

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

# CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

## Karina Araújo Milagres

"Avaliação do processo de tratamento de petróleo/água por meio dos métodos de otimização *Desirability* e NBI para a construção de fronteira de Pareto em regiões não convexas"

Ouro Branco - MG 2018 Karina Araújo Milagres

"Avaliação do processo de tratamento de petróleo/água por meio

dos métodos de otimização Desirability e NBI para a construção de

fronteira de Pareto em regiões não convexas"

Dissertação apresentada à Universidade

Federal de São João Del Rei como parte

das exigências do Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, na

área de tratamento de efluentes, para a

obtenção do título de Mestre em

Engenharia Química.

Orientador: Dr. Fabiano Luiz Naves

Ouro Branco - MG

2018

II

#### **AGRADECIMENTOS**

Tudo começa com um sonho, e este sonho que consegui realizar agradeço a Deus por me conceder força, coragem e firmeza a cada dia, e por colocar dois anjos em minha vida, que são os meus pais. Agradeço imensamente a eles, merecedores de todo o amor que eu possa dispor nessa vida, por todas as vezes que me apoiaram e lutaram por mim, por confiarem e acreditarem no meu potencial mesmo quando eu não acreditava. Agradeço pelo carinho e dedicação que me fortaleceram a cada dia para alcançar este sonho, pois vocês nunca mediram esforços para que eu pudesse conquistar esta vitória. Também agradeço ao meu irmão Eduardo que me apoiou e me deu ouvidos e conselhos quando eu mais precisava, e ao meu Tio Geraldo que com toda simplicidade sempre me incentivou a prosseguir na jornada. Agradeço também ao meu namorado por todo apoio, pela paciência mesmo em dias em que não estava tão bem e por me proporcionar alegria. Hoje tenho a certeza de que todo esforço e dedicação valeram a pena. Agradeço imensamente ao meu orientador Fabiano Luiz Naves pelos incentivos, paciência e por compartilhar todos os seus conhecimentos para ajudar na conquista desse sonho. A todos os meus professores da UFSJ e aos amigos pelo companheirismo. A luta nunca se torna difícil quando se tem ao lado pessoas maravilhosas que fazem os seus dias melhores. Por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado!

#### **RESUMO**

Diante da alta competitividade no mercado e das leis ambientais, torna-se necessário a busca de meios que minimizem os danos ao meio ambiente e promovam a otimização dos processos relacionados em um curto prazo de tempo. Com isso o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da separação óleo/água, por processo de coagulação, floculação e sedimentação, utilizando um biocoagulante a base de flor de Musa sp e analisar a eficiência dos métodos de otimização Desirability e NBI (Normal Boundary Intersection). Feito isso analisaram-se os dados gerados pelo experimento no Jar Teste, modelou o processo e utilizouse as técnicas para otimizá-lo. Os experimentos foram realizados com água de petróleo, objetivando uma maior remoção de óleos e graxas e turbidez. Foram utilizados no planejamento fatorial dois níveis e dois fatores para obter a otimização de duas respostas, maximizar a remoção de turbidez e TOG. As duas variáveis analisadas, pH e rotação, tiveram grande influência no resultado final do processo, com o valor do p-valor igual a 0,00. Observou-se também que o modelo se ajustou bem ao dados experimentais devido ao valor de R2Ajust ser aproximadamente 98%. Com relação à otimização do processo concluiu-se que o método Desirability foi capaz de prever os pontos ótimos porém, ele falhou quando analisadas regiões não convexas, como por exemplo com um pH de 3,64 e uma rotação de 76,42 rpm, emitindo respostas com variações nos resultados, sendo assim duvidosas. Já o método NBI supriu as falhas do anterior, conseguindo analisar as regiões côncavas, gerando o gráfico de Pareto com fronteiras equispaçadas. Porém o NBI apresentou falhas quando havia variáveis correlacionadas, a fronteira de pareto ficou invertida. Assim, fez-se a correção da fronteira através do método de componentes principais.

**Palavras-chave:** Otimização multiobjetivo, Análise fatorial, Efluente oleoso, *Desirability*, Método *Normal Boundary Intersection (NBI)*.

#### **ABSTRACT**

Given the high competitiveness in the market and the environmental laws rigidity, it is necessary to search ways to minimize damages to the environment and promote the optimization of the process in a short time. The aim of this work is to evaluate the efficiency of the oil / water separation through coagulation, flocculation and sedimentation process using a Musa sp. based flower biocoagulant and analyzing the efficiency of the optimization methods Desirability and NBI (Normal Boundary Intersection). Data was collected through experimental designing and the process was modeled using statistical tools and techniques were used to optimize it. The experiments were carried out with oil water in order to obtain a greater removal of oils, greases and turbidity. Two factors and two levels were used to obtain the optimization of the responses in the factorial design, maximize turbidity removal and maximize TOG removal. The two analyzed variables, pH and rotation, had a great influence the final result of the on process, with the value of p-value equal to 0.00. It was also observed that the model fitting well the model to the experimental data reaching a R<sup>2</sup>Ajust close to 98%. Between the two optimization methods adopted, it was concluded that the Desirability method was able to predict the points required, but it failed when analyzing non-convex regions, as for example with a pH of 3.64 and a rotation of 76.42 rpm, emitting responses with variations in the results, thus being doubtful. On the other hand, the NBI method filled the faults of the previous one, being able to analyze the concave regions, generating the Pareto graph with crossed borders. However, the NBI presented faults when there were correlated variables, the pareto border was inverted. Thus, the frontier correction was done through the principal components method.

**Keywords:** Multiobjective optimization, Factor analysis, oily effluent, *Desirability*, Normal Boundary Intersection (NBI).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Organograma das classes de tratamento de efluentes	16
Figura 2: Tipo de emulsões	21
Figura 3: Diagrama esquemático dos diferentes mecanismos de quebra de emulsões	23
Figura 4: Coagulação por compressão da dupla camada elétrica	27
Figura 5: Modelo esquemático do processo de coagulação-floculação	29
Figura 6: Esquema de diferentes tipos de aglomeração	31
Figura 7: Desempenho de processos e sistemas	36
Figura 8: Componentes técnicos da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), s	sequência
geral de execução e descrição resumida de seus objetivos	40
Figura 9: Visão detalhada das interseções entre os componentes técnicos e os aspecto da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	
Figura 10: Resumo do Método <i>Desirability</i>	
Figura 11: Otimização quando o peso e o grau de importância é igual a 1	55
Figura 12: Otimização quando o peso e o grau de importância é igual a 5	55
Figura 13: Método da Interseção Normal à Fronteira	58
Figura 14: Fronteira de Pareto NBI	60
Figura 15: Experimento do Jar Test	62
Figura 16: Gráfico dos efeitos principais e interações para remoção de Turbidez	67
Figura 17: Gráfico dos efeitos principais e interações para remoção de TOG	68

Figura 18: Pareto e resíduo para remoção de turbidez	72
Figura 19: Pareto e resíduo para remoção de TOG	73
Figura 20: Efeitos principais para remoção de turbidez	74
Figura 21: Efeitos principais para remoção de TOG	75
Figura 22: Interação para remoção de TOG	77
Figura 23: Interação para remoção de turbidez	78
Figura 24: Superfície e contorno para remoção de turbidez	79
Figura 25: Superfície e contorno para remoção de TOG	79
Figura 26: Gráfico de contorno de TOG% e Remoção de Turbidez%	80
Figura 27: Otimização Desirability para remoção de Turbidez e TOG	82
Figura 28: Fronteira de Pareto pelo método <i>Desirability</i>	83
Figura 29: Otimização pelo método NBI	86
Figura 30: Otimização <i>Desirability</i> e NBI para remoção de TOG e Turbidez	88
Figura 31: Representação do método de componentes principais	90
Figura 32: Fronteira de Pareto para F1 e F2	93
Figura 33: Fronteira de Pareto com os dados reais	94
Figura 34: Variações do pH e rotação em função das remoções	95
Figura 35: Variância em relação a remoção de turbidez	96
Figura 36: Variância em relação a remoção de TOG	97
Figura 37: Gráfico de dispersão 3D	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Categorias dos objetivos das técnicas estatísticas de análise multivariada	47
Tabela 2: Autores que utilizaram o método <i>Desirability</i>	48
Tabela 3: Relação entre a variação da <i>Desirability</i> individual com o significado da resposta	50
Tabela 4: Fatores e níveis adotados no estudo	63
Tabela 5: Planejamento Composto Central (CCD)	63
Tabela 6: Valores encontrados para as variáveis remoção de Turbidez e TOG	65
Tabela 7: Análise de Variância para remoção de turbidez	66
Tabela 8: Análise de variância para remoção de TOG	67
Tabela 9: Análise da variância para remoção de turbidez	69
Tabela 10: Análise de variância para remoção de TOG	70
Tabela 11: Coeficientes codificados para remoção de turbidez	71
Tabela 12: Coeficientes codificados para remoção de TOG	71
Tabela 13: Matriz Payoff	85
Tabela 14: Resultado da otimização das respostas pelo NBI	85
Tabela 15: Correlação das variáveis	89
Tabela 16: Cargas fatoriais não rotacionadas	91
Tabela 17: Cargas fatoriais rotacionadas (Varimax)	91
Tabela 18: CCD para análise fatorial (Factory analises)	92

Tabela 19: Correlações F1 e F2	93
Tabela 20: Variáveis importantes no processo	93
Tabela 21: Correlação entre remoção de TOG e turbidez	94

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1	1.1 Objetivo	15
1	1.2 Objetivo Específico	15
2. I	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL	15
2	2.1 Tratamento químico	16
2	2.2 Processos biológicos	17
2	2.3 Processos físicos	18
2	2.4 Tratamento de efluentes oleosos	19
	2.4.1 Emulsão	20
	2.4.2 Água produzida no petróleo	21
2	2.5 Princípios de floculação e coagulação	24
	2.5.1 Mecanismos de Coagulação e Floculação	26
	2.5.2 Fases da Coagulação	26
	2.5.3 Mecanismos da Floculação	30
2	2.6 Tipos de coagulante/Floculante	31
	2.6.1 Coagulantes sintéticos ou inorgânicos	32
	2.6.2 Coagulante orgânico ou natural	33
	2.6.3 Tanino Vegetal	33
2	2.7 Planejamento de experimentos	35
2	2.8 Otimização de processos	42
	2.8.1 Otimização multiobjetivo	42
	2.8.2 Otimização multivariado	45
	2.8.3 Método <i>Desirability</i>	49
	2.8.4 Restrições do método <i>desirability</i>	54
	2.8.5 Método de Otimização NBI (Normal Boundary Intersection)	56
3.	MATERIAL E MÉTODOS	61
3	3.1 Análise experimental	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4	4.1 Avaliação de <i>desig</i> n experimental	65
4	4.2 Modelagem de superfície de resposta	69
4	4.3 Análises dos efeitos principais	73
4	4.4 Análise dos efeitos das interações entre os fatores	76

7	7. REFERÊNCIAS99	9
6	5. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS99	9
5	5. CONCLUSÃO	8
	4.8 Correção entre as respostas e análise da Fronteira de Pareto	9
	4.7 Comparação entre os métodos de otimização	7
	4.6 Método de otimização NBI	5
	4.5 Método de otimização <i>Desirabilty</i>	1

#### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AP – Água produzida

A/O – Água em óleo

O/A - Óleo em água

A/O/A – Água em Óleo em Água

O/A/O – Óleo em Água em Óleo

TOG – Teor de óleos e graxas

NBI - Normal Boundary Intersection

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

COT – Carbono Orgânico Total

SARA – Teor de saturados, aromáticos, resinas e asfalneto

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

OLS – Ordinary Least Squares

POM – Problema de Otimização Multiobjetivo

TDMC - Tomada de Decisão Multicritério

CP – Programação por compromisso

WS – Somas Ponderadas

ANOVA – Análise de Variância

MMSE – Erro Quadrático Médio Multivariado

CCD – Central Composite Design

### 1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental tem sido bastante discutida nos setores industriais, visando a redução da quantidade e/ou melhora da qualidade dos efluentes descartados nos corpos hídricos (HAISHURI, 2008). A indústria de produção de derivados de petróleo fazem uso de grandes caudais de água no processamento, gerando assim volumes de emulsão óleo-água com concentrações podendo variar de 50 a 1000 mgL<sup>-1</sup> (EZZATI; GOROUHI; MOHAMMADI, 2005, MOHAMMADI et al., 2004). A disposição incorreta deste tipo de resíduo, pode levar a consequências irreversíveis ao meio ambiente, bem como cada vez mais a diminuição de fontes hídricas para aplicação industrial. A indústria petroquímica, corrobora para geração de grande quantidade e diversidade de resíduos com alta periculosidade à saúde humana quando descartados de forma inadequada ao meio ambiente (KELBALIEV et al., 2015).

Segundo Han e colaboradores (2017), as águas residuais oleosas produzidas no mundo aproximam de 250 milhões de barris por dia. As quantidades de óleo dispersado, óleo emulsionado e óleo dissolvido, variam de 1 a 40.000 mg / L (SALAHI et al., 2010; WANG et al., 2009; ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000). Inúmeras formas de tratamento dessas emulsões, tem sido estudadas, sendo tecnologia de membranas (EZZATI; GOROUHI; MOHAMMADI, 2005), microfiltração (MOHAMMADI et al., 2004), coagulação (ALMOJJLY; JOHNSON; HILAL, 2018). Processo de coagulação aplicado na separação de emulsão óleo-agua foi estudada por Almojjly, Johnson e Hilal (2018), comparando a eficiência dos sais sulfato de ferro e de alumínio, bem como utilização de filtros de areia. Os fatores analisados foram a velocidade de rotação, pH e concentração das emulsões. Neste contexto, foi verificado que emulsões com concentração abaixo de 50mgL<sup>-1</sup>, somente o uso de filtro de áreia consegue a remoção desejada de óleos.

De acordo com Thomas (2007) a água é um dos principais efluentes gerados na indústria petrolífera e petroquímica, representando cerca de 90% da composição em processos de refino. No Brasil, tem-se uma evolução gradativa ao longo dos anos do volume de água utilizado na produção descartado no mar, foram apontados volumes de 58,3 milhões de m³ em 2004, 66 milhões de m³ em 2005 e 73,3 milhões de m³ em 2006 (GARBADO, 2007).

Assim, devido a importância do assunto, muitos trabalhos na literatura tem utilizado processos de coagulação no tratamento e descontaminação de águas contaminadas com óleos e

metais (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009; EL-NAAS *et al.*, 2009).

A partir da premissa que grandes caudais de águas contaminadas com óleo que são constantemente geradas nas indústrias petroquímicas, a implementação de sistemas de tratamento que sejam eficazes na remoção de teores de compostos orgânicos é inevitável. Muitos processos já se encontram obsoletos ou com custos muito elevados, e dependem de uma substituição ou adequação. O uso de um biocoagulante pode vir a suprir a demanda dos processos atuais, por possuir baixo custo de aplicação e produção, inclusive em processos de desestabilização de emulsões muito estáveis como na presença de eletrólitos ou caracterizado por entropia elevada da mistura óleo e água em sistemas de transportes por tubulações realizados por elementos de pressão.

Além do uso de biocoagulantes, também é necessário utilizar modelos preditivos, que possam ser posteriormente otimizados e validados visando uma aplicação industrial posterior com menor variabilidade possível em planta. Atualmente, inúmeros algoritmos de otimização podem ser utilizados, sendo muito comum uso do algoritimo de *Desirability* (SALMASNIA;

KAZEMZADEH; NIAKI, 2012). No entanto este método gera respostas não triviais quando são atribuídos diferentes pesos ao algoritmo. A atribuição de inúmeros pesos ao algoritmo pode levar a construção de uma fronteira de ótimos, porém não equispaçadas, o que caracteriza a impossibilidade de prever condições ótimas em regiões não convexas do modelo (NAVES et al., 2017). Para o problema proposto nesta dissertação, serão analisadas duas respostas, sendo elas a remoção de turbidez e remoção de Teor de Óleos e Graxas (TOG). A critério de comparação, serão aplicados além do algoritimo do *Desirability* o NBI.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo promover a separação de óleos e graxas do efluente de petróleo por processo de coagulação, floculação e sedimentação de uma emulsão sintética, originada a partir de petróleo bruto, de acordo com Santos e colaboradores (2011). Foi modelado a partir de superfície de resposta, visando a comparação de dois algoritmos de otimização (*Desirability* e *Normal Boundary Intersection*) a fim de determinar as condições ótimas estabelecidas pelas variáveis independentes representadas pelo pH e agitação.

#### 1.1 Objetivo

Avaliar a eficiência de separação petróleo/água, por meio do processo de coagulação, floculação e sedimentação utilizando um biocoagulante a base de flor de Musa sp. Além disso, modelar o processo e verificar a partir de duas formas de otimização: *Desirability* e NBI a eficiência de cada método com relação ao processo de otimização.

#### 1.2 Objetivo Específico

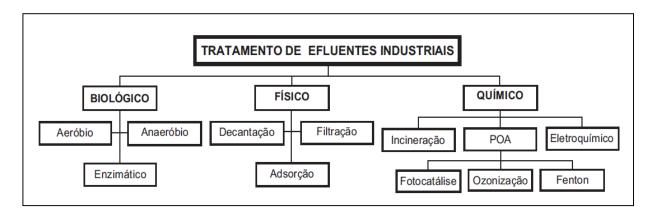
- Encontrar as variáveis mais influentes no processo;
- Verificar se o modelo compreende bem as variáveis analisadas;
- Analisar os métodos quando se tem uma superfície não convexa;
- Detectar a diferença dos métodos de otimização Desirability e NBI, com relação a emissão da fronteira de pareto;
- Promover a correção da fronteira de Pareto emitida pelo método NBI.

#### 2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Muitos estudos a fim de verificar a viabilidade de um determinado tratamento de efluente, a nálise deve ser feita de maneira isolada, devido a sua elevada complexidade e a presença dos mecanismos reacionais na degradação de determinados compostos específicos. Assim sendo, a abordagem de tratamentos específicos para cada tipo de composto torna-se inviável, então devese buscar formas efetivas e não seletivas de tratamento, visando uma degradação global (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2009; OGUZ; KESKINLER, 2008; PUSPITA; RODDICK; PORTER, 2015; STORCHAI *et al.*, 2015). Diante desse fato, procurase uma alternativa que possibilite, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização (FREIRE *et al.*, 2000).

Na Figura 1 estão representados os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 1: Organograma das classes de tratamento de efluentes



Fonte: Freire et al., 2000.

Os processos físicos, sendo os mais comuns, juntamente com os biológicos, são muito utilizados industrialmente, visto o custo de processo e manutenção serem acessíveis (ANSELMI *et al.*, 2012; BARREDO-DAMAS *et al.*, 2005; ROSENZWEIG *et al.*, 2014). No entanto, esses processos aplicados de forma individual, podem não ser satisfatórios para o descarte final dentro dos parâmetros ambientais de regulamentação (MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015).

#### 2.1 Tratamento químico

O processo de tratamento químico, vem ao encontro de uma tecnologia de degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, por processos de oxidação e redução, com possível mineralização final (WATSON et~al., 2016). Esse processo é geralmente utilizado com prétratamentos, afim de reduzir uma parte da matéria recalcitrante presente ao meio. Diante da crescente necessidade de procedimentos que permitem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido estudadas nas últimas décadas (SILLANPÄÄ; KURNIAWAN; LO, 2011; SUZUKI; ARAKI; YAMAMOTO, 2015). Os processos oxidativos avançados (POAs) vem se destacando nesta classe de processos químicos, e se baseiam na geração do radical hidroxila ( $\dot{O}H$ ) que tem alto poder oxidante e promove a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (FREIRE et~al., 2000). A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante orgânico não é simplesmente transferido de uma fase para outra, mas degradados

completamente para  $CO_2$  e  $H_2O$ , ou desdobrados em espécies menos nocivas (TEODOSIO, 2015).

#### 2.2 Processos biológicos

Os processos biológicos utilizam-se de microrganismos, anaeróbios ou aeróbios, a fim de remover poluentes da água, tentando reproduzir os processos naturais que acontecem nos corpos d'água como a autodepuração (DOMÍNGUEZ et al., 2017; MA; CHEN; LIU, 2017; WIGH et al., 2016; WU et al., 2016). O processo de autodepuração está relacionado com a capacidade de um rio ou lago degradar a matéria orgânica biodegradável por meio do oxigênio dissolvido no meio (PEREIRA, 2011; SUKRITI et al., 2017). Os subprodutos formados a partir da biodegradação, podem se apresentar na forma sólida (lodo biológico), líquida (água), ou gasosa (gás carbônico, metano e outros gases.). As principais vantagens do tratamento de efluentes por processos biológicos são: tecnologia amplamente bem desenvolvida, podem ser utilizados para o tratamento de efluentes industriais, podem ser adaptados para o tratamento de um efluente específico, baixo consumo de insumos químicos nos seus processos (COSTANZI, 2007).

Freire e colaboradores (2000) dizem que os tratamentos com base nos processos biológicos são os mais utilizados, pois possibilitam o tratamento de grandes volumes de efluentes e fazem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em  $CO_2$  e  $H_2O$  (ou  $CH_4$  e  $CO_2$ ), com custos relativamente baixos. Estes processos podem ser aplicados na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Os conceitos de DBO e DQO, referem-se a quantidade de matéria orgânica biodegradável e recalcitrante que deveria ser degradada na presença de oxigênio (KALYANARAMAN; KAMESWARI; RAO, 2014; MACKUĽAK *et al.*, 2016; TORRADES *et al.*, 2004).

De acordo com a natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem se dividir em aeróbios ou anaeróbios. Os aeróbios levam à formação de  $CO_2$  e  $H_2O$  e o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que levam a formação de  $CH_4$  e  $CO_2$ , não há oxigênio molecular, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (FREIRE *et al.*, 2000).

Segundo Freire e colaboradores (2000) a degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos em processos biológicos é realizada por bactérias, fungos e protozoários. As aplicações mais comuns na área da indústria estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Os processos anaeróbios, por sua vez, têm a capacidade de fazer com que certas bactérias transformem um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microrganismos aeróbios (JAMIL et al., 2010). Já os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes, onde cabe às enzimas ligninolíticas um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes.

Todavia, pode-se observar que há uma restrição nos tratamentos biológicos, visto que fazem uso de organismos vivos para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Assim sendo, compostos muito tóxicos podem comprometer a eficiência deste processo, levando a morte desses organismos (SILVA *et al.*, 2016).

#### 2.3 Processos físicos

Segundo Freire e colaboradores (2000), os tratamentos físicos são caracterizados por quatro processos que consistem em: separação de fases, onde acontece a sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; transição de fases composta pela destilação, evaporação, cristalização; transferência de fases que abrangem a adsorção, "air-stripping", extração por solventes e separação molecular realizada pela hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

Segundo ainda o mesmo autor, os procedimentos citados possibilitam fazer uma segregação física dos efluentes, o que pode ser uma alternativa para pré tratamento. No entanto as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas sim alocadas em fases específicas (JING *et al.*, 2015). Uma característica importante após a utilização de tratamentos físicos, está na redução considerável do volume de caudal a ser tratado (MOIOLI *et al.*, 2016).

Outra classe de processos físicos (representada pelo processo de fisiossorção) tem buscado formas alternativas de tratamentos de efluentes, contendo moléculas orgânicas e inorgânicas, fazendo uso de adsorventes de baixo custo (GOMES; GOMES, 2014; SUKRITI et al., 2017; WU et al., 2013). Apesar de inúmeras pesquisas, ainda praticamente fica restrito

ao uso industrial, visto que novamente ocorre a transferência de fase dos contaminantes, criando um novo problema com o descarte dos adsorventes, agora contaminados com material adsorvido (DAVE; KAUR; KHOSLA, 2011; GOMES; GOMES, 2014; KHAMPARIA; JASPAL, 2017; SUKRITI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2013; YAGUB *et al.*, 2014).

Algumas outras tecnologias que fazem uso de processos físicos de tratamento, como a utilização de membranas, teve um ápice no início do século XX. Essas membranas podem ser construídas por métodos de polimerização, cerâmicas ou misturas, e possuem a característica de separação de partículas, inclusive nanométricas (BES-PIÁ *et al.*, 2004; DASGUPTA *et al.*, 2015; IQBAL *et al.*, 2016; PISARENKO *et al.*, 2012). A elevada efetividade na separação de contaminantes traz como contrapartida o elevado custo de aplicação e breve saturação na permeabilidade. Os processos industriais utilizados para o tratamento de efluentes, ainda possui uma aplicação muito restrita (SUKRITI *et al.*, 2017).

