

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**Pró-Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção**

**ESTUDO DA MINIMIZAÇÃO DE ERRO NAS  
MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE EMULSÕES POR  
TITRAÇÃO KARL-FISCHER UTILIZANDO-SE  
PROJETO DE EXPERIMENTOS**

**Anderson Paulo de Paiva**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciências em Engenharia de Produção**

**Orientadores: Prof. Pedro Paulo Balestrassi**

**Prof. Marcos Aurélio de Souza**

**Itajubá, fevereiro de 2004.**

*Dedico este trabalho à minha esposa CECÍLIA,  
cujo incessante e imensurável incentivo ajudou a  
transformar sonhos em realidades!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a DEUS, princípio e fim de tudo o que é vivente, razão de toda existência, por ter me proporcionado o dom da vida;

Aos meus pais, pelo incentivo irrestrito que sempre me deram em todos os meus projetos de vida;

À minha esposa Cecília, minha fiel incentivadora desde o tempo em que tudo não passava de uma inquietante vontade; pela sua compreensão, amor e carinho em todos os momentos;

Ao Prof. Pedro Paulo Balestrassi, meu orientador e pessoal amigo, por ter me ajudado a enxergar muito além das minhas possibilidades;

Ao Prof. Marcos Aurélio de Souza, co-orientador deste trabalho, pela sua competência, paciência, humildade, sinceridade e abundante generosidade;

Ao Prof. Luiz Fernando Barca, pelo grande apoio dado no campo da Metrologia;

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Produção da UNIFEI, pelas inúmeras contribuições e relevantes ensinamentos;

Ao Prof. Roberto Alves de Almeida, responsável pelo Programa ANP/ PRH-16, pela sua inestimável colaboração e atenção;

À ANP – Agência Nacional do Petróleo, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iii
LISTA DE QUADROS .....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xi
<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2 – OBJETIVO .....	1
1.2.1 - TEMA .....	1
1.2.2 - DELIMITAÇÕES DO TEMA .....	2
1.2.3 - OBJETIVO PRINCIPAL .....	2
1.2.4 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.2.5 - OBJETIVOS SECUNDÁRIOS .....	3
1.3 – JUSTIFICATIVAS.....	4
1.4 – LIMITAÇÕES .....	5
1.5 - PROBLEMAS DE PESQUISA.....	6
1.6 - OBJETO DE ESTUDO .....	7
1.7 – PROPOSIÇÕES .....	7
1.8 - METODOLOGIA DE PESQUISA.....	8
1.9 - VARIÁVEIS DE ESTUDO .....	9
1.9.1 - DEPENDENTES (Y).....	9
1.9.2 - INDEPENDENTES (X).....	9
1.10 - ESTRUTURA DO TRABALHO.....	10

<b>2 – EMULSÕES</b> .....	12
2.1 – DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES.....	12
2.1.1 – CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES.....	13
2.1.2 – APLICAÇÕES DAS EMULSÕES .....	13
2.1.3 – IMPORTÂNCIA DAS MEDIDAS DE COMPOSIÇÃO.....	15
2.2 – ESTABILIDADE DAS EMULSÕES .....	16
2.3 – MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO EM EMULSÕES .....	16
2.3.1 – PRINCIPAIS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE COMPOSIÇÃO .....	17
2.3.2 – TITRAÇÃO KARL-FISCHER .....	18
2.4 – PARÂMETROS DE EMULSIFICAÇÃO .....	21
2.4.1 – INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO MECÂNICA .....	23
2.4.2 – AGITAÇÃO VERSUS TAMANHO DE GOTA .....	23
2.4.3 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO.....	23
2.4.4 – INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE AGITAÇÃO.....	24
2.4.5 – INFLUÊNCIA DA POSIÇÃO DO AGITADOR NO TANQUE .....	24
2.4.6 – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO ÁGUA-ÓLEO.....	25
2.4.7 – INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE E DA TEMPERATURA .....	25
2.4.8 – INFLUÊNCIA DA GRAVIDADE ESPECÍFICA .....	26
2.5 – ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	27
2.5.1 – TEORIA DA ESFERA EQUIVALENTE.....	27
2.6 – MODELAMENTO PROBABILÍSTICO DE UMA D.T.G. ....	31
2.7 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS.....	35
2.7.1 – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DO MALVERN.....	36
<b>3 – PROJETOS DE EXPERIMENTOS (DOE)</b> .....	38
3.1 – INTRODUÇÃO.....	38
3.1.1 – ESTRATÉGIA DO DOE .....	40
3.2 – O PROJETO PADRÃO.....	41
3.3 – FATORIAIS FRACIONÁRIOS.....	45
3.3.1 – MEIA-FRAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO $2^K$ .....	46
3.4 – METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	48
3.4.1 - CENTER POINTS .....	50

3.5 – CENTRAL COMPOSITE DESIGN .....	52
3.6 - OTIMIZAÇÃO DE UMA ÚNICA RESPOSTA .....	54
<b>4 - INCERTEZA EM MEDIÇÕES.....</b>	<b>56</b>
4.1 – ASPECTOS GERAIS.....	56
4.2 – MEDIÇÃO .....	56
4.2.1 – QUANTIDADE E VALOR DE UMA QUANTIDADE .....	57
4.2.2 – MENSURANDO .....	57
4.3 – MÉTODOS DE MEDIÇÃO.....	57
4.4 - ERROS PRESENTES EM MEDIÇÕES .....	57
4.4.1 – ERRO ABSOLUTO .....	57
4.4.2 – ERRO RELATIVO, PERCENTUAL E DISCREPÂNCIA.....	58
4.5 – ERROS MATEMÁTICOS.....	58
4.6 – ERROS FÍSICOS .....	59
4.7 - ERROS SISTEMÁTICOS E ALEATÓRIOS.....	59
4.8 - INCERTEZA DE MEDIÇÃO.....	60
4.9 - AVALIAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO.....	61
4.9.1 - AVALIAÇÃO DO TIPO “A” E DO TIPO “B” .....	61
4.10 – INCERTEZA PADRÃO COMBINADA.....	62
4.11 - GRANDEZAS DE ENTRADA CORRELACIONADAS.....	63
4.12 - INCERTEZA EXPANDIDA .....	64
4.12.1 - FATOR DE ABRANGÊNCIA – (k).....	64
<b>5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>65</b>
5.1 - HOMOGENEIZAÇÃO – FASE 1 .....	67
5.1.1 – A UTILIZAÇÃO DO MALVERN .....	67
5.1.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DA FASE 1 .....	71
5.1.3 –SOFTWARE DE ANÁLISE DO MALVERN™ MASTERSIZER .....	77
5.1.4 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	80
5.2 - MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – FASE 2 .....	80
5.2.1 - TAXA FINAL DE TITRAÇÃO E TAXA DE	

GERAÇÃO DE IODINA .....	81
5.3 – PROCEDIMENTOS DE GERAÇÃO DE EMULSÃO .....	82
5.3.1 – PROCEDIMENTO A .....	82
5.3.2 - PROCEDIMENTO B (SUPER TRITURAÇÃO) .....	84
<b>6 - ANÁLISE DE RESULTADOS .....</b>	<b>87</b>
6.1 – FASE DE HOMOGENEIZAÇÃO (FASE 1).....	87
6.2 – FATORIAL COMPLETO – MINIMIZAÇÃO DE C.V. %.....	92
6.3 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA C.V. %.....	98
6.3.1 - ANÁLISE DO MODELO POLINOMIAL .....	99
6.4 – PONTO ESTACIONÁRIO .....	104
6.5 – MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO - FASE 2 .....	105
6.5.1 - FATORIAL COMPLETO 2 <sup>k</sup> .....	105
6.5.2 – INCERTEZA PADRÃO COMBINADA E EXPANDIDA .....	106
6.5.2.1 – INCERTEZA PARA O PROCEDIMENTO “A” .....	107
6.5.2.2 –INCERTEZA PARA O PROCEDIMENTO “B” .....	108
6.5.3 - ANÁLISE DO FATORIAL COMPLETO DA FASE 2 .....	110
6.6 – FATORIAL COMPLETO – VOLUME 20 GOTAS .....	118
6.6.1 – A NATUREZA POSITIVA DA RESPOSTA ERRO .....	124
6.7 – AJUSTE ESTATÍSTICO DE DTG .....	125
6.7.1 – TESTES DE ADERÊNCIA .....	127
6.8 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO .....	129
6.8.1 – ANOVA DOS PARÂMETROS DE AGITAÇÃO .....	129
6.8.2 – ANÁLISE DE REGRESSÃO DOS PARÂMETROS DE AGITAÇÃO .....	133
<b>7 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>135</b>
7.1 – CONCLUSÃO.....	135
7.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	138

APÊNDICE .....	140
ANEXOS .....	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	191
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR .....	195



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Emulsão W/O.....	12
<b>Figura 2.2</b> - Representação do Vaso de Titração Karl-Fischer Columétrico.....	20
<b>Figura 2.3</b> - Equipamento de Titração Karl-Fischer Columétrico.....	21
<b>Figura 2.4</b> – Diâmetros característicos equivalentes de uma partícula.....	28
<b>Figura 2.5</b> – Assimetria da Distribuição Lognormal.....	30
<b>Figura 2.6</b> – Distribuição Lognormal com média 0 e diferentes valores para $\sigma$ .....	34
<b>Figura 2.7</b> – Princípio de Difração aplicado ao Malvern.....	36
<b>Figura 3.1</b> - Representação gráfica de um Central Composite Design.....	53
<b>Figura 3.2</b> – Estratégia de Otimização Experimental.....	55
<b>Figura 5.1</b> – Visão Esquemática do Procedimento Experimental.....	66
<b>Figura 5.2</b> – Procedimento de coleta das amostras para análise pelo Malvern.....	69
<b>Figura 5.3</b> – Banho Termostático.....	72
<b>Figura 5.4</b> – Tipo de Agitador utilizado.....	72
<b>Figura 5.5</b> – Homogeneização da Emulsão de Água em Óleo.....	73
<b>Figura 5.6</b> – Diluição da amostra de emulsão.....	74
<b>Figura 5.7</b> – Analisador de Partículas Malvern MasterSizer™.....	76
<b>Figura 5.8</b> – Equipamentos e Software de Análise de Partícula de Emulsões.....	76
<b>Figura 5.9</b> – Análise de Distribuição de Tamanho de Gota (Amostra Única).....	77
<b>Figura 5.10</b> – Comandos do Software Analisador de Partículas.....	78
<b>Figura 5.11</b> – Análise de várias amostras simultâneas (PEC, CEM, PDB).....	79
<b>Figura 5.12</b> – Análise do Malvern após o corte de Bolhas de Ar.....	80
<b>Figura 5.13</b> – Centro de Usinagem (FADAL).....	83
<b>Figura 5.14</b> – Balança analítica e liquidificador utilizados na pesquisa.....	84
<b>Figura 5.15</b> – Bancada de Experimentação – Procedimento B.....	85
<b>Figura A.1</b> – Regiões de Rejeição e Aceitação de Ho.....	157
<b>Figura A.2</b> – Avaliação de Erros de Decisão.....	158
<b>Figura A.3</b> – Representação de $\alpha$ e $\beta$ .....	158

---

<b>Figura A.4</b> – Caminho da Máxima Ascensão.....	176
<b>Figura B.1</b> – Representação da Distribuição Retangular.....	179
<b>Figura B.2</b> – Representação da Distribuição Trapezoidal.....	181

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Técnicas de Medição de Composição de Emulsões. ....	18
<b>Tabela 3.1</b> – Ordem Padrão para um experimento com 3 fatores em dois níveis. ....	44
<b>Tabela 3.2</b> – Tabela de Sinais para o Fatorial Fracionário $2^{3-1}$ .....	46
<b>Tabela 5.1</b> – Níveis experimentais para os Fatores adotados na Fase 1. ....	71
<b>Tabela 5.2</b> – Exemplo de Cálculo das Massas de Óleo e Água necessários à geração de uma emulsão de concentração conhecida. ....	74
<b>Tabela 5.3</b> – Tabela de Cálculo do Coeficiente de Variação das Emulsões. ....	76
<b>Tabela 5.4</b> – Parâmetros e Níveis utilizados na Fase 2. ....	81
<b>Tabela 5.5</b> – Planilha de Cálculo das Massas de Petróleo e Água necessárias à geração das Emulsões. ....	84
<b>Tabela 5.6</b> – Planilha de Cálculo das Massas de Petróleo e Água para a Emulsão. ....	87
<b>Tabela 6.1</b> – Resultados para o Fatorial Fracionário de C.V. %. ....	88
<b>Tabela 6.2</b> – Cálculo dos efeitos principais e interações do Fatorial Fracionário para C.V. %. ....	88
<b>Tabela 6.3</b> – ANOVA para Coeficiente de Variação C.V. % (Unidades Codificadas)....	88
<b>Tabela 6.4</b> – Resultados para o Fatorial Completo de C.V. %. ....	92
<b>Tabela 6.5</b> – Fatorial Completo com <i>Center Points</i> para C.V. %. ....	93
<b>Tabela 6.6</b> – ANOVA do fatorial completo para o Coeficiente de Variação ( C.V. %) .....	93
<b>Tabela 6.7</b> – Resultados do <i>Central Composite Design</i> para C.V. %. ....	98
<b>Tabela 6.8</b> – Análise do Modelo Polinomial para o Coeficiente de Variação (C.V. %). ..	99
<b>Tabela 6.9.A</b> – Coeficientes de Regressão Estimados para o Coeficiente de Variação (C.V. %) – COM BLOCOS .....	100
<b>Tabela 6.9.B</b> – Coeficientes de Regressão Estimados para o Coeficiente de Variação (C.V. %) – SEM BLOCOS .....	100
<b>Tabela 6.10</b> – ANOVA para Coeficiente de Variação (C.V. %). ....	101
<b>Tabela 6.11</b> – Incerteza Combinada ( $U_c$ ) e Expandida ( $U$ ) para o Procedimento A. ....	108
<b>Tabela 6.12</b> – Incerteza Combinada ( $U_c$ ) e Expandida ( $U$ ) para o procedimento B. ....	109
<b>Tabela 6.13</b> – Fatorial Completo para a Concentração Medida de Água em Óleo. ....	110

<b>Tabela 6.14</b> – Análise de Efeitos Principais e Interações da Medição de Concentração da Emulsão. ....	111
<b>Tabela 6.15</b> – ANOVA Concentração (Unidades Codificadas). ....	112
<b>Tabela 6.16</b> – Fatorial Completo utilizando-se Volume de 20 gotas. ....	118
<b>Tabela 6.17</b> – ANOVA para os efeitos principais do Fatorial Completo para a Concentração – Volume 20 gotas. ....	118
<b>Tabela 6.18</b> – Distribuição do Tamanho de Gota de Emulsões por incidência de Canais. ....	126
<b>Tabela 6.19</b> – Comparações entre as principais Distribuições Contínuas de Probabilidade. ....	127
<b>Tabela 6.20</b> – Valores experimentais de $D(V; 0,5)$ . ....	130
<b>Tabela 6.21</b> – ANOVA com duas classificações para Diâmetro. ....	130
<b>Tabela 6.22</b> – Diâmetro de Gota em função da Energia de Agitação Fornecida à Emulsão. ....	130
<b>Tabela 6.23</b> – ANOVA Diâmetro (Em função da energia entregue ao fluido). ....	132
<b>Tabela 6.24</b> – Análise de Regressão Log-log. ....	133

### **TABELAS DO APÊNDICE**

<b>Tabela A.1</b> – Pesagens de M1, M2 e (M1+M2). ....	141
<b>Tabela A.2</b> – Massas de Petróleo Corrigidas. ....	142

### **TABELAS DOS ANEXOS**

<b>Tabela A.1</b> – Exemplo de Níveis e Fatores. ....	145
<b>Tabela A.2</b> – Estratégia <i>OFAT</i> para 3 fatores em dois níveis. ....	145
<b>Tabela A.3</b> – Experimentos complementares ao <i>OFAT</i> . ....	146
<b>Tabela A.4</b> – Arranjo Fatorial em dois níveis para dois fatores. ....	147
<b>Tabela A.5</b> – Cálculo do Efeito Principal do Fator Temperatura. ....	148
<b>Tabela A.6</b> – Cálculo do Efeito Principal do Fator Pressão. ....	148
<b>Tabela A.7</b> – Tabela de coeficientes para o cálculo de Interação. ....	151
<b>Tabela A.8</b> – Cálculo do Efeito de Interação entre Temperatura e Pressão. ....	151
<b>Tabela A.9</b> – Planejamento Fatorial Fracionário $2^{4-1}$ com I=ABCD. ....	152
<b>Tabela A.10</b> – Estimativas dos Efeitos. ....	153

---

<b>Tabela A.11</b> – Dados para um fatorial com 2 fatores, 2 níveis e 4 réplicas. ....	155
<b>Tabela A.12</b> – Hipóteses presentes em uma ANOVA.....	159
<b>Tabela A.13</b> – Tabela de ANOVA para os dados da tabela A.11 .....	163
<b>Tabela A.14</b> – Resíduos para cada tratamento. ....	167

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 3.1</b> – Repetição de Experimentos.....	42
<b>Quadro A.1</b> – Arranjo Geral para Fatoriais em dois níveis.....	159
<b>Quadro A.2</b> – Fórmulas para o Cálculo das Somas de Quadrados de Anova para 2 fatores. ....	160
<b>Quadro A.3</b> – Tabela de ANOVA.....	162

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADJ SS	Soma de Quadrados Ajustada
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
CCC	<i>Central Composite Design (Circunscrito)</i>
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CCF	<i>Central Composite Design (Face Centrada)</i>
CCI	<i>Central Composite Design (Inscrito)</i>
CDF	<i>Cumulative Distribution Function</i>
CEM	Centro e Meio
COEF	Coefficiente
D	Diâmetro de uma partícula
d	Número de coeficientes
DF	<i>Degree of Freedom</i> (Graus de Liberdade)
DMAIC	Metodologia Six Sigma ( <i>Define, Measure, Analysis, Improve, Control</i> )
DOE	<i>Design of Experiments</i>
DTG	Distribuição de Tamanho de Gota
F	Distribuição F de Fisher e Snedecor
FDP	Função Densidade de Probabilidade
GL	Graus de Liberdade
GUM	<i>Guide of Uncertainty Measurement</i>
k	Número de Fatores de um experimento
K	Fator de Abrangência
K-F	Karl Fischer
Md	Mediana
ME	Erro Médio
MS	Média Quadrática
MSe	Média Quadrática do Erro
N	Velocidade de Rotação
N	Número de Experimentos
n	Número de termos
O/W	<i>Oil in Water</i>
OFAT	<i>On factor at a time</i>
P	Pressão
P	<i>P-Value</i>
PDB	Parede Direita (em baixo)
PEC	Parede Esquerda (em Cima)
PETEX	<i>Petroleum Extension Service</i>

---

PRH-16	Programa de Recursos Humanos para do Setor de Petróleo e Gás
PSE	<i>Pseudo-Standard Error</i>
PSI	<i>Pounds Square Inch</i>
RPM	Rotações por Minuto
RSM	<i>Response Surface Methodology</i>
S	Desvio Padrão
SE	Erro Padrão
SE COEF	Erro Padrão do Coeficiente
SEQ SS	Soma de Quadrados
SG	Gravidade Específica
SS	Soma de Quadrados
SSa	Soma de Quadrados do tratamento de linha
SSab	Soma de Quadrados da interação entre A e B
SSb	Soma de Quadrados do tratamento de coluna
SSe	Soma de Quadrados devido ao Erro Experimental
SSqp	Soma de Quadrados para a curvatura
SSt	Soma de Quadrados Total
T	Temperatura
t	Distribuição t de Student
T	Estatística de teste da significância dos efeitos
TFT	Taxa Final de Titração ( <i>End Level</i> )
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
U	Incerteza Expandida
Uc	Incerteza Combinada
W/O	<i>Water in Oil</i>
W/O/W	<i>Water in Oil in Water Emulsions</i>
Y	Resposta



## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}$	Grau
$\bar{y}_c$	Média das respostas no ponto central
$\bar{y}_f$	Média das respostas dos pontos fatoriais
$\bar{Y}$	Médias das Respostas de um experimento
$C_p^n$	Combinação de $n$ elementos tomados $p$ a $p$
$X'$	Matriz transposta da Matriz $X$
$\mu$	Média geral
$\alpha$	Nível de significância
$\varepsilon$	Erro experimental
$\sigma$	Desvio Padrão
$\eta$	Superfície de Resposta
$\alpha$	Distância entre o <i>Center Point</i> e o <i>Axial Point</i>
$\partial$	Derivada Parcial
$\forall$	Para qualquer valor
$\alpha, \beta$	Extremos de uma distribuição retangular (Uniforme)
$\beta_i$	Coefficientes do polinômio algébrico
$\xi_i$	Nível da variável natural
$\Delta x_i$	<i>Step Size</i>
$1-\beta$	Poder do Teste
A	Níveis do Fator A
B	Níveis do Fator B
C.V.%	Coefficiente de Variação do diâmetro mediano de gota
CONC%	Teor de água identificado na amostra pelo Karl-Fischer
$D(v; 0,9)$	Percentil 90 (90%)
$D(v; 0,1)$	Percentil 10 (10%)
$D(V; 0,5)$	Diâmetro mediano de gotas de água em emulsões
$D[1,0]$	Diâmetro representativo de comprimento
$D[2,0]$	Diâmetro representativo de área
$D[3,0]$	Diâmetro representativo de volume
$D[3,2]$	Momento Ponderado por área
$D[4,3]$	Momento Ponderado por volume
$F_o$	Estatística crítica de Fisher
$H_0$	Hipótese Nula
$H_1$	Hipótese Alternativa
Lc	Combinação Linear
$n_c$	Número de pontos centrais
$n_f$	Número de pontos fatoriais
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
S	Segundo
$X_n$	Variável Aleatória
$y_i$	Respostas

## RESUMO

PAIVA, A. P. *Estudo da Minimização de Erro nas Medições de Concentração de Emulsões por Titração Karl-Fischer utilizando-se Projeto de Experimentos*. Itajubá, 215p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá (2004).

