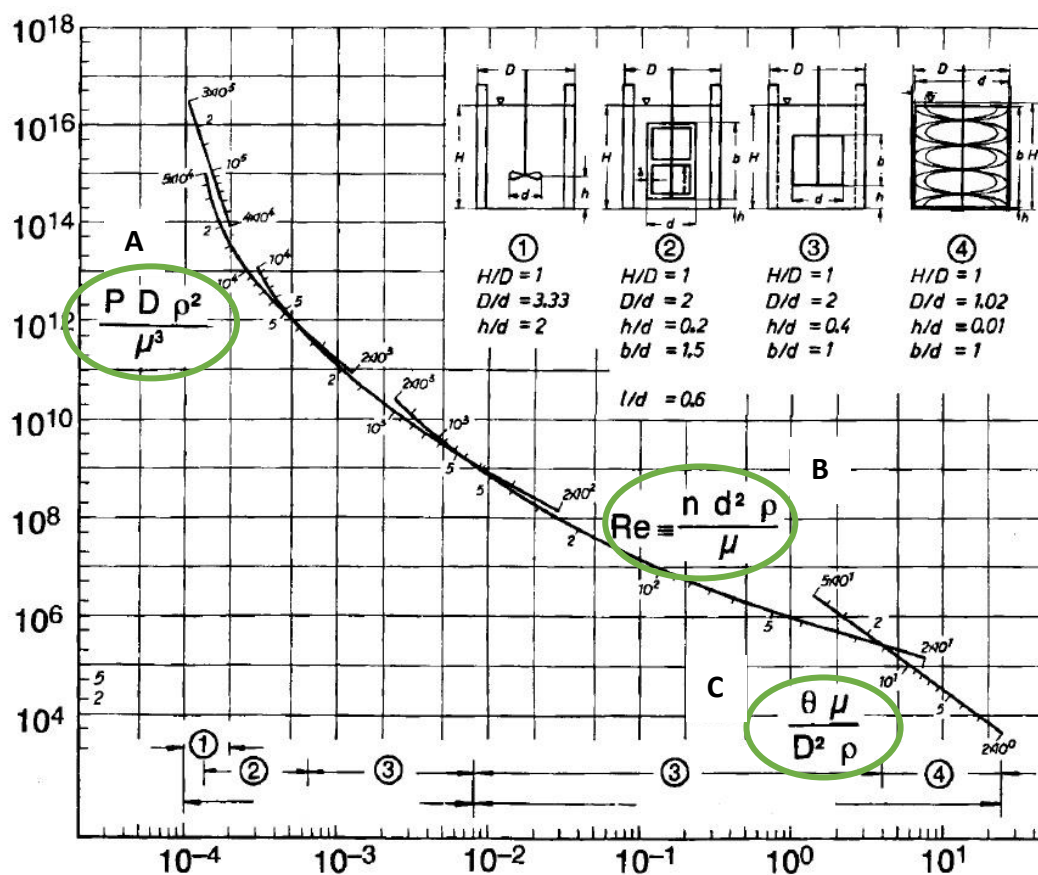


Figura 2.16 - Representação gráfica para determinação do tipo de impulsor mais favorável e respectivas condições de agitação para atingir o menor trabalho de mistura com inclusão das expressões A, B e C [4]

As quatro opções representadas dizem respeito a quatro tipos de impulsores já representados anteriormente na figura 2.14. A opção 1 diz respeito a um impulsor de hélice enquanto a opção 2 a um impulsor de âncora. Já nas opções 3 e 4 estão representados sistemas de agitação nos quais estão presentes um impulsor de pás inclinadas e um impulsor helicoidal respetivamente. Estão também representadas 3 expressões identificadas na imagem através das letras A, B e C. As expressões designadas pelas letras A e C representam dois números adimensionais, δ_1 e δ_2 , respetivamente. Ambos são obtidos através do número de Newton e do Re, número de Reynolds conhecendo a razão D/d. Origina-se uma dependência entre os números adimensionais tal que $\delta_1 = f(\delta_2)$. Essa relação está evidenciada na figura 2.16 para os vários impulsores representados em que numa determinada faixa de δ_2 estão presentes os menores valores para δ_1 , ou seja, é local no qual é exigida a menor potência do impulsor. De forma a realizar uma interpretação correta da figura 2.16 são conhecidos o tamanho do tanque, isto é, o diâmetro (D) e o tempo, Θ , de mistura requerido, podendo assim ser determinado δ_2 .

Deste modo é possível aferir que o tipo de impulsor mais favorável se encontra mencionado ao longo da linha das abcissas, isto é, concluiu-se que o mais favorável dos representados é o impulsor de hélice e o menos favorável, o impulsor helicoidal. Por outro lado, também através desta folha de trabalhos é exequível obter o valor numérico de δ_1 que é lido na interseção de δ_2 com a curva, sendo a partir daí calculada a potência do impulsor. Já a velocidade de rotação do impulsor é determinada através da determinação do Re, por sua vez obtido pela mesma interseção, no entanto na escala de Reynolds [4].

Para averiguar qual o tipo de impulsor totalmente adequado para uma operação em particular deve ser avaliada toda uma gama de impulsores e suas características inclusive variação de parâmetros próprios como o número de elementos que constituem o impulsor, as lâminas e ainda condições de instalação o que pode ser um processo moroso.

2.4.1.3 – Tipo de impulsor – relação com potência e tempo de mistura na presença e ausência de defletores

Como já foi discutido no subcapítulo anterior, a potência e o tempo de mistura são aspetos determinantes na escolha do impulsor, sendo que, cada impulsor possui a sua própria potência o que implica também diferentes tempos de mistura. Ora conhecendo estes dois parâmetros para cada tipo de impulsor, é possível não só determinar qual o tipo de impulsor mais favorável a uma determinada operação de agitação, mas também otimizar as condições de operação para esse mesmo tipo.

A potência de um impulsor, também chamada de poder característico, depende de parâmetros já mencionados (que podem ser compreendidos através da figura 2.13) e que são importantes sob o ponto de vista do processo. São eles o diâmetro do impulsor (parâmetro geométrico), densidade e viscosidade cinemática do líquido e a velocidade de rotação do impulsor (parâmetro de processo). Pode ser obtida através do Ne (equação 2.2) uma vez que a potência do impulsor será diretamente proporcional ao número de Newton. Considere-se a **figura 2.17** que representa uma determinação experimental das características de um impulsor para determinadas condições de instalação, mais concretamente na presença ou na ausência de defletores [7].

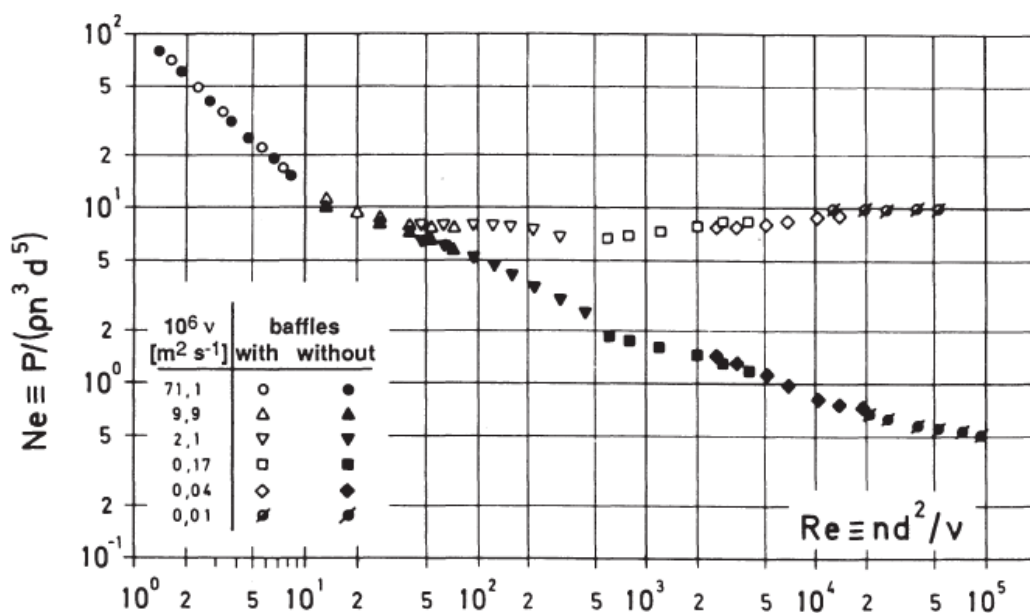


Figura 2.17 - Representação gráfica de ensaios experimentais para a determinação da potência de impulsores para determinadas condições de instalação [7]

Considerando Ne aproximadamente igual ao inverso de Re é possível aferir que o produto entre estes dois números é igual a uma constante, que é válida até $Re < 20$ e uma vez que se está numa região de regime laminar a densidade é irrelevante. Esta relação também continua a ser válida para gamas de $Re > 50$ caso se verifique a presença de defletores. Por outro lado, caso não se recorra à utilização de defletores, esta relação é válida para $Re > 5 \times 10^4$ e como para números de Reynolds maiores do que 4000 é feita a passagem para regime turbulento, a viscosidade torna-se irrelevante. Através da figura torna-se perceptível que a presença de defletores não possui grande influência em regime laminar, no entanto em regime turbulento a sua influência é extremamente forte, concluindo-se que a sua instalação pode aumentar significativamente a potência do impulsor [7].

Assumindo que o tempo de mistura diz respeito ao tempo que decorre para a mistura de dois fluidos de densidades e viscosidades semelhantes até que sejam molecularmente homogêneos, a presença ou a ausência de defletores terá também influência na potência do impulsor e conseqüentemente na opção por um entre as várias possibilidades. Veja-se a **figura 2.18** que representa uma determinação experimental do tempo de mistura de um impulsor na presença ou na ausência de defletores.

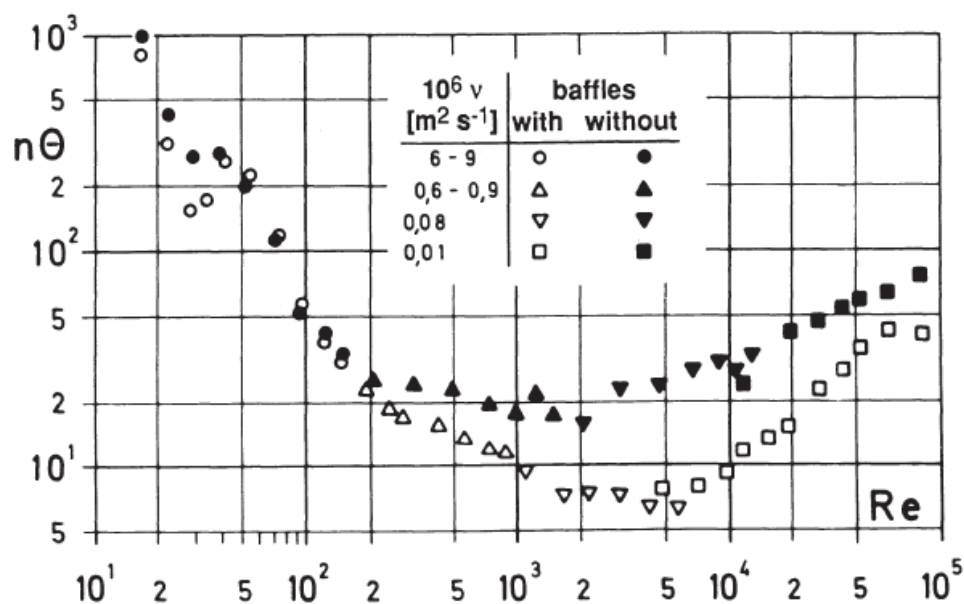


Figura 2.18 - Representação gráfica de ensaios experimentais para a determinação do tempo de mistura de um impulsor na presença/ausência de defletores [7]

É possível assim concluir que a utilização de defletores é satisfatória sob o ponto de vista do tempo de mistura uma vez que com estes inseridos no sistema de agitação o tempo de mistura é menor.