#### 2.4 Tratamento de efluentes oleosos

Elevados teores de óleos e graxas que estão presentes na água residuária, proveniente da indústria petroquímica, podem ser encontrados na forma livre ou emulsionada. Na forma livre, o óleo forma um sistema bifásico com a água, cujas gotículas de óleo possuem o tamanho médio de 150 μm. Quando o óleo está emulsionado na água o sistema é monofásico, tornandose muitas vezes impossível de identificar, sem a presença de instrumentos, pois a água do óleo se encontrará presente no meio da fase aquosa, na forma de gotículas com tamanhos inferiores a 20 μm. Dentre os motivos em que acontecem o processo de emulsificação da água destacamse a turbulência provocada na água em alguma etapa do processamento industrial que pode favorecer a estabilização da fração oleosa na fase dispersante (ALTHER, 2008).

O petróleo é caracterizado como uma mistura de ocorrência natural, formado principalmente por hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. A caracterização completa dos compostos químicos presentes é praticamente impossível devido à mistura complexa. Diante disso, para se fazer a classificação dos determinados tipos de petróleos, deve-se levar em consideração as propriedades como ponto de ebulição, teor das frações SARA (teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e a densidade na escala API (*American Petroleum Institute*). As características presentes no óleo

variam de acordo com o reservatório onde foi obtido, como a viscosidade, densidade, coloração e presença de gás (THOMAS, 2001).

Segundo Thomas (2001), durante o processo de produção de petróleo o contaminante mais indesejado é a água. A quantidade dessa água produzida associada aos hidrocarbonetos está associada a diversos fatores como as características do reservatório onde os fluidos são produzidos, a idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados.

As formações das emulsões de água em óleo geralmente acontecem em várias etapas da produção, como também durante o processamento do óleo e ao passar pelas tubulações, válvulas e bombas, que ocasionam turbulência intensa na mistura, o que faz com que a energia fornecida seja suficiente para dispersão da água na fase contínua oleosa, ou vice-versa (FANCHI, 2006).

A presença de micelas contribuem para a estabilidade das emulsões água-óleo, estas são formadas devido à ação de um agente surfactante (sabão) que possui cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica. A parte hidrofóbica se une com a gotícula de óleo e a parte hidrofílica mantém contato com a água. Essa organização, chamada de micela, forma uma barreira que impossibilita a aproximação de duas gotículas de óleos devido à repulsão eletrostática provocada pela parte hidrofílica (GUIMARÃES, 2013).

#### 2.4.1 Emulsão

As emulsões são definidas como sistemas dispersos que possuem suas fases imiscíveis ou têm miscibilidades limitadas e as gotas presentes na fase dispersa têm diâmetros médios que variam aproximadamente de 0,1 a 100 µm. Elas estão presentes em quase todas as fases de produção e processamento de óleo: dentro dos reservatórios, centro e topo dos poços, nas instalações de manipulação de petróleo úmido, transporte através das tubulações, estocagem e durante o processamento do petróleo (SANTANA, 2009).

Nas condições de equilíbrio, o óleo puro é imiscível na água pura, e não ocorre a formação de emulsões, sobrando apenas o óleo livre em suspensão na água. É necessário a presença de dois líquidos imiscíveis para que se tenha uma emulsão, também precisa-se de uma agitação mecânica a fim de promover a dispersão de um líquido em outro e um agente

estabilizante, pois as emulsões são termodinamicamente instáveis, elas tendem a se separar e retornar à condição original de duas fases (SCHONS, 2008).

A emulsão de petróleo pode ser do tipo O/A (Óleo em Água), A/O (Água em Óleo), A/O/A (Água em Óleo em Água) e O/A/O (Óleo em Água em Óleo) como mostrado na Figura 2:

Figura 2: Tipo de emulsões

Fonte: Stender (2015).

As emulsões presentes durante o processamento de petróleo são predominantemente do tipo água em óleo, isto é, são formadas por diminutas gotas de água dispersas no óleo. Esse fato ocorre devido à função do caráter lipofílico dominante dos emulsificantes naturais existentes na composição do petróleo. Os emulsificantes naturais se depositam sobre a superfície das gotas de água formando um filme interfacial, que funciona como uma barreira física entre as gotas de água quando são submetidos a uma grande agitação. Este fenômeno ocorre pelo fato da água e do óleo serem termodinamicamente imiscíveis, evitando assim a coalescência (ASKE, 2003).

#### 2.4.2 Água produzida no petróleo

A água produzida (AP) é considerada como a água que fica retida nas formações subterrâneas e é trazida à superfície junto ao petróleo e gás durante a prospecção (KELBALIEV et al., 2015). Devido ao elevados volumes e a complexidade de composição dessas águas, o seu tratamento requer cuidados específicos com relação aos aspectos técnicos, operacionais e ambientais (EL-NAAS et al., 2009). Diante disso, o gerenciamento da AP leva a geração de

custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI *et al.*, 2012).

Parte do óleo é emulsificado com água e pode ser considerado uma associação bem estável devido a presença de eletrólitos provenientes dos sais marinhos, dificultando ainda mais a separação das fases (DUAN; GREGORY, 2003). As emulsões podem ser consideradas misturas homogêneas que apresentam uma fase dispersa, finamente dividida e uniformemente distribuída em uma fase contínua. No caso da emulsão do tipo óleo-em-água (O/A), gotículas de óleo finamente divididas estão uniformemente dispersas em água (HONG; FANE; BURFORD, 2003).

As emulsões são formadas devido ao contato do petróleo bruto com a água e aos agentes surfactantes que estão presentes naturalmente no óleo, além disso a intensidade da agitação e a presença dos emulsificantes também são fatores importantes que auxiliam nesse processo (SHAMAEI *et al.*, 2018). O próprio sistema de bombeamento realizado durante o transporte dos fluidos na unidade de transformação, é capaz de gerar uma emulsão estável e de difícil separação (KOKAL, 2006).

Neste contexto, o tratamento deste tipo de emulsão tem sido realizado fazendo uso de processos tecnicamente bem conhecidos como membranas (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008), eletrocoagulação (SHAMAEI *et al.*, 2018), agregação (KELBALIEV *et al.*, 2015), sendo necessária uma análise do tamanho da gota de óleo dispersa, estabilidade da emulsão e montante a ser separado, como pré-requisito para administrar a melhor separação. A figura 3, mostra os vários processos utilizados para esta separação.

Flotação Sedimentação Floculação
Inversão de fase Coalescência Envelhecimento de Ostwald

Figura 3: Diagrama esquemático dos diferentes mecanismos de quebra de emulsões

Fonte: Tadros, 2009.

No processo de sedimentação/flotação, ocorre o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua devido à diferença de densidade que as duas fases possuem, não sendo necessários previamente, outros tratamentos como coagulação e/ou floculação (XIA; LI; NGUYEN, 2018). O aumento da entropia do sistema emulsionado, pode gerar a coalescência das pequenas gotas de óleo, levando a formação de aglomerados gravitacionalmente mais significantes que podem ser separados. Assim, a fase da coagulação, seguida ou não da floculação, possui a finalidade de elevar a quantidade de material suspenso que será removida posteriormente por sedimentação (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008).

A inversão de fase acontece quando a fase contínua e a dispersa se invertem, como por exemplo, uma emulsão O/A que torna-se, ao longo do tempo ou por alterações nas condições de armazenamento, uma emulsão A/O. O envelhecimento de Ostwald é a conclusão de que as fases não são totalmente imiscíveis, ou seja, compostos orgânicos de cadeias menores podem ser miscíveis, em determinado percentual, em solventes polares. Nesta proposta do envelhecimento de Ostwald, as gotas menores podem coalescer com tempo para formação de gotas com dimensões maiores, facilitando assim a separação. Este tipo de separação pode levar

muitas horas ou dias, o que as vezes inviabiliza sua aplicação em grandes caudais (TADROS, 2009). Dentre os processos de separação mencionados, os mais utilizados são o processos de flotação e coagulação/floculação/sedimentação, devido à facilidade de aplicação e o custo (HAISHURI, 2008).

#### 2.5 Princípios de floculação e coagulação

O processo de coagulação nos sistemas óleo-água atua como desestabilizante da emulsão e favorece a agregação das gotículas de óleo na forma de floco. Durante a desemulsificação do sistema, a agregação das gotículas de óleo ocorre a partir da redução da carga da superfície líquida, facilitando a aproximação das partículas que se encontram estabilizadas devido à repulsão eletrostática. Esse processo acontece por forças de Van der Waals, a carga superficial da gotícula de óleo é reduzida devido à queda do potencial repulsivo da dupla camada elétrica pela presença de um eletrólito com carga oposta (GUIMARÃES, 2013).

O tamanho do floco formado durante o processo citado acima depende do tamanho da gotícula de óleo, das características químicas e físicas da água residuária, do coagulante escolhido e da concentração utilizada. A eficiência da remoção do óleo possui relação com a quantidade e o tamanho das gotículas de óleo capturadas pelo floco, já o pH e a temperatura da água residuária, no momento do tratamento, influenciam a quantidade de gotículas que o floco consegue capturar e no tamanho do floco formado (GUIMARÃES, 2013). O método de coagulação-floculação são os processos físicos-químicos mais utilizados no tratamento de efluentes, em que utilizam-se como coagulantes inorgânicos os sais de metais catiônicos e como floculantes os polímeros de cadeia longa ou não iônicos (CHONG et al., 2012).

A coagulação é o processo químico em que ocorre a desestabilização das partículas coloidais ou em suspensão, por redução das forças de repulsão (diminuem as forças que afastam as moléculas uma das outras), fazendo com que forças de Van der Waals, que é a soma de todas as forças atrativas ou repulsivas, predominem permitindo assim a aglomeração das mesmas (MAGNAN, 2010; PINTO, 2007).

Ao adicionar-se produtos químicos adequados ao efluente ocorre a desestabilização provocando a aglomeração das partículas, que posteriormente podem ser removidas através de processos de sedimentação, flotação ou filtração (CARDOSO, 2003). Deve-se utilizar coagulantes de acordo com a característica dos sólidos presentes ao meio, restringir a escolha de alguns tipos específicos que são seletivos e podem não ser eficientes para determinado tipo material a ser sedimentado. Estes podem ser classificados em polieletrólitos ou auxiliares de coagulação e coagulantes metálicos, sendo os mais empregados os inorgânicos (sais de alumínio e ferro – sulfato de alumínio, cloreto e sulfato férrico). Os coagulantes orgânicos são os menos utilizados devido ao custo e possuem densidade de carga positiva (polímeros catiônicos) (MAGNAN, 2010).

Há uma etapa no processo de coagulação classificada como mistura rápida que possui o objetivo de promover a dispersão do coagulante na água, que deve ser a mais homogênea e a mais rápida possível, devido às quantidades de coagulantes utilizadas serem bem menores se comparadas com o volume de água a ser tratado (CARDOSO, 2003). Depois da mistura rápida, vem o processo de floculação, que tem por finalidade agregar o maior número de partículas primárias desestabilizadas/precipitadas em flocos para que sejam separados por sedimentação ou flotação (CARVALHO, 2003).

Os colóides são partículas sólidas que possuem o tamanho variando de  $10^{-3} \mu m$  até 1  $\mu m$ , uma de suas características é a presença de cargas elétricas em suas superfícies que atraem uma dupla camada de íons com cargas opostas (a carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície formando-se assim uma dupla camada) e um grande potencial elétrico na superfície de cisalhamento (também chamado de potencial zeta, que é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que afetam a estabilidade), o qual torna o sistema estável impedindo a aproximação e agregação entre os colóides (PELEGRINO, 2011).

Os coloides, em função do pH do meio, apresentam carga superficial que dificulta a sua aglomeração e posteriormente a sua remoção. O processo de coagulação tem como finalidade proporcionar a neutralização destas cargas. Para uma neutralização adequada é preciso caracterizar a água por meio dos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, cor, turbidez,

temperatura, potencial zeta, condutividade elétrica, entre outros (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011).

Com a utilização de clarificantes, a separação sólido-líquido pode ser classificada de acordo com dois fenômenos: o chamado de "químico" ou de "coagulação" constituído pela desestabilização química e pelo choque entre as partículas dos colóides suspensos e o agente químico; e o nomeado como fenômeno "físico" ou de "floculação" marcado pelas colisões entre essas partículas resultantes da primeira etapa, formando partículas maiores ou flocos e promovendo ou melhorando a sedimentação (MASSÉ, 2010).

#### 2.5.1 Mecanismos de Coagulação e Floculação

O processo de coagulação/Floculação é muito utilizado no tratamento de efluentes, por ser simples e eficiente. Os poluentes deste processo são removidos através de neutralização de cargas negativas sobre as partículas coloidais permitindo desestabilizá-los e formar flocos que sedimentam (DUAN; GREGORY, 2003). A coagulação consiste em adicionar o composto químico (coagulante) ao afluente e promover, por meio de mistura rápida hidráulica ou mecânica, a homogeneização da mistura (PAVANELLI, 2001).

De acordo com Netto (1987), há condições a que são submetidos os processos de coagulação e floculação dentre elas: redução do potencial Zeta próximo de zero, para que se possa ter mais facilidade de atração entre os colóides, formando assim aglomeração; introdução de agentes químicos para a formação de coágulos e aglomerados entre as partículas; além disso é necessário fornecer energia ao meio para haver maior atração entre as partículas, sem ocorrer quebra dos flocos.

#### 2.5.2 Fases da Coagulação

Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes (PINTO, 2007; SOUSA, 2012; ZIMPEL, 2013).

Na compressão da camada difusa ocorre a desestabilização das partículas coloidais ao se adicionarem íons de carga contrária (PAVANELLI, 2001). Se um eletrólito indiferente, ou seja, aqueles que não apresentam características de hidrólise ou adsorção, é adicionado a uma

dispersão coloidal, os íons de carga oposta dissociados são atraídos para a superfície da partícula, podendo penetrar na camada difusa. Quando aumentar a concentração de íons presentes na camada difusa, provoca-se redução da distância na qual a carga da partícula primária pode exercer efeitos de repulsão eletrostática, o que "comprime" a camada difusa. Com isso, a interação repulsiva entre partículas coloidais similares é reduzida e, caso ocorra "compressão" suficiente, as forças de atração de van der Waals promovem a adesão das partículas quando entram em contato (SANTOS, 2006).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) o mecanismo de compressão da dupla camada elétrica ocorre quando contra íons de carga elevada, como por exemplo os íons bivalentes e trivalentes, são acrescentados a uma dispersão coloidal. Essas espécies adentram a dupla camada difusa que rodeia os colóides tornando-a mais densa, fina e com menor volume, favorecendo a diminuição das forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas contribuindo para a desestabilização da dispersão coloidal (Figura 4).

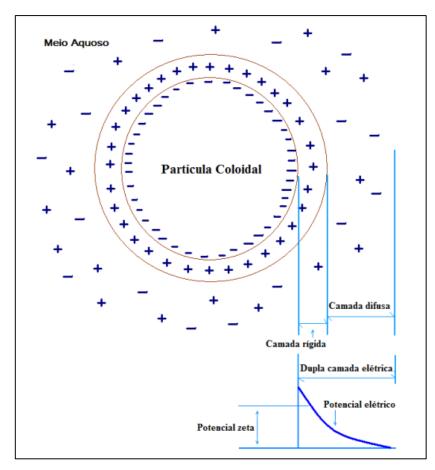


Figura 4: Coagulação por compressão da dupla camada elétrica

Fonte: Adaptado de Di Bernardo e Dantas, 2005

Durante a coagulação por adsorção e neutralização de carga, segundo Mendes (1989) apud Santos (2006), algumas espécies químicas podem ser adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Quando as espécies possuem carga oposta à da superfície dos coloides ocorrerá a desestabilização, que é causada pelo coagulante. Durante a dispersão coloidal, quando se adiciona um coagulante, ocorrem interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente (PAVANELLI, 2001).

A adsorção e neutralização de carga é o mecanismo que promove a desestabilização das partículas por adsorção de espécies hidrolisadas na superfície dos colóides. Ao se adicionarem sais de cátions metálicos na água, estes promovem uma série de reações de hidrólise, levando à produção das espécies hidrolisadas solúveis, carregadas positivamente que neutralizam a carga dos colóides permitindo que eles se aproximem. A dose de coagulante requerida aumenta de acordo com o aumento da concentração das partículas coloidais. Entretanto, a sua super dosagem pode causar reversão de carga do colóide e promover a reestabilização do sistema coloidal (GUIMARÃES, 2013).

O mecanismo de varredura é utilizado em elevadas concentrações de coagulante. Ao se adicionar uma quantidade significativa de coagulante, dependendo do pH de mistura, poderá ocorrer a formação de precipitados do tipo Al(OH)<sub>3</sub> ou Fe(OH)<sub>3</sub>, dependendo do coagulante empregado. Dão origem a flocos maiores que sedimentam ou flotam com maior facilidade que os flocos obtidos no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A coagulação por adsorção e formação de pontes caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (sintéticos ou naturais), que apresentam sítios ao longo de sua cadeia, servindo de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (ZIMPEL, 2013).

A coagulação acontece em cinco fases que envolvem reações químicas e físicas (ARBOLEDA, 1973 *apud* VÂNACOR, 2005; NAKANO, 2016):

1°) Hidrólise dos coagulantes e desestabilização das partículas existentes na suspensão – a medida que o coagulante é adicionado à água, este se hidrolisa e pode provocar a desestabilização das partículas, seja pela simples adsorção específica dos produtos de hidrólise

na dupla camada que rodeia os coloides negativamente carregados ou por interação química com os grupos ionizáveis de sua superfície;

- 2°) Precipitação e formação de compostos químicos que se polimerizam os produtos das hidrólises dos coagulantes sofrem reações de polimerização, se transformando em grandes cadeias tridimensionais com extremos ativos;
- 3°) Adsorção das cadeias poliméricas na superfície dos coloides as cadeias podem ser facilmente adsorvidas nos sítios vagos de adsorção dos coloides existentes na suspensão, deixando os extremos estendidos na água;
- 4°) Adsorção mútua entre coloides os extremos podem aderir-se a outros coloides que também tenham sítios vagos, formando assim massas esponjosas de partículas de suspensão ligadas por cadeias poliméricas;
- 5°) ação de varredura Este processo deve ser ajudado por uma lenta agitação da água. Ao sedimentarem-se, estes coágulos fazem um efeito de varredura, arrastando em seu movimento novas partículas que se incorporam aos micro flocos em formação. Essas fases estão ilustradas na Figura 5:

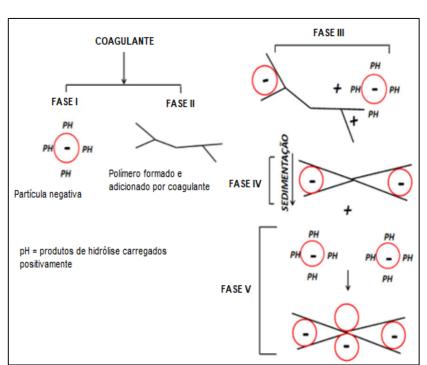


Figura 5: Modelo esquemático do processo de coagulação-floculação

Fonte: Nakano, 2016

#### 2.5.3 Mecanismos da Floculação

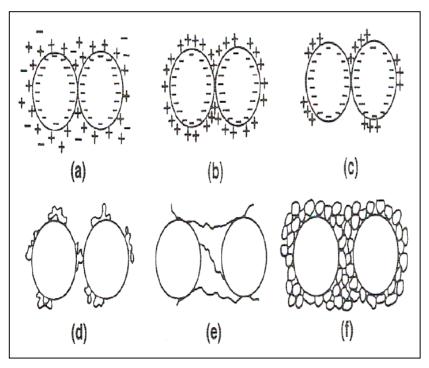
A floculação é conhecida por fazer aglomerações dos colóides neutralizados no procedimento anterior de coagulação e por aumentar a velocidade de sedimentação das partículas. De acordo com as características do efluente a ser trabalhado, podem ser aplicados polímeros catiônicos, aniônicos ou não iônicos, que auxiliam na floculação, proporcionando uma aglutinação mais compacta de sólidos suspensos no meio, aumentando sua massa, e assim, maximizando a sedimentação dos mesmos (FIGUEIREDO, 2009).

Na floculação ocorre a aglomeração de partículas coagulantes e matéria em suspensão na água, dando origem a conjuntos maiores e mais densos denominados "flocos". É executada por meio de um processo mecânico ou hidráulico, que promove a agitação da água, com a finalidade de criar gradientes de velocidade que provocam turbulência capaz de gerar choques ou colisões entre as partículas coaguladas, do coagulante escolhido, e as existentes em suspensão e no estado coloidal na água. Os gradientes, que produzem tensão cisalhante nos flocos existentes, possuem limites para que não superem a capacidade de resistência do cisalhamento destas partículas (ZHANG; GUO; ZHOU, 2017a).

No processo de floculação, os sólidos são entrelaçados, resultando em formação de pontes entre as partículas em âmbito macroscópico devido à ação de reagentes químicos denominados floculantes. Deve-se tomar cuidado em relação à dosagem de agentes floculantes, pois o excesso dos mesmos pode emitir um efeito indesejável de dispersão na suspensão (PINTO, 2007).

A figura 6 ilustra alguns possíveis mecanismos de aglomeração.

Figura 6: Esquema de diferentes tipos de aglomeração



Fonte: Bohuslav, 1993 apud Pinto, 2007

A figura 6 (a) representa a rede eletrostática formada por eletrólitos; 6(b) mostra a rede por adsorção de superfície polieletrólitos; 6(c) a rede eletrostática resultada da adsorção de superfície em sítios de polieletrólitos; 6(d) ilustra como ficam as pontes via adsorção de polímeros; 6(e) como são as pontes por adsorção de polímeros livres e 6(f) a imersão em estrutura de gel por ligações de polímeros.

#### 2.6 Tipos de coagulante/Floculante

O coagulante é o produto químico utilizado para fins de desestabilizar inicialmente a suspensão e geralmente é adicionado no processo de mistura rápida, enquanto o floculante, também conhecido como auxiliar de coagulação, é empregado depois que o coagulante é adicionado e possui a finalidade de aumentar a resistência e formação dos flocos, facilitando a remoção de material particulado de difícil remoção (METCALF; EDDY., 2003).

Os floculantes são empregados em processos de separação sólido-líquido, atuam em nível molecular nas superfícies das partículas com a finalidade de promover a atração entre os colóides e a aproximação para formar flocos com dimensões maiores. Ao se adicionar floculantes formam-se agregados a partir de partículas divididas em forma de flóculos, a medida

que aumentam de tamanho faz com que aumente também a velocidade de sedimentação permitindo a clarificação dos líquidos (SOUSA, 2012).

Eles são classificados de acordo com a composição química, podendo ser inorgânicos e orgânicos. Os floculantes inorgânicos são caracterizados pela presença de sais de metais multivalentes, possuem afinidade com alumínio e ferro e são utilizados há mais tempo. Já os floculantes orgânicos, utilizados já há três décadas, podem ser classificados como floculantes orgânicos sintéticos ou floculantes orgânicos naturais (SHARMA *et al.*, 2006).

Ainda segundo Sharma e colaboradores (2006) os floculantes inorgânicos ou sintéticos são caracterizados como mais efetivo devido a facilidade de emprego dos polímeros. Não são biodegradáveis, podem ser tóxicos para o meio ambiente, são baseados em recursos não renováveis, tais como petroquímicos, e portanto, de elevado custo. Já os floculantes orgânicos naturais possuem um peso molecular fixo e uma cadeia longa definida, os grupos funcionais podem ser derivados de floculantes efetivos, são baseados em biomassas orgânicas renováveis, biodegradáveis, não tóxicas e de baixo custo.

Os polímeros orgânicos, sejam estes naturais ou sintéticos, têm se mostrado importantes em tratamento de efluentes. Eles ajudam a diminuir os riscos ambientais quando comparados com os coagulantes inorgânicos por possuírem caráter biodegradável (BOLTO; GREGORY, 2007). Os coagulantes inorgânicos produzem resíduos que possuem altas concentrações de Fe e Al, podendo fazer com que os subprodutos da separação sejam tóxicos aos organismos existentes no meio ambiente e no tratamento biológico (STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; MARTINS, 2009). O uso de sais inorgânicos também é limitado pela forte dependência da sua eficiência de separação com relação ao pH do meio, devido à necessidade de hidrólise (DUAN; GREGORY, 2003).