A medida de concentração de água em petróleo é muito importante industrialmente. E, muito embora, sua aplicação principal seja a indústria do petróleo, o conhecimento da composição das emulsões é importante em muitas outras aplicações. Uma medida precisa das taxas de água e petróleo presente nas emulsões é um importante item da qualidade do produto.

Uma “emulsão” é um sistema bifásico óleo/água onde uma das fases está dispersa na forma de gotas na outra. Neste trabalho serão utilizadas emulsões do tipo água em óleo, designado como W/O. Este tipo de emulsão é formado por gotas de água dispersas em uma matriz de petróleo. Este é o tipo de emulsão mais comumente encontrada na indústria do petróleo.

As Emulsões são encontradas em quase todas as fases da produção do petróleo. Na forma de óleo cru, o petróleo emerge dos reservatórios naturais acompanhada da água, passando por estreitas passagens existentes em rochas porosas. Isto cria uma condição muito favorável à formação das emulsões. Além disso, as bombas utilizadas para trazer o petróleo até a superfície e outros elementos de tubulação como válvulas e reduções, são também importantes maneiras de se favorecer o surgimento das emulsões.

Entre as técnicas destrutivas de medição de composição, a Titração Karl-Fischer Columétrica poder ser definida como a mais popular. Este método envolve uma reação química estabelecida entre a água e o reagente Karl-Fischer, formado por uma mistura de Dióxido de Enxofre, Iodina, Piridina e Metanol. Esta substância reage com a água dissolvida e suspensa presente na amostra.

Para investigar os fatores e níveis do equipamento de titração Karl-Fischer que podem contribuir para uma medição precisa da concentração das emulsões, será utilizada a Metodologia de Projeto de Experimentos (DOE), incluindo-se os Fatoriais Fracionários, os Fatoriais Completos e a Metodologia de Superfície de Resposta.

Este estudo será conduzido em duas fases. Na primeira, a homogeneidade da amostra será avaliada através de experimentos DOE baseados no princípio da análise de tamanho de partículas. Para isto será utilizado o equipamento MALVERN. Na segunda fase, os parâmetros do equipamento de titração Karl-Fischer colométrico serão estudados de modo a avaliar a sua precisão. Também será avaliada a incerteza presente na construção das amostras de emulsões. Os dados desta fase também serão avaliados através da metodologia DOE.

No final, espera-se que um modelo satisfatório do processo seja encontrado.

**Palavras-chave:** *Emulsões; Projeto de Experimentos (DOE); Karl-Fischer; Incerteza em Medições.*

## ABSTRACT

PAIVA, A. P. *Estudo da Minimização de Erro nas Medições de Concentração de Emulsões por Titração Karl-Fischer utilizando-se Projeto de Experimentos*. Itajubá, 215p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá (2004).

Measurement of the oil and water content of emulsions is important industrially. Although the major application of composition measurement of emulsions is in the petroleum industry, knowledge of the emulsion composition is important in many other applications.

An “emulsion” is a two-phase oil/water system where one of the phases is dispersed as droplets in the other. In this work it will be used water-in-oil emulsions, designated, as W/O. This kind of emulsions consists in the water droplets dispersed in an oil matrix. It is the most commonly encountered emulsion in the petroleum industry.

Emulsions are encountered at nearly every step of the petroleum production. As crude oil rises from the underground oil reservoir, its passage through narrow openings in the porous matrix, accompanied by water, gives rise to conditions favorable to the formation of emulsions. The pump used to lift the well fluids to surface and other elements as valves and turns are also important ways to create emulsion.

Within the range of destructive techniques of composition measurement, the Karl-Fischer coulometer titration could be defined as the most popular. This method involves a chemical reaction between water and the “Karl-Fischer reagent”, which is a mixture of sulfur dioxide, iodine, pyridine, and methanol. The reagent reacts with dissolved and suspended water.

To investigate the factors and levels of Karl-Fischer equipment that can contribute to the accurate measurement of emulsion composition, it will be used the Design of Experiments Methodology (DOE), including Fractional Factorial designs, Full Factorial designs and Response Surface Methodology.

This study it will be conducted in two phases. In the first one, the homogeneity of the sample will be evaluated through DOE experiments based upon the principles of particle size analysis. It will be used the equipment designated as MALVERN. In the second phase, the Coulometer Karl-Fischer parameters will be studied to assess the precision of the equipment. It also be evaluated the uncertainty present in the sample emulsion building. It will be used DOE to study the data.

At the end, it hopes that a satisfactory process model can be encountered.

**Keywords:** *Emulsions; Design of Experiments (DOE); Karl-Fischer; Uncertainty in Measurements.*

# **1 – INTRODUÇÃO**

## **1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

A medida de determinação do conteúdo de água existente no petróleo é muito importante industrialmente, tanto para a indústria petrolífera quanto para outras aplicações, como alimentos, medicamentos, etc; entretanto, este ainda é um ramo do conhecimento sobre o qual existem mais dúvidas do que certezas.

Uma questão peculiar que devia ser respondida sobre este assunto é o da precisão do método de Titração Karl-Fischer quando utilizado para determinação da concentração das emulsões de petróleo.

Através de metodologias apropriadas como o DOE e a análise de incerteza em medições, procurou-se estudar os fatores que possivelmente contribuiriam para a obtenção de uma medida mais precisa e confiável de concentração, bem como seus níveis ótimos.

## **1.2 - OBJETIVO**

### **1.2.1 – TEMA**

O tema deste trabalho é a minimização de erros em Sistemas de Medição utilizando-se a Metodologia de Projeto de Experimentos.

## **1.2.2 – DELIMITAÇÕES DO TEMA**

Com esta dissertação, pretende-se estudar os procedimentos de homogeneização e de medição de concentração de Emulsões do tipo água em Petróleo (W/O). Será utilizado o Petróleo Cru, oriundo do Campo de Marlim (RJ), °API 20,6.

A principal variável medida será o Teor de Água em uma amostra homogeneizada de emulsão de Petróleo.

O Sistema de Medição estudado estará representado pelo equipamento de Titração KARL - FISCHER coulométrico.

## **1.2.3 – OBJETIVO PRINCIPAL**

O objetivo principal deste trabalho é estudar a eficiência da titração Karl-Fischer como procedimento de medição de concentração de emulsões do tipo água em óleo (petróleo), bem como avaliar o melhor conjunto de parâmetros e respectivos níveis de funcionamento do equipamento de medição de concentração. Tal determinação pressupõe a identificação dos fatores que minimizem o erro de medição do equipamento e do processo.

## **1.2.4 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Determinar os níveis dos parâmetros do equipamento de Titração Karl-Fischer que minimizem a diferença entre o valor real da concentração e a leitura indicada pelo equipamento.

### 1.2.5 – OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

O desenvolvimento da pesquisa idealizada pode produzir, através das várias séries de experimentos necessárias, uma gama de informações correlatas àquelas oriundas da medição de concentração e muito embora não sejam os focos principais do trabalho, podem possibilitar conclusões importantes, além de um melhor entendimento do assunto de pesquisa. Entre os assuntos correlatos, podem ser citados:

- Desenvolvimento de um procedimento de homogeneização de emulsões de água em petróleo, através da determinação dos fatores significativos e seus níveis ótimos;
- Estudo do tamanho ou do volume adequado de amostra necessária;
- Verificação do modelamento das distribuições de tamanho de gota (DTG);
- Estudo da influência da Velocidade de Rotação (em RPM) e do tempo de agitação sobre a definição do tamanho de gota de água em emulsões de petróleo;
- Desenvolver um estudo de correlação estatística entre a energia entregue ao fluido e a definição do tamanho de gota de água em emulsões de petróleo;
- Desenvolvimento de um estudo completo sobre a metodologia de Projeto de Experimentos, suas implicações e dificuldades.
- Estudar a aplicabilidade da metodologia de Projeto de Experimentos como ferramenta de melhoria da eficiência de sistemas de medição.

### 1.3 – JUSTIFICATIVAS

Por que o processo de medição de concentrações em Emulsões de Petróleo é importante?

Existem muitas razões que justificam a necessidade de se identificar o teor de água presente nos óleos, mas especificamente, no petróleo. O PETRÓLEO é uma *Commodity* e como tal, necessita de uma medida de garantia da sua qualidade. A concentração de água é uma delas. Uma medição precisa do teor de água no óleo é uma maneira preventiva de se evitar o pagamento de água como se fosse petróleo (PAL, 1994).

Separar a água do petróleo não é um processo barato e trivial. Disto decorre que, se um poço pesquisado apresentar concentrações elevadas de água, a sua exploração pode se tornar economicamente inviável (PAL, 1994).

Além disso, a presença de altos teores de água (0,5%) em derivados de petróleo, tais como os lubrificantes, podem ser danosos a equipamentos e veículos que deles se utilizem (PAL, 1994), além do que a água, como se sabe, provoca e acelera o processo de corrosão de tanques de estocagem e tubulações (Portaria ANP 003/99, ASTM D95).

Por que se utilizar a Titração Karl-Fischer?

Como será demonstrado no *capítulo 2*, existem vários métodos e equipamentos de medição de concentração de água em óleo; todos específicos e, em geral, muito caros. O Karl-Fischer será utilizado nesta dissertação por dois motivos: primeiro, porque é o equipamento disponível para realizar o estudo; segundo, porque é um equipamento muito utilizado na indústria petrolífera.

Que relação existe entre este trabalho e a pesquisa em Engenharia de Produção?

A abordagem utilizada para resolver o problema de pesquisa compreende a utilização de metodologias de melhoria da qualidade e do aumento da precisão de Sistemas de Medição. Tal

abordagem tem um estreito relacionamento com Qualidade e Produtividade, assuntos inerentes à pesquisa em Engenharia de Produção.

## 1.4 – LIMITAÇÕES

Enquanto dissertação de mestrado, esta pesquisa não pretende esgotar todas as questões sobre o assunto, o que, aliás, demandaria um período de estudo não compatível com os objetivos do mesmo. As limitações desta pesquisa, no entanto, servem, em linhas gerais, para trabalhos futuros na área.

Primeiramente, o único sistema de medição avaliado nesta pesquisa, utilizando-se a Metodologia de Projeto de Experimentos, é o de Medição de Concentração de emulsões W/O. Nada se pode inferir sobre a aplicabilidade deste procedimento sobre outros sistemas de medição.

Conforme poderá ser visto no *Capítulo 5*, propõe-se utilizar uma concentração padrão de água em óleo. Nada se poderá inferir sobre o comportamento do equipamento Karl-Fischer em concentrações diferentes.

Não serão experimentados outros tipos de reagentes necessários ao processo de titração, bem como a sua composição na mistura.

O trabalho limita-se à utilização de petróleo oriundo do campo de Marlim, cujas características físicas e químicas encontram-se no *Anexo D*. As conclusões, porventura obtidas, não servirão para generalizar o comportamento de outros tipos de óleos.

A presente pesquisa não se propõe a investigar ou descobrir as origens dos erros (sistemáticos ou aleatórios), se os mesmos existirem.

Não se pretende também, avaliar elementos ou princípios da fluidodinâmica aplicados à homogeneização, tais como tipo de escoamento, geometria de agitadores, etc. A menção feita à



mecânica dos fluidos servirá apenas para justificar a escolha de alguns fatores considerados importantes para a homogeneização das emulsões.

Não serão utilizadas substâncias emulsificantes de qualquer natureza em nenhuma das fases experimentais.

## 1.5 – PROBLEMAS DE PESQUISA

O KARL-FISCHER COLUMÉTRICO é um equipamento utilizado para a medição de concentração de água em misturas, e, não especificamente emulsões de petróleo. Segundo o manual do equipamento utilizado na pesquisa, a sua calibração é feita com uma solução de 1 mg de água em Metanol, apresentando como medida de reprodutividade um coeficiente de variação para as medições de concentração abaixo de 0,3%; entretanto, não se sabe qual é o grau de repetitividade ou a reprodutividade fornecido pelo equipamento quando a substância analisada for uma emulsão de petróleo. A pergunta principal que se deseja responder com a presente dissertação é se existe um Erro (típico) na medição de concentração de emulsões de petróleo quando se emprega o método de análise por titração KARL-FISCHER. Se existir, é possível minimizá-lo? A metodologia de Projeto de Experimentos pode colaborar para a identificação de parâmetros que melhorem o desempenho deste procedimento de medição?

Uma prática muito difundida é a homogeneização das amostras de emulsão de petróleo através da supertrituração. Contudo, a supertrituração causa uma excessiva redução do tamanho das gotas de água presentes na matriz de petróleo. Dessa forma, é possível que a Distribuição do Tamanho de Gota (DTG) influencie a Exatidão e a Precisão das medidas de concentração de água em petróleo, quando se emprega o método de análise KARL-FISCHER? Em outras palavras: a *supertrituração* é um procedimento adequado de homogeneização? É possível encontrar-se um

procedimento de homogeneização ALTERNATIVO à supertrituração? Se for factível tal processo, qual o TAMANHO adequado para uma amostra representativa desse procedimento? Que volume de amostra é suficientemente representativo?

## 1.6 - OBJETO DE ESTUDO

O objeto de estudo desta pesquisa é a EMULSÃO W/O. Conforme será descrito no *capítulo 2*, tal substância é constituída de certo teor de água em uma matriz de petróleo; daí a sigla W/O, que representa uma emulsão do tipo Água (W, do inglês *Water*) em óleo (O do inglês *OIL*). Todo o petróleo utilizado nos experimentos é um ÓLEO CRU, °API 20,6, cuja completa classificação encontra-se no *Anexo D* da presente dissertação.

## 1.7 – PROPOSIÇÕES

Para se investigar as respostas para as perguntas da pesquisa descritas no *item 1.5*, são elencadas algumas proposições, a saber:

- 1) A Homogeneização das amostras concorre para a exatidão do processo de medição de concentração em emulsões W/O.
- 2) É possível que um conjunto de Parâmetros relacionados ao sistema de medição de concentração por Titração Karl-Fischer apresente a menor diferença possível em relação a um valor de referência.
- 3) A metodologia de Projeto de Experimentos é adequada para a investigação proposta.
- 4) É possível obter-se um procedimento alternativo à SUPERTRITURAÇÃO das emulsões.

5) Um diâmetro de gota (de água) muito pequeno pode concorrer para o aumento da ineficiência do KARL-FISCHER, o que seria explicado pelo o aumento da dificuldade encontrada pelo equipamento em detectar gotas muito pequenas de água na amostra de emulsão W/O.

## 1.8 - METODOLOGIA DE PESQUISA

Para se conduzir o estudo proposto, escolheu-se como metodologia a *Pesquisa Experimental*. Por uma série de razões, como o desejo de se utilizar a Metodologia DOE, ou a escassez de pesquisas com este enfoque, decidiu-se abordar o problema de tal forma.

Segundo Bryman (1989), a *Pesquisa Experimental*:

- Permite ao investigador estabelecer fortes relações de causalidade; ou seja, um experimento permite a identificação de uma função de transferência do tipo  $Y=f(x)$ ;
- Apresenta uma maior facilidade no estabelecimento de relações de causa e efeito;
- É dotada de *Validade Interna*, ou seja, a capacidade de se concluir que as variáveis independentes realmente afetam a variável dependente.
- “... Controle é essencial”. Quando se utiliza a técnica experimental é necessário que se tenha controle sobre as variáveis de estudo, para que seja possível alterá-las segundo as necessidades do estudo. Esta é uma característica deste trabalho.

## 1.9 - VARIÁVEIS DE ESTUDO

### 1.9.1 - DEPENDENTES (Y):

São as variáveis de resposta de um fenômeno, aqui representada por:

- a) **COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (C.V. %):** conforme descrito nos *capítulos 2, 5 e 6*, representa a razão entre o Desvio Padrão e a Média do diâmetro característico de gota  $D(V; 0,5)$ , para amostras coletadas em três pontos diferentes de um frasco. Quanto menor for o coeficiente de variação do tamanho de gota (C.V.%), mais homogênea será a EMULSÃO.
- b) **CONCENTRAÇÃO:** teor de água da amostra de emulsão identificada pelo equipamento Karl-Fischer em ponderação mássica (%).
- c) **ERRO:** teor de água da amostra de emulsão identificado pelo equipamento Karl-Fischer subtraído do teor real de água da emulsão gerada em ponderação mássica (%).
- d) **DIÂMETRO DE GOTA ( $D(V; 0,5)$ ):** Diâmetro das gotas de água em  $\mu\text{m}$  presentes em emulsões, utilizado para se analisar as influências dos parâmetros de homogeneização, tais como Velocidade de agitação e tempo.

### 1.9.2 - INDEPENDENTES (X):

São os elementos que podem ser alterados de acordo com a necessidade da pesquisa. Nesta dissertação, estas variáveis são os FATORES dos experimentos, tais como: concentração,

temperatura, rotação, tempo, Taxa Final de Titração, taxa de geração de Iodina, procedimento de homogeneização, volume da amostra, etc.

