



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



Avaliação estatística do impacto de mudança operacional em processo *Slurry* em diferentes cenários de *mix* de *off-gas*

Autor: Larissa Arend Alves

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro Rafael Fernandes

Porto Alegre, maio de 2021

Autor: Larissa Arend Alves

Avaliação estatística do impacto de mudança
operacional em processo *Slurry* em diferentes cenários
de *mix de off-gas*

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro Rafael Fernandes

Banca Examinadora:

Mestre Eng. Cláudia Daniela Melo Giaquinto – PPGEQ – UFRGS

Prof. Dr^a Eng. Paula Bettio Staudt – DEQUI – UFRGS

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ivete e Gilmar, por estarem comigo em todos os momentos, dias de sol ou chuva, vocês são minha base para chegar até aqui. Sou eternamente grata por todos os ensinamentos, amor e oportunidades que a mim foram proporcionadas. Vocês possibilitaram que qualquer visão de formatura fosse possível e me encorajaram a persistir. Amo vocês.

Ao meu cachorro, Simba, por ser alegria, parceria e companhia desde que o adotamos no início da pandemia. Obrigada por me acompanhar em boa parte das horas que desenvolvi o trabalho.

Aos meus familiares e amigos, pelo incentivo e apoio constante para o alcance das minhas realizações e pela compreensão nos momentos de ausência.

À UFRGS, que marcou diversos ciclos nos meus últimos anos e não só formou meu desenvolvimento acadêmico e pessoal, mas lapidou a minha forma de pensar e enxergar o mundo sob outra realidade e perspectivas. Posso afirmar com certeza que entrei de uma forma e saí de outra. Essa jornada não foi fácil, mas se tornou muito mais leve com as pessoas que se fizeram presentes nesse caminho direta ou indiretamente, experiências dentro e fora da sala de aula. Agradeço às bolsas de Iniciação Científica realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental e Mineral (LTM) e na Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), que contribuíram para o meu conhecimento científico através da pesquisa nos primeiros anos da graduação. À CATALISA, empresa júnior do curso de Engenharia Química, que possibilitou o primeiro contato com a indústria de forma dinâmica e com colegas extremamente engajados pela causa do Movimento Empresa Júnior (MEJ) e o aprendizado prático. À Feira de Oportunidades UFRGS, projeto de extensão que proporcionou o desafio de planejar em equipe um evento de carreiras para cerca de três mil alunos e marcou diversos momentos multidisciplinares nos últimos dois anos da graduação, envolvendo colegas de outras graduações e contatos que somaram para meu desenvolvimento como pessoa e profissional.

À equipe de Engenharia de Produção PE5 *Slurry* da Braskem, pelos desafios e ensinamentos ao longo do estágio e me sugerirem o desenvolvimento deste estudo. O estágio na área proporcionou o contato mais íntimo com a Engenharia Química e suas operações unitárias que eu pudesse imaginar.

Ao meu orientador, Pedro, pela paciência e ensinamentos, pelos conselhos recebidos e pela ótima atuação como professor do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Aos membros da banca, Cláudia e Paula, pelo tempo e disponibilidade para participar da avaliação do meu trabalho de conclusão do curso.

RESUMO

Nos últimos anos, o segmento de mercado por *grades* comerciais de polietileno (PE) flexíveis tem crescido. As resinas de PEAD homopolímero são bastante rígidas e com baixa resistência ao tensofissuramento (ESCR, do inglês *Environmental Stress Cracking*). Para contornar isso, dosagens de comonômero de α -olefina são incorporadas na cadeia principal do PE para diminuir a cristalinidade, a densidade e a rigidez da resina, proporcionando melhor resistência ao impacto e flexibilidade. O presente trabalho propôs um estudo de abordagem estatística para avaliar o impacto de uma mudança de alinhamento operacional implementada em um sistema de reciclo de comonômero em processo *Slurry* de PEAD em uma unidade produtiva de segunda geração. A mudança de configuração no alinhamento do sistema visou aumentar a quantidade de comonômero recuperado para reciclo no segundo reator (R2) e, ao mesmo tempo, diminuir a quantidade residual de comonômero prejudicial para o polímero presente no primeiro reator (R1). A vazão de alimentação de comonômero para o R2 opera em malha aberta e, uma vez que não foram realizados ajustes prévios nas receitas dos *grades*, acredita-se que possíveis alterações significativas nas faixas das variáveis envolvidas no controle de densidade do PEAD sejam pontos de atenção observados após a mudança. Estas variáveis de interesse são: a relação 1-buteno/eteno no domo do R2, a fração molar de 1-buteno em hexano no R1, a relação de 1-buteno/eteno no domo do R1 e a densidade do pó de PEAD intermediário à extrusão. Seguindo a tendência da indústria de coletar e analisar mudanças de processo com base em dados e fatos, o estudo aplicou testes de hipóteses para a comparação de distribuição de dados entre dois grupos independentes visando diagnosticar as diferenças entre os grupos e atender duas propostas de estudo: (A) validar se os grupos de dados de cada variável de interesse em um mesmo cenário diferem estatisticamente *antes* e *após* a mudança operacional; (B) validar se os grupos de dados de cada variável de interesse em dois cenários de *mix* de *off-gas* distintos diferem estatisticamente *após* a mudança operacional. Dessa forma, a metodologia proposta teve como base (1) a coleta e construção do banco de dados, envolvendo a estimativa dos tempos de residência das principais operações unitárias do processo; (2) o tratamento de dados, através da remoção de *outliers* por diagramas *boxplot*, remoção de ruídos e detecção de estado estacionário pelos métodos DWT e DER aplicados em *Python 3*, respectivamente; e (3) a comparação das distribuições através de teste paramétrico *t* ou não-paramétrico de *Wilcoxon-Mann-Whitney* pelo *Minitab Statistical Software*®. Na proposta de estudo (A), exceto para a curva de distribuição de densidade do pó PEAD, os testes rejeitaram a H_0 no nível de significância determinado e observou-se com evidência o aumento nas observações da relação 1-buteno/eteno no domo do R2 e a queda no valor das observações para a fração molar de 1-buteno em hexano no R1 e a relação 1-buteno/eteno no domo do R1 para os dois cenários estudados após a mudança do alinhamento operacional, de acordo com o esperado, ainda que não foram constatadas evidências estatísticas de que a curva de distribuição de densidade do pó formado se alterou. Na proposta de estudo (B), todos os testes rejeitaram a H_0 no nível de significância determinado. Foi observado dispersões mais largas para as variáveis relação molar 1-buteno/eteno no domo do R2 e densidade do pó PEAD, de acordo com o esperado. Para a fração molar de 1-buteno em hexano no R1 e relação 1-buteno/eteno no domo do R1 não foram observados comportamentos esperados nessa proposta.

Palavras-chave: remoção de ruídos, detecção de estado estacionário, comparação de distribuição de dados, teste *t* de Welch, teste de *Wilcoxon-Mann-Whitney*.

ABSTRACT

Over the last years, market segment for flexible polyethylene (PE) grades has grown. The homopolymer HDPE resins are very rigid and perform low resistance to cracking (ESCR, from Environmental Stress Cracking). To get around to it, α -olefin comonomer dosages are incorporated into the PE main carbon chain to decrease the resin crystallinity, density and rigidity, providing better impact resistance and flexibility. The present work proposed an approach study to evaluate the impact of an implemented operational alignment change in a comonomer recycling system in a HDPE Slurry process at a second-generation production unit. The system operational alignment aimed to increase the amount of comonomer recovered for recycling in the second reactor (R2) and, at the same time, to decrease the comonomer residual amount harmful to the forming polymer in the first reactor (R1). The comonomer feed rate into R2 operates in open loop and, since no previous adjustments were made to the grades recipes, it is believed that possible changes on variables involved in the HDPE density control range are statistically significant after the operational alignment change. These interest variables are the R2 dome 1-butene/ethylene ratio, the 1-butene in hexane in R1 molar fraction, the R1 dome 1-butene/ethylene ratio and the intermediate HDPE powder density. Following the industry trend of collecting and analyzing process changes based on data and facts, the study applied hypothesis tests to compare data distribution between two independent groups in order to diagnose the differences between the data groups based on two study proposals: (A) to validate whether the data groups for each interest variable in the same scenario differ statistically before and after the operational alignment change; (B) to validate whether the data groups for each interest variable in two different off-gas mix scenarios differ statistically after the operational alignment change. Thus, the proposed methodology was based on (1) the collection and construction of the database, involving the estimation of the main process unit operations residence times; (2) the data processing, by removing outliers based on boxplot diagrams, by removing noise and detecting steady state based on DWT and DER methods applied with *Python 3*, respectively; and (3) the comparison of distributions using parametric t test or non-parametric Wilcoxon-Mann-Whitney test in *Minitab Statistical Software*[®]. In the study proposal (A), except for the intermediate HDPE powder density distribution curve, the tests rejected H_0 at the determined significance level and there was evidence of an increase in R2 dome 1-butene/ethylene ratio observations and a drop in 1-butene in hexane in R1 molar fraction and R1 dome 1-butene/ethylene ratio observations for both studied scenarios after the operational alignment change, as expected, although no statistical evidence was validated about changings on the HDPE powder density distribution curve. In the study proposal (B), all tests rejected H_0 at the level of significance determined. Wider dispersions were observed for R2 dome 1-butene/ethylene ratio and intermediate HDPE powder density, as expected. For 1-butene in hexane in R1 molar fraction and R1 dome 1-butene/ethylene ratio, no expected behavior was observed in this proposal.

Keywords: *noise removal, steady state detection, data distribution comparison, Welch t test, Wilcoxon-Mann-Whitney ranksum test.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação molecular esquemática das principais estruturas observadas para o PE, observando suas ramificações presentes. (a) PEAD, (b) PEBD e (c) PEBDL.	2
Figura 2: Visão geral da polimerização em <i>Slurry</i> típica e suas operações unitárias envolvidas.	5
Figura 3: Transformada de <i>Wavelet</i> de (a) Haar e (b) spline quadrática.....	7
Figura 3: Principais momentos que caracterizam uma distribuição de probabilidade.	10
Figura 4: Representação de duas distribuições de dados com medianas próximas, curva de distribuições semelhantes (a), porém dispersões significativamente distintas (b).	13
Figura 5: Fluxograma geral simplificado das etapas de produção do polietileno de alta densidade (PEAD) na unidade de estudo.	15
Figura 6: Gráficos da identificação do estado estacionário para o perfil de temperatura no R1 (TR1) com $N = 3$ e diversos valores de I_{ee} para a janela de dados da campanha referência.	27
Figura 7: Gráficos da identificação do estado estacionário para o perfil de temperatura no R1 (TR1) com $I_{ee} = 0,6$ e diversos valores de N para a janela de dados da campanha referência.....	28
Figura 8: Dispersão das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno antes e depois da implementação do alinhamento piloto [33] nos dois cenários de <i>mix</i> estudados.	31
Figura 9: Diagrama <i>boxplot</i> das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 <i>depois</i> da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de <i>mix</i>	32
Figura A.1: Fluxograma simplificado da unidade de reação.	41
Figura A.2: Fluxograma simplificado da unidade de pós-reação e decantação.	42
Figura A.2: Fluxograma simplificado da unidade de secagem do pó de polímero.	43
Figura A.3: Fluxograma simplificado da unidade de recuperação de comonômero, hexano e <i>off-gas</i>	44
Figura E.4: Diagrama <i>boxplot</i> das observações da fração molar de 1-buteno em hexano no R1 <i>depois</i> da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de <i>mix</i> estudados.	57
Figura E.5: Diagrama <i>boxplot</i> das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 <i>depois</i> da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de <i>mix</i> estudados.	57
Figura E.6: Diagrama <i>boxplot</i> das observações da densidade do pó PEAD coletado no ponto [48] <i>depois</i> da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de <i>mix</i> estudados.	58
Anexo A.1: Distribuição de massa molar (MW, do inglês <i>Molecular Weight</i>) típica do PEAD bimodal oriundo de um processo <i>Slurry</i> com dois reatores em série.	59
Anexo A.2: Capacidade de produção dos processos de polimerização em (a) solução e suspensão e (b) fase gás, denotando a versatilidade do último.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo dos processos de produção do PEAD e condições de reação.....	4
Tabela 2: Variáveis envolvidas no controle de densidade consideradas para o estudo.....	19
Tabela 3: Cenários de <i>mix</i> de <i>off-gas</i> (composição de baixo ou médio teor de 1-buteno) das plantas em operação simultânea a serem considerados para as comparações.	19
Tabela 4: Variáveis de processo de interesse consideradas na coleta de dados do R1.....	22
Tabela 5: Variáveis de processo de interesse consideradas na coleta de dados do R2.....	22
Tabela 6: Considerações sobre os parâmetros de entrada da função <i>ssdet</i> aplicados ao estudo.	24
Tabela 7: Percentual da janela da campanha referência no estacionário (% <i>EE</i>) de acordo com cada variável critério definida para o R1 e diferentes valores de <i>I_{ee}</i> e <i>N</i>	29
Tabela 8: Percentual da janela da campanha referência no estacionário (% <i>EE</i>) de acordo com cada variável critério definida para o R2 e diferentes valores de <i>I_{ee}</i> e <i>N</i>	29
Tabela 9: Valores de <i>N</i> e <i>I_{ee}</i> assumidos para a função <i>ssdet</i> após a realização dos testes com a campanha referência.	29
Tabela B.1: Lista de equipamentos, TAGs e descrições.	45
Tabela D.1: <i>Tags</i> de variáveis disponíveis no <i>PI System</i> [®] e variáveis calculadas para simulação dos tempos de residência de cada etapa do processo.	49
Tabela D.2: Parâmetros e valores de referência usados para simulação dos tempos de residência de cada etapa do processo.	51
Tabela D.3: Tempos de residência (h) individuais e global do processo de estudo.....	53
Tabela E.1: Nomenclatura e descrição dos grupos de dados após a subdivisão do banco de dados (subseção 4.2.3).	54
Tabela E.2: Análise descritiva e teste de aderência dos grupos de dados (subseção 5.2.1)...	54
Tabela E.3: Resultado dos testes de análise de igualdade de variâncias entre os pares de grupos considerados normalmente distribuídos (subseção 5.2.2) pelo método de <i>Bonett</i> ...	55
Tabela E.4: Resultado dos testes <i>t</i> de <i>Welch</i> e <i>WMW</i> para a proposta de estudo (A).....	55
Tabela E.5: Resultado dos testes <i>t</i> de <i>Welch</i> e <i>WMW</i> para a proposta de estudo (B).....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PE	Polietileno
DMM ou MWD	Distribuição de Massa Molecular ou <i>Molecular Weight Distribution</i>
PEAD ou HDPE	Polietileno de Alta Densidade ou <i>High Density Polyethylene</i>
PEBD ou LDPE	Polietileno de Baixa Densidade ou <i>Low Density Polyethylene</i>
PEBDL ou LLDPE	Polietileno de Baixa Densidade Linear ou <i>Linear Low Density Polyethylene</i>
PEUBD ou ULDPE	Polietileno de Ultra Densidade ou <i>Ultra-Low Density Polyethylene</i>
PEUAPM ou UHMWPE	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular ou <i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>
IF ou MI	Índice de Fluidez ou <i>Melt Index</i>
ESCR	<i>Environmental Stress Cracking</i>
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
ZN	<i>Ziegler-Natta</i>
MNF	<i>Maximum Noise Fraction</i>
fMRI	<i>Functional Magnetic Resonance Imaging</i>
CWT	<i>Continuous Wavelet Transform</i>
DWT	<i>Discrete Wavelet Transform</i>
CST	<i>Composite Statistical Test</i> (Narasimhan et al., 1986)
MTE	<i>Mathematical Test of Evidence</i> (Narasimhan et al., 1986)
CAO	Método <i>on-line</i> para Identificação de Estado Estacionário (Cao e Rhinehart, 1995, 1997)
LOC	Método para a Identificação de Estado Estacionário Baseada na Estimativa da Autocorrelação Local (Mejia et al., 2010a)
DER	Método para a Identificação de Estado Estacionário Baseada na Estimativa de Derivadas (Mejia et al., 2010b)
EE	Estado estacionário

WMW	<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>
LM	Licor-mãe
R1	Reator 1
VF1	Vaso de <i>Flash</i> 1
R2	Reator 2
VF2	Vaso de <i>Flash</i> 2
PR	Pós-reator
VP	Vaso Pulmão
DC	Decantador Centrífugo
SLF	Secador de Leito Fluidizado
URB	Unidade Recuperadora de Buteno
UROGHx	Unidade Recuperadora de <i>Off-gas</i> e Hexano
URHx	Unidade de Refrigeração de Hexano
LCQ	Laboratório de Controle de Qualidade
ASTM	<i>Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement</i>
TR	Tempo de residência
HxF	Hexano fresco

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	O Polietileno	2
2.1.1	Principais propriedades	3
2.2	Processos Produtivos de PEAD	3
2.2.1	Um processo Slurry típico	4
2.3	Tratamento de Dados	5
2.3.1	Remoção de ruído	5
2.3.2	Detecção de Estados Estacionários	7
2.4	Análise Estatística aplicada a indústria e processos	8
2.4.1	Testes de Hipóteses	8
2.4.2	Distribuições de Dados e a Não-Normalidade	9
2.4.3	Testes Paramétricos e Não-Paramétricos	11
3	Estudo de Caso e Formulação do Problema	14
3.1	Caso de Estudo	14
3.1.1	Matérias-primas	14
3.1.2	Reação	14
3.1.3	Separação e secagem	17
3.2	Formulação do Problema	17
3.2.1	Proposta de estudo	19
4	Metodologia	20
4.1	Banco de Dados	20
4.1.1	Coleta de amostras do pó PEAD e ensaios de densidade	20
4.1.2	Correção Temporal	20
4.1.3	Coleta de Dados via PI System®	21
4.2	Tratamento de Dados	23
4.2.1	Remoção de Outliers	23
4.2.2	Remoção de Ruído e Detecção de Estado Estacionário	23
4.2.3	Subdivisão dos Grupos de Dados	24
4.3	Comparações de Distribuições de Dados	25
4.3.1	Análise Descritiva dos Grupos de Dados	25
4.3.2	Formulação dos Testes Paramétricos e Não-Paramétricos	26
5	Resultados e Discussões	27
5.1	Tratamento de Dados	27
5.1.1	Remoção de outliers	27
5.1.2	Remoção de ruído de detecção de estado estacionário	27
5.2	Comparações de Distribuições de Dados	29
5.2.1	Análise Descritiva dos Grupos de Dados	29
5.2.2	Escolha dos Testes de Hipóteses Aplicados	30

5.2.3	Avaliação estatística do impacto da mudança de operacional nas variáveis envolvidas no controle de densidade do PEAD em diferentes cenários de mix de off-gas	30
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	35
	REFERÊNCIAS	36
	APÊNDICE A – Fluxogramas	41
	APÊNDICE B – Lista de equipamentos, <i>tags</i> e descrições	45
	APÊNDICE C – Descritivo complementar da URB e UROGHx	47
	APÊNDICE D – Considerações e estimativa dos tempos de residência	49
	APÊNDICE E – Tabelas e gráficos do Capítulo 5	54
	ANEXO A	59

1 Introdução

Segundo o reporte da Fortune Business Insights (2020), o mercado global de polietileno (PE) foi avaliado em US\$ 103,49 bilhões em 2018, devendo atingir US\$ 143,30 bilhões em 2026, exibindo um CAGR (do inglês, *Compound Annual Growth Rate*) de 4,1% mesmo sob cenário da pandemia. O estudo aponta que o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) deve manter a maior parcela de consumo e mercado, devido suas características de elevada resistência mecânica à fadiga cíclica, alta resistência à abrasão e corrosão em relação a outros termoplásticos e baixo custo de fabricação. O PEAD pode ser fabricado usando tanto catalisadores com múltiplo sítio (de cromo ou Ziegler-Natta) como de sítio único (metallocenos e pós-metallocenos) por homo ou copolimerização de eteno em processos de baixa pressão. Embora existam diversas aplicações, o PEAD é usado predominantemente em recipientes, revestimentos de tubulações e dutos para água, gás e esgoto (Daftaribesheli, 2009).

Nos últimos anos, entretanto, o segmento de mercado por *grades* copolímeros flexíveis e suas aplicações cresceu. As resinas de PEAD homopolímero são bastante rígidas e com baixa resistência ao tensofissuramento (ESCR, do inglês *Environmental Stress Cracking*). Para contornar isso, dosagens de comonômero de α -olefina são incorporadas na cadeia principal do PE para diminuir a cristalinidade, a densidade e a rigidez da resina, proporcionando maior flexibilidade a resina e aumento do ESCR. Para o PEAD utilizado principalmente em aplicações estruturais, tanto alto ESCR quanto alta resistência mecânica são qualidades desejáveis (Mainka, 2018). Dessa forma, se faz necessário um bom balanço das propriedades do material e acompanhamento das variáveis de processo envolvidas no controle de densidade.

As petroquímicas de segunda geração, mesmo que robustas em seus processos, buscam adaptar sua tecnologia às tendências de consumo do mercado, visando atender a demanda, otimizar os custos de matéria-prima, produtividade e flexibilidade de produção dos *grades* de alto teor de comonômero. No caso de estudo deste trabalho, uma unidade produtiva de PEAD em processo *Slurry* passou pela implementação de uma mudança de alinhamento operacional em seu processo de reciclo de comonômero visando aumentar a capacidade de recuperação da matéria-prima no sistema. Uma vez que esta mudança na configuração estava em fase de testes, possíveis impactos sobre as variáveis envolvidas no controle de densidade da resina ainda não haviam sido validados após a implementação da mudança. Dessa forma, o objetivo geral desse estudo consistiu na abordagem estatística para comparação de distribuição de dados em diferentes cenários de mix de *off-gas* buscando avaliar e observar o impacto da mudança de alinhamento operacional nas principais variáveis de interesse do estudo.

A enorme quantidade de dados disponíveis a partir de processos industriais é uma fonte valiosa de informação para a melhor compreensão dos fenômenos que se sucedem. Para a atingir o objetivo geral mencionado, a metodologia desenvolvida envolveu três macro etapas:

- I. Banco de dados: construção de um *dataframe* levando em consideração a estimativa dos tempos médios de residência das principais operações unitárias do processo e a coleta de dados via *PI DataLink*[®].
- II. Tratamento dos dados: utilizando ferramentas e métodos para remoção de *outliers*, remoção de ruído e detecção de estado estacionário.
- III. Comparação de Distribuição de Dados: utilizando métodos da Estatística Inferencial por meio de testes de hipóteses paramétricos e não-paramétricos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Polietileno

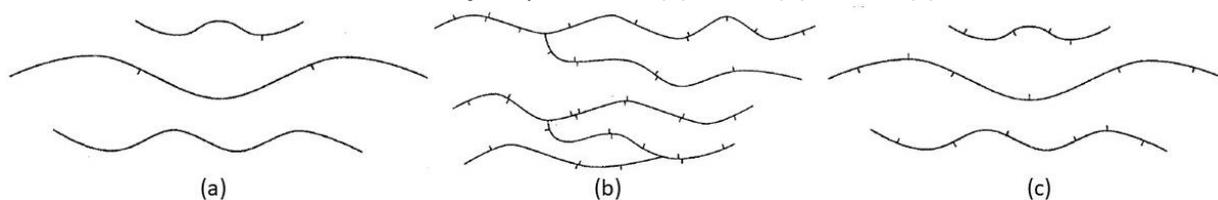
O polietileno (PE) é uma resina termoplástica classificada como *commodity*, de produção em larga escala e voltada para aplicações em bens de consumo duráveis e não-duráveis. O PE é obtido através da polimerização do eteno (C_2H_4), de fonte petroquímica (craqueamento térmico do etano oriundo de gás natural ou nafta) ou fonte renovável (desidratação alcóolica do etanol da cana-de-açúcar, amiláceas, entre outros). O polímero consiste em uma longa cadeia resultante da união de sucessivas moléculas de eteno (monômero) interligadas por ligações covalentes e terminadas por grupos metila (CH_3 -). Sua representação é dada por $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização, sendo composto por moléculas de diferentes tamanhos, ou seja, uma distribuição de peso molecular (MWD, do inglês *Molecular Weight Distribution*) (Peacock, 2000).

Há aplicações de PE em diversos produtos manufaturados: sacarias e embalagens; *liners*; filmes *stretch*; tanques e recipientes em geral; geomembranas; *masterbatches*; tampas; tubulações para fluidos; brinquedos, revestimentos para papel; metal e vidro e isolamento de fios e cabos (Spalding e Chatterjee, 2017). Em algumas dessas aplicações, a poliolefina apresenta ampla vantagem em relação aos substitutos metálicos e não-metálicos devido à sua maior durabilidade, menor densidade e elevada resistência aos ataques físicos e químicos (Mainka, 2018). Sob o ponto de vista econômico, o baixo custo da resina é competitivo em relação a outros materiais poliméricos e não poliméricos que também se ajustam ao mesmo segmento de aplicação (Endres, 2004).

A chave para a adaptabilidade do PE reside na sua morfologia semicristalina ajustável que pode ser controlada por manipulação molecular e pelas variáveis de processamento (Mainka, 2018). O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica e a distribuição de peso molecular (MWD). Essas propriedades são variadas, respectivamente, pelo tipo e concentração de comonômero incorporado na cadeia polimérica e a concentração de hidrogênio como um agente de terminador de cadeia (Daftaribesheli, 2009). Há ainda outros fatores que influenciam como: a escolha do sistema catalítico, as condições reacionais e o processo utilizado. Podem ser considerados três tipos principais de polietileno classificados de acordo com a sua massa específica (Peacock, 2000):

- I. PE de baixa densidade (PEBD ou LDPE): 0,90 a 0,94 g/cm³;
- II. PE de baixa densidade linear (PEBDL ou LLDPE): 0,90 a 0,94 g/cm³;
- III. PE de alta densidade (PEAD ou HDPE): 0,94 a 0,97 g/cm³;

Figura 1: Representação molecular esquemática das principais estruturas observadas para o PE, observando suas ramificações presentes. (a) PEAD, (b) PEBD e (c) PEBDL.



Fonte: PEACOCK (2000).

Há, ainda, variedades de PE com aplicações específicas como: o Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE), usado principalmente como resina modificadora que melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento adicionada aos demais tipos de PE; e o Polietileno de Ultra Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE), aplicado a revestimentos, ambientes extremamente agressivos e corrosivos (Coutinho et al., 2003).

2.1.1 Principais propriedades

As propriedades mecânicas e físicas do PE, assim como sua facilidade de processamento a altas temperaturas, estão fortemente relacionadas ao tamanho médio e a distribuição de peso molecular (MWD) das moléculas do polímero (Rudin e Choi, 2013). Este é o principal fator que leva as petroquímicas produtoras de PE a possuírem uma gama de diferentes *grades*, que são subtipos comerciais que se diferenciam no mercado de acordo com suas aplicações. O formato da curva MWD de uma resina varia essencialmente com o tipo de processo produtivo, o número de reatores operados em série, o tipo de catalisador ou iniciador e as condições de polimerização (Butler, 2010). O Anexo A.1 exemplifica uma curva do tipo bimodal, denotando a concentração dos diversos pesos moleculares presentes em um polímero.

Em geral, não se medem diretamente os pesos moleculares das resinas para o controle de qualidade da produção, uma vez que há outras propriedades de medição experimentais mais simples e relacionadas à aplicação final do produto. No caso do PE, a principal propriedade de controle é o índice de fluidez (MI, do inglês *Melt Index*) (Rudin e Choi, 2013). Uma vez que a viscosidade de um polímero fundido é função do tamanho das moléculas, o MI é comumente empregado para estimar o peso molecular da resina (Soares e McKenna, 2012).

A densidade (ou massa específica) também é uma característica importante na predição de determinadas propriedades mecânicas do PE e está diretamente relacionada à sua natureza semicristalina. Uma maior proporção de fases cristalinas aumenta a densidade do polímero. A massa molar do polímero, o teor de ramificações na estrutura polimérica e as condições de polimerização são variáveis que afetam a densidade. Dentre os fatores citados, o teor de ramificações é o que tem maior influência (PEACOCK, 2000). As ramificações, por sua vez, são formadas pela adição de comonômero de α -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) no meio reacional. Quanto maior for a dosagem de comonômero, maior o número de ramificações na estrutura polimérica e, portanto, menor a densidade final do polímero, uma vez que esta propriedade, em g/cm^3 , é uma relação entre a massa do polímero e seu volume.