#### 2.6.1 Coagulantes sintéticos ou inorgânicos

Segundo Bratskaya, Schwarz, Chervonetsky (2004), o uso de coagulantes inorgânicos auxiliados por polímeros sintéticos é o método mais utilizado de coagulação-floculação para a remoção de cor, com eficiência acima de 90%. A utilização desse método possui desvantagens como a alta sensibilidade dos coagulantes inorgânicos às variações de pH e a possível contaminação da água tratada por elementos tóxicos.

Os agentes inorgânicos mais utilizados são eletrólitos polivalentes como sais de cálcio, alumínio e ferro. Eles são adotados para uma coagulação não-específica. Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos (sais de alumínio e ferro), como por exemplo, o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o sulfato férrico. Mas também são utilizados os coagulantes orgânicos, com densidade de carga positiva, também chamados de polímeros catiônicos, que podem ser sintéticos ou naturais (quitosana, por exemplo) (PINTO, 2007).

#### 2.6.2 Coagulante orgânico ou natural

Segundo Vanacor (2005) "Os coagulantes orgânicos são polímeros formados por cadeias de pequenas subunidades ou monômeros. Se uma unidade monométrica em um polímero contém grupos ionizáveis, tipo carboxil ou amino, o polímero é chamado de polieletrólito".

O coagulante orgânico, devido à sua composição, permite aumentar a carga orgânica dos efluentes da estação de tratamento de água, mas, por outro lado, reduz os teores de metais no lodo (PINTO, 2007). Uma justificativa para se empregar coagulantes orgânicos ao invés dos inorgânicos é a diminuição dos impactos ambientais causados pelo sulfato de alumínio, ele acrescentam produtos químicos à água ou ao lodo (CRUZ et al., 2005).

#### 2.6.3 Tanino Vegetal

O Tanino é um termo técnico que faz referência aos compostos orgânicos vegetais, constituídos de substâncias fenólicas que possuem uma estrutura molecular complexa, formados por polifenóis simples, carboidratos, aminoácidos e gomas hidroxidolodais. Sua fórmula química é descrita como  $C_6H_5COOC_6H_5$ , onde o grupo carbonila é característico "tanígeno" (PELEGRINO, 2011).

Os taninos vegetais são representados por compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico, devido o fato de serem um produto natural e de fonte renovável. A maior fonte de árvore tanante do mundo está localizada na flora brasileira, o que faz sua extração e utilização ser facilitada por esse motivo. Os estudos com os taninos vem aumentando gradativamente, são analisadas a variabilidade e complexidade dos compostos o que permite aumentar as possibilidades de aplicação (SÁNCHEZ-MARTIN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010).

O tanino vegetal é um coagulante natural, extraído da casca de vegetais, como da *Acacia mearnsi* De Willd (acácia negra), e vem sendo utilizado em diversas áreas como indústria de curtimento, anticorrosivos, floculantes, bebidas e plásticos. Esse coagulante possui uma importante característica empregada para o tratamento de efluentes que consiste na adsorção e precipitação de metais dissolvidos em água e na redução da toxicidade de águas com cianobactérias e bactérias clorofiladas (KONRADT-MORAES *et. al.*, 2007).

São compostos fenólicos com alto peso molecular oriundos do metabolismo secundário das plantas. Podem ser localizados tanto em angiospermas, quanto em gimnospermas, em raízes, cascas, folhas, frutos, sementes e na seiva. Possui alta reatividade química, capaz de formar de pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares, possibilitando alta afinidade de ligação com proteínas, além de se ligarem a aminoácidos e polissacarídeos. Essa propriedade acontece por meio das características que possuem como moléculas grandes, baixa solubilidade e mobilidade, gerando como consequência ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio, covalentes e iônicas (BATTESTIN, V; MATSUDA, L; MACEDO, 2004).

Segundo Silva (1999) apud Pelegrino (2011) os taninos são classificados em:

- Taninos Hidrolizáveis: apresentam uma estrutura de poliéster que se hidrolisam facilmente:
- Galotaninos: possuem como núcleo a glicose;
- Elagitaninos: semelhante ao grupo galotanino, porém são formados com mais um grupo hexahidroxidofenol (ácido gálico) e glicose;
- Oligoméricos complexos: classificados conforme a estrutura e a forma de condensação entre os monômeros;
- Taninos Condensados: são constituídos por flavonóides, com diferentes graus de condensação (condensados por ligações C – C, difíceis de serem rompidas);
- Taninos Complexos: formado pelo grupo hidrolizáveis e condensados. Encontram-se neste grupo taninos condensados e flavonóides;

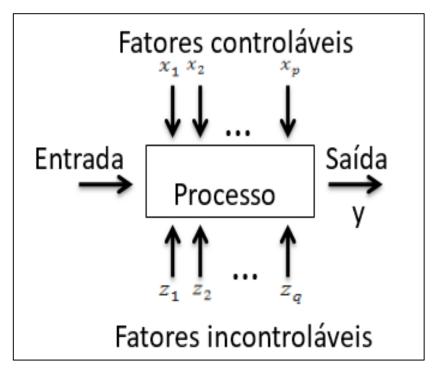
 Florotaninos: classe encontrada em vegetais inferiores, formados exclusivamente por floroglocinol ligados por C – C ou por C – O, por elementos oxidativos encontrados em até oito unidades.

O tanino é caracterizado por não alterar o pH do efluente tratado, devido ao fato de não consumir alcalinidade do meio, além de ser efetivo na faixa de pH de 4,5 a 8. Por ser efetivo a uma ampla faixa de pH, normalmente não é necessário utilizar alcalinizantes, como soda ou cal, o que reduz volume de lodo a ser descartado. Outra característica dos taninos é sua capacidade de adsorver metais dissolvidos em água que, ao se aglutinarem, precipitam, podendo ser removidos (KONRADT-MORAES, L.; BERGAMASCO, 2007).

#### 2.7 Planejamento de experimentos

Os experimentos são técnicas que podem ser utilizadas para analisar o desempenho de processos e sistemas, representado pela Figura 7. Esse processo normalmente pode ser visto como uma combinação de operações, máquinas, métodos, pessoas e outros recursos que modificam uma entrada em uma saída que possua variáveis de resposta observáveis. As varíaveis  $x_1, x_2, \ldots, x_p$  do processo são controláveis, enquanto outras variáveis  $z_1, z_2, \ldots, z_q$  são incontroláveis. Os experimentos possuem a capacidade de reduzir tempo e gastos desnecessários a partir de matrizes previamente construídas de acordo com o método utilizado e principalmente quantidade de fatores analisados em realação a determinada resposta (MONTGOMERY, 2012).

Figura 7: Desempenho de processos e sistemas



Fonte: Montgomery (2012)

Alguns conceitos e termos fundamentais para a aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos industriais são apresentados por (WERKEMA; AGUIAR, 1996). Tais conceitos estão descritos a seguir.

Variáveis de resposta: são as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Nos experimentos, podem existir uma ou mais variáveis de resposta (y) que são importantes de se avaliar.

**Fatores de Controle:** estes são os fatores alterados deliberadamente no experimento. O objetivo principal de introduzir estímulos, os fatores de controle, é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e, com isso poder determinar os principais fatores do processo.

**Fatores de Ruído:** são os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta do experimento. Cuidados especiais devem ser tomados na hora de realizar os testes com esses fatores, pois, é importante evitar que os efeitos produzidos pelos fatores de controle, fiquem misturados ou mascarados com os efeitos provocados pelos fatores de ruído.

**Níveis dos fatores:** são as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. Os níveis são identificados por nível baixo (-1) e nível alto (+1).

**Tratamentos:** é a combinação dos níveis de fatores de controle, isto significa que cada uma das corridas do experimento representará um tratamento.

**Efeito principal:** é a diferença média observada na reposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

**Efeito de interação:** é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

**Matriz de experimentos:** é o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamentos do experimento.

**Aleatorização:** é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Esse conceito também se refere ao processo de alocação do material e equipamento às diferentes condições de experimentação.

**Repetição:** é o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz experimental sob as mesmas condições de experimentação. Segundo Montgomery, (1991), este conceito encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

**Blocos:** é a técnica utilizada para controlar e avaliar a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores (controláveis ou não-controláveis) dos experimentos. Com esta técnica procurase criar um experimento (grupo ou unidades experimentais balanceadas) mais homogêneo e aumentar a precisão das respostas que são analisadas.

Grande parte das propostas experimentais em pesquisas, pode ser melhorada a partir de métodos para construção de modelos, visando sempre a melhor compreensão do processo (SHAYKHI; ZINATIZADEH, 2014; SUKRITI *et al.*, 2017). O planejamento de experimentos é uma técnica que permite a construção destes modelos a partir da análise estatística avançada (MONTGOMERY, 2012). As variáveis de um processo e suas interações, podem ou não ter influência sobre as "respostas" a serem analisadas. O planejamento de experimento visa o

estudo multivariado em detrimento a resposta almejada (SAHOO; PRATAP; BANDYOPADHYAY, 2017).

O planejamento de experimentos é constituído de matrizes experimentais, que representam condições individuais referentes as condições específicas de cada um dos fatores testados durante a experimentação (SUKRITI *et al.*, 2017). Ao se estudar as variáveis com pelo menos dois níveis é possível identificar os seus efeitos sobre as respostas de interesse (BARROS NETO, *et al*, 2010).

Dentro dessa classe de projeto de experimentos, existem alguns métodos que podem ser selecionados de acordo com a capacidade de análise. Os planejamentos fatoriais completos e fracionários são usados para determinar as variáveis que são mais significativas e que influenciam direta ou indiretamente a resposta final (RASOOL *et al.*, 2016). Vale ressaltar que esses métodos são responsáveis principalmente para a verificação da região experimental analisada, não constituindo assim um modelo passível de otimização (SHAKER; YAKOUT, 2016).

A análise fatorial é capaz de descrever em alguns fatores, reais mas não observáveis, relações de covariância entre as variáveis também pode ser considerada uma técnica estatística multivariada. Ao considerar que estas variáveis podem se agrupar através das suas correlações, todas as que fizerem parte de um grupo específico terão uma alta correlação entre si, porém possuirão correlações muito baixas com variáveis pertencentes a outros grupos (JOHNSON; WICHERN, 2007)

Partindo para a construção de modelos mais arrojados e fidedignos, a metodologia de superfície de resposta é o conjunto de métodos de planejamento de experimentos mais robustos que os fatoriais (LEE; ABDUL HAMID; LAI, 2015). Os modelos gerados a partir deste método, podem subsequente serem otimizados e validados com uma elevada confiabilidade de resposta.

Para se utilizar um modelo de superfície de resposta é preciso que a região de análise seja quadrática, ou seja, observe-se a presença de curvatura. Essa curvatura pode ser encontrada por meio da análise do teste de hipótese, podendo ser configurado em função da distância entre o ponto central do arranjo e a linha diagonal que liga os vértices do cubo em um modelo fatorial

completo ou fracionado. Ela é encontrada quando o ponto não pertence a reta diagonal, ou seja, p-valor menor que o nível de significância igual a 0,05 (NAVES, 2017).

O p-valor é um dado estatístico muito usado para analisar o resultado de um teste de hipóteses, que é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extremo quanto aquela observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula (ZHANG; GUO; ZHOU, 2017b). O teste de hipótese também é necessário para determinação da significância dos fatores e suas interações (NAVES, 2017).

Quando se realiza o teste de hipóteses é necessário decidir se rejeita-se ou não rejeita-se a hipótese nula, além disso é possível que essa decisão não esteja correta, existindo dois erros possíveis de ocorrer em um teste de hipóteses: erro tipo I e o erro tipo II. O erro tipo I é representado ao se rejeitar  $H_0$  quando  $H_0$  é realmente verdadeira e o erro de não rejeitar  $H_0$  sendo que  $H_0$  é falsa é chamado de erro tipo II. O nível de significância do teste é a possibilidade de rejeitar  $H_0$  dado que  $H_0$  é verdadeira (CERQUEIRA, 2014).

Os tipos de modelos mais utilizados no DOE são o planejamento fatorial completo, planejamento fatorial fracionado, os arranjos de Taguchi, a metodologia de superfície de resposta e os experimentos com misturas. O fatorial completo é adotada quando se deseja analisar alguns fatores (sendo ideal até 4 fatores) e níveis e também determinar as interações e os efeitos principais (M.; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013).

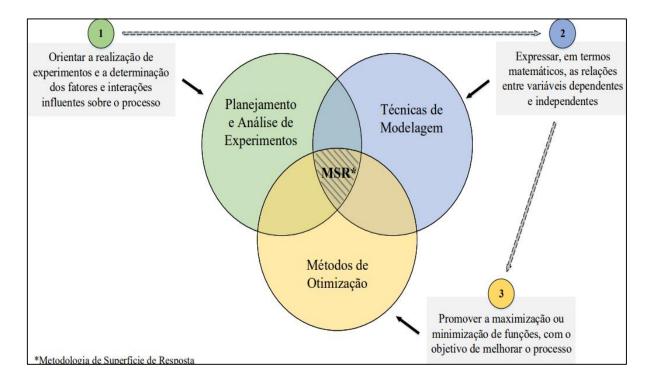
O método de fatorial fracionado é indicado quando o problema possibilita a análise de cinco fatores ou mais. Esse método se torna ideal a situação citada pois o arranjo trabalha sempre com meia fração, possibilitando com que seja executado apenas a metade dos experimentos que seriam realizados em um planejamento fatorial completo (GHAFOORI; MEHRVAR; CHAN, 2014; MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, 2012).

Uma outra maneira de analisar vários fatores ao mesmo tempo possibilitando a construção de modelos seria a metodologia de superfície de resposta. Ela permite a diferenciação de todos os efeitos principais, onde são observados o comportamento de cada um para uma possível comparação, possibilita fazer uma análise das suas interações referentes aos fatores de entrada, além disso constrói modelos de segunda ordem (IQBAL et al., 2016).

Sendo assim pode-se notar que os métodos de otimização são apresentados como ferramenta de auxílio para a obtenção dos melhores cenários, sendo utilizados com apoio das técnicas de modelagem a fim de obter mais informações sobre as regiões de interesse. Por meio desses métodos se consegue identificar quais os pontos que influenciam mais o processo e possibilitam a melhora dos sistemas industriais, permitindo a redução de custos operacionais, o aumento da qualidade dos produtos ou a minimização do tempo de processo (COSTA *et al.*, 2016; PAIVA *et al.*, 2007).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é caracterizada pela interseção entre o planejamento e análise de experimentos, as técnicas de modelagem e os métodos de otimização. A Figura 8 mostra os componentes que compõem a MSR assim como uma descrição resumida de seus objetivos. Além disso, pode-se perceber também, através das setas, uma sequência geral de execução, com o objetivo de organizar as ideias e os passos a serem seguidos (OLIVEIRA, 2018).

Figura 8: Componentes técnicos da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), sequência geral de execução e descrição resumida de seus objetivos



Fonte: Oliveira, 2018.

Quando se deseja realizar uma superfície de resposta, espera-se que os objetivos já estejam definidos, porém muitos critérios intermediários, que podem ser ilustrados como interseções parciais do método, passam a ser de difícil compreensão. A Figura 9 mostra as interseções entre os métodos e os objetivos alcançados de acordo com cada interseção como por exemplo entre o planejamento e análise de experimentos e as técnicas de modelagem é possível analisar três fatores, três dentre as técnicas de modelagem e os métodos de otimização e dois dentre os métodos de otimização e o planejamento e análise de experimentos (OLIVEIRA, 2018).

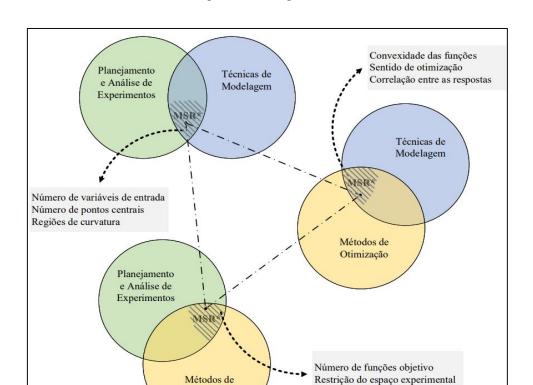


Figura 9: Visão detalhada das interseções entre os componentes técnicos e os aspectos críticos da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Fonte: Oliveira, 2018.

Otimização

## 2.8 Otimização de processos

Em se tratando de processos industriais, a otimização de processos se configura em um grupo de técnicas capazes de melhorar e manter processos dentro dos padrões de qualidade desejados (SOCIETY, 2016). Os processos contidos no método tradicional Mínimos Quadrados Ordinários (OLS – Ordinay Least Squares) são considerados muito específicos, o que implica que um único modelo não pode ser empregado em qualquer processo, matéria-prima ou instalação operacional. Processos de fabricação são naturalmente multivariados, embora muito comum na indústria, mas com a aplicação do modelo a eficiência na construção de modelos cai. Basicamente o modelo deve ser baseado na estratégia experimental que nada mais é que a procura pelas melhores condições de operação do processo, o comportamento de algumas características desejadas deve ser avaliado em função dos incrementos de fatores. (MOALLEM; GOMES; PAIVA, 2013).

Os processos de otimização buscam encontrar a "melhor solução" de problemas abstratos para os quais é possível quantificar o grau de adequação de cada solução à necessidade almejada. É possível identificar diversas situações cotidianas que se buscam otimizar processos (TAKAHASHI, 2007)

## 2.8.1 Otimização multiobjetivo

É comum ocorrer na área de Otimização, Economia, Finanças, Transportes, Engenharia e várias outras áreas, problemas com múltiplos objetivos, esses objetivos na maioria das vezes são conflitantes e com isso é necessário a utilização de técnicas apropriadas para obter soluções boas. A área que trata esse tipo de problema é conhecida como Otimização Multiobjetivo. Na área de Otimização os objetivos são conflitantes entre si, e dificilmente irá encontrar uma única solução boa que atenda todos os objetivos igualmente. Essas são as características de um problema de Otimização Multiobjetivo (POM), também conhecido como problema de Otimização Multicritério ou Multiatributo. O processo de otimização, entretanto, pertence a outro mais geral, chamado de Tomada de Decisão Multicritério (TDMC) (SAMPAIO, 2011).

Sabe-se que muitas vezes é necessário atender à várias funções-objetivo distintas, não necessariamente comparáveis entre si. Desta forma, temos um problema com diversas funções a serem otimizadas simultaneamente. Tal problema é chamado de problema de otimização multiobjetivo (vetorial) (XAVIER, 2012).

A maior parte dos problemas de otimização atuais abordam múltiplos objetivos (ou critérios) que precisam ser considerados em um mesmo tempo. Diante do conflito entre os objetivos não é possível encontrar uma única solução que seja ótima para todos os objetivos. Sem adicionar qualquer informação de preferência, nenhuma das soluções ótimas de Pareto pode ser considerada inferior quando comparada com qualquer outra solução, uma vez que essas soluções serão superiores às outras em pelo menos um objetivo. Quando se deseja obter uma solução única é necessário que o tomador de decisão faça uma escolha sobre o grau de importância relativa dos diferentes objetivos durante o processo de otimização. Com isso, a única solução final de um problema de otimização multiobjetivo não resulta apenas de otimização do problema, ou seja, do processo de procura, mas também de um processo de decisão (DEB, 2001).

O fato de fazer a otimização de inúmeras funções objetivas pode ser reduzido ao de encontrar um vetor de variáveis de decisão, cujos elementos representem as funções objetivo (MARLER; ARORA, 2004). Essas funções formam uma relação matemática que retratam um critério de otimização, ou seja, a partir das restrições pré-definidas não existe nenhum outro conjunto de soluções que serão melhoradas ao mesmo tempo, conceitualmente designadas como soluções Pareto ótimas (MESSAC; MATTSON, 2002).

Segundo o princípio de Pareto para a escolha dos métodos a serem utilizados na resolução de problemas, dois conceitos devem ser levados em conta:

- busca de melhores soluções, onde se é determinado a região Pareto ótima;
- escolha da solução (tomada de decisão), busca apontar uma solução, dentre as soluções Pareto identificadas, que melhor demonstra a opinião do decisor. O modo de se escolher a melhor solução e as peculiaridades do problema serão fatores fundamentais na determinação da metodologia adotada (FORMIGA, 2005).

Geralmente somas ponderadas (WS) compreendem a redução do problema multiobjetivo a um problema uniobjetivo por meio de uma soma ponderada das funções-objetivo, e programação por compromisso (CP) são métodos empregados em otimização multiobjetivo, porém com deficiências que comprometem resultado final da otimização (MESSAC; MATTSON, 2002). Entre as propriedades indesejáveis do método (WS), estão na distribuição irregular dos pontos ótimos, mesmo com distribuição homogênea dos pesos, o que

destitui pontos em regiões do espaço não convexo, sendo que, estes pontos não detectados pelo algoritmo podem no entanto serem de interesse tecnológico (KIM; WECK, 2007).

Apesar do método da soma ponderada ser muito simples, o sucesso no uso depende preferencialmente da escolha de valores adequados atribuídos os pesos. Essa tarefa não é fácil pois as funções-objetivo podem ser incomensuráveis, ou seja têm unidades de medida diferentes, e os pesos refletem a importância de uma função em relação às outras. São encontradas outras críticas com relação ao método, estas se referem à sua capacidade de gerar apenas uma solução Pareto-ótima por vez, e sua incapacidade em gerar o conjunto ótimo quando a fronteira de Pareto possui uma região não-convexa (NETO, 2008).

Alguns autores abordaram a otimização multiobjetivo em seus trabalhos como por exemplo (NETO, 2008) que teve por objetivo propor um procedimento híbrido para a solução do problema de formação de células de manufatura com réplicas de máquinas. Constrói-se um modelo matemático de otimização multiobjetivo cujos valores das funções-objetivo são obtidos por meio da execução de um modelo de simulação de eventos discretos, o qual representa um sistema de manufatura celular. Em seguida, geram-se soluções eficientes segundo o conceito de otimização de Pareto através de um processo de busca por valores ótimos executado por um algoritmo genético. Três funções-objetivo conflitantes são consideradas: inventário em processo, movimentação intercelular e investimento total em máquinas. Um algoritmo de análise de agrupamento é utilizado para a redução do conjunto final de soluções. A eficácia do procedimento é avaliada mediante a aplicação a dois casos da literatura. Os resultados obtidos são analisados e comentados. Conclui-se, por fim, que o procedimento é capaz de gerar um conjunto de configurações sub-ótimas equivalentes para as células de manufatura, representando aproximadamente os trade-offs entre as três funções-objetivo.

Gomes e colaboradores (2012) tiveram o objetivo de combinar o GCM e o PCA em uma estratégia capaz de lidar com problemas com múltiplas respostas correlacionadas. Por essa razão, a estratégia foi utilizada para otimizar o processo de usinagem de aço de usinagem livre 12L14, caracterizada como uma importante operação de usinagem. As respostas otimizadas incluíram a rugosidade média, rugosidade total, tempo de corte e taxa de remoção de material. Como parâmetros de entrada, foram considerados a velocidade de corte, taxa de avanço e profundidade de corte.

No design de experimentos, controlando efeitos covariáveis poderiam reduzir erros e desvios descobertos, bem como dar mais informações sobre o processo. O trabalho de (HEJAZI; SALMASNIA; BASTAN, 2013) identifica variáveis de processo para analisar a correlação das múltiplas respostas com covariáveis estocásticas. Isso também considera efeitos de dispersão e limites de especificação além efeitos de localização num quadro integrado baseado na função de conveniência. No final, a eficácia da proposta são avaliadas por um exemplo numérico.

Naves e colaboradores (2017) também abordaram a otimização multiobjetivo em seu trabalho, ele apresenta a otimização multiobjetivo do tratamento de alaranjado de metila com ozônio usando modelos de superfície de resposta e de resposta de escores de componentes principais gerados para o valor esperado E [f (x)] e variância de predição Var [f (x)] de remoção de corante (Y  $_1$ ) e remoção de demanda química de oxigênio (Y  $_2$ ). Os resultados da otimização mostraram uma remoção máxima do corante de 94,1%  $\pm$  4,3 com uma remoção de demanda química de oxigênio de 88,4%  $\pm$  5,3 obtida em x \* = [9,5; 7,1 l.min-1; 18,4 g h-  $^1$ ]. No entanto, este ponto apresentou o maior intervalo de confiança de previsão de 95%.