## 1.10 - ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em 7 capítulos, incluindo-se a introdução.

No *capítulo 2* é realizada revisão bibliográfica sobre EMULSÕES, onde se apresenta o objeto de estudo, fixando-se seus conceitos e classificações, demonstrando-se a sua empregabilidade; os tipos de emulsões existentes, bem como seu uso econômico; caracterizam-se as emulsões de petróleo, levantando-se e justificando-se os principais fatores que contribuem para a sua geração. Faz-se um estudo sobre os níveis destes fatores bem como das técnicas de medição de concentração empregadas atualmente. Justifica-se o emprego do Karl-Fischer, descrevendo-se o método e suas particularidades. Introduce-se o estudo dos princípios básicos da Análise de Tamanho de Partícula. Faz-se uma revisão sobre a técnica de ajuste de distribuições de probabilidade (*Best Fitting*), mais especificamente a Distribuição Lognormal, cuja utilização é vasta no campo das DTG's (Distribuições de Tamanho de Gota). Por fim, explica-se o funcionamento do Equipamento MALVERN MASTERSIZER.

No *capítulo 3*, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre Projeto de Experimentos, uma metodologia de base estatística, útil na determinação de fatores e níveis que influenciam significativamente uma resposta de estudo.

No *capítulo 4*, estuda-se a Incerteza em Medições. Neste ponto, discute-se o conceito de erro e os tipos específicos (sistemático e aleatório), a incerteza em medições, bem como o procedimento de cálculo da incerteza combinada, correlacionada e expandida.

O **capítulo 5** descreve como foi conduzido o trabalho experimental; os equipamentos utilizados, os softwares, os recursos, as dificuldades, as soluções para os problemas, a abordagem metodológica.

No **capítulo 6** apresentam-se os resultados experimentais obtidos, bem como sua análise.

O **capítulo 7** contém as conclusões obtidas, bem como sugestões para trabalhos futuros.

No **Apêndice A** registra-se o procedimento de calibração da balança utilizada na pesquisa, bem como o cálculo da Incerteza Padrão Combinada e Expandida do respectivo equipamento.

No **Apêndice B** há o detalhamento da **Tabela 6.1**.

O **Anexo A** contém uma revisão complementar sobre DOE e ANOVA.

O **Anexo B** mostra um estudo sobre as distribuições de probabilidades utilizadas no cálculo da incerteza.

O **Anexo C** apresenta uma tabela da Distribuição T de Student, utilizada no cálculo da Incerteza.

O **Anexo D** apresenta as características do petróleo utilizado nesta pesquisa.

O **Anexo E** apresenta os relatórios emitidos pelo software que acompanha o equipamento Mastersizer (Malvern).

O **Anexo F** apresenta a descrição dos equipamentos utilizados.

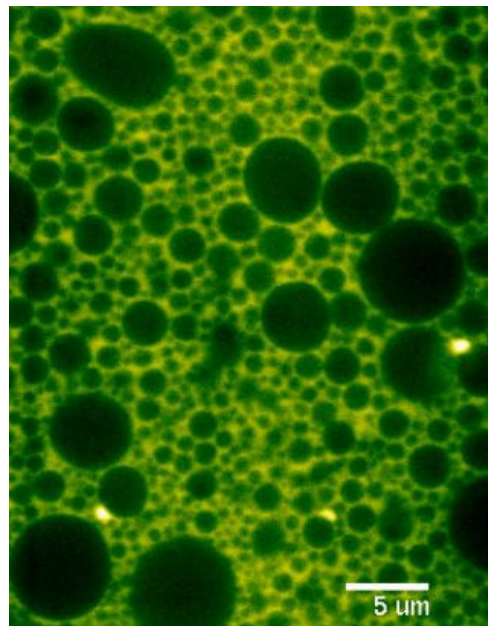
Por fim, o **Anexo G** apresenta as características do Óleo Mineral USP.

## 2 – EMULSÕES

### 2.1 – DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES

“Uma emulsão é um sistema bifásico do tipo óleo/água onde uma das duas fases está dispersa na forma de gotas na outra” (PAL, 1994). A fase que está presente na forma de gotas é denominada *Fase Dispersa* e a fase que forma a matriz na qual as gotas estão suspensas é chamada de *Fase Contínua*. A fase contínua é algumas vezes referida como fase externa.

As gotas de emulsão usualmente excedem 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro e, dessa forma, tornam-se visíveis sob microscópio óptico.



**Figura 2.1** – Emulsão W/O.

De acordo com Pal (1994), as emulsões também contêm um terceiro componente denominado *agente emulsificante* ou *emulsificador*. Tal agente tem duas funções: diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, facilitando, dessa maneira, a formação da emulsão; e, uma vez formada, estabilizar a fase dispersa no que tange à coalescência.

### 2.1.1 – CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES

As emulsões podem ser classificadas em três grupos distintos (PAL, 1994):

- a) Emulsões de Água em óleo (W/O);
- b) Emulsões de Óleo em Água (O/W);
- c) Emulsões Múltiplas.

As emulsões do tipo W/O consistem em gotas de água dispersas em uma matriz contínua de óleo (ou Petróleo). É o tipo de emulsão mais comumente encontrado na indústria do petróleo (PAL, 1994). Por vezes, tais emulsões são denominadas de *emulsões regulares*. As emulsões do tipo O/W consistem de gotas de óleo dispersas em água. Também são conhecidas como *emulsões reversas*. As emulsões múltiplas, menos comuns que as binárias, são formadas por múltiplas gotas. Em uma emulsão múltipla do tipo W/O/W, por exemplo, pequenas gotas de água alojam-se dentro de gotas maiores de petróleo. Este sistema por sua vez, está imerso em uma matriz de água.

### 2.1.2 – APLICAÇÕES DAS EMULSÕES

Segundo Raghavan e Mardsden (1971), as emulsões são encontradas em quase todas as fases de produção e recuperação do petróleo, dentro das rochas porosas (reservatórios naturais), nas cabeças de poço (*Wellheads*), nos separadores de fase, nas unidades de flotação, no transporte do óleo cru e também nos vários estágios do Refino.

Como o óleo cru emerge dos reservatórios subterrâneos, sua passagem através de estreitas aberturas em matrizes porosas (rochas) acompanhada da água, cria uma situação muito favorável à emulsificação; entretanto, acredita-se que a emulsificação de óleo e água ocorra mais próxima



das cabeças de poço, onde os gradientes de velocidade do fluido são muito altos. O bombeamento do petróleo, bem como seus elementos (tubulações, válvulas, reduções, joelhos, cotovelos e outros) também colaboram na produção de emulsões, devido às altas taxas de agitação e mistura que provocam.

Nas operações primárias de extração, onde a energia natural do reservatório (Pressão) é aproveitada para gerar o fluxo, são mais comuns as emulsões do tipo W/O. As emulsões do tipo O/W são mais comuns em poços que se tornam velhos e produzem uma grande quantidade de água (PAL, 1994).

Também nas operações de recuperação, onde um fluido é injetado para empurrar o óleo, pode-se gerar emulsões. Entre a variada gama de fluidos utilizados para este fim, está a água (LISSANT et al, 1976).

Quando a taxa de produção de petróleo é limitada pela alta viscosidade do óleo cru, costuma-se injetar uma solução surfactante aquosa capaz de convertê-lo em uma emulsão O/W de baixa viscosidade (PAL, 1994). A redução da viscosidade aumenta substancialmente a produção do poço, uma vez que a velocidade de escoamento aumenta (FOX e McDONALD, 1988). O mesmo se aplica ao transporte de óleos por dutos.

Além da indústria do petróleo, existem muitas outras nas quais as emulsões estão presentes e nas quais sua importância é considerável. Entre elas, podem ser citadas: as indústrias de alimentos, medicamentos, cosméticos, explosivos, tintas, lubrificantes, artigos têxteis, polímeros, etc (FRIBERG e KAYOLI, 1993).

Existem também muitas emulsões não petrolíferas, tais como o leite, a maionese, molhos para saladas, massas para bolos, manteiga, margarinas, cremes, loções, tintas, fluidos de corte para usinagem (PAL, 1994).

### 2.1.3 – IMPORTÂNCIA DAS MEDIDAS DE COMPOSIÇÃO

Embora a maior aplicação das medições de composição de emulsões seja diretamente a indústria do petróleo, tal conhecimento é importante também para muitas outras aplicações específicas, tais como:

- a) O óleo cru como *Commodity*: tanto as autoridades fiscais quanto os operadores envolvidos na produção de petróleo precisam saber a exata quantidade de óleo que está sendo produzida, vendida ou comprada. Assim, medidas precisas dos teores de água e óleo produzidos são importantes para prevenir e evitar o pagamento de água no lugar de óleo. Segundo estimativas, um conteúdo de água de 0,1% em um tanque típico de armazenamento representaria US\$ 25.000,00 pagos por água como se fosse petróleo (PAL, 1994). Também, em muitas situações, o petróleo produzido a partir de poços diferentes, em um mesmo campo de produção, pode ser combinado em uma mesma tubulação ou fluxo, antes de qualquer tratamento. Quase sempre, os poços são propriedades de diferentes proprietários e, portanto, é essencial monitorar-se precisamente a produção de cada poço, com o objetivo de calcular corretamente os *royalties* devidos.
  
- b) Para o gerenciamento dos campos de exploração e produção de petróleo, as taxas de produção de óleo e água de cada poço devem ser medidas. Em muitas plataformas *off-shore*, a quantidade de água presente pode ser muito alta, principalmente em campos marginais e naqueles próximos do fim de exploração. Neste caso, o conhecimento preciso do teor de água é importante para se tomar uma decisão sobre a continuidade da exploração (PAL, 1994).

- c) Em muitas aplicações envolvendo equipamentos mecânicos de larga escala, é necessário o monitoramento *on-line* do conteúdo de água nos lubrificantes (EL SHERIF, 1993). Isto pode prevenir defeitos no funcionamento dos equipamentos. A presença de água livre ou dispersa nos combustíveis de aeronaves pode representar um grande risco em grandes altitudes, onde a água forma cristais de gelo e obstrui os sistemas de abastecimento de combustível (PAL, 1994).
- d) Por fim, na indústria alimentícia, a medição do teor de água nos alimentos produzidos (muitos produtos estão na forma de emulsão) é, geralmente, um requisito legal. Em alguns países, este requisito legal serve para impedir as indústrias de acrescentar uma quantidade de água maior do que a necessária. Um exemplo típico é o LEITE, onde o acréscimo exagerado de água define uma adulteração do produto (LAWTON e PETHIG, 1993).

## 2.2 – ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

A estabilidade de uma emulsão, ou sua resistência à quebra (separação das fases), depende de uma série de fatores, tais como: o tipo de agente emulsificante, a viscosidade, o peso específico, a concentração (teor de água), a idade e a quantidade de agitação; entretanto, não é um objetivo deste trabalho estudar este assunto, embora a instabilidade das emulsões oriente o delineamento do procedimento experimental.

## 2.3 – MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO EM EMULSÕES

De acordo com Pal (1994), há duas maneiras diferentes de medir a composição (conteúdo de água e óleo) em emulsões:

- a) a medição direta da composição usando-se um analisador de emulsões *on-line*;
- b) a medição indireta da composição utilizando-se uma amostra da emulsão e a subsequente análise em laboratório.

A medição indireta, que envolve a coleta de uma amostra representativa da emulsão no duto de transporte ou em qualquer outro equipamento do processo, com posterior análise em laboratório, é a maneira mais comumente usada nas operações de produção de petróleo, embora a medição *on-line* esteja alcançando mais espaço; entretanto, a precisão do método indireto é altamente dependente do quanto uma amostra é representativa da composição da linha de produção.

Este será o tipo de medição estudado neste trabalho, através da análise de parâmetros que tornem a amostra coletada a mais homogênea possível. A homogeneidade da amostra concorre para a sua representatividade.

### **2.3.1 – PRINCIPAIS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE COMPOSIÇÃO**

Existem dois conjuntos básicos de técnicas para medição de composição de emulsões, dependendo se elas sofrem ou não degradação durante a análise: as destrutivas e as não-destrutivas.

A *tabela 2.1* apresenta um resumo destas técnicas. Em geral, para medições *on-line*, costuma-se empregar as técnicas não-destrutivas. Para as medições indiretas, pode-se usar qualquer um dos dois tipos, dependendo da relação custo/benefício desejada. Uma desvantagem das técnicas destrutivas é a impossibilidade de uma análise adicional da amostra (PAL, 1994).

Neste trabalho será utilizada a TITRAÇÃO KARL-FISCHER COLUMÉTRICA.

TÉCNICAS DESTRUTIVAS (Em laboratório)		TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS (Laboratório/On-line)	
ITEM	NOME	ITEM	NOME
1	Titração (Karl-Fischer)	1	Elétrica
2	Carbono Orgânico Total (TOC)	2	Micro-ondas
3	Centrifugação	3	Radiação
4	Destilação	4	Espectroscopia
5	Vaporização	5	Ultra-som
6	Extração por Solvente	6	Densidade
7	Scanning Calorimétrico Diferencial	7	Viscosidade

**Tabela 2.1** – Técnicas de Medição de Composição de Emulsões.  
Fonte: Pal, 1994.

### 2.3.2 – TITRAÇÃO KARL-FISCHER

O método de Titração Karl-Fischer (K-F) é o mais popular que existe. Tem sido utilizado com sucesso para a medição de concentração de água em uma amplitude que vai desde algumas partes por milhão até teores relativamente altos (PAL, 1994).

Neste método desenvolvido em 1935 pelo cientista alemão Karl Fischer, a amostra da emulsão é dissolvida em Metanol anidro e é titulada com o reagente Karl-Fischer. Tal reagente é uma mistura de Iodina, Dióxido de Enxofre, Piridina e Metanol anidro; a Iodina presente reage com a água, de acordo com a seguinte reação (EINSER et al, 1998; POYNTER e BARRIOS, 1994):



Na titração volumétrica, a Iodina é adicionada como um titrante. Na titração coulométrica, que será utilizada pela presente pesquisa, a Iodina é gerada eletroliticamente na Câmara Catódica, que contém o íon de Iodo, conforme sugere a *equação 2.2* a seguir (EINSER et al, 1998; POYNTER e BARRIOS, 1994):



Enquanto houver água presente no vaso de titração, Iodina será gerada, reagindo conforme a *equação 2.1*. Tão logo toda a água tenha reagido, um pequeno excesso de Iodina aparecerá na Câmara Anódica. Este excesso é detectado por um eletrodo duplo de platina (*figura 2.1*) e a produção de Iodina é, então, interrompida. Segundo a Lei de Faraday, a quantidade de Iodina produzida é proporcional à corrente elétrica gerada (POYNTER e BARRIOS, 1994). Na *equação 2.1*,  $\text{I}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  reagem na proporção de 1 para 1. Portanto, 1 mol de água (18 g) é equivalente a  $2 \times 96.500$  coulombs, ou 10,72 coulombs/1 mg de água. A quantidade total de água presente é, então, determinada medindo-se o consumo total energia elétrica.

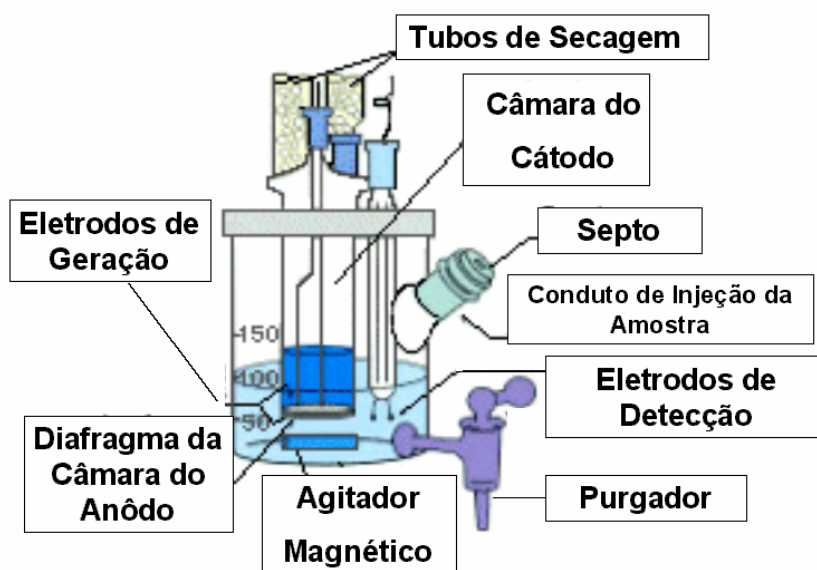
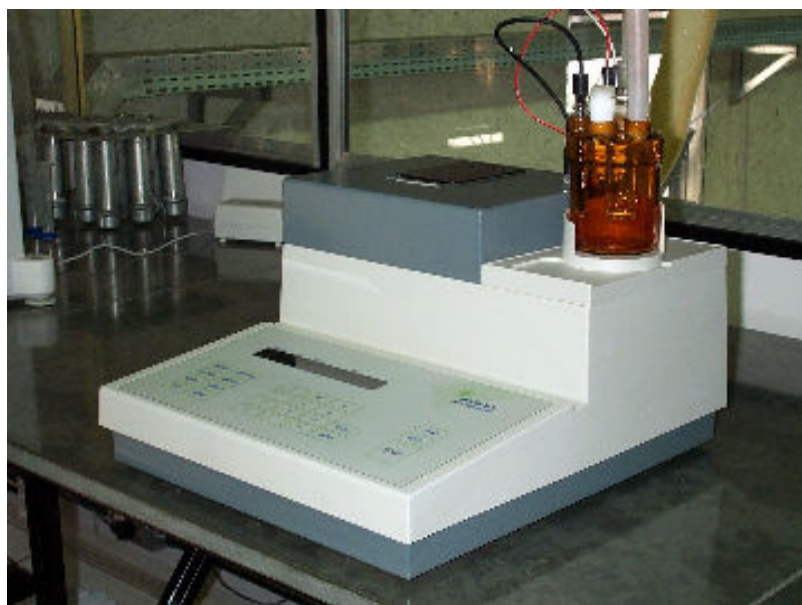


Figura 2.2 - Representação do Vaso de Titração Karl-Fischer Columétrico.

A *figura 2.2* é uma representação esquemática do Vaso de Titração presente em muitos modelos de aparelhos de Titração Karl-Fischer Columétrico. O septo é o orifício através do qual se introduz a amostra. Tal amostra passa pelo septo pela ação de uma seringa que contém a amostra coletada. Os tubos de secagem são recipientes nos quais se mantém uma certa quantidade de sílica utilizada para absorver os vapores de água que porventura existam no interior do vaso de titração. Sem este componente, o vapor de água poderia condensar-se e cair dentro da Câmara Anódica, aumentando o teor de água da amostra injetada e causando um erro de leitura. Para aumentar a precisão das leituras, equipamentos modernos de Titração Karl-Fischer dispõem de procedimentos de pré-titração. Esta função permite que a água presente no vaso de titração seja consumida, antes que a amostra seja injetada. A câmara do Catodo é a parte do vaso de titração que comporta os reagentes que geram a Iodina. O Anodo é a parte do vaso no qual ocorre a reação de consumo da água pela Iodina. Uma barra de agitação mantém os reagentes

armazenados na Câmara do Anodo em constante movimentação, para dificultar a impregnação de asfaltenos nas paredes do vaso. Um diafragma no fundo da Câmara do Catodo permite a passagem da Iodina gerada para reagir com a água da amostra que é disposta no *Anolyte*.