2.4.1.4 – Regime de escoamento do líquido

A semelhança dinâmica depende do regime de escoamento do líquido sujeito ao processo de agitação uma vez que esta semelhança implica igualdade entre dois números adimensionais relevantes sob o ponto de vista da fluido dinâmica do sistema, que são o Re e o N_{Fr} , número de Froude.

Em regime laminar ou na presença de defletores, o número de potência será apenas dependente do Re . Deste modo, caso este seja igual a pequena e grande escala, e os parâmetros geométricos sejam equivalentes também, é possível assim concluir que o número de potência também será igual em ambas as escalas. Com base nesta relação torna-se exequível determinar o número de rotações do impulsionador a pequena escala podendo se assim determinar a potência a ser consumida pela unidade industrial.

Para regime turbulento a hipótese anterior não pode ser considerada uma vez que para esse tipo de regime o número de potência é independente do Re . Nesse caso, a potência consumida depende apenas do tipo de agitador e das relações geométricas do tanque do sistema de agitação [8].

Deste modo concluiu-se que um aumento de escala depende assim da finalidade da agitação. Assim, o cálculo da potência consumida, o tipo de impulsor, bem como a sua velocidade de rotação e as dimensões do tanque, devem ser adequadamente selecionados de modo a garantir o bom desempenho do sistema. Portanto para uma ampliação de escala, os ensaios laboratoriais devem ser conduzidos de forma a obter as condições para as quais haja o melhor desempenho do tanque agitado em função do objetivo preestabelecido.

3- Substituição de Matérias-Primas

O principal objetivo de qualquer unidade fabril está inteiramente relacionado com a obtenção de capital, o que se consegue através da venda dos produtos fabricados à parte interessada mais relevante de qualquer negócio, os clientes. Estes, por sua vez, esperam que as suas necessidades sejam satisfeitas e contam com a capacidade dos seus fornecedores em exceder as suas expectativas, o que por vezes pode originar problemas a nível da constituição dos produtos.

Na Indinor, todos os produtos são compostos por substâncias químicas, ou seja, são utilizadas várias matérias-primas, MP. Contudo, existem MP mais prejudiciais à saúde e para o meio ambiente do que outras. Da mesma forma, umas são mais difíceis de obter, tornando o seu valor económico mais alto e outras mais comuns e com um preço mais razoável.

As razões que estão na origem da substituição de uma matéria-prima por outra podem variar bastante, sendo este um obstáculo com o qual todas as empresas já se depararam. Desde justificações económicas, à preocupação ambiental, com o avançar dos anos, aumentou também a preocupação com quem manipula os produtos, sendo esse um dos principais motivos pelos quais é necessária a sua substituição por outra, que se apresente como uma solução mais ecológica e simultaneamente menos letal. Por outro lado, também os fornecedores de uma empresa podem começar a praticar preços mais elevados, levando as empresas a procurar novas soluções.

3.1- Substituição de matérias-primas no produto acabado 2149

O produto 2149 é um dos produtos que a Indinor fornece para o acabamento das peles na área de curtumes, destinado a sapatos de solas de poliuretano. Caracteriza-se por ser uma laca à base de butirato de acetato de celulose, cab 381-0,5, que ao longo deste relatório será denominado apenas por cab. Trata-se de uma dispersão aquosa que é aplicada sob a forma de um filme médio transparente, é resistente à luz e não causa amarelecimento.




É constituído por várias matérias-primas que se encontram na **tabela 3.1**.



Tabela 3. 1 – Matérias-Primas do produto 2149 e respetiva caracterização

Matéria-Prima	Tipo de Matéria-Prima
acetato de butilo	Solvente
acetato-de-etilo-2-exilo	Solvente
metil-isobutil-cetona, MIBK	Solvente
isoforona	Solvente
cab	Polímero
hexamoll dinch	Plastificante
marlipal 31/90	Emulsionante
emulgante EL/65	Emulsionante
água	-
aerosol A 102	Emulsionante

Na **tabela 3.2** encontram-se os solventes utilizados para a conceção do produto assim como as características relevantes.

Tabela 3. 2 – Estados físicos, ponto de ebulição e pictogramas de perigo dos solventes do produto 2149

Designação do solvente	Estado físico (T=20 °C)	Ponto de ebulição	Pictogramas de perigo
acetato de butilo	Líquido	126 °C	
acetato-de-etilo-2-exilo	Líquido	199 °C	
metil-isobutil-cetona	Líquido	116-118 °C	

isoforona	Líquido	215 °C	 
-----------	---------	--------	---

Tal como é possível constatar pela observação da tabela 3.2 todos os solventes utilizados são líquidos à temperatura ambiente e todos eles apresentam pontos de ebulição acima dos 100 °C. O acetato de butilo e a metil-isobutil-cetona, MIBK, são líquidos inflamáveis devendo ser mantidos afastados de calor, superfícies quentes ou qualquer outra fonte de ignição, e o acetato-de-etilo-2 exilo provoca irritação cutânea. A isoforona é suscetível de provocar carcinogenicidade. Aos quatro solventes acima enunciados, é adicionado um polímero, o cab. É sólido à temperatura de 20 °C, mais concretamente um pó branco cujo odor característico é suave. São também adicionados um plastificante, o hexamol dinch, e três emulsionantes, marlipal 31/90, o emulgante EI/65 e o aerosol A 102. É também adicionada água em elevada quantidade, uma vez que, o PA, produto acabado, 2149 é um produto aquoso.

A nível industrial a produção do produto 2149 divide-se em duas fases. Inicialmente num depósito de inox devem ser colocados os solventes, isto é, o acetato de butilo, acetato-de-etilo-2-exilo, MIBK e isoforona. De seguida e à parte, deve ser pesado o cab que deverá ser adicionado à mistura de solventes sob agitação, ou seja, o depósito de inox deve ser colocado previamente a agitar num agitador. O agitador presente na fábrica, denominado de AM M-10, possui apenas duas velocidades de operação, V1 e V2, que correspondem a 750 e 1500 rpm respetivamente. É utilizado um impulsor de corte. Após a adição de cab, que deve ser lenta, deverá aumentar-se a velocidade, para a velocidade V2. A mistura de solventes deverá dissolver totalmente o cab, o que levará um tempo predefinido de 1 h 30 min. Quando o cab se encontrar totalmente dissolvido são adicionadas as matérias-primas hexamoll dinch, marlipal 31/90 e emulgante EI/65. A mistura reacional é colocada novamente a agitar durante 15 min a uma velocidade mais baixa, V1. Após os 15 min dá-se assim por encerrada a fase 1 iniciando-se a fase 2.

É parada a agitação e são adicionados a água e o aerosol A 102. A mistura deve repousar 30 min e no final deve ser novamente colocada a agitar mais 30 min. No final recolhe-se uma amostra para controlo de qualidade.

Já à escala laboratorial a produção de um produto, embora as condições operatórias a implementar tenham de ser o mais semelhantes possível às condições implementadas na fábrica, (para que o desenvolvimento de um novo produto, após o sucesso a pequena escala, obtenha o resultado pretendido a grande escala) conduz sempre a algumas diferenças. Ao invés de utilizar um depósito de inox, são utilizados gobelés de diferentes capacidades mediante a quantidade a produzir. É feita a mistura de solventes que irá dissolver o cab, que por sua vez, também é pesado à parte e adicionado de forma lenta. Após a dissolução do cab, cujo tempo de dissolução pode ser maior ou menor que o predefinido (1 h 30 min) dependendo da velocidade implementada, são adicionados os emulsionantes e plastificantes. Contrariamente ao que é feito em produção, em que a adição é feita sob agitação, em laboratório, é parada a agitação e só depois é que são adicionadas as restantes matérias-primas da fase 1. Após agitar durante 15 min, termina-se novamente a agitação e adicionam-se os reagentes da fase 2 (água e aerosol A 102) que repousa durante 30 min. Após os 30 min a mistura é colocada em agitação mais 30 min.

Todos os produtos produzidos são alvo de controlo de qualidade, no entanto não são realizados o mesmo género de testes a todos os produtos. Os parâmetros avaliados assim como a gama de aceitação de cada um para o produto 2149 encontram-se na **tabela 3.3**.

Tabela 3. 3 – Testes de controlo de qualidade e respetivas gamas de especificação do produto 2149

Teste	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (“)	Teor de sólidos (%)	Aspeto
Resultado	4,5-6,5	Comp. Padrão	(B2) C.padrão	Copo Ford (nº4) 20-60	13,0-15,0	Comp. Padrão

Como padrão é utilizado o último lote do produto. O modo de execução dos testes encontra-se explicado de seguida.

- ✓ **pH** – É determinado através de um medidor de pH que é previamente calibrado com soluções tampão de pH= 7 e pH=4.

- ✓ **Emulsão** – São utilizados dois tubos de ensaio nos quais é colocada água até $\frac{3}{4}$ da sua capacidade. Adiciona-se a mesma quantidade do produto a controlar num tubo e do padrão no outro tubo. Verifica-se se a emulsão resultante é igual em ambos os produtos através de uma observação visual.
- ✓ **Extensão** – Para a realização deste ensaio são utilizadas barras de extensão, cartões de extensão e uma cama de extensão. A barra número 2 é para produtos de viscosidade considerada intermédia, sendo a utilizada para o PA 2149. Como o produto 2149 não é uma cor, é utilizado um cartão de fundo preto. No cartão, previamente colocado na cama de extensão, deve ser colocada uma quantidade de produto padrão assim como do produto a controlar. A extensão obtida deve ser idêntica para ambos.
- ✓ **Viscosidade** – Neste teste de controlo de qualidade, são utilizados os copos Ford e os respetivos suportes. Deve verificar-se previamente que o copo a utilizar se apresenta devidamente limpo e seco. O produto deve ser colocado dentro do copo adequado ao mesmo tempo que o orifício de saída deve ser tapado. Ao mesmo tempo que se destapa o orifício deve ligar-se o cronómetro. O ensaio termina quando o líquido deixa de fluir através do orifício.
- ✓ **Teor de sólidos** – Para determinar o teor de sólidos presentes no produto, é pesada cerca de 1,0 g de produto (numa balança com precisão de 1,000 g) numa caixa de Petri que deve ser pesada vazia previamente. Esta é colocada durante 20 min numa estufa pré-aquecida a 150 °C. Decorridos os 20 min, o produto é transferido para um exsiccador onde arrefece durante 5 min. No final é calculado o teor de sólidos a partir da **equação 3.1**:

$$\text{Teor de sólidos} = \frac{m(\text{caixa de petri} + \text{produto seco}) - m(\text{caixa de petri vazia})}{m(\text{produto a controlar})} \times 100 \quad (3.1)$$

- ✓ **Aspetto** – O aspeto do produto 2149 deve ser controlado mediante uma comparação visual com o lote anterior. Este deve ser um líquido leitoso.