### 2.8.2 Otimização multivariado

O univariado é o método mais comum de otimização de condições experimentais, onde é avaliado cada variável por vez, enquanto as demais são mantidas constantes. No entanto, esse modo de otimização aponta apenas ótimos locais e não identifica as interações entre as variáveis. Já o modo de otimização multivariada aborda planejamentos experimentais, onde as variáveis sofrem alterações simultaneamente o que permite a obtenção de ótimos globais e a identificação da influência das interações (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Muitas vezes quando se depara com problemas de múltiplas características de qualidade faz com que aumente a complexidade do processo, dificultando o entendimento correto do processo e, consequentemente, a busca por uma maior eficiência do mesmo. A grande dificuldade em se otimizar simultaneamente todas essas variáveis que influenciam diretamente um processo faz com que a compreensão não aconteça da forma adequada. Existem várias literaturas que avaliam o processo com essa característica, no entanto nenhuma delas propõe um método efetivo de otimização simultânea que aborde o grau de influência que cada variável tem sobre o processo (MOALLEM; GOMES; PAIVA, 2013).

A aplicação de ferramentas estatísticas é muito importante para analisar e explorar uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema. O planejamento para um experimento pode ser multivariado, onde os experimentos são feitos antes da análise dos resultados, e univariado, onde o resultado do experimento anterior determina as condições que devem ser utilizadas no experimento seguinte. Uma das principais desvantagens ao se abordar a análise univariada é o grande número de ensaios necessários para otimização e a falta de informações sobre as interações entre as variáveis estudadas e as demais que afetam o sistema. A otimização multivariada tem sido mais aplicadas em procedimentos analíticos porque permitem otimizar ao mesmo tempo todas as variáveis um menor número de experimentos e ainda fornecem informações sobre a interação entre as variáveis (BIANCHIN *et al.*, 2008).

A análise multivariada pode promover segurança à interpretação usando as informações disponibilizadas por poucas variáveis para a resolução de problemas com comportamentos complexos. Essa análise pode ser insuficiente quando o fenômeno observado é realizado a partir de muitas variáveis, pois ela desconsidera os efeitos ou relações sinérgicas ou até inconsistente entre as variáveis (PREARO, 2008).

O uso das técnicas de análise multivariada está reservado aos grandes centros de pesquisa, às grandes empresas e ao ambiente acadêmico. As técnicas multivariadas são muito interessantes, pois levam em conta as correlações existentes entre elas e isso é obtido por meio da utilização simultânea das variáveis respostas na interpretação teórica do conjunto de dados. Uma das principais barreiras para a utilização dessas técnicas é o desconhecimento pelos pesquisadores interessados na pesquisa quantitativa. A outra dificuldade é que a maioria de softwares (SAS, MINITAB, BMDP, STATISTICA, S-PLUS, SYSTAT, etc.) não são de domínio público.

A avaliação de características ou variáveis respostas envolvem a experimentação de muitos processos multivariados. Análise multivariada é denominada por meio de um grande número de técnicas e métodos que utilizam informações das variáveis respostas na interpretação do conjunto de dados simultaneamente, levando em conta as correlações entre elas. As técnicas multivariadas podem diminuir a perda de informação, melhorar a qualidade das pesquisas, economizar o tempo e o custo e facilitar a interpretação das estruturas dos dados (SARTORIO, 2008).

A determinação do problema de pesquisa possibilita a escolha dos métodos e dos tipos de análises empregadas. Nesse sentido, Johnson e Wichern (1998) propõem uma classificação dos objetivos para atendimento do problema em cinco categorias.

Tabela 1: Categorias dos objetivos das técnicas estatísticas de análise multivariada

Classificação	Técnicas relacionadas
Investigação da dependência entre as variáveis - Todas as	Análise Discriminante
variáveis são mutuamente independentes ou uma ou mais	Análise de Regressão
variáveis são dependentes de outras.	Correlação Canônica
	Regressão Logística
	Análise Conjunta
	MANOVA
Predição - As relações entre as variáveis devem ser	Análise Discriminante
determinadas com o objetivo de predizer o valor de uma ou mais	Análise de Regressão
variáveis com base nas observações de outra variáveis.	Análise de Regressão Logística
Construção de hipóteses e teses - Hipóteses	Modelagem de Equações Estruturais
estatísticasespecíficas, formuladas em termos e parâmetros da	
população multivariada, são testadas. Isto pode ser feito para	Análise Fatorial Confirmatória
validar premissas ou para reforçar convicções prévias.	
Redução dos dados ou simplificação estrutural - O fenômeno	Análise Fatorial Exploratória
em estudo é representado de um modo tão simples quanto	
possível sem sacrificar informações importantes.	
Agrupamento de objetos ou variáveis - Grupos de objetivos ou	Análise de Conglomerados
variáveis "similares" são criados com base nas medidas	Análise de Correspondência
características.	Escolamento Multidimensional

Fonte: Adaptado de JOHNSON e WICHERN (1998, p.2)

A estatística multivariada pode ser dividida em técnicas exploratórias e técnicas de inferência estatística (MINGOTI, 2013).

a) Técnicas Exploratórias: os dados amostrais independem do conhecimento da forma matemática em sua maioria, pois promovem a simplificação da estrutura de viabilidade de dados. Com o conhecimento da distribuição pode ser aplicado inferências para encontrar a solução. Exemplo de algumas técnicas exploratórias: Análise de Componentes Principais

(ACP); Análise Fatorial (AF); Análise de Correlação Canônica (ACC); Análise de Agrupamentos (AA); Análise Discriminante (AD) e Análise de Correspondência (AC).

b) Técnicas de Inferência Estatística: as conclusões são alcançadas a partir de uma população de uma amostra multivariada. Dentre elas estão a Análise de Variância Multivariada (MANOVA) e a Análise de Regressão Multivariada. A seguir serão listados alguns trabalhos que tiveram como tema o uso da otimização multivariada na análise de processos de coagulação /floculação.

Tabela 2: Autores que utilizaram o método Desirability

Autor	Título	Objetivo	Conclusão
(NASCIMENTO,	Avaliação do	Avaliar a eficiência do	Para avaliar a eficiência do processo
2013)	processo de	processo de coagulação-	físico-químico, foi aplicada a
	coagulação-	floculação quanto à	metodologia estatística de
	floculação de	remoção dessa matéria	planejamento experimental, a fim de
	lixiviado de aterro	orgânica presente em	obter as melhores condições de
	sanitário pré-	lixiviado pré-tratado	processo que fornecessem
	tratado	biologicamente	eficiências de remoção
	biologicamente	utilizando quitosana e	significativas da matéria orgânica
	utilizando	sulfato de alumínio como	recalcitrante por meio dos
	quitosana e sulfato	coagulantes.	parâmetros cor verdadeira e
	de alumínio como		turbidez.
	coagulantes		
(KUNZ;	Separação sólido-	Estudou um processo de	As modificações realizadas
STEINMETZ;	líquido em	separação sólido-líquido,	aumentaram a eficiência do sistema
BORTOLI,	efluentes da	baseado no uso de um	atingindo índices de 46 a 56% de
2010)	suinocultura	extrato natural de taninos	redução da Demanda Química de
		para a coagulação e	Oxigênio (DQO), melhor
		floculação de dejeto de	compactação do lodo e diminuição
		suínos. Comparou-se a	no arraste de sólidos sedimentáveis
		eficiência de remoção de	do flotodencantador.
		sólidos e de nutrientes em	
		períodos distintos.	

Continuação na página seguinte

(VAZ et al., 2018) the of flower treatment

coagulation Flocculation, of

iron ore fines

Use of the extract Demonstrar a eficiência de um tipo de coagulante of Musa sp. in the natural, extraído da flor from de *Musa* sp., visando a remoção de sólidos totais em resíduos reais da indústria de mineração.

Os testes de coagulação e floculação foram realizados em um jar test, verificando-se a influência dos fatores: pH, volume de coagulação e frequência de agitação visando a redução da turbidez. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para construir um modelo e verificar a influência dos níveis de cada um dos fatores na redução da turbidez. Chegou-se a uma redução inicial de turbidez de 86500 NTU em 97,58%.

### 2.8.3 Método Desirability

Diante do objetivo de maximizar ou minimizar uma certa resposta e conservar as demais dentro de determinadas restrições, é indicado utilizar-se de métodos de programação linear ou não. No entanto, se as condições a serem analisadas não se enquadrar em situações acima citadas, sugere-se a abordagem de uma metodologia de otimização simultânea conhecida como função Desirability. Esta foi sugerida pela primeira vez por E. C. Harrington e, logo após, fora modificada e aprimorada por G. C. Derringer e R. Suich, que ao se empregar corretamente pode trazer respostas satisfatórias (MOREIRA, 2011).

Quando se deseja otimizar simultaneamente várias respostas, a técnica Desirability é a mais utilizada nesse processo que consiste em transformar as equações que modelam cada uma dessas respostas em funções individuais, e depois segue com a otimização de uma função global. Ao se promover a otimização simultânea de várias respostas ocorre a transformação destas em otimização de uma única função. Então conclui-se que a função Desirability é um método de aglutinação utilizada para tratar da otimização multiobjetivo a partir de uma função global originada a partir das funções originais transformadas (COSTA, 2014).

Este método foi um dos primeiros propostos para se realizar otimização de múltiplas respostas, uma justificativa pode ser pelo fato da sua facilidade de aplicação e por ser um dos métodos mais aceitos e utilizados tanto pela comunidade acadêmica quanto pelo setor industrial. Essa técnica baseia-se na ideia de que a qualidade de um produto ou processo, que contém múltiplas características de qualidade e possui uma delas fora de algum limite desejado não é aceitável, o que faz com que ela encontre as condições de operação que fornecem os valores das resposta "mais desejáveis" (SALGADO JÚNIOR, 2010).

A função *Desirability* é classificada como um método multicritério que possibilita fazer a análise de um grupo de respostas, de maneira simultânea, permitindo localizar o conjunto de condições que estejam o mais próximo do que se procura para os requisitos do projeto. Diante desse fato, quando uma das condições estão fora dos limites de especificação o produto não pode ser produzido, pelo fato de estarem fora do padrão de qualidade exigido e pré-definido por uma determinada empresa, ou seja, para serem produzidos eles precisam estar dentro dos limites de qualidade aceitável (MOREIRA, 2011).

O método *Desirability* possibilita encontrar o conjunto de condições mais desejáveis além de ser um método multicritério capaz de avaliar um conjunto de respostas ao mesmo tempo. Este método assume que as variáveis de respostas estudadas são independentes e não correlacionadas entre si. Primeiramente deve-se estabelecer uma relação entre as respostas de interesse juntamente com as variáveis independentes para a aplicação do método, aliado a transformação unilateral ou bilateral de Harrington, o que quer dizer que cada variável resposta do conjunto original se transforma em uma função *Desirability* individual (di) que varia de 0 a 1, sendo que dentro deste mesmo intervalo existem faixas de variação que determinam cada uma das conclusões citadas abaixo (COSTA, 2014; MENDES, 2012):

Tabela 3: Relação entre a variação da Desirability individual com o significado da resposta

Variação da <i>Desirability</i> individual	Significado da resposta		
0 ≤di< 0,30	Resposta está fora da faixa adequada.		
0,30 ≤di< 0,40	Resposta está no limite de aceitação.		
0,40 ≤di< 0,63	Resposta está aceitável, mas pobre.		
0,63 ≤di< 0,80	Resposta está adequada.		
0,80 ≤di< 1,0	Resposta está excelente.		
di= 1,0	Resposta está no seu valor desejável.		

Fonte: Costa (2014); Mendes (2012)

Após o cálculo de cada *Desirability* individual, encontra-se a função *Desirability* Global (D), que resulta da combinação das m *Desirability* individuais cuja média geométrica é D, vide equação a seguir:

$$D = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \times d_3 \times ... \times d_m}$$
 (1)

A equação a seguir é empregada quando todas as respostas tiverem a mesma importância no processo de otimização.

$$\mathbf{D} = \left[\prod_{i=1}^{n} \mathbf{d_i}^{\mathbf{w_i}}\right]_{\overline{\mathbf{w}}}^{\mathbf{1}} \tag{2}$$

Onde:

wi: representa o grau de importância de cada resposta;

W: a soma dos graus de importância

O valor de D avalia de maneira geral os níveis do conjunto combinado de respostas. O índice global D varia também dentro do intervalo de 0 a 1 e será maximizado quando todas as respostas se aproximarem o máximo possível de suas especificações. Diante disso têm-se que quanto mais próximo de 1 estiver D, maior será a proximidade das respostas originais com os seus respectivos limites de especificação, o que quer dizer que o valor da *Desirability* global será maximizado a medida que a respostas tenderem às suas especificações. O ponto de ótimo geral do sistema é o ponto de ótimo alcançado pela maximização da média geométrica, calculada a partir das funções *Desirability* individuais (PAIVA, 2006).

O uso da média geométrica é aplicável quando qualquer uma das respostas apresentar um valor fora do aceitável, o resultado de D será zero, ou seja, mesmo que os valores das demais respostas estiverem dentro da faixa aceitável a *Desirability* global será zero. A utilização da média geométrica também o benefício de fazer com que a solução global seja A utilização da média geométrica tem a vantagem de fazer com que a solução global seja obtida de maneira balanceada, permitindo que todas as respostas atinjam os valores esperados e forçando o algoritmo a se aproximar das especificações estabelecidas (PAIVA, 2006). Caso isto não ocorra, o algoritmo retorna uma solução inviável (e indesejável) para o problema.

Caso isto não seja possível, o algoritmo retorna uma solução inviável (e indesejável) para o problema. Na essência, este método condensa um problema de otimização multivariada em um problema univariado. A desvantagem é que nesta transformação, a estrutura de variância-covariância das respostas é totalmente ignorada. Outra desvantagem do método é o aumento da não linearidade de D à medida que se considera um número maior de variáveis de respostas, caso em que o método poderá conduzir à localização de ótimos apenas locais (PAIVA, 2006).

Salgado Jr. (2010) corrobora que o método *Desirability* depende diretamente das características Tipo de otimização desejada (maximização, normalização ou minimização); Limites de especificação para os valores desejados; Grau de importância (wi) dada a cada resposta; Peso (R) dado a cada resposta (comportamento da função *Desirability* entre os limites superiores e inferiores).

De acordo com a função *Desirability*, o peso R dá ênfase ao interesse do operador na otimização, mostrando a preferência pelo alvo ou pelos valores limites. Com a finalidade de chegar à minimização, deve colocar menos ênfase no alvo quando o peso é inferior a um. É aceitável qualquer solução é encontrada pelo algoritmo entre o alvo e o limite superior. A mesma ênfase é colocada sobre o alvo e os limites quando o peso igual a um. Já se o o peso for maior do que um, o algoritmo é foçado a encontrar uma solução o mais perto possível do alvo. Quando se trata de problemas de maximização, a abordagem é semelhante. O coeficiente de wi também é visto por desempenhar um papel importante no algoritmo e também por ser uma medida de aversão ao risco. Este coeficiente representa o grau de importância de uma resposta certa; os limites comuns assumem valores entre 1 e 10. Se a superfície de resposta para o risco é definida tão grande quanto desejada pelo investidor, menor aversão é esperada. Valores maiores para o risco e retorno, levam a resultados melhores para o portfólio (MENDES, 2012).

De acordo com o objetivo que se deseja obter com cada variável resposta (minimização, normalização ou maximização), são modificadas as estruturas das funções *Desirability* individuais, conforme fórmulas encontradas a seguir (CALADO; MONTGOMERY, 2003):

Objetivo Características Representação Equação Acima do limite Minimizar superior, d = 0. Abaixo do alvo, d = 1. Acima do limite Normalizar superior ou abaixo do limite inferior, d = 0. No alvo, d = 1. Maximizar Abaixo do limite inferior, d = 0. Acima do alvo, d = 1.  $Y_i > T_i$ 

Figura 10: Resumo do Método Desirability

Fontes: Salgado Jr. (2010) e Paiva (2006)

Das fórmulas encontradas na Figura  $10 L_i$  é o limite de especificação inferior,  $H_i$  é o limite de especificação superior,  $T_i$  é o valor alvo,  $\widehat{Y}_i$  é o valor ajustado da variável de resposta e R o seu peso. O índice global D varia de 0 a 1 e será maximizado quando todas as respostas se aproximarem o máximo possível de suas especificações. Diante disso é possível dizer que o método *Desirability* "condensa um problema de otimização multivariada em um problema univariado" (PAIVA, 2006).

A minimização é utilizada quando se espera que um valor desejável ótimo T seja mínimo para uma resposta Y. A maximização permite que um valor desejado ótimo T seja máximo para uma resposta Y. A normalização ou função bilateral é abordada quando o valor desejado T está localizado entre o limite inferior L e o limite superior H. Os parâmetros encontrados nas equações acima, indicam a variação da taxa da *Desirability* com a resposta, o que quer dizer que ao se alterar tais valores é possível acelerar ou retardar a *Desirability*, além do fato de se poderem arbitrar outros valores ao vários níveis de resposta. Assim, tem-se uma relação inversa dos valores dos parâmetros em questão com o resultado da função *Desirability*, ou seja, quando se atribui valores elevados para os parâmetros o valor de d irá decair muito rápido tendendo a

um valor muito baixo, exceto quando a resposta Y estiver próxima do valor ótimo que se deseja. Já quando se atribui valores baixos para tais parâmetros, a taxa de variação da resposta terá uma maior amplitude, não deixando com que o valor de d decresça (PAIVA, 2006).

### 2.8.4 Restrições do método desirability

O que diferencia a função *Desirability* dos demais métodos de combinação é a sua flexibilidade, devido o fato de poder direcionar as variáveis respostas de acordo com seus respectivos objetivos individuais, ou seja, pode-se maximizar algumas ao mesmo tempo que minimizam outras, além de delimitar o valor alvo das demais respostas, tudo isso de forma simultânea. Em contrapartida, o método em questão não considera tanto a variância das respostas quanto a correlação entre elas (MENDES, 2012).

Quando se trabalha com a otimização de múltiplas respostas simultaneamente devem se levar em consideração o fato de se encontrar um conjunto de soluções matematicamente ótimas, porém inviável na prática, devido à falta de rigidez na determinação de alguma condições de contorno no início do planejamento do experimento e a escolha não correta dos valores dos parâmetros. Porém essas questões só são verificadas quando se observa que soluções dadas como ótimas pelo software utilizado são absurdas no âmbito do experimento em questão (MENDES, 2012).

De acordo com Barros Neto e colaboradores (2010), para tentar consertar as situações mencionadas acima deve-se utilizar no algoritmo vários valores diferentes para os parâmetros s' e t', o que trará diversos conjuntos de condições otimizadas, diante dos quais se consegue escolher o conjunto que estiver mais próximo da realidade em questão. Além disso, após identificar o conjunto de condições que maximize a *Desirability* global D, é de suma importância fazer a verificação se as respostas estão bem distribuídas dentro das respectivas regiões aceitáveis, obedecendo cada uma das limitações. Para garantir o sucesso da utilização da função *Desirability*, é recomendável realizar os experimentos para confirmar as condições escolhidas e reduzir a possibilidade de erro.

Outra deficiência do método *Desirability* encontra-se ao se variar o peso e a importância observa-se um comportamento diferente dos gráficos, eles tendem a ficar mais retilíneo a medida que se aumenta os valores, o peso atribuído ao seu algoritmo, pode deslocar o ponto ótimo ao longo do plano cartesiano, determinando assim respostas diferentes. Quando não se

obtém uma curva convexa não é possível obter uma resposta. As Figuras 11 e 12 mostram a sua variação quando alteram o peso e o grau de importância, utilizando os dados do autor Naves (2017).

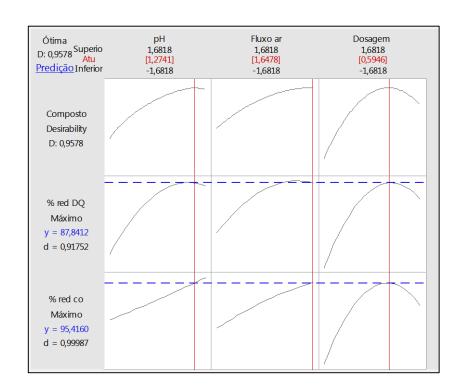
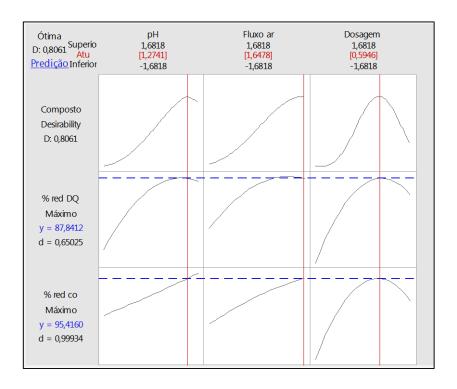


Figura 11: Otimização quando o peso e o grau de importância é igual a 1

Figura 12: Otimização quando o peso e o grau de importância é igual a 5



Para superar as desvantagens do método das Somas Ponderadas foi proposto o método da Interseção Normal à Fronteira (NBI, do inglês Normal Boundary Intersection), no qual é possível a construção de fronteiras contínuas e uniformemente distribuídas para um problema não-linear geral de otimização, independentemente da distribuição dos pesos ou das escalas relativas entre as diversas funções objetivo (COSTA, 2017).

## 2.8.5 Método de Otimização NBI (Normal Boundary Intersection)

Dentre os inúmeros métodos utilizados para resolver problemas multiobjetivo encontrase o método da Interseção Normal à Fronteira (NBI - Normal Boundary Intersection), proposto por Das e Dennis (1998). Ele possibilita a construção de fronteiras contínuas e uniformemente distribuídas, que não dependem dos pesos atribuídos pelas funções objetivo, o que torna o método muito útil na otimização de inúmeros processos industriais. Porém se as respostas analisadas forem correlacionadas, este método pode levar a resultados inadequados, pois o mesmo não considera a correlação entre as respostas (PAULA et al., [s.d.]).