A *figura 2.3* apresenta o Karl-Fischer utilizado nesta pesquisa.



**Figura 2.3** - Equipamento de Titração Karl-Fischer Columétrico.

## 2.4 – PARÂMETROS DE EMULSIFICAÇÃO

A formação de uma emulsão por agitação mecânica de um sistema polifásico é um processo extremamente complexo; põe em jogo uma grande variedade de variáveis cujo efeito combinado ainda não é totalmente conhecido.

Ao se agitar um sistema polifásico líquido, dois fenômenos se sobrepõem: primeiramente, os fenômenos fluidomecânicos, que têm relação com o movimento do impulsor, com os elementos de fluido e com as misturas dos mesmos (SALAGER, 1994); segundo, a presença de



uma interface que pode se deformar e romper, e cuja área pode variar de um momento para o outro e de um ponto para o outro do sistema. Particularmente, a formação de gotas depende da tensão interfacial. Em geral, um *surfactante* pode alterar sensivelmente a magnitude da tensão superficial. Além disso, deve-se considerar que os esforços fluidomecânicos produzidos pelo sistema agitador devem transmitir-se à interface através da fase contínua, e, uma vez aplicados à interface, devem resultar em cisalhamento ou estiramento das estruturas formadas com os elementos da fase dispersa. Como conseqüência, a viscosidade das fases contínua e dispersa são também importantes no processo de emulsificação.

O sistema agitado não é, em geral, homogêneo. Isto se dá porque existem zonas de alta agitação e zonas de pouca agitação no fluido. Nas primeiras, as gotas estarão submetidas a esforços capazes de rompê-las, enquanto que nas outras, há a tendência de coalescimento, e, conseqüentemente, de aumento de tamanho.

A *coalescência* é um fenômeno espontâneo que depende da probabilidade de colisão entre as gotas e de sua eficiência. A probabilidade de colisão depende da quantidade de gotas presentes, o que está diretamente relacionado com o seu tamanho e com a composição do sistema; quanto mais gotas presentes, menores elas serão (SALAGER, 1994). Além disso, as colisões dependem em muito dos fatores inerciais susceptíveis de produzi-las (movimento Browniano, sedimentação, agitação). Já a eficiência de colisão, depende do balanço entre as forças atrativas e repulsivas entre as gotas. As forças atrativas são do tipo Van der Waals e, portanto, estão relacionadas com a massa das gotas, enquanto que as forças repulsivas são produzidas pelos surfactantes.

### 2.4.1 – INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO MECÂNICA

A agitação mecânica se apresenta basicamente em duas formas. A primeira corresponde a uma *deformação laminar* do tipo cisalhamento ou alongamento, que pode ser descrito a partir das equações da mecânica dos fluidos: uma fronteira (superfície do agitador) está animada com certo movimento, enquanto outras fronteiras permanecem imóveis (SALAGER, 1994). A segunda é a *turbulência isotrópica*, cuja agitação e intensidade só tem uma direção definida (SALAGER, 1994).

### 2.4.2 – AGITAÇÃO VERSUS TAMANHO DE GOTA

Uma das maneiras de se medir a influência da agitação de um sistema é comparando-se os tamanhos de gotas obtidos ao se agitar o sistema por um certo tempo. Quanto mais intensa for a agitação, menores serão os diâmetros característicos  $D(V; 0,5)$  (SALAGER, 1994). No *item 2.5* serão explicados os parâmetros e as técnicas de medição de tamanho de gotas, tais como  $D(V; 0,5)$ .

### 2.4.3 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO

O tempo de agitação ao qual uma Emulsão está submetida é um parâmetro importante na emulsificação (SALAGER, 1994). Com efeito, a quantidade de agitação depende da intensidade de agitação (velocidade) e do tempo de agitação. No que tange à emulsificação, o diâmetro característico de gota diminui quando se transcorre um certo tempo, tendendo a um *valor assintótico*. Em outras palavras, a partir de um certo tempo, as gotas não sofrem mais reduções significativas de tamanho.

#### **2.4.4 – INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE AGITAÇÃO**

Com referência à intensidade de agitação, seu efeito se compara ao tempo de agitação. Para um mesmo sistema de agitação, a intensidade de agitação aumenta com o aumento da velocidade de rotação (N) do agitador. Da mesma forma, com o aumento da velocidade de rotação de um agitador, haverá a diminuição do tamanho característico de gota. Esta variável também tende a alcançar um valor assintótico, embora isto ainda não esteja absolutamente claro (SALAGER, 1994). Um gráfico log-log é adequado para se apreciar melhor tal tendência (RAMIREZ, 1992), que é estudada utilizando-se o logaritmo do diâmetro característico e da velocidade de rotação.

#### **2.4.5 – INFLUÊNCIA DA POSIÇÃO DO AGITADOR NO TANQUE**

A posição do agitador no tanque ou no recipiente de emulsificação é um fator significativo para a formação das emulsões. A agitação produz mais efeito na região próxima ao agitador do que na superfície ou no fundo (SALAGER, 1994). Dessa forma, os tamanhos de gotas próximas ao agitador serão menores do que em outras partes. Isto pode ser utilizado para se avaliar o grau de homogeneização de uma emulsão. Se as diferenças entre os diâmetros de gotas coletados em três posições diferentes, tais como centro (próximo ao agitador), fundo e superfície, não forem significativas, tal sistema poderá ser classificado como homogêneo. Isto, inclusive, é o que se tenciona fazer na presente pesquisa.

## 2.4.6 – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO ÁGUA-ÓLEO

Entende-se por composição de uma emulsão as proporções relativas aos compostos presentes neste sistema polifásico (SALAGER, 1994). Como em geral a quantidade de surfactante é muito pequena, se trata principalmente da relação água/óleo.

Segundo Salager (1994), a proporção da fase interna é a variável de maior importância sobre a viscosidade das emulsões. Portanto, um alto conteúdo de fase interna implica em uma alta viscosidade, seguida de um comportamento não-newtoniano, o que impacta consideravelmente a intensidade de agitação. O diâmetro de gota tende a aumentar quando a proporção de fase interna aumenta. Isto pode dever-se a dois fenômenos: uma diminuição da eficiência de ruptura com o aumento da viscosidade, produzindo-se uma maior dissipação viscosa, com uma menor taxa de transferência de energia cinética proveniente da agitação; e, o aumento da velocidade de coalescência.

De acordo com o Manual da PETROLEUM EXTENSION SERVICE (*Treating Oilfield Emulsions*, 4ªed., 1997), quando o percentual de água aumenta em uma emulsão W/O, muito mais agitação é necessária para emulsionar completamente a mistura. Em geral, emulsões com alto teor de água tendem a ser menos estáveis.

## 2.4.7 – INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE E DA TEMPERATURA

A viscosidade é a medida do atrito interno de um líquido, isto é, a sua resistência à deformação ou ao fluxo (FOX e McDONALD, 1988). Dessa maneira, um fluido muito viscoso escoar pouco, enquanto que um fluido pouco viscoso tem mais facilidade em escoar. Tipicamente, o óleo é muito mais viscoso que a água; isto explica porque um fluxo de água percorreria um duto ou superfície em muito menos tempo que um fluxo de óleo.

De acordo com Fox e McDonald (1988), a temperatura é a variável que mais influencia a viscosidade. Desse modo, uma maneira de se controlar a viscosidade de um fluido é alterando-se a sua temperatura. Um óleo de alta viscosidade requer muito mais tempo para a coalescência do que um óleo de baixa viscosidade (SALAGER, 1994). Isto se dá porque as gotas de água não podem se mover tão rapidamente através do óleo muito viscoso como seria possível com o óleo de baixa viscosidade. Quando se eleva a temperatura de um fluido sua viscosidade diminui, reduzindo sua resistência ao movimento.

Se a boa homogeneização de um sistema depende de uma boa movimentação, o controle da temperatura deste sistema pode ser utilizado para se favorecer a movimentação e a mistura (no caso de sistemas polifásicos como as emulsões) do fluido, tornando-o o mais homogêneo possível; entretanto, só este fator não é suficiente para garantir uma boa homogeneização.

#### **2.4.8 – INFLUÊNCIA DA GRAVIDADE ESPECÍFICA**

A gravidade específica mede o peso ou a densidade de um líquido. A gravidade específica de um líquido é o peso de uma dada quantidade de líquido a uma dada temperatura, comparada ao peso de um igual volume de água à mesma temperatura. Por exemplo, se uma unidade cúbica de volume de água a 4°C pesa uma unidade e um outro líquido, com mesmo volume e temperatura, pesar 0,95 unidades, então a gravidade específica (peso específico) do líquido será de 0,95 (PETEX, 1997).

Para os óleos, geralmente se emprega a escala de graus API (do inglês *American Petroleum Institute*). Tal relação é dada por:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 \div \text{gravidade específica}) - 131,5.$$

Assim, um óleo  $^{\circ}\text{API}$  20,6, por exemplo, tem densidade relativa (gravidade específica) de:

$$20,6 = (141,5 \div SG) - 131,5 \Rightarrow SG = 141,5 / (20,6 + 131,5) = 0,93$$

Quanto maior o grau API, mais leve é o petróleo. Em emulsões do tipo W/O, um óleo pesado (aquele que possuir gravidade específica alta ou baixa gravidade API) tende a manter as gotas de água em suspensão por mais tempo do que um óleo leve. Por outro lado, a água doce não decanta tão rapidamente quanto a água salgada, uma vez que é mais leve.

Neste trabalho tenciona-se utilizar água doce na formação das emulsões de estudo.

## 2.5 – ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

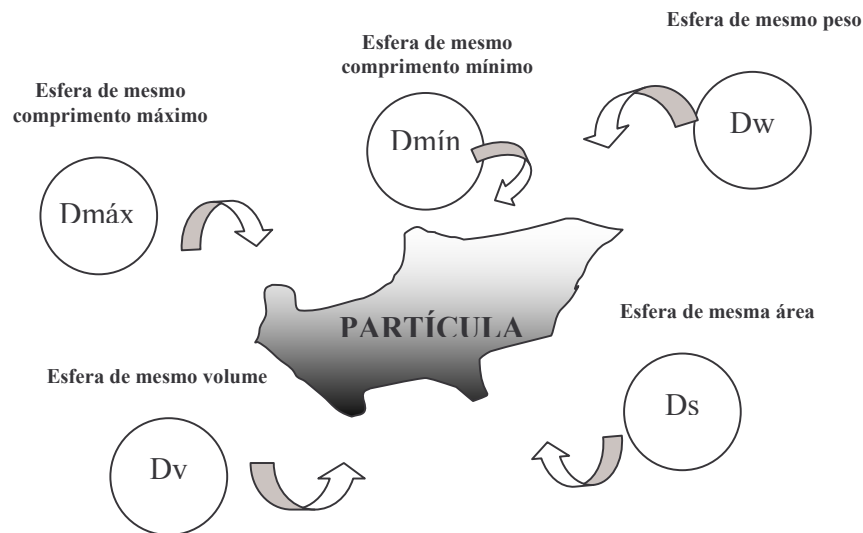
Como será discutido no *capítulo 5*, e como já descrito no *item 1.2.5* (objetivos secundários), será utilizada na fase de determinação de parâmetros de homogeneização, a Análise de Tamanho de Partícula. Tal procedimento empregará o equipamento de leitura por difração de luz laser MALVERN MASTERSIZER e seu respectivo software. Este conjunto, como pode ser visto no *Anexo E*, baseia sua análise no diâmetro das partículas e, através de medidas como  $D(v, 0.5)$ ,  $D[4,3]$ ,  $D[3,2]$  etc, gera distribuições de frequências denominadas DTG (Distribuição de Tamanho de Gota). Este tópico explicará como é possível descrever o tamanho de uma partícula. No presente trabalho, o diâmetro da partícula é o diâmetro das gotas de água presentes nas emulsões geradas.

### 2.5.1 – TEORIA DA ESFERA EQUIVALENTE

Toda a teoria sobre a análise do tamanho de partículas foi desenvolvida com base no princípio de descrição de um elemento tridimensional a partir de um único número para representá-lo. Como descrito anteriormente, uma partícula ou uma DTG será estudada segundo uma única dimensão. Ainda segundo a mesma teoria (RAWLE, 1995), só existe uma forma que

consegue descrever as propriedades dos elementos com um único número: a esfera. Assim, propriedades de uma esfera como peso, área, volume e momento de inércia de uma partícula podem ser descritos apenas com o seu diâmetro, dito equivalente.

As partículas não são, em geral, esferas perfeitas. Muito pelo contrário, são objetos tridimensionais irregulares (**Figura 2.4**). Através da *Teoria da Esfera Equivalente*, todas podem ser estudadas segundo um mesmo valor de referência (RAWLE, 1995).



**Figura 2.4** – Diâmetros característicos equivalentes de uma partícula.

Por exemplo, para um cilindro de diâmetro  $D_1 = 20 \mu\text{m}$  e altura  $h = 100 \mu\text{m}$ , existe uma esfera de diâmetro  $D_2$  com volume equivalente, tal que:

$$\pi \left( \frac{D_1}{2} \right)^2 h = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D_2}{2} \right)^3 \Rightarrow D_2 = D_{\text{equiv}} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4} \left( \frac{D_1}{2} \right)^2 h} \Rightarrow D_{\text{equiv}} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4} \left( \frac{20}{2} \right)^2 100} = 39,1 \mu\text{m}$$

Examinando-se a **figura 2.4** nota-se que existem diferentes diâmetros característicos de uma partícula em razão de sua forma irregular. Isto é uma dos motivos pelos quais os softwares de análise apresentam vários valores de diâmetro em seus relatórios.

Cada técnica específica identifica um destes diâmetros. Todos, embora diferentes, estão corretos ao classificar a partícula irregular; todavia, como obter um tamanho de partícula padrão?

Sejam consideradas três esferas de diâmetros 1, 2, e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O tamanho médio das esferas é dado por:

$$\frac{\sum d}{\sum n} = \frac{1+2+3}{3} = \frac{\sum d^1}{d^0} = 2,0\mu\text{m}$$

Assim, a média dos diâmetros é denominada como D[1,0], porque está dividindo  $d^1$  por  $d^0$ . No denominador não há elementos de diâmetro (RAWLE, 1995).

Do mesmo modo, para descobrir a área média das esferas e sabendo-se que a área de uma esfera é dada por  $4\pi(d/2)^2$ , tem-se que:

$$\frac{\sum d^2}{\sum n} = \sqrt{\frac{1^2 + 2^2 + 3^2}{3}} = \frac{\sum d^2}{d^0} = 2,16\mu\text{m}$$

Assim, o número representativo de área média é dado por D[2,0]. Analogamente, o elemento de volume é D[3,0] porque:

$$\frac{\sum d^3}{\sum n} = \sqrt{\frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{3}} = \frac{\sum d^3}{d^0} = 2,29\mu\text{m}$$

Existem ainda, os momentos ponderados por volume como o D[4,3], ou os ponderados por área como o D[3,2]. Rawle (1995), apresenta um estudo detalhado sobre o significado destes diâmetros característicos.

Analogamente, tem-se que:



$$D[4,3] = \frac{1^4 + 2^4 + 3^4}{1^3 + 2^3 + 3^3} = 2,72 \mu\text{m} = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad \text{e} \quad D[3,2] = \frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{1^2 + 2^2 + 3^2} = 2,57 \mu\text{m} = \frac{\sum d^3}{\sum d^2}$$

Diferentes técnicas fornecem diferentes médias. Utilizando-se o microscópio eletrônico para medir as partículas, gera-se  $D[1,0]$ , que é uma medida do comprimento médio. A técnica empregada nesta pesquisa – a Difração Laser – gera  $D[4,3]$  ou volumes equivalentes médios.

O Malvern<sup>TM</sup> apresenta também medidas estatísticas de tamanho de partículas, tais como os percentis  $D(v, 0,1)$ ;  $D(v, 0,5)$  e  $D(v, 0,9)$ . Na fase experimental de homogeneização, a medida utilizada será  $D(v, 0,5)$ .  $D(v, 0,5)$  é a mediana da distribuição de tamanho de gota de uma emulsão, ou seja, é o tamanho de gota que separa a população de estudo em duas partes iguais, tal que 50% das gotas são menores que o valor de  $D(v, 0,5)$ , ponderados por volume ou por massa.

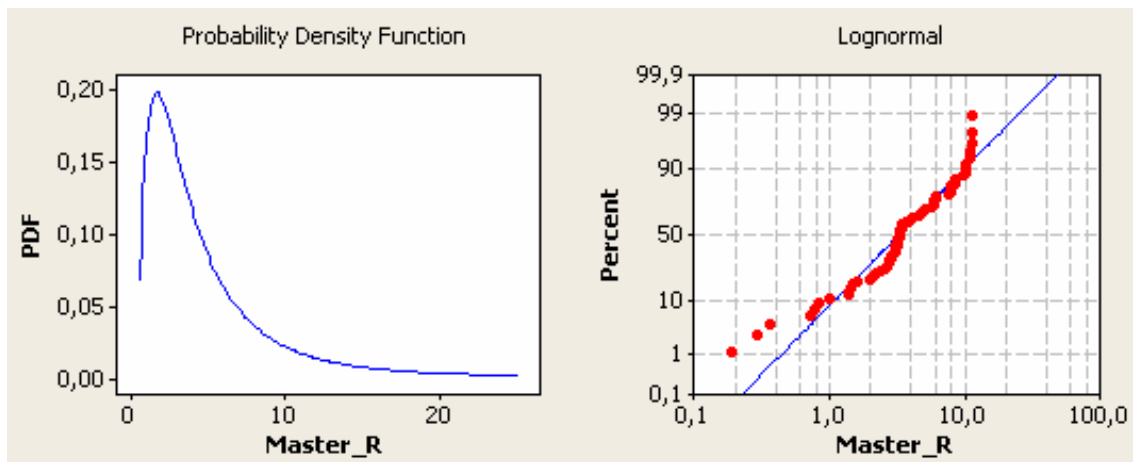


Figura 2.5 – Assimetria da Distribuição Lognormal.

A distribuição de tamanho de gota (DTG) é bem ajustada por uma distribuição de probabilidade Lognormal (SIMMONS, AZZOPARDI e ZAIDI, 1998; SALAGER, 1993). Tal distribuição, conforme pode ser visto na **figura 2.5**, é assimétrica. Quando uma distribuição é assimétrica, as medidas de posição (Média, Moda e Mediana) não coincidem em valor. Como a

média é uma medida muito influenciada por valores extremos, é preferível, no caso de distribuições assimétricas, utilizar-se a *Mediana* (SOONG, 1986). Esta é razão pela qual  $D(v, 0.5)$  será utilizado como medida de tamanho de gota.

## 2.6 – MODELAMENTO PROBABILÍSTICO DE UMA D.T.G.

Um dos objetivos específicos propostos para esta pesquisa (*item 1.2.5*) é o de verificar que distribuição de probabilidade melhor se ajusta aos dados provenientes da análise de partículas. Em teoria, as DTG's (Distribuições de Tamanho de Gota) são bem ajustadas por distribuições Lognormais (SALAGER, 1993).

A Distribuição Normal decorre das somas de várias ações aleatórias independentes. Já outros fenômenos comuns são resultantes não de efeitos aditivos, mas sim de efeitos *multiplicativos*. Um exemplo simples é a fadiga de materiais, onde o dano interno, em determinado estágio de carga, é uma proporção aleatória do dano no estágio anterior (SOONG, 1986).