2.2 Processos Produtivos de PEAD

O PEAD pode ser obtido industrialmente através de processos de produção à baixa pressão. Simplificadamente, esses processos são classificados em três grupos básicos de acordo com suas condições de reação (Mainka, 2018):

- Processos em solução: a polimerização ocorre em meio líquido por meio de um solvente orgânico que dissolve o polímero.
- Processo em suspensão ou lama (*Slurry*): a polimerização ocorre em meio líquido, utilizando um diluente hidrocarboneto em que o polímero não se dissolve, permanecendo suspenso no meio.

- Processo em fase gás: a polimerização ocorre em um leito fluidizado de partículas de polímero a partir de um gás inerte ou mistura de gases ascendentes.

Do ponto de vista industrial, devido ao uso de solvente, o processo em solução e suspensão requerem operações unitárias adicionais: purificação de solvente, separação de solvente e seções de secagem de pó. Dessa forma, processos em fase gás são mais compactos, simples e apresentam custos e impacto ambiental menor se comparado aos demais (Romano e Garbassi, 2000). Além disso, não há nenhuma limitação de transferência de massa na interfase gás-líquido que interfira quanto a solubilidade do PE, monômero, comonômero e hidrogênio no meio solvente durante a polimerização (Kissin, 1989). Essa característica permite a operação em fase gás produzir uma gama diversificada de grades, abrangendo uma ampla faixa de densidades e índice de fluidez (IF), conforme pode ser observado no Anexo A.2. Adicionalmente, essa tecnologia não cria *fouling* nas paredes ou obstruções devido à solubilidade parcial do PE e oligômeros no meio solvente, que é o principal problema do processo em suspensão. Todavia, o revestimento da parede do reator e troca térmica é a principal desvantagem e limitante dos processos em fase gás (Daftaribesheli, 2009). A Tabela 1 resume as condições de reação dos processos à baixa pressão.

Apesar das vantagens mencionadas sobre o processo em fase gás, permanece uma demanda de mercado expressiva pelo processo em suspensão, especialmente devido suas vantagens: condições de operação brandas, alta conversão de monômero, fácil remoção de calor e resinas com boas propriedades mecânicas para aplicação. Por último, a maioria das pesquisas são realizadas em lama devido à facilidade de operação, controle de temperatura e diversa gama de catalisadores disponíveis para experimentos em lama (Daftaribesheli, 2009).

Tabela 1: Comparativo dos processos de produção do PEAD e condições de reação.

Parâmetro	Solução	Suspensão	Fase Gás
Tipo de reator	CSTR	Loop ou CSTR	Leito fluidizado
Meio de transporte e mistura	Solvente	Diluyente	Gás inerte ou mistura de gases
Polímero	Solubilizado	Sólido	Sólido
Temperatura (°C)	120 – 300	60 - 110	70 - 110
Pressão (atm)	25 - 200	5 - 40	15 - 35
Tempo de residência	1 – 15 min	1 – 3h	2,5 a 4h

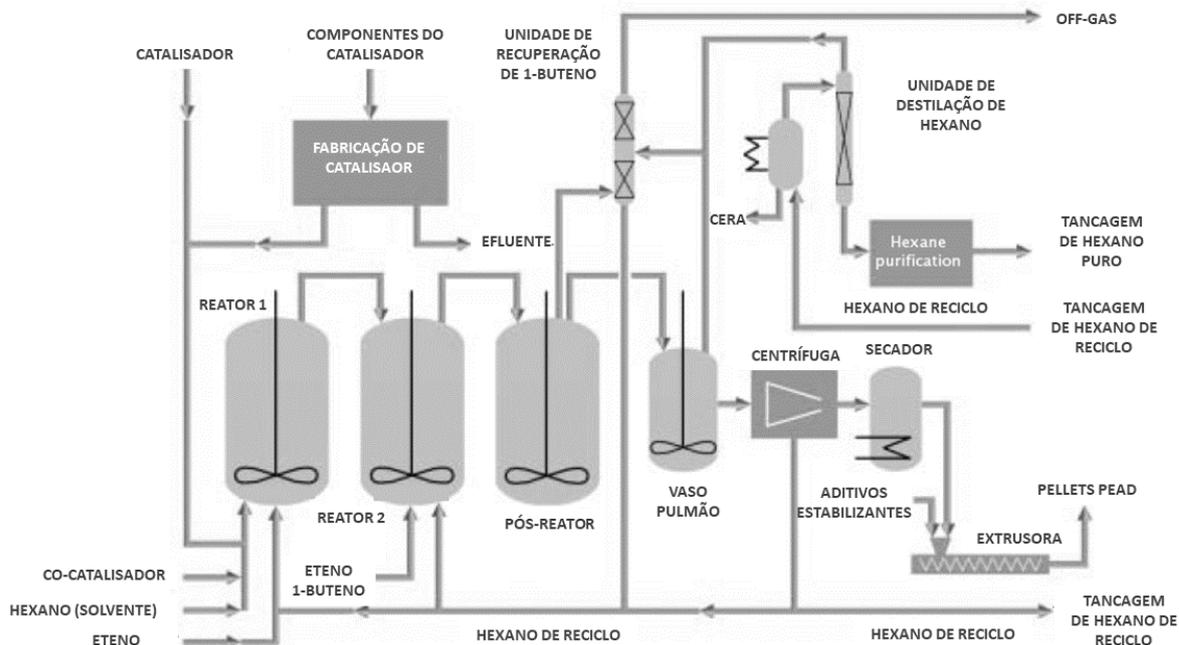
Fonte: Adaptado de (Brydson, 1999; Knuuttila et al., 2004; Peacock, 2000; Xie et al., 1994).

2.2.1 Um processo *Slurry* típico

Uma tecnologia típica para produção de PEAD em processo *Slurry* consiste em dois reatores do tipo CSTR (*Continuos Stirred-Tank Reactor*) que podem ser operadores em paralelo ou série, dependendo do *grade* e distribuição de peso molecular desejado para o PEAD, usando catalisadores do tipo *Ziegler-Natta* – um sistema catalítico de coordenação, constituído por catalisador, ativador (co-catalisador) e suporte. No modo de operação em paralelo, os reatores produzem um polímero unimodal (com larga ou estreita distribuição de peso molecular) e, no modo de operação em série, os reatores obtêm um polímero com distribuição de peso molecular bimodal. Para a produção de *grades* bimodais, é necessária uma concentração de hidrogênio alta no primeiro reator e baixa no segundo reator. Adicionalmente, em *grades* copolímeros, é dosado comonômero no segundo reator para

ajuste da densidade final desejada (Daftaribesheli, 2009; Khare et al., 2002). A Figura 2 ilustra uma visão geral de um processo *Slurry* típico para a produção de PEAD.

Figura 2: Visão geral da polimerização em *Slurry* típica e suas operações unitárias envolvidas.



Fonte: Adaptado de (DAFTARIBESHELI, 2009).

2.3 Tratamento de Dados

Em indústrias de processos, os dados coletados em sua forma bruta podem estar sujeitos a ruídos, distúrbios de processo e erros inerentes aos instrumentos de medição disponíveis. Entre as fontes de indeterminação e imprecisão mais comuns, destacam-se a falha na calibração ou mau funcionamento, oscilações no fornecimento de energia e ruídos (Korbel et al., 2014). Um sinal suavizado desempenha papel essencial na análise de processos ou indicadores, identificação de modelos, otimizações, reconciliação de dados, entre outras aplicações (Caumo et al., 2006). Logo, é de suma importância realizar o tratamento dos dados coletados para minimizar interferências nas aplicações. Dentre os tratamentos existentes, destacam-se a remoção de *outliers*, a remoção de ruídos e detecção de estado estacionário.

2.3.1 Remoção de ruído

O ruído corrompe o sinal de variáveis de processo na indústria e somente em condições ideais poderiam ser negligenciados para prosseguir uma análise de dados e a extração de informações assertivas (Justen e Ramlau, 2009). Na literatura, constam diferentes técnicas para remoção de ruídos de sinais como o método da fração máxima de ruído (MNF, do inglês *Maximum Noise Fraction*) (Sun et al., 2009), o método de Fourier (Cerqueira et al., 2000; Justen e Ramlau, 2009) e o método de supressão de ruídos por *Wavelets* ou "*Wavelet Shrinkage Denoising*". Este último tem apresentado bom desempenho e permite aliar a remoção de ruído à estimação de derivadas, por meio de transformadas de *Wavelet* (Giaquinto, 2017; Luo et al., 2006; Nasri e Nezamabadi-pour, 2009; Taswell, 2001).

O método MNF, aplicado em primeiro momento para a remoção de ruído em imagem por ressonância magnética (fMRI, do inglês *Functional Magnetic Resonance Imaging*) e eletroencefalografia (EEG) e estendido para séries temporais, descreve o sinal como sendo

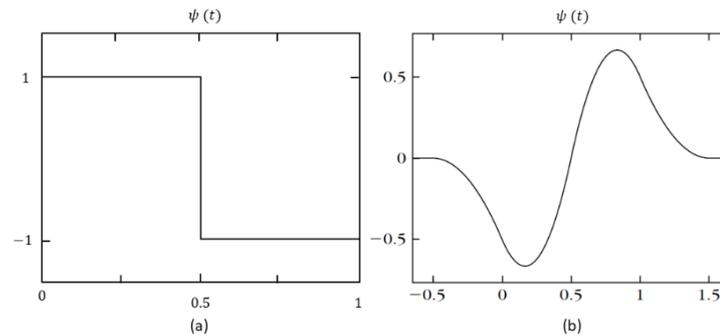
composto pelo sinal puro e pelo ruído, separando-os em subespaços diferentes em termos de frações máximas de ruído, obtidas por meio de transformadas de MNF. A qualidade da imagem (sinais) melhora à medida que a fração de ruído diminui (Green et al., 1988; Hundley et al., 2002; Sun et al., 2009). Compreende-se por *Wavelet* uma função ondulatória de forma irregular e assimétrica, que apresenta como característica a concentração de energia localizada em dado ponto no tempo. Este método numérico computacional é capaz de decompor uma série de dados no domínio do tempo e da frequência, o que o diferencia do método de Fourier, o qual decompõe o sinal analítico e instrumental apenas no espectro da frequência (Cerqueira et al., 2000; Giaquinto, 2017). A transformação de um sinal apenas para o domínio da frequência pode desconsiderar informações temporais da série, limitando a análise de Fourier para séries com comportamentos estacionários, lineares ou funções periódicas (Rocha, 2008), enquanto o método de supressão de ruídos por *Wavelets* permite a análise de fenômenos transitórios, não-estacionários e variantes no tempo, e mantendo as características oscilatórias das ondas (Taswell e McGill, 1994).

A transformada de *Wavelet* tem duas variantes: contínua (CWT, do inglês *Continuous Wavelet Transform*) e discreta (DWT, do inglês *Discrete Wavelet Transform*), ambas possuem propriedades de remoção de ruído e diferenciação, sendo aplicadas para a estimativa do cálculo de derivadas de sinais em diversas áreas. O método DWT apresenta vantagem na maior eficiência computacional na remoção do ruído do sinal e estimativa das derivadas (Giaquinto, 2017; Luo et al., 2006; Rocha, 2008). O princípio deste método consiste na decomposição do sinal em componentes de baixa e alta frequência da série, de acordo com sua função base (família de *Wavelet*) e do número de níveis de decomposição. O componente de alta escala ou baixa frequência da série é avaliado em cada nível e, de acordo com um limiar, os coeficientes desta série que apresentam valores menores que um valor crítico são eliminados, sendo mantidos os mais representativos, oriundos em sua maioria do sinal e não do ruído. Após a decomposição, tem-se a reconstrução do sinal através da transformada inversa, caracterizado por uma menor quantidade de ruídos quando comparado ao original (Giaquinto, 2017; Luo et al., 2006; Rocha, 2008). Na equação (2.1), tem-se a relação utilizada no método DWT para a estimação da derivada de uma função $y(x)$ (Luo et al., 2006).

$$\frac{dy(x)}{dx} = \frac{y(\bar{x})^{dwt}}{K \cdot 2^{\frac{3 \cdot N}{2}}} \quad (2.1)$$

onde: $y(\bar{x})^{dwt}$ é a transformada discreta de *Wavelet* de $y(x)$, que é calculada em relação a uma função de *Wavelet*; N é o nível de decomposição de *Wavelets* e K é um parâmetro não-nulo correspondente à transformada de Fourier de uma função de suavização. O fator 2^N corresponde ao parâmetro de dilatação, para o qual um baixo valor resulta em uma elevada sensibilidade à ruídos e um alto valor em um forte cancelamento de ruídos (Luo et al., 2006).

No método DWT para a estimação de derivadas, diversas famílias de *Wavelet* podem ser utilizadas: Haar, Daubechies, spline quadrática, entre outras. A família Daubechies contempla dez formas diferentes, sendo a primeira, conhecida como db1, a função de Haar. A função de Haar é a mais simples e corresponde a uma função descontínua do tipo degrau – não sendo bem adaptável para aproximar funções suaves (Mallat, 2009) – e a transformada de *Wavelet* da spline quadrática tem forma semelhante à função seno, com diferente amplitude, conforme pode ser visto na Figura 3. Em Misiti et al. (2015) são detalhadas mais informações acerca das famílias de *Wavelet* e do método DWT.

Figura 3: Transformada de *Wavelet* de (a) Haar e (b) spline quadrática.

Fonte: Adaptado de (Abbaszadeh et al., 2018; Mallat, 2009).

2.3.2 Detecção de Estados Estacionários

A etapa posterior à remoção de ruído é a de detecção de estados estacionários (EE). Jiang et al. (2003) enfatiza a relevância do uso de dados apenas quando o EE é atingido, principalmente em se tratando de otimizações em tempo real, análises de processo e construção de modelos, de forma a garantir resultados representativos e menos propensos a erros. Com este intuito, várias metodologias para detecção de EE têm sido propostas.

Narasimhan et al. (1986) introduziu dois métodos de detecção de EE em bases estatísticas: o CST (do inglês, *Composite Statistical Test*) e o MTE (do inglês, *Mathematical Test of Evidence*). No método CST, janelas sucessivas de dados são definidas e avaliadas de acordo com as matrizes de covariância e média amostral. No método MTE, diferenças nas médias entre os períodos são comparadas com a variabilidade entre os períodos. A distribuição T^2 é usada para atribuir probabilidades de que o processo está em EE.

Cao e Rhinehart (1995) propuseram um método eficiente para identificação *on-line* do EE de processos, baseado na média móvel ou filtro de primeira ordem usado para reposicionar a média da amostra (Caumo, 2006). O método CAO consiste na comparação da razão das variâncias de ruído estimadas, R , com uma razão crítica de projeto, RC , que está associada a um nível de significância. Se a média da variável do processo está variando, $R > RC$, do contrário, se a média é constante, $R \leq RC$, o processo está no estado estacionário (Giaquinto, 2017). Apesar método apresentar vantagem na velocidade de processamento e baixo esforço computacional, o ajuste de parâmetros é empírico, devendo ser realizado com base nas tabelas e orientações reportadas em Cao e Rhinehart (1997) em função das propriedades do sinal (Giaquinto, 2017; Korbelt et al., 2014).

Mejija et al. (2010) propuseram um método baseado na relação sinal ruído obtido a partir da correlação local (LOC). O estudo proposto apresentou um desempenho melhor em comparação à aplicação do método CAO, possibilitando um menor número de parâmetros e ajuste mais fácil dos mesmos. Em outro trabalho, Mejija et al. (2010b) compararam os métodos CAO, LOC e um novo método para identificação do estado estacionário, baseado no cálculo da derivada do sinal (DER). Os autores concluíram que, após a realização de simulação em diferentes cenários de ruídos e variantes de sinal, o método DER possui o melhor desempenho dentre as técnicas em todos os cenários usando apenas duas formas diferentes de ajustes de parâmetros, além de se destacar pela simplicidade (Giaquinto, 2017).

O método DER consiste no conceito de variação nula ou aproximadamente nula das variáveis do processo e é baseado na estimativa das primeiras e segundas derivas do sinal para determinar o índice de estacionariedade, denotado por $I_{DER,i}$. Essa estimativa das derivadas

é feita com o auxílio de transformadas *wavelets* discretas. Por fim, o método faz uma análise comparativa do índice $I_{DER,i}$ calculado com um valor de estacionariedade limiar de projeto (I_{ee}) escolhido para decidir o *status* da janela de dados em questão. Se $I_{DER,i} > I_{ee}$, o sistema não se encontra no estado estacionário (Mejija et al., 2010). Em resumo, o método DER aliado ao método DWT é uma ferramenta simples e eficiente para a detecção de EE, uma vez que o último integra a remoção de ruído do sinal e fornece os dados de entrada necessários para o método DER (Giaquinto, 2017).

2.4 Análise Estatística aplicada a indústria e processos

A Estatística é uma ciência de apoio para vários campos de conhecimentos que manipulam dados experimentais, atuando como uma ciência de meio, e não fim. Em se tratando da indústria, é uma ferramenta crucial para análise de processos e tomada de decisões, baseadas em fatos e dados. Segundo Costa Neto (2002), a Ciência Estatística está dividida basicamente em duas partes: a Estatística Descritiva¹, que se preocupa com a organização e descrição de dados experimentais, e a Estatística Inferencial², que cuida da sua análise e interpretação.

2.4.1 Testes de Hipóteses

Hipóteses estatísticas são suposições ou afirmações referentes à distribuição de probabilidade de uma população de interesse, com o objetivo de ser verificada, sendo uma suposição aceitável (Barbosa, 2014). Teste de Hipótese é um método da Estatística Inferencial. O processo de raciocínio de *inferência* parte do conhecimento de uma parte buscando tirar conclusões sobre a realidade, no todo³. Dessa forma, um processo de inferência não é exato e pode estar sempre sujeito ao erro. Naghettini e Pinto (2007) relatam que testar uma hipótese é avaliar duas declarações mutuamente excludentes em relação a um parâmetro da distribuição populacional para determinar qual delas está mais bem respaldada pelos dados amostrais, tendo-se em conta as probabilidades de serem tomadas decisões erradas.

Nos testes de hipóteses, existem duas suposições contraditórias em consideração: a hipótese nula, H_0 , que é a alegação inicialmente assumida como verdadeira, e a hipótese alternativa H_1 , que é a afirmação contraditória a H_0 . A hipótese nula será rejeitada em favor da hipótese alternativa somente se a evidência da amostra sugerir que H_0 seja falsa. As duas conclusões possíveis de uma análise do teste de hipóteses são, então, rejeitar H_0 ou não rejeitar H_0 (Devore, 2010). Se uma hipótese for rejeitada quando deveria ser aceita, diz-se que foi cometido o erro do tipo I. Se, por outro lado, for aceita uma hipótese que deveria ser rejeitada, diz-se que foi cometido um erro do tipo II. Em ambos os casos ocorreu uma decisão errada ou um erro de julgamento (Scudino, 2008).

Para testar uma hipótese formulada, a probabilidade máxima com o qual se pode ocorrer o Erro do tipo I é denominada nível de significância ou α (Spiegel, 1993). O nível de significância é usualmente especificado antes da extração das amostras e das hipóteses, de modo que os resultados obtidos não influenciam a escolha. É comum em um teste de hipótese aplicar $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,01$, mas não há justificativa em particular para esses valores. Portanto, se escolhido o índice de 0,01, então existe 1 chance em 100 da hipótese H_0 ser

¹ Pode também ser referida como Análise Exploratória de Dados (AED).

² São também utilizados os termos de Inferência Estatística, ou Estatística Indutiva ou Indução Estatística.

³ O oposto ocorre nos processos de dedução, em que, partindo-se do conhecimento do todo, conclui-se exatamente sobre o que deve ocorrer em uma parte.

rejeitada quando ela é verdadeira. Do mesmo jeito, pode-se dizer que existe uma confiança de 99% de que se tome a decisão correta (Scudino, 2008). A resposta do teste de hipótese é dada por *p-valor*, um valor que é comparado com o nível de significância previamente escolhido, ou seja, é o poder do teste. O *p-valor* (nível de significância observado) é o menor nível de significância em que H_0 seria rejeitada, quando um procedimento de teste específico for usado em um determinado conjunto de dados. Portanto, quando $p\text{-valor} \leq \alpha$ implica na rejeição de H_0 no nível de α , ou se $p\text{-valor} > \alpha$ implica na não rejeição de H_0 no nível α . Então, em vários estudos as respostas são referenciadas com base no nível α ou *p-valor*.

Segundo Filho (2009), o poder do teste é a probabilidade de rejeitar corretamente a hipótese nula H_0 , quando esta deve ser rejeitada (evitando o erro tipo II), ou seja, está relacionada com a capacidade do teste em identificar diferenças. O poder do teste de hipóteses é afetado por três fatores: (a) tamanho da amostra, (b) nível de significância α e (c) verdadeiro valor do parâmetro a ser testado. Em resumo, o procedimento básico de teste de hipótese relativo ao parâmetro μ de uma população consiste em cinco principais passos (Casella e Berger, 2010): (1) definição das hipóteses H_0 e H_1 ; (2) identificação da estatística do teste e caracterização da sua distribuição; (3) definição da regra de decisão, com a especificação do nível de significância (α); (4) cálculo da estatística do teste e (5) conclusão e tomada de decisão.

2.4.2 Distribuições de Dados e a Não-Normalidade

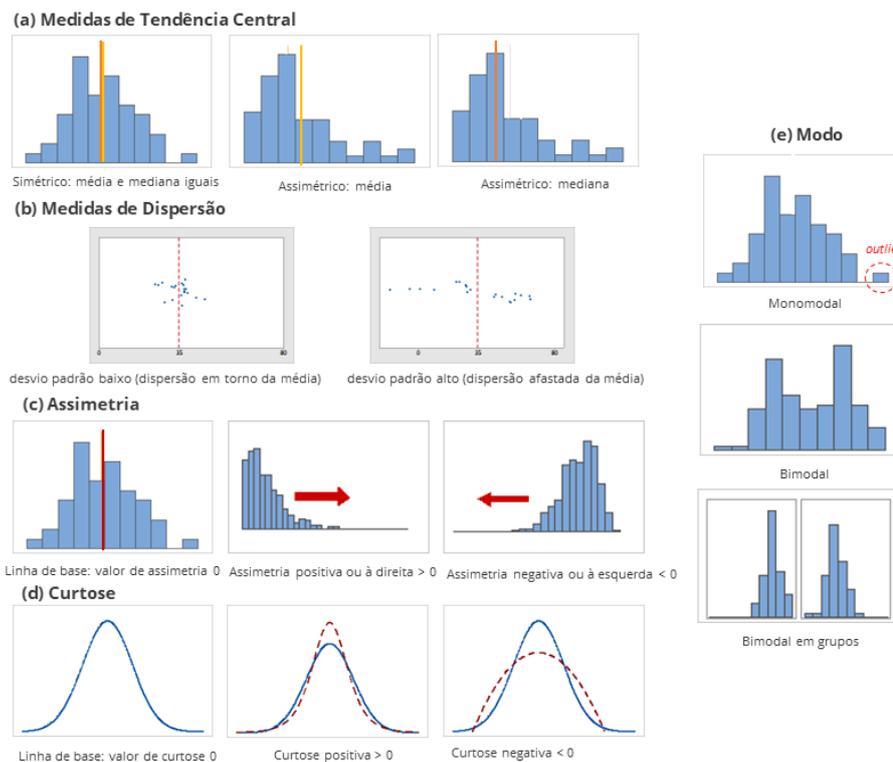
O conhecimento da forma da distribuição de probabilidade de uma variável aleatória é essencial em problemas estatísticos. Uma vez que a forma da distribuição esteja determinada é possível estimar seus parâmetros, construir intervalos de confiança e testar hipóteses (Pino, 2014). Geralmente, espera-se que as observações de amostras de populações sigam uma distribuição normal (gaussiana) ou aproximadamente normal. De fato, a suposição de normalidade é comum nos procedimentos estatísticos, entretanto, essa suposição é, frequentemente, a que menos provavelmente é válida e confiável. A não normalidade ocorre quando alguma das variáveis que descrevem um fenômeno segue qualquer distribuição de probabilidade que não seja a normal, por razões intrínsecas ao fenômeno ou processo. Há casos em que a não-normalidade é evidente: (a) quando há restrição sobre os valores das observações; (b) quando a distribuição tem caudas pesadas ou deformações em relação à curva gaussiana e (c) quando uma variável aleatória é definida pela razão entre outras duas.

Uma distribuição de probabilidade pode ser caracterizada pela sua função densidade, pela sua função característica, pela sua função geradora de momentos ou pelo conjunto de seus momentos. Na prática, é usual utilizar os quatro primeiros momentos para caracterizar uma distribuição amostral: (a) o primeiro momento dá uma medida de tendência central (média, mediana, moda); (b) o segundo, uma medida de dispersão (variância, desvio padrão, coeficiente de variação e amplitude); (c) o terceiro, uma medida de assimetria; e d) o quarto, chamado *kurtosis* (ou curtose), uma medida da proeminência do pico e da cauda da curva de distribuição (Arnold e Meeden, 1975). Essas características foram ilustradas na Figura 3.

É bom procedimento verificar se as suposições do modelo ou da análise estatística estão satisfeitas, em particular a de normalidade. Duas questões surgem de imediato: (a) como testar se um conjunto de observações provém de uma população com distribuição normal; (b) em caso negativo, como proceder. Para o primeiro caso (a), chama-se teste de aderência (ou de ajustamento) o problema de testar a hipótese de que uma dada amostra provém de uma população com uma função densidade específica. Além da tradicional curva de Gauss, há

uma série de modelos teóricos na literatura, a saber: Exponencial, Gama, Weibull, Lognormal, Beta, Cauchy, Valor Extremo, Laplace, entre outros que podem ser consultados em Devore (2010). O interesse pelo testes de aderência cresceu rapidamente desde o século XX e atualmente já existem mais de 50 métodos para estudar o ajustamento à normal (François e François, 2004; Mecklin e Mundfrom, 2004). Há várias maneiras de categorizar esses testes: (1) testes baseados na função de distribuição empírica, como *Kolmogorov-Smirnov*, *Cramer-von Mises*, *Anderson-Darling*; (2) testes baseados em regressão e correlação, como *Shapiro-Wilk*, *D'Agostino* e (3) testes baseados em momentos, como *Jarque-Bera*. Um bom trabalho de revisão sobre esses testes é o de Mecklin e Mundfrom (2004). O poder de cada um desses testes depende da natureza da não normalidade, do número de observações e o formato da distribuição empírica (Seier, 2002). No estudo de simulação de Razali e Wah (2010), o teste de *Shapiro-Wilk* mostrou-se o mais poderoso para todos os tipos de distribuição e tamanhos de amostras, enquanto o de *Kolmogorov-Smirnov* o menos poderoso. O teste de *Anderson-Darling* foi comparável ao de *Shapiro-Wilk*, seguido do teste de *Lilliefors*. Esses resultados foram semelhantes para o estudo de Torman et al. (2012).

Figura 3: Principais momentos que caracterizam uma distribuição de probabilidade.



Fonte: Adaptado de *Suporte ao Minitab® 18*.

Para o segundo caso (b), quando as observações se afastam da distribuição normal, pode-se: (1) adotar métodos sem suposição de normalidade, abdicando de algumas ferramentas estatísticas poderosas; (2) ajustar os dados a modelos teóricos de distribuições de probabilidades; (3) considerar a normalidade assintótica ou (4) transformar os dados (Pino, 2014). A normalidade assintótica parte do teorema do limite central que fornece a distribuição limite da média ou da soma das variáveis aleatórias independentes identicamente distribuídas. À medida que aumenta o tamanho amostral, a distribuição se aproxima da normal e, em certos casos, pode-se admitir uma distribuição aproximadamente gaussiana e utilizar os métodos convencionais (Pino, 2014). Por último, a transformação de dados

começou a surgir por Mcalister (1879) e o método mais frequentemente usado é da transformação potência proposta por Box e Cox (1964). Os métodos de transformação de dados buscam uma mudança de escala para estabilizar a variância, procedimento este que costuma também diminuir a assimetria e aproximar da normal a distribuição da variável. Entretanto, Efron (1982) demonstra que esses métodos devem ser aplicados com critérios a rigor, pois nem sempre a normalização da variável conduz a uma estabilização da variância.