O método NBI tem como primeira fase a construção da matriz *Payoff* Φ, composta pelos valores ótimos individuais (ponto de Utopia) e os piores valores (ponto de Nadir), para um problema arbitrário com "m" funções objetivos conflitantes (VAHIDINASAB; JADID, 2010). O vetor de solução que minimiza individualmente a i-ésima função objetivo é representado por

 $x_i^*$ , de sorte que o valor mínimo de  $f_i(x)$  neste ponto seja  $f_i^*(x_i^*)$ , ou como outra representação  $f^U$ . Quando se substitui o ponto de ótimo individual  $x_i^*$  obtido na otimização de função objetivo nas demais funções, tem-se  $f_i^*(x_i^*)$ , ou ainda  $f^N$  que é, portanto, um valor não-ótimo dessa função. Repetindo-se este algoritmo para todas as funções, a matriz Payoff é representada conforme a equação matricial (NAVES, 2017).

$$\Phi = \begin{bmatrix}
f_1^*(x_1^*) & \cdots & f_1(x_i^*) & \cdots & f_1(x_m^*) \\
\vdots & \ddots & & \vdots \\
f_i(x_1^*) & \cdots & f_i^*(x_i^*) & \cdots & f_i^*(x_m^*) \\
\vdots & & \ddots & \vdots \\
f_m(x_1^*) & \cdots & f_m(x_i^*) & \cdots & f_m^*(x_m^*)
\end{bmatrix}$$
(3)

Cada linha de  $\Phi$  é composta de valores mínimos e máximos de  $f_i(x)$ . No método NBI, estes valores podem ser usados para normalizar as funções objetivo, principalmente quando as mesmas são representadas por escalas ou unidades diferentes. De maneira semelhante, escrevendo o conjunto de ótimos individuais em um vetor, tem-se  $f^U = [f_1^*(x_1^*) \dots, f_i^*(x_i^*) \dots, f_m^*(x_m^*)]^T$ . Este vetor é denominado Ponto de Utopia, que ao ser resolvido individualmente, indica o ponto onde todos os objetivos têm seus valores ótimos, estes estão localizados na diagonal principal da matriz pay off. e os seus extremos representam os Pontos de Ancoragem. Da mesma maneira, ao se agrupar os valores máximos (não-ótimos) de cada função objetivo tem-se  $f^U = [f_1(x_1) \dots, f_i(x_i) \dots, f_m(x_m)]^T$ . Este vetor é denominado de Pontos Nadir (JIA e IERAPETRITOU, 2007; UTYUZHNIKOV et al., 2009). A partir destes dois conjuntos de pontos extremos é possível executar a normalização das funções objetivo como:

$$f(x) = \frac{f_i(x) - f_i^U}{f_i^N - f_i^U} \quad i = 1, ..., m$$
 (4)

A Figura 13 demonstra o funcionamento do método NBI. Os pontos a, b e e são calculados a partir da matriz  $\Phi$ . Considerando um conjunto de valores convexos para os pesos (w), tem-se que  $\Phi_w$  indica um ponto na linha de utopia. Fazendo  $\hat{n}$  denotar um vetor unitário normal à linha de utopia nos pontos  $\Phi_w$  na direção de origem; então  $\Phi_w + \hat{n}$ , com  $D \in R$ , representará o conjunto de pontos naquela normal (JIA; IERAPETRITOU, 2007). O ponto de

interseção desta normal com a fronteira da região viável que for mais próximo da origem corresponderá à maximização da distância entre a linha de utopia e a fronteira de Pareto. Desse modo, o método NBI pode ser escrito como um problema de programação não-linear restrita, tal que (PAULA et al., [s.d.]):

$$Max_{(x,t)} D$$

$$s.a: \overline{\Phi}w + D\hat{n} = \overline{F}(x)$$

$$x \in \Omega$$
(5)

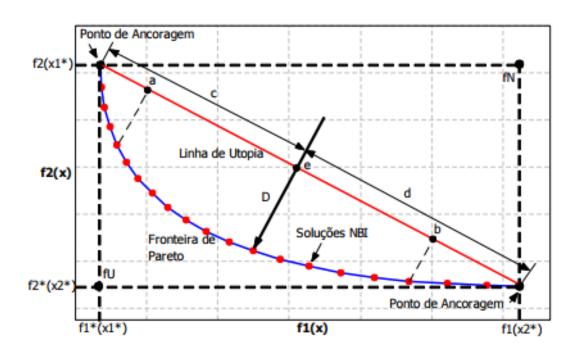


Figura 13: Método da Interseção Normal à Fronteira

Fonte: Brito et al. (2014)

De acordo com Lopes (2015) uma distribuição com o espaçamento semelhante de pontos ao longo da linha de utopia não garante uma distribuição uniforme de pontos na fronteira de Pareto. A Figura 13 mostra os principais elementos associados à otimização biobjetivo. É possível observar que além do ponto de Utopia e do ponto Nadir, existe um ponto de ancoragem para cada função objetivo na região do problema.

Costa e colaboradores (2016) ressaltam que apesar da versatilidade do método NBI, foi verificada uma restrição em relação a esse método. Esta está presente na função da correlação positiva das respostas que compõe a solução "tradeoff". Quando estas respostas possuem uma correlação forte e positiva, o método NBI tende a falhar e pode produzir resultados não condizentes com o processo real modelado (COSTA et al., 2016).

Com o intuito de generalizar a restrição da construção das fronteiras a partir do método, as interações convexas de pesos criam fronteiras com correlação negativa, resultando a respostas inverídicos (PAIVA; FERREIRA; BALESTRASSI, 2007). Com isso pode-se perceber que a correlação entre as respostas, pode substancialmente influenciar os valores dos coeficientes da regressão, não podendo ser negligenciada (COSTA *et al.*, 2016).

Ao se deparar com uma correlação positiva entre as respostas principais, encontra-se a inversão da fronteira de Pareto, diretamente relacionado a influência do peso atribuído a cada uma das funções, ou seja, quando é inferido determinado valor superior de peso para uma das funções, a outra função é desprivilegiada. Deve-se dar atenção a esse detalhe pois a não observância pode levar a conclusões inadequadas (NAVES, 2017).

Costa e colaboradores (2015) apresentam um trabalho abordando a técnica NBI onde explora uma nova metodologia para otimizar um processo de moagem a seco multivariada do AISI Aço 1045. Quatro parâmetros de entrada e seis variáveis de resposta foram considerados. Ele apresenta uma abordagem multi-objetivo, chamada NBI-MMSE, que combina as funções NBI com erro quadrático médio multivariado (MMSE). Esta abordagem utiliza um procedimento que integra a análise de componentes principais com o metodologia de superfície de resposta para problemas com múltiplas respostas correlacionadas. A solução encontrada pela abordagem NBI-MMSE foi caracterizada como ponto ideal mais apropriado em relação ao obtido com a soma ponderada tradicional. Com isso, a otimização dos parâmetros do processo para o processo de fresamento de topo sem fluidos de corte foi capaz de alcançar, ao mesmo tempo, a taxa máxima de material removido e rugosidade mínima da superfície, confirmando a adequação da proposta do trabalho (COSTA et al., 2015).

Naves (2017) também utilizou essa metodologia com o objetivo de propor um método NBI-FA para otimização multivariada e multiobjetivo capaz de manter a estrutura de correlação natural das respostas em um processo que possui duas respostas com elevada correlação

positiva. Verificou-se que a utilização do método proposto em relação aos métodos testados, somas ponderadas, método critério global e NBI, foi o único método que não inverteu o sentido da correlação na construção da fronteira de Pareto. A Figura 14 mostra um gráfico com a fronteira de Pareto gerada.

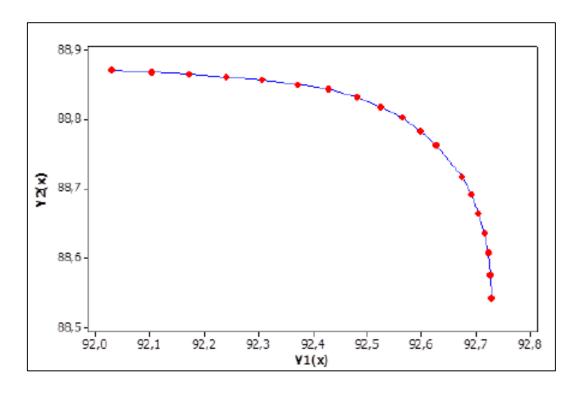


Figura 14: Fronteira de Pareto NBI

Fonte: Naves (2017)

Pela Figura 14, identifica-se que a fronteira é invertida com correlação negativa de 0,904. Portanto os resultados, apesar da fronteira ser equispaçada, estão equivocados. O que acontece nestes casos é que como os pesos atribuídos a restrição do NBI fossem complementares, quando se prioriza uma das funções designa-se a menor importância da outra. Diante disso a fronteira passa ter comportamento com correlação negativa, podendo ser verificado em quaisquer métodos de otimização multiobjetivo.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

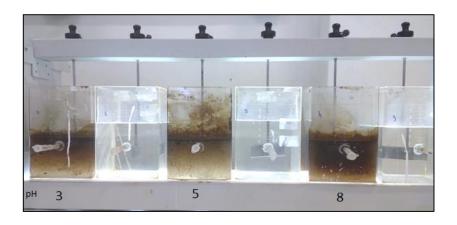
O petróleo foi gentilmente cedido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP) localizada na cidade de Belo Horizonte. A emulsão oleo/água foi preparada a partir da mistura de 1 litro de água com 3ml qualitativamente representada por 100 gotas de petróleo de acordo com Santana (2009) e Santos e colaboradores (2011). Para a estabilização da emulsão, foi utilizada uma agitação mecânica (liquidificador doméstico) de aproximadamente 10000 rpm durante um tempo de 5 minutos. Após preparada, a emulsão ficou em repouso por um tempo de 10 minutos para processo de estabilização das cargas elétricas entre óleo e água.

Após a preparação da emulsão, a mesma foi submetida a um tratamento de coagulação/floculação onde utilizou-se como coagulante o Tanino extraído da flor de musa (umbigo de banana). O biocoagulante foi extraído conforme metodologia de percolação a quente. Ele apresenta uma estrutura polimérica de polifenóis, constituída principalmente de ácico gálico e ácido cumárico segundo Vaz e colaboradores (2018).

A Flor de *Musa* sp. foi adquirida e fragmentada em partes menores. Na presença de um balão volumétrico de 500 mL, introduziu-se 100 mL de água destilada e adicionou 30 g (úmido) de *Musa* sp. Foi utilizado um agitador magnético a fim de aumentar a transferência de massa no processo entre a massa de flor de *Musa* sp. e a água, utilizando um aquecedor contendo um recipiente com glicerina a 160 °C. Passado 45 minutos no agitador, o extrato foi filtrado por meio de um filtro qualitativo.

Após preparação da emulsão, foram realizados testes preliminares de ensaio de coagulação e floculação utilizando um equipamento jar test, marca Milan, modelo 203 M, que possui um controlador de frequência de rotação e uma capacidade para seis jarros simultâneos, conforme a Figura 15, a fim de verificar o comportamento de cada um dos jarros em diferentes pH: 3; 5 e 8, com a adição de 9 ml do biocoagulante. Este teste preliminar, foi utilizado como padrão para a construção posterior de todos experimentos que foram realizados a partir da matriz experimental de superfície de resposta (Tabela 5).

Figura 15: Experimento do Jar Test



Fonte: O autor

### 3.1 Análise experimental

Todo o modelamento da parte experimental, foi realizado segundo planejamento experimental, primeiramente utilizando um planejamento fatorial completo, a fim de verificar a curvatura do modelo, que reflete a possibilidade de aplicação de uma posterior análise a partir de metodologia de superfície de resposta. Esta ferramenta é utilizada a fim de modelar o processo de coagulação e floculação a partir de um modelo quadrático, que possibilita a otimização posterior e a determinação dos parâmetros operacionais do processo. A tabela 4 apresenta os níveis codificados e reais, utilizados para construção do modelo para cada fator.

Utilizou-se uma combinação de 2 fatores e 2 níveis sendo  $2^k = 2^2 = 4$  pontos fatoriais, quatro pontos axiais (2k = 4) e cinco pontos centrais (cp = 5), chegando a um resultado de 13 experimentos, conforme a Tabela 5. Foi adotada uma distância axial de 1,41, o que corresponde a uma restrição esférica g ( $\mathbf{x}$ ) =  $\mathbf{x}^T\mathbf{x} \le 1,41$ , utilizada quando se tem a presença de 2 fatores. A partir do teste preliminar já mencionado, variando os pHs, foi possível identificar os intervalos dos níveis de cada um dos fatores, que melhor expressam a característica do processo estudado.

Tabela 4: Fatores e níveis adotados no estudo

Fatores	Unidades	Níveis					
		-1,41	-1	0	1	1,41	
		Reais					
Rotação	rpm						
j	-	75,8	80	90	100	104	
pH	-	2,5	3	4	5	5,4	

Tabela 5: Planejamento Composto Central (CCD)

Ordem	TipoPt	рН	Rotação
1	1	3,00000	80,000
2	1	5,00000	80,000
3	1	3,00000	100,000
4	1	5,00000	100,000
5	-1	2,58579	90,000
6	-1	5,41421	90,000
7	-1	4,00000	75,858
8	-1	4,00000	104,142
9	0	4,00000	90,000
10	0	4,00000	90,000
11	0	4,00000	90,000
12	0	4,00000	90,000
13	0	4,00000	90,000

Os testes foram realizados em duas etapas de rotação. A primeira consistiu de uma frequência determinada de acordo com o planejamento experimental, em um tempo de 2 minutos. A segunda apresentou sequência de 40 rpm e o tempo de 10 minutos. Os tempos e o valor da segunda rotação se manteve contante durante todo o experimento. É importante perceber que a primeira etapa é caracterizada pela estabilização das cargas, também conhecido como processo de coagulação, permitindo ocorrer a formação de flocos. Com isso, observa-se que é a fase mais crítica, pois frequências elevadas podem causar a separação dos flocos, dificultando a separação (BELTRÁN HEREDIA; SÁNCHEZ MARTÍN, 2009).

A metodologia para análise de teor de óleos e graxas (TOG) foi realizada por gravimetria a partir de extração por hexano (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS AS SOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

Primeiramente, no processo de remoção de óleos e graxas, a fim de promover a separação da água, coletou uma amostra de 50ml, acidificou com HCl até alcançar um pH próximo de 1, fazendo com que aumente as cargas positivas e ocorra a repulsão entre elas. Em um filtro a vácuo com a presença de papel qualitativo, adicionou cílica e fez a filtragem a vácuo do óleo e água. A cílica reteve o óleo e a água foi filtrada. O papel de filtro contendo a cílica e o óleo foi transferido a um extrator de soxhlet, onde acrescentou um balão (já tarado), o papel e um sistema de condensação com água fria entrando na parte inferior e saindo na superior. Além disso, adicionou-se um chapa aquecedora e foi acrescentado o hexano para remover qualquer água contida no papel. Esse processo ficou agindo por 40 minutos. Logo após, o balão foi levado a uma estufa na temperatura de 105°C durante 1 hora. Fez-se a pesagem novamente e encontrou a quantidade removida de óleos e graxas considerando o peso do balão anterior menos o peso após o processo, dividido pelo volume de efluente analisado.

A turbidez foi aferida através de um aparelho Turbidímetro digital da marca Hanna modelo HI98703- 01, previamente calibrado de acordo com as instruções do fabricante. Para aferição e controle do pH foi utilizado um phmetro marca Hanna e modelo pH21, também previamente calibrado utilizando padrões de pH 4,0 e pH 12.

Após fazer a análise dos experimentos, foram adotadas duas ferramentas a fim de otimizar o processo estudado. Primeiramente foi preciso identificar a presença de curvatura no

modelo por meio da técnica de Planejamento Fatorial Completo ou CCD. Percebida esta curvatura, gerou a superfície de resposta com a finalidade de encontrar os fatores que mais influenciaram no processo, suas interações e também identificar se o experimento foi executado da maneira correta.

Com o objetivo de encontrar uma região viável do processo, ou seja, onde se consegue obter respostas mais próximas ao ideal, que oferecem uma melhor solução para o problema analisado, utilizou o método de otimização *Desirability* e o NBI. Eles conseguem analisar muitas variáveis ao mesmo tempo, amenizando o tempo gasto pelas empresas com experimentos. Porém, ao perceber falhas no *Desirability* quando aborda regiões não convexas, a fim de comparação, as análises também foram feitas pelo método NBI, que não possui restrição quanto à concavidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 Avaliação de design experimental

Diante do planejamento fatorial completo elaborado com dois fatores e dois níveis, foi possível encontrar, por meio da execução na ferramenta jartest, os valores para as variáveis respostas remoção de turbidez e remoção de TOG, conforme indicado na Tabela 6.

Tabela 6: Valores encontrados para as variáveis remoção de Turbidez e TOG

OrdemPad	PH	Rotação	Remoção de Turbidez %	Remoção de TOG%
1	3	80	73,15	78,82
2	5	80	72,02	80,12
3	3	100	61,01	64,03
4	5	100	69,44	76,21
5	2,58	90	65,31	82,01
6	5,41	90	69,70	89,06
7	4	75,85	76,09	70,52
8	4	104,14	64,31	56,97
9	4	90	70,97	89,78
10	4	90	71,83	90,78
11	4	90	71,36	90,23
12	4	90	72,05	91,03
13	4	90	70,97	89,78

A partir do planejamento fatorial completo para os dois fatores já elencados na tabela 4, foi possível identificar o nível de significância, acaso existisse, dos fatores, bem como a avaliação da curvatura do modelo, estimada a partir do modelo de primeira ordem. A curvatura do modelo, indica que os níveis se encontram dentro de uma região próxima de um ótimo local ou global. Assim sendo, a análise de variância ANOVA foi utilizada para um nível de significância de 5% ou uma confiabilidade de 95%, nível este que reflete uma boa aproximação do modelo empírico com modelo experimental.

Conhecendo a curvatura do modelo, faz-se necessário analisar o comportamento de cada um dos fatores (pH e rotação) em seus respectivos níveis, na remoção de turbidez e TOG conforme apresentado na ANOVA segundo tabelas 5 e 6.

Tabela 7: Análise de Variância para remoção de turbidez

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	104,55	26,13	106,88	0,000
Linear	2	67,50	33,75	138,00	0,000
РН	1	13,36	13,36	54,63	0,002
Rotação	1	54,14	54,14	221,38	0,000
Interações de 2 fatores	1	22,84	22,84	93,42	0,001
PH*Rotação	1	22,84	22,84	93,42	0,001
Curvatura	1	14,20	14,20	58,09	0,002
Erro	4	0,97	0,24		
Total	8	105,53			

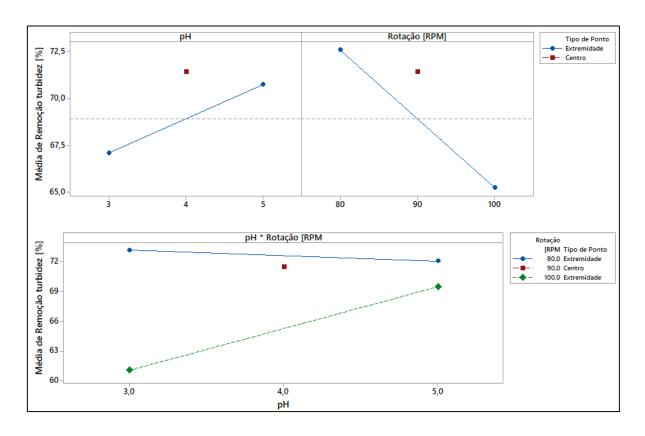
A partir da tabela 7, é possível verificar que ambos fatores (pH e rotação) foram significante na remoção final de TOG. Essa conclusão foi possível devido a análise de métrica estatística do valor de p-value. Valores menores que o nível de significância adotado, evidenciam no teste de hipótese a aceitação da premissa alternativa, onde as médias da remoção de TOG são diferentes para diferentes condições experimentais de pH e rotação avaliadas durante a realização dos experimentos.

Tabela 8: Análise de variância para remoção de TOG

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	697,97	174,49	534,03	0,000
Linear	2	132,81	66,40	203,24	0,000
PH	1	45,41	45,41	138,99	0,000
Rotação	1	87,40	87,40	267,49	0,000
Interações de 2 fatores	1	29,58	29,58	90,54	0,001
PH*Rotação	1	29,58	29,58	90,54	0,001
Curvatura	1	535,57	535,57	1639,11	0,000
Erro	4	1,30	0,32		
Total	8	699,28			

Apesar de constituir ainda um modelo de primeira ordem, o fatorial completo evidencia alguns parâmetros importantes a partir dos gráficos de comportamento dos efeitos principais e suas respectivas interações.

Figura 16: Gráfico dos efeitos principais e interações para remoção de Turbidez



Como já mencionado, em pH mais ácidos não houve praticamente nenhuma remoção de TOG e consequentemente de turbidez. Observou-se que um aumento do pH de 3,0 para 5,0, ainda na região acida, favorece a remoção de turbidez. Esse fato pode ser ilustrado devido a estabilização de pequenas partículas presentes ao meio (sólidos suspensos) (SANTANA, CAVALCANTI, 2011). Já o efeito da rotação no meio aquoso, é inversamente proporcional ao comportamento do pH. Isto nos leva a concluir, ainda que preliminarmente, por se constituir um modelo de primeira ordem (linearidade), que um aumento da rotação pode levar a quebra dos aglomerados de gotas de óleo formados pelo efeito da coalescência a partir da desestabilização das cargas negativas e a diminuição da tensão superficial da água, sendo assim desfavorável para separação óleo-água. Quando analisamos a interação entre os dois fatores, praticamente o pH não altera a remoção de turbidez, demonstrando que a influência da rotação sobressai durante experimentação.

Há uma análise similar para a remoção de TOG conforme ilustra a figura 17.

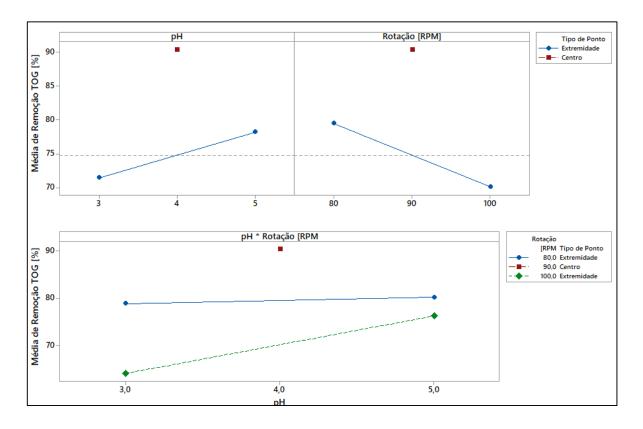


Figura 17: Gráfico dos efeitos principais e interações para remoção de TOG

Nota-se que a remoção de TOG é menos influenciada pela variação do pH e de rotação. Uma parte da turbidez presente no meio se deve a pequenas partículas de sólidos suspensos

contidos no petróleo, que formam flocos dependendo da faixa do pH e rotação utilizadas. A adição de polieletrólitos na emulsão água – óleo, cria um aumento na diferença eletrônica entre as camadas internas e contínua, condicionados pela relação água-óleo, o que leva consequentemente, à desestabilização das emulsões pelo processo de coagulação (ANGELO *et al.*, 2015).

### 4.2 Modelagem de superfície de resposta

Após identificada presença de curvatura no modelo linear, por meio do planejamento experimental, foi possível realizar a superfície de resposta com a finalidade de identificar a influência das variáveis de forma mais robusta no processo estudado. Também, a partir da superfície de resposta foi possível utilizar algoritmos de otimização, que faz parte da composição deste trabalho. Nas Tabelas 9 e 10 estão representados a análise de variância para a remoção de turbidez, seguindo da remoção de TOG.

Tabela 9: Análise da variância para remoção de turbidez

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	196,13	39,22	170,73	0,000
Linear	2	145,95	72,97	317,63	0,000
рН	1	22,86	22,86	99,53	0,000
Rotação	1	123,08	123,08	535,73	0,000
Quadrado	2	27,33	13,66	59,48	0,000
рН*рН	1	26,46	26,46	115,17	0,000
Rotação*Rotação	1	2,54	2,54	11,08	0,013
Interação com 2 Fatores	1	22,84	22,84	99,44	0,000
pH*Rotação	1	22,84	22,84	99,44	0,000
Erro	7	1,60	0,23		
Falta de ajuste	3	0,63	0,21	0,86	0,531
Erro puro	4	0,97	0,24	*	*
Total	12	197,74			
Modelo	R²:	99,19%	R <sup>2</sup> Ajust:	98,61%	

Tabela 10: Análise de variância para remoção de TOG

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	1501,32	300,26	718,37	0,000
Linear	2	247,86	123,93	296,50	0,000
рН	1	68,69	68,69	164,33	0,000
Rotação	1	179,18	179,18	428,68	0,000
Quadrado	2	1223,87	611,93	1464,03	0,000
рН*рН	1	38,51	38,51	92,12	0,000
Rotação*Rotação	1	1221,11	1221,11	2921,46	0,000
Interação com 2 Fatores	1	29,58	29,58	70,78	0,000
pH*Rotação	1	29,58	29,58	70,78	0,000
Erro	7	2,93	0,42		
Falta de ajuste	3	1,62	0,54	1,65	0,313
Erro puro	4	1,31	0,33	*	*
Total	12	1504,24			
Modelo	R²:	98,81%	R <sup>2</sup> Ajust:	99,67%	

Pôde-se perceber, a partir da análise do p-valor para falta de ajuste do modelo, que ambos modelos estão ajustados as condições experimentais estudadas, com valores superiores ao nível de significância de 5%. Para o modelo completo estudado, os valores dos ajustes R² Ajust são superiores a 98%. O conjunto dessas duas análises refletem ao estudo uma possibilidade de replicação e de confiabilidade para estudos futuros.

Como era de se esperar, devido às análises do fatorial completo, todos os fatores também se mostraram significativos para um modelo quadrático completo. Neste contexto, fez-se necessário o estudo individual bem como as interações entre ambos na remoção de turbidez e TOG.