Considere-se:

$$Y = X_1 X_2 X_3 \dots X_n \quad (2.3)$$

e, por suposição, fixe  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  como variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas. Desejando-se estudar a distribuição de  $Y$  quando  $n$  cresce, e quando as variáveis aleatórias  $X_j, j=1, 2, \dots, n$ , só assumem valores positivos, toma-se o logaritmo natural de ambos os lados da *equação 2.3*, obtendo-se:

$$\ln(Y) = \ln X_1 + \ln X_2 + \ln X_3 + \dots \ln X_n \quad (2.4)$$

Como  $\ln Y$  é uma soma de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas, decorre do teorema central do limite que  $\ln Y$  tende para uma distribuição normal quando  $n \rightarrow \infty$  (NETO, 2002; SOONG, 1986).

Logo, a função densidade de probabilidades (FDP) de uma distribuição Lognormal será:

$$f(x) = \frac{e^{-((\ln((x-\Theta)/m))^2 / (2\sigma^2))}}{(x-\Theta)\sigma\sqrt{2\pi}} \quad x \geq \Theta; m; \sigma > 0 \quad (2.5)$$

onde  $\sigma$  é o parâmetro de forma,  $\Theta$  é o parâmetro de localização e  $m$  é o parâmetro de escala. No caso particular onde  $\Theta = 0$  e  $m = 1$  a distribuição é uma Lognormal Padronizada. No caso em que  $\Theta$  é igual a zero a distribuição é chamada de Lognormal de 2 parâmetros (*2-Parameters Distribution*).

A equação para a distribuição Lognormal Padronizada é dada por:

$$f(x) = \frac{e^{-((\ln x)^2 / 2\sigma^2)}}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \quad x \geq 0; \sigma > 0 \quad (2.6)$$

Portanto, uma variável  $X$  é distribuída na forma Lognormal se  $Y = \ln(X)$  é normalmente distribuída, onde  $\ln$  denota o logaritmo natural da variável.

Muitas distribuições de probabilidade não são singulares, únicas, mas na verdade, pertencem a uma família de distribuições. Isto ocorre porque as distribuições podem ter um ou mais parâmetros diferentes de forma.

O *parâmetro de forma* permite que uma distribuição assuma uma variedade de configurações, dependendo do valor estabelecido para tal parâmetro (*shape*). Estas distribuições são particularmente úteis em modelagens, uma vez que são flexíveis o suficiente para se ajustarem a uma variedade de conjunto de dados.

Uma distribuição de probabilidade é também caracterizada pelos parâmetros de localização e de escala. Na distribuição Normal Padronizada, por exemplo, o parâmetro de localização é ZERO e o de escala é UM.

O efeito do *parâmetro de localização* é deslocar o gráfico em relação ao eixo horizontal, para esquerda ou direita, conforme seja negativo ou positivo, respectivamente.

O efeito do *parâmetro de escala* é comprimir uma FDP (Função Densidade de Probabilidade). Assim, um parâmetro maior do que UM estende a distribuição; menor do que um, a comprime. Um valor igual a UM não altera a FDP. Não são admitidos valores não-positivos para este parâmetro.

Segundo Salager (1993) a **equação 2.5** é a expressão da distribuição de probabilidades para o diâmetro de gota, principalmente as pequenas.

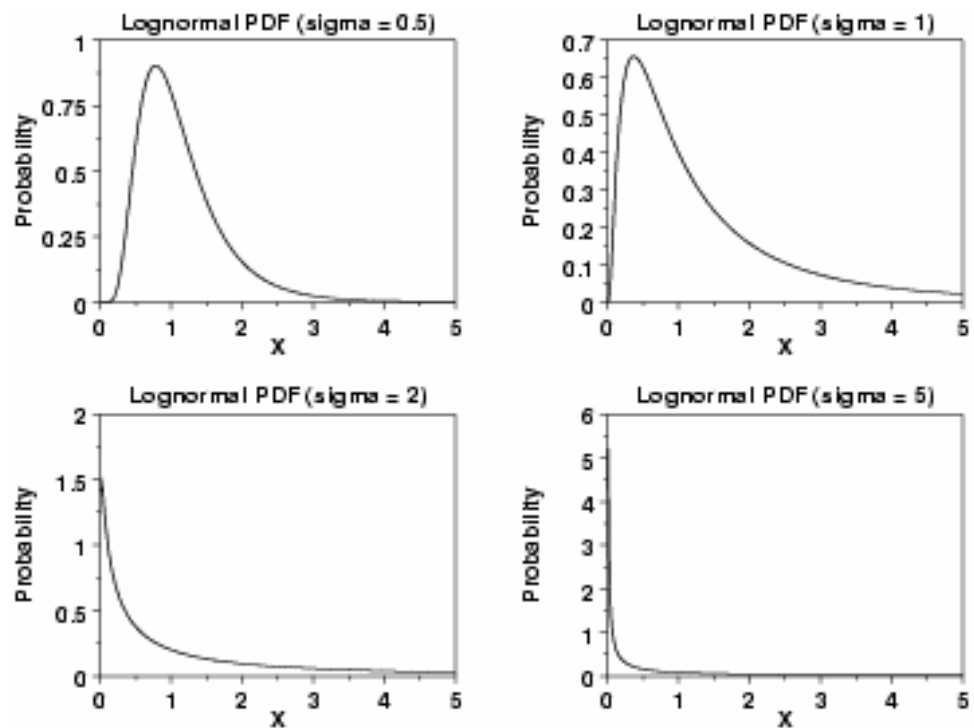
Considerando-se uma variável aleatória como o tamanho de gota, suas partículas de diâmetro  $D$  obedecerão a uma distribuição lognormal  $f(D)$  se  $\ln(D)$  for normalmente distribuída, tal que:

$$f(D)dD = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.7)$$

Onde  $D$  é o diâmetro da partícula (gota),  $\sigma$ , o parâmetro de localização, e  $\mu$ , o parâmetro de escala (JONES, JACKSON e O'GRADY, 1999).

Em geral, processos que sofrem sucessivas misturas e diluições originam distribuições de frequência lognormais (LU, 2002).

A *figura 2.6* a seguir demonstra a forma de uma distribuição Lognormal para quatro diferentes valores de  $\sigma$ .



**Figura 2.6** – Distribuição Lognormal com diferentes valores para  $\sigma$ .

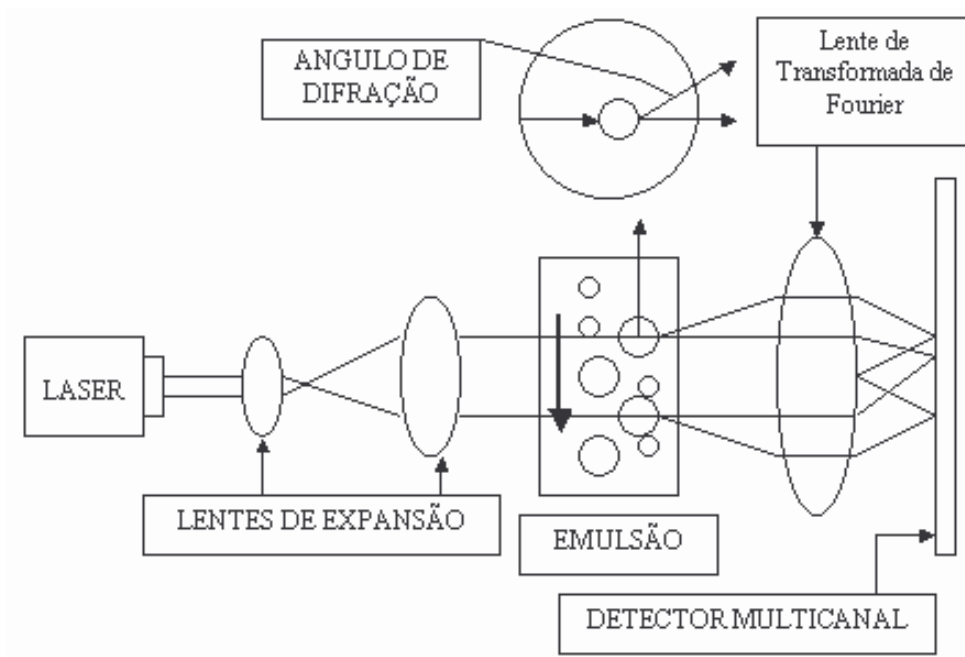
## 2.7 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS

Existem vários métodos de determinação do tamanho de gotas, segundo o método experimental e o fenômeno físico utilizado. Tais métodos podem ser separados em dois grupos: os *métodos globais*, que se baseiam nas propriedades do sistema, tais como sua superfície ou refletância, e os *métodos individuais*, que tratam o sistema através da análise estatística, conduzindo a uma distribuição de tamanho (SALAGER, 1993). A seguir apresentam-se algumas características de tais métodos:

- a) **Refletância:** aplicável a emulsões do tipo O/W (óleo em água). Baseia-se no fato de que a intensidade da coloração da emulsão (cuja fase interna contém um corante) decresce com o diâmetro de gota. Existe uma relação linear entre a porcentagem de refletância e o logaritmo do diâmetro de gota (SALAGER, 1993).
- b) **Turbidez:** Quando a luz atravessa uma emulsão contendo fases com índices de refração diferentes, uma parte da luz é absorvida enquanto que a outra é desviada, o que reduz a quantidade de luz transmitida. Tal quantidade de luz é proporcional ao quadrado do diâmetro de gota.
- c) **Microscopia e Análise de Imagens:** é um método direto de observação do tamanho de gota através da microscopia óptica.
- d) **Sedimentação:** baseia-se no princípio que a velocidade de sedimentação de uma esfera em um campo gravitacional natural ou artificial, depende do tamanho das esferas.
- e) **Difração da Luz:** este é o método empregado na presente dissertação e será explicado no *item 2.7.1*.

### 2.7.1 – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DO MALVERN

Quando um feixe paralelo de luz monocromática (laser) passa através de uma pequena zona contendo partículas ou gotas, se forma um padrão de difração sobreposto à imagem, e muito mais amplo que aquela (SALAGER, 1993). Os raios de luz desviados e não desviados atingem canais diferentes de um detector (*figura 2.7*). Da diferença entre estes canais estima-se o diâmetro da partícula. Em geral, as emulsões são analisadas em fluxo contínuo e em ciclo aberto. No caso do MALVERN MASTERSIZER, equipamento utilizado nesta pesquisa, a emulsão diluída passa pelo dispositivo que contém as lentes.



**Figura 2.7** – Princípio de Difração aplicado ao Malvern.

A análise é feita por estimativa estatística enquanto o fluido percorre o equipamento. No caso de emulsões de petróleo (água em óleo) deve-se utilizar o ciclo aberto para evitar que o bombeamento introduza bolhas de ar no fluxo, o que causaria um confundimento entre as gotas

---

de água e ar. Para particulados sólidos, pode-se empregar o ciclo fechado, uma vez que a introdução de bolhas não introduz confundimentos significativos. Conforme será mostrado no **capítulo 5**, o MALVERN<sup>TM</sup> é um equipamento que possui dois conjuntos: um hardware, formado pelo sistema de laser, lentes e detectores multicanal, e o software, que analisa estatisticamente os dados adquiridos do laser em tempo real.



## 3 – PROJETOS DE EXPERIMENTOS (DOE)

### 3.1 – INTRODUÇÃO

Projeto de Experimentos é uma técnica relativamente antiga, desenvolvida entre 1920 e 1930 por Fisher, sendo posteriormente incrementada por importantes pesquisadores na área de estatística como Box, Hunter e Taguchi, entre outros (PRVAN e STREET, 2002). Desenvolvendo pesquisa no *Rothamsted Agricultural Experiment Station*, em Londres, Sir Ronald A. Fisher, foi o inovador no uso dos métodos estatísticos e da análise de dados. Em 1933, levou seu trabalho para a Universidade de Londres, onde o DOE foi aplicado em experimentos agrícolas e em ciências biológicas, tendo alcançado enorme sucesso. A primeira aplicação prática do DOE data de 1930, na *British Textile*. Depois da Segunda Guerra mundial, o DOE foi introduzido na indústria química e nos processos industriais de empresas nos Estados Unidos e Europa. O interesse crescente pelo DOE ocorreu também no Brasil e no resto do mundo. Atualmente as organizações aumentam em muito a sua produtividade com a utilização desta ferramenta.

Embora, originariamente, tenha sido utilizado em experimentações agrícolas, este conjunto valoroso de técnicas tem aplicações nos mais diversos campos do conhecimento, tais como a Medicina e a Psicologia (MULLER-GASS e CAMPBELL, 2002; MCNAMARA e HEALY, 1995); a Toxicologia (BOIS, 2001; DURIG e FASSIHI, 1993); Neurociências (STOCKHORST et al., 2000; BISCHOF e ROLLENHAGEN, 1999); Física (GANGULI, 2002), Engenharias (GALDÁMEZ, 2002; GUANARAJ e MURUGAN, 1999; LIN e CHOU, 2002); Ciências Sociais (MASUI e DE CORTE, 1999) e muitas outras.

Porém, uma característica especial das experiências desenvolvidas em agricultura e comum a outras ciências, é a disponibilidade das respostas. Em alguns casos, as respostas levarão

meses para serem obtidas, ou, em última instância, só na próxima colheita. Na medicina, por exemplo, só depois de transcorrido um longo período sob o qual o indivíduo está sendo tratado (e testado) é que se obtém as respostas necessárias às conclusões estatísticas.

Diferentemente, no entanto, é o que ocorre com as aplicações em engenharias ou em indústrias. Nelas, os dados estão disponíveis muito mais rapidamente, além do que as questões de pesquisa são acompanhadas pelo conhecimento acerca do objeto de estudo.

A tardia difusão desta metodologia deve-se à dificuldade em tornar factíveis seus complexos e morosos cálculos; entretanto, com o advento dos modernos programas computacionais voltados para a área, como o MINITAB, STATISTICA, SPSS, SAS, tal metodologia tornou-se acessível para um público em geral, não tão especializado, que a tem utilizado com grande sucesso nas mais diferentes áreas.

Além dos programas computacionais, um outro fator sem precedentes tem despertado o interesse pelo DOE nas mais diferentes organizações. Trata-se da Metodologia 6 Sigma, desenvolvida pela empresa *Motorola* na década de 90 e adotada no mundo inteiro pela *General Electrics* (HOERL, 2001). Tal metodologia utiliza um algoritmo de resolução de problemas denominado DMAIC (existem também outras variações) (BREYFOGLE, 2000), cujas iniciais significam *Define, Measure, Analysis, Improve e Control*. Tal metodologia consolida o DOE como uma das mais importantes ferramentas da fase de Melhoria. Nesta fase do DMAIC, o DOE é utilizado basicamente de duas formas: como projeto Exploratório, para determinar dentro de um grande número de variáveis (X) que podem influenciar uma ou mais respostas (Y), aquelas variáveis realmente significativas que deveriam ser levadas adiante em um estudo mais complexo; como projetos fatoriais, para determinar a função de transferência entre os poucos X's vitais e a resposta Y (RASILIS et al., 2002).

### 3.1.1 – ESTRATÉGIA DO DOE

Pensar de maneira sistemática sobre um problema pode ser o mais importante passo para resolvê-lo. Um mecanismo lógico que auxilie o raciocínio é, na maioria das vezes, suficientemente eficaz para tratar problemas aparentemente muito complexos.

Uma estratégia para avaliar a magnitude de várias fontes de variação que influenciam uma ou mais respostas, pode ser expressa por uma seqüência de 6 passos, conforme descrito a seguir (MONTGOMERY, 1997):

- 1) Identificar e selecionar fatores que possam contribuir para a variação total da resposta de estudo. Geralmente, sessões de *Brainstorming*, Fluxogramas e Diagramas de causa-efeito realizados por especialistas no processo, podem contribuir para a escolha apropriada destes fatores (ROSS, 1991).
- 2) Selecionar um modelo que inclua os fatores escolhidos no passo 1. A escolha deve determinar também se o efeito provocado pelo fator é fixo ou aleatório.
- 3) Projetar experimentos eficientes para estimar os efeitos dos fatores incluídos no modelo. Esta escolha considera dois aspectos: a disponibilidade de recursos para a realização dos experimentos e a precisão desejada com as estimativas. A viabilidade do estudo deve ser levada em consideração. Experimentos exploratórios ou dados históricos devem ser utilizados para se avaliar o número de níveis adotados para cada fator. A aleatorização do experimento é algo importante e desejável para garantir que a variação incontrolável seja proveniente apenas da mudança de níveis dos fatores e do erro aleatório (GUNST, 2000). A chance de má interpretação dos resultados é reduzida com esta técnica. Algo também desejável é a réplica (ANDERSON e KRABER, 1999) e a Blocagem (BOX e BEHNKEN, 1960; ROSS, 1991).

- 4) Realizar os experimentos de acordo com o planejado (MONTGOMERY, 1997). Detectar, documentar e analisar as anormalidades que ocorrerem na condução experimental. Quando for realizado, é vital que o processo experimental seja monitorado cuidadosamente, de modo que possa garantir que tudo está sendo feito de acordo com o planejamento pré-estabelecido. Erros no procedimento experimental nesse estágio, usualmente irão destruir a validade do ensaio. Os aspectos logísticos e de planejamento não devem ser subestimados.
- 5) Estimar os efeitos dos fatores incluídos no modelo sobre a variação total da resposta. Métodos estatísticos devem ser usados para analisar as relações entre os fatores (variáveis independentes) e as respostas obtidas (variáveis dependentes), no intuito de se construir um modelo adequado para o produto ou o processo em estudo.
- 6) Interpretar e discutir os resultados. Recomendar melhorias. Avaliando os resultados experimentais, determinados parâmetros de projeto poderão tornar-se evidentes na melhoria dos níveis de satisfação desejados (ANDERSON e KRABER, 1999).

### 3.2 – O PROJETO PADRÃO

Um bom projeto experimental necessita ter alguns elementos, entre os quais estão: a réplica, a aleatorização e a blocagem.

O *Quadro 3.1* ressalta o conceito de repetição. Quando um experimento é *repetido*, um conjunto de fatores está sendo aplicado em uma unidade experimental. Portanto, os lançamentos 1, 2 e 3, com respostas  $Y_{11}$ ,  $Y_{12}$  e  $Y_{13}$ , respectivamente, representam o lançamento consecutivo do Protótipo 1, três vezes.

	RÉPLICAS		
	Lançamento 1	Lançamento 2	Lançamento 3
Protótipo 1	$Y_{11}$	$Y_{12}$	$Y_{13}$
Prototipo 2	$Y_{21}$	$Y_{22}$	$Y_{23}$
Prototipo 3	$Y_{31}$	$Y_{32}$	$Y_{33}$

Quadro 3.1 – Repetição de Experimentos.

Estatisticamente, há uma grande diferença entre realizar os experimentos com a mesma unidade experimental ou com unidades diferentes (MONTGOMERY, 1997). Quando se replica um teste com unidades experimentais diferentes, uma variação no resultado dos experimentos pode ser avaliada, e o ERRO, se existir, identificado. Ao se compor a tabela de respostas do experimento, se a mesma unidade experimental for utilizada para se obter as réplicas, a resposta de análise será a média das respostas obtidas; caso se utilize unidades diferentes, cada réplica originará um experimento, podendo assim, ser detectada a variação dentro do respectivo tratamento. Quando, por exemplo, dois protótipos idênticos são lançados simultaneamente, a diferença de desempenho entre os dois pode ser comparada, e as causas desta variação, avaliadas.