2.4.3 Testes Paramétricos e Não-Paramétricos

Testes paramétricos e não-paramétricos são testes de hipóteses amplamente usados em pesquisas clínicas e estudos científicos experimentais para diagnosticar diferenças em determinado parâmetro observado para um ou mais grupos de dados (Sousa Rodrigues et al., 2017). Kurichi e Sonnad (2006) analisaram publicações em diversas revistas científicas na área da cirurgia e demonstraram que o teste *t* de *Student* e Qui-Quadrado foram os testes de hipóteses mais usados. Essa informação é corroborada por outras pesquisas em áreas da medicina (Barbosa e De Souza, 2010; Goldin et al., 1996). Entretanto, outras diversas áreas de conhecimento aplicam a técnica para avaliação de diferentes cenários e tomadas de decisão.

De Nardi et al. (1999) simulou o grau de mistura em bioreator de leito estruturado de recirculação e aeração intermitente (SBRRRIA) para tratamento de efluente sob diferentes taxas de recirculação (*F*) e tempos de residência. As medições obtidas e comparadas por teste *t* permitiram concluir que não houve aumento significativo no grau de mistura dentro do biorreator para determinadas vazões de recirculação, possibilitando a redução do consumo de energia e, ao mesmo tempo, mantendo alto desempenho na remoção da matéria orgânica do efluente. Costa et al. (2018) avaliou o desempenho na remoção de matéria orgânica de esgoto sanitário em reatores anaeróbio tipo UASB de dois sistemas alagados construídos (SACs) – um com área vegetada e outro não vegetada – e os comparou pelo teste não paramétrico de *Wilcoxon* para amostras dependentes e pareadas. Há outros estudos na literatura com aplicações na área de bioprocessos e engenharia como Campos et al. (2005) e Dornelas et al. (2009).

Há diferentes testes paramétricos e não-paramétricos na literatura e a escolha apropriada do teste a ser aplicado depende: (1) da classificação do tipo de dado que se está estudando (contínuo, ordinal ou nominal); (2) da avaliação de como os dados estão distribuídos (normal ou não-normal); (3) dos tipos de amostras examinadas (independentes ou dependentes). Para a tarefa de comparar um resultado numérico entre dois grupos de dados independentes, a maioria dos estatísticos optam pelo Teste *t* ou, se o conjunto de dados for pequeno e/ou as suposições paramétricas não forem atendidas, o teste não-paramétrico *Wilcoxon-Mann-Whitney* (WMW, também chamado de *Wilcoxon ranksum test*) (McElduff et al., 2010). Esses dois métodos serão abordados e aplicados neste trabalho.

Teste *t*

O teste *t* para duas amostras pode ser usado para comparar se a média entre duas distribuições de dados independentes diferem. Esse teste é derivado sob as suposições que os dados são contínuos, ambas as populações são normalmente distribuídas e têm variâncias iguais. Embora a suposição de normalidade não seja crítica (Geary, 1947; Pearson, 1931), a suposição de variâncias iguais é crítica se os tamanhos amostrais são muito diferentes (Horsnell, 1953; Welch, 1938). Welch (1951) desenvolveu um método de aproximação para

comparar as médias de duas populações normais independentes quando suas variâncias não são necessariamente iguais, ficando denominado como teste *t* modificado de *Welch*.

Seja n_X o número de observações da amostra da população X de média μ_X e variância σ_X^2 e n_Y o número de observações da amostra da população Y de de média μ_Y e variância σ_Y^2 , a hipótese nula H_0 segue a seguinte estrutura:

Hipótese Nula $H_0: \mu_X - \mu_Y = 0$ não existe diferença entre as médias das populações.

Hipótese Alternativa $H_1: \mu_X - \mu_Y \neq 0$, existe diferença entre as médias das populações.

A estatística e graus de liberdade do teste *t* de *Welch* são então determinados pelas equações (2.2) e (2.3) abaixo, respectivamente.

$$t = \frac{(\bar{X} - \bar{Y}) - (\mu_X - \mu_Y)}{\sqrt{\frac{S_X^2}{n_X} + \frac{S_Y^2}{n_Y}}} \quad (2.2)$$

$$df = \frac{\left(\frac{S_X^2}{n_X} + \frac{S_Y^2}{n_Y}\right)}{\left(\frac{S_X^4}{n_X^2 \times (n_X - 1)} + \frac{S_Y^4}{n_Y^2 \times (n_Y - 1)}\right)} \quad (2.3)$$

onde: \bar{X} é a média da primeira amostra; \bar{Y} é a média da segunda amostra; n_X é número de observações da amostra X; n_Y é o número de observações da amostra Y; S_X e S_Y são o desvio padrão da primeira e segunda amostra, respectivamente. Uma vez que determinado o valor *t* deve-se consultar uma tabela de valores críticos da distribuição *t* de *Student* de acordo com os graus de liberdade adequados a cada caso. Se o valor *t* encontrado for maior ou igual ao valor *t* tabelado, pode-se rejeitar a hipótese H_0 . O valor da estatística *t* pode também ser convertido ao *p-valor*. Se o *p-valor* for menor do que o nível de significância α determinado para o teste, deve-se rejeitar a hipótese H_0 (Sousa-Rodrigues et al., 2017). Existem problemas, em que o tamanho da amostra é pequeno ($n < 15$) ou as distribuições amostrais apresentam fortes desvios da normalidade, nesses casos, boa parte da literatura recomenda a utilização de testes não-paramétricos (Devore, 2010).

Teste de *Wilcoxon-Mann-Whitney*

O teste de *Wilcoxon-Mann-Whitney* (WMW) é um teste de aleatorização indicado para testar se duas amostras independentes foram extraídas da mesma população, sendo uma alternativa não-paramétrica e de livre distribuição em relação ao teste *t* (Siegel et al., 2006). Há alguns pressupostos como: a variável de interesse deve ser medida numa escala ordinal, as funções de distribuição das populações devem ser contínuas e semelhantes entre si, todavia, não é imperativo que sejam distribuições normais (Siegel et al., 2006).

Seja n_X o número de observações da amostra da população X e n_Y o número de observações da amostra da população Y, forma-se um conjunto único com as observações das duas amostras ($N = n_X + n_Y$) ordenadas em ordem crescente de tamanho e, então, atribui-se postos (*scores*) para as observações. Por exemplo, a menor observação recebe o posto 1, a segunda menor observação o posto 2, e assim por diante. Se duas ou mais observações estão empatadas, atribui-se a classificação média entre os postos às observações. A estatística de

WMW é dada pela soma dos postos de um dos grupos, na primeira amostra (W_X) ou na segunda amostra (W_Y). O teste de hipótese segue a estrutura:

Hipótese Nula H_0 : X e Y tem a mesma distribuição.

Hipótese Alternativa H_1 : X e Y não tem a mesma distribuição.

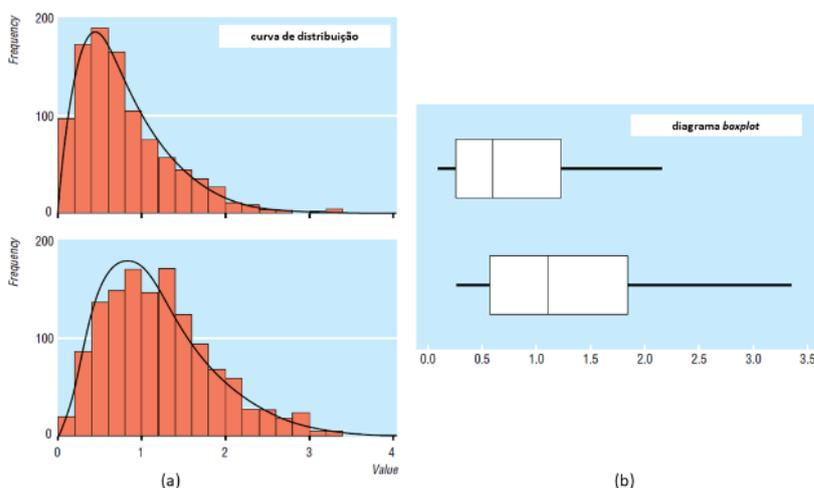
Se H_0 é verdadeira, a média da soma dos postos (\bar{W}_x e \bar{W}_y) em cada um dos dois grupos é próxima. Se a média da soma dos postos para um grupo é muito grande (ou muito pequena), maior será a evidência que as amostras têm distribuições distintas (um grupo tem a soma dos postos concentrada nas posições de ordem inferior e outro nas posições de ordem superior), ou seja, os valores de \bar{W}_x e \bar{W}_y avaliam o grau de entrelaçamento dos dados dos dois grupos após a ordenação. A maior separação dos dados indica que as distribuições são distintas. *Wilcoxon* determinou valores críticos que estabelecem quando a diferença se deve considerar significativa. Para pequenas amostras ($n < 10$), com base numa tabela da distribuição nula da estatística de teste se determina a probabilidade exata com base em W_X para verificar se H_0 é verdadeira. Para grandes amostras ($n > 10$), a estatística de teste é dada por:

$$Z = \frac{W_X \pm 0,5 - \mu_{W_X}}{\sigma_{W_X}} \quad (2.2)$$

em que $\mu_{W_X} = \frac{n_X \times (N+1)}{2}$, $\sigma_{W_X} = \frac{n_X n_Y (N+1)}{12}$ e sob H_0 verdadeira Z segue distribuição normal padrão. É adicionado $+ 0,5$ se é desejado encontrar probabilidades na cauda esquerda da distribuição e é subtraído $- 0,5$ se é desejado encontrar probabilidade na cauda direita da distribuição (Siegel et al., 2006).

Embora algumas revisões descrevam que o teste MWM compara as medianas entre dois grupos da mesma forma que um teste t compara médias, Hart (2001) reforça que o modelo aleatorizado de MWM considera tanto medianas, curva de distribuições e dispersões relevantes. Teoricamente, em amostras grandes, MWM é capaz de detectar diferenças em dispersão mesmo quando as medianas de duas distribuições com formato semelhantes são próximas. Isso é ilustrado pelo caso na Figura 4, para a qual a estatística de MWM determinou p -valor igual a 0,02 para a comparação entre dois grupos com medianas próximas (0,65 e 1,14), curvas de distribuições semelhantes, porém dispersões significativamente distintas.

Figura 4: Representação de duas distribuições de dados com medianas próximas, curva de distribuições semelhantes (a), porém dispersões significativamente distintas (b).



Fonte: Adaptado de (Hart, 2001).

3 Estudo de Caso e Formulação do Problema

Este capítulo introduz o caso de estudo pela descrição prévia da unidade de produção e contextualização do problema e, em seguida, apresenta a proposta de avaliação deste estudo.

3.1 Caso de Estudo

O caso de estudo abordado neste trabalho abrange uma unidade de poliolefinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) localizada no Polo Petroquímico de Triunfo (RS). A capacidade instalada é de cerca de 400.000 t.ano⁻¹, dividida em três plantas de tecnologia *Slurry* com capacidades individuais distintas. O portfólio de produtos inclui grades para aplicação em moldagem por injeção e sopro, extrusão de fios, cabos, tubos, dutos e filmes. Nesta seção, serão descritas as etapas de produção do polímero com referência no layout da Planta 2, que atualmente conta com um alinhamento exclusivo em seu sistema de reciclo de comonômero e é foco deste estudo. Fluxogramas individuais de cada etapa e uma lista dos equipamentos são disponibilizados para apoio de leitura no Apêndice A e Apêndice B, respectivamente.

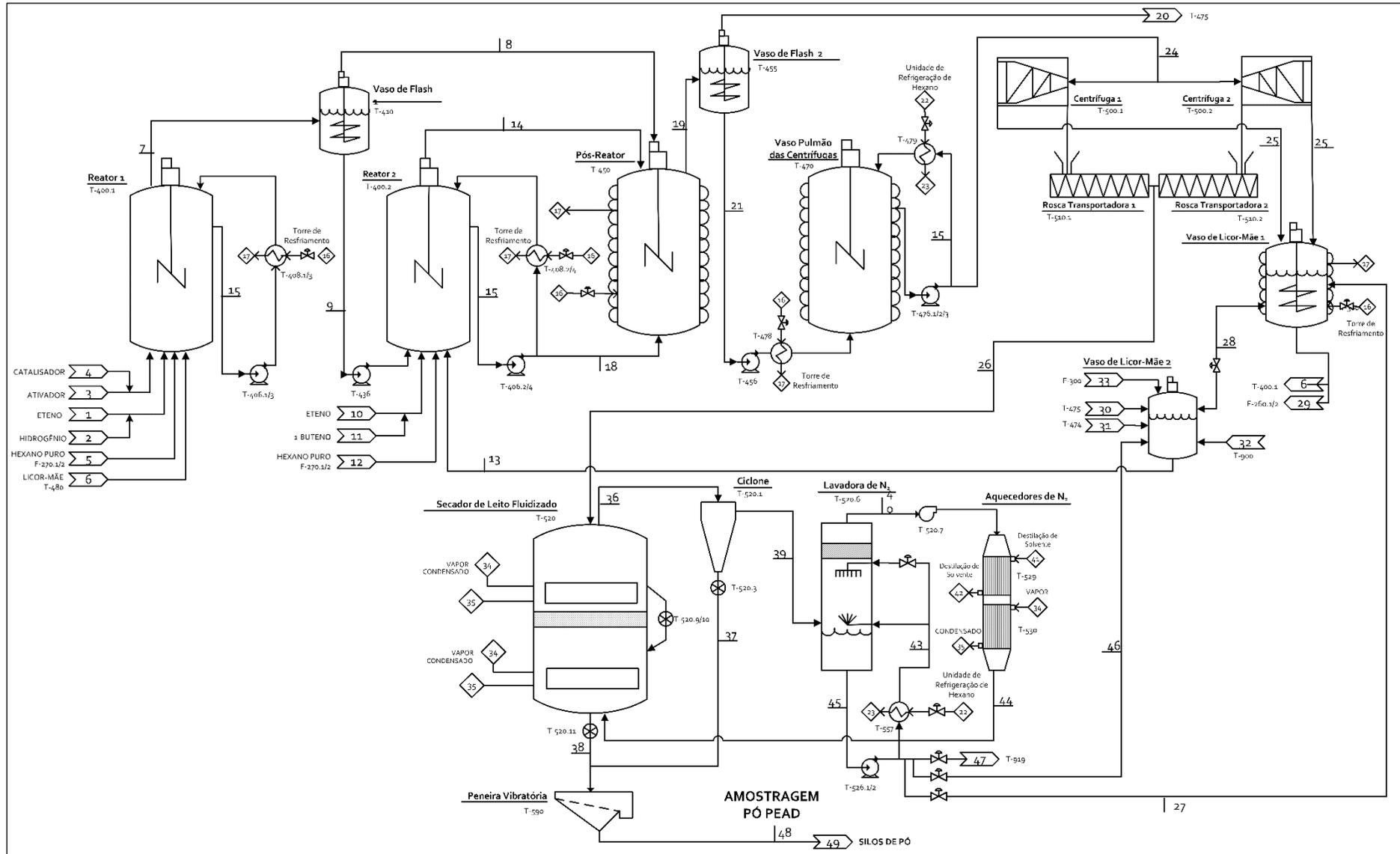
3.1.1 Matérias-primas

As matérias-primas e suprimentos básicos usados para a produção do PEAD em tecnologia *Slurry* na unidade são: eteno (C₂H₄), hidrogênio (H₂), 1-buteno (C₄H₈), nitrogênio (N₂), solvente hexano (C₆H₁₄), catalisador ZN e ativador. O gás eteno é o monômero base do PE, enquanto o gás 1-buteno é dosado como comonômero. O gás nitrogênio atua como meio de transporte pneumático, gás inertizante e corrente para aquecimento de equipamentos e secagem do pó de PEAD. O hexano é o solvente utilizado como meio de suspensão inerte, servindo de auxílio na remoção de calor da suspensão e como veículo de transporte do pó do polímero formado. É alimentado fresco (puro) aos dois reatores ou sob a forma de licor-mãe (LM). O LM é o hexano de reciclo, que passou pela reação anteriormente e carrega consigo oligômeros (ou cera, um subproduto resultante da reação), teor de frações leves, impurezas solubilizadas (1-buteno, butano, hidrogênio, eteno, etano, propeno, entre outros) e partículas de pó. Ainda, usa-se hexano fresco em diversos pontos, em menores quantidades, com a função de *flushing* em instrumentos, linhas, selos de agitadores e bombas. Os níveis de tancagem de hexano fresco são mantidos por descarregamento do insumo importado em carretas e pelo próprio processo de destilação e purificação dos tanques de LM na unidade.

3.1.2 Reação

A seção de polimerização é composta pelo arranjo de dois reatores do tipo CSTR operados em série (modo mais usual), um pós-reator e um quarto vaso que serve de pulmão para a etapa de separação. Além disso, o sistema conta com dois vasos de *Flash* (o primeiro entre os reatores e o segundo entre o pós-reator e o vaso pulmão) e diversos equipamento auxiliares. Uma visão geral do processo e operações unitárias envolvidas é apresentada pela Figura 5 a seguir. Neste fluxograma são indicadas as correntes do processo por números as quais serão referenciadas entre colchetes ao longo do texto deste trabalho.

Figura 5: Fluxograma geral simplificado das etapas de produção do polietileno de alta densidade (PEAD) na unidade de estudo.



Fonte: Autor (2021).

O primeiro reator (R1) é alimentado com solvente fresco [5] e, paralelamente, pode ser alimentado com uma corrente de solvente reciclado oriunda do Vaso de LM 1 [6]. Além do solvente, o R1 recebe eteno [1] e hidrogênio [2] alimentados na fase gasosa. À medida que se misturam no interior do reator, os gases se distribuem em pequenas bolhas que se solubilizam parcialmente na fase líquida, e se difundem até o catalisador, onde ocorre a reação de polimerização. O catalisador é injetado na forma de um sólido em suspensão de hexano [4], preparado anteriormente na própria unidade. Também se faz necessária a injeção de um alquil-alumínio [3], chamado de ativador, cuja função é reagir com eventuais impurezas contidas no LM, no hexano fresco ou nos gases dissolvidos, mantendo o catalisador ativo. O gás hidrogênio atua como regulador do tamanho das cadeias poliméricas e sua rica concentração neste reator faz com que o polímero formado seja caracterizado por cadeias curtas, baixa massa molar e elevado MI. O reator é agitado continuamente, de forma a tornar o meio reacional o mais homogêneo possível e, uma vez que a reação é exotérmica, a suspensão é continuamente bombeada para circulação [15] em um trocador do tipo duplo-tubo externo que opera com água de resfriamento da torre, garantindo a condição isotérmica.

O reator opera com uma calota gasosa em seu topo, de forma a concentrar os gases não reagidos. A corrente gasosa proveniente do reator é denominada *abgas*. Há um prolongamento nessa calota superior, chamada de “domo”, que tem por finalidade evitar que a suspensão chegue e obstrua o bocal no qual está instalada uma válvula de segurança e alívio. O *abgas* é continuamente analisado em um cromatógrafo em linha que fornece as composições online dos principais gases presentes no domo, indicando ao operador o comportamento do sistema reacional. O reator opera em controle de nível e, por diferencial de pressão, transfere continuamente a suspensão e purga de *abgas* pela linha de topo para o Vaso de *Flash* 1 (VF1) [7]. O VF1 tem como finalidade expandir a suspensão oriunda do R1 através de redução brusca de pressão – definida pela receita de cada *grade* – e remover gás hidrogênio e frações leves não reagidas (*abgas*) direcionando-as ao pós-reator (PR) [8], ao mesmo tempo que é continuamente bombeada suspensão ao segundo reator (R2) [9].

A suspensão alimentada ao R2 contém solvente, catalisador, ativador, polímero e algum teor de gases solubilizados. Além dessa suspensão, são alimentados ao R2 mais solvente fresco [12], eteno [10], 1-butenos (em *grades* copolímero) [11] e reciclo de LM do Vaso de LM 2 [13]. Solvente puro adicional é alimentado para evitar que a suspensão fique muito densa. O catalisador residual presente na suspensão oriunda do R1 é suficiente para que o eteno injetado neste reator reaja, atingindo uma conversão bastante próxima à total. O R2 também opera com o nível em controle, através da transferência de suspensão ao fundo do PR via bombeamento [18]. Os gases não reagidos também são acumulados no topo e purgados por linha de *abgas* ao PR [14]. Essa vazão de purga é controlada de forma a fazer o ajuste do MI do polímero final desejado. Os gases presentes na calota gasosa do topo do R2 também são continuamente analisados em um cromatógrafo análogo ao R1. Uma vez que o R2 opera com baixas concentrações de gás hidrogênio residual, essa etapa permite que as cadeias do PEAD cresçam, resultando em um PEAD com distribuição de massa molar bimodal e MI baixo.

A suspensão enviada ao PR provém do R2 [18] e, adicionalmente, este vaso recebe os gases oriundos da expansão da suspensão no VF1 [8] e *abgas* do R2 [14]. Este vaso é continuamente agitado e mantido na mesma temperatura do R2, e tem a função de promover a reação de monômeros remanescentes na suspensão e a terminação das cadeias, aproveitando qualquer atividade residual do catalisador e hidrogênio não reagido.

Seguindo pelo fluxograma da Figura 5, do pós-reator (PR) a suspensão é transferida ao Vaso de *Flash* 2 (VF2), onde ocorre nova expansão e os gases não reagidos e inertes são separados e enviados para condensadores [20]. A partir deste ponto, esta purga gasosa residual da reação é denominada de *off-gas* e sua relevância para este estudo será descrita na seção 3.2. Pelo fundo do VF2, a suspensão é transferida ao Vaso Pulmão (VP) [21], passando antes por uma primeira etapa de resfriamento em trocadores de calor externos operados com hexano frio da Unidade de Refrigeração de Hexano (URHx). Esta unidade não será detalhada, todavia, seu papel é fornecer hexano refrigerado por compressão (gás R-22) a diversos pontos de utilidades do processo. Do VP a suspensão é bombeada às centrífugas [24].

3.1.3 Separação e secagem

O sistema de separação tem a função de separar o pó de polímero formado do solvente e oligômeros em solução. É composto por centrífugas que permitem uma separação inicial, mas ainda deixam um teor razoável de solvente junto ao polímero. A fase líquida separada é um licor-mãe de baixo teor de 1-buteno e é enviado ao Vaso de LM 1 [25]. Deste vaso acumulador, o LM pode ser reciclado ao R1 [6], na forma de solvente, ou direcionado para a tancagem de LM [29]. A torta úmida que sai das centrífugas – rica em pó PEAD e elevado teor de umidade de hexano - é transportada através de uma rosca para um secador de leito fluidizado de dois estágios [26]. A torta úmida é descarregada no topo do secador (primeiro estágio ou leito superior) e é fluidizada por um fluxo ascendente de gás inerte aquecido [44], promovendo vaporização do solvente e arrastando-o por uma corrente gasosa no topo [36].

A corrente aquecida de gás inerte opera em circuito fechado no sistema e, após deixar o secador, saturada em solvente vaporizado [36], é direcionada a um ciclone com a finalidade de abater os finos de pó arrastados [37]. Em seguida, a corrente segue para recuperação [39] através do resfriamento para condensação do solvente carregado na Lavadora de Nitrogênio e é novamente aquecida [40] para retornar ao fundo do secador [44]. A corrente de solvente (licor-mãe) recuperada no fundo do lavador de nitrogênio é desviada para uso na Unidade de Recuperação de Buteno (URB) [47] e, paralelamente, é enviada ao Vaso de LM 1 [27] ou Vaso de LM2 [46]. A descarga pelo fundo do secador [38] é composta pelo pó do polímero seco. Esta saída recebe equalização com os finos de pó abatidos no ciclone [37] e é enviada por transporte pneumático para silos de armazenamento intermediários. No trecho aos silos, há um ponto de coleta [48] em que são retiradas amostras de pó PEAD seco para ensaios de densidade antes das etapas finais de aditivação e extrusão (aglutinação do pó em *pellets*).

3.2 Formulação do Problema

A purga gasosa residual da reação [20], denominada *off-gas*, é resultante do *abgas* de cada reator, VF1 e VF2 e contém frações de gases leves não reagidos (1-buteno, hidrogênio, eteno), vapores de hexano e inertes. A recuperação dessas matérias-primas é de suma importância uma vez que, além do retorno financeiro considerável, o reaproveitamento reduz a emissão de gás carbônico (CO₂) para atmosfera causada pelo envio desta corrente para *flare*. Dessa forma, cada uma das três plantas direciona seu *off-gas* da reação para sua respectiva Unidade de Recuperação de Buteno (URB) e, em seguida, destina a saída residual de gases destas unidades para a Unidade de Recuperação de *Off-gas* e Hexano (UROGHx), um sistema comum às três plantas. Estas unidades estão representadas na Figura A.3 do Apêndice A e, no Apêndice C, há um descritivo complementar sobre o funcionamento desses sistemas que, apesar de relevantes para o tema, não são o foco de avaliação deste estudo.

Em linhas gerais, o principal objetivo das URBs é recuperar o maior teor de 1-buteno presente na corrente de *off-gas* a partir do resfriamento e condensação dos vapores de hexano presentes, retornando-os para o Vaso de LM 2 [32] da Planta 2. A saída residual de gases destas unidades [52, 54, 56] é direcionada para UROGHx, que tem a proposta de recuperar o residual dos vapores de hexano não abatido nas etapas anteriores [58] e separá-lo das frações leves que serão retornadas para a Unidade de Químicos e Insumos Básicos [57]. Estima-se que a corrente residual de hexano condensada na UROGHx [58] contenha dissolvido em torno de 8% de eteno e 2% de 1-buteno em teor mássico e esses percentuais variem conforme a composição do *off-gas* purgado nas três plantas operando ao mesmo tempo.

A unidade de produção descrita teve seu início de operação na década de 80 e, por muitos anos, a demanda de mercado por PEAD homopolímero ou copolímero de baixa massa molar era predominante. Nos últimos anos, cresceu a demanda comercial pelo segmento de copolímeros, fazendo as plantas enfrentarem limitantes de operação e projeto, a saber:

- A maior concentração de comonômero solubilizado em LM sobrecarrega as destilações que purificam solvente hexano a partir dos tanques de LM, alimentados pelas correntes de solvente reciclado do processo [29 e 58]. A destilação de LM mais concentrada em comonômero contamina as tancagens de hexano fresco, uma vez que a fração de 1-buteno é recuperada junto a corrente de topo (vapor de hexano) na destilação.
- A maior presença de comonômero residual nas tancagens de hexano fresco impacta negativamente a densidade e as propriedades mecânicas desejadas para o PE no R1 (fração de baixa massa molar do PE), como a resistência ao tensofissuramento (ESCR). Na produção de polímeros bimodais – com o sistema de reatores operados em série –, o comonômero puro é alimentado apenas ao R2 [11]. Desse modo, a vazão de hexano fresco para o R1 [5] deve ser maior em relação a vazão para o R2 [12], visando garantir a baixa concentração de 1-buteno na corrente de alimentação do mesmo [6]. Se continuamente o teor residual de 1-buteno aumenta na alimentação de hexano fresco para o R1 [5], o controle de qualidade não é assegurado.
- O compromisso entre produtividade e menor custo de consumo de matéria-prima exige melhor desempenho do sistema de recuperação do 1-buteno contido no *off-gas* através da eficiência das URBs e UROGHx todavia estas são limitadas pela temperatura das correntes de hexano refrigerado da URHx, o que envolve um escopo mais abrangente de investimentos.
- A produção de *grades* copolímeros com elevado teor de 1-buteno gera maior quantidade de cera (subproduto e oligômero de baixa massa molar) solúvel em hexano, que gera *fouling*. Um programa de produção mais frequente desses produtos demanda um número maior de paradas para cozimentos dos reatores e desobstruções de linhas e bombas.

Com base na problemática acima, a engenharia implementou um alinhamento piloto adicional como melhoria. Historicamente, até novembro de 2019, todos os líquidos condensados nos permutadores da UROGHx eram enviados para a tancagem de LM [58] para, posteriormente, serem destilados e removidos oligômeros. A partir de então, o novo alinhamento desvia o LM condensado da UROGHx para o Vaso de LM 2 [33] (rico em 1-buteno)

da Planta 2. Com essa modificação, acredita-se ter aumentado a capacidade de reciclo do comonômero no sistema para o R2 e, também, ter reduzido o potencial de contaminação das tancagens de hexano fresco, o que acontecia frequentemente pelo alinhamento antigo [58].