O PA 2149 é constituído por alguns solventes que, além de apresentarem perigosidade para o meio ambiente, são também perigosos para quem os manipula, como é o caso da isoforona. Esta é suscetível de provocar carcinogenicidade, além de provocar irritação ocular e ser tóxica para as vias respiratórias, sendo assim urgente a sua substituição. Por outro lado, motivos económicos levaram também à necessidade de substituição do acetato de butilo e do MIBK.

No subcapítulo que se segue encontram-se apresentados os ensaios realizados no sentido de substituir as três matérias-primas, sendo que para substituir uma, as outras podem continuar a ser incluídas na formulação, como é o caso da utilização da isoforona nos ensaios de substituição do acetato de butilo e do MIBK. Tal se deve ao facto de ser mais urgente a substituição do acetato de butilo e do MIBK relativamente à troca da isoforona. Por outro lado, a isoforona, quimicamente, é também um bom substituinte destes solventes, recorrendo-se à sua utilização não só na percentagem que já possuía na formulação inicial, mas também como próprio substituinte da MP alvo de substituição.

3.2 – Realização de ensaios laboratoriais

O desenvolvimento de um novo produto deve seguir uma metodologia adequada, o que muitas das vezes começa com a observação. É importante registar todas as alterações no decorrer dos ensaios uma vez que podem ter influência no comportamento do produto final obtido. Com um ensaio experimental controlado é possível identificar possíveis lacunas na formulação. Deste modo, todos os ensaios elaborados foram alvo de uma minuciosa observação ao longo da sua realização, encontrando-se os registos fotográficos dos ensaios mais relevantes e outras informações nos Apêndices A, B e C.

Todo o processo de mistura dos solventes com a dispersão do cab, e depois posteriormente dos emulsionantes e plastificante, foi realizado através do auxílio de agitadores, o agitador I919 (**figura A.1** do apêndice A) cujos níveis de velocidade estão definidos na **figura D.1** do anexo D e o agitador destinado a maiores quantidades, o agitador I920 (**figura A.2** do apêndice A). Utilizaram-se também dois tipos de impulsores, o impulsor de hélice (**figura A.3** apêndice A) e o impulsor de corte (**figura A.4** apêndice A).

O agitador I919 é um agitador característico de laboratório, não indicado para grandes quantidades de produto. Com uma configuração aérea, possibilita velocidades

que vão desde o valor mínimo de 240 rpm até a um valor máximo de 2000 rpm. Permite a utilização de vários acessórios, mais concretamente, de vários impulsionadores, desde impulsores de hélice, corte, impulsores de pás inclinadas entre outros. Já o agitador I920 é aquele que a nível estrutural se assemelha mais aos agitadores fabris sendo por isso mais indicado para o fabrico de grandes quantidades de produto. Os valores de velocidade variam desde 0 a 1500 rpm, permitindo também a utilização de variados impulsionadores. Embora os valores de velocidade possam ser superiores no equipamento I919, este agitador, estruturalmente, não é tão forte como o agitador I920. Deste modo, a mesma velocidade em ambos os agitadores não reflete o mesmo efeito no produto a desenvolver.

O impulsor de hélice é um impulsor de alta velocidade que dá origem a uma turbulência média e origina um escoamento axial. Já o impulsionador de corte, também de alta velocidade, forma um escoamento radial. O impulsor de hélice é indicado para fluidos de baixa viscosidade e para mistura de líquidos miscíveis enquanto o impulsor de corte é útil para a suspensão de sólidos e para fluidos mais viscosos.

3.2.1 - Realização de ensaios de substituição da isoforona

Na série de ensaios que se realizaram o principal objetivo foi a eliminação da matéria-prima isoforona da formulação do produto 2149, em que tal deve ser feito sem que sejam alteradas as suas características e assim sendo alguns parâmetros têm de ser respeitados. A isoforona é um solvente constituído por 3,5,5-trimetil-2-ciclohexeno-1-ona que sofre reações características de uma cetona α , β -insaturada. Tem um ponto de ebulição de 215 °C, devendo-se procurar substituí-la por uma matéria-prima cujo ponto de ebulição seja próximo do desta, uma vez que essa propriedade vai influenciar características do produto final como o brilho. Para todos os ensaios realizados foi seguido o procedimento laboratorial descrito no subcapítulo 3.1. Os vários registos fotográficos assim como outras informações encontram-se no **Apêndice A**.

Na **tabela 3.4** encontram-se as matérias-primas utilizadas para substituir a isoforona assim como os equipamentos utilizados. Já as condições operatórias como a velocidade e a quantidade produzida para cada ensaio estão presentes na **figura 3.1**.

Tabela 3. 4 - Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição da isoforona

Ensaio		A 1	A 2	A 3	A 2'	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9	A 10	A 11	A 12	A 13	A 14	A 15	A 16
Agitador	I919		x	x	x	x	x	x		x				x	x			
	I920	x							x		x	x	x			x	x	x
Tipo de impulsor	Impulsor de hélice	x	x	x	x	x	x	x		x								
	Impulsor de corte								x		x	x	x	x	x	x	x	x
Matéria-Prima substituinte	Acetato-de-etilo-2-exilo	x				x	x							x	x	x	x	x
	Butildiglicol			x														
	Divisão por todos os solventes							x	x		x	x	x					
	Aumento dos emulsionantes						x											
	Acetato de Butildiglicol									x								
	Acetato de Butilo													x				
	MIBK														x	x	x	x

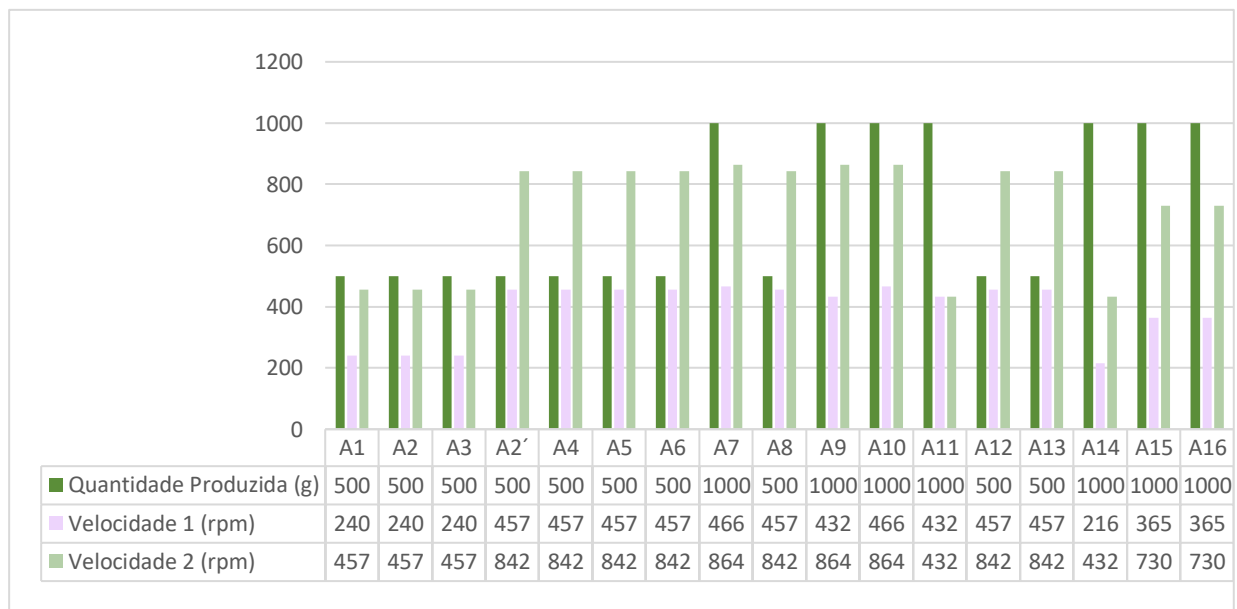


Figura 3. 1 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição da isoforona

Através da tabela 3.4 é possível verificar que foram realizadas várias tentativas de substituição da isoforona, tendo-se recorrido para tal, à utilização de várias matérias-primas alternativas. O acetato-de-etilo-2-exilo, utilizado como substituinte da isoforona nos ensaios A1, A4, A5, A12, A13, A14, A15 e A16, tem um ponto de ebulição de 199 °C, próximo do ponto de ebulição da isoforona (215 °C). O mesmo acontece para o butildiglicol, substituindo a percentagem de isoforona no ensaio A3, cujo ponto de ebulição é de 231 °C, que embora seja superior ao da isoforona, se encontra próximo. Para o ensaio A8, procurou-se substituir a isoforona por acetato de butildiglicol, cujo ponto de ebulição é igual a 245°C, também próximo da MP a substituir. Realizaram-se também várias tentativas, nas quais a quantidade de isoforona foi dividida por todos os solventes, ou seja, pelo acetato de butilo, acetato-de-etilo-2-exilo e MIBK (ensaios A6, A7, A9, A10 e A11) e pela combinação de dois solventes distintos. No ensaio A12, a isoforona foi substituída, não só por acetato-de-etilo-2-exilo, mas também pelo acetato de butilo, dividindo-se a sua quantidade em partes iguais, a qual foi acrescentada à sua percentagem, uma vez que ambos os solventes já se encontravam presentes na formulação. Do mesmo modo, para os ensaios A13, A14, A15 e A16 também, para além do acetato-de-etilo-2-exilo, foi usado o MIBK. Procedeu-se também a uma tentativa (ensaio A5), na qual se substituiu a isoforona por acetato-de-etilo-2-exilo com um aumento da quantidade dos emulsionantes, diminuindo-se assim à quantidade de água. Realizaram-se ainda dois ensaios padrão, ou seja, ensaios nos quais a isoforona está incluída, validados posteriormente pela operação na fábrica. Estes ensaios, ensaio A2 e ensaio A2' foram utilizados para posterior controlo de qualidade dos ensaios de substituição realizados.

Relativamente à figura 3.1 constata-se que a quantidade, em grama, dos ensaios produzidos variou entre 500 e 1000 g utilizando-se maioritariamente para a conceção de 1 kg, o agitador I920 e para a elaboração de 500 g, o agitador I919. As velocidades de rotação do impulsor, isto é, velocidade 1 e velocidade 2, são quase na sua totalidade, com exceção do ensaio A11, diferentes, sendo a velocidade 2 o dobro da velocidade 1. A velocidade 1 é apenas utilizada para a dissolução dos emulsionantes e plastificante. Já a velocidade 2 é usada para a dissolução do cab e para a posterior mistura com a água.

3.2.2 - Realização de ensaios de substituição do acetato de butilo

Da mesma forma que se procurou substituir a isoforona sem alteração das propriedades do produto, o mesmo deve ser feito para a substituição do acetato de butilo. O acetato de butilo, designado quimicamente por acetato de n-butilo, é um solvente cujo ponto de ebulição é de 126°C (tabela 3.1), devendo ser substituído por um solvente ou mistura de solventes, cujo respetivo ponto de ebulição se encontre perto deste, de modo a não alterar a função do produto. Para a realização dos ensaios seguintes seguiu-se do mesmo modo o procedimento explicado no capítulo 3.1. Os registos fotográficos assim como outras informações encontram-se no **Apêndice B**.