Uma adequada rotulação das unidades experimentais também favorece a precisão do experimento, uma vez que concorre o correto registro dos dados.

O que é a *Aleatorização*? Quando se aleatoriza um experimento, aumenta-se sua validade, porque se dilui a influência de fatores incontroláveis e se diminui a possibilidade de uma condução tendenciosa (ANDERSON e KRABER, 1999; MONTGOMERY, 1997). Quando se conhece previamente a configuração de um experimento, pode-se contribuir para a ocorrência de seu resultado. A aleatorização garante que o resultado do experimento seja independente da ordem na qual ele foi executado.

Segundo Gunst (2000), há três razões para se empregar a aleatorização: a primeira é que, se a simultânea mudança de fatores e a apropriada aleatorização não forem incluídas no projeto, os efeitos conjuntos não poderão ser detectados. E segundo, quando os fatores são alterados simultaneamente e em ordem aleatória, há grande chance dos efeitos desconhecidos serem distribuídos através dos níveis dos fatores. Isto porque tais efeitos tendem a ser cancelados quando os efeitos dos fatores são estimados pelas diferenças entre as respostas médias do experimento. Em terceiro, a análise estatística tende a ser mais simples.

Uma característica também desejável aplica-se às condições *não homogêneas* de experimentação, tais como: insuficiência de material para realizar a experimentação de maneira completa (BOX e BEHNKEN, 1960); materiais com diferentes procedências (fornecedores, lotes ou fontes) (MONTGOMERY, 1997); descontinuidade na execução (dias ou horários distintos). Para avaliar a influência desses fatores externos, deve-se empregar a *Blocagem* (GUNST, 2000).

A *blocagem* é uma técnica que considera a influência de fatores externos ao experimento e é utilizada com o objetivo de reduzir o efeito da variação indesejável. Um bloco consiste numa parte do experimento completo, que se presume ser mais uniforme do que o todo, devido a condições mais controladas do que se fosse aleatorizadas (ROSS, 1991). Um bloco estatisticamente significativo demonstra que uma condição experimental é heterogênea.

Uma vez selecionados os fatores e seus respectivos níveis, passa-se à fase de execução dos experimentos. Como todos os fatores podem ser alterados simultaneamente, existem diversas maneiras de combiná-los. Montgomery (1997) cita alguns tipos inadequados de experimentação tais como a Estratégia de “Um Fator por Vez” (*OFAT – One-factor-at-a-Time*), onde o nível de um único fator será trocado em cada ensaio. A desvantagem dessa estratégia é que não há garantia de que seja encontrada uma solução ótima para o modelo. Estas estratégias são ineficientes em determinar que fatores agregam mais informação e que afetam com maior

intensidade a resposta. Em tais estratégias nunca serão reveladas *interações* (ANDERSON e KRABER, 1999).

A **tabela 3.1** é um exemplo da ordem-padrão utilizada pelo DOE. Nota-se que os experimentos estão balanceados, ou seja, os dois níveis dos três fatores se repetem um igual número de vezes. Esse procedimento é um *Planejamento Fatorial em Dois Níveis* e pode ser representado por  $N = 2^k$ , onde  $N$  representa o número de experimentos em dois níveis para  $K$  fatores.

EXPERIMENTO	TEMPO		PRESSÃO		TEMPERATURA	
1	-	2,5 h	-	60 Psi	-	225 °C
2	+	3,0 h	-	60 Psi	-	225 °C
3	-	2,5 h	+	80 Psi	-	225 °C
4	+	3,0 h	+	80 Psi	-	225 °C
5	-	2,5 h	-	60 Psi	+	250 °C
6	+	3,0 h	-	60 Psi	+	250 °C
7	-	2,5 h	+	80 Psi	+	250 °C
8	+	3,0 h	+	80 Psi	+	250 °C

**Tabela 3.1** – Ordem Padrão para um experimento com 3 fatores em dois níveis.

Os arranjos fatoriais completos (*Full Fatorial Designs*) podem ser gerados para qualquer quantidade de fatores. Os níveis se alternam nas colunas segundo uma mesma ordem (DEVOR et al, 1992):

- Para a primeira coluna, os níveis se alteram a cada  $2^0 = 1$  experimento;
- Para a segunda coluna, os níveis se alteram a cada  $2^1 = 2$  experimentos;
- Para a terceira coluna, os níveis se alteram a cada  $2^2 = 4$  experimentos;

O procedimento se repete para tantas colunas quantas forem os fatores até a k-ésima coluna, na qual os sinais se alterarão em grupos de  $2^{(k-1)}$  experimentos cada.

Projetos Fatoriais Completos (*Full Factorial Designs*) cobrem todo o espaço experimental; porém, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de experimentos para esses fatores cresce exponencialmente. Uma quantidade muito grande de fatores pode tornar um processo de experimentação inviável.

### 3.3 – FATORIAIS FRACIONÁRIOS

Muito embora a estratégia do fatorial completo seja bastante eficiente, ela pode resultar em um grande número de experimentos, mesmo com um número relativamente pequeno de fatores. Por exemplo, o número de experimentos requeridos para um planejamento fatorial em dois níveis com 5 fatores é 32. Nesse arranjo, somente 5 graus de liberdade correspondem aos efeitos principais, 10 correspondem às interações duplas e 16 às triplas. Aproximadamente 50% dos graus de liberdade estão sendo usados para estimar interações de alta ordem. Se houver pouco interesse em tais interações, ou se o conhecimento sobre o processo for ainda insipiente, tais interações podem ser negligenciáveis (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; LAWSON et al, 1998).

Em um primeiro estágio da investigação experimental, é sempre assumida a hipótese da *esparsidade* dos fatores. Isto quer dizer que, entre um certo número de fatores sendo estudados, espera-se que apenas alguns sejam realmente importantes. Os experimentos exploratórios são necessários neste estágio preliminar para identificar tais fatores (ACODEJI, 2003).

Uma vez que envolve menos experimentos, poderá ser utilizado para avaliar efeitos principais e interações de baixa ordem.



### 3.3.1 – MEIA-FRAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO $2^k$

Uma meia-fração de um experimento  $2^k$  contém  $2^{k-1}$  experimentos (DRAPER e LIN, 1990). Para compor o planejamento balanceado com a metade do número total de experimentos, constrói-se um fatorial completo com  $2^{k-1}$  experimentos, adotando-se uma identidade entre a coluna representativa do fator restante e os fatores que fazem parte do fatorial completo  $2^{k-1}$  (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978). Considerando-se, por exemplo, um planejamento do tipo  $2^{3-1}$ . Este fatorial possui um  $2^{3-1} = 2^2$  completo. Assim, para três fatores originais A, B e C, apenas A e B comporão um fatorial completo. Para se determinar C, constrói-se uma coluna baseada na identidade gerada entre C, A e B. Tal relação é chamada de gerador (DONG, 1993; DRAPER e LIN, 1990; BOX e DRAPER, 1987).

Experimento	A	B	C = A x B
1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1

Tabela 3.2 – Tabela de Sinais para o Fatorial Fracionário  $2^{3-1}$ .

De maneira composta, a *relação de definição (I)* para o planejamento será  $I = ABC$ .

O problema com os fatoriais fracionários é que, ao utilizar-se a identidade  $C=AB$ , gera-se um confundimento, ou seja, com a metade do número de experimento não é mais possível estimar-se o fator C isoladamente. O que é possível estimar é uma combinação linear das observações na coluna C,  $l_c$ . A combinação linear ( $l_c$ ) estima  $C + AB$ . Dois ou mais efeitos que tenham essa propriedade são chamados de pares associados (*aliases*) (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; BOX e DRAPER, 1987). O mesmo se aplica a todas as outras combinações (interações) entre A, B e C.

De acordo com Box, Hunter e Hunter (1978), qualquer estrutura associada pode ser encontrada aplicando-se a relação de definição I. Se a relação de definição for multiplicada por qualquer efeito, será encontrado o par associado para aquele efeito. Como pode ser visto em Draper e Lin (1990) e Box e Draper (1987):

$$I = I \text{ e } A^2 = B^2 = C^2 = I$$

Assim, para encontrar com qual efeito a interação BC está confundida, basta multiplicar a relação de definição por BC, tal que:

$$I = ABC \Rightarrow BC(I) = (ABC)BC \Rightarrow BC = A B^2 C^2 \Rightarrow BC = A$$

Isto se aplica a qualquer confundimento.

Uma característica importante de um projeto  $2^{k-p}$  é sua *Resolução*. A resolução  $R$  de um projeto é uma propriedade dos fatoriais fracionários segundo a qual um efeito  $p$  de um fator está confundido com qualquer outro efeito que contenha menos do que  $R-p$  fatores (BOX e HUNTER, 1961). Em um projeto de Resolução III, por exemplo, os fatores principais confundem-se com interações de 2ª ordem; em um de Resolução IV, os fatores principais confundem-se com interações de 3ª ordem e as interações duplas confundem-se entre si e assim, sucessivamente. Segundo Montgomery (1997), deve-se sempre utilizar o projeto que possua a resolução mais alta.

O maior uso dos fatoriais fracionários em dois níveis é para experimentos exploratórios, nos quais muitos fatores são examinados em uma quantidade relativamente pequena de experimentos, para que seja possível identificar os (poucos) fatores que exercem grandes efeitos em uma ou mais variáveis de resposta (DRAPER e LIN, 1990).

### 3.4 – METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

De acordo com Myers e Montgomery (2002), a Metodologia de Superfície de Resposta (*RSM – Response Surface Methodology*) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são utilizadas para modelar e analisar problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por muitas variáveis e nos quais a resposta deva alcançar um valor ótimo. Por exemplo, suponha que se deseje descobrir quais os níveis de temperatura ( $x_1$ ) e pressão ( $x_2$ ) maximizam o rendimento ( $y$ ) de um processo. Pode-se escrever o rendimento ( $y$ ) como função dos níveis de temperatura e pressão, tal que:

$$Y = f(X1, X2) + e \quad (3.1)$$

Onde  $e$  representa o erro observado na resposta. A superfície representada pela equação  $Y = f(X1, X2)$  é denominada de *Superfície de Resposta*.

Em muitos problemas de superfície de resposta, a forma de relacionamento entre a variável de resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Portanto, o primeiro passo dentro da metodologia RSM é encontrar uma aproximação razoável para o verdadeiro relacionamento entre  $y$  e o conjunto de variáveis. Usualmente, emprega-se um polinômio de baixa ordem.

Supondo que a resposta esperada  $E(Y)$  seja função de  $K$  variáveis preditoras  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , codificadas de tal maneira que o centro da região de interesse é a origem  $(0, 0, \dots, 0)$ , o relacionamento entre  $y$  e as variáveis preditoras pode ser expresso segundo uma expansão em Série de Taylor (BOX e DRAPER, 1987), tal que:

$$E(Y) = \eta = \eta_0 + \sum_{i=1}^k \left[ \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \right]_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left[ \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j} \right] + \dots \quad (3.2)$$

Onde o subscrito zero indica a avaliação na origem.

Se os termos de alta ordem forem ignorados, a expansão produzirá:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (3.3)$$

Se, em adição, forem mantidos os termos de segunda ordem, a aproximação se tornará:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Assim, a função aproximada de um *modelo de primeira ordem* pode ser representada:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3.4)$$

Se houver curvatura no processo, então um polinômio de ordem mais alta deve ser utilizado, tal como um *modelo de segunda ordem*, por exemplo.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.5)$$

Segundo Box e Draper (1987) quase todos os problemas de superfície de resposta utilizam um desse dois modelos, ou, em alguns casos, ambos. Contudo, é improvável que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável do modelo real em todo o espaço experimental coberto pelas variáveis independentes, mas, pelo menos para uma determinada região, ele funcionará muito bem (MONTGOMERY, 1997).

Para estimar os parâmetros ( $\beta$ ) do modelo polinomial emprega-se o método dos mínimos quadrados, que também pode ser escrito em forma matricial (GANGULI, 2002; BOX e DRAPER, 1987).

A análise de uma superfície de resposta é feita em termos de uma superfície ajustada. Se tal superfície é adequada, sua análise será aproximadamente equivalente a análise da superfície real. Evidentemente, usando-se um projeto de experimentos adequado para coletar os dados da

resposta  $y$ , os parâmetros do modelo serão estimados eficazmente. Estes projetos são chamados *Response Surface Designs*.

Geralmente, quando se está em um ponto da superfície de resposta que está distante do ponto de ótimo, a curvatura do sistema é bem pequena, de onde decorre que um modelo de primeira ordem seja adequado para modelar a resposta. O objetivo experimental é, então, caminhar rápida e eficazmente em direção às proximidades da região de ótimo. Uma vez que tal região é encontrada, um modelo mais elaborado deve ser utilizado, tal como o de segunda ordem. Neste estágio, deve-se localizar o ponto ótimo.

Portanto, o objetivo da RSM é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar a região do espaço fatorial na qual as necessidades operacionais sejam satisfeitas.

Sob algumas circunstâncias, um modelo envolvendo apenas efeitos principais e algumas interações pode ser apropriado para descrever a superfície de resposta, principalmente quando a análise dos resultados revelar não haver evidência de curvatura. Em outras circunstâncias, a completa descrição do comportamento do processo poderá requerer um modelo quadrático ou cúbico. Se os limites para os fatores forem definidos apropriadamente será muito improvável se encontrar um processo que necessite de modelos de terceira ordem.

### 3.4.1 – CENTER POINTS

De maneira geral, um modelo de primeira ordem pode ser representado por:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.6)$$

E, como  $i \neq j$ , a equação anterior representa realmente um modelo linear; todavia, em muitos casos, essa equação pode não representar um bom ajuste para o modelo de regressão do experimento. Quando o ajuste de um modelo não é bom, significa que um modelo de ordem mais alta deve ser empregado, como, por exemplo, o *quadrático* (LIN e CHOU, 2002; MONTGOMERY, 1997; BOX e DRAPER, 1987). De acordo com essa consideração, um novo modelo para o experimento seria:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad (3.7)$$

Esta equação representa um modelo de *superfície de resposta de segunda ordem*.

Na maioria dos experimentos, assume-se que o modelo linear é adequado; entretanto, para se confirmar se existe ou não falta de ajuste deve-se utilizar os *Center Points*. De acordo com Box et al (1978), tal procedimento consiste em adicionar ao fatorial completo, pontos que sejam intermediários. No caso dos níveis +1 e -1, o *center point* é 0 (Zero). Serão adicionados tantos níveis ZERO quantos forem os K fatores do experimento. Evidentemente, quando se acrescentar o nível ZERO, estará se assumindo que o fator K é uma variável quantitativa. Se a variável for qualitativa, como tipo de Material (A ou B), por exemplo, seu emprego será inadequado. Se em um fatorial  $2^2$ , com uma réplica apenas ( $n_f=4$ ), e com 5 *Center Points* ( $n_c=5$ ), a diferença entre a média das respostas entre os fatoriais e os *Center Points* for pequena, então o *center point* cai dentro ou próximo ao plano que passa através dos pontos do fatorial, e nesse caso, não existirá curvatura. Se, ao contrário, esta diferença for grande, haverá curvatura presente. Comparando-se a soma de quadrados para a curvatura quadrática pura com o erro médio quadrático pode-se verificar a existência de termos de segunda ordem. Segundo Montgomery (1997) a soma de quadrados para curvatura é dada por:

$$SS_{QP} = \frac{nf.nc(\bar{y}_f - \bar{y}_c)^2}{nf + nc} \quad (3.8)$$

O Erro médio Quadrático e o teste de hipótese pertinente são, respectivamente:

$$MSe = \frac{SSe}{nc - 1} = \frac{\sum_{\text{Center-point}} (y - \bar{y})^2}{nc - 1} \quad (3.9) \quad \text{com} \quad H_0: \sum_{j=1}^k \beta_{jj} = 0 \quad \text{e} \quad H_a: \beta \neq 0$$

Se  $SS_{qp}$  for muito menor do que  $MSe$ , não haverá evidência suficiente para rejeitar a hipótese nula; dessa maneira, os coeficientes quadráticos são nulos e o modelo só conterá fatores de primeiro grau. Caso contrário, um modelo quadrático será mais apropriado.

### 3.5 – CENTRAL COMPOSITE DESIGNS

O projeto quadrático denominado *Box-Wilson Central Composite Design*, ou, simplesmente, *Central Composite Design (CCD)*, é formado por três grupos distintos de elementos experimentais: um fatorial completo ou um fatorial fracionário, um conjunto de *Center Points* e, adicionalmente, um grupo de níveis extras denominados “*Axial points*” ou *StarPoints*. Se a distância entre o centro do projeto e ponto fatorial (+1;-1) for aproximadamente 1 (em módulo), a distância do centro ao *Axial Point* será maior que a unidade. Esta distância, comumente representada por  $\alpha$ , depende de certas propriedades desejadas para o experimento e do número de fatores envolvidos (MONTGOMERY, 1997).

Um CCD é recomendado quando o planejamento fatorial necessitar de experimentação seqüencial. Isto porque estes *projetos* podem incorporar informações de um experimento fatorial apropriadamente planejado (GANGURI, 2002).

O número de *Axial Points* em um CCD é igual ao dobro do número de fatores e representam os valores extremos de cada fator. Em função de sua localização, podem ser Circunscritos, Inscritos ou de Face Centrada.

O *Circunscrito* (CCC) é o CCD original. Nele, os *Axial Points* estão a uma distância  $\alpha$  do centro, baseado nas propriedades desejadas do projeto. Requerem 5 níveis para cada fator.

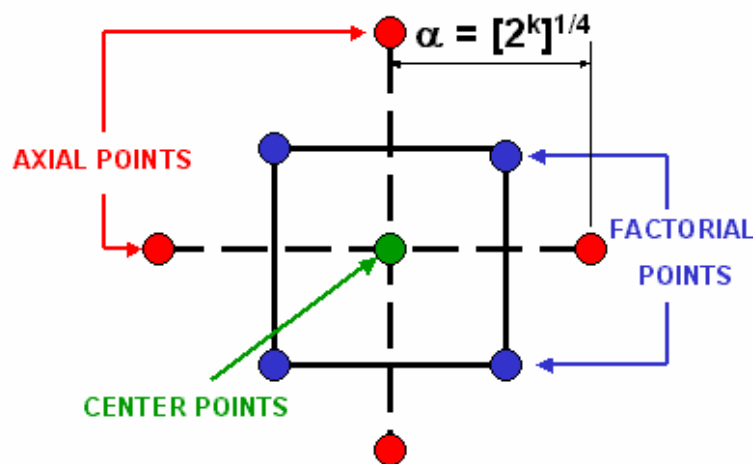


Figura 3.1 – Representação gráfica de um *Central Composite Design*.

Aumentando-se um fatorial existente com pontos axiais se obtém este *arranjo*.

O *Arranjo Inscrito* (CCI) é adequado às situações nas quais os limites especificados para o conjunto de fatores são os “Limites Reais”, ou seja, não podem ser extrapolados, quer por medida de segurança, quer por incapacidade física de realização. Neste caso, o CCI utiliza os níveis dos fatores como *Axial Points* e cria um fatorial completo ou fracionário dentro desses limites. Um CCI é um CCC no qual os níveis dos fatores são divididos por  $\alpha$ . Este arranjo também requer 5 níveis para cada fator.

O *arranjo de Face Centrada* (CCF) caracteriza-se por dispor os *Axial Points* sobre o centro de cada face do espaço fatorial, ou seja,  $\alpha = +1$  ou  $-1$ . Requer 3 níveis para cada fator.