3.2.1 Proposta de estudo

Cada *grade* tem uma especificação – faixa de variação aceitável – para as propriedades finais. A densidade é um parâmetro relevante para o PE em função da sua relação com a rigidez e resistência mecânica da resina final e, no caso de *grades* copolímeros bimodais, ela é regulada pela dosagem de comonômero no R2 (fração de alta massa molar do PE). Em um sistema com recuperação de comonômero como descrito neste estudo de caso, a dosagem se dá tanto por injeção via válvula de matéria-prima bruta [11] ou por reciclo de licor-mãe via Vaso de LM 2 [12]. Dosando-se mais comonômero, aumenta-se a formação de ramificações laterais na cadeia principal do polímero e, por consequência, a densidade diminui. Acredita-se que após a implementação do novo alinhamento descrito, há alterações perceptíveis nas variáveis de processo envolvidas no controle de densidade do produto e a curva de distribuição de densidade do pó de PEAD no ponto [48], permitindo uma nova avaliação sobre as faixas de recomendação dessas variáveis e possibilidade de redução da vazão de 1-buteno de matéria-prima bruta [11] na receita dos *grades*, o que otimiza os custos de consumo desta matéria-prima. Contudo, essa necessidade de revisão ainda não foi validada estatisticamente.

Este estudo propõe uma avaliação do impacto após a mudança de alinhamento operacional no sistema de recuperação de comonômero [33] sobre variáveis de processo envolvidas no controle de densidade do produto e a distribuição de densidade do pó de PEAD no ponto [48] em diferentes cenários de *mix* de *off-gas* típicos operados paralelamente nas plantas. As variáveis de interesse mencionadas e os cenários propostos estão descritos nas Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente. Para um determinado *grade* copolímero de alto teor de buteno A produzido na Planta 2 nos dois diferentes cenários de *mix* apresentados, deseja-se avaliar duas propostas: **(A)** se as variáveis de interesse diferem de forma estatisticamente significativa *antes* e *após* a mudança de alinhamento operacional [33] em cada um dos cenários de *mix* e **(B)** se as variáveis de interesse *após* a mudança de alinhamento operacional [33] diferem de forma estatisticamente significativa entre os dois cenários de *mix*.

Tabela 2: Variáveis envolvidas no controle de densidade consideradas para o estudo.

Variável de interesse	Unidade	Descrição
$\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$	% mol/% mol	Relação fração molar 1-buteno/eteno no domo do R1
X_{C4Hx}	% mol	Fração molar de 1-buteno na corrente de admissão de hexano fresco para R1 (cromatógrafo)
$\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$	% mol/% mol	Relação fração molar hidrogênio/eteno no domo do R2
DE	g/cm ³	Densidade do pó PEAD seco coletado no ponto [48]

Tabela 3: Cenários de *mix* de *off-gas* (composição de baixo ou médio teor de 1-buteno) das plantas em operação simultânea a serem considerados para as comparações.

Cenário	Planta 1	Planta 2	Planta 3
1	baixo teor de 1-buteno	<i>grade</i> A (alto teor de 1-buteno)	baixo teor de 1-buteno
2	médio teor de 1-buteno	<i>grade</i> A (alto teor de 1-buteno)	baixo teor de 1-buteno

4 Metodologia

A abordagem estatística para comparação de distribuição de dados buscando avaliar o impacto da mudança de alinhamento operacional nas variáveis do processo envolvidas no controle de densidade do processo *Slurry*, conforme proposta de estudo na subseção 3.2.1, consistiu em cinco macro etapas: (1) coleta e construção do banco de dados; (2) tratamento de dados; (3) subdivisão do banco de dados em grupos; (4) análise descritiva dos grupos de dados; (5) escolha e aplicação adequada de testes paramétricos ou não paramétricos.

4.1 Banco de Dados

A construção do banco de dados deste estudo consistiu em três passos: (1) a coleta de resultados de densidade de amostras de rotina do pó PEAD seco do *grade* A no ponto [48]; (2) o cálculo de correção temporal para estimar o intervalo (horário de início e fim) de formação do produto em cada reator para cada carga da planta; (3) a coleta de variáveis de processo de interesse pelo *PI DataLink*[®], um *plugin* para o *Microsoft Excel*[®] do software *PI System*[®].

4.1.1 Coleta de amostras do pó PEAD e ensaios de densidade

As amostras de rotina para análise de densidade do pó PEAD seco foram coletadas, por regra, todos os dias às 9h no ponto [48] e direcionadas para o Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ) da unidade. A determinação da densidade foi realizada de acordo com a norma *ASTM D792* através de densímetro automático *Toyo Seiki Densimeter-H*. O resultado de densidade da amostra, em g/cm^3 , trata-se da média da avaliação de três corpos de prova imersos nas mesmas condições de climatização. A incerteza determinada para este ensaio é de 0,0011 (absoluta) ou 0,11% (percentual). Os resultados das análises realizadas pelo LCQ são disponibilizados em sistema digital de apoio a produção e foram obtidos 211 resultados de análises de densidade de pó do *grade* A produzido na Planta 2 em 2018, 2019 e 2020.

4.1.2 Correção Temporal

A amostra para a análise de densidade do pó PEAD é coletada intermediária ao trajeto para os silos de pó no ponto [48], após todos os sensores das variáveis de processo que devem ser analisadas neste estudo. Dessa forma, torna-se necessário estimar o tempo médio de residência τ das etapas do processo conforme a carga média de operação da planta para que as variáveis de interesse do estudo e auxiliares sejam coletadas via *PI DataLink*[®] durante o intervalo de formação correspondente da amostra (resultado de densidade) no R1 e R2.

No caso de reatores CSTR que operam em modo contínuo e condições estacionárias, considera-se o conteúdo (massa reacional) constante, ou seja, o fluxo de entrada é igual ao de saída (Isenmann, 2018). Portanto, pode-se definir o tempo médio de residência τ sendo a relação entre o volume reacional (V_R) e a vazão volumétrica \dot{V} de admissão ou descarga, de acordo com a equação (4.1). Segundo Isenmann (2018) o tempo médio de residência τ é o tempo necessário para preencher o volume reacional com o fluxo de admissão estabelecido.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_a} = \frac{V_R}{\dot{V}_a} \quad (4.1)$$

onde τ corresponde ao tempo médio de residência hidrodinâmico [s]; V_R ao volume útil do reator CSTR ocupado pela mistura reacional [m^3]; \dot{V}_a ao fluxo de admissão (reagentes +

solventes + catalisador) [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]; \dot{V}_d ao fluxo de descarga (produtos + solventes + catalisador) [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]. Essa definição de cálculo pode ser estendida para as demais etapas e equipamentos do processo que operam igualmente em modo contínuo e condições estacionárias.

O estudo da defasagem temporal foi realizado, então, em quatro passos:

- I. Subdivisão do processo em oito operações unitárias básicas: reator 1 (R1), vaso de flash 1 (VF1), reator 2 (R2), pós-reator (PR), vaso de flash 2 (VF2), vaso pulmão (VP), decantadores centrífugos (DC) e secador de leito fluidizado (SLF).
- II. Descrever as considerações e simplificações plausíveis, detalhadas no Apêndice D.
- III. Adaptação da equação (4.1) para equação (4.2) visando fácil aplicação da definição em cada operação unitária com base em *tags* de variáveis disponíveis para leitura no *PI System*[®]. Os *tags* selecionados estão dispostos na Tabela D.1 do APÊNDICE D.

$$\tau = \frac{m_s}{\dot{m}_a} \quad (4.2)$$

$$m_s = \frac{\text{nível}}{100} \times V \times \rho_s \quad (4.3)$$

onde τ corresponde ao tempo médio de residência hidrodinâmico [h]; m_s a massa de suspensão ocupada [t]; \dot{m}_a ao fluxo total de admissão [t/h]; *nível* a leitura do sensor de nível do equipamento [%]; V ao volume de projeto do equipamento [m^3] e ρ_s a densidade média da suspensão no local [t/m^3]. As considerações aplicadas no cálculo para cada operação unitária e equacionamentos individuais estão no Apêndice D.

- IV. Simulação em *Microsoft Excel*[®] dos tempos de residência de cada operação unitária e global (do R1 ao ponto [48]), a partir de histórico de condições reais em que a planta produziu o *grade A* em 17 cargas médias totais, de 9 t/h a 17 t/h, espaçadas de 0,5 t/h de diferença, correspondendo às condições de operação mais comuns.

Os resultados aproximados obtidos estão na Tabela D.3 do Apêndice D. A partir do conhecimento do dia e horário de coleta de cada amostra no ponto [48], calculou-se a carga média total de operação da planta nas 6 horas anteriores via *PI DataLink*[®] e adotou-se, conforme a Tabela D.3, o tempo de residência global ($\tau_{R1 \text{ ao } [48]}$) e individuais (τ_{R1} , τ_{VF1} e τ_{R2}) para determinação dos intervalos de formação da amostra no R1 e R2. Por exemplo, para uma amostra coletada em 23/11/2018 às 09:00h e carga média total de 13,0 t/h nas 6 horas antecedentes à coleta, os intervalos de 03:14h a 06:13h e 06:17h a 07:11h foram tomados como estimativas para a formação do produto no R1 e no R2, respectivamente. Esse procedimento foi realizado para todas as 211 amostras selecionadas (subseção 4.1.1).

4.1.3 Coleta de Dados via *PI System*[®]

A última etapa da construção do banco de dados se deu através da coleta de variáveis de interesse do processo e auxiliares correspondentes a cada amostra pelo *PI DataLink*[®]. O *PI System*[®] é um historiador de dados que coleta informações da planta via sistema SDCD – através de sensores, medidores e *inputs* de análises de laboratório – e as armazena e gerencia por meio de *tags* e *timestamps*. Foram realizadas leituras médias dos *tags* de interesse em cada reator – conforme Tabela 4 e Tabela 5: – a cada 5 minutos, considerando os limites de início e fim de cada intervalo de formação do produto no R1 e no R2 para cada amostra de densidade, conforme determinado na subseção 4.1.2. Além das variáveis disponíveis por *tags*, as variáveis RC_{R1} , $\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$, $\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$, $Y_{C4/C2R2}$, $\left(\frac{X_{H2R2}}{X_{C2R2}}\right)$ e $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$ foram calculadas indiretamente.

Tabela 4: Variáveis de processo de interesse consideradas na coleta de dados do R1.

Variável	Unidade	Fonte	Descrição
\dot{m}_{aC2R1}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de eteno para o R1
\dot{m}_{aH2R1}	kg/h	tag	Fluxo mássico de admissão de hidrogênio para o R1
θ_{C2R1}	-	tag	Relação de carga de eteno (<i>split</i>) para o R1
T_{R1}	°C	tag	Temperatura do fundo do R1
P_{R1}	bar	tag	Pressão total no R1
P_{PC2R1}	bar	tag	Pressão parcial de eteno no R1
P_{PH2R1}	bar	tag	Pressão parcial de hidrogênio no R1
\dot{m}_{aCATR1}	kg/h	tag	Fluxo mássico de admissão de catalisador para o R1
\dot{m}_{aATVR1}	kg/h	tag	Fluxo mássico de admissão de ativador para o R1
X_{C2R1}	% mol	tag	Fração molar de eteno no domo do R1 (cromatógrafo)
X_{H2R1}	% mol	tag	Fração molar de hidrogênio no domo do R1 (cromatógrafo)
X_{C4R1}	% mol	tag	Fração molar de 1-buteno no domo do R1 (cromatógrafo)
\dot{m}_{aHxFR1}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de HxF para o R1
\dot{m}_{aLMR1}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de LM para o R1
X_{C4Hx}	% mol	tag	Fração molar de 1-buteno na corrente de admissão de hexano fresco para R1 (cromatógrafo)
IF_{R1}	g/min	tag	Índice de Fluidex (190/5) da suspensão no R1
RC_{R1}	t/kg	calculado	Rendimento catalítico
$\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$	% mol/% mol	calculado	Relação fração molar hidrogênio/eteno no domo do R1
$\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$	% mol/% mol	calculado	Relação fração molar 1-buteno/eteno no domo do R1

Tabela 5: Variáveis de processo de interesse consideradas na coleta de dados do R2.

Variável	Unidade	Fonte	Descrição
\dot{m}_{aC2R2}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de eteno para o R2
\dot{m}_{aC4R2}	kg/h	tag	Fluxo mássico de admissão de 1-buteno para o R1
θ_{C2R2}	t/t	tag	Relação de carga de eteno (<i>split</i>) para o R2
T_{R2}	°C	tag	Temperatura do fundo do R2
P_{R2}	bar	tag	Pressão total no R2
P_{PC2R2}	bar	tag	Pressão parcial de eteno no R2
P_{PH2R2}	bar	tag	Pressão parcial de hidrogênio no R2
P_{PC4R2}	bar	tag	Pressão parcial de 1-buteno no R2
X_{C2R2}	% mol	tag	Fração molar de eteno no domo do R2 (cromatógrafo)
X_{H2R2}	% mol	tag	Fração molar de hidrogênio no domo do R2 (cromatógrafo)
X_{C4R2}	% mol	tag	Fração molar de 1-buteno no domo do R2 (cromatógrafo)
\dot{m}_{aHxFR2}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de HxF para o R2
\dot{m}_{aLMR2}	t/h	tag	Fluxo mássico de admissão de LM para o R2
IF_{R2}	g/min	tag	Índice de Fluidex (190/5) da suspensão no R2
$Y_{C4/C2R2}$	kg/t	calculado	Relação mássica da dosagem de 1-buteno por carga de eteno no R2
$\left(\frac{X_{H2R2}}{X_{C2R2}}\right)$	% mol/% mol	calculado	Relação fração molar hidrogênio/eteno no domo do R2
$\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$	% mol/% mol	calculado	Relação fração molar hidrogênio/eteno no domo do R2

Os parâmetros de controle da reação são variáveis referência definidas de forma a garantir as propriedades especificadas desejadas para o polímero e condição estável de operação da unidade, otimizando a produtividade e custos. Para conhecimento, os principais são: $\dot{m}_{a_{C2R1}}$, $\dot{m}_{a_{C2R2}}$, θ_{C2R1} , θ_{C2R2} , T_{R1} , T_{R2} , $\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$, $\left(\frac{X_{H2R2}}{X_{C2R2}}\right)$, $\dot{m}_{a_{C4R2}}$, $\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$, $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$, P_{PC4R1} e P_{PC4R2} .

4.2 Tratamento de Dados

O tratamento dos dados envolve qualquer tipo manipulação necessária antes do uso de técnicas estatísticas para comparação de distribuições. Os dados brutos coletados na subseção 4.1.3 estão sujeitos a ruídos, distúrbios e erros inerentes ao mau funcionamento e calibração dos instrumentos de medição disponíveis. Portanto, esta etapa é essencial para assegurar que os dados de entrada coletados – através dos ensaios de densidade e leituras das variáveis de processo correspondentes pelo *PI System*[®] – reflitam momentos representativos em que a planta operou de forma estável e sem anomalias de processo. A seguir, estão descritos os procedimentos realizados para o tratamento do banco de dados.

4.2.1 Remoção de Outliers

Inicialmente, foram desconsideradas as amostras que apresentavam dados com partidas ou paradas de plantas, *trips* e transições de produto com base na observação dos fluxos mássicos e registros disponíveis. Adicionalmente, eliminou-se *outliers* óbvios com base em conhecimento de processo e uso de diagramas *boxplot* para a visualização da dispersão de dados e identificação de pontos espúrios. Por exemplo, a faixa recomendada para relação hidrogênio/eteno no R1, $\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$, é estar sempre entre 2,5 e 4,0. Assim, amostras que apresentaram dados com valores fora dessa faixa foram descartadas. Analogamente, realizou-se essa abordagem para os outros parâmetros de controle da reação (subseção 4.1.3).

4.2.2 Remoção de Ruído e Detecção de Estado Estacionário

Após a remoção de *outliers*, a próxima etapa consistiu na remoção de ruídos e detecção dos estados estacionários. O método escolhido para a detecção no estado estacionário foi o DER (subseção 2.3.2) com as derivadas estimadas pelo método DWT (2.3.1), que também é responsável pela remoção do ruído branco dos dados. Neste estudo, os dados de entrada foram processados na função *ssdet*, um algoritmo construído em *Python 3* (Giaquinto, 2017) e seus parâmetros de entrada estão apresentados na equação (4.4).

$$ssdet = f(n_{var}, dados, w, x_{est}, I_{ee}, N, wavfunc) \quad (4.4)$$

onde: n_{var} é o número de variáveis de entrada, *dados* é um *dataframe* composto pelos valores das variáveis de entrada, variáveis auxiliares, KPIs e seus *timestamps* em cada ponto, w é o tamanho da janela, x_{est} é o critério utilizado para a detecção do estado estacionário, I_{ee} é o limiar de estacionariedade de projeto (detalhado na subseção 2.3.2), N é o nível de decomposição das *Wavelets* e *wavfunc* é a função de *Wavelet* escolhida (Giaquinto, 2017).

O parâmetro x_{est} determina qual das variáveis, podendo ser uma ou mais, será empregada como critério para detecção do estado estacionário (EE) do conjunto. Por exemplo, para uma única variável, a detecção é baseada nesta e os períodos em que esta estiver no EE são classificados como tal. No caso de mais de uma variável, somente segmentos em comum são classificados como EE. O parâmetro I_{ee} é um valor entre 0 e 1 fornecido pelo usuário e está relacionado com o rigor na detecção do EE, conforme discutido na subseção 2.3.2. O

parâmetro N determina o nível na remoção dos ruídos, uma decomposição em um valor elevado resulta em um efeito prejudicial, cancelando fortemente os ruídos e descaracterizando o sinal. Se a dimensão de x_{est} for maior que 1 ($\dim(x_{est}) > 1$), é possível fornecer valores de I_{ee} e N específicos para cada variável critério x_{est} . Por último, o parâmetro *wavfunc* determina qual a função de *Wavelet* a ser considerada na estimação das derivadas e remoção de ruídos. O usuário pode optar entre duas funções: Haar ou spline quadrática. Em caso de $\dim(x_{est}) > 1$, é possível escolher diferentes funções para atuar sobre cada variável.

Com base na especificação dos parâmetros x_{est} , I_{ee} , N e *wavfunc*, o primeiro passo da função *ssdet* é a divisão dos dados em janelas ou determinação do número de dados por janela, w , informado pelo usuário. Em seguida, o algoritmo estima as derivadas suavizadas de x_{est} e determina o índice de estacionariedade, $I_{dif,i}$, comparando-o com o valor de estacionariedade limiar de projeto, I_{ee} , para informar o estado da janela em questão. Se uma janela de dados em está em EE, a função *ssdet* retorna o número 1, do contrário zero. Em Giaquinto (2017) são detalhadas mais informações acerca da função *ssdet*. Por último, são calculados os percentuais de dados no estado estacionário (%EE), proporcionando uma noção de estabilidade do processo em cada janela. O %EE é dado pela equação (4.5).

$$\%EE = \frac{\text{n}^\circ \text{ de dados no EE}}{\text{n}^\circ \text{ de dados na janela}} \times 100 \quad (4.5)$$

A Tabela 6 a seguir resume as considerações feitas para as especificações dos parâmetros de entrada da função *ssdet* aplicados a este estudo.

Tabela 6: Considerações sobre os parâmetros de entrada da função *ssdet* aplicados ao estudo.

Parâmetros <i>ssdet</i>	Considerações
w	O número de dados informados por janela agrupou os conjuntos de dados de amostras pertencentes a uma mesma campanha do produto. Uma campanha de polimerização de um <i>grade</i> corresponde ao período (dias) em que a planta operou contínuo na produção deste mesmo polímero antes de transitar para outro produto.
x_{est}	Os critérios escolhidos para a detecção do estado estacionário foram as variáveis de controle $X_{H2/C2R1}$, $P_{P_{c2R1}}$ e T_{R1} para dados do R1 e $X_{H2/C2R2}$, $P_{P_{c2R2}}$ e T_{R2} para os dados do R2. Uma variabilidade elevada destes parâmetros dentro de uma determinada janela de dados possivelmente reflete distúrbios de planta.
I_{ee} e N	A escolha da melhor combinação de I_{ee} e N se deu pela avaliação prévia do percentual de dados no estado estacionário (%EE) para uma janela de dados de uma campanha referência estável (escolhida previamente) em 16 cenários diferentes.
<i>wavfunc</i>	A família <i>Wavelet</i> escolhida foi a spline quadrática.

4.2.3 Subdivisão dos Grupos de Dados

Em um estudo estatístico abrangendo um amplo banco de dados, pode ser interessante analisar dados a partir de diferentes agrupamentos, a fim de verificar se existem diferentes tendências. Para a proposta deste estudo (subseção 3.2.1), foram criados subconjuntos a partir dos dados restantes após as etapas de tratamento anteriores, para cada uma das quatro variáveis de estudo de interesse mencionadas na Tabela 2, separadas pelo *antes* e *após* a mudança de alinhamento operacional e cada cenário de *mix* de *off-gas* proposto pela Tabela 3. Essa subdivisão totalizou 16 grupos de dados distintos, cujas nomenclaturas e descrições estão detalhadas na Tabela E.1 do Apêndice E.

4.3 Comparações de Distribuições de Dados

A última etapa da metodologia deste trabalho consistiu na aplicação da Estatística de Inferência a partir de testes de hipóteses paramétricos (Teste t) e não-paramétricos (WMW) para validar o impacto da mudança de alinhamento operacional sobre as variáveis de interesse do estudo, conforme a proposta na subseção 3.2.1. A aplicação dessas técnicas tem por objetivo avaliar se as distribuições de dados dos grupos definidos (subseção 4.2.3) são estatisticamente diferentes. Essencialmente, se os dados coletados das variáveis de interesse são observações representativas, para se obter um resultado confiável dos testes de hipóteses é necessário: (1) realizar a análise descritiva dos grupos de dados e distribuições e (2) escolher e aplicar adequadamente o teste paramétrico ou não paramétrico para comparar os pares de grupos entre si. Essas etapas do trabalho foi realizada no *Minitab Statistical Software*[®].

4.3.1 Análise Descritiva dos Grupos de Dados

Uma coleta de dados pode ser distribuída de muitas maneiras diferentes. É possível avaliar a distribuição de dados de um grupo através de gráficos (histogramas de densidade de frequência), estatística descritivas ou ajuste a alguma distribuição teórica de ordem superior. Essa primeira etapa é importante pois permite ao estatístico compreender a natureza das variáveis estudadas, a distribuição e comportamento individual de cada grupo de dados. Após a subdivisão dos grupos (subseção 4.2.3), a análise descritiva envolveu os seguintes passos:

- I. Estatística descritiva dos grupos de dados com base nos quatro primeiros momentos, conforme exemplificado na subseção 2.4.2.
- II. Teste de aderência dos grupos de dados individuais a distribuições teóricas a partir da estatística de *Anderson-Darling* (Anderson e Darling, 1954). O *Minitab*[®] oferece um pacote de ajuste a 14 distribuições disponíveis⁴.

A estatística de Anderson-Darling (AD) mede o quão bem os dados seguem uma distribuição com base na sua função de distribuição empírica, que consiste em comparar o conjunto de dados de entrada com a função de distribuição acumulada esperada para cada distribuição teórica em particular. O método é baseado na estimativa máxima verossimilhança e mínimos quadrados (Anderson e Darling, 1954), ou seja, assim, mede a distância ao quadrado ponderada a partir dos pontos do gráfico dos dados de entrada até a linha ajustada de determinada distribuição com pesos maiores nas caudas da distribuição. Para um determinado grupo de dados de entrada, o programa exibe um gráfico de probabilidade, calcula o coeficiente AD e o p -valor para o ajuste a cada distribuição disponível. Quanto melhor a distribuição se ajusta aos dados, menor é o coeficiente estatístico AD. Se uma distribuição for um bom ajuste para os dados, os pontos no gráfico seguem uma linha reta, dentro dos limites de confiança e o p -valor é maior do que o nível de significância α definido. Nesse caso, foi escolhido $\alpha = 0,05$. As hipóteses do teste de aderência de distribuição são dadas abaixo.

Hipótese Nula	H_0 : Os dados seguem a distribuição especificada.
Hipótese Alternativa	H_1 : Os dados não seguem a distribuição especificada.

⁴ Normal, Lognormal, Lognormal para 3 parâmetros, Exponencial, Exponencial para 2 parâmetros, Weibull, Weibull para 3 parâmetros, Maior Valor Extremo, Menor Valor Extremo, Gama, Gama para 3 parâmetros, Logística, Loglogística, Loglogística para 3 parâmetros e transformação de *Box-Cox*.

4.3.2 Formulação dos Testes Paramétricos e Não-Paramétricos

A ideia básica para a aplicação do Teste t e *Wilcoxon-Mann-Whitney* (WMW) é considerar que os grupos de dados definidos (subseção 4.2.3) são independentes, cujas observações foram coletadas aleatoriamente. Conforme a proposta de estudo (subseção 3.2.1), esses testes de hipóteses aplicados devem atender dois objetivos: **(A)** comparar se as médias ou distribuições dos grupos de cada variável de interesse em um mesmo cenário são estatisticamente diferentes *antes* e *após* a mudança operacional; **(B)** comparar se as médias ou distribuições dos grupos de cada variável de interesse em dois cenários de *mix* distintos são estatisticamente diferentes *após* a mudança operacional. Dessa forma, a formulação das hipóteses H_0 e H_1 para comparação dos grupos de dados do problema são dadas abaixo.

Proposta (A)

Se a escolha mais adequada for teste paramétrico t de *Student* ou t de *Welch*:

$H_0: \mu_{antes} - \mu_{depois} = 0$, não existe diferença entre as médias dos grupos.

$H_1: \mu_{antes} - \mu_{depois} \neq 0$, existe diferença entre as médias dos grupos.

Se a escolha mais adequada for teste não paramétrico de WMW:

$H_0: \eta_{antes} - \eta_{depois} = 0$, os grupos comparados seguem mesma distribuição.

$H_1: \eta_{antes} - \eta_{depois} \neq 0$, os grupos comparados não seguem mesma distribuição.

Proposta (B)

Se a escolha mais adequada for teste paramétrico t de *Student* ou t de *Welch*:

$H_0: \mu_{cenário\ 1\ depois} - \mu_{cenário\ 2\ depois} = 0$, não existe diferença entre as médias dos grupos.

$H_1: \mu_{cenário\ 1\ depois} - \mu_{cenário\ 2\ depois} \neq 0$, existe diferença entre as médias dos grupos.

Se a escolha mais adequada for teste não paramétrico de WMW:

$H_0: \eta_{cenário\ 1\ depois} - \eta_{cenário\ 2\ depois} = 0$, os grupos seguem mesma distribuição.

$H_1: \eta_{cenário\ 1\ depois} - \eta_{cenário\ 2\ depois} \neq 0$, os grupos não seguem mesma distribuição.

O nível de significância adotado é $\alpha = 0,05$ para comparação dos grupos das variáveis $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$, X_{C4Hx} e $\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$. Para os grupos da variável *DE*, optou-se por um nível de significância maior de $\alpha = 0,10$, devido à incerteza e variação das medições na terceira casa decimal, aumentando o poder de teste. Essa última etapa de aplicação dos testes envolveu três passos:

- I. A escolha adequada entre os testes t de *Student*, t de *Welch* ou WMW para cada caso.
- II. O cálculo da estatística do teste escolhido no *Minitab*®.
- III. A decisão de rejeitar ou não rejeitar H_0 , discutindo os resultados com base em análise gráfica comparativa das dispersões de dados ou as curvas de distribuição dos dados.

5 Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos para a metodologia aplicada no tratamento do banco de dados e a abordagem estatística inferencial para a comparação das distribuições dos grupos de dados visando atender a proposta de estudo da subseção 3.2.1.

5.1 Tratamento de Dados

Conforme descrito na metodologia, o banco de dados foi submetido a três filtros de pré-tratamento: a partir da remoção visual de *outliers* óbvios (subseção 4.2.1), remoção de ruído e detecção de estado estacionário (subseção 4.2.2).