Na **tabela 3.5** encontram-se as matérias-primas utilizadas para substituir o acetato de butilo assim como os equipamentos utilizados. Já as condições operatórias como a velocidade e a quantidade produzida para cada ensaio estão presentes na **figura 3.2**.

Tabela 3. 5 - Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição do acetato de butilo

Ensaio		B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14
Agitador	I919	x	x	x	x				x	x	x	x			
	I920					x	x	x					x	x	x
Tipo de impulsor	Impulsor de hélice	x													
	Impulsor de corte		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Matéria-Prima substituinte	Acetato-de-etilo-2-exilo Acetato de etilo (40:60)	x	x	x											
	Acetato-de-etilo-2-exilo Acetato de etilo (60:40)				x		x		x	x	x	x	x	x	x
	MIBK Acetato-de-etilo-2-exilo Isoforona					x		x							
	Aumento do Emulgante EI/65								x						
	Aumento do Emulgante EI/65 – 1%										x				
	Aumento do Emulgante EI/65 – 1,5%									x		x	x	x	x

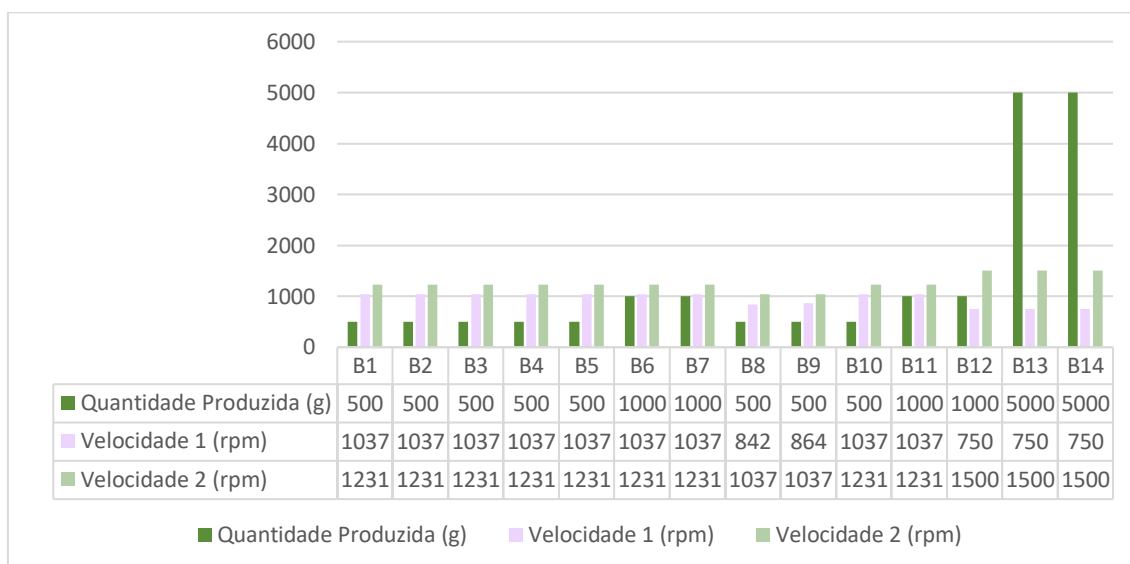


Figura 3. 2 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição do acetato de butilo

À semelhança dos ensaios realizados para a substituição da isoforona, para a substituição do acetato de butilo também se utilizaram os mesmos agitadores, isto é, o agitador I919 e o I920 e os mesmos impulsores, de hélice e de corte. Relativamente às matérias-primas que em cada ensaio substituíram o acetato de butilo foram várias as alternativas. Como primeira tentativa substituiu-se o acetato de butilo por acetato de etilo e acetato-de-etilo-2-exilo (matéria-prima já presente na formulação original) numa proporção mássica de 40:60, uma vez que a combinação entre os dois solventes dá origem a um ponto de ebulição semelhante ao ponto de ebulição do acetato de butilo. Já para os ensaios B2 e B3, o acetato de butilo foi substituído pela mesma combinação, variando-se o impulsor, passando a utilizar-se um impulsor de corte, o que se manteve sempre até ao final dos ensaios. Para os ensaios B4, B6, B8 e os restantes até ao ensaio B14, o acetato de butilo foi substituído pela combinação do acetato de etilo e acetato-de-etilo-2-exilo mas desta vez numa proporção mássica de 60:40, tendo-se obtido sucesso com a combinação destes solventes. No entanto, realizaram-se também dois ensaios, ensaio B5 e ensaio B7, que são o resultado de uma fórmula alternativa na qual o acetato de butilo foi substituído por acetato-de-etilo-2-exilo, MIBK e isoforona. Uma vez que a emulsão com a água ainda não era totalmente a desejada, realizaram-se vários ensaios em que se aumentou a quantidade de emulsionante. É o caso do ensaio B8, que visto que não se fez sentir o aumento da percentagem de emulgante EI/65 no resultado obtido, levou à realização do ensaio B9, B11, B12, B13 e B14. Nestes procedeu-se a aumento de 1,5%

de emulgante EI/65. Como um aumento de 1,5% ainda é significativo, no ensaio B10, apenas se aumentou 1% à quantidade existente já na formulação original.

Em relação às quantidades produzidas foram elaboradas maioritariamente 500 e 1000 g com exceção dos dois últimos ensaios, isto é, os ensaios B13 e B14, para os quais se produziram 5 kg. Quanto às velocidades de rotação do impulsor utilizadas, para os ensaios B1 a B7 e B10 e B11, as velocidades foram idênticas, variando no ensaio B8 e B9. Para os ensaios B12, B13 e B14, a velocidade 2 utilizada foi a máxima permitida pelo equipamento, isto é, pelo agitador I920 que corresponde a 1500 rpm.

3.2.3 - Realização de ensaios de substituição do MIBK

À semelhança do que foi realizado para a substituição da isoforona e para a substituição do acetato de butilo, o MIBK também será substituído sem que sejam alteradas as características do produto principalmente na sua aplicação final. Para a elaboração dos ensaios fez-se uso do procedimento descrito no subcapítulo 3.1 e as informações adicionais assim como registos fotográficos estão registados no **Apêndice C**.

Na **tabela 3.6** encontram-se as matérias-primas utilizadas para substituir o MIBK assim como os equipamentos utilizados. Já as condições operatórias como a velocidade e a quantidade produzida para cada ensaio estão presentes na **figura 3.3**.

Tabela 3. 6 – Métodos e equipamentos dos ensaios de substituição do MIBK

Ensaio		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Agitador	I919	x		x		x	
	I920		x		x		x
Matérias-Primas substituintes: MEK + isoforona	Divisão da percentagem de MIBK (55:45)	x					
	Divisão da percentagem de MIBK (45:55)		x				
	Divisão da percentagem de MIBK (50:50)			x			
	Divisão do somatório da percentagem de MIBK + isoforona (73:27)				x		x
	Divisão do somatório da percentagem de MIBK + isoforona (50:50)					x	

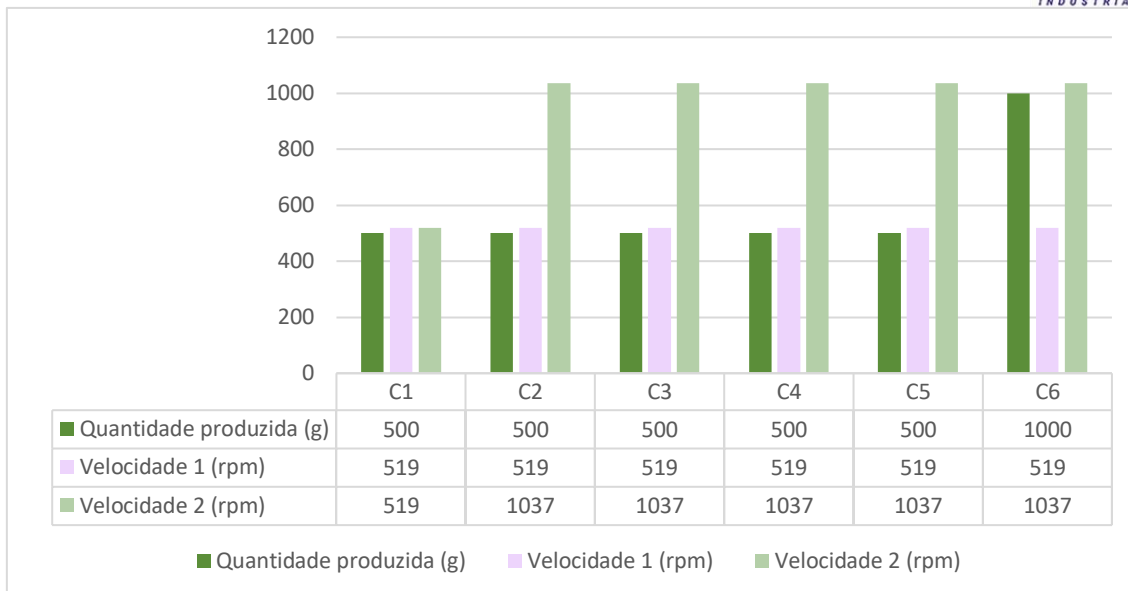


Figura 3. 3 - Quantidades produzidas, em grama, e velocidades de rotação dos impulsores, em rpm, para os vários ensaios de substituição do MIBK

Para a substituição desta matéria-prima partiu-se da formulação alternativa obtida para a substituição do acetato de butilo, na qual a matéria-prima isoforona também está incluída. Para retirar o MIBK da composição do PA 2149 realizou-se um primeiro ensaio no qual a percentagem desta MP foi substituída pelos solventes MEK, metil-etil-cetona e isoforona, numa proporção mássica de aproximadamente 55:45 respetivamente. A combinação entre os dois solventes resulta num ponto de ebulição próximo ao ponto de ebulição do MIBK, que se encontra compreendido entre 116-118 °C. Para um segundo e terceiro ensaios, realizados em simultâneo, optou-se por trocar a proporção dos solventes utilizados para que o MEK ficasse com a percentagem menor e outro no qual se utilizaram os solventes numa proporção mássica de 50:50. Já para o quarto e quinto ensaios realizados, considerou-se o somatório da percentagem de MIBK e de isoforona da formulação original, dividindo-se o seu total novamente pelos solventes MEK e isoforona, mas numa percentagem mássica de aproximadamente 73:27 para o ensaio C4 e numa proporção mássica de 50:50 para o ensaio C5. Para os ensaios C1, C3 e C5 utilizou-se o agitador I919 e para os ensaios C2 e C4 o agitador I920. Para todos os ensaios utilizou-se um impulsor de corte. Em relação à quantidade produzida, em grama, foi para todos os ensaios, 500 g, com exceção do ensaio C6 no qual se produziram 1000 g. As velocidades 1 e 2 foram de 519 e 1037 rpm para os ensaios C2, C3, C4, C5 e C6 e de 519 rpm para o ensaio C1.