Acrescentando os *Axial Points* a um fatorial completo ou a um fracionário de resolução V, obtém-se este *arranjo*. Um CCC explora o maior espaço fatorial possível, enquanto que um CCI, explora o menor. Ambos, CCC e CCI são rotacionáveis. O mesmo não se aplica ao CCF.

Para manter a rotacionalidade de um *arranjo*, o valor de  $\alpha$  depende do número de experimentos ( $k$ ) da porção fatorial do CCD. Segundo Box e Draper (1987):

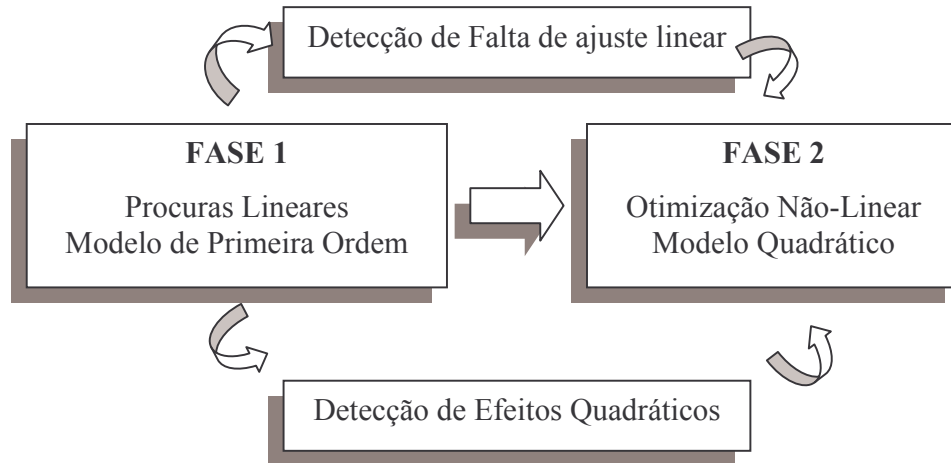
$$\alpha = (\text{número de experimentos})^{1/4} = (2^k)^{1/4} \quad (3.10)$$

### 3.6 – OTIMIZAÇÃO DE UMA ÚNICA RESPOSTA

De acordo com Box e Wilson (1951), a otimização experimental de sistemas com uma única variável de resposta, deve ser conduzida em duas fases. A primeira consiste numa seqüência de procura linear na direção da máxima otimização. Esta procura é realizada até que haja evidência de que a direção escolhida não resulta em melhorias adicionais para o modelo, ou, enquanto não houver evidências de falta de ajuste para o modelo de primeira ordem (**Figura 3.14**) (LIN e CHOU, 2002).

A segunda fase só é realizada se for detectada falta de ajuste no modelo de primeira ordem. Evidentemente, nem todas as respostas requererão ajustes dessa natureza, e, em tais casos, o modelo da primeira fase será suficiente quando não mais se experimentar melhorias adicionais (LIN e CHOU, 2002).

Segundo Montgomery (1997), “o primeiro passo da metodologia de Superfície de Resposta (RSM) é o de encontrar uma aproximação razoável para o verdadeiro relacionamento funcional entre Y e o conjunto de variáveis independentes. Usualmente, um polinômio de baixa ordem em alguma região das variáveis independentes é empregado”.



**Figura 3.2** - Estratégia de Otimização Experimental

Se a resposta for bem modelada por uma função linear, então, a função de aproximação é um modelo de primeira ordem. Caso contrário, adota-se um modelo de segunda ordem.

## 4. INCERTEZA EM MEDIÇÕES

### 4.1 – ASPECTOS GERAIS

Quando se relata o resultado de uma medição de uma grandeza física, é obrigatório que seja dada uma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de tal forma que aqueles que o utilizam, possam avaliar sua faixa de dúvidas. Sem esta indicação, os resultados das medições não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência dados numa especificação ou numa norma. É, portanto, necessário que haja um procedimento prontamente implementado, facilmente compreendido e de aceitação geral para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza.

### 4.2 – MEDIÇÃO

De acordo com o Guia para Expressão da Incerteza de Medições (GUM, 1993), item 3.1.1, “O objetivo de uma medição é o de determinar o valor de um mensurando, que é, o valor de uma quantidade particular que é medida”.

Segundo Noronha (2001), uma medição é uma comparação de uma quantidade desconhecida com um padrão pré-definido, feito através de um instrumento de medição. Portanto, um valor medido é apenas uma aproximação de um valor real, e não exatamente o valor em si mesmo. Desde que o valor exato não pode ser medido, uma medição contém, por definição um erro inerente.

Ainda, segundo o GUM (1993), Anexo B, item B.2.5, a medição é “o conjunto de operações que tem por objetivo a determinação do valor de uma quantidade”.

Segundo o item 3.1.2 da mesma norma, o resultado de uma medição é, portanto, apenas uma aproximação ou estimativa do mensurando e, dessa maneira, só estará completa quando acompanhada da declaração de incerteza da estimativa.

#### **4.2.1 – QUANTIDADE E VALOR DE UMA QUANTIDADE**

Conforme o GUM (1993), Anexo B, item B.2.1, Quantidade é “o atributo de um fenômeno, matéria ou substância que pode ser distinguido qualitativamente e determinado quantitativamente”. O valor é a “magnitude de uma quantidade particular, geralmente expressa em uma unidade de medição, multiplicada por um número” (Item B.2.2).

#### **4.2.2 – MENSURANDO**

Mensurando é “uma quantidade particular sujeita à medição” (GUM, 1993, Anexo B, item B.2.9).

### **4.3 – MÉTODOS DE MEDIÇÃO**

Uma medição pode ser realizada de duas maneiras: por Comparação Direta (O comprimento de uma mesa pode ser medido diretamente pela comparação com uma régua padrão, por exemplo) e por Comparação indireta (Concentração, Pressão, Vazão).

### **4.4 - ERROS PRESENTES EM MEDIÇÕES**

#### **4.4.1 – ERRO ABSOLUTO**

De acordo com o item B.2.19 do Anexo B do GUM (1993), Erro (absoluto) é “a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro”. É independente do valor medido e não indica por si mesmo a precisão de uma medição. Por exemplo, um erro de 2 A em uma corrente elétrica de

500 A, representa um erro absoluto de 2 (A). Se a corrente fosse de 100 A, o erro continuaria sendo de 2 (A).

#### 4.4.2 – ERRO RELATIVO, PERCENTUAL E DISCREPÂNCIA.

*Erro relativo* “é o *erro absoluto* dividido pelo valor medido” (Item B.2.20, Anexo B, GUM (1993)). Em relação ao exemplo anterior, os erros relativos seriam:

$$Er_{500A} = \frac{2}{500} = 0,004 \Rightarrow Er_{100A} = \frac{2}{100} = 0,02 \Rightarrow Er_{100A} \gg Er_{500A}$$

*Erro Percentual* é o *erro relativo* expresso em termos percentuais.

*Discrepância* é a diferença entre duas ou mais medições da mesma quantidade. Não é estritamente um erro, contudo, é função da exatidão. Quanto maior for a sensibilidade do instrumento, mais discrepância revelará. Exemplo: micrômetro e régua de aço.

#### 4.5 – ERROS MATEMÁTICOS

Qualquer medida é a comparação de um valor desconhecido com algum dispositivo de medição, o que implica o uso de algum tipo de escala graduada (NORONHA, 2001). Não importa quão refinada seja a escala, o último dígito lido deve ser estimado a partir da distância entre as menores graduações. Por exemplo, um velocímetro cuja menor graduação é 5 km/h, está com a agulha indicadora entre 25 e 30 km/h. Qual seria a melhor estimativa, 27 ou 27,3 km/h? O número de algarismos significativos é determinado pela graduação da escala (Resolução), portanto, o correto seria 27 km/h.

Resolução é a menor variação da grandeza a medir que pode ser indicada/registrada pelo sistema de medição (BARCA, 2002). A avaliação de resolução é feita em função do tipo de instrumento:

- nos sistemas de medição de indicação ou registro digital, a resolução corresponde ao incremento digital.
- nos sistemas de medição de indicação analógica, a resolução teórica é zero; no entanto, em função das limitações do executor da leitura, (da qualidade do indicador e da própria necessidade de) leituras mais ou menos criteriosas, a resolução a adotar no problema específico pode ser função da divisão de escala.

## 4.6 – ERROS FÍSICOS

- a) Instrumental – imperfeição do aparelho de medir. Nenhum aparelho é livre de imperfeições; contudo, podem ser minimizadas por inspeções periódicas.
- b) Humanos – a observação de uma medida é limitada pela amplitude da percepção humana.
- c) Naturais – são aqueles erros devidos a variações em fenômenos naturais, tais como: temperatura, pressão, umidade, refração, gravidade, vento, magnetismo.

## 4.7- ERROS SISTEMÁTICOS E ALEATÓRIOS

- a) **Sistemáticos ou Cumulativos** – são aqueles que têm ou que tendem a ter a mesma magnitude e o mesmo sinal algébrico para um dado conjunto de condições e seguem alguns princípios matemáticos ou físicos. São constantemente próprios do mau ajuste do instrumento ou da tendenciosidade do observador. São cumulativos porque tem os mesmos sinais. Se as condições são especificadas, tais erros podem ser avaliados e corrigidos (NORONHA, 2001).
- b) **Erros Aleatórios (Acidentais)** – são inevitáveis erros humanos de observação que ocorrem quando são feitas medições repetidas. Esses erros variam em magnitude,

podendo ser (+) ou (-), tendendo a se compensarem. O erro aleatório é igual ao erro absoluto menos o erro sistemático (GUM, 1993, Anexo B, item B.2.21).

## 4.8 - INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A *Incerteza* do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento exato do mensurando. O resultado de uma medição após a correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos é ainda, tão somente uma estimativa do valor do mensurando por causa da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado no que diz respeito aos efeitos sistemáticos (GUM, 1993, item 3.3.1).

Na prática, segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM), 1993, item 3.3.2, existe muitas fontes possíveis de incerteza em uma medição, incluindo:

- a) definição incompleta do mensurando;
- b) realização imperfeita da definição do mensurando;
- c) amostragem não representativa - a amostra medida pode não representar o mensurando;
- d) conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais sobre a medição ou medição imperfeita das condições ambientais;
- e) erro de tendência pessoal na leitura de instrumentos analógicos;
- f) resolução finita do instrumento ou limiar de mobilidade;
- g) valores inexatos dos padrões de medição e materiais de referência;
- h) valores inexatos de constantes e de outros parâmetros obtidos de fontes externas e usados no algoritmo de redução de dados;
- i) aproximação e suposições incorporadas ao método e procedimento de medição;
- j) variações nas observações repetidas do mensurando sob condições aparentemente idênticas.

Estas fontes não são necessariamente independentes e algumas delas (de  $a$  a  $j$ ) podem contribuir para a fonte  $j$ . Naturalmente, um efeito sistemático não reconhecido não pode ser levado em consideração na avaliação da incerteza do resultado de medição, porém contribui para seu erro.

## 4.9 - AVALIAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO

A *incerteza padrão* de uma fonte de erro é a faixa de dispersão em torno do valor central equivalente a um desvio padrão (GUM, 1993).

A avaliação da incerteza padronizada pode ser classificada em Tipo A e Tipo B. O propósito de classificação Tipo A e Tipo B é de indicar as duas maneiras diferentes de avaliar as componentes da incerteza e serve apenas para discussão, a classificação não se propõe a indicar que haja qualquer diferença na natureza dos componentes resultando dois tipos de avaliação. Ambos os tipos de avaliação são baseados em distribuições de probabilidade e os componentes de incerteza resultantes de cada tipo são quantificados por variâncias ou desvios padrão.

### 4.9.1 - AVALIAÇÃO DO TIPO “A” E DO TIPO “B”

A Avaliação do Tipo “A” é o método de avaliação da incerteza feito através da análise estatística de uma série de observações. A do tipo “B” é o método de avaliação da incerteza por outros meios que não a análise estatística de uma série de observações (GUM, 1993).

A incerteza padrão  $u(x_i)$  é avaliada por julgamento científico baseando-se em todas as informações disponíveis sobre a possível variabilidade de  $x_i$ . O conjunto de informações pode incluir:

- dados de medições prévias;
- a experiência ou o conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e



instrumentos;

- especificações do fabricante;
- dados fornecidos em certificados de calibração e outros certificados e;
- incertezas relacionadas a dados de referência extraídos de manuais.

Devem ser coletadas informações que permitam estimar a incerteza associada a cada fonte de erro.

Recomenda-se apresentar o valor associado aos limites de variação da fonte de incertezas em sua unidade natural e identificar o tipo de distribuição de probabilidade envolvida (normal, retangular, triangular ou outra).

Em função do tipo de distribuição será definido o divisor utilizado para converter o valor conhecido na incerteza padronizada. Para distribuições normais este valor geralmente é unitário no caso da avaliação de incerteza tipo “A”, ou coincide com o fator de abrangência utilizado na fonte de informação quando a avaliação tipo “B” é considerada.

## 4.10 – INCERTEZA PADRÃO COMBINADA

Conforme os itens 5.1.2 e 5.1.3 do Guia para Expressão da Incerteza de Medição (GUM, 1993), a incerteza padrão combinada é a raiz quadrada positiva da variância combinada.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) = u_c^2(y) = [c_i u(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2(y), \text{ onde } : c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$\text{Se a função P é dada por } P = f(V, R_0, \alpha, t) = \frac{V^2}{R_0[1 + \alpha(t - t_0)]},$$

onde: P=Potência; V=Tensão; R<sub>0</sub>=Resistência; t=tempo e α=constante.

A incerteza padrão combinada para esta função será expressa como:

$$u^2(P) = \left[ \frac{\partial P}{\partial V} \right]^2 u^2(V) + \left[ \frac{\partial P}{\partial R_0} \right]^2 u^2(R_0) + \left[ \frac{\partial P}{\partial \alpha} \right]^2 u^2(\alpha) + \left[ \frac{\partial P}{\partial t} \right]^2 u^2(t)$$

$$u^2(P) = [c_1 u(V)]^2 + [c_2 u(R_0)]^2 + [c_3 u(\alpha)]^2 + [c_4 u(t)]^2 = u_1^2(P) + u_2^2(P) + u_3^2(P) + u_4^2(P)$$

onde:

$$c_1 = \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{2V}{R_0[1 + \alpha(t - t_0)]} = \frac{2P}{V}; \quad c_3 = \frac{\partial P}{\partial \alpha} = \frac{-V^2(t - t_0)}{R_0 [1 + \alpha(t - t_0)]^2} = \frac{-P(t - t_0)}{[1 + \alpha(t - t_0)]}$$

$$c_2 = \frac{\partial P}{\partial R_0} = \frac{-V^2}{R_0^2 [1 + \alpha(t - t_0)]} = \frac{-P}{R_0}; \quad c_4 = \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{-V^2 \alpha}{R_0 [1 + \alpha(t - t_0)]^2} = \frac{-P \alpha}{[1 + \alpha(t - t_0)]}$$

Os coeficientes  $c_i$  representam as derivadas parciais da função.

## 4.11 - GRANDEZAS DE ENTRADA CORRELACIONADAS

Quando as grandezas de entrada são correlacionadas, a expressão apropriada para a variância combinada associada ao resultado de uma medição, pode ser descrita, segundo o GUM (1993), como:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right] u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)$$

O Coeficiente de Correlação de Pearson, de acordo com a Neto (2002), é dado por:

$$-1 < r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} < +1$$

Assim, a incerteza padrão combinada pode ser escrita como:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right] u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j)$$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i^2] u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j)$$

## 4.12 - INCERTEZA EXPANDIDA

É uma medida de incerteza adicional que define um intervalo de confiança em torno do resultado da medição (GUM, 1993, item 6.2). É igual ao produto da Incerteza Padronizada x Fator de abrangência, expressa pelo intervalo  $(y-U < Y < y+U)$ .

### 4.12.1 - FATOR DE ABRANGÊNCIA – (k)

Segundo Noronha (2001), deve se considerar, além do nível de confiança, o número de graus de liberdade efetivos associados ao intervalo.  $(2 \leq k \leq 3)$ .

$$v_{ef} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{v_i}}$$

Onde:  $U_c$  – Incerteza combinada;  $U_i$  – Incerteza padronizada da *i-ésima* fonte de Incerteza;

$v_i$  – número de graus de liberdade associados à *i-ésima* fonte de incerteza;

$N$  – número total de fontes de incertezas analisadas.

## 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será exposta a estratégia experimental utilizada nesta pesquisa.

O problema de eficiência da medição de concentração em Emulsões W/O é deveras complexo. Conforme descrito no *capítulo 2*, muitas variáveis afetam o comportamento e o processo de formação das emulsões. Para tanto, foi necessário se desenvolver um procedimento experimental que atendesse às peculiaridades de um processo formado por amostras instáveis, como as emulsões de petróleo. E este foi o grande desafio desta pesquisa.

Uma pequena reflexão revela que o processo de retiradas de amostras deste tipo de população (heterogênea e instável) não é trivial: extrair-se uma amostra de um tanque (5000 litros) ou de um poço; desta amostra, coletar-se uma sub-amostra (em razão das limitações de espaço físico); desta sub-amostra, extrair-se uma seringa (12 ml); da seringa, utilizar algumas gotas. Com estas gotas, fazer uma inferência sobre o teor real de água presente no tanque ou no poço. É evidente que este processo não tem controle. Que procedimento seria capaz de extrair amostras significativas deste processo? Além disso, a instabilidade é outro fator significativo de interferência. Influenciado pela coalescência, que é a tendência de água e óleo se separarem, não seria possível realizar-se leituras sucessivas de uma mesma amostra, considerando-se seu comportamento dinâmico. Tal comportamento indicaria concentrações diferentes em cada instante. Este dois fatores, por si só, já seriam fontes de incerteza da medição.

Como o objetivo principal do trabalho é o de verificar a eficiência da Titração Karl-Fischer como processo de medição de concentração de emulsões, decidiu-se, inicialmente, abandonar a idéia de desenvolver um procedimento de coleta de amostras. Desse modo, optou-se por pesquisar um procedimento que gerasse emulsões homogêneas a partir de concentrações

conhecidas. Isto eliminaria o problema da incerteza na coleta. Esta abordagem pareceu consistente, uma vez que não existe situação mais heterogênea do que duas fases separadas de uma mistura. Tal procedimento poderia ser aplicado também em uma situação de coleta. Desse modo, seria improvável que a eficiência do Karl-Fischer, encontrada com as emulsões geradas em laboratório a partir das fases separadas, fosse inferior ao das amostras coletas em campo. Em outras palavras, nada seria pior para a incerteza do que as duas substâncias separadas. Esta é a FASE 1 da pesquisa.

Uma vez gerada a emulsão de concentração conhecida, a pesquisa restringir-se-ia a descobrir que parâmetros e respectivos níveis mais influenciariam o resultado fornecido pelo Karl-Fischer na medição de concentração. Esta é FASE 2 da pesquisa. A *figura 5.1* representa a visão geral desta estratégia.