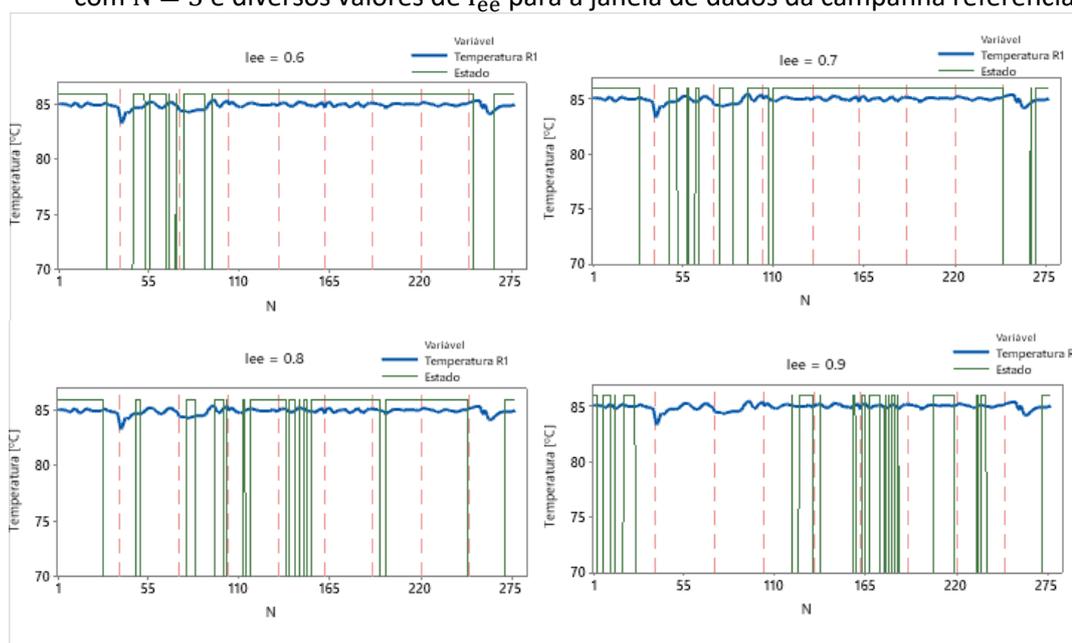
5.1.1 Remoção de outliers

O primeiro filtro descartou 61 das 211 amostras coletadas e disponíveis (subseção 4.1.1) pela observação de partidas e paradas de planta, períodos associados ao início, meio ou fim de uma transição de produto e amostras que apresentavam os principais parâmetros de controle da reação (subseção 4.1.3) fora da faixa de recomendação e operação normal.

5.1.2 Remoção de ruído de detecção de estado estacionário

O segundo e terceiro filtro corresponderam ao processamento do restante das 150 amostras disponíveis na função *ssdet*. Conforme as considerações sobre parâmetros de entrada descritos na Tabela 6 da subseção 4.2.2 e adaptados para este estudo, a escolha prévia de uma campanha referência estável possibilitou a simulação do percentual de dados da janela no estado estacionário (%EE) para cada critério x_{est} em 16 cenários diferentes, definindo a melhor combinação de I_{ee} e N para cada critério x_{est} . Por exemplo, para os dados desta campanha referência, processou-se a função *ssdet* para o perfil de temperatura no R1 ($x_{est} = 'T_{R1}'$) para diferentes valores de I_{ee} mantendo com $N = 3$ fixo. Os cenários obtidos estão apresentados na Figura 6.

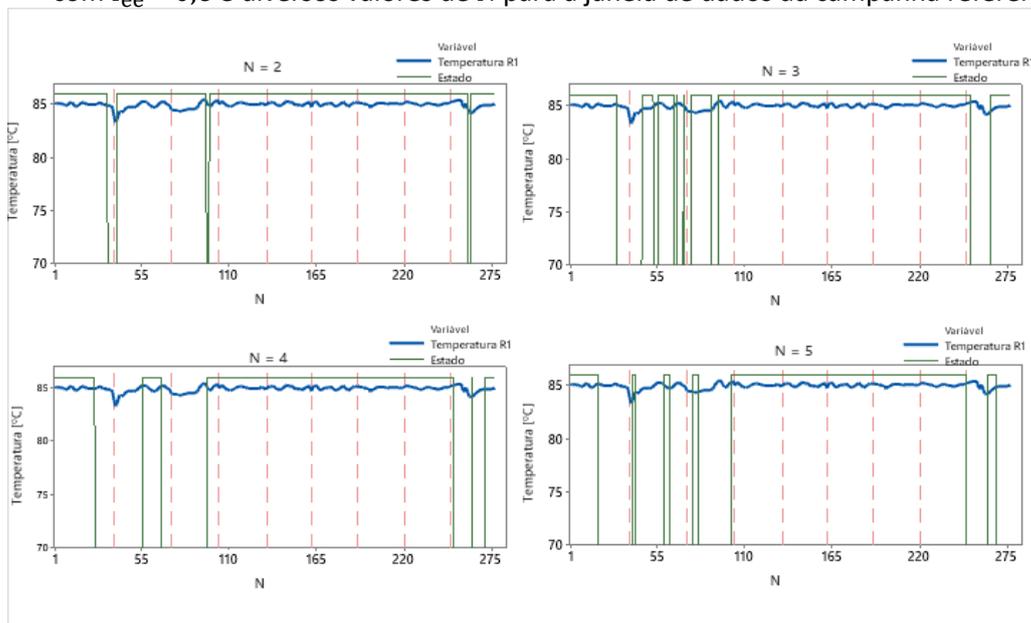
Figura 6: Gráficos da identificação do estado estacionário para o perfil de temperatura no R1 (T_{R1}) com $N = 3$ e diversos valores de I_{ee} para a janela de dados da campanha referência.



Fonte: Autor (2021).

Na Figura 6, a linha verde corresponde a classificação pelo método DER, a linha azul aos valores de x_{est} coletados via *PI DataLink*[®] (subseção 4.1.3) e as linhas verticais pontilhadas rosas divisores referência dos dados das diferentes amostras que fazem parte dessa campanha que, neste caso, contemplou um conjunto de oito amostras coletadas. A resposta do método DER (estado) foi multiplicada por 86 apenas para melhor visualização, assumindo um valor zero quando o EE não é identificado e 86 quando está no EE. Observa-se que, em todos os casos, o método DER detecta as principais mudanças de patamar no x_{est} e as caracteriza como janelas de dados não estacionários, todavia, apresenta diferentes amplitudes para a transição de acordo com I_{ee} , sendo a maior e, conseqüentemente, a mais rigorosa, quando $I_{ee} = 0,9$. Da mesma forma, experimentando o método DER com $I_{ee} = 0,6$ fixo e diferentes valores de N , observa-se que o aumento no número de níveis de decomposição por *Wavelet* reduz a porção da janela no estado estacionário pela maior eliminação de ruídos e intervalos não-estacionários mais amplos. Estes cenários descritos podem ser observados na Figura 7.

Figura 7: Gráficos da identificação do estado estacionário para o perfil de temperatura no R1 (T_{R1}) com $I_{ee} = 0,6$ e diversos valores de N para a janela de dados da campanha referência.



Fonte: Autor (2021).

Após analisar simultaneamente a Figura 6 e Figura 7, observa-se que o cenário ideal para a detecção de estado estacionário seria com $I_{ee} = 0,9$ e $N = 5$, pois considera com sensibilidade cada mudança de patamar, sendo altamente confiável com respeito ao EE. Todavia, como os dados podem apresentar diferentes comportamentos em janelas distintas, o cenário ideal e mais rigoroso não é o melhor. Devido ao número de dados por janela (w) escolhido agrupar dados de amostras diferentes de uma mesma campanha, com valores de x_{est} fluando em torno de um valor médio muito próximo, as transições de patamares próximas das linhas verticais pontilhadas rosas podem corresponder a falsas mudanças de patamar no sinal apontadas pelo método DER.

Na Tabela 7 e Tabela 8 a seguir, encontram-se os resultados das simulações (%EE) da campanha referência para cada critério x_{est} considerado individualmente e os diferentes cenários de I_{ee} e N testados. Baseando-se nesses resultados e na análise preliminar discutida anteriormente, foram adotados valores intermediários I_{ee} e N para cada x_{est} , conforme

Tabela 9, de forma a evitar que algumas janelas fiquem sem valor representativo por falta de intervalos no EE, sendo preferível valores próximos e mais representatividade do conjunto ao reduzir o I_{ee} . Essa referência serviu de base para processar o algoritmo para as demais campanhas e conjuntos de dados posteriormente. Por fim, o tratamento de dados pela função *ssdet* sinalizou mais 19 amostras (conjuntos de dados) com formação relativamente instável pela análise individual de cada x_{est} nos valores de I_{ee} e N assumidos, as quais foram descartadas, restando 131 amostras das 211 disponíveis inicialmente (subseção 4.1.1). É importante salientar que essa seleção foi cautelosa, desconsiderando-se apenas as amostras que apresentavam períodos de dados não-estacionários no R1 ou R2 pelo método DER afastados das linhas verticais pontilhadas rosas.

Tabela 7: Percentual da janela da campanha referência no estacionário (%EE) de acordo com cada variável critério definida para o R1 e diferentes valores de I_{ee} e N .

$N \backslash I_{ee}$		$\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$				$P_{P_{C2R1}}$				T_{R1}			
		0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,8	0,9
2		92%	92%	89%	77%	93%	92%	89%	81%	94%	91%	79%	46%
3		89%	84%	78%	63%	90%	88%	79%	50%	82%	73%	60%	23%
4		78%	66%	56%	27%	81%	71%	59%	23%	69%	64%	57%	38%
5		61%	47%	19%	1%	75%	70%	53%	23%	62%	57%	51%	39%

Tabela 8: Percentual da janela da campanha referência no estacionário (%EE) de acordo com cada variável critério definida para o R2 e diferentes valores de I_{ee} e N .

$N \backslash I_{ee}$		$\left(\frac{X_{H2R2}}{X_{C2R2}}\right)$				$P_{P_{C2R2}}$				T_{R2}			
		0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,8	0,9
2		88%	84%	78%	60%	93%	90%	84%	48%	82%	71%	51%	21%
3		76%	67%	56%	32%	87%	78%	41%	9%	59%	48%	33%	12%
4		59%	49%	35%	22%	82%	62%	52%	62%	69%	53%	37%	10%
5		45%	33%	22%	0%	70%	55%	43%	16%	37%	16%	1%	0%

Tabela 9: Valores de N e I_{ee} assumidos para a função *ssdet* após a realização dos testes com a campanha referência.

x_{est}	N	I_{ee}
$X_{H2/C2R1}$	3	0,7
$P_{P_{C2R1}}$	3	0,7
T_{R1}	3	0,6
$X_{H2/C2R2}$	2	0,7
$P_{P_{C2R2}}$	2	0,7
T_{R2}	2	0,6

5.2 Comparações de Distribuições de Dados

5.2.1 Análise Descritiva dos Grupos de Dados

Conforme descrito na metodologia (subseção 4.3.1), o primeiro passo da análise descritiva dos grupos de dados após o tratamento e subdivisão do banco de dados, consistiu na caracterização dos grupos com base nos quatro primeiros momentos (subseção 2.4.2). Os valores numéricos obtidos pelo *Minitab*[®] estão dispostos na Tabela E.2 do Apêndice E. Essas

estatísticas descritivas adicionaram detalhes sobre os grupos que permitiram compará-los posteriormente entre si na etapa de escolha dos testes de hipóteses a serem aplicados.

Em seguida, o segundo passo da análise descritiva dos grupos de dados tratou do teste de aderência de cada grupo individual a um pacote de 14 distribuições teóricas disponíveis oferecido pelo *Minitab*®. Em sua maioria – com exceção dos grupos (n), (o) e (p) –, os grupos rejeitaram a hipótese nula H_0 para o nível de significância $\alpha = 0,05$ determinado ($p - \text{valor} \leq \alpha$). Todavia, o valor do menor coeficiente estatístico de *Anderson-Darling* (AD) calculado para as 14 diferentes distribuições disponíveis permitiu observar qual ajuste melhor se aproximava e descrevia o formato e distribuição individual de cada grupo de dados. Essas informações foram inclusas na Tabela E.2 do Apêndice E.

5.2.2 Escolha dos Testes de Hipóteses Aplicados

Com base nos quatro primeiros momentos característicos de cada grupo de dados e o resultado do teste de aderência anterior, optou-se pela aplicação do Teste *t*:

- I. Os pares em que ambos eram melhor ajustados para a Normal pelo coeficiente de *Anderson-Darling* (AD). Na proposta de estudo **(A)**, foram os pares de grupos (m) e (n), (o) e (p) e, para a proposta de estudo **(B)**, são os pares (n) e (o).
- II. Os pares em que um grupo melhor ajustava para a distribuição Normal pelo coeficiente calculado de *Anderson-Darling* (AD) e outro uma distribuição simétrica de ordem superior, como a Lognormal. Essa consideração também levou em conta a curtose próxima dos grupos e valor da mediana próxima do valor da média. Na proposta **(A)** do estudo, foram os pares (c) e (d).

Os pares de grupos mencionados acima, após a decisão pelo teste paramétrico, foram testados quanto a igualdade de variância pelo método de *Bonett* (Bonett, 2006) disponível no *Minitab*® para um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela E.3 do Apêndice E. Todos os pares de grupos testados rejeitaram a hipótese nula H_0 para igualdade das variâncias, o que justificou a aplicação do teste paramétrico *t* de *Welch*.

Todos demais pares de grupos e combinações necessárias foram comparados pelo teste não paramétrico de WMW. Ainda que para grupos com dados amostrais grandes ($N > 15$) e não severamente assimétricos o *Suporte Minitab18*® valide a aplicação da análise paramétrica *t* de *Welch* devido maior poder de teste, Siegel et al. (2006) reforçam que a decisão deve estar na análise se a média ou mediana representa com mais precisão o centro da distribuição dos dados. Uma vez que esses os pares de grupos remanescentes possuem distribuições não-normais semelhantes entre si e seus centros de distribuição são melhor representados pela mediana (Tabela E.2), optou-se pelo teste não-paramétrico WMW.

5.2.3 Avaliação estatística do impacto da mudança de operacional nas variáveis envolvidas no controle de densidade do PEAD em diferentes cenários de *mix* de *off-gas*

Resultados obtidos

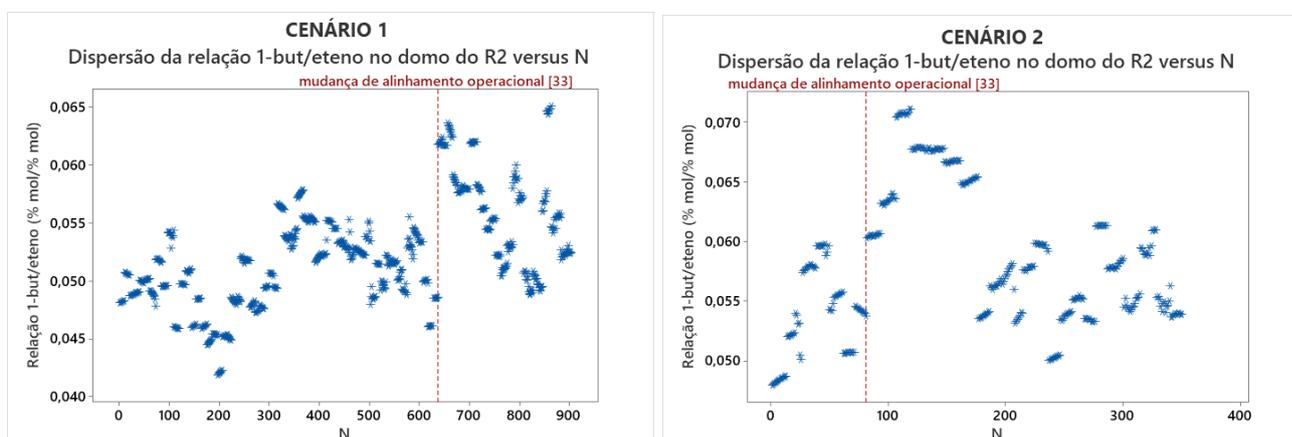
Os resultados numéricos dos testes paramétricos e não paramétricos para a proposta de estudo **(A)** e **(B)** estão na Tabela E.4 e Tabela E.5 do Apêndice E, respectivamente. Estes

resultados serão discutidos individualmente a seguir de acordo com cada variável de interesse estudada.

Relação Fração Molar de 1-buteno/eteno no domo do R2

Para a proposta de estudo **(A)**, conforme os resultados obtidos na primeira linha e coluna da Tabela E.4 do Apêndice E, no cenário 1, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da relação 1-buteno/hexano no domo do R2 *antes* e *após* a mudança de alinhamento operacional [33] são estatisticamente diferentes para os grupos comparados dentro do mesmo cenário de *mix* – neste caso, os grupos (a) versus (b). O baixo valor de \overline{W}_x em relação a \overline{W}_y evidencia o baixo entrelaçamento dos dados dos grupos comparados após a ordenação, ou seja, os postos das observações do grupo (a) predominando as ordens inferiores em relação aos postos de observações do grupo (b). Esse elevado grau de separação dos dados confirma que as distribuições comparadas são distintas. No cenário 2, primeira linha e segunda coluna da Tabela E.4 do Apêndice E, aplicada a estatística do teste *t* de *Welch*, analogamente *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05 e se rejeita a hipótese nula H_0 . Nesse caso, há evidências de que as médias das distribuições dos grupos (c) versus (d) são significativamente diferentes. Essas evidências são observadas no diagrama de dispersão da variável para os grupos de dados na Figura 8 abaixo. O número total de observações (N) dos dados comparados está plotado em ordem cronológica do tempo e a linha divisória vermelha faz a distinção dos conjuntos de dados, um referente às observações coletadas antes da mudança de alinhamento do sistema e o outro após.

Figura 8: Dispersão das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno antes e depois da implementação do alinhamento piloto [33] nos dois cenários de *mix* estudados.



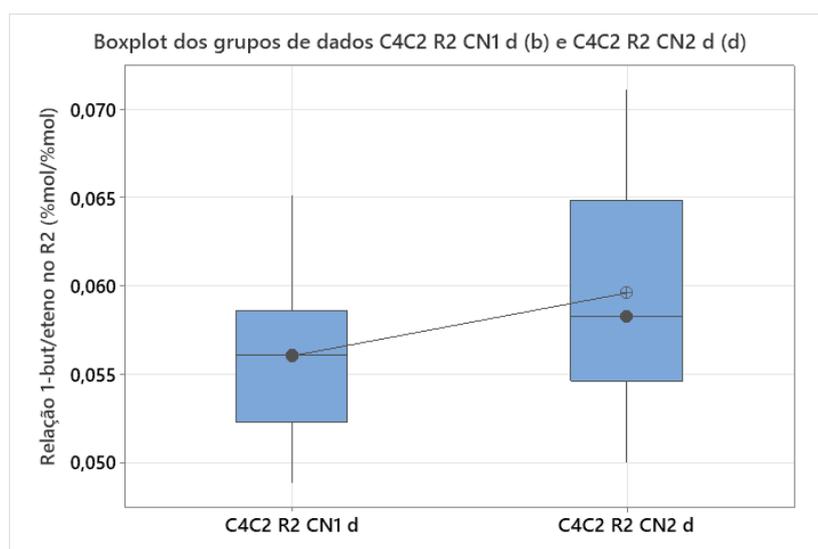
Fonte: Autor (2021).

É possível constatar pelos gráficos de dispersão da variável uma tendência de aumento nos valores observados após a implementação do novo alinhamento [33] para ambos os cenários estudados. Esse fenômeno é esperado devido dois fatores: (1) o aumento da concentração de 1-buteno no Vaso de LM 2 que é reciclado para o R2 [13] e (2) o controle em malha aberta para vazão de alimentação de comonômero no R2 [11]. Não há um modelo preditivo que estabeleça uma correlação exata da densidade do polímero formado a partir da relação 1-buteno/eteno e a vazão de comonômero alimentada para o R2. Este processo é feito de modo heurístico, buscando resultados de densidades no ponto [48] em campanhas anteriores e balizando os ajustes necessários. A carência de um modelo preditivo, seja

empírico ou fenomenológico, acarreta atrasos na busca do centro recomendado para a variável.

Para a proposta de estudo **(B)**, conforme resultado obtido na primeira coluna da Tabela E.5 do Apêndice E, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da relação 1-buteno/eteno no domo do R2 são estatisticamente diferentes para cenários de *mix* distintos após a mudança de alinhamento operacional [33], ou seja, grupos (b) versus (d). Conforme o *boxplot* da Figura 9 abaixo, é possível observar que a mediana do grupo (d) no cenário 2 é maior em relação a mediana do grupo (b) no cenário 1 e, a dispersão da distribuição no cenário 2 é maior que a do cenário 1. Com base nestes dados, pode-se validar que o cenário 2 é mais impactado pela mudança operacional, levando em consideração que a operação das plantas nesse *mix* concentra maior teor de 1-buteno no *off-gas* direcionado para UROGHx e, portanto, maior teor de comonômero recuperado e realimentado no R2 pelo novo alinhamento [33].

Figura 9: Diagrama *boxplot* das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 depois da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de *mix*.



Fonte: "Autor (2021).

Fração molar de 1-buteno em hexano no R1

Para a proposta de estudo **(A)**, conforme os resultados obtidos na segunda linha da Tabela E.4 do Apêndice E para os cenários 1 e 2, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da variável fração molar de 1-buteno em hexano no R1 antes e após a mudança de alinhamento operacional [33] são estatisticamente diferentes para os grupos comparados dentro do mesmo cenário de *mix* – neste caso, são os grupos (e) versus (f) e (g) versus (h). Essa observação é confirmada pelo diagrama de dispersão da variável para os grupos de dados na Figura E.1 do Apêndice E. É possível constatar pelos gráficos de dispersão da variável que as tancagens de hexano fresco apresentavam elevada contaminação com teor de 1-buteno antes da implementação do novo alinhamento e, após a mudança, observou-se uma queda nos valores registrados para ambos cenários estudados. No alinhamento antigo [58], todos os líquidos de hexano condensadores na UROGHx eram

enviados para as tancagens de LM para, posteriormente, serem destilados e removidos oligômeros. Por sua vez, a destilação do LM mais concentrado em comonômero potencializava o arraste de 1-buteno para as tancagens de hexano fresco pela fração leve do comonômero recuperada junto a corrente de topo.

Para a proposta de estudo **(B)**, conforme o resultado obtido na segunda coluna da Tabela E.5 do Apêndice E, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da variável fração molar de 1-buteno em hexano no R1 são estatisticamente diferentes para cenários de *mix* distintos *após* a mudança de alinhamento operacional [33], ou seja, grupos (f) versus (h). Conforme o *boxplot* da Figura E.4 do Apêndice E, é possível observar que as medianas dos grupos são muito próximas, todavia a dispersão no cenário 1 é consideravelmente maior. Apesar da decisão acertada pelo resultado da estatística de WMW, a comparação da mediana e dispersão entre os grupos é contrária do esperado. O grupo (h) do cenário 2 deveria apresentar a mediana maior e dispersão mais larga se comparada ao grupo (f) do cenário 1, levando em consideração que a operação das plantas nesse *mix* concentra maior teor de comonômero no LM que deve ser destilado.

Relação Fração Molar de 1-buteno/eteno no domo do R1

Para a proposta de estudo **(A)**, conforme os resultados obtidos na terceira linha da Tabela E.4 do Apêndice E para os cenários 1 e 2, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística do teste de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da relação de 1-buteno/eteno no domo do R1 *antes* e *após* a mudança de alinhamento operacional [33] são estatisticamente diferentes para os grupos comparados dentro do mesmo cenário de *mix* – neste caso, são os grupos (i) versus (j) e (k) versus (l). Essa observação é confirmada pelo gráfico de dispersão da variável para os grupos de dados na Figura E.2: do Apêndice E. Observa-se pelos gráficos de dispersão uma tendência de queda no valor da variável em ambos cenários estudados, o que está dentro do esperado. Para a produção de polímeros bimodais – com o sistema de reatores operados em série –, o comonômero puro é alimentado apenas ao R2 [11]. Logo, a relação fração molar 1-buteno/eteno no domo do R1 é um reflexo da queda na fração molar de 1-buteno residual de em hexano fresco alimentado para o R1 [5], conforme discutido anteriormente.

Para a proposta de estudo **(B)**, conforme o resultado obtido na terceira coluna da Tabela E.5 do Apêndice E, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,05, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística de WMW. Há evidências que as medianas e distribuições da relação 1-buteno/eteno no domo do R1 é estatisticamente diferente para cenários de *mix* distintos *após* a mudança de alinhamento operacional [33], ou seja, grupos (j) versus (l). Conforme o *boxplot* da Figura E.5 do Apêndice E, é possível perceber que a mediana e a dispersão do grupo (j) do cenário 1 é maior em relação a mediana e dispersão do grupo (l) do cenário 2. Apesar da decisão acertada pelo resultado da estatística de WMW, a comparação da mediana e dispersão entre os grupos é contrária do esperado. O grupo (l) do cenário 2 deveria apresentar a mediana das observações maior e a dispersão mais larga em relação ao grupo (j) do cenário 1, levando em consideração que a operação das plantas nesse *mix* concentra maior teor de comonômero no LM que deve ser destilado.

Densidade do pó de PEAD no ponto [48]

Para a proposta de estudo **(A)**, conforme os resultados obtidos na quarta linha da Tabela E.4 do Apêndice E para os cenários 1 e 2, *p-valor* é maior que o nível de significância de 0,1, portanto não se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística do teste t de *Welch*. Portanto, não há evidências suficientes para concluir que as médias da distribuição de densidade do pó no ponto [48] *antes* e *após* a mudança de alinhamento operacional [33] são estatisticamente diferentes para os grupos comparados dentro do mesmo cenário de *mix* – neste caso, são os grupos (m) versus (n) e (p) versus (o). Os histogramas da Figura E.3 do Apêndice E corroboram que houve pouco ou nenhum deslocamento significativo nas curvas de distribuição da variável para os grupos comparados. Esse é um ponto de observação questionável, uma vez que a expectativa é que a densidade do pó coletado no ponto [48] seja menor no cenário 2 após a mudança, levando em consideração a tendência de aumento observada na relação 1-buteno/eteno no domo R2. Por outro lado, o efeito da queda significativa observada na relação 1-buteno/eteno no domo do R1 pode contribuir como um efeito “compensatório” na propriedade da resina, que deve ser mais bem avaliado e estudado. De qualquer forma, não há evidência que o processo sofreu alteração na sua capacidade.

Para a proposta de estudo **(B)**, conforme o resultado obtido na quarta coluna da Tabela E.5 do Apêndice E, *p-valor* é menor que o nível de significância de 0,1, portanto se rejeita a hipótese nula H_0 para estatística do teste t de *Welch*. Há evidências que as médias das distribuições da densidade do pó coletado no ponto [48] são estatisticamente diferentes para cenários de *mix* distintos *após* a mudança de alinhamento operacional [33], ou seja, grupos (n) versus (o). Conforme o *boxplot* da Figura E.6 no Apêndice E, é possível observar que a média do grupo (o) no cenário 2 é maior em relação à média do grupo (b) no cenário 1 e, a dispersão da distribuição no cenário 2 é maior que a do cenário 1. Com base nestes dados, pode-se validar que o cenário 2 é mais impactado pela mudança operacional, levando em consideração que a operação das plantas nesse *mix* concentra maior teor de 1-buteno no *off-gas* direcionado para UROGHx e, portanto, maior teor de comonômero recuperado e realimentado no R2 pelo novo alinhamento [33], o que contribui para o menor valor de densidade na resina formada (maior ramificação das cadeiras poliméricas).

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Como resultado desse trabalho, obteve-se um estudo e avaliação estatística do impacto de uma mudança de alinhamento operacional no sistema de reciclo de comonômero sobre as variáveis envolvidas no controle de densidade do PE em um processo *Slurry* em diferentes cenários de *mix* de *off-gas*. O trabalho teve como base de metodologia a (1) a coleta e construção do banco de dados; (2) o tratamento de dados, (3) a subdivisão do banco de dados em grupos e comparação das distribuições através de teste paramétrico *t* de *Welch* e não-paramétrico de *WMW* visando atender as propostas de estudo (A) e (B) (subseção 3.2.1).

No que tange ao tratamento de dados, as técnicas aplicadas mostraram-se eficientes. Cerca de 28,9% do banco de dados bruto foi desconsiderado após a remoção de *outliers* óbvios e uso de diagramas *boxplot* para a identificação de dados espúrios. Outros 9,0% foram desconsiderados após o processamento do banco na função *ssdet* para remoção de ruído e detecção de EE pelos métodos DWT e DER. Para a determinação dos parâmetros de entrada I_{ee} e N , foram realizadas simulações do percentual de dados em estado estacionário (%EE) em 16 diferentes cenários para uma campanha referência estável e sua resposta em seis critérios x_{est} (três para cada reator). De acordo, com esses resultados, foram adotados valores intermediários I_{ee} e N para cada x_{est} de forma a evitar o forte cancelamento dos dados.