Os coeficientes de cada um dos modelos espelhados na redução de turbidez e TOG, foram determinados por algoritmo dos Mínimos dos Quadrados Ordinários, do Inglês *Ordinary Least Square (OLS)*, que se trata de um método de regressão quadrática, capaz de descrever

cada modelo remoção turbidez  $(Y_1)$  e TOG  $(Y_2)$ , que, de forma genérica, podem ser escritos conforme equação 6.

$$y = \beta_0 + \beta_1 p H + \beta_2 Rot + \beta_{11} p H^2 + \beta_{22} Rot^2 + \beta_{12} p H * Rot$$
 (6)

Os coeficientes  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  foram obtidos pelo método de regressão, conforme apresentado nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Coeficientes codificados para remoção de turbidez

Coef	EP de	Valor-T	Valor-P	VIF
	Coef			
71,439	0,21	333,26	0,000	
1,691	0,16	9,98	0,000	1,00
-3,922	0,16	-23,15	0,000	1,00
-1,950	0,18	-10,73	0,000	1,02
-0,605	0,18	-3,33	0,013	1,02
2,390	0,24	9,97	0,000	1,00
	71,439 1,691 -3,922 -1,950 -0,605	Coef  71,439 0,21  1,691 0,16  -3,922 0,16  -1,950 0,18  -0,605 0,18	Coef       71,439     0,21     333,26       1,691     0,16     9,98       -3,922     0,16     -23,15       -1,950     0,18     -10,73       -0,605     0,18     -3,33	Coef         71,439       0,21       333,26       0,000         1,691       0,16       9,98       0,000         -3,922       0,16       -23,15       0,000         -1,950       0,18       -10,73       0,000         -0,605       0,18       -3,33       0,013

Tabela 12: Coeficientes codificados para remoção de TOG

Termo	Coef	EP de	Valor-T	Valor-P	VIF
		Coef			
Constante	90,320	0,28	312,39	0,000	
pH	2,930	0,22	12,82	0,000	1,00
Rotação	-4,733	0,22	-20,70	0,000	1,00
рН*рН	-2,353	0,24	-9,60	0,000	1,02
Rotação*Rotação	-13,249	0,24	-54,05	0,000	1,02

**pH\*Rotação** 2,719 0,32 8,41 0,000 1,00

Substituindo os coeficientes da regressão na equação genérica 6 para cada uma das respostas estudadas, temos as equações 7 e 8.

$$(Y_1) = 105.8 - 4.22X_1 - 0.259X_2 - 1.950X_1^2 - 0.00605X_2^2 + 0.2390X_1 * X_2$$
 (6)

$$(Y_2) = -891.7 - 2.72X_1 + 22.287X_2 - 2.353X_1^2 - 0.13249X_2^2 + 0.2720X_1 * X_2$$
 (7)

Apesar de se identificar a partir da ANOVA quais são os fatores mais significantes no processo de remoção de turbidez e TOG, é factível determinar em qual a magnitude cada um desses fatores afeta a resposta final. Para isso, uma forma de apresentar a ANOVA, porém de em um conceito mais visual é pelo gráfico de Pareto (Figuras 18 e 19). Juntamente com essa magnetude, a análise de resíduos torna-se primordial, para ilustrar que os experimentos foram realizados de forma a minimizar erros do tipo I, que podem influenciar diretamente na resposta final.

Figura 18: Pareto e resíduo para remoção de turbidez

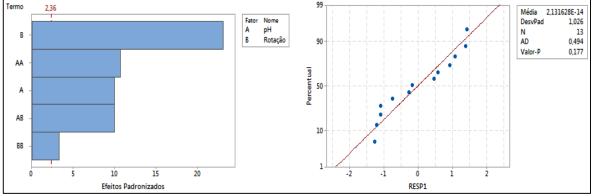


Figura 19: Pareto e resíduo para remoção de TOG

Ambos os gráficos ilustrados nas figuras 18 e 19 indicam a importância da agitação no processo de separação da interface oleo-água. No entanto, como já mencionado, para remoção de TOG o efeito quadrático da agitação (BB) foi mais significante. Isto pode vir a ilustrar, que a região do ponto próximo a curvatura do fator rotação para remoção de TOG levaram às melhores respostas, indicando de forma indireta a presença de curvatura no modelo, além da atribuição de um ponto de máximo global, característica esta de uma função côncava. Também para análise das distribuições dos resíduos, ambos se encontram associados à distribuição Gaussiana, levando à verificação da forma sistemática que os experimentos foram realizados, o que consequentemente fomenta os dados obtidos.

# 4.3 Análises dos efeitos principais

Diferentemente das figuras 18 e 19, que apresentam o gráfico de Pareto, a análise dos efeitos principais permite identificar em cada uma das respostas analisadas, o comportamento em termos de gradiente atribuído aos níveis de cada um dos fatores. Assim, essa análise se torna uma das primeiras premissas para aplicação de qualquer algoritimo de otimização. Após a identificação desses fatores e dos seus níveis, facilita encontrar uma possível região que leva a melhores respostas analisadas no processo (NAVES, 2017).

Médias Ajustadas рΗ Rotação 77,5 o de Turbidez % 75,0 70,0 dia de Rem 67,5 65,0 3 4 5 80 90 100

Figura 20: Efeitos principais para remoção de turbidez

Um aumento no pH favoreceu a remoção de turbidez associada à emulsão óleo-água. Isso se deve à estabilização das cargas elétricas presentes ao meio aquoso, facilitando assim a formação dos flocos através das cargas positivas do biocoagulante (GARROTE et al., 1995). Em pH muito ácido pode haver a repulsão das cargas presentes no biocoagulante, o que de forma análoga, acontece com ligeiros aumentos de pH acima de 4,5 conforme apresenta a figura 20. O aumento da rotação desfavorece a remoção de turbidez. Esse fato pode ser explicado conforme Ghernaout (2017), que apresentou o comportamento da desestabilização dos colóides com aumento da entropia no sistema. O valor de entropia deve ser suficiente primeiramente para contato entre as cargas positivas do biocoagulante e as cargas negativas dos colóides. O aumento exacerbado traduzido pelo esforço das pás no sistema de rotação, pode levar à quebra repentina dos flocos, prejudincando assim a etapa de floculação e separação da interface óleo-água. Essa entropia, favorece a diminuição da competição entre as forças de van der Walls de atração na superfície das partículas e as forças de repulsão, atribuídas as partes internas das partículas. Neste contexto, existe uma distância mínina entre as partículas nas quais essas forças de evidamente anuladas, que pode ser atribuída a rotações inferiores a 80 rpm.

O processo de floculação das partículas que estão carregadas negativamente ocorre devido a ligações como as forças de *Coulomb* entre macromoléculas carregadas positivamente e neutralização de parte das cargas (SANTANA, 2009). As forças de *Coulomb* são

influenciadas pela constante dielétrica do fluido, provocando modificações do fluxo no meio, quanto maior a distância entre as cargas (r), menor será o valor de  $K_0$ (constante eletrostática). Além disso, a distância pode promover alterações na força de atração entre as partículas conforme a equação (9), onde diz que a força F é diretamente proporcional ao produto das cargas, q(C), e inversamente proporcional ao quadrado da distância que as separa, r(m) (CUNHA, 2006). A medida que a distância entre as cargas aumentam, fica mais difícil formar os flocos, devido a não atração das cargas. Esta força pode ser considerada atrativa (quando as cargas possuírem sinais opostos) ou repulsiva (cargas com sinais iguais) de acordo com o sinal das cargas (UYEDA, 2009). Então, para que as partículas se aproximem uma das outras é necessário uma agitação para diminuir a distância entre elas e aumentar as forças de atração.

$$F = K_0 \frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{9}$$

A mesma análise dos fatores e do gradiente dos níveis, pode ser feita para remoção de TOG conforme a Figura 21.

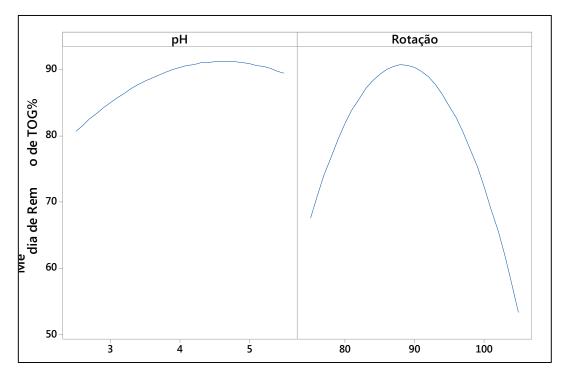


Figura 21: Efeitos principais para remoção de TOG

Quando analisamos a remoção de TOG, verifica-se dentro dos níveis analisados a existência de um ponto de máximo perfeitamente distinto para ambos fatores analisados. No

entanto, a figura 21 demonstra uma importância mais signficativa da rotação que do pH. Quando as gotículas de óleo estão cobertas por água, há uma grande dificuldade de remoção dessa gota de óleo, sendo necessária uma determinada agitação próxima a 90 rpm, como demonstrada na figura 21. Toda a emulsão utilizada nesta pesquisa, foi gerada a partir de um sistema de rotação de 10.000 rpm, a fim de diminuir a tensão superficial da água para que as gotas de óleo possam ser encapsuladas. Portanto, um aumento excessivo da rotação pode gerar a encapsulação de mais gotas de óleo na água, dificultando assim a remoção do teor de TOG (ÖZACAR; ŞENGIL, 2003). Da mesma forma que na turbidez, uma agitação menos intensa, pode não ser suficiente para estimular a remoção do óleo presente na água.

### 4.4 Análise dos efeitos das interações entre os fatores

O comportamento individual de cada um dos fatores nos níveis analisados em ambas as respostas foi analisado. No entanto, deve-se averiguar se existe alguma relação entre esses fatores e a forma que eles podem vir a influenciar na resposta final.

A partir da figura 22, verifica-se que a rotação de 80 rpm apesar de não levar as melhores remoções de TOG, não é muito influenciada pela variação do pH. A diferença de remoção de TOG para essa condição é de em média 5%, o que poderia ser atrativo caso fosse necessário trabalhar em uma faixa de pH maior que 5, visando redução de custo e porque não um possível descarte dentro de normas de especificação vigentes. Quando comparou-se as rotações de 90 rpm e 100 rpm, ocorreu uma influência mais nítida da variação do pH. O aumento do pH tendendo ao ponto isoelétrico da emulsão, ainda favoreceu uma remoção do TOG, mesmo em rotações mais elevadas. Logicamente cabe uma análise principalmente de custo, de qual das opções a ser utilizada, por exemplo, em um projeto real.

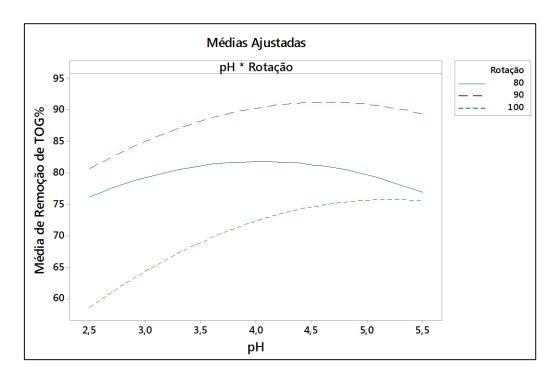


Figura 22: Interação para remoção de TOG

A entropia contida em um sistema pode ser caracterizada como "grau de desorganização", ou seja, a medida que o sistema está organizado, menor será a entropia presente nele. O movimento browniano não é suficientemente adequado para que ocorra a separação das interfaces de óleo e água. Assim, uma mistura inadequada pode provocar um mau desempenho da floculação (GHERNAOUT, 2017).

Na maior parte dos processos, a formação dos flocos necessita da aplicação de gradientes de velocidade ou cisalhamento. As altas taxas de rotação podem reduzir a eficiência da colisão causando quebras do floco. Com a adição de coagulantes, a mistura mais branda, pode acarretar ineficiência na transferência de massa do coagulante para o meio, e, consequentemente, a restabilização de algumas partículas. Diante disso, recomenda-se um curto período de intensa e turbulenta mistura (GHERNAOUT, 2017).

Quando analisou a remoção de turbidez em relação as interações existentes entre pH e rotação, verifica-se um comportamento muito semelhante a remoção de TOG. No entanto, para rotações de 80 e 90 rpm, experimentalmente utilizadas, em pH mais elevados (dentro dos níveis utilizados para este projeto) a remoção de turbidez é praticamente a mesma, próxima de 68%.

Outro fato importante que foi questionado, é a melhor rotação para remoção de turbidez foi a menor, ou seja de 80 rpm. Para estabilização dessas partículas suspensas, uma entropia menor, quando comparada com a remoção da tensão superficial da água para separação do óleo pode ser aplicada. Esse fato pode ser verificado quando se deseja realizar a separação de óleo em água salgada proveniente da extração de petróleo. O sal estabiliza muito a emulsão com as cargas presentes quando ionizado, dificultando ainda mais a separação do óleo. As cargas dos sais presentes, funcionam como uma espécie de barreira eletrônica que impede a separação do óleo presente.

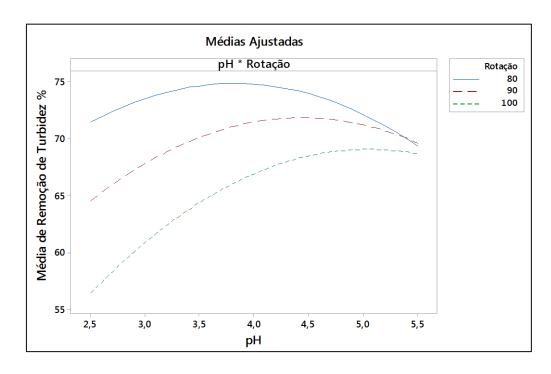


Figura 23: Interação para remoção de turbidez

Pela Figura 24 pôde-se detectar a presença de curvatura no modelo e analisar que se trata de uma superfície côncava. As funções quadráticas completas, evidenciam pontos de máximo, o que caracterizam essas funções côncavas, desse modo é possível encontrar o ponto que maximiza a remoção de turbidez, por estar próximo a essa região. Analisando o gráfico de remoção de turbidez é possível identificar a melhor região onde se tem a maior remoção quando o pH varia de 3 a 4,5 e a rotação é inferior a 80 rpm. Isso também se nota no gráfico de contorno, onde fica mais fácil a visualização das superfícies côncavas representadas pela faixa de remoção percentual de turbidez. Quando se tem o pH inferior a 3, e a rotação superior a 95 rpm, há uma menor remoção da resposta, sendo essa inferior a 55%.

100 - 100 -

4,0

Figura 24: Superfície e contorno para remoção de turbidez

Remoção Turbidez %

54

Rotação

100

Na Figura 25 observa-se a remoção de TOG > 90% ou seja, o melhor ponto de remoção percentual, quando se obtém um pH entre 4 e 5 e uma rotação entre 85 rpm e 90 rpm. A menor remoção, inferior a 55%, acontece com valores de extremos de pH (inferior a 3) e rotação (superior a 100). Também é possível perceber a concavidade da superfície de resposta pelo gráfico de superfície. Principalmente a parte dos gráficos de contorno, fica restrita a determinação das respostas ótimas, mesmo com a visualização das regiões ótimas. As restrições são que nas regiões obtidas como ótimas, podem ocorrer valores excelentes das médias das respostas, porém com elevadas variâncias experimentais.

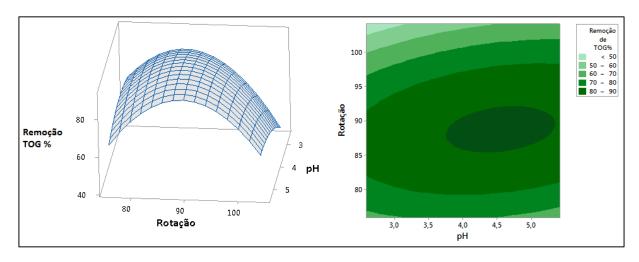


Figura 25: Superfície e contorno para remoção de TOG

O nadir é a região de mínimo e utopia é a região de máximo, ou seja, a região viável que pode acontecer a otimização para a remoção de turbidez ou a remoção de TOG. O gráfico de

contorno representado pela Figura 26 é o outro passo para se confirmar os valores que serão usados no processo. Ele mostra, a partir das curvas representadas pela superfície de resposta, a região viável.

A Figura 26 mostra um modo relativamente simples e direto para fazer a avaliação das condições ótimas com a finalidade de obter a otimização de várias respostas simultaneamente. Ele sobrepõe as superfícies obtidas para cada resposta separadamente, para que se possam analisar as fronteiras de ótimo entre as respostas, e também a região que otimiza ou melhora todas elas ao mesmo tempo. Com isso, é possível avaliar quais são as melhores condições de operação para atingir os resultados que se almeja.

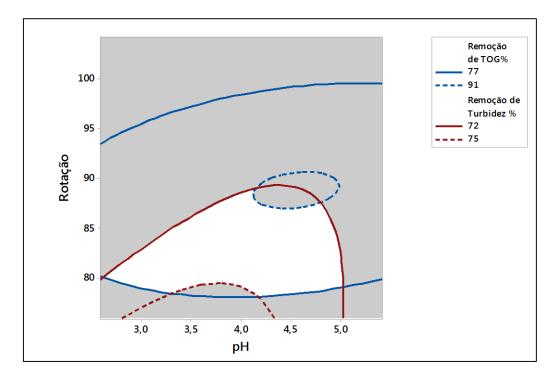


Figura 26: Gráfico de contorno de TOG% e Remoção de Turbidez%

Por mais que a sobreposição dos gráficos de contorno ajude a identificar visualmente a região de ótimo, ela não permite elencar o valor específico de cada parâmetro do processo a fim de alcançar as respostas desejadas. Sendo assim, o pesquisador pode seguir dois caminhos distintos, sendo de tentativa e erro para encontrar os níveis dessas variáveis ou empregos de métodos de otimização mais robustos e precisos para a obtenção de resultados mais adequados (SABIONI, 2018). A Figura 26 apresenta em função das duas respostas que se tem a função viável para a remoção de óleos e graxas e para remoção de turbidez, relacionando as variáveis

rotação e pH e representando a região mais viável (com maiores remoções) na região branca do gráfico.

# 4.5 Método de otimização Desirabilty

Para a realizar a otimização do processo por meio da função *Desirability*, primeiramente foi necessário definir as especificações desejáveis para as variáveis estudadas (maximizar remoção de TOG e Turbidez). Para isso foi necessário avaliar o coeficiente de determinação (R²) mencionado anteriormente, que representa a porcentagem de variância explicada pelo modelo. Além disso levou-se em consideração o valor da falta de ajuste (*lack of fit*), para verificar se houve falha no modelo. Também foi analisado o p-valor com a finalidade de medir a significância dos coeficientes do modelo e encontrar as variáveis mais influentes no processo, sendo mais significativo conforme o P-valor diminui (CANDIOTI *et al.*, 2014).

Logo após analisados os quesitos acima plotou-se o gráfico de otimização pelo método *Desirability*, o que está apresentado na Figura 27. O composto *Desirability* (D) é o índice global, calculado a partir da combinação de cada uma das variáveis resposta, transformadas por uma média geométrica, esse índice é responsável por mostrar a melhor condição para otimização de todas as variáveis respostas ao mesmo tempo (PIMENTA *et al.*, 2014).

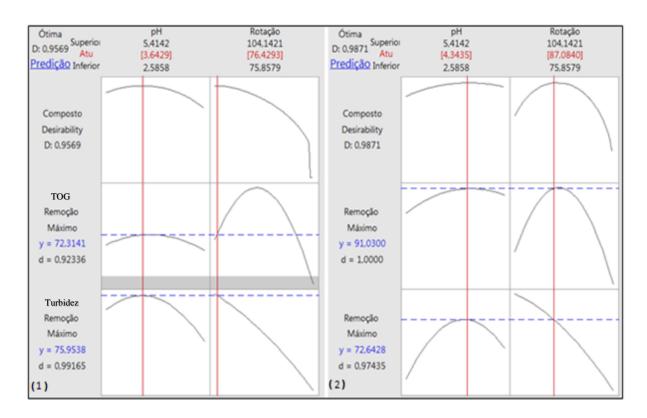


Figura 27: Otimização Desirability para remoção de Turbidez e TOG

Nota-se que o valor de D se apresentou dentro do intervalo entre 0 e 1, o que significa que a função é maximizada a medida que as respostas analisadas se aproximam de suas especificações, sendo que quanto mais próximo o D estiver de 1, as respostas originais ficarão mais próximas do seus limites de especificação. No lado superior, observou-se a função *Desirability* conjunta, representada pelo D =0,95, sendo classificada de acordo com a Tabela 3 (apresentada na revisão bibliográfica), como excelente em relação aos valores preditos.

A partir das funções *Desirability* individuais (d), que são os valores "otimizados" para cada uma das variáveis resposta, encontra-se o ponto de ótimo geral do sistema pela maximização da média geométrica. Na análise de maximização de remoção de TOG o valor *Desirability* é d=0,92 e para a maximização de remoção de turbidez d=0,99. A partir dos valores de D e d nota-se que o processo foi bem otimizado, pois esses índices se encontram muito próximos à condição ótima (1,0). Diante disso, constatou-se que os valores obtidos para essa condição otimizada atenderam às especificações requeridas (preditas) como para a remoção de TOG y = 72,31 e para remoção de turbidez y=75,95. Os números em vermelho, situados na parte superior do gráfico, representam os valores preditos pelo método, logo acima deles se

encontram os máximos possíveis e abaixo os mínimos, ou seja, os níveis -1 e 1 do arranjo experimental.

Podem-se fazer alterações nos níveis relacionadas com cada fator das variáveis resposta dentro do mesmo gráfico gerado. As linhas vermelhas localizadas nas verticais podem ser arrastadas para a extrema esquerda (nível baixo – 1), para a extrema direita (nível alto 1) ou qualquer valor entre esse intervalo. Fazendo isso, observa-se que a medida em que a linha é arrastada para um novo valor de ajuste, os resultados de d e D são alterados automaticamente. Porém, quando faz alterações, uma das variáveis resposta pode ter o seu valor mais otimizado, outra com o valor mais afastado da otimização, ou até mesmo os dois valores se afastarem da otimização, obtendo um valor menor de D. O método *Desirability* apresenta uma falha quando se analisam regiões côncavas e apresentam alteração no valor dos pesos, são gerados gráficos diferentes (Figura 27 (1) e (2)) e modificações nos valores ótimos.

Com a finalidade de comprovar a falha do método foi gerada uma fronteira de Pareto (Figura 28) pelo método de otimização *Desirability* com a variação dos pesos onde se pode perceber a não equispacidade dos pontos. O fato de ser uma região côncava trouxe falha na análise.

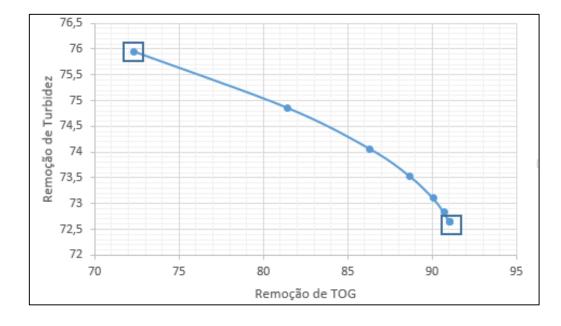


Figura 28: Fronteira de Pareto pelo método Desirability

As Figuras 24 e 25 (localizadas nas páginas 77 e 78) comprovaram a curvatura côncava do modelo, justificando a não análise do método *Desirability* onde as regiões não são convexas.

Como mostra a Figura 25 no gráfico de contorno para a remoção de TOG, as regiões com maiores remoções de óleos e graxas apresentam uma convexidade côncava, explicando assim os pontos não equispaçados (Figura 28) nas regiões de maior remoção e a falha na identificação dos valores ótimos. Quando se tem a presença de retas, como na Figura 24, quando se tem uma remoção de turbidez menor que 55%, o *Desirability* emite a fronteira de Pareto com os pontos equidistantes. Observa-se um intervalo maior de análise quando a remoção de TOG situa-se entre 72% e 82% aproximadamente. O primeiro ponto está caracterizado por 72,31% para remoção de TOG e 75,95% para remoção de Tutbidez, já o último ponto 91,02 % para remoção de TOG e 72,64% para remoção de turbidez. Nota-se uma variação de aproximadamente 20% de no resultado de remoção de TOG. Diante disso torna-se difícil fazer um escalonamento para um projeto real, pois um erro desse em escalas maiores pode gerar análises incorretas e precipitadas.

O algoritmo de *Desirability* não usa restrição esférica de  $x^Tx$  (caracterização da função em uma região de interesse) que é representado pelo valor de (1,41). O fato de não possuir restrição faz com que tente minimizar o produtório e tender ao infinito porque a superfície é côncava.