4- Resultados dos ensaios de substituição de matérias-primas do produto 2149

4.1- Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição da isoforona do PA 2149

Após a conceção dos ensaios realizaram-se os testes de controlo de qualidade de forma a perceber se a alternativa escolhida podia ou não ser uma opção viável. Os resultados obtidos encontram-se na **tabela 4.1**.

Tabela 4. 1 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 – substituição da isoforona

Ensaio	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (“)	Teor de sólidos (%)	Aspeto
Limites	4,5-6,5	Comp. Padrão	Comp. Padrão	20-60”	13-15%	Comp. Padrão
A1	4,5	Nok	Nok	131”	17,9%	Nok
A2	5,7	Nok	Ok	39”	15,9%	Nok
A3	4,6	Nok	Nok	163”	ND	Nok
A2’	5,5	Ok	Ok	51”	14,2%	Ok
A4	ND	Nok	ND	ND	ND	Nok
A5	ND	Nok	ND	ND	ND	Nok
A6	6,2	Ok/Nok	Ok	22”	14,1%	Nok
A7	5,9	Nok	ND	37”	14,4%	Nok
A8	6,4	Nok	Nok	163”	21,7%	Nok
A9	5,1	Nok	ND	18”	15,6%	Nok
A10	4,6	Nok	Nok	128”	17,0%	Nok
A11	5,2	Nok	Ok	153”	17,0%	Nok
A12	5,3	Nok	ND	205”	ND	Nok
A13	4,9	Ok	Ok	62”	14,8%	Ok
A14	ND	Nok	ND	ND	ND	ND
A15	ND	Ok	ND	ND	ND	Ok
A16	ND	Ok	ND	ND	ND	Ok

Nok – Não ok; ND – Não determinado

Tal como está evidenciado na tabela 4.1 nem sempre foram realizados todos os testes de controlo de qualidade, uma vez que, para o caso do PA 2149, a emulsão com a água é um parâmetro bastante importante e como tal, caso esta não seja favorável, o ensaio

não pode ser considerado um sucesso, não sendo por isso necessário executar os restantes testes.

Relativamente aos valores obtidos para os testes realizados, quanto ao pH, para os ensaios para os quais foi determinado, o valor obtido encontrou-se sempre dentro dos limites estabelecidos, isto é, entre 4,5-6,5. O mesmo não se verificou para a formação da emulsão. Na maioria dos ensaios esta não foi satisfatória, visto que surgiram partículas em suspensão. Inicialmente o ensaio A6, no qual a percentagem de isoforona foi dividida por todos os solventes, emulsionou bem com a água. No entanto, com o passar dos dias, já depois da elaboração do ensaio A7, rompeu a emulsão, obrigando assim a procura por outra alternativa. A extensibilidade, para os ensaios em que foi determinada, não foi, na sua maioria satisfatória, pois os ensaios elaborados apresentavam menos brilho que o padrão, isto é, comparativamente ao ensaio A2', ensaio padrão validado pelo último fabrico na produção. Já para a viscosidade, os ensaios A1, A3, A8, A10, A11 e A12 originaram produtos demasiado viscosos enquanto o ensaio A9, por outro lado, deu origem a um produto demasiado fluido. Em relação ao aspeto dos produtos obtidos (o que pode ser visualizado no apêndice A), verifica-se que a maioria dos ensaios não obteve o resultado esperado, uma vez que a separação originada surgia bastante mais rápido do que aquilo que era suposto, ou seja, os produtos não eram estáveis. O ensaio A13, no qual a isoforona foi substituída por acetato-de-etilo-2-exilo e MIBK, foi aquele cujos resultados obtidos foram mais satisfatórios. Apesar do valor de viscosidade obtido ser superior ao limite superior, a diferença não é significativa, podendo-se assim aceitar o ensaio. Deste modo, repetiu-se o ensaio A13, isto é, realizou-se o ensaio A14, que por outro lado não foi um sucesso, e mais tarde o ensaio A15 e A16 (que diferem do ensaio A13 apenas nos equipamentos utilizados). Como ambos obtiveram resultados favoráveis, o ensaio A16 foi enviado para os técnicos de Alcanena para que estes pudessem avaliar o produto a nível da aplicação. Os ensaios realizados consistiram na aplicação de uma solução de fixação composta por duas partes de água, uma parte do produto 2070 e uma parte de um produto 2149 de lote diferente em peles pigmentadas tanto em branco como em preto. Não se verificaram diferenças significativas nas duas versões do produto, apenas uma ligeira discrepância no tempo de secagem, tendo-se verificado ligeiramente superior. Com o passar do tempo, mais concretamente 4 meses, a estabilidade do ensaio A13 não é tão favorável quanto o desejável, sendo necessário procurar uma solução mais viável.

Relativamente aos equipamentos utilizados, que influenciaram os resultados obtidos, o ensaio cujos resultados em geral foram mais satisfatórios, o ensaio A13, foi elaborado no agitador I919 e fez-se uso de um impulsor de corte enquanto os ensaios A15 e A16 foram produzidos no agitador I920 (com recurso também a um impulsor de corte). Em relação aos resultados obtidos para a emulsão com a água os piores resultados foram aqueles nos quais se utilizou o agitador I919, isto é, os ensaios A1 ao ensaio A12 e o ensaio A14. O mesmo se sucedeu para os testes de extensibilidade em que os resultados menos satisfatórios foram obtidos nos ensaios A1, A3, A8 e A10, em que se utilizou maioritariamente o agitador I919. Quanto à viscosidade dos ensaios realizados, esta ultrapassou o limite superior nos ensaios A1, A3, A8, A10, A11 e A12 (também elaborados no agitador I919) mas com o auxílio de um impulsor de corte, ou seja, com a utilização deste impulsor obtiveram-se produtos mais viscosos. Já a nível de aspeto visual os piores resultados são provenientes dos ensaios A1 a A12 nos quais foi utilizado um impulsor de hélice. Esta análise leva a concluir que, para a substituição da isoforona, a utilização do agitador I919 não foi a melhor opção embora o ensaio A13 tenha sido elaborado neste equipamento. Conclui-se também que o agitador I919 aliado a um impulsor de corte levou à formação de produtos muito viscosos, apesar de este facto não apresentar um entrave ao sucesso da substituição. Por outro lado, em combinação com um impulsor de hélice, o agitador I919 originou produtos com fraca estabilidade, o que leva a concluir que o impulsor de hélice não foi a opção mais acertada (uma vez que a mistura dos solventes e emulsionantes com a água não foi a desejada) sendo este, ao invés da viscosidade, um parâmetro determinante na substituição das matérias-primas.

4.2 - Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição do acetato de butilo do PA 2149

De forma semelhante aos ensaios da substituição da isoforona, foram também realizados testes de controlo de qualidade aos ensaios elaborados para a substituição do acetato de butilo. Os resultados obtidos encontram-se na **tabela 4.2**.

Tabela 4. 2 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 - substituição do acetato de butilo

Ensaio	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (“)	Teor de sólidos (%)	Aspetto
Limites	4,5-6,5	Comp. Padrão	Comp. Padrão	20-60”	13-15%	Comp. Padrão
B1	ND	Ok	Nok	60”	ND	Ok
B2	ND	Nok	Ok	18”	ND	Ok
B3	ND	Nok	ND	ND	ND	Ok
B4	ND	Ok	Ok	43”	ND	Ok
B5	ND	Ok	Ok	45”	ND	Ok
B6	5.2	Nok	Nok	37”	17,4%	Ok
B7	ND	Nok	Nok	ND	ND	Ok
B8	ND	Nok	ND	ND	ND	Ok
B9	5.0	Ok	Ok	60”	ND	Ok
B10	ND	Ok	Ok	31”	16,8%	Nok
B11	4,9	Ok	Ok	78”	15,3%	Ok
B12	ND	Ok	Ok	73”	ND	Ok
B13	5,2	Ok	Ok	63”	17,4%	Ok
B14	5,2	Ok	Ok	70”	15,6%	Ok

Nok – Não ok; ND – Não determinado

Como é possível concluir a partir da observação da tabela 4.2 não foram determinados todos os testes de controlo de qualidade para todos os ensaios realizados. O pH é um dos parâmetros que poucas vezes foi determinado, contudo, para os ensaios em que tal se verificou obtiveram-se sempre resultados dentro dos limites estabelecidos (4,5-6,5). A emulsão com a água dos ensaios realizados foi maioritariamente satisfatória, no entanto nem sempre o mais semelhante possível com o padrão (último fabrico), como foi o caso dos ensaios B1, B4, B5 e B10, sendo esta última mais gordurosa que a emulsão obtida com o padrão, no qual o acetato de butilo foi substituído pela combinação do

acetato-de-etilo-2-exilo e acetato de etilo numa proporção mássica de 60:40 e se aumentou a percentagem de emulgente EI/65 (1%). A extensibilidade assim como a viscosidade foram determinadas para quase a totalidade dos ensaios desenvolvidos, sendo os resultados obtidos bastante satisfatórios. Nas situações em que se obteve um *Nok* para os ensaios de extensibilidade deve-se ao facto dos ensaios obtidos apresentarem menos brilho relativamente ao último fabrico na produção. Para a viscosidade, embora existam valores obtidos acima do limite superior, que é o caso dos ensaios B11, B12, B13 e B14, não se revelou um inconveniente visto que não resultou num produto demasiado viscoso. O teor de sólidos, que poucas vezes foi determinado, ficou acima do que era esperado, no entanto, este não é um parâmetro significativo na utilização final do cliente, não apresentando assim um entrave ao sucesso da substituição. O aspeto final dos ensaios foi maioritariamente favorável. Nesta substituição para a avaliação do aspeto fez-se uso de uma centrifugadora digital, de forma a perceber como é que se originava a separação dos ensaios realizados, o que reflete a forma como irão evoluir ao longo do tempo. Inicialmente estes foram testados comparativamente ao padrão da fábrica e mais tarde comparativamente ao ensaio B9 (no qual o acetato de butilo foi substituído pela combinação dos solventes acetato-de-etilo-2-exilo e acetato de etilo numa proporção mássica 60:40 e com um aumento de 1,5% no emulgente EI/65) que obteve resultado idêntico em termos de estabilidade ao último fabrico. Tal não se sucedeu para o ensaio B10, cuja separação obtida após ser sujeito à centrifugadora era bastante elevada relativamente à do ensaio B9 e à do padrão da fábrica. Uma vez obtidos bons resultados para o ensaio B12, que difere do ensaio B9 apenas a nível dos equipamentos utilizados, foi enviado para os técnicos de Alcanena. O *feedback* do ensaio foi positivo no geral, notando-se ainda assim menos brilho comparativamente ao produto contendo acetato de butilo. Não sendo esse um obstáculo significativo avançou-se para os ensaios B13 e B14.