No que tange aos testes de hipóteses aplicados para a comparação dos grupos de dados, na proposta de estudo (A), com a exceção das observações de *DE*, todos os testes rejeitaram a H_0 no nível de significância determinado. Foi constatado por gráficos de dispersão o aumento no valor das observações para $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$ e a queda no valor das observações para X_{C4R1} e $\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$ após a mudança de alinhamento, de acordo com o esperado. Para os grupos comparados através da estatística de *WMW*, a diferença entre \overline{W}_x e \overline{W}_y evidenciou o grau de separação menor ou maior dos grupos de dados após a ordenação (ou seja, distribuições distintas). Na proposta de estudo (B), todos os testes rejeitaram a H_0 no nível de significância determinado. Foi observado por diagrama *boxplot* dispersões mais largas para as variáveis $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$ e *DE* no cenário 2, mediana maior e menor para $\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$ e *DE* no cenário 2, respectivamente, de acordo com o esperado. Para a avaliação de X_{C4R1} e $\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$ não foram observados comportamentos esperados. Acredita-se na carência de dados representativos para a avaliação da proposta (B), principalmente devido aos tamanhos amostrais menores dos grupos do cenário 2, não sendo possível discorrer do processo de inferência.

Conclui-se então que a metodologia aplicada cumpriu seu objetivo. Espera-se que o estudo proposto agregue *insights* da sua aplicação na indústria. A aplicação dos testes de hipóteses para comparação de dados entre dois grupos independentes não foi trivial, exigindo atenção a detalhes, principalmente tratando de dados não-normais. Como sugestões de melhoria e trabalhos futuros, sugere-se a realização do estudo com uma amostragem maior, principalmente para os dados do cenário 2. Quanto ao método para comparação de distribuições de dados, sugere-se a modelagem de regressão para dados discretos e comparação entre modelos (McElduff et al., 2010) como alternativa aos testes *t* e *WMW*. Por fim, em relação a contextualização do problema na planta a ser avaliado, uma simulação de processos (com seu devido grau de complexidade e operações unitárias envolvidas) pode descrever melhor o comportamento do sistema e variáveis envolvidas *antes* e *após* a implementação do novo alinhamento.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, P.; ALIPOUR, A.; ASADI, S. Development of a coupled wavelet transform and evolutionary Levenberg-Marquardt neural networks for hydrological process modeling. *Computational Intelligence*, v. 34, n. 1, p. 175–199, 1 fev. 2018.
- ANDERSON, T. W.; DARLING, D. A. A Test of Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association*, v. 49, n. 268, p. 765, dez. 1954.
- ARNOLD, B. C.; MEEDEN, G. Characterization of Distributions by Sets of Moments of Order Statistics. *The Annals of Statistics*, v. 3, n. 3, p. 754–758, 1975.
- BARBOSA, E. M. Testes de Hipóteses e Aplicações. [s.l.] Universidade Estadual da Paraíba, 2014.
- BARBOSA, F. T.; DE SOUZA, D. A. Frequência do uso adequado dos testes estatísticos nos artigos originais publicados na Revista Brasileira de anesthesiologia entre janeiro de 2008 e dezembro de 2009. *Revista Brasileira de Anesthesiologia*, v. 60, n. 5, p. 528–536, 2010.
- BONETT, D. G. Robust Confidence Interval for a Ratio of Standard Deviations. *Applied Psychological Measurement*, v. 30, n. 5, p. 432–439, 2006.
- BOX, G.; COX, D. An Analysis of Transformations (with Discussion). *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, v. 26, p. 211–252, 1964.
- BRYDSON, J. A. 10 - Polyethylene. In: BRYDSON, J. A. (Ed.). *Plastics Materials* (Seventh Edition). Seventh Ed ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. p. 205–246.
- BUTLER, T. I. Chapter 2 - PE Processes. In: WAGNER, J. R. (Ed.). *Multilayer Flexible Packaging*. *Plastics Design Library*. Boston: William Andrew Publishing, 2010. p. 15–30.
- CAMPOS, C. M. M.; SALÉH, B. B.; CARMO, F. R. DO. Determination of kinetic parameters of a lab-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor (uasb) removing organic loading from swine manure effluents. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 29, n. 5, p. 1045–1051, out. 2005.
- CAO, S.; RHINEHART, R. R. An efficient method for on-line identification of steady state. *Journal of Process Control*, v. 5, n. 6, p. 363–374, 1 dez. 1995.
- CAO, S.; RHINEHART, R. R. Critical values for a steady-state identifier. *Journal of Process Control*, v. 7, n. 2, p. 149–152, 1 jan. 1997.
- CASELLA, G.; BERGER, R. L. Inferência Estatística. [s.l.] CENGAGE DO BRASIL, 2010.
- CAUMO, L. Aplicação e cálculo da derivada de sinais de processos industriais. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- CAUMO, L.; KEMPF, A. O.; TRIERWEILER, J. O. Steady-state detection for multivariate systems based on PCA and Wavelets. *IFAC Proceedings Volumes*, v. 39, n. 2, p. 693–698, 1 jan. 2006.
- CERQUEIRA, E. O.; POPPI, R. J.; KUBOTA, L. T.; et al. Utilization of fourier transform filter for noise minimization in analytical signals. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 690–697, 2000.

COSTA, J. F.; DE PAOLI, A. O.; VON SPERLING, M.; et al. Performance evaluation of horizontal subsurface flow constructed wetlands in the treatment of uasb reactor effluent, based on four years of monitoring. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 23, n. 1, p. 191–200, 1 jan. 2018.

COSTA NETO, P. L. DE O. Estatística. 2ª edição ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, v. 13, n. 1, p. 01–13, jan. 2003.

DAFTARIBESHELI, M. Comparison of catalytic ethylene polymerization in slurry and gas phase. Enschede, The Netherlands: University of Twente, 1 jun. 2009.

DE NARDI, I. R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Bioprocess Engineering*, v. 21, n. 5, p. 469–476, 1999.

DEVORE, J. L. Probabilidade e Estatística: para Engenharia e Ciências. [s.l.] Cengage Learning Edições Ltda., 2010.

DORNELAS, F. L.; MACHADO, M. B.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of planted and unplanted subsurface-flow constructed wetlands for the post-treatment of UASB reactor effluents. *Water Science and Technology*, v. 60, n. 12, p. 3025–3033, 2009.

EFRON, B. Transformation Theory: How Normal is a Family of Distributions? *The Annals of Statistics*, v. 10, n. 2, p. 323–339, 1982.

ENDRES, L. Síntese e caracterização da PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-butenos. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2004.

FILHO, Gl. M. F. Significância estatística versus poder estatístico. Disponível em: <<http://www.semioblog.website/2009/11/significancia-estatistica-versus-poder.html>>. Acesso em: 1 abr. 2021.

FRANÇOIS, F.; FRANÇOIS. Semi-moments based tests of normality and the evolution of stock returns towards normality. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/41222608>>.

GEARY, R. C. Testing for Normality. *Biometrika*, v. 34, n. 3/4, p. 209, dez. 1947.

GIAQUINTO, C. D. M. Metodologia para quantificação e acompanhamento de indicadores-chave de desempenho operacional. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

GOLDIN, J.; ZHU, W.; SAYRE, J. W. A review of the statistical analysis used in papers published in clinical radiology and british journal of radiology *Clinical Radiology* W.B. Saunders Ltd, , 1996. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8549048/>>. Acesso em: 16 maio. 2021

GREEN, A. A.; BERMAN, M.; SWITZER, P.; et al. A Transformation for Ordering Multispectral Data in Terms of Image Quality with Implications for Noise Removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, v. 26, n. 1, p. 65–74, 1988.

HART, A. Mann-Whitney test is not just a test of medians: differences in spread can be important. *BMJ*, v. 323, n. 7309, p. 391–393, 2001.

HORSNELL, G. The Effect of Unequal Group Variances on the F-Test for the Homogeneity of Group Means. *Biometrika*, v. 40, n. 1/2, p. 128, jun. 1953.

HUNDLEY, D. R.; KIRBY, M. J.; ANDERLE, M. Blind source separation using the maximum signal fraction approach. *Signal Processing*, v. 82, n. 10, p. 1505–1508, 1 out. 2002.

INSIGHTS, F. B. Polyethylene (PE) Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (HDPE, LDPE, LLDPE), By End User (Packaging, Automotive, Infrastructure & Construction, Consumer Goods/Lifestyle, Healthcare & Pharmaceutical, Electrical & Electronics, Agriculture, Others). [s.l: s.n.].

ISENMANN, A. F. Reatores e reações químicas em escala industrial, 2018.

JIANG, T.; CHEN, B.; HE, X.; et al. Application of steady-state detection method based on wavelet transform. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, n. 4, p. 569–578, 15 abr. 2003.

JUSTEN, L.; RAMLAU, R. A general framework for soft-shrinkage with applications to blind deconvolution and wavelet denoising. *Applied and Computational Harmonic Analysis*, v. 26, n. 1, p. 43–63, 1 jan. 2009.

LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, D. G. Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (recuperadas 29 setembro 2020).

KHARE, N.; SEAVEY, K.; LIU, Y. Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*, v. 41, 2002.

KISSIN, Y. “Homogeneous” interpretation of ethylene polymerization kinetics with supported Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 56, p. 220–236, 1989.

KNUUTTILA, H.; LEHTINEN, A.; NUMMILA-PAKARINEN, A. Advanced Polyethylene Technologies—Controlled Material Properties. In: *Advances in Polymer Science*. [s.l: s.n.]. v. 169p. 13–28.

KORBEL, M.; BELLEC, S.; JIANG, T.; et al. Steady state identification for on-line data reconciliation based on wavelet transform and filtering. *Computers and Chemical Engineering*, v. 63, p. 206–218, 17 abr. 2014.

KURICHI, J. E.; SONNAD, S. S. Statistical methods in the surgical literature. *Journal of the American College of Surgeons*, v. 202, n. 3, p. 476–484, mar. 2006.

LUO, J.; BAI, J.; SHAO, J. Application of the wavelet transforms on axial strain calculation in ultrasound elastography. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 16, n. 9, p. 942–947, 2006.

MAINKA, C. P. Influência dos parâmetros moleculares nas propriedades do polietileno de alta densidade. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/198245>>. Acesso em: 29 abr. 2021.

MALLAT, S. *A Wavelet Tour of Signal Processing*. 3th. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009.

MCALISTER, M. D. XIII. The law of the geometric mean. Proceedings of the Royal Society of London, v. 29, n. 196–199, p. 367–376, 31 dez. 1879.

MCELDUFF, F.; CORTINA-BORJA, M.; CHAN, S. K.; et al. When t-tests or Wilcoxon-Mann-Whitney tests won't do. American Journal of Physiology - Advances in Physiology Education, v. 34, n. 3, p. 128–133, 2010.

MECKLIN, C. J.; MUNDFROM, D. J. An appraisal and bibliography of tests for multivariate normality. International Statistical Review, International Statistical Institute, 2004.

MEJIA, R. I. G.; DUARTE, M. B.; TRIERWEILER, J. O. Novo Método para a Identificação de Estado Estacionário Baseada na Estimativa da Autocorrelação Local. XVIII Congresso Brasileiro de Automática, 2010a.

MEJIA, R. I. G.; DUARTE, M. B.; TRIERWEILER, J. O. Avaliação do Desempenho de Métodos de Identificação do Estado Estacionário. XVIII Congresso Brasileiro de Automática, 2010b.

MEJIA, R. I. G.; DUARTE, M. B.; TRIERWEILER, J. O. Avaliação do Desempenho e Ajuste Automático de Métodos de Identificação de Estado Estacionário. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

MISITI, M.; MISITI, Y.; OPPENHEIM, G.; et al. Wavelet Toolbox™ User's Guide. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.mathworks.com>. Acesso em: 25 abr. 2021.

NAGHETTINI, M.; PINTO, É. J. DE A. Hidrologia Estatística. [s.l.] CPRM, 2007.

NARASIMHAN, S.; MAH, R. S. H.; TAMHANE, A. C.; et al. A composite statistical test for detecting changes of steady states. AIChE Journal, v. 32, n. 9, p. 1409–1418, 1 set. 1986.

NASRI, M.; NEZAMABADI-POUR, H. Image denoising in the wavelet domain using a new adaptive thresholding function. Neurocomputing, v. 72, n. 4–6, p. 1012–1025, 1 jan. 2009.

PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications. New York: New York: Marcel Dekker, 2000.

PEARSON, E. S. The Analysis of Variance in Cases of Non-Normal Variation. Biometrika, v. 23, n. 1/2, p. 114, nov. 1931.

PINO, F. A. A questão da Não-Normalidade: uma revisão. Rev. de Economia Agrícola, v. 61, p. 17–33, 2014.

RAZALI, N. M.; WAH, Y. B. Power Comparisons of some Selected Normality Tests. Regional Conference on Statistical Sciences, v. 2010, n. June, p. 126–138, 2010.

ROCHA, V. B. DA. Uma abordagem de wavelets aplicada à combinação de previsões: uma análise teórica e experimental. p. 1–155, 2008.

ROMANO, U.; GARBASSI, F. The environmental issue. A challenge for new generation polyolefins. Pure and Applied Chemistry, v. 72, p. 1383–1388, 2000.

RUDIN, A.; CHOI, P. Chapter 4 - Mechanical Properties of Polymer Solids and Liquids. In: RUDIN, A.; CHOI, P. (Eds.). The Elements of Polymer Science & Engineering (Third Edition). Third Edit ed. Boston: Academic Press, 2013. p. 149–229.

SCUDINO, P. A. A Utilização de Alguns Testes Estatísticos para Análise da Variabilidade do Preço do Mel nos Municípios de Angra dos Reis e Mangaratiba. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.

SEIER, E. Comparison of tests of univariate normality. *Interstat*, v. 1, 2002.

SIEGEL, S.; CASTELLAN, N. J.; CARMONA, S. I. C.; et al. *Nonparametric statistics for the behavioral sciences*. New York: McGraw-Hill, 2006.

SOARES, J.; MCKENNA, T. Polyolefin Reactors and Processes. In: *Polyolefin Reaction Engineering*. [s.l: s.n.]. p. 87–129.

SOUSA-RODRIGUES, C.; LIMA, F.; BARBOSA, F. Importância do uso adequado da estatística básica nas pesquisas clínicas. *Brazilian Journal of Anesthesiology*, v. 67, 2017.

SPALDING, M. A.; CHATTERJEE, A. M. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017.

SPIEGEL, M. *Estatística*. 3 ed. ed. São Paulo: Makron Books, 1993.

SUN, L.; RIEGER, J.; HINRICHS, H. Maximum noise fraction (MNF) transformation to remove ballistocardiographic artifacts in EEG signals recorded during fMRI scanning. *NeuroImage*, v. 46, n. 1, p. 144–153, 15 maio 2009.

TASWELL, C. Experiments in Wavelet Shrinkage Denoising. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, v. 1, n. 2–3, p. 315–326, 2001.

TASWELL, C.; MCGILL, K. C. Algorithm 735: Wavelet Transform Algorithms for Finite-Duration Discrete-Time Signals. *ACM Trans. Math. Softw.*, v. 20, n. 3, p. 398–412, 1994.

TORMAN, V. B. L.; COSTER, R.; RIBOLDI, J. Normalidade de variáveis: métodos de verificação e comparação de alguns testes não-paramétricos por simulação. *Clinical and Biomedical Research*, v. 32, n. 2, 2012.

WELCH, B. L. The Significance of the Difference Between Two Means when the Population Variances are Unequal. *Biometrika*, v. 29, n. 3/4, p. 350, fev. 1938.

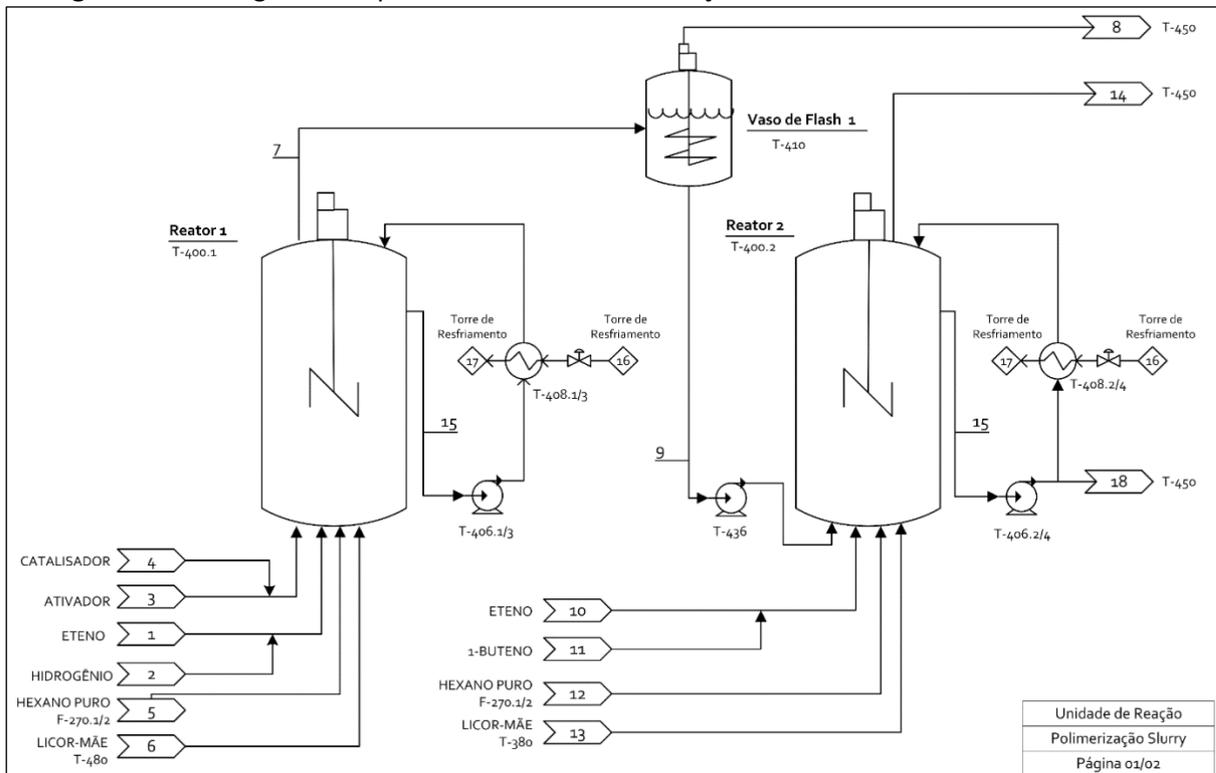
WELCH, B. L. On the Comparison of Several Mean Values: An Alternative Approach. *Biometrika*, v. 38, n. 3/4, p. 330, dez. 1951.

XIE, T.; MCAULEY, K. B.; HSU, J. C. C.; et al. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 3, p. 449–479, 1994.

ZHANG, C.; ZHAN, Z.; SHAO, Z.; et al. Equation-Oriented Optimization on an Industrial High-Density Polyethylene Slurry Process with Target Molecular Weight Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 7240–7251, 2013.

APÊNDICE A – Fluxogramas

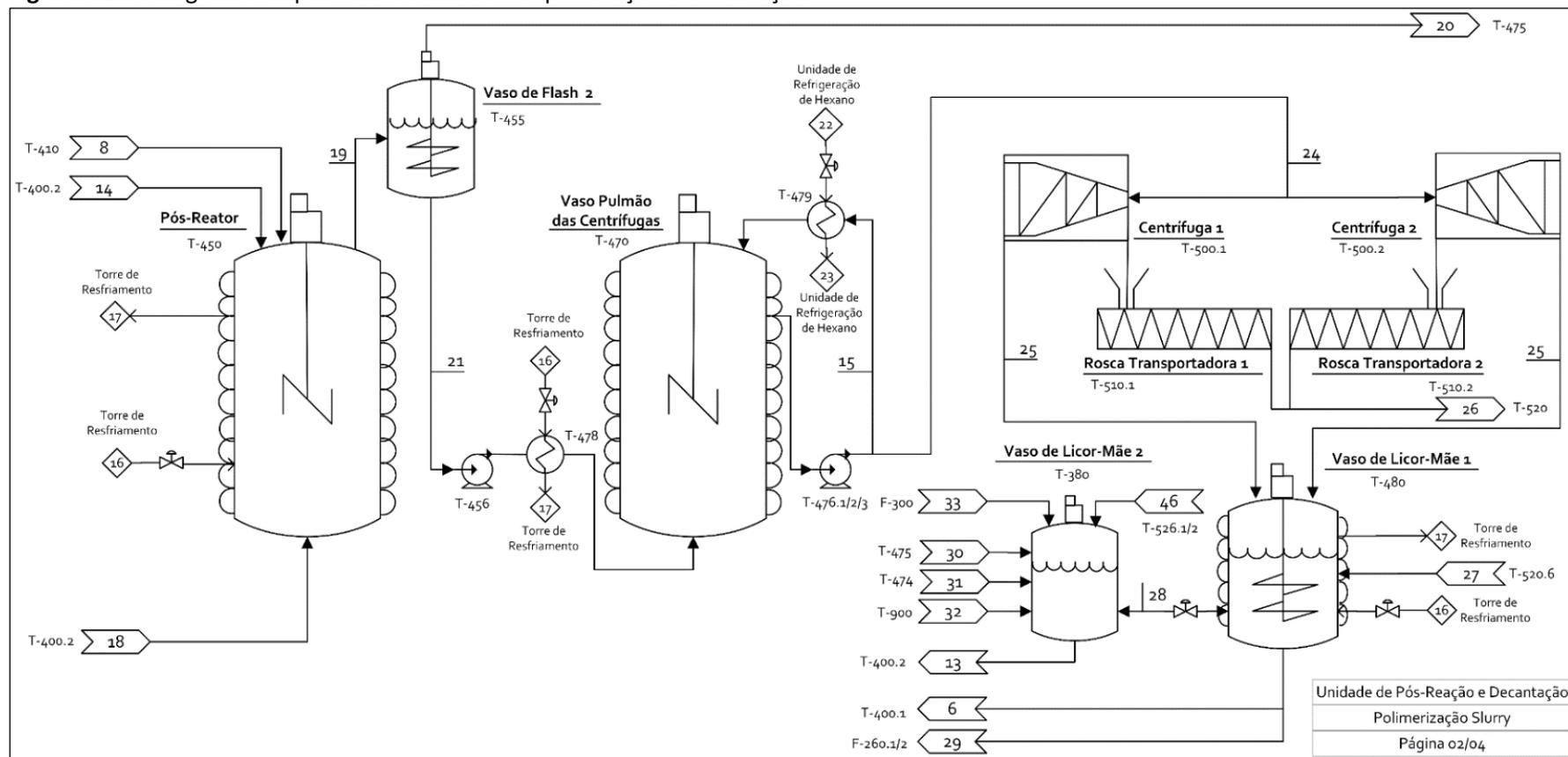
Figura A.1: Fluxograma simplificado da unidade de reação.



Legenda			
1	Injeção de eteno bruto (monômero) ao Reator 1	10	Injeção de eteno bruto (monômero) ao Reator 2
2	Injeção de hidrogênio bruto na alimentação do Reator 1	11	Injeção de 1-buteno (comonômero) na alimentação do Reator 2
3	Injeção de ativador ao Reator 1	12	Injeção de hexano fresco ao Reator 2
4	Injeção de catalisador na alimentação do Reator 1	13	Reciclo de licor-mãe do Vaso de LM 2 ao Reator 2 (rico em 1-buteno)
5	Injeção de hexano fresco ao Reator 1	14	Purga gasosa do Reator 2
6	Reciclo de licor-mãe do Vaso de LM 1 ao Reator 1 (pobre em 1-buteno)	15	Recirculação de suspensão para trocadores duplo-tubo externos
7	Transferência de suspensão do Reator 1 ao Vaso de Flash 1	16	Suprimento de água de resfriamento da torre de resfriamento (WS)
8	Purga gasosa do Vaso de Flash 1	17	Retorno de água de resfriamento para torre de resfriamento (WR)
9	Transferência de suspensão do Vaso de Flash 1 ao Reator 2	18	Transferência de suspensão do Reator 2 ao Pós-Reator

Fonte: Autor (2021).

Figura A.2: Fluxograma simplificado da unidade de pós-reação e decantação.