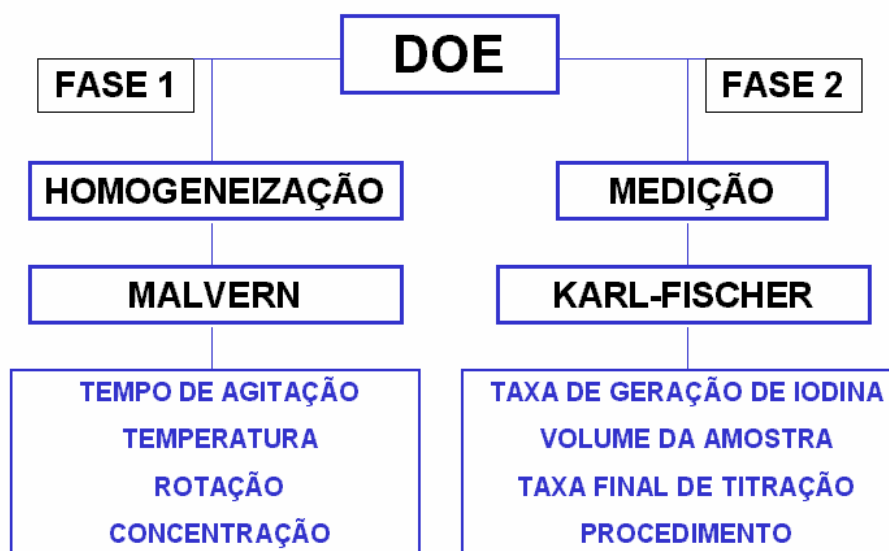


Figura 5.1 – Visão Esquemática do Procedimento Experimental.

## 5.1 - HOMOGENEIZAÇÃO – FASE 1

O pressuposto adotado na FASE 1 é de que a pior situação possível de homogeneidade é a heterogeneidade. No caso das emulsões, nada é mais heterogêneo do que quando as duas FASES estão SEPARADAS. Na prática, por razões já explicadas, tal situação é quase impossível de acontecer.

Quando uma população é formada por material contínuo, não é possível realizar-se uma amostragem probabilística devido à impraticabilidade de um sorteio rigoroso. Se a população for líquida ou gasosa, o que se costuma fazer, com resultado satisfatório, é homogeneizá-la e retirar a amostra a esmo (NETO, 2002). Desse modo, parece razoável se homogeneizar a amostra gerada. Por sua vez, parâmetros que consigam homogeneizar uma emulsão a partir das fases separadas nunca fornecerão uma medida de concentração menos precisa do que em uma situação real. A homogeneização concorre para o aumento da REPRESENTATIVIDADE da amostra.

### 5.1.1 – A UTILIZAÇÃO DO MALVERN

De acordo com o disposto do *item 2.4.5*, a homogeneidade da emulsão gerada está relacionada à ação do agitador sobre a operação de emulsificação.

Conforme descrito neste item, em um recipiente contendo as duas fases, haverá zonas distintas de homogeneização, e estas estarão tão homogêneas quanto mais próxima a mistura estiver do agitador. Baseando-se neste princípio, adotou-se como meio de verificação de homogeneidade da emulsão, a diferença entre 3 pontos do fluido coletados em posições diferentes: uma amostra do fundo do recipiente, uma do centro (próximo à posição do agitador) e uma última da superfície.

Utilizando-se o Karl-Fischer, seriam necessários três equipamentos para fazer a leitura simultaneamente, uma vez que a coalescência torna inviável a realização das medições em seqüência temporal. Dependendo dos parâmetros fixados para o equipamento, o tempo de análise necessário pode atingir mais que 30 minutos, tempo suficiente para haver um certo grau de coalescência. Isto, por conseqüência, aumentaria a imprecisão da resposta. Utilizando-se o Karl-Fischer, seriam necessárias três emulsões diferentes para cada experimento, o que oneraria a pesquisa e a tornaria mais morosa. O Malvern, que na verdade é utilizado para medir o tamanho de gota, permite que as leituras necessárias sejam realizadas com uma mesma amostra.

Para se utilizar o MALVERN<sup>TM</sup>, entretanto, uma proposição deve ser feita: se uma emulsão é homogênea, é razoável admitir-se que as gotas de água em qualquer ponto da emulsão tenham tamanhos muito próximos. Uma vez que existem sistemas homogêneos com gotas grandes e também com gotas pequenas, não seria interessante usar o desvio-padrão do diâmetro característico como medida de dispersão, porque, para efeito de comparação, estar-se-ia comparando propriedades diferentes. Portanto, preferiu-se adotar o *Coefficiente de Variação* de  $D(V; 0,5)$ . Segundo Neto (2002), tal medida é a razão entre o desvio-padrão e a média. Como descrito no *capítulo 2*,  $D(V; 0,5)$  é um dos diâmetros característicos de gota. Este diâmetro foi escolhido porque é a medida mais precisa fornecida pelo equipamento.

A *figura 5.2* mostra como devem ser coletadas as três amostras de uma mesma emulsão. Uma primeira amostra é retirada na superfície do frasco, junto à sua parede esquerda (PEC); uma segunda, no centro e no meio (CEM); por último, uma amostra da emulsão do fundo do frasco, junto à sua parede direita (PDB).

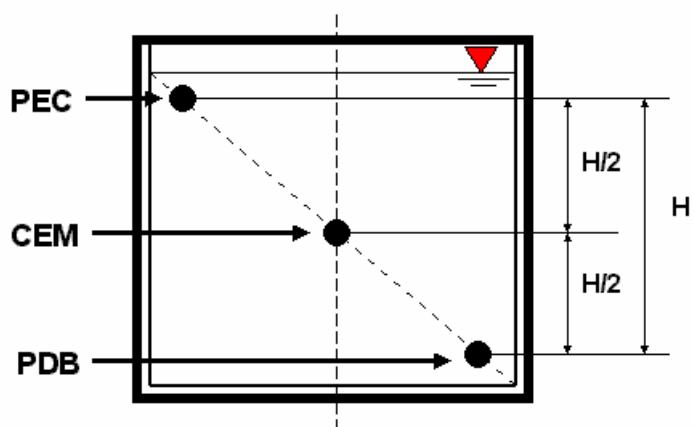


Figura 5.2 – Procedimento de coleta das amostras para análise pelo Malvern.

Segundo a fundamentação teórica descrita no *capítulo 2*, quatro parâmetros quantitativos (Concentração, Temperatura, Velocidade de Rotação e Tempo) podem ser considerados como possíveis fatores de influência na geração das emulsões. Assim, parece razoável se utilizar a metodologia de Projeto de Experimentos, conforme fundamentação teórica organizada no *capítulo 3*. Como resposta, será adotado o coeficiente de variação de  $D$  ( $V; 0,5$ ), medidos a partir do MALVERN™.

Para reconhecer os fatores significativos do processo de homogeneização de emulsões, bem como seus níveis ótimos, tenciona-se utilizar a seguinte estratégia:

- 1) Utilizar do Fatorial Fracionário  $2^{4-1}$  IV para filtrar os fatores mais significativos;
- 2) Utilizar um Fatorial Completo, com réplicas e Center Points, para descobrir os fatores significativos e avaliar a curvatura do arranjo. A curvatura dá a idéia da distância entre o fatorial e o ponto de ótimo;
- 3) Aplicar, se necessária, a metodologia de *Path of Steepest Ascent*, para se descobrir a região de ótimo;



- 4) Utilizar um CCD (Central Composite Design), caso seja necessário um modelo de 2ª ordem para o problema;
- 5) Determinar o Modelo de Segunda Ordem da Fase 1 e calcular os níveis ótimos.

Embora a quantidade de fatores não seja muito grande, serão adotados os *Fatoriais Fracionários* por duas razões: primeiramente, seria importante para o estudo verificar se realmente o procedimento de medição de homogeneização utilizando-se o MALVERN™ é eficaz. Para tanto, é necessário um certo número de réplicas dos experimentos planejados para se avaliar sua consistência. Assim, adotando-se uma *meia fração* de um experimento completo com 4 fatores, com 3 réplicas, totalizando-se 24 experimentos (Fatorial Fracionário  $2^{4-1}$  IV) é possível verificar tal proposição. Tal arranjo está disposto na **tabela 7.1**. Em segundo que, conforme um dos objetivos específicos desta dissertação (**item 1.2.5**), tenciona-se verificar a aplicabilidade de toda a metodologia de projeto de experimentos, o que pressupõe, entre outras, a utilização dos fatoriais fracionários.

Como todos os fatores escolhidos no *DOE* da FASE 1 são quantitativos, um Fatorial Completo com *Center Points* pode ser adequado. Tenciona-se com isto, além de verificar os fatores realmente significativos, avaliar-se também a *curvatura* do sistema. Conforme disposto no **capítulo 3**, isto é necessário para se verificar se o *arranjo* adotado está próximo ou não do ponto de ótimo global. Se a condição experimental demonstrar-se distante do ponto de ótimo (P-Value de Curvatura > 0,05), pode-se adotar, caso necessário, o *Path of Steepest Ascent* (**item 3.11**), método muito eficiente na determinação da região de ótimo. Uma vez encontrada tal região, um CCD (*Central Composite Design*) pode ser utilizado para se obter um modelo de segunda ordem. Em seguida, encontra-se o *Ponto Estacionário*, que representa o ponto de ótimo global. Desse

modo, determina-se a condição mínima necessária de homogeneização, alternativa à supertrituração.

Utilizando-se estes parâmetros, bem como seus níveis ótimos, passa-se à FASE 2. Nesta fase, as emulsões geradas segundo os parâmetros ótimos da FASE 1 serão utilizadas para se descobrir os melhores níveis para os fatores de funcionamento do equipamento de Trituração Karl-Fischer Columétrico DL37 METTLER TOLEDO.

### 5.1.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DA FASE 1

Para a FASE 1, serão fixados os seguintes níveis para os 4 fatores:

NÍVEL	CONCENTRAÇÃO	ROTAÇÃO	TEMPERATURA	TEMPO
INFERIOR	10% de água	1000 RPM	20 °C	60 s
SUPERIOR	20% de água	3000 RPM	40 °C	120 s

**Tabela 5.1** – Níveis experimentais para os Fatores adotados na Fase 1.

Pelas razões expostas no *capítulo 2*, houve-se por bem adotar estes níveis e fatores. A temperatura é utilizada para o controlar a viscosidade; quanto mais alta a temperatura, menor a viscosidade e, por conseguinte, mais facilmente o fluxo escoará. Isto pode facilitar a formação da emulsão. Para manter a água e o petróleo à mesma temperatura será utilizado o banho termostático, conforme mostra a *figura 5.3*. Uma vez fixada a temperatura desejada, o equipamento se encarrega de mantê-la constante por tempo indeterminado.

Para gerar a emulsão se utilizará um agitador (*figura 5.x*) acoplado a uma furadeira de rotação constante (*figura 5.4*). Este dispositivo fornecerá a energia de agitação para a mistura. A furadeira possui duas rotações específicas: 1000 e 3000 rpm, conferidos antecipadamente por um tacômetro.



Figura 5.3 – Banho Termostático.

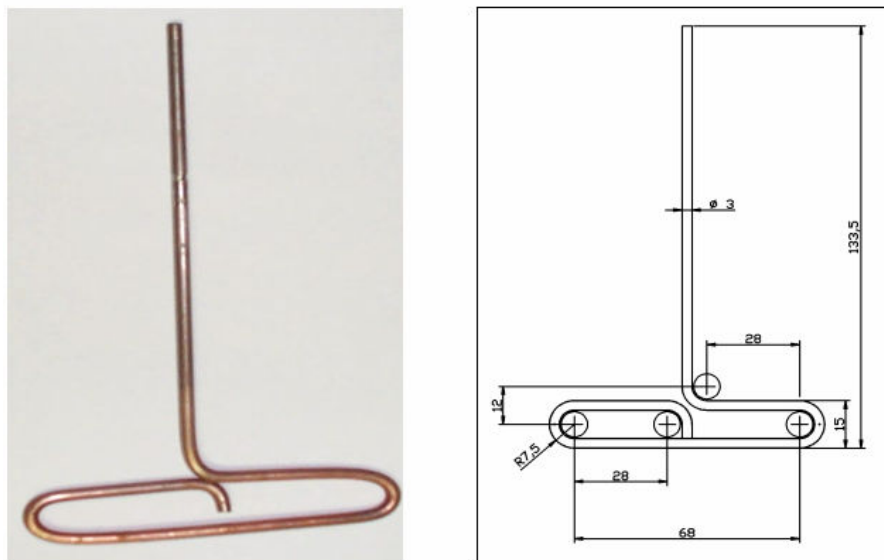


Figura 5.4 – Tipo de Agitador utilizado.

De acordo com os dois níveis de concentração adotados (10% e 20%), prepara-se, em um béquer de 1000 ml, a emulsão, utilizando-se água e petróleo de acordo com as temperaturas escolhidas de 20 ou 40 °C. As quantidades de cada componente são calculadas em função da concentração escolhida.



**Figura 5.5**– Homogeneização da Emulsão de Água em Óleo.

Embora se deseje gerar concentrações conhecidas, o petróleo utilizado (teoricamente livre de água) contém um certo teor de água. Para a determinação desse *quantum* de água, repetidas análises de teor por titração Karl-Fischer foram utilizadas, chegando-se a um valor médio de concentração para o petróleo “livre” de 1,2%, que está também em acordo com o disposto no *Anexo D.1*, fornecido pela PETROBRÁS/CENPES.

A *tabela 5.2* mostra um exemplo do cálculo efetuado para cada emulsão gerada. Para se compor tal tabela, pesou-se primeiramente uma massa arbitrária petróleo. Como o petróleo utilizado já possuía um teor de 1,2% de água, calculou-se a massa de água complementar para o teor requerido.

Amostra	%Projeto	%Óleo KF	%Requerida	Massa Óleo(g)	Massa Água(g)	Massa Total
1	10	1,2	8,80	240,500	23,206	263,706
2	20	1,2	18,80	351,500	81,382	432,882
3	10	1,2	8,80	286,400	27,635	314,035
4	20	1,2	18,80	228,000	52,788	280,788

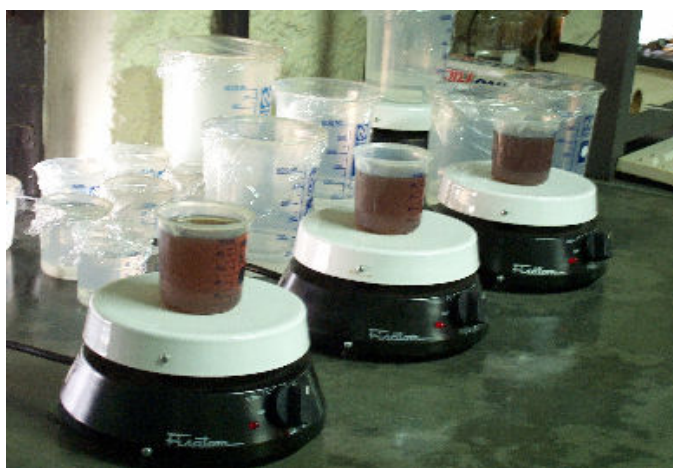
**Tabela 5.2** – Exemplo de Cálculo das Massas de Óleo e Água necessários à geração de uma emulsão de concentração conhecida.

O teor de água a ser adicionado ao petróleo é dado pela *equação 5.1*, tal que:

$$\frac{\text{Teor Requerido} * \text{Massa de Óleo}}{(100 - \text{Teor Requerido})} \quad (5.1)$$

Como se deseja definir parâmetros significativos de homogeneização, nesta fase não foram avaliadas as incertezas de medição decorrentes do processo de geração das emulsões.

Conforme já descrito anteriormente, foi adotado o analisador de partículas MALVERN MASTERSIZER para o cálculo do diâmetro de gota característico da emulsão.



**Figura 5.6** – Diluição da amostra de emulsão.

Para ser introduzida no MALVERN a amostra de emulsão deve ser diluída, conforme demonstra a **figura 5.6**. Segundo Salager (1993), “Como a grande maioria dos métodos, o analisador por difração de luz requer uma emulsão diluída, para evitar difrações múltiplas”.

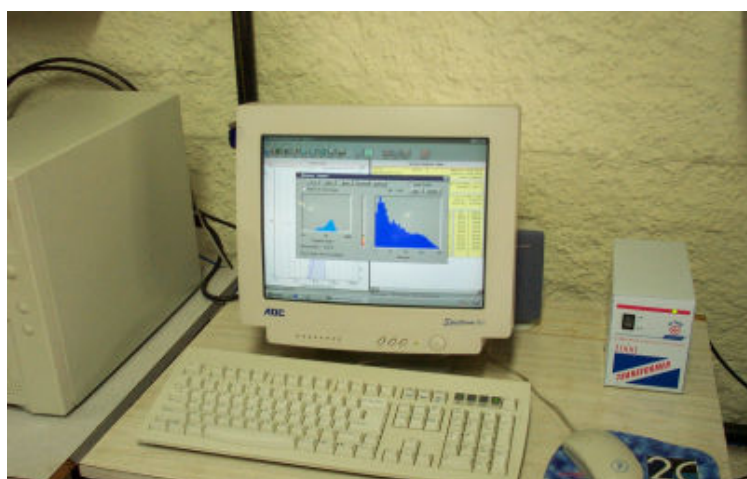
Cada um dos três recipientes vistos na **figura 5.6** representa um ponto de amostra da emulsão diluída em óleo mineral USP (EMCA): uma amostra no fundo (PDB), do lado direito do frasco; uma segunda, no centro e no meio (CEM); uma terceira na superfície, à esquerda (PEC), conforme a **figura 5.2**. Introduzindo-se um bastão de vidro no frasco que contém a emulsão gerada, retiram-se duas (02) ou três (03) gotas da mistura em cada ponto. Um volume maior aumenta o grau de obscurência da amostra, dificultando a leitura realizada pelo equipamento. Essas gotas são diluídas em *Óleo Mineral USP (EMCA)* sob agitação constante e, posteriormente, introduzidas no MALVERN. O **Anexo G** contém a descrição completa deste óleo mineral.



**Figura 5.7** – Analisador de Partículas Malvern MasterSizer™.

Inicialmente, introduz-se ÓLEO MINERAL USP (EMCA) puro no Malvern para fazer um *Background*.

As três amostras diluídas são colocadas no analisador separadamente, através de um funil e de um duto (*figura 5.7*). Introduzindo-se cada amostra individualmente, solicita-se ao software acoplado ao analisador (*figura 5.8*), que efetue a análise estatística da amostra que percorre o aparelho e atravessa suas lentes.



**Figura 5.8** – Equipamentos e Software de Análise de Partícula de Emulsões.

N	PEC	CEM	PDB	Média	Variância	Desvio Padrão	CV(%)
1	4,323	4,395	4,593	4,437	0,020	0,140	3,151%
2	3,680	3,650	3,430	3,587	0,019	0,137	3,806%
3	3,140	3,330	3,100	3,190	0,015	0,123	3,852%
4	3,410	3,630	3,660	3,567	0,019	0,137	3,827%

**Tabela 5.3** – Tabela de Cálculo do Coeficiente de Variação das Emulsões.

Três diâmetros característicos da amostra são registrados. Com eles, calcula-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação da amostra de emulsão, gerada segundo os fatores e níveis definidos na *tabela 5.2*. A *tabela 5.3* mostra um exemplo dos resultados obtidos com este procedimento. Quanto menor for o coeficiente de variação, mais homogênea é a amostra.

### 5.1.3 – SOFTWARE DE ANÁLISE DO MALVERN™ MASTERSIZER

A análise fornecida pelo Malvern é meramente estatística. As leituras sucessivas que o equipamento faz enquanto o fluxo atravessa seus componentes, geram uma distribuição de frequência dos tamanhos de gota detectados. A *figura 5.9* mostra as duas apresentações disponíveis do software de análise.