Quanto à utilização dos vários equipamentos, o ensaio mais favorável a nível geral, o ensaio B9 foi realizado num agitador I919 e com um impulsor de corte, realizando-se também posteriormente, os ensaios B12, B13 e B14, mas desta vez no agitador I920. Relativamente à emulsão com a água, os piores resultados verificaram-se nos ensaios B2, B3, B6, B7 e B8 realizados maioritariamente no agitador I919. Contudo, embora não fossem os resultados mais satisfatórios, os ensaios B1, B4, B5 e B10 obtiveram uma emulsão com a água mais semelhante à do padrão e foram também elaborados no agitador I919. Quanto aos testes de extensibilidade, os resultados menos satisfatórios foram obtidos nos ensaios B1, B6 e B7 realizados maioritariamente no

agitador I920. O mesmo aconteceu para os testes de viscosidade em que os produtos mais viscosos foram obtidos nos ensaios B11, B12 e B14. Já a nível de estabilidade o produto menos estável resultou do ensaio B10 realizado no agitador I919. Pode-se assim concluir que, uma vez mais, o agitador I919 não foi a melhor opção, embora o melhor ensaio tenha surgido da sua utilização, concluindo-se que para menores quantidades, isto é 500 g, o agitador I919 pode ser utilizado com sucesso. Os resultados menos satisfatórios que foram obtidos mediante a utilização do agitador I920 foram nos parâmetros da viscosidade e da extensibilidade, não sendo o primeiro um parâmetro determinante e no segundo não se tendo notado diferenças significativas.

4.3 - Controlo de Qualidade dos ensaios de substituição do MIBK do PA 2149

Os resultados obtidos nos testes de controlo de qualidade realizados aos ensaios elaborados para a substituição do MIBK encontram-se na **tabela 4.3**.

Tabela 4.3 - Resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios desenvolvidos do PA 2149 - substituição do MIBK

Ensaio	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (“)	Teor de sólidos (%)	Aspeto
Limites	4,5-6,5	Comp. Padrão	Comp. Padrão	20-60”	13-15%	Comp. Padrão
C1	5,9	Ok	Nok	120”	ND	Ok
C2	5,7	Ok	Nok	75”	ND	Ok
C3	5,7	Ok	Nok	71”	ND	Ok
C4	5,7	Ok	Ok	75”	ND	Ok
C5	6,0	Nok	Ok	56”	ND	Nok
C6	5,9	Ok	Ok	71”	ND	Ok

Nok – Não ok; ND – Não determinado

Como se constata pela análise da tabela 4.3 foram realizados, aos ensaios desenvolvidos, quase a totalidade dos testes de controlo de qualidade com a exceção do teor de sólidos. Relativamente ao pH todos os ensaios obtiveram valores dentro da gama especificada e todos eles foram muito semelhantes entre si. Do mesmo modo, a emulsão dos ensaios elaborados foi, na sua maioria, satisfatória e semelhante ao padrão utilizado que, para este parâmetro, foi o último fabrico do PA 2149 que foi feito de acordo com a fórmula alternativa sem acetato de butilo. No entanto, a emulsão do ensaio C5, no qual o MIBK foi substituído pela combinação de MEK e isoforona através da divisão do somatório das percentagens de MIBK e isoforona em partes iguais, não foi satisfatória uma vez que se encontrava muito gordurosa e apresentava partículas em suspensão, originando uma espécie de “picos”. A extensibilidade determinada para os vários ensaios não foi um sucesso comparativamente ao último fabrico no qual se verifica a ausência de acetato de butilo, nem em comparação com o ensaio padrão realizado em laboratório (ensaio A2’ tabela 3.1) no qual estão presentes a isoforona, o acetato de butilo e também

o MIBK. O ensaio C1 apresentava menos brilho que o padrão (último fabrico) enquanto o ensaio C2 e C3 eram ligeiramente mais brilhantes (em relação a ambos os padrões). Com os ensaios C4 e C5 obteve-se uma extensão semelhante à do padrão. Em relação à viscosidade, todos os ensaios, com exceção do ensaio C5, possuíam um valor de viscosidade mais elevado que o limite superior da especificação, no entanto, e tal como já foi mencionado anteriormente, este não é um parâmetro que seja relevante sob o ponto de vista da aplicação final do produto. Por outro lado, o aspeto do PA 2149 é importante e deve ser assegurado que se mantém estável durante o período de tempo mencionado ao cliente. Para o ensaio C1 o aspeto obtido foi o esperado, sendo o produto assim estável ao longo do tempo. O mesmo se sucedeu para o ensaio C2, C3 e C4, sendo este último aquele que, após ser submetido a um período de tempo numa centrifugadora digital, obteve a separação mais semelhante quer ao último fabrico quer ao padrão elaborado em laboratório. O ensaio C5, por outro lado, separou completamente, sendo possível visualizar a água, tendo também perdido rapidamente a sua estabilidade sem o auxílio da centrifugadora.

Como os resultados mais favoráveis provieram do ensaio C4 (no qual o MIBK foi substituído por MEK e isoforona, através da divisão do somatório da percentagem de MIBK e isoforona numa percentagem mássica de 73:27) este foi enviado para os técnicos de Alcanena de forma a analisar se a nível da aplicação na pele este ensaio poderia ser ou não um sucesso.

Relativamente aos equipamentos utilizados, o ensaio que resultou num produto mais semelhante ao padrão foi o ensaio C4 realizado no agitador I920 e com um impulsionador de corte, repetindo-se mais tarde para uma quantidade superior, o ensaio C6. O pior resultado a nível de emulsão com a água e a nível de estabilidade foi obtido no ensaio C5 realizado no agitador I919. O mesmo aconteceu para os resultados de extensibilidade, sendo os menos semelhantes com o padrão, os resultados dos ensaios C1, C2 e C3 maioritariamente realizados no agitador I919.

É possível assim epilogar que o agitador I920 aliado a um impulsionador de corte foi a melhor opção, não só para esta substituição, mas também para as restantes, uma vez que o agitador I920 e o impulsor de corte são aqueles que apresentam maior semelhança geométrica com o agitador AM-M10 (agitador presente na fábrica) e o impulsor com que se faz acompanhar.

4.4 - Aumento de escala - produção industrial das alternativas ao acetato de butilo e ao MIBK

De acordo com os resultados obtidos no controlo de qualidade dos ensaios laboratoriais realizados para a substituição do acetato de butilo, o ensaio B9, no qual o acetato de butilo foi substituído pela combinação entre o acetato-de-etilo-2-exilo e acetato de etilo numa proporção mássica de 60:40 e com um aumento de 1,5% de emulgante EI/65, foi aquele que apresentou os resultados mais satisfatórios, tendo-se repetido mais tarde para quantidades maiores, ou seja, 1 kg (ensaio B11 e B12) e para 5 kg (ensaio B13 e B14). Após atingir novamente o sucesso, quer a nível dos testes de controlo de qualidade efetuados, quer a nível da aplicação (testada pelos técnicos responsáveis), esta formulação pode passar assim a atuar como uma formulação alternativa do produto 2149. O mesmo se sucedeu para a substituição do MIBK. O ensaio C4, no qual o MIBK foi substituído por MEK e isoforona (tendo-se dividido numa proporção de 73:27 o somatório das percentagens de MIBK e isoforona), também foi um sucesso, quer a nível laboratorial quer a nível da aplicação na pele, podendo assim deste modo, atuar também como uma fórmula alternativa do produto 2149.

Após o sucesso dos ensaios à escala laboratorial foi produzido o produto 2149 a nível industrial. Foi realizado o acompanhamento do fabrico da fórmula alternativa ao acetato de butilo.

4.4.1 - Acompanhamento do fabrico da fórmula alternativa ao acetato de butilo

À escala industrial são produzidas grandes quantidades o que obriga a que os depósitos que albergam as matérias-primas sejam de maiores dimensões e resistentes aos esforços mecânicos a que vão estar sujeitos. De acordo com o subcapítulo 3.1 o processo iniciou-se pela pesagem sequencial em balanças industriais (**figura 4.1 e 4.2**) dos solventes que constituem o produto.



Figura 4. 1 - Pesagem de matérias-primas



Figura 4. 2 – Balança industrial

O cab foi pesado numa outra balança, presente na **figura 4.3**, diretamente nos sacos onde está armazenado. A mistura de solventes foi colocada a agitar no agitador AM-M10 (**figura 4.4**) na velocidade V1 (750 rpm) e foi adicionado o cab. Após a adição completa do cab aumentou-se a velocidade do agitador AM-M10 para a velocidade V2 (1500 rpm).



Figura 4. 3 – Balança industrial para pesagem do cab



Figura 4. 4 – Agitador AM-M10

À semelhança do que foi realizado à escala laboratorial, o impulsor utilizado foi também um impulsor de corte (**figura 4.5**).



Figura 4. 5 - Impulsor de corte do agitador AM-M10

Enquanto a mistura de solventes dissolvia o cab, pesaram-se as restantes matérias-primas, ou seja, o hexamoll dinch, o marlipal 31/90 e o emulgante EL/65 (**figura 4.6**). Os dois últimos, como a temperatura na fábrica difere bastante da temperatura do laboratório, sendo mais baixa, encontram-se numa estufa, localizada dentro da fábrica, que se encontra a uma temperatura de 70°C (**figura 4.7**).



Figura 4. 6 - Pesagem do marlipal 31/90



Figura 4. 7 - Estufa

Enquanto a segunda parte da primeira fase do fabrico do produto decorria foi pesada água e o aerosol A 102, sendo que este último é adicionado à água e a sua mistura é feita manualmente. Os dois são adicionados à mistura na fase 2 (**figura 4.8**) que foi colocada novamente a agitar (**figura 4.9**) até à finalização do produto.



Figura 4. 9 – Fase 2 da produção do 2149



Figura 4. 8 – Agitação da fase 2

4.4.2 – Controlo de qualidade dos produtos obtidos pelas fórmulas alternativas ao acetato de butilo e ao MIBK

Após a finalização do produto 2149 produzido com a fórmula alternativa ao acetato de butilo, foi retirada uma amostra que foi enviada para o laboratório para proceder ao seu controlo (**figura 4.10**). Os testes executados foram os descritos no capítulo 3.1. Os resultados foram satisfatórios embora um pouco diferentes daqueles que foram obtidos para os ensaios laboratoriais. Estes encontram-se na **tabela 4.4**.



Figura 4. 10 - Amostra de controlo de qualidade da fórmula alternativa ao acetato de butilo do produto 2149

Tabela 4. 4 – Resultados do controlo de qualidade do produto 2149 obtido a grande escala pela fórmula alternativa ao acetato de butilo

Teste	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (")	Teor de sólidos (%)	Aspetto
Limites	4,5-6,5	Comp. Padrão	Comp. Padrão	20-60"	13-15%	Comp. Padrão
Resultado	6,47	Ok	Ok	67"	15,6%	Ok

De acordo com a tabela 4.4 nem todos os testes de controlo de qualidade realizados se encontram dentro dos limites estabelecidos. No entanto, tal como já foi mencionado anteriormente, parâmetros como o teor de sólidos ou a viscosidade não são determinantes na aplicação final do cliente podendo assim ser aceites valores ligeiramente superiores. A emulsão, por outro lado, é bastante importante e como tal não poderia ser aceite se não fosse igual à emulsão do padrão, isto é, comparativamente ao ensaio B9 (no qual o acetato de butilo foi substituído pela combinação dos solventes acetato-de-etilo-2-exilo e acetato de etilo numa proporção mássica 60:40 e com um aumento de 1,5% no emulgente EI/65). A emulsão obtida foi igual à emulsão do ensaio B9 e o resultado obtido encontra-se nas **figuras 4.11 e 4.12**.