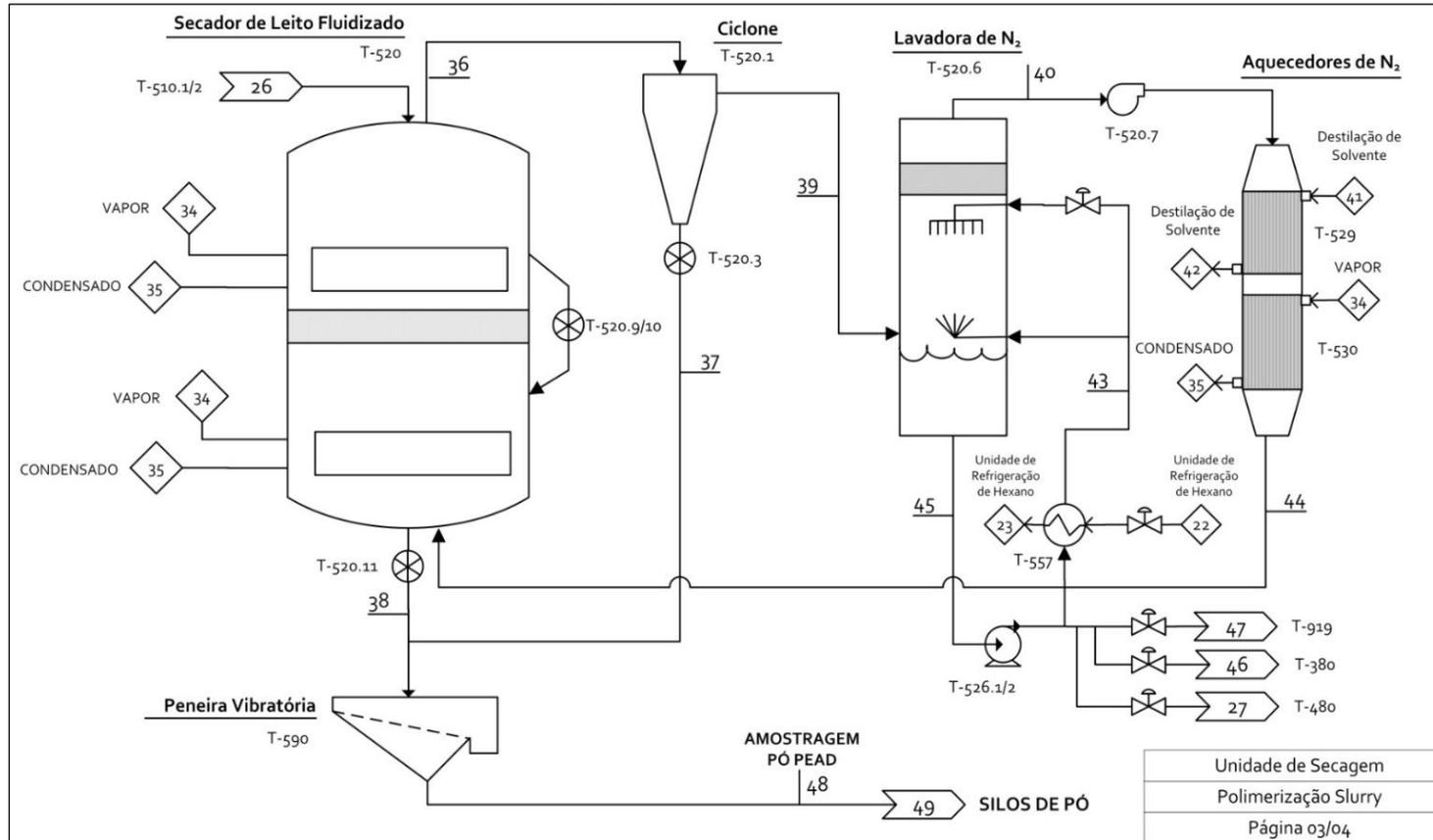


Legenda

19	Transferência de suspensão do Pós-Reator ao Vaso de Flash 2	27	Corrente de hexano condensada na Lavadora de Nitrogênio para Vaso de LM 1
20	Purga gasosa do Vaso de Flash 2 (<i>abgas</i>)	28	Transferência de licor-mãe do Vaso de LM 1 para o Vaso de LM 2 (ou vice-versa)
21	Transferência de suspensão do Vaso de Flash 2 ao Vaso Pulmão	29	Licor-mãe para tancagem de destilação (purificação de hexano)
22	Suprimento de corrente de hexano frio da Unidade de Refrigeração de Hexano	30	Condensado rico em hexano obtido na saída do Condensador de <i>Off-gas</i> 1
23	Retorno de corrente de hexano frio para Unidade de Refrigeração de Hexano	31	Condensado com residual de hexano obtido na saída do Condensador de <i>Off-gas</i> 2
24	Transferência de suspensão às centrifugas	32	Corrente de fundo condensada recuperada da coluna absorvedora da URB (rica em hexano e 1-buteno)
25	Licor-mãe (solvente) separado do pó (rico em cera e pobre em 1-buteno)	33	Corrente de hexano recuperado e condensado dos resfriadores da UROGHx para o Vaso de LM 2 (NOVO ALINHAMENTO)
26	Torta úmida para alimentação do secador de leito fluidizado		

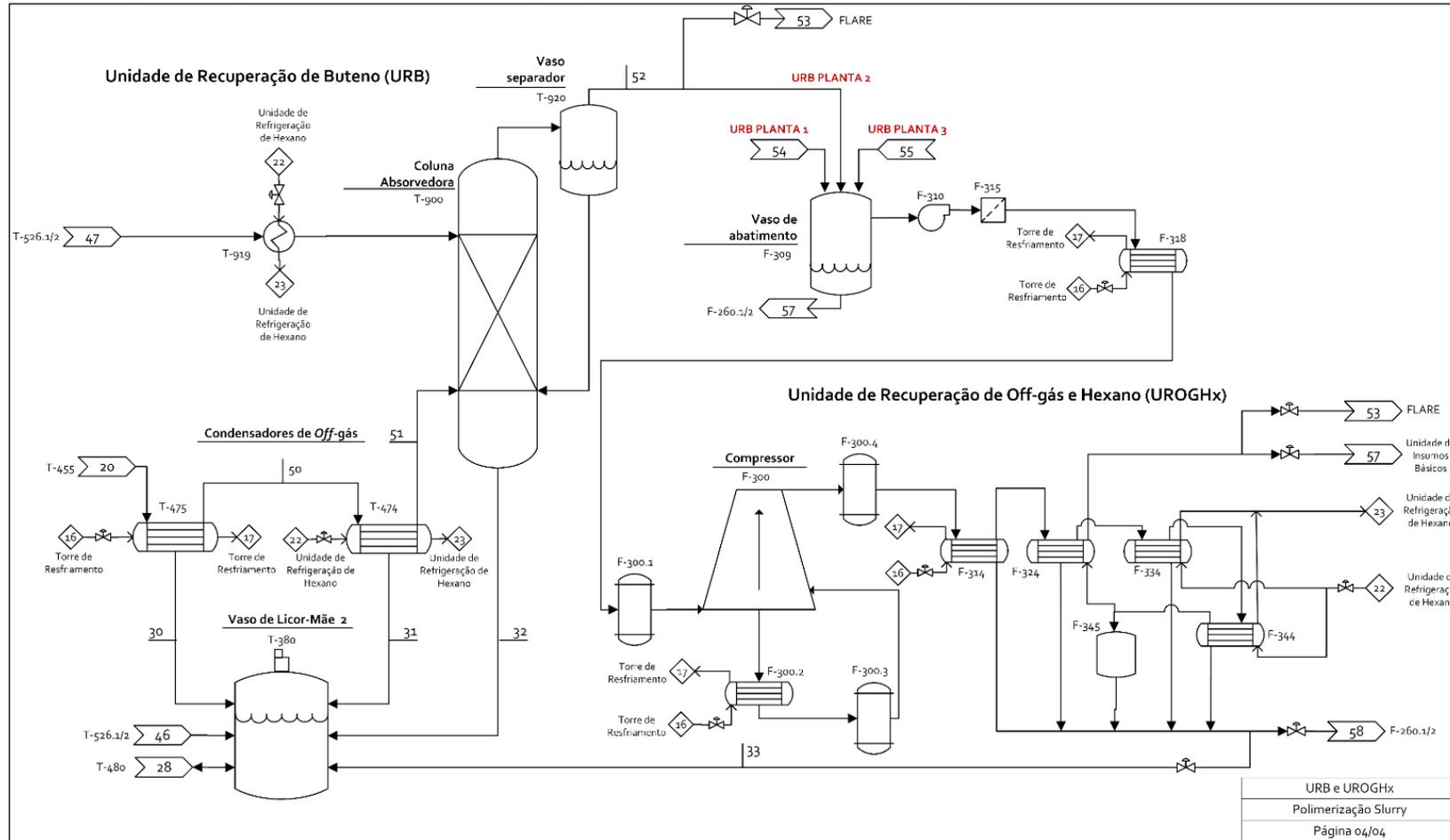
Fonte: "Autor (2021).

Figura A.2: Fluxograma simplificado da unidade de secagem do pó de polímero.



Legenda			
34	Suprimento de vapor de baixa pressão	42	Retorno de hexano condensado
35	Retorno de condensado	43	Corrente de hexano frio para Lavador
36	Saída da corrente ascendente de N ₂ do secador (rica em vapor de hexano) e com arraste de pó PEAD para o ciclone	44	Corrente de N ₂ aquecida (pobre em hexano) para entrada ascendente pelo fundo do secador de leito fluidizado
37	Saída de pó PEAD separado da corrente de N ₂ (rica em vapor de hexano)	45	Corrente de licor-mãe (hexano condensado) recolhida pelo Lavador
38	Saída de pó PEAD seco do secador de leito fluidizado e equalização com o pó PEAD da saída do ciclone	46	Corrente de hexano condensada na Lavadora de Nitrogênio para Vaso de LM 2
39	Corrente de N ₂ (rica em vapor de hexano) para o Lavador	47	Hexano (licor-mãe) frio para coluna absorvedora
40	Corrente de N ₂ lavada (pobre em vapor de hexano) para o aquecedor	48	Ponto de amostragem do pó seco para envio ao laboratório
41	Vapor de hexano quente aproveitado da Unidade de Destilação de Solvente	49	Pó seco para silos intermediários de aditivação e homogeneização

Fonte: Autor (2021).

Figura A.3: Fluxograma simplificado da unidade de recuperação de comonômero, hexano e *off-gas*.

Legenda			
50	Gás rico em frações leves e hexano residual (saída do condensador de <i>off-gas</i> 1)	55	Gases direcionados da saída da URB da Planta 3 para UROGHx
51	Gás rico em frações leves e hexano residual (saída do condensador de <i>off-gas</i> 2)	56	Drenagem de líquidos abatidos e/ou pó PEAD arrastados das URBs para a tancagem de licor-mãe para destilação
52	Saída de gases leves da URB (vapor de hexano e frações leves residuais de <i>off-gas</i>)	57	Retorno de frações leves da purga dos reatores para a Unidade de Insumos Básicos
53	Opção de saída de segurança de gases residuais para queima no FLARE	58	Corrente de hexano recuperado e condensado dos resfriadores da UROGHx para tancagem de licor-mãe para destilação
54	Gases direcionados da saída da URB da Planta 1 para UROGHx		

Fonte: Autor (2021).

APÊNDICE B – Lista de equipamentos, tags e descrições

Tabela B.1: Lista de equipamentos, TAGs e descrições.

Equipamento	Área	Descrição
F-260.1/2	Tancagem	Tanques de licor-mãe para destilação
F-270-1/2	Tancagem	Tanques de hexano (solvente) puro destilado
F-300	UROGHx	Compressor de off-gas
F-300	UROGHx	Compressor de <i>off-gas</i>
F-300.1	UROGHx	Amortecedor de Sucção do 1º Estágio do compressor F-300
F-300.2	UROGHx	Resfriador intermediário entre estágios do compressor F-300
F-300.3	UROGHx	Amortecedor de Sucção do 2º Estágio do compressor F-300
F-300.4	UROGHx	Amortecedor de Descarga do 2º Estágio do compressor F-300
F-309	Tancagem	Vaso abatedor de líquidos
F-310	Tancagem	Soprador de <i>off-gas</i>
F-314	UROGHx	Resfriador de <i>off-gas</i>
F-315	Tancagem	Filtro de pó
F-318	Tancagem	Resfriador de <i>off-gas</i>
F-324	UROGHx	Recuperador de calor
F-334	UROGHx	Condensador de hexano recuperado 1 da corrente de <i>off-gas</i>
F-344	UROGHx	Condensador de hexano recuperado 2 da corrente de <i>off-gas</i>
F-345	UROGHx	Vaso acumulador de líquido (hexano recuperado da corrente de <i>off-gas</i>)
T-380	Pós-reação e Decantação	Vaso de Licor-Mãe 2
T-400.1	Reação	Reator 1
T-400.2	Reação	Reator 2
T-406.1/3	Reação	Bombas de recirculação de suspensão do reator T-400.1
T-406.2/4	Reação	Bombas de recirculação de suspensão do reator T-400.2 e/ou transferência de suspensão ao pós-reator T-450
T-408.1/3	Reação	Trocadores de calor duplo-tubo externo ao reator T-400.1
T-408.2/4	Reação	Trocadores de calor duplo-tubo externo ao reator T-400.2
T-410	Reação	Vaso de <i>Flash</i> 1
T-436	Reação	Bomba de transferência de suspensão do Vaso de <i>Flash</i> T-410
T-450	Pós-reação e Decantação	Pós-reator
T-455	Pós-reação e Decantação	Vaso de <i>Flash</i> 2
T-456	Pós-reação e Decantação	Bomba de transferência de suspensão do Vaso de <i>Flash</i> T-455
T-470	Pós-reação e Decantação	Vaso pulmão das centrífugas
T-474	Pós-reação e Decantação	Condensador de <i>off-gas</i> 2 do Vaso de <i>Flash</i> T-455
T-475	Pós-reação e Decantação	Condensador de <i>off-gas</i> 1 do Vaso de <i>Flash</i> T-455
T-476.1/2/3	Pós-reação e Decantação	Bombas de recirculação de suspensão do vaso pulmão T-470 e/ou transferência de suspensão às centrífugas T-500.1/2
T-478	Pós-reação e Decantação	Resfriador 1 de suspensão pós-reação
T-479	Pós-reação e Decantação	Resfriador 2 de suspensão pós-reação
T-480	Pós-reação e Decantação	Vaso de Licor-Mãe 1
T-500.1/2	Pós-reação e Decantação	Centrífugas

T-510.1/2	Pós-reação e Decantação	Roscas transportadoras
T-520	Secagem	Secador de pó de leite fluidizado (dois estágios)
T-520.1	Secagem	Ciclone do sistema de secagem do leite fluidizado
T-520.11	Secagem	Válvula rotativa da saída do secador de leite fluidizado
T-520.3	Secagem	Válvula rotativa da saída do ciclone
T-520.6	Secagem	Lavadora de N ₂
T-520.7	Secagem	Ventilador
T-520.9/11	Secagem	Válvulas rotativas interleitos (estágios) do secador de leite de fluidizado
T-526.1/2	Secagem	Bombas de descarga do Lavador de N ₂
T-529	Secagem	Aquecedor de N ₂ com reutilização de vapor de hexano das destilações
T-530	Secagem	Aquecedor de N ₂ com vapor de baixa pressão
T-557	Unidade de Refrigeração de Hexano	Resfriador de hexano
T-590	Secagem	Peneira vibratória
T-900	URB	Coluna absorvedora de comonômero (1-buteno) e hexano
T-919	URB	Resfriador de hexano para a coluna absorvedora T-900
T-920	URB	Vaso separador da coluna absorvedora T-900

APÊNDICE C – Descritivo complementar da URB e UROGHx

O funcionamento da Unidade Recuperadora de Buteno (URB) e Unidade de Recuperação de *Off-gas* e Hexano (UROGHx) é descrito complementarmente neste apêndice.

Unidade de Recuperação de Buteno

A Unidade de Recuperação de Buteno (URB) é composta de dois condensadores de *off-gas* verticais tipo casco-e-tubo operados com água de resfriamento da torre, uma coluna absorvedora de recheios, um vaso separador de líquidos e um resfriador de placas. A purga gasosa residual da reação [20] é enviada ao primeiro condensador de *off-gas*, operado no casco com água de resfriamento da torre. A corrente gasosa passa pelo interior dos tubos do trocador e, a fração condensada, rica em hexano e 1-buteno, vai para o Vaso de LM 2. O gás que sai desse condensador [50] vai para o segundo estágio de condensação em trocador que opera no casco com hexano frio da Unidade de Refrigeração de Hexano (URHx). O condensado, também rico em hexano e 1-buteno, vai para o Vaso de LM 2. O gás remanescente que sai pelo feixe de tubos [51] é direcionado para a coluna absorvedora de recheios.

A coluna absorvedora é inundada pelo topo com LM reciclado da Lavadora de Nitrogênio [47], antes resfriado por condensador de placas que opera com hexano frio da URHx. O licor-mãe reciclado na Lavadora é pobre em 1-buteno e, ao ser inundado nos recheios da coluna, promove um gradiente de temperatura e de concentração com a corrente gasosa ascendente [51] alimentada pelo fundo da coluna. Os recheios ampliam a superfície de contato entre esses dois fluidos e uma fração da corrente gasosa, ainda rica em vapores de hexano e 1-buteno, condensa, se misturando com a corrente de LM em contracorrente. O condensado cai por gravidade na coluna e é removido pelo fundo para envio ao Vaso de LM 2. Os gases remanescentes que saem pelo topo da coluna são direcionados para UROGHx ou, eventualmente, para *flare*.

Unidade de Recuperação de *Off-gas* e Hexano

A Unidade de Recuperação de *Off-gas* e Hexano (UROGHx) tem a proposta de realizar a recuperação residual dos vapores de hexano não abatido nas etapas anteriores e retornar o restante das frações leves para a Unidade de Químicos e Insumos Básicos do polo petroquímico [57]. Há um único sistema que recebe os três alinhamentos de gases residuais oriundos da URB de cada uma das plantas [52, 54 e 55]. A vazão de apenas uma única URB alinhada é suficiente para manter o sistema da UROGHx em operação. Essas correntes são recebidas em um vaso (F-309) para abater líquidos e pó que eventualmente são arrastados das URBs. Este vaso é drenado manualmente para a tancagem de licor-mãe para destilação (F-260.1/2). Seguindo para o soprador (F-310), a corrente gasosa atravessa um filtro de cartucho de material plástico (F-315) para reter ainda eventuais finos de pó arrastados e, na saída, é resfriada de uma temperatura próxima de 70°C para uma faixa de 30 – 35°C, por um trocador (F-318) que opera com água de resfriamento da torre. Depois de parcialmente resfriada, a corrente de gás é desviada para outro abatedor de líquidos (F-300.1) com finalidade de reter possíveis condensados da corrente antes da entrada no compressor (F-300).

O compressor (F-300) opera em dois estágios. A corrente de gás que vem do abatedor de líquidos (F-300.1) entra no primeiro estágio de compressão e é comprimida sendo, em seguida, direcionada para um resfriamento intermediário – de aproximadamente 75 a 40°C – através de mais um trocador (F-300.2) operado com água de resfriamento da torre. A corrente resfriada é descarregada em um amortecedor de pulsação (F-300.3), que tem por objetivo diminuir as oscilações de pressão decorrentes do compressor. Então, a corrente segue para o segundo estágio de compressão e é comprimida novamente, sendo descarregada para um segundo amortecedor de pulsação (F-300.4). A corrente de saída é enviada a mais um trocador (F-314) para ser novamente resfriada com água da torre a uma temperatura final aproximada de 30°C. Em diante, o gás residual é direcionado para os tubos do economizador (F-324), que troca calor com a corrente de gás de retorno final à Unidade de Químicos e Insumos Básicos, saindo a uma temperatura de 10°C. A fração gasosa que deixa os tubos do economizador (F-324) é então direcionada a duas etapas de resfriamento brusco (F-334 e F-344) em condensadores que atuam com hexano frio da URHx saindo a uma temperatura final próxima de -15°C e retornando ao casco do economizador (F-324). A finalidade dos últimos dois condensadores é obter a máxima redução de temperatura para condensação dos vapores de hexano ainda contidos nesta corrente. Todos os líquidos condensados dos trocadores anteriormente citados (F-314, F-324, F-334 e F-344) eram enviados, via controle de nível do vaso coletor (F-345), historicamente para a tancagem de licor-mãe (F-260.1/2) de destilação até ser implementado um novo alinhamento de retorno ao Vaso de LM 2 [33] no final do ano de 2019.

APÊNDICE D – Considerações e estimativa dos tempos de residência

Os balanços mássicos e considerações usadas para simular os tempos de residência individuais de cada etapa do processo a partir das equações (4.2) e (4.3) são detalhados neste apêndice.

Para as simulações foram feitas as seguintes considerações:

- As correntes de hidrogênio, catalisador, ativador e 1-buteno foram desconsideradas, uma vez que estes fluxos mássicos juntos representam em média menos de 1,0 % do fluxo mássico total de eteno para os reatores.
- Todas as correntes (eteno, hexano fresco e licor-mãe) foram consideradas com 100% de pureza para fins de cálculo.
- A conversão da reação de polimerização é considerada completa, o que em condições reais se aproxima disso.
- Os parâmetros ρ_{PER1} e ρ_{PER2} são valores de referência adotados para a densidade do pó de polietileno do *grade A* na suspensão do R1 e R2, respectivamente. Estes valores foram adotados a partir de médias de amostras de rotina coletadas e realizadas pelo LCQ.
- Os dados utilizados para a regressão dos parâmetros de $\rho_{HX_{R1}}$, $\rho_{HX_{R2}}$ e $\rho_{HX_{selo}}$ foram obtidos do *National Institute of Standards and Technology (NIST)* (Linstrom e Mallard), considerando propriedades isobáricas a 7,6 bar (pressão total alvo de operação do R1), 3,3 bar (pressão total alvo de operação do R2) e 1,01325 bar (pressão atmosférica), respectivamente.
- O tempo médio de residência dos decantadores centrífugos operando juntos (τ_{DC}) foi considerado em 10 min para todos os casos, devido à falta de acesso a dados específicos destes equipamentos que fosse possível determinar m_{SDC} .
- O parâmetro m_{SFL} é um valor de referência com base em controle de processo e capacidade de projeto do secador de leito de fluidizado.

Com base nas considerações acima, as equações (4.2) e (4.3) foram adequadas e simplificadas para cada etapa (estão explícitas em seguida à Tabela D.2), com base em parâmetros conhecidos e *tags* disponíveis para leitura *off-line* no *PI System*®. Os *tags* disponíveis selecionados e demais variáveis necessárias calculadas para os equacionamentos estão descritos na Tabela D.1. e os parâmetros e valores de referência considerados estão descritos na Tabela D.2.

Tabela D.1: *Tags* de variáveis disponíveis no *PI System*® e variáveis calculadas para simulação dos tempos de residência de cada etapa do processo.

Variável	Fonte	Unidade	Descrição
τ_{R1}	calculado	h	Tempo de residência médio calculado no R1
m_{SR1}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no R1

\dot{m}_{aR1}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de reagentes para o R1
$nível_{R1}$	tag	%	Nível do R1
ρ_{SR1}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no R1
\dot{m}_{aC2R1}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de eteno para o R1
\dot{m}_{aLIQR1}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de líquidos para o R1
ρ_{HXR1}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada do solvente hexano no R1
ρ_{HXselo}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada do hexano fresco de selagem
$\dot{m}_{aHXT-406.1}$	tag	L/min	Fluxo mássico de admissão de HxF para selagem da T-406.1
$\dot{m}_{aHXT-406.3}$	tag	L/h	Fluxo mássico de admissão de HxF para selagem da T-406.3
\dot{m}_{aHXR1}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de HxF para o R1
\dot{m}_{aLMR1}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de LM para o R1
T_{R1}	tag	°C	Temperatura do fundo do R1
$T_{\text{águaTR}}$	tag	°C	Temperatura da água de retorno da Torre de Resfriamento (TR)
τ_{VF1}	calculado	h	Tempo de residência médio no VF1
m_{SVF1}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no VF1
\dot{m}_{aVF1}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o VF1
ρ_{SVF1}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no VF1
τ_{R2}	calculado	h	Tempo de residência médio calculado no R2
m_{SR2}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no R2
\dot{m}_{aR2}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de reagentes para o R2
$nível_{R2}$	tag	%	Nível do R2
ρ_{SR2}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no R2
\dot{m}_{aC2R2}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de eteno para o R2
\dot{m}_{aLIQR2}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de líquidos para o R2
ρ_{HXR2}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada do solvente hexano no R2
$\dot{m}_{aHXT-406.2}$	tag	L/min	Fluxo mássico de admissão de HxF para selagem da T-406.2
$\dot{m}_{aHXT-406.4}$	tag	L/h	Fluxo mássico de admissão de HxF para selagem da T-406.4
\dot{m}_{aHXR2}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de HxF para o R2
\dot{m}_{aLMR2}	tag	t/h	Fluxo mássico de admissão de LM para o R2
T_{R2}	tag	°C	Temperatura do fundo do R2
τ_{PR}	calculado	h	Tempo de residência médio calculado no PR
m_{SPR}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no PR
\dot{m}_{aPR}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o PR
$nível_{PR}$	tag	%	Nível do PR
ρ_{SPR}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no PR
τ_{VF2}	calculado	h	Tempo de residência médio no VF2
m_{SVF2}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no VF2
\dot{m}_{aVF2}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o VF2
ρ_{SVF2}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no VF2
τ_{VP}	calculado	h	Tempo de residência médio no VP
m_{SVP}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no VP
\dot{m}_{aVP}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o VP
$nível_{VP}$	tag	%	Nível do VP
ρ_{SVP}	calculado	kg/m ³	Densidade média calculada da suspensão no VP
τ_{DC}	calculado	h	Tempo de residência médio no DC
m_{SDC}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no DC

\dot{m}_{aDC}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o DC
τ_{SFL}	calculado	h	Tempo de residência médio no SLF
m_{SSFL}	calculado	t	Massa média calculada da suspensão no SLF
\dot{m}_{aSFL}	calculado	t/h	Fluxo mássico total de admissão de suspensão para o SLF

Tabela D.2: Parâmetros e valores de referência usados para simulação dos tempos de residência de cada etapa do processo.

Parâmetro	Unidade	Valor	Descrição
V_{R1}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do R1
ρ_{PER1}	kg/m ³	0,955	Densidade média do pó de polietileno no R1
ρ_{PER2}	kg/m ³	0,947	Densidade média do pó de polietileno no R2
$nível_{VF1}$	%	30	Nível do VF1 (<i>setpoint</i>)
V_{VF1}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do VF1
V_{R2}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do R2
V_{PR}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do PR
$nível_{VF2}$	%	50	Nível do VF2 (<i>setpoint</i>)
V_{VP}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do VP
V_{VF2}	m ³	confidencial ⁵	Volume de projeto do VF2
m_{SSFL}	t	8	Massa (capacidade) estimada de pó de PE em fluidização no SLF

Reator 1

$$\tau_{R1} = \frac{m_{SR1}}{\dot{m}_{aR1}} = \frac{\frac{nível_{R1} \times V_{R1} \times \rho_{SR1}}{100} \times \frac{1000}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1}} \quad (D.1)$$

$$\rho_{SR1} = \frac{(\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1}) \times 1000}{\frac{\dot{m}_{aC2R1}}{\frac{\rho_{PER1}}{1000}} + \frac{\dot{m}_{aLIQR1}}{\frac{\rho_{HXR1}}{1000}}} \quad (D.2)$$

$$\dot{m}_{aLIQR1} = \frac{(\dot{m}_{aHXT-406.1} \times 60 + \dot{m}_{aHXT-406.3})}{1000} \times \frac{\rho_{HXselo}}{1000} + \dot{m}_{aHXR1} + \dot{m}_{aLMR1} \quad (D.3)$$

$$\rho_{HXR1} = -1,0263 \times T_{R1} + 684,8699 \quad (D.4)$$

$$\rho_{HXselo} = -0,9270 \times T_{\text{águatR}} + 677,9201 \quad (D.5)$$

Vaso de Flash 1

$$\tau_{VF1} = \frac{m_{SVF1}}{\dot{m}_{aVF1}} = \frac{m_{SVF1}}{\dot{m}_{aR1}} = \frac{\frac{nível_{VF1} \times V_{VF1} \times \rho_{SR1}}{100} \times \frac{1000}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1}} \quad (D.6)$$

$$\rho_{SVF1} = \rho_{SR1} \quad (D.7)$$

⁵ Dados confidenciais dos equipamentos e tecnologia.

Reator 2

$$\tau_{R2} = \frac{m_{SR2}}{\dot{m}_{aR2}} = \frac{\frac{nível_{R2}}{100} \times V_{R2} \times \frac{\rho_{SR2}}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aC2R2} + \dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aLIQR2}} \quad (D.8)$$

$$\rho_{SR2} = \frac{(\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aC2R2} + \dot{m}_{aLIQR2}) \times 1000}{\frac{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aC2R2}}{\frac{\rho_{PE_{R2}}}{1000}} + \frac{\dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aLIQR2}}{\frac{\rho_{HX_{R1}}}{1000} + \frac{\rho_{HX_{R2}}}{1000}}} \quad (D.9)$$

$$\dot{m}_{aLIQR2} = \frac{(\dot{m}_{aHX_{T-406.2}} \times 60 + \dot{m}_{aHX_{T-406.4}})}{1000} \times \frac{\rho_{HX_{selo}}}{1000} + \dot{m}_{aHX_{FR2}} + \dot{m}_{aLM_{R2}} \quad (D.10)$$

$$\rho_{HX_{R2}} = -1,0345 \times T_{R2} + 684,7287 \quad (D.11)$$

Pós-Reator

$$\tau_{PR} = \frac{m_{SPR}}{\dot{m}_{aPR}} = \frac{m_{SPR}}{\dot{m}_{aR2}} = \frac{\frac{nível_{PR}}{100} \times V_{PR} \times \frac{\rho_{SPR}}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aC2R2} + \dot{m}_{aLIQR2}} \quad (B.12)$$

$$\rho_{SPR} = \rho_{SR2} \quad (D.12)$$

Vaso de Flash 2

$$\tau_{VF2} = \frac{m_{SVF2}}{\dot{m}_{aVF2}} = \frac{m_{SVF2}}{\dot{m}_{aR2}} = \frac{\frac{nível_{VF2}}{100} \times V_{VF2} \times \frac{\rho_{SVF2}}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aC2R2} + \dot{m}_{aLIQR2}} \quad (D.13)$$

$$\rho_{SVF2} = \rho_{SPR} \quad (D.14)$$

Vaso-Pulmão

$$\tau_{VP} = \frac{m_{SVP}}{\dot{m}_{aVP}} = \frac{m_{SPR}}{\dot{m}_{aR2}} = \frac{\frac{nível_{VP}}{100} \times V_{VP} \times \frac{\rho_{SVP}}{1000}}{\dot{m}_{aC2R1} + \dot{m}_{aLIQR1} + \dot{m}_{aC2R2} + \dot{m}_{aLIQR2}} \quad (D.15)$$

$$\rho_{SVP} = \rho_{SVF2} \quad (D.16)$$

Decantadores Centrífugos 1/2

$$\tau_{DC} = \frac{m_{SDC}}{\dot{m}_{aDC}} = \frac{m_{SDC}}{\dot{m}_{aVP}} \quad (D.17)$$

Secador de Leito Fluidizado

$$\tau_{SLF} = \frac{m_{S_{SLF}}}{\dot{m}_{a_{SLF}}} = \frac{m_{S_{SFL}}}{\dot{m}_{a_{DC}}} \quad (D.18)$$

A partir disso, foi realizada a construção de um simulador em *Microsoft Excel*[®] com interface ao *PI DataLink*[®] para estimativa dos tempos de residência para cada operação unitária do processo e global (do R1 ao ponto [48]), com base em histórico de condições reais em que a planta operou produzindo o *grade A* em 17 cargas médias totais diferentes, correspondendo às condições de operação mais comuns. Os resultados aproximados obtidos estão dispostos na Tabela D.3 abaixo.

Tabela D.3: Tempos de residência (h) individuais e global do processo de estudo.