A medida que se encontra uma função convexa e esta precisa ser maximizada, é necessário adicionar uma restrição com a finalidade de promover uma limitação da região a ser analisada. Depois de adicionada, a solução será localizada afastada do ponto central e haverá um aumento na variação de previsão. Diante disso, ao se observar a não compatibilidade da direção de otimização com a convexidade das funções objetivas, é necessário utilizar uma função de restrição como  $g(x) = x^T x \le \rho^2$ , que representa uma camada limite para ser analisada, formulada pelo Planejamento experimental CCD (*Central Composite Design*) (MYERS e MONTGOMERY, 2009). Quando se deparar com a convexidade da superfície de resposta sendo contrária à direção da otimização, o ponto que soluciona o problema de otimização será externo e com baixa previsão. A variância da previsão aumenta na direção do ponto axial (pontos extremos em projetos CCD) e é o mínimo ao redor dos pontos centrais (MYERS e MONTGOMERY, 2009).

### 4.6 Método de otimização NBI

Das e Dennis (1998) criaram a *Normal Boundary Intersection* (NBI) com o objetivo de compensar as deficiências atribuídas ao método de somas ponderadas como sua insuficiência em encontrar um espalhamento uniforme de soluções ótimas de Pareto, mesmo se uma propagação uniforme de vetores de peso usava. O surgimento se deu ao fato de nao gerar fronteiras com uma uniformidade entre os pontos de Pareto e apresentar restrições em análises quando o conjunto de Pareto for não convexo, perdendo-se os pontos de Pareto localizados nas partes côncavas da superfície. Portanto, se a qualidade das soluções de Pareto está relacionada aos pesos, podem-se descobrir novas soluções modelando e otimizando o espaço mapeado pela fronteira de Pareto (NAVES *et al.*, 2017).

Para a otimização pelo método NBI foi calculada a matriz Payoff por meio da equação (4) e chegou-se ao valor de utopia de 75,34 para remoção de turbidez e 91, 41% para remoção de TOG.

Tabela 13: Matriz Payoff

Remoção Turbidez (%)	75,34707	72,08644
Remoção TOG (%)	77,57579	91,4176

Logo após foi otimizada pelo método NBI de acordo com a Equação (5), fazendo uma variação dos pesos de 10 em 10% que se encontra presente na tabela 14:

Tabela 14: Resultado da otimização das respostas pelo NBI

Remoção Turbidez(%)	Remoção TOG(%)	<b>F1</b> (x)	F2(x)
75,34	77,57	-0,17	-1,17
75,13	79,42	-0,20	-1,09
74,89	81,18	-0,16	-1,02
74,64	82,89	-0,11	-0,94
74,38	84,54	-0,05	-0,86

74,09	86,11	0,002	-0,76
73,79	87,59	0,06	-0,67
73,46	88,95	0,14	-0,56
73,08	90,12	0,22	-0,43
72,64	91,02	0,34	-0,29
72,64	91,02	0,34	-0,29

Com os pontos ótimos obtidos na Tabela 14 gerou-se o gráfico com a fronteira de Pareto equispaçada, conforme a Figura 29. Isso devido a esse método possuir a restrição  $x^Tx$ , então a análise é feita até determinado ponto, abordando uma região mais próxima do ponto ótimo.

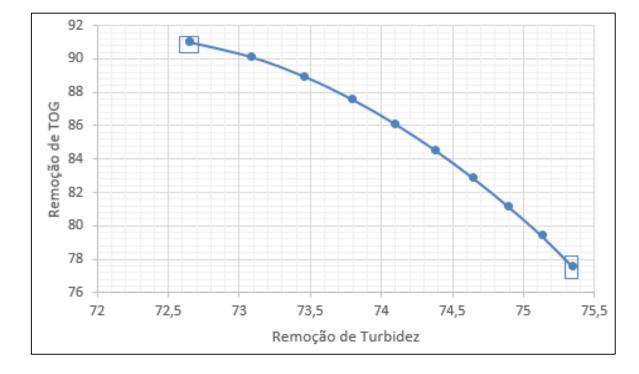


Figura 29: Otimização pelo método NBI

Observou pela Figura 29 que não houve muita variação nos dados com relação às análises realizadas, o primeiro ponto remove 72,64% de turbidez e 91,02% de TOG já o último ponto a remoção foi de 75,34% e 77,45% respectivamente. A área analisada fica mais restrita ao foco a ser atingido, devido à região de fronteira. Além disso esse método analisa tanto regiões convexas quanto côncavas, permitindo chegar a um resultado mais preciso.

Por meio do conjunto de parâmetros otimizados foi possível configurar o processo da maneira em que se obteve melhores resultados para as respostas de interesse, dentro das condições de operação do processo estudado. A partir da Figura 29 espera-se uma variação na faixa de remoção de Turbidez entre 72,5% e 75,5% e remoção de TOG entre 76% e 92%, quando o processo operar em condições ótimas.

Alguns autores relatam a eficiência do método NBI em seus processos como por exemplo Sabioni (2018) que utilizou a técnica para otimização do processo de filagem de queijo mussarela, implicando na padronização do teor de água dos produtos fabricados e no aumento do rendimento do processo, em termos de recuperação de gordura. Naves e colaboradores (2017b) apontaram o método NBI como ideal para otimização no tratamento de alaranjado de metila.

#### 4.7 Comparação entre os métodos de otimização

O método *Desirability* tem como vantagem o fato das funções objetivos serem balanceadas conforme o seu grau de importância no processo, a partir de uma mesma escala compreendida entre 0 e 1, possibilitando que elas sejam ponderadas ao mesmo tempo de modo adimensional. Porém apresenta a desvantagem de desconsider a existência de variância-covariância entre as respostas, fazendo com que favoreça a obtenção de soluções inadequadas (SABIONI, 2018).

Pelo *Desirability* foi possível encontrar alguns pontos ótimos gerados pela fronteira de pareto. Porém ele apresenta limitações na otimização com múltiplas respostas, focando em função subjetiva de uma função individual de otimização, desprezando as considerações das variâncias das respostas. Além disso não consegue otimizar um processo quando este apresenta curvatura côncava. O fato do método não possuir limitação nas análises realizadas, faz com que os resultados sejam analisados distantes dos pontos desejados, podendo ser equivocados.

O método NBI foi desenvolvido justamente para compensar as falhas atribuídas ao Método de Somas Ponderadas. Ele possui a capacidade de encontrar uma distribuição quase uniforme que contém as opções de solução Pareto-ótimos na fronteira. Esse fato possibilita ao NBI encontrar uma alternativa mais viável em relação ao Método de Somas Ponderadas na resolução de problemas não convexos (GANESAN; VASANT; ELAMVAZUTHI, 2013).

O *Desirability* não foi capaz de detectar soluções para regiões não-convexas da fronteira de Pareto, e essa fronteira é gerada por um conjunto de soluções ótimas viáveis para as respostas de interesse. A Figura 30 representa os gráficos gerados pelos métodos de otimização.

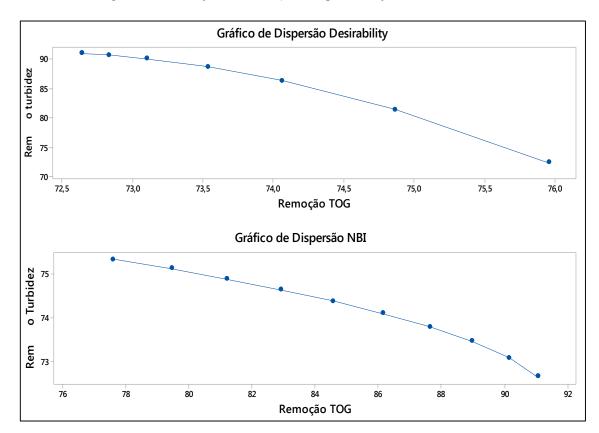


Figura 30: Otimização Desirability e NBI para remoção de TOG e Turbidez

Foi possível comprovar as falhas de análise cometidas pelo método Desirability (quando analisadas a remoção de TOG e Turbidez para as condições adotadas no trabalho), como percebeu-se na não equispacidade dos pontos gerados na fronteira de Pareto. Quando se tem regiões côncavas, não há análise do método formando espaços na fronteira como entre a remoção de TOG de 75% e 76% e gerando respostas não muito confiáveis, pois apresentaram variações em seus resultados. Percebeu-se uma alteração nas respostas quando há a variação dos pesos. Já no método NBI construiu fronteiras de Pareto contínuas e equispaçadas, independentemente da distribuição dos pesos entre cada uma das funções objetivo. Ele possui a restrição  $x^Tx$  que faz com que ele pare em um ponto e não vai para o infinito durante as análises, restringindo o conjunto de respostas analisadas e aumentando a confiabilidade do resultado.

Algumas vantagens em se utilizar o método NBI: quando se tem combinações de todas as funções objetivos em um único objetivo ele é capaz de gerar uma fronteira de pareto equiespaçada, independentemente da distribuição dos pesos ou das escalas relativas entre n funções objetivo; as soluções pareto ótimas são obtidos independente da convexidade; não

requer qualquer conhecimento prévio de "metas viáveis", sobre as técnicas de otimização multiníveis, pois podem ser alcançados mais objetivos além dos analisados (COSTA, 2017).

# 4.8 Correção entre as respostas e análise da Fronteira de Pareto

Quando as respostas apresentam uma correlação positiva entre as respostas analisadas, ocorre uma inversão à fronteira de Pareto, o que contextualiza como já apresentado respostas equivocadas. O aumento da remoção de turbidez, tem e deve estar associado a remoção de TOG, evidenciando assim uma correlação postiva. A correlação positiva, leva quase uma sobreposição dos pontos na fronteira, que quando associados a pesos se movem em uma mesma direção e sentido ao longo do plano (NAVES, 2017).

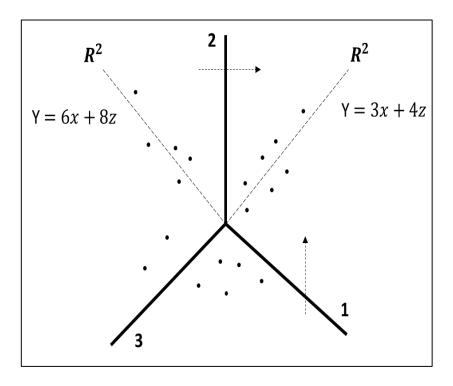
A partir dos modelos quadráticos construídos, verificou-se uma elevada correlação positiva entre as respostas principais, remoção de tubidez e remoção de TOG (Tabela 15).

Tabela 15: Correlação das variáveis

Correlação de Pearson	0,513
Valor-P	0,073

A fim de manter o aspecto normal da fronteira, primeiramente deve-se invertê-la, de forma que contextualiza um aumento da remoção de turbidez com aumento da remoção de TOG. A inversão ocorre por processos algébricos, no entanto, primeiramente há necessidade de apresentar mais duas respostas a fim de compor um grupo de quatro respostas (JOHNSON; WICHERN, 2007). Foram determinadas as variâncias de cada uma das respostas através do erro padrão, descrevendo assim, um problema de média e variância. Por meio das quatro funções encontradas (remoção de turbidez, remoção de TOG, variância da tubidez e variância do TOG) realizou a análise dos fatores, do inglês (*Factory Analyses*), com extração de dois *clusters* de respostas, um representando a variância de ambas respostas e outro a remoção de TOG e turbidez. O método de extração utilizada, foi o método dos compomentes principais (MCP) conforme a Figura 31.

Figura 31: Representação do método de componentes principais



Supondo que os pontos melhores e a melhor nuvem situam-se no quadrante 1 da Figura 31, o escalonamento feito pela análise fatorial faz com que a reta e os pontos passem para o lado do desejado. Como por exemplo para a reta y = 6x + 8z aproximar da y = 3x + 4z basta fazer a divisão da reta y = 6x + 8z por 2. Porém pode ficar alguns pontos que não foram movimentados, o que significa que mesmo realizando a combinação linear ainda está ruim, então é necessário rotacionar os eixos coordenados para melhor ajuste desses pontos. Para isso, foi escolhido o método de rotação varimax, que possui a capacidade de ajuste desses pontos. Após aplicação da analise fatorial, pode-se considerar que os eixos contruídos entre as respostas remoção de TOG e turbidez, agora são linearmente independentes.

O MCP permite identificar as medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas de informações (TRUST, 2016). Ela também consegue transformar um conjunto original de variáveis em outro conjunto, formado pelos componentes principais (CP) de dimensões equivalentes, eliminando algumas variáveis originais com pouca ou nenhuma informação (RAO, 2016). A redução de variáveis somente acontece quando as variáveis iniciais não são independentes e possuem coeficientes de correlação não-nulos.

A rotação Varimax permite simplificar a interpretação dos grupos formados, devido ao fato que cada variável original possui a tendência de se associar com um grupo (ou um pequeno

número de fatores), a medida que cada fator representa um grupo de variáveis, aumentando a separação das respostas (DEAN, 2009).

Utilizou-se do método de análise fatorial, juntamente com rotação dos eixos pelo método varimax, a fim de promover a remoção da correlação entre as respostas e a maior efetividade na separação de *clusters* (grupo de resposta). A partir desta análise, verificou-se um aumento na separação entre as respostas, possibilitando a determinação dos fatores F1 e F2, cada qual representando um *cluster* de resposta específico para remoção de turbidez e TOG e outro representando o grupo das variâncias.

O valor do fator significa o percentual da capacidade que se tem de explicar cada um dos fenômenos analisados. Como por exemplo, o fator 1 na Tabela 16 consegue explicar a remoção de turbidez em 51,2%, já o fator 2 possui um maior entendimento de 77,1%. Isso é observado sem rotacionar os eixos, ou seja, utilizando a combinação linear. Verifica-se que a capacidade de separação em grupos das quatro respostas pelo MCP, não foi bem satisfeita, o percentual de explicação de cada uma das respostas é inferior a 80%, dificultando a explicação de cada grupo por determinada resposta, o que significa que ainda possui pontos deslocados da reta.

Tabela 16: Cargas fatoriais não rotacionadas

Variável	Fator1	Fator2	Comum
Remoção de Turbidez %	-0,512	-0,771	0,857
Remoção de TOG%	-0,771	-0,396	0,752
Var turb	0,841	-0,463	0,921
Var TOG	0,901	-0,346	0,932

Tabela 17: Cargas fatoriais rotacionadas (Varimax)

Variável	Fator1	Fator2	Comum
Remoção de Turbidez %	0,005	-0,926	0,857
Remoção de TOG%	-0,419	-0,759	0,752
Var turb	0,956	0,085	0,921
Var TOG	0,941	0,216	0,932

Com a baixa separação dos grupos, utilizou a análise fatorial com rotação pelo método varimax (Tabela 17), onde observou um aumento da explicabilidade das variáveis e foi possível

notar que o fator 1 explica melhor as variâncias e o fator 2 as remoções. Apresentou um aumento da separação das respostas, com 92,6% para o fator 2 explicar as remoções. Como o método de componentes principais, ainda continha pontos que não se adequaram para o quadrante desejado, se mostraram pouco efetivo, com isso, após rotacionar, conseguiu mover esses pontos e traçar a melhor reta, consequentemente obtendo um maior valor de R² e fazendo com que os eixos se tornassem independentes.

Notou que o problema multiobjetivo se traduziu em um biobjetivo, devido as quatro respostas terem sido separadas em apenas duas, representadas pelos Fatores (F1 e F2). Estes fatores (Tabela 18) foram inseridos na matriz da superfície de resposta, onde foi possível determinar novos coeficientes para construção dos modelos representativos e consequentemente sua otimização a partir do método NBI.

Tabela 18: CCD para análise fatorial (Factory analises)

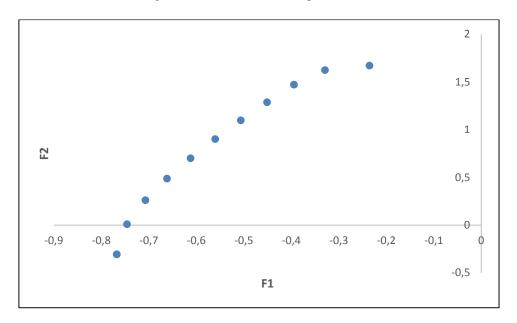
OrdemExperimental	TipoPt	рН	Rotação	F1	F2	COEF5	COEF6
1	1	-1	-1	-0,21	-0,41	-0,75	-0,54
2	1	1	-1	-0,41	-0,27	0,16	-0,43
3	1	-1	1	-1,15	2,42	-0,10	0,89
4	1	1	1	0,04	0,34	0,50	0,32
5	-1	-1,41	0	1,05	0,46	0,71	0,55
6	-1	1,41	0	1,25	-0,61	0,35	-0,56
7	-1	0	-1,41	1,70	-0,93		
8	-1	0	1,41	1,46	1,68		
9	0	0	0	-0,77	-0,43		
10	0	0	0	-0,73	-0,63		
11	0	0	0	-0,75	-0,52		
12	0	0	0	-0,72	-0,67		
13	0	0	0	-0,77	-0,43		

A partir do emprego da análise fatorial, o algoritmo do método NBI, pôde ser aplicado, com a construção da matriz payoff, que compreende a otimização individual de cada uma das funções objetivo, permitindo a construção da fronteira. Pode-se verificar, por meio da Figura 32, que com a utilização de análise fatorial juntamente com o método NBI, a fronteira de Pareto pode ser construída, sem inversão da correlação. Nota-se também na Tabela 19 que a correlação entre as novas respostas F1 e F2 foram removidas.

Tabela 19: Correlações F1 e F2

Correlação de Pearson	-0,000
Valor-P	1,000

Figura 32: Fronteira de Pareto para F1 e F2



Para cada valor dos contrutos inferidos pelos valores de F1 e F2, existem as condições experimentais de cada um dos fatores analisados, pH e rotação. A partir dessas condições experimentais, foi possível determinação dos valores de remoção de TOG e turbidez, substituindo-os nos polinômios descritos pela superfície de resposta (Tabela 20).

Tabela 20: Variáveis importantes no processo

W	F1	F2	рН	Rotação	Remoção turb	Remoção TOG
100	-0,77	-0,31	3,80	91,22	70,48	88,80
90	-0,75	0,01	3,64	92,81	69,20	86,32
80	-0,71	0,26	3,54	93,86	68,20	84,16
70	-0,66	0,49	3,45	94,71	67,31	82,11
60	-0,61	0,70	3,37	95,44	66,48	80,14
50	-0,56	0,90	3,30	96,08	65,70	78,21
40	-0,51	1,10	3,24	96,66	64,94	76,33
30	-0,45	1,29	3,18	97,21	64,21	74,47
20	-0,39	1,47	3,13	97,71	63,50	72,63
10	-0,33	1,63	3,22	98,96	63,27	69,83

0	-0,24	1,67	3,40	100,22	63,59	67,33

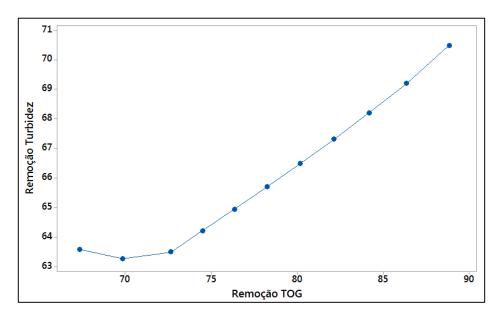
A partir desse valores encontrados, é possível notar que não existe correlação entre as respostas conforme apresentado na Tabela 21.

Tabela 21: Correlação entre remoção de TOG e turbidez

Pearson correlation	0,975
P-value	0,000

Assim, uma fronteira de Pareto pode ser descrita em termos dos novos valores de remoção de TOG e turbidez, agora sem correção positiva, portanto com um sentindo que apresenta de acordo com a técnica correto. A utilização da análise fatorial juntamente com análise de componentes principais, resolveu o problema, não somente a inversão do sentido da fronteira, mas no sentido estrito e técnico de cada processo. A medida em que se aumenta a remoção de TOG também ocorre uma maior remoção de turbidez, pois a remoção de óleos e graxas também está interligada aos sólidos suspensos presentes no meio analisado.

Figura 33: Fronteira de Pareto com os dados reais



O processo de inversão da fronteira possibilitou fazer outras análise como por exemplo, na Figura 34, de acordo com que aumenta o pH, aumenta a remoção de turbidez e a remoção de TOG. O ponto que atinge as maiores remoções está situado com um pH próximo a 4. Ao plotar o gráfico com relação a rotação, identifica-se o mesmo ponto do gráfico variando o pH, onde as maiores remoções estão próximas de 89% de remoção de tog e 70,5% de remoção de tubidez, com uma rotação de aproximadamente 91,5 rpm. Observa-se que ambos os gráficos possuem uma melhor remoção com pH próximo a 4 e rotação ótima de 91,5 rpm, sendo este o ponto ideal para atingir as melhores remoções.

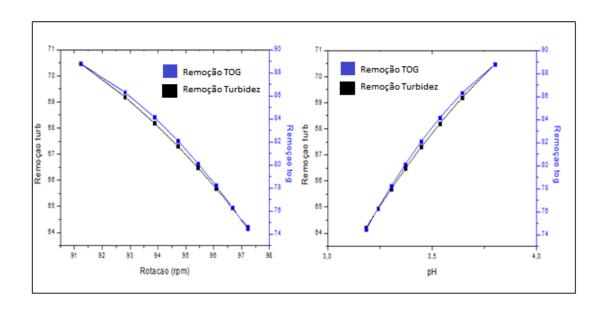


Figura 34: Variações do pH e rotação em função das remoções

Com o intuito de analisar a variância, nova variável adodata, plotou-se a Figura 35, a qual permitiu observar que a medida que diminui o valor da remoção de turbidez tem-se uma variância maior. Quando menor a remoção dos parametros adotados como respostas, maior o erro associado. Quando a remoção cai de 64% para 65% a variância cai bastante devido ao fato de ter mais sólido suspenso, depois ela estabiliza pois essa quantidade vai diminuindo.

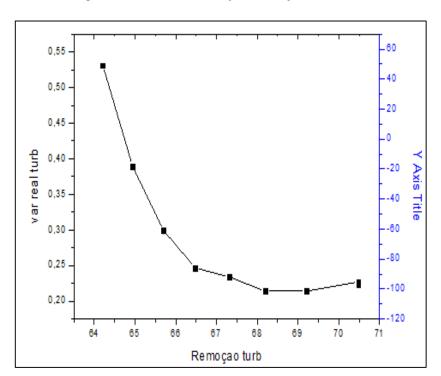


Figura 35: Variância em relação a remoção de turbidez

O comportamento é muito semelhante com o anteriormente discutido, porém os saltos são menores, pois está relacionado à maior dificuldade de remoção da tensao superficial da agua para remoção da gota de oleo, quando comparado com a propria remoção de sólidos, apresentado pela remoção de turbidez. questão da dificuldade de remover o óleo da gota de água. A variância cai a medida em que se aumenta a remoção de tog, tendendo a ficar estável próximo a uma variância de 0,3.

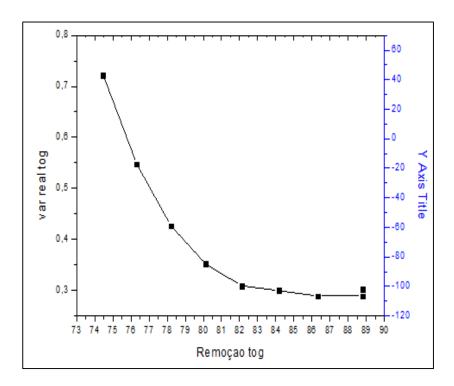


Figura 36: Variância em relação a remoção de TOG

A partir da Figura 37, que representa o gráfico de dispersão, também foi possível detectar o comportamento adequado da fronteira de Pareto. A medida que a remoção de turbidez aumenta, há um aumento considerável da remoção de TOG. A maior remoção acontece com um pH próximo a 4, e a medida que ele decai, as remoções também sofrem uma queda. Então, conclui-se que as remoções são diretamente proporcionais ao valor do pH.

70
Remoção Turbidez 68
66
64
3,0
85
Remoção TOG

Figura 37: Gráfico de dispersão 3D

#### 5. CONCLUSÃO

O tratamento da água de petróleo teve como o objetivo identificar a influência das variáveis pH e rotação no processo, buscando maximizar a remoção de turbidez e óleos e graxas na separação dos efluentes. Foi possível realizar a otimização do processo devido a presença de curvatura no modelo, permitindo assim a elaboração da superfície de resposta e consequentemente a otimização pelos métodos *Desirability* e *NBI*.