Figura 4. 11 - Emulsão obtida para a amostra de CQ do PA 2149



Figura 4. 12 – Emulsão obtida (PA 2149)

O aspeto obtido foi, do mesmo modo, satisfatório uma vez que após se ter recorrido a uma centrifugadora digital a separação apresentada pelo fabrico foi igual à que se visualizou no ensaio B9, tal como é possível constatar pelas **figuras 4.13 e 4.14**.



Figura 4. 13 - Estabilidade do ensaio B9 ao fim de 15 min sujeito a uma centrifugadora digital



Figura 4. 14 – Estabilidade do fabrico ao fim de 15 min sujeito a uma centrifugadora digital

O pH obtido é superior ao pH obtido para o ensaio B9, no entanto ambos os valores obtidos se encontram dentro dos limites especificados. Já a viscosidade foi superior à obtida para o ensaio B9 que já estava no limite máximo (60”).

Relativamente à substituição do MIBK, em concordância com os resultados apresentados aos testes de controlo de qualidade realizados aos ensaios de substituição, o ensaio C4 foi aquele que apresentou os resultados mais satisfatórios (no qual o MIBK foi substituído por MEK e isoforona, através da divisão do somatório da percentagem de MIBK e isoforona numa percentagem mássica de 73:27). O ensaio C6 foi já realizado em simultâneo com a produção na fábrica. Note-se que o ensaio C6 foi o único ensaio laboratorial realizado para quantidades superiores a 500 g, o que se deve à urgência da substituição.

O produto 2149 com a fórmula alternativa ao MIBK foi produzida de forma análoga ao explicado no capítulo 4.4.1 e no final foi retirada uma amostra de forma a realizar o seu controlo de qualidade.

Os testes realizados ao produto obtido a grande escala de acordo com a fórmula alternativa encontram-se evidenciados na **tabela 4.5**.

Tabela 4. 5 – Resultados do controlo de qualidade do produto 2149 obtido a grande escala pela fórmula alternativa

Teste	pH	Emulsão	Extensão	Viscosidade (“)	Teor de sólidos (%)	Aspetto
Limites	4,5-6,5	Comp. Padrão	Comp. Padrão	20-60”	13-15%	Comp. Padrão
Resultado	6,45	Ok	Ok	25”	13,5%	Ok

Por análise da tabela 4.5 é possível concluir que todos os resultados dos testes realizados se encontram dentro dos limites especificados. O pH encontra-se ligeiramente superior ao pH obtido para o ensaio C4, que foi de 5,7. Por outro lado a viscosidade obtida foi mais elevada no ensaio C4 (75”) enquanto no fabrico se obteve 25”, valor que se encontra dentro dos limites estabelecidos. A emulsão com a água foi a desejada e o aspeto do produto, após ser submetido a uma centrifugadora digital, também foi o esperado (**figura 4.15**) provando que o produto é estável ao longo do tempo mencionado ao cliente.



Figura 4. 15 – Comparação das estabilidades do fabrico e do ensaio C4 após serem submetidos a uma centrifugadora digital durante 15 minutos

5- Conclusões

As MP do PA 2149 foram alvo de várias tentativas de substituição tendo-se obtido sucesso em duas das três substituições que foram realizadas. O produto manteve as mesmas características sob o ponto de vista da aplicação final, não se tendo verificado alterações para o cliente. Inicialmente os ensaios foram realizados a nível laboratorial e só depois da obtenção de ensaios-sucesso é que foi feita a passagem a grande escala, ou seja, para a fábrica. Ao longo da elaboração dos ensaios, os equipamentos utilizados, mais concretamente os agitadores e os impulsionadores variaram, o que influenciou os resultados obtidos.

Em geral, a substituição do acetato de butilo e do MIBK pode considerar-se um sucesso quer a nível laboratorial quer a nível fabril. A substituição do MIBK foi a substituição em que se obteve sucesso mais rapidamente, tendo sido necessários apenas 6 ensaios nos quais se testaram duas matérias-primas substituintes em diferentes percentagens mássicas. Os resultados obtidos no primeiro fabrico na fábrica foram ainda mais satisfatórios do que os obtidos para a fórmula alternativa ao acetato de butilo, uma vez que já existia um maior conhecimento do produto e dos equipamentos mais adequados à substituição, mas também porque a empresa possui solventes quimicamente mais semelhantes ao MIBK. A troca do acetato de butilo, embora com um maior número de ensaios, mais concretamente 14, também devido à possibilidade que surgiu em realizar ensaios de maiores quantidades como 5 kg, foi também satisfatória. Recorreu-se a um maior número de opções para substituir este solvente, isto é, 2 opções a nível de combinação entre matérias-primas com diferentes proporções mássicas e a um aumento de um dos emulsionantes quando o problema se localizou na emulsão com a água. Os resultados obtidos na fábrica foram também aceitáveis. Como esta foi a segunda substituição executada o impulsor mais adequado, o impulsor de corte, foi já utilizado em todos os ensaios, o foi determinante na diminuição do número de ensaios necessários para a obtenção do sucesso da substituição.

A substituição da isoforona ainda não foi bem conseguida uma vez que este solvente, dos três sujeitos a substituição, é aquele que quimicamente é mais difícil de substituir sem que sejam alteradas características importantes do produto. Foram realizados 16 ensaios e recorreu-se a 7 matérias-primas distintas. O ensaio A13, no qual a isoforona foi substituída por acetato-de-etilo-2-exilo e MIBK, o melhor dos ensaios

realizados até ao momento, não se revelou uma opção viável ao fim de 5 meses o que obrigará a procurar novas soluções.

De forma global os melhores resultados derivaram dos ensaios nos quais se fez uso do agitador I920, sendo este o agitador que apresenta maior semelhança geométrica com o agitador AM-M10 (agitador industrial). Por outro lado, os ensaios mais satisfatórios foram também aqueles em que se recorreu a um impulsionador de corte, sendo também o impulsionador que se usou a grande escala. Este tipo de impulsionador é dos mais indicados para a dispersão e emulsificação de materiais sólidos e líquidos como é o caso do produto final, isto é, o impulsor foi escolhido de acordo com o objetivo final do processo de agitação.

Como sugestão de trabalhos futuros propõe-se a continuação dos ensaios de substituição da isoforona, realizando ensaios testando o aumento da percentagem de emulsionante, uma vez que a emulsão com a água conseguida nunca foi totalmente satisfatória, e a utilização maioritária do agitador I920 em combinação com um impulsor de corte.

Bibliografia

- [1] Sousa, P (2010). *Escalonamento de tanques condicionadores utilizados na flotação de apatita*, Tese de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica de Universidade de São Paulo. 134 pp.(versão pdf acedida em 11 de março de 2021)
- [2] Pereira, F. “Operações unitárias II Agitação e Mistura” [PowerPointSlides]. <http://www.dequi.eel.usp.br/~felix/agitacaomistura.pdf> (Acedido em 16 de novembro de 2021)
- [3] Cavadas, A (1999). *Potência de agitação e critério de suspensão em reator agitado por turbina hiperboloide*. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 120 pp. (Acedido em 9 de março de 2021)
- [4] Zlokarnik, M. (2001). *Stirring: Theory and Practice*. Wiley-VCH. 360 pp. (versão pdf acedida em 15 de março de 2021)
- [5] Ribeiro A. (2011). *Fluidos Não Newtonianos*. [Powerpoint Slides]. Moodle (Acedido em 15 de abril de 2021)
- [6] Metzner, A.B, Otto, R.E. (1957). *Agitation of non-Newtonian fluids* (Acedido em 15 de abril de 2021)
- [7] Zlokarnik, M. (2002). *Dimensional Analysis and scale-up in chemical engineering*. 219 pp. (versão pdf acedida em 8 de junho de 2021)
- [8] Fonseca, V. “Agitação e Mistura”. Apostila de sala de aula. (Professora Lúvia Carvalho). Universidade de São Paulo. Mar. de 2019 (Acedido em 21 de junho de 2021)

Apêndice A – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição da isoforona

Para a realização dos ensaios de substituição da isoforona em laboratório foram utilizados dois agitadores, o agitador I919 e o agitador I920, que se encontram nas **figuras A.1** e **A.2** respetivamente.



Figura A. 1 - Agitador I919



Figura A. 2 - Agitador I920

Já os impulsionadores utilizados, foram também dois, o impulsor de hélice e o impulsor de corte (**figura A.3 e figura A.4**).



Figura A. 3 – Impulsor de hélice



Figura A. 4 - Impulsor de corte

O ensaio A1 e A2 foram realizados em simultâneo o que permitiu avaliar e comparar, de uma forma imediata, o comportamento do cab no solvente escolhido. Apesar de se ter verificado uma dissolução do cab mais rápida no ensaio A1 tal facto não teve influência na obtenção de bons resultados no controlo de qualidade, uma vez que o ensaio ficou rapidamente dividido em duas fases. Nas **figuras A.5** e **A.6** encontram-se os ensaios A1 e A2 respetivamente após a dissolução completa do cab.



Figura A. 5 - Ensaio A1 após a dissolução do cab



Figura A. 6 - Ensaio A2 após a dissolução do cab

Já o resultado final dos ensaios encontra-se na **figura A.7**.

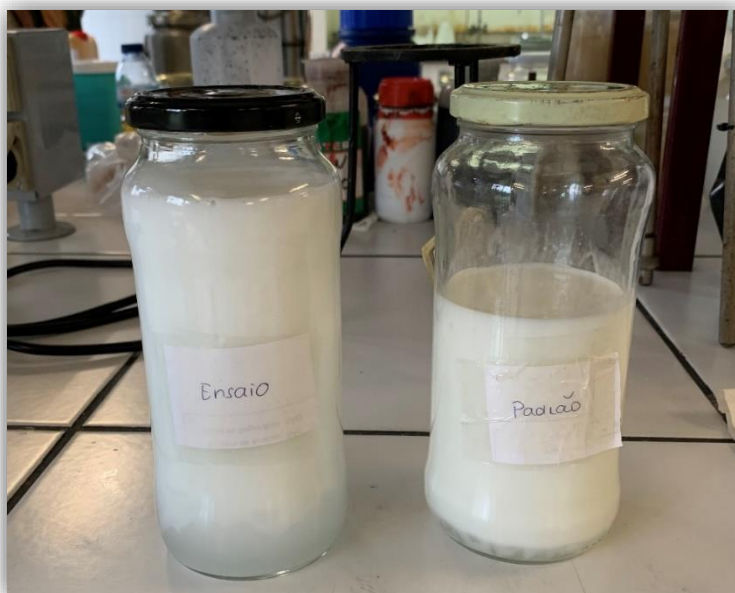


Figura A. 7 - Resultado final dos ensaios A1 e A2 (Ensaio - ensaio A1 Padrão - ensaio A2)

A diferença de tonalidade entre o ensaio A1 e A2 deve-se à inclusão da isoforona na formulação, que proporciona à solução uma tonalidade amarelada.

O ensaio A6, que inicialmente foi considerado um sucesso visto que a emulsão com a água era satisfatória, apresentava também o aspeto correto (**figura A.8**). Com o passar dos dias perdeu a estabilidade, como é possível observar na **figura A.9**, e rompeu também a emulsão.



Figura A. 9 – Ensaio A6 imediatamente após a sua conceção

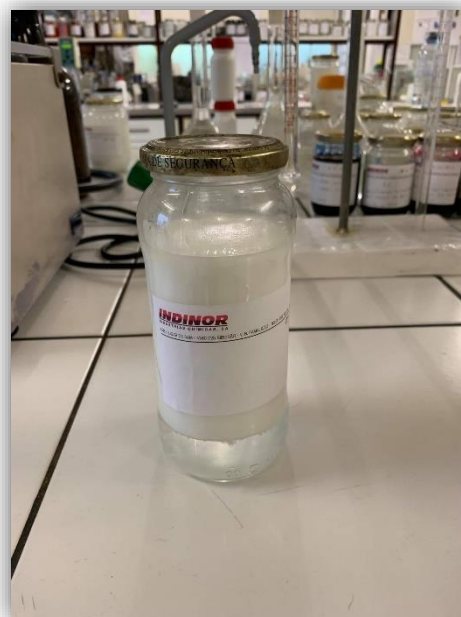


Figura A. 8 - Ensaio 6 após alguns dias

O ensaio A13, cujos resultados foram os mais satisfatórios dos ensaios realizados, encontra-se na **figura A.10**.



Figura A. 10 - Ensaio A13

O segundo padrão elaborado, o ensaio A2', encontra-se na **figura A.11**. Fez-se uso deste ensaio para efetuar diversas comparações, não só na substituição da isoforona, como na substituição do MIBK.

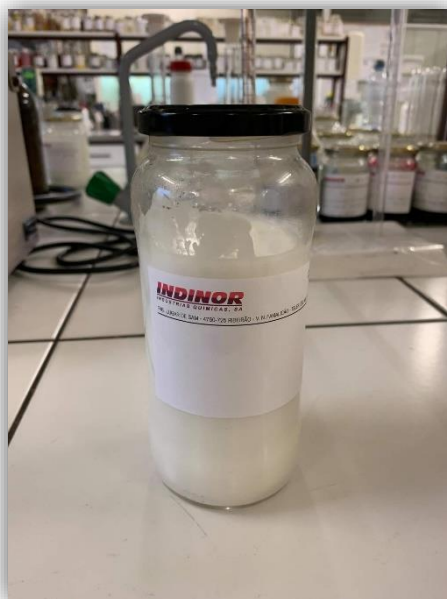


Figura A. 11 - Ensaio A2'

Apêndice B – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição do acetato de butilo

O acetato de butilo foi substituído por acetato de etilo e acetato-de-etilo-2-exilo numa proporção mássica de 40:60 no ensaio B1. Aquando da adição do cab a estes e aos restantes solventes, este formou uma espécie de “bola”, indicativo de que a sua dissolução iria ser lenta. De forma a contrariar este facto aumentou-se a velocidade do agitador, no entanto a variação deste parâmetro não causou o resultado esperado, verificando-se mesmo assim um tempo de dissolução bastante elevado. Deste modo, embora os resultados obtidos para o ensaio B1 fossem relativamente favoráveis, o elevado tempo para a completa dissolução do cab obrigou a procurar novas soluções. Nesse sentido, os resultados mais favoráveis provieram do ensaio B9, que se encontra na **figura B.1**.

Após a obtenção do ensaio sucesso, repetiu-se a sua formulação para quantidades superiores, de 1000 g cujo resultado se encontra na **figura B.2**. Para a produção do ensaio B13 e B14 fez-se uso de um balde de 10 kg como é possível visualizar na **figura B.3**.

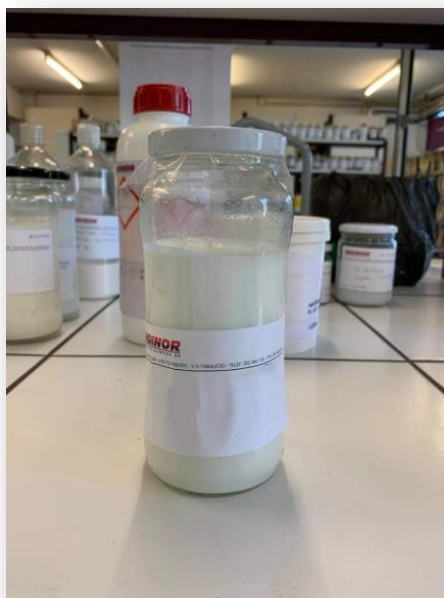


Figura B. 1 - Ensaio B9



Figura B. 2 – Ensaio B11



Figura B. 3 - Ensaio B13 realizado num balde de 10 kg

Apêndice C – Observações e registos fotográficos dos ensaios de substituição do MIBK

As opções escolhidas para substituir o MIBK, a nível de dissolução do cab, pareciam opções viáveis visto que a dissolução foi a esperada e efetuada num período de tempo mais curto do que era esperado. Contudo, como é possível confirmar pelos resultados expostos na tabela 4.3, este aspeto nem sempre levou à obtenção dos melhores resultados.

O melhor ensaio obtido na substituição do MIBK, o ensaio C4, encontra-se na **figura C.1**. Já os ensaios C2, e C3 estão presentes nas **figuras C.2, C.3** respetivamente.



Figura C. 1 - Ensaio C4

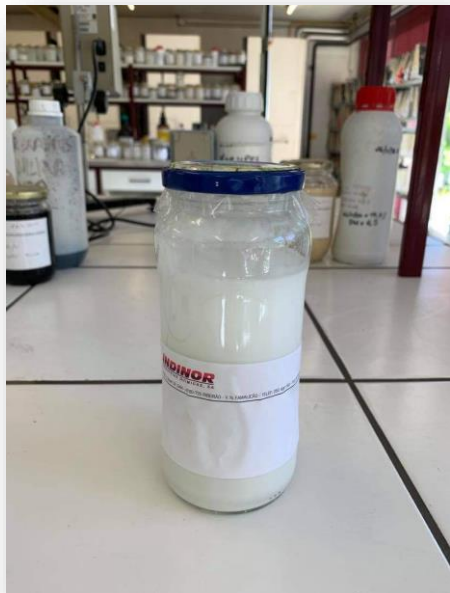


Figura C. 3 – Ensaio C2

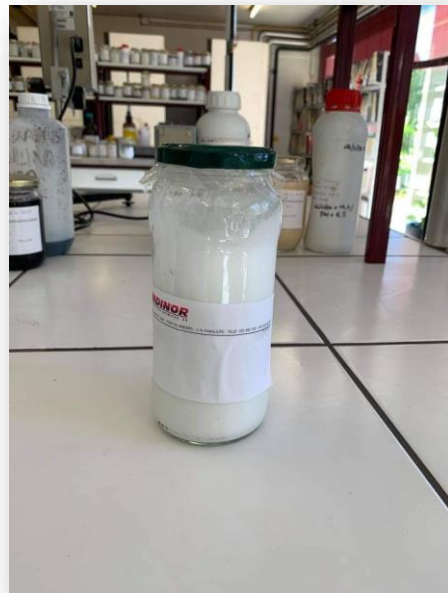


Figura C. 2 - Ensaio C3

O ensaio que obteve os piores resultados foi o ensaio C5 e encontra-se na **figura C.4.**



Figura C. 4 - Ensaio C5

Como é possível visualizar na figura C.4, o produto apresentou rapidamente uma separação na base do recipiente.

Anexo D – Documentação de apoio aos ensaios laboratoriais

Na **figura D.1** encontra-se um documento, elaborado por colaboradores da empresa, com dados relativos às velocidades do agitador I919, elaborado a partir do manual do equipamento e através de medições com um tacómetro (dados experimentais).

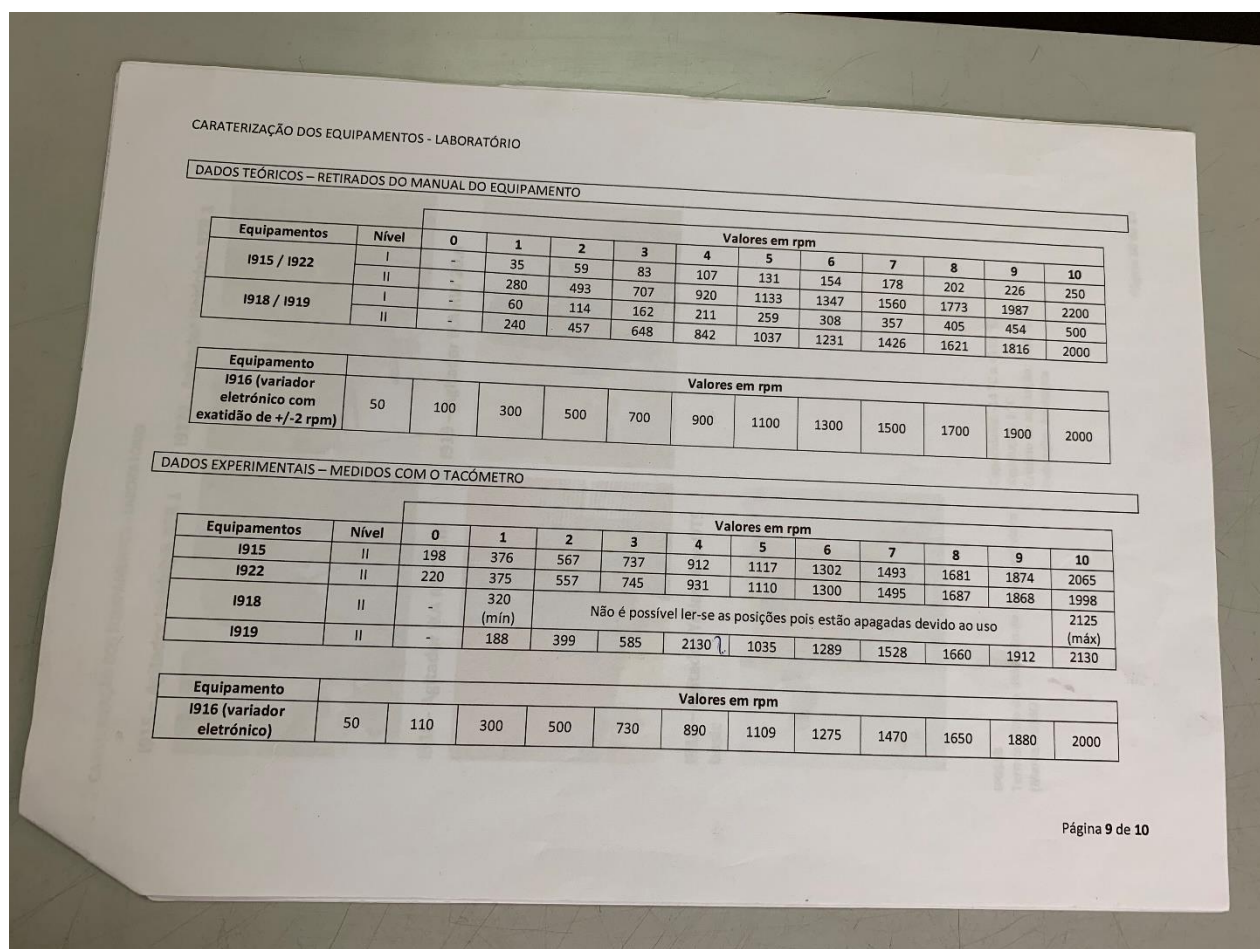


Figura D. 1 - Caracterização dos agitadores de laboratório através de dados teóricos e dados experimentais