Carga (t/h)	τ_{R1}	τ_{VF1}	τ_{R2}	τ_{PR}	τ_{VF2}	τ_{VP}	τ_{DC}	τ_{SLF}	$\tau_{R1\ ao\ [48]}$
9,0	4:00	0:05	1:22	1:02	0:07	0:13	0:10	0:53	7:55
9,5	3:55	0:04	1:05	0:52	0:06	0:11	0:10	0:50	7:16
10,0	3:40	0:04	1:10	0:57	0:07	0:13	0:10	0:48	7:12
10,5	3:29	0:04	1:04	0:53	0:06	0:12	0:10	0:45	6:46
11,0	3:22	0:04	1:06	0:53	0:06	0:11	0:10	0:43	6:38
11,5	3:12	0:04	0:58	0:50	0:06	0:12	0:10	0:41	6:15
12,0	3:01	0:03	1:01	0:47	0:05	0:10	0:10	0:39	6:00
12,5	3:02	0:03	0:58	0:46	0:05	0:10	0:10	0:38	5:54
13,0	2:59	0:03	0:54	0:46	0:05	0:10	0:10	0:36	5:46
13,5	2:54	0:03	0:51	0:44	0:05	0:10	0:10	0:35	5:35
14,0	2:35	0:03	0:52	0:43	0:05	0:09	0:10	0:34	5:13
14,5	2:29	0:03	0:50	0:42	0:04	0:09	0:10	0:33	5:02
15,0	2:22	0:03	0:48	0:40	0:04	0:09	0:10	0:32	4:50
15,5	2:18	0:03	0:46	0:39	0:04	0:08	0:10	0:31	4:41
16,0	2:19	0:03	0:45	0:38	0:04	0:08	0:10	0:30	4:39
16,5	2:22	0:02	0:42	0:36	0:04	0:08	0:10	0:29	4:37
17,0	2:19	0:02	0:41	0:35	0:04	0:08	0:10	0:28	4:29

APÊNDICE E – Tabelas e gráficos do Capítulo 5

Tabela E.1: Nomenclatura e descrição dos grupos de dados após a subdivisão do banco de dados (subseção 4.2.3).

	Ref.	Grupo de Dados	Descrição
$\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$	(a)	C4C2 R2 CN1 a	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 no cenário 1 <i>antes</i> da mudança operacional
	(b)	C4C2 R2 CN1 d	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 no cenário 1 <i>depois</i> da mudança operacional
	(c)	C4C2 R2 CN2 a	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 no cenário 2 <i>antes</i> da mudança operacional
	(d)	C4C2 R2 CN2 d	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R2 no cenário 2 <i>depois</i> da mudança operacional
X_{C4Hex}	(e)	C4 Hex R1 CN1 a	Percentual molar de 1-buteno em hexano no R1 no cenário 1 <i>antes</i> da mudança operacional
	(f)	C4 Hex R1 CN1 d	Percentual molar de 1-buteno em hexano no R1 no cenário 1 <i>depois</i> da mudança operacional
	(g)	C4 Hex R1 CN2 a	Percentual molar de 1-buteno em hexano no R1 no cenário 2 <i>antes</i> da mudança operacional
	(h)	C4 Hex R1 CN2 d	Percentual molar de 1-buteno em hexano no R1 no cenário 2 <i>depois</i> da mudança operacional
$\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$	(i)	C4C2 R1 CN1 a	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 no cenário 1 <i>antes</i> da mudança operacional
	(j)	C4C2 R1 CN1 d	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 no cenário 1 <i>depois</i> da mudança operacional
	(k)	C4C2 R1 CN2 a	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 no cenário 2 <i>antes</i> da mudança operacional
	(l)	C4C2 R1 CN2 d	Relação molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 no cenário 2 <i>depois</i> da mudança operacional
DE	(m)	DE CN1 a	Densidade do pó no ponto [48] no cenário 1 <i>antes</i> da mudança operacional
	(n)	DE CN1 d	Densidade do pó no ponto [48] no cenário 1 <i>depois</i> da mudança operacional
	(o)	DE CN2 a	Densidade do pó no ponto [48] no cenário 2 <i>antes</i> da mudança operacional
	(p)	DE CN2 d	Densidade do pó no ponto [48] no cenário 2 <i>depois</i> da mudança operacional

Tabela E.2: Análise descritiva e teste de aderência dos grupos de dados (subseção 5.2.1).

Ref.	Grupo de Dados	N	MEDIDAS DE TENDÊNCIA CENTRAL						MEDIDAS DE DISPERSÃO					TESTE DE ADERÊNCIA (<i>Anderson-Darling</i>)			Assimetria	Curtose	
			Média	EP Média	Mediana	Q1	Q3	DIQ	DesvPad	Variância	CoefVar	Mínimo	Máximo	Amplitude	AD	p-value			Melhor ajuste
(a)	C4C2 R2 CN1 a	637	0,05061	1,28E-04	0,05063	0,0485	0,0530	0,0045	3,24E-03	1,05E-05	6,40%	0,04187	0,05787	0,01600	1,496	< 0,010	Weibull de 3 Parâmetros	-0,17	-0,40
(b)	C4C2 R2 CN1 d	266	0,05603	2,66E-04	0,05605	0,0523	0,0586	0,0063	4,34E-03	1,88E-05	7,74%	0,04882	0,06512	0,01630	2,728	< 0,005	Lognormal	0,20	-0,94
(c)	C4C2 R2 CN2 a	81	0,05391	4,15E-04	0,05418	0,0507	0,0577	0,0070	3,73E-03	1,39E-05	6,92%	0,04791	0,05980	0,01189	1,265	< 0,005	Normal	-0,01	-1,15
(d)	C4C2 R2 CN2 d	269	0,05959	3,42E-04	0,05825	0,0546	0,0649	0,0103	5,61E-03	3,15E-05	9,42%	0,05000	0,07112	0,02112	3,515	*	Lognormal de 3 Parâmetros	0,42	-0,98
(e)	C4 Hex R1 CN1 a	1503	0,28513	4,88E-03	0,23250	0,1100	0,4100	0,3000	1,89E-01	3,58E-02	66,31%	0,01440	0,76008	0,74567	20,883	*	Gama de 3 Parâmetros	0,53	-0,95
(f)	C4 Hex R1 CN1 d	736	0,13132	3,22E-03	0,10001	0,0500	0,2200	0,1700	8,73E-02	7,61E-03	66,45%	0,03000	0,30003	0,27003	39,838	*	Gama de 3 Parâmetros	0,44	-1,47
(g)	C4 Hex R1 CN2 a	110	0,84692	3,12E-03	0,85009	0,8301	0,8601	0,0300	3,27E-02	1,07E-03	3,87%	0,78008	0,91009	0,13001	2,058	*	Loglogística de 3 Parâmetros	-0,15	-0,12
(h)	C4 Hex R1 CN2 d	686	0,09298	1,08E-03	0,09001	0,0758	0,1100	0,0342	2,83E-02	8,03E-04	30,48%	0,04000	0,15002	0,11001	8,368	*	Loglogística de 3 Parâmetros	0,28	-0,45
(i)	C4C2 R1 CN1 a	1930	0,00544	7,31E-05	0,00523	0,0025	0,0076	0,0051	3,21E-03	1,03E-05	59,06%	0,00062	0,01276	0,01214	16,294	< 0,010	Weibull	0,38	-0,86
(j)	C4C2 R1 CN1 d	905	0,00266	4,30E-05	0,00251	0,0015	0,0034	0,0019	1,29E-03	1,70E-06	48,62%	0,00075	0,00598	0,00523	5,524	< 0,010	Weibull	0,44	-0,66
(k)	C4C2 R1 CN2 a	144	0,00573	9,56E-05	0,00615	0,0044	0,0067	0,0023	1,15E-03	1,30E-06	20,00%	0,00366	0,00754	0,00387	3,546	< 0,010	Menor Valor Extremo	-0,41	-1,28
(l)	C4C2 R1 CN2 d	818	0,00163	2,57E-05	0,00166	0,0010	0,0020	0,0010	7,36E-04	5,00E-07	45,26%	0,00039	0,00358	0,00319	9,611	< 0,010	Weibull	0,40	-0,52
(m)	DE CN1 a	59	0,94701	1,47E-04	0,94700	0,9460	0,9480	0,0020	1,13E-03	1,30E-06	0,12%	0,94490	0,95000	0,00510	1,257	< 0,005	Normal	0,27	-0,37
(n)	DE CN1 d	29	0,94730	2,03E-04	0,94700	0,9468	0,9481	0,0013	1,09E-03	1,20E-06	0,12%	0,94500	0,94960	0,00460	0,553	0,141	Normal	0,04	0,02
(o)	DE CN2 a	7	0,94714	6,70E-04	0,94700	0,9460	0,9490	0,0030	1,77E-03	3,10E-06	0,19%	0,94400	0,94900	0,00500	0,015	0,286	Normal	-0,80	0,44
(p)	DE CN2 d	27	0,94677	2,12E-04	0,94700	0,9460	0,9478	0,0018	1,10E-03	1,20E-06	0,12%	0,94500	0,94900	0,00400	0,573	0,123	Normal	0,12	-0,81

Tabela E.3: Resultado dos testes de análise de igualdade de variâncias entre os pares de grupos considerados normalmente distribuídos (subseção 5.2.2) pelo método de *Bonett*.

Grupos comparados	TESTES DE VARIÂNCIA							
	C4C2 R2 CN2 a (c)	C4C2 R2 CN2 d (d)	DE CN1 a (m)	DE CN1 d (n)	DE CN2 a (n)	DE CN2 d (o)	DE CN1 d (n)	DE CN2 d (o)
Variância	1,390E-05	3,150E-05	1,300E-06	1,200E-06	3,100E-06	1,200E-06	1,200E-06	3,100E-06
Método	Teste de <i>Bonett</i>		Teste de <i>Bonett</i>		Teste de <i>Bonett</i>		Teste de <i>Bonett</i>	
Razão	0,822317		1,032062		1,6080719		0,992171	
IC de 95% para a Razão	(0,7309931; 0,9129424)		(0,7427729; 1,4013619)		(0,8544453; 3,3140455)		(0,6663810; 1,3903845)	
<i>p-value</i>	0,000142		0,844		0,092		0,963	
Conclusão	rejeita Ho		rejeita Ho		rejeita Ho		rejeita Ho	

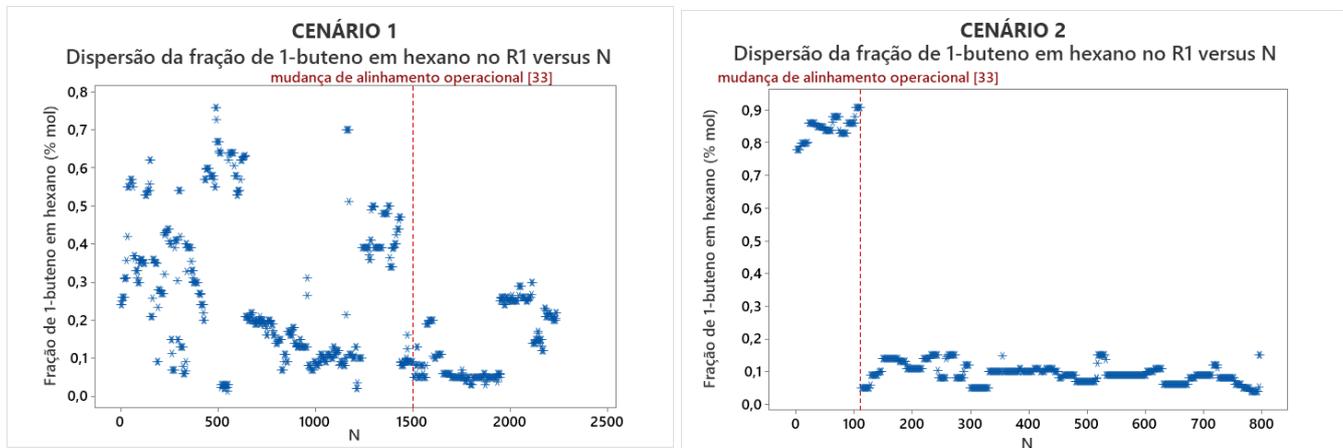
Tabela E.4: Resultado dos testes *t* de *Welch* e WMW para a proposta de estudo (A).

	Grupos comparados	CENÁRIO 1		CENÁRIO 2	
		C4C2 R2 CN1 a (a)	C4C2 R2 CN1 d (b)	C4C2 R2 CN2 a (c)	C4C2 R2 CN2 d (d)
$\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$	Média ou Mediana	0,0506342	0,0560471	0,0539142	0,0595891
	Método	<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		Teste <i>t</i> de <i>Welch</i>	
	Diferença	-0,00525		-0,00568	
	IC de 95% para a diferença	(-0,005905; -0,004614)		(-0,006735; -0,004615)	
	GL	/		198	
	\overline{W}_x	2266,3		/	
	\overline{W}_y	634,5		/	
	W_x ou <i>t</i>	231645,0		-10,559	
	<i>p-value</i>	0,000		0,000	
	Conclusão	rejeita Ho		rejeita Ho	
X_{C4R2}	Grupos comparados	C4 Hex R1 CN1 a (e)	C4 Hex R1 CN1 d (f)	C4 Hex R1 CN2 a (g)	C4 Hex R1 CN2 d (h)
	Média	0,2324966	0,10001	0,850085	0,090009
	Método	<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>	
	Diferença	0,120012		0,759873	
	IC de 95% para a diferença	(0,100010; 0,140014)		(0,750075; 0,760076)	
	\overline{W}_x	2675,6		741,5	
	\overline{W}_y	3205,9		801,5	
	W_x	1969218,5		81565,0	
	<i>p-value</i>	0,000		0,000	
	Conclusão	rejeita Ho		rejeita Ho	
$\left(\frac{X_{H2R1}}{X_{C2R1}}\right)$	Grupos comparados	C4C2 R1 CN1 a (i)	C4C2 R1 CN1 d (j)	C4C2 R1 CN2 a (k)	C4C2 R1 CN2 d (l)
	Média ou Mediana	0,005234	0,002505	0,006149	0,001664
	Método	<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>	
	Diferença	0,002525		0,004271	
	IC de 95% para a diferença	(0,002278; 0,002756)		(0,004044; 0,004455)	
	\overline{W}_x	1649,4		890,5	
	\overline{W}_y	5366,5		975,8	
	W_x	3183366,0		128232,0	
	<i>p-value</i>	0,000		0,000	
	Conclusão	rejeita Ho		rejeita Ho	
DE	Grupos comparados	DE CN1 a (m)	DE CN1 d (n)	DE CN2 a (n)	DE CN2 d (o)
	Média	0,9470	0,9473	0,9471	0,9468
	Método	Teste <i>t</i> de <i>Welch</i>		Teste <i>t</i> de <i>Welch</i>	
	Diferença	-0,00029		0,000376	
	IC de 90% para a diferença	(-0,000709; 0,000129)		(-0,001286; 0,002038)	
	GL	57		7	
	<i>t</i>	-1,156		0,535	
	<i>p-value</i>	0,252		0,609	
Conclusão	não rejeita Ho		não rejeita Ho		

Tabela E.5: Resultado dos testes *t* de *Welch* e *WMW* para a proposta de estudo (B).

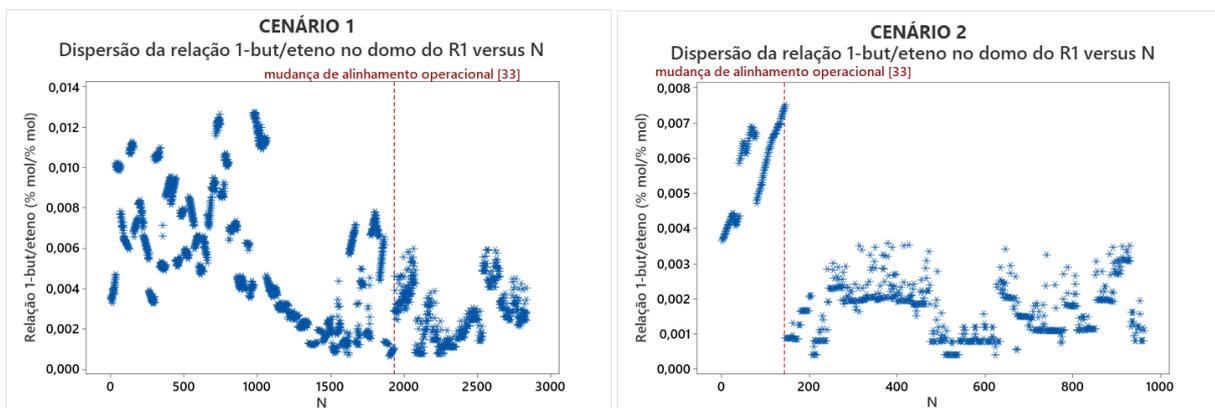
Grupos comparados	$\left(\frac{X_{C4R2}}{X_{C2R2}}\right)$		X_{C4Hex}		$\left(\frac{X_{C4R1}}{X_{C2R1}}\right)$		DE	
	C4C2 R2 CN1 d (b)	C4C2 R2 CN2 d (d)	C4 Hex R1 CN1 d (f)	C4 Hex R1 CN2 d (h)	C4C2 R1 CN1 d (j)	C4C2 R1 CN2 d (l)	DE CN1 d (n)	DE CN2 d (o)
Média ou Mediana	0,056047	0,0595891	0,10001	0,090009	0,002505	0,001664	0,9473	0,9468
Método	<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		<i>Wilcoxon-Mann-Whitney</i>		Teste <i>t</i> de <i>Welch</i>	
Diferença	-0,003193		0,038340		0,000929		0,000533	
IC para a diferença ¹	(-0,0041436; -0,0024071)		(0,031676; 0,044996)		(0,0007953; 0,0010405)		(0,000042; 0,001025)	
GL							53	
\bar{W}_x	222,7		698,5		1090,1			
\bar{W}_y	846,2		2161,0		2425,3			
W_x ou t	59123,0		541080,5		986546,0		1,816	
<i>p</i> -valor	0,000		0,024		0,000		0,0750	
Conclusão	rejeita Ho		rejeita Ho		rejeita Ho		rejeita Ho	

Figura E.1: Dispersão das observações da fração molar de 1-buteno em hexano no R1 *antes* e *depois* da implementação do alinhamento piloto nos dois cenários de *mix* estudados.



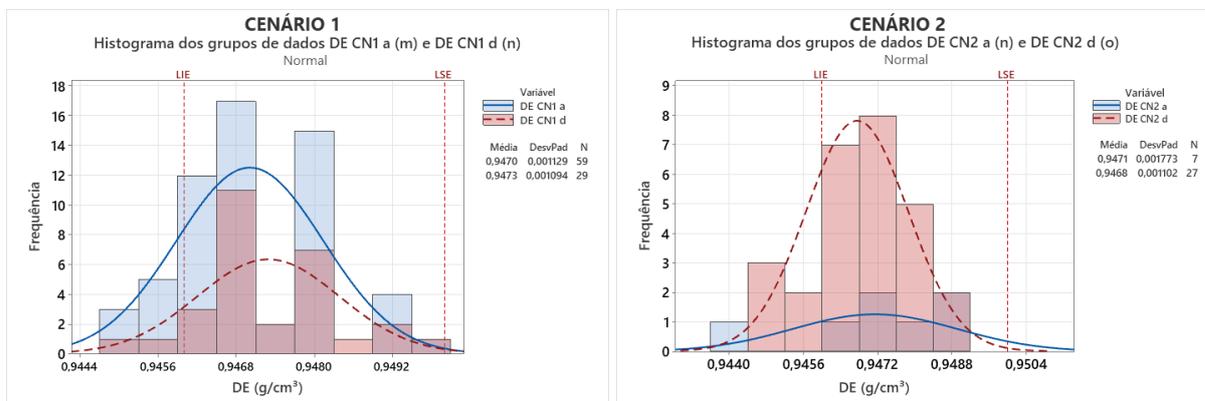
Fonte: Autor (2021).

Figura E.2: Dispersão das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 *antes* e *depois* da implementação do alinhamento piloto nos dois cenários de *mix* estudados.



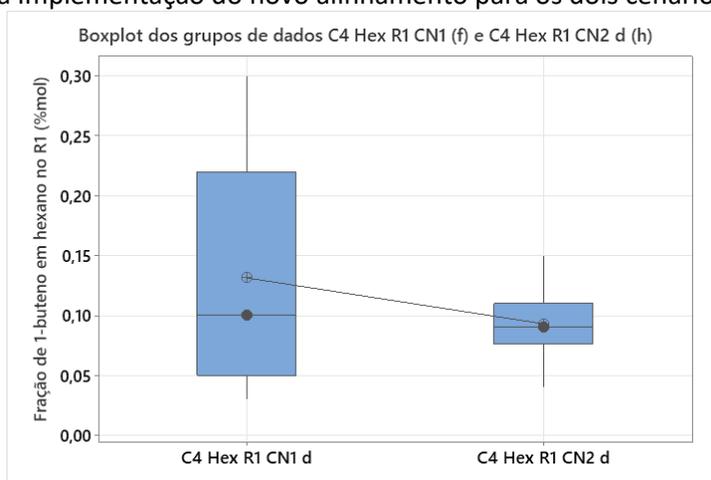
Fonte: Autor (2021).

Figura E.3: Histograma das observações de densidade do pó PEAD coletadas no ponto [48] *antes* e *depois* da implementação do alinhamento piloto nos dois cenários de *mix* estudados.



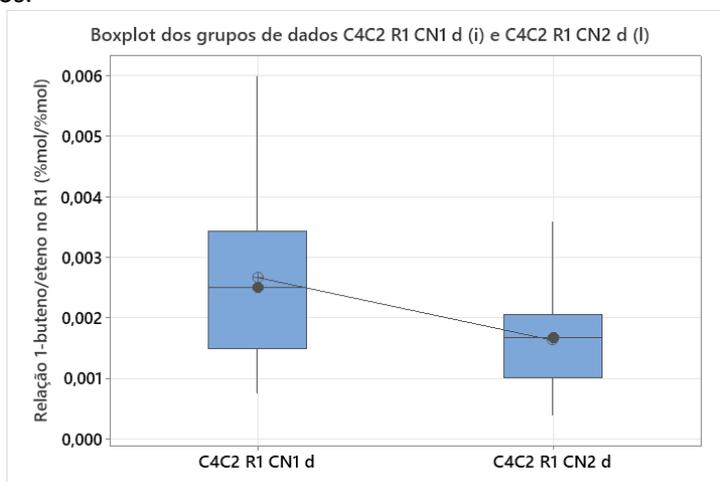
Fonte: Autor (2021).

Figura E.4: Diagrama *boxplot* das observações da fração molar de 1-buteno em hexano no R1 *depois* da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de *mix* estudados.



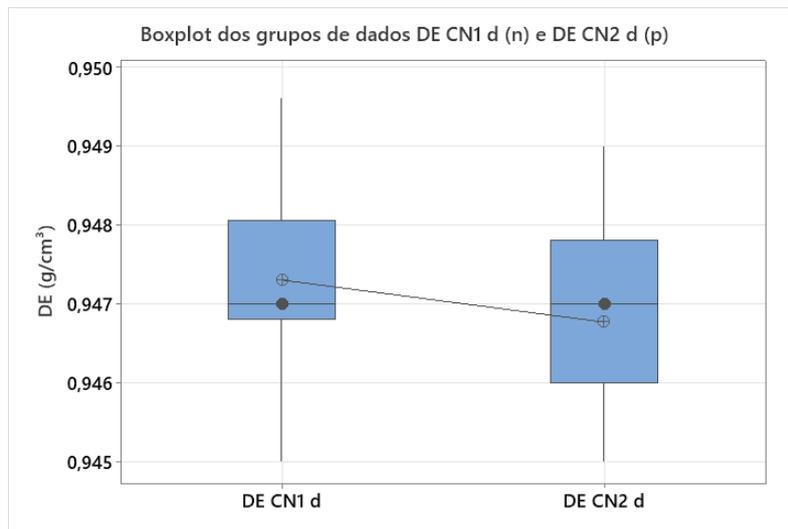
Fonte: Autor (2021).

Figura E.5: Diagrama *boxplot* das observações da relação fração molar de 1-buteno/eteno no domo do R1 *depois* da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de *mix* estudados.



Fonte: Autor (2021).

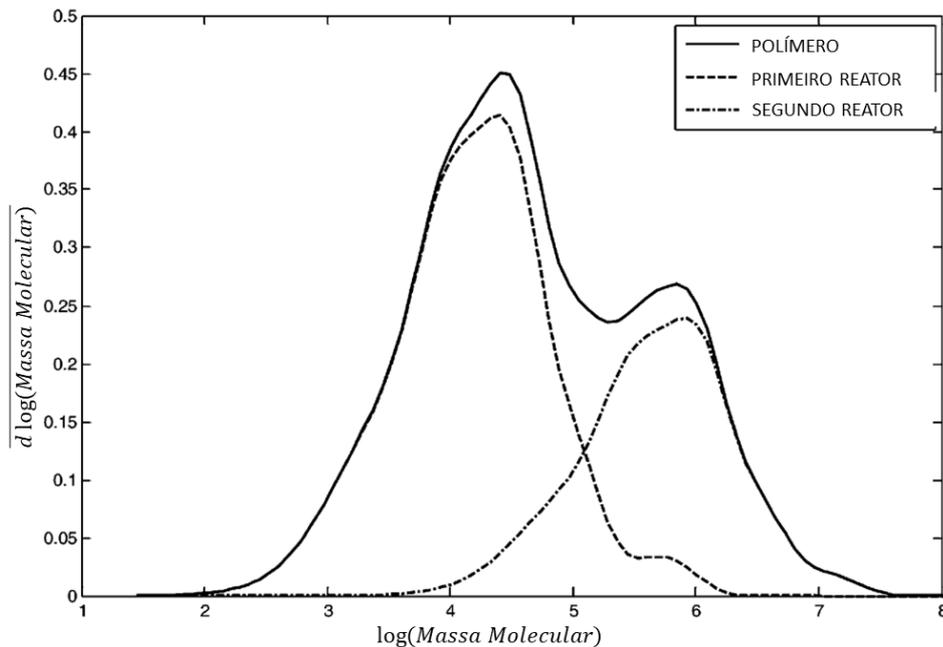
Figura E.6: Diagrama *boxplot* das observações da densidade do pó PEAD coletado no ponto [48] *depois* da implementação do novo alinhamento para os dois cenários de *mix* estudados.



Fonte: Autor (2021).

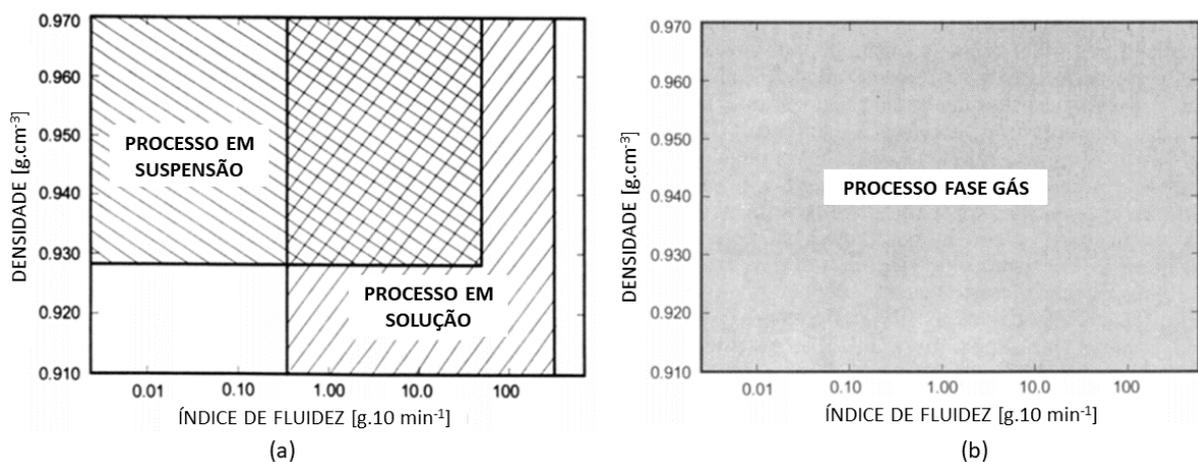
ANEXO A

Anexo A.1: Distribuição de massa molar (MW, do inglês *Molecular Weight*) típica do PEAD bimodal oriundo de um processo *Slurry* com dois reatores em série.



Fonte: Adaptado de (Zhang et al., 2013).

Anexo A.2: Capacidade de produção dos processos de polimerização em (a) solução e suspensão e (b) fase gás, denotando a versatilidade do último.



Fonte: Adaptado de (Xie et al., 1994).