Não houve a presença de variáveis incontroláveis (ruídos) durante a execução do experimento, comprovada pelo valor da tabela de variância, percebeu-se que o modelo ajustou bem as variáveis do processo, devido o valor da falta de ajuste ter sido de 0,53 para remoção de Turbidez e 0,31 para remoção de TOG, ou seja, p-valor superior a 0,05. O experimento realizado no Jar teste mostrou ter sido executado corretamente, pois apresentou uma distribuição normal com o p-valor de 0,17 para remoção de turbidez e 0,2 para remoção de sendo superior a 0,05.

Ambos os fatores influenciam na resposta final e houve interação entre as variáveis, pois apresentaram o valor do p-valor igual a 0, ou seja, menor que 0,05. Encontrou-se a fração da variabilidade, representada pelo R<sup>2</sup> ajustado, este foi superior a 98%, o que determina o quanto a variável resposta foi explicada pelo modelo, indicando um ótimo ajuste.

A otimização pelo método *Desirability* apresentou falhas em regiões não convexas, a fronteira de Pareto foi gerada porém com uma variação grande dos resultados, devido não haver restrição nas áreas analisadas. Além disso percebeu-se que a medida que varia os pesos, as respostas também variam, mostrando um resultado não muito confiável.

Já o método NBI proporcionou encontrar resultados com menores variações quando se tem mudança por exemplo dos pesos, a fronteira de Pareto apresentou pontos equispaçados abordando uma fronteira de análise limitada, o que permite encontrar valores mais próximos aos limites de especificações, que levam à obtenção das melhores remoções.

A correção da fronteira de Pareto apresentou uma análise limitada pelo método MCP, o que mostrou ser menos eficiente para explicar os conjuntos de respostas de remoção e variância em problemas de superfície de resposta. O método varimax de rotação dos eixos coordenados produz scores de fatores com pesos mais similares que os não rotacionados, o que permitiu a construção da fronteira de Pareto sem inversão da correlação dos eixos coordenados das respostas.

#### 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuar analisando os resultados obtidos da análise de remoção de Turbidez e TOG, seria interessante realizar os testes dos pontos da fronteira a fim de verificar tecnicamente e estatisticamente se as regiões analisadas se encontram dentro do esperado. Além disso fazer os cálculos se os valores ótimos encontrados estariam dentro dos limites do CONAMA para descarte.

#### 7. REFERÊNCIAS

ALMOJJLY, A.; JOHNSON, D.; HILAL, N. Journal of Water Process Engineering Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation / sand fi lter as. v. 26, n. September, p. 17–27, 2018.

ALTHER, G. Cleaning wastewater: removing oil from water with organoclays. **Filtration+Separation**, v. 5, p. 22–24, 2008.

AMARAL-SILVA, N. et al. From a lab test to industrial application: Scale-up of Fenton process for real olive mill wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. October, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [s.l: s.n.].

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186–2195, 2012.

ANGELO, D. et al. SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO. 2015.

ANSELMI, C. et al. Adsorption of organic dyes on TiO2 surfaces in dye-sensitized solar cells: interplay of theory and experiment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 15963–15974, 2012.

ANTONOPOULOU, M. et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215–234, 2014.

ASKE, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. [s.l.] Norwegian University off Science and Technology, 2003.

BAGGA, A.; CHELLAM, S.; CLIFFORD, D. A. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 309, n. 1–2, p. 82–93, 2008.

BALLESTEROS MARTÍN, M. M. et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water research**, v. 43, n. 3, p. 653–60, fev. 2009.

BARREDO-DAMAS, S. et al. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. **Desalination**, v. 182, n. 1–3, p. 267–274, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª ed. Porto Alegre: [s.n.].

BATTESTIN, V; MATSUDA, L; MACEDO, G. Fontes e aplicações de taninos e tanases nos alimentos. **Alimentos e Nutrição**, p. 63–72, 2004.

BELTRÁN HEREDIA, J.; SÁNCHEZ MARTÍN, J. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 1215–1218, 2009.

BES-PIÁ, A. et al. Nanofiltration of biologically treated textile effluents using ozone as a pretreatment. **Desalination**, v. 167, n. 1–3, p. 387–392, 2004.

BIANCHIN, J. N. et al. Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO 2 -Nb 2 O 5 para determinação em linha de Ni (II) em matriz aquosa. **Ecletica Quimica**, v. 33, n. 4, p. 25–32, 2008.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007.

BRATSKAYA, S.; SCHWARZ, S.; CHERVONETSKY, D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2955–2961, 2004.

BRITO, T. G. et al. A normal boundary intersection approach to multiresponse robust optimization of the surface roughness in end milling process with combined arrays. **Precision Engineering**, v. 38, n. 3, p. 628–638, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**Rio de Janeiro, 2003.

CANDIOTI, LUCIANA VERA; ZAN, MARÍA M. DE; CÁMARA, MARÍA S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the

desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014.

CARDOSO, M. **EFEITO DO TIPO DE COAGULANTE NA PRODUÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. [s.l.] Florianópolis, 2003.

CARVALHO, M. EUSTÁQUIO DE. Flotação de alta taxa aplicada ao pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2003.

CERQUEIRA, V. **Teste de hipóteses para grafos aleatórios com aplicação à neurociência**. [s.l.] Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo, 2014.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1491–1496, 2009.

CHONG, S. et al. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46, n. 11, p. 3434–3470, 2012.

CLAUDIA RAMOS SANTANA, ELIANE BEZERRA CAVALCANTI, G. F. DA S. 6° Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás. n. 6, 2011.

COSTA, D. M. et al. A normal boundary intersection with multivariate mean square error approach for dry end milling process optimization of the AISI 1045 steel. **Journal of Cleaner Production**, 2015.

COSTA, D. M. D. et al. Normal boundary intersection method based on principal components and Taguchi???s signal-to-noise ratio applied to the multiobjective optimization of 12L14 free machining steel turning process. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 87, n. 1–4, p. 825–834, 2016.

COSTA, D. M. D. **Método Nbi -Eqmm Com Restrições multivariadas para otimização do Processo De Torneamento Duro**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2017.

COSTA, C. V. V. R. DE C. M. S. C. DA. Otimização dos parâmetros de pintura com múltiplas respostas: um estudo em problemas de pintura em anéis automotivos. [s.l: s.n.].

COSTANZI, R. N. Tratamento de efluentes domésticos por sistemas integrados de lodos ativados e membranas de ultrafiltração visando o reúso de água. 2007.

CRUZ, J, G, H,; MENEZES, J, C, S, S,; RUBIO, J,; SCHNEIDER, I, A, H. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. [s.l.] Campo Grande – Mato Grosso, 2005.

CUNHA, L. DE P. Avaliação do regime estacionário em experimentos de fluxo de água em colunas de solo saturado. [s.l.] Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2006.

DASGUPTA, J. et al. Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from its aqueous solutions using polyethyleneimine enhanced ultrafiltration. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 271–278, 2015.

DAVE, P. N.; KAUR, S.; KHOSLA, E. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 53–60, 2011.

DEAN, J. Choosing the Right Type of Rotation in PCA and EFA. **JALT Testing & Evaluation SIG Newsletter**, v. v. 13, p. 2009, 2009.

DEB, K. Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms. UK: [s.n.].

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed ed. São Carlos: [s.n.].

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.; NOGUEIRA VOLTAN, P. E. **Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: [s.n.].

DOMÍNGUEZ, M. et al. Chemosphere Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. v. 181, p. 168–177, 2017.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 2003.

E MOALLEM, F H J GOMES, A P PAIVA, A. A. M. A. E-LOCUÇÃO | REVISTA CIENTÍFICA DA FAEX Edição 04 – Ano 2 – 2013 105. n. 2010, p. 105–119, 2013.

EL-NAAS, M. H. et al. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 180–185, 2009.

EZZATI, A.; GOROUHI, E.; MOHAMMADI, T. Separation of water in oil emulsions using microfiltration. **Desalination**, v. 185, n. 1–3, p. 371–382, 2005.

FANCHI, J. **Petroleum Engineering Handbook**. [s.l: s.n.].

FIGUEIREDO, I. C. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO CEPT (CHEMICALLY ENHANCED PRIMARY TREATMENT) NO TRATAMENTO PRIMÁRIO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS. [s.l.] Rio de Janeiro, 2009.

FORMIGA, K. Otimização Multiobjetivo De Projetos De Redes. [s.l.] Escola de Engenharia de São Carlos - USP, 2005.

FREIRE, R. S. et al. Novas tend??ncias para o tratamento de res??duos industriais contendo esp??cies organocloradas. **Quimica Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GANESAN, T; VASANT, P; ELAMVAZUTHI, I. Normal Boundary Intersection based parametric multi-objective optimization of green sand moul system. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 32, p. 197–205, 2013.

GARBADO, I. T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

GARCIA, J. C. et al. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, v. 83, n. 3, p. 316–322, mar. 2009.

GARROTE, J. I. et al. Step coagulation/flocculation process. Water research, v. 29, n. ll, 1995.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P. Optimisation of photo-Fenton-like degradation of aqueous polyacrylic acid using Box-Behnken experimental design. **The Canadian Journal** 

of Chemical Engineering, v. 92, n. 01, p. 97–108, 2014.

GHERNAOUT, D. Entropy in the Brownian Motion (BM) and Coagulation Background Email address: **Colloid and surfaces science**, v. 2, n. 4, p. 143–161, 2017.

GOMES, C. S.; GOMES, C. S. Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro. 2014.

GOMES, J. H. DE F. et al. Global Criterion Method based on principal components to the optimization of manufacturing processes with multiple responses. **Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering**, v. 58, n. 5, p. 345–353, 2012.

GUIMARÃES, P. S. Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: avaliação preliminar. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.

HAISHURI, F. Treating oilfield wastewater. n. June, p. 14–16, 2008.

HAN, L. et al. Understanding oily wastewater treatment via membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. February, p. 284–294, 2017.

HEJAZI, T. H.; SALMASNIA, A.; BASTAN, M. Optimization of Correlated Multiple Response Surfaces with Stochastic Covariate. **International Journal of Computer Theory and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 341–345, 2013.

HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 222, p. 19–39, 2003.

IQBAL, M. et al. Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste. **Ecological Engineering**, v. 88, p. 265–275, 2016.

JAMIL, T. S. et al. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. **Journal of hazardous materials**, set. 2010.

JIA, Z.; IERAPETRITOU, M. G. Generate Pareto optimal solutions of scheduling problems using normal boundary intersection technique. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 268–280, 2007.

JING, Z. et al. Degradation Characteristics of Aniline with Ozonation and Subsequent Treatment Analysis. v. 2015, 2015.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. Applied Multivariate Statistical Analysis. [s.l: s.n.].

KALYANARAMAN, C.; KAMESWARI, K. S. B.; RAO, J. R. Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton's oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 329–337, 2014.

KEENE, N. A. et al. Pilot plant demonstration of stable and efficient high rate biological nutrient removal with low dissolved oxygen conditions. **Water Research**, v. 121, p. 72–85, 2017.

KELBALIEV, G. I. et al. Processes of the Aggregation and Coagulation of Asphaltene Particles in Petroleum and Oil Emulsion. v. 49, n. 3, p. 239–246, 2015.

KHAMPARIA, S.; JASPAL, D. K. Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, n. 1, p. 8, 2017.

KIM, Y; WECK, D. O. Adaptive Weighted Sum Method for Multiobjective Optimization. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, p. 1 - 13, 2007.

KOKAL, S. L. Crude oil emulsions. **Petroleum Engineering Handbook**, v. 1, 2006.

KONRADT-MORAES, L.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais, com a finalidade de obtenção de água tratada. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 2007.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; BORTOLI, M. Separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 11, p. 1220–1225, 2010.

LEE, K. M.; ABDUL HAMID, S. B.; LAI, C. W. Multivariate analysis of photocatalytic-mineralization of Eriochrome Black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 40–48, 2015.

M, R. H. M.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. Response Surface Methodoly: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. [s.l: s.n.].

MA, D.; CHEN, L.; LIU, R. Removal of novel antiandrogens identified in biological effluents of domestic wastewater by activated carbon. **Science of The Total Environment**, v. 595, p. 702–710, 2017.

MACKUĽAK, T. et al. Wastewater analysis: the mean of the monitoring of frequently prescribed pharmaceuticals in Slovakia. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, n. 1, p. 18, 2016.

MAGNAN, R. B. Análise da viabilidade técnica e financeira da substituição do coagulante cloreto férrico por policloreto de alumínio durante o processo físico-químico no tratamento de efluente de abatedouro avícola. p. 54, 2010.

MARLER, R. T.; ARORA, J. S. Survey of multi-objective optimization methods for engineering. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 26, n. 6, p. 369–395, 2004.

MASSÉ, L.; MASSÉ, D. I. The effect of environmental and process parameters on flocculation treatment of high dry matter swine manure with polymers. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6304–6308, 2010.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

MENDES, R. R. A. UMA CONTRIBUIÇÃO PARA A OTIMIZAÇÃO DE PORTFÓLIOS DE SÉRIES HETEROSCEDÁSTICAS USANDO PROJETO DE EXPERIMENTO DE MISTURAS: UMA ABORDAGEM DO DESIRABILITY APLICADA A MODELOS GARCH. [s.l: s.n.].

MESSAC, A.; MATTSON, C. A. Generating well-distributed sets of Pareto points for

engineering design using physical programming. **Optimization and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 431–450, 2002.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. 4. ed ed. New York: [s.n.].

MINGOTI, S. Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada: Uma Abordagem Aplicada. 2013.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. Optimization of aqueous p-aminophenol degradation by external-loop airlift sonophotoreactor using response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1221–1234, 2012.

MOHAMMADI, T. et al. Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane. **Desalination**, v. 168, n. 1–3, p. 201–205, 2004.

MOIOLI, S. et al. Assessment of MDEA absorption process for sequential H2S removal and CO2 capture in air-blown IGCC plants. **Applied Energy**, v. 183, p. 1452–1470, 2016.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. [s.l: s.n.]. v. 2

MOREIRA, Y. D. C. Aplicação do método desirability para otimização de processo com múltiplas respostas. [s.l.] UNESP, 2011.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. second ed. ed. New York: [s.n.].

NAKANO, F. DE P. Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos de casca de Eucalyptus urograndis para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

NASCIMENTO, I. O. DO C. Avaliação do processo de coagulação-floculação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2013.

NAVES, F. L. et al. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. January 2017, p. 413–439, 2017.

NAVES, F. L. MÉTODO DE INTERSECÇÃO NORMAL DE FRONTEIRA POR ANÁLISE FATORIAL APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES. [s.l.] Iniversidade Federal de Itajubá, 2017.

NETO, A. R. P. Modelo híbrido de otimização multiobjetivo para formação de células de manufatura. [s.l.] USP, 2008.

OGUZ, E.; KESKINLER, B. Removal of colour and COD from synthetic textile wastewaters using O3, PAC, H2O2 and HCO3-. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2–3, p. 753–760, 2008.

OLIVEIRA, L. G. DE. FUNDAMENTOS DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E SUAS APLICAÇÕES EM MANUFATURA AVANÇADA: UMA ANÁLISE CRÍTICA. [s.l: s.n.].

ÖZACAR, M.; ŞENGIL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 2003.

PAIVA, A. P.; FERREIRA, J. R.; BALESTRASSI, P. P. A multivariate hybrid approach applied to AISI 52100 hardened steel turning optimization. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1–3, p. 26–35, 2007.

PAIVA, A. P. DE. Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em Otimização de Processos de Manufatura com Múltiplas Respostas Correlacionadas Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em Otimização de Processos. [s.l: s.n.].

PAULA, T. I. DE et al. Uma abordagem baseada no método de interseção normal à fronteira, análise de componentes principais e sinal ruído de taguchi para a otimização do processo de torneamento do aço 12114. [s.l: s.n.].

PAVANELLI, G. Eficiência De Diferentes Tipos De Coagulantes Na Coagulação, Floculação E Sedimentação De Água Com Cor Ou Turbidez Elevada. [s.l.] São Carlos, 2001.

PELEGRINO, E. C. F. EMPREGO DE COAGULANTE À BASE DE TANINO EM SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR UASB POR FLOTAÇÃO. [s.l.] São Carlos, 2011.

PEREIRA, S. V. Degradação da Atrazina pelo processo UV/H2O2 e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica. p. 168, 2011.

PIMENTA, C. D. et al. Aplicação das metodologias Desirability e Simplex para otimização das propriedades mecânicas em arames de aço temperados. **Production**, n. x, p. 598–610, 2014.

PINTO, T. C. DE S. Aplicação de Técnicas Clássicas Para Polpas Não Floculadas De Dimensionamento de Espessadores Aplicadas a Suspensões de Salmoura e Lodo Biológico. 2007.

PISARENKO, A. N. et al. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 316–326, 2012.

PREARO, L. C. O USO DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS EM DISSERTAÇÕES E TESES SOBRE O COMPORTAMENTO DO CONSUMIDOR: UM ESTUDO EXPLORATÓRIO. 2008.

PUNZI, M. et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290–299, 2015.

PUSPITA, P.; RODDICK, F.; PORTER, N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 337–347, 2015.

RAO, C. R. ET AL. The Use and Interpretation of Principal Component Analysis in Applied Research. **Springer on behalf of the Indian Statistical Institute**, p. 45–46, 2016.

RASOOL, M. A. et al. Use of a plant-based coagulant in coagulation-ozonation combined treatment of leachate from a waste dumping site. **Ecological Engineering**, v. 90, p. 431–437, 2016.

ROSENZWEIG, S. et al. Optimizing the physical-chemical properties of carbon nanotubes (CNT) and graphene nanoplatelets (GNP) on Cu(II) adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 410–417, 2014.

SABIONI, R. C. Otimização de um Processo Industrial de Filagem: uma Comparação entre Métodos Multiobjetivo. [s.l.] UNIFEI, 2018.

SAHOO, P.; PRATAP, A.; BANDYOPADHYAY, A. Modeling and optimization of surface roughness and tool vibration in CNC turning of Aluminum alloy using hybrid RSM-WPCA methodology. **International Journal of Industrial Engineering Computations**, v. 8, p. 385–398, 2017.

SALAHI, A. et al. Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 235–242, 2010.

SALGADO JÚNIOR, A. R. OTIMIZAÇÃO DE MÚLTIPLOS DUAIS CORRELACIONADOS NO PROCESSO DE TORNEAMENTO DO AÇO DE CORTE FÁCIL ABNT 12L14. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**, p. 146, 2010.

SALMASNIA, A.; KAZEMZADEH, R. B.; NIAKI, S. T. A. An approach to optimize correlated multiple responses using principal component analysis and desirability function. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 62, n. 5–8, p. 835–846, 2012.

SAMPAIO, P. R. Teoria, métodos e aplicações de otimização multiobjetivo. [s.l.] USP, 2011.

SÁNCHEZ-MARTIN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tanninbased coagulant. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2051–2058, 2010.

SANTANA, C. R. Tratamento de água produzida através do processo de flotação

utilizando a Moringa Oleifera Lam como coagulante natural. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2009.

SANTOS, H. R. DOS. COAGULAÇÃO/PRECIPITAÇÃO DE EFLUENTES DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO EXPANDIDO E DE SISTEMA DE LODO ATIVADO PRECEDIDO DE REATOR UASB, COM REMOÇÃO DE PARTÍCULAS POR SEDIMENTAÇÃO OU FLOTAÇÃO. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

SANTOS, T. M. et al. Estudo do tratamento físico químico da água produzida utilizando Moringa oleifera Lam em comparação ao sulfato de alumínio. **Exacta**, v. 9, n. 3, p. 317–321, 2011.

SARTORIO, S. D. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Aplicações de técnicas de análise multivariada em experimentos agropecuários usando o software R Piracicaba 2008, 2008.

SCHONS, M. E. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

SHAKER, M. A.; YAKOUT, A. A. Optimization, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) ions adsorption onto N-maleated chitosan-immobilized TiO2 nanoparticles from aqueous media. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 154, p. 145–156, 2016.

SHAMAEI, L. et al. Treatment of oil sands produced water using combined electrocoagulation and chemical coagulation techniques. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 560–572, 2018.

SHARMA, P. et al. Shearing box simulations of the MRI in a collisionless plasma. **The Astrophysical Journal**, v. 637, n. 2, p. 952–967, 2006.

SHAYKHI, Z. M.; ZINATIZADEH, A. A. L. Statistical modeling of photocatalytic degradation of synthetic amoxicillin wastewater (SAW) in an immobilized TiO2 photocatalytic reactor using response surface methodology (RSM). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1717–1726, jul. 2014.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, v. 83, p. 1443–1460, 2011.

SOCIETY, A. American Society for Quality Review Author (s): Richard F. Gunst Review by: Richard F. Gunst Published by: Taylor & Francis, Ltd. on behalf of American Statistical Association and American Society for Quality Stable URL: http://www.jstor.org/stab. v. 38, n. 3, p. 285–286, 2016.

SOUSA, P. A. Espessamento de Polpas. p. 49, 2012.

STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; MARTINS, A. F. Study of metal distribution in raw and screened swine manure. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 37, p. 239–244, 2009.

STENDER, A. S. Reologia de Hidratos em emulsões água em óleo na presença de ciclopentano. [s.l.] PUC - Rio de Janeiro, 2015.

STORCHAI, E. I. et al. A New-Generation Pilot Ozone-Generating Plant. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 50, n. 11–12, p. 784–790, 2015.

SUKRITI et al. Sequestration of dyes from artificially prepared textile effluent using RSM-CCD optimized hybrid backbone based adsorbent-kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 176–187, 2017.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O3, UV, and TiO2 for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

TADROS, T. F. Emulsion Science and Technology: A General Introduction. [s.l: s.n.].

TAKAHASHI, R. H. C. Otimização Escalar e Vetorial. v. 1, p. 2007, 2007.

TEODOSIO, J. R. Ppeq. 2015.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 1ª edição ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

TORRADES, F. et al. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 573–581, 2004.

TRUST, B. Biometrika Trust A Note on Bayes Designs for Inference Using a Hierarchical Linear. **Oxford University Press on behalf of Biometrika**, p. 31–48, 2016.

UYEDA, C. A. Influência da aplicação de vinhaça na condutividade hidráulica do solo saturado e no escoamento superficial. [s.l.] Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009.

VAHIDINASAB, V.; JADID, S. Normal boundary intersection method for suppliers' strategic bidding in electricity markets: An environmental/economic approach. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 6, p. 1111–1119, 2010.

VANACÔR, R. N. AVALIAÇÃO DO COAGULANTE ORGÂNICO VETA ORGANIC UTILIZADO EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

VAZ, C. et al. Use of the extract of the flower of Musa sp., in the treatment from coagulation – Flocculation, of iron ore fines. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1155–1160, 2018.

VINCENZO NADDEO, A. C. Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 04, n. 08, p. 222–230, 2013.

WANG, Y. et al. Investigation of microfiltration for treatment of emulsified oily wastewater from the processing of petroleum products. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1223–1227, 2009.

WATSON, M. A. et al. Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, 2016.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo. Fundação C ed. Belo Horizonte: [s.n.].

WIGH, A. et al. Proposal to optimize ecotoxicological evaluation of wastewater treated by conventional biological and ozonation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 4, p. 3008–3017, 2016.

WU, Q. et al. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 359–364, 2016.

WU, Y. et al. Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH2-MCM-41 using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, nov. 2013.

XAVIER, G. A. Otimização Multiobjetivo No Controle Integrado Do. 2012.

XIA, W.; LI, Y.; NGUYEN, A. V. Improving coal flotation using the mixture of candle soot and hydrocarbon oil as a novel flotation collector. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 1183–1189, 2018.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZHANG, J. T.; GUO, J.; ZHOU, B. Linear hypothesis testing in high-dimensional one-way MANOVA. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 155, p. 200–216, 2017a.

ZHANG, J. T.; GUO, J.; ZHOU, B. Linear hypothesis testing in high-dimensional one-way MANOVA. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 155, p. 200–216, 2017b.

ZIMPEL, F. Desempenho de coagulantes combinados para tratamento de efluentes de curtume. [s.l.] Porto Alegre, 2013.

ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. Treatment-of-oil-in-water-emulsions-by-coagulation-and-dissolved-air-flotation\_2000\_Colloids-and-Surfaces-A-Physicochemical-and-Engineering-Aspects.pdf. v. 172, p. 153–161, 2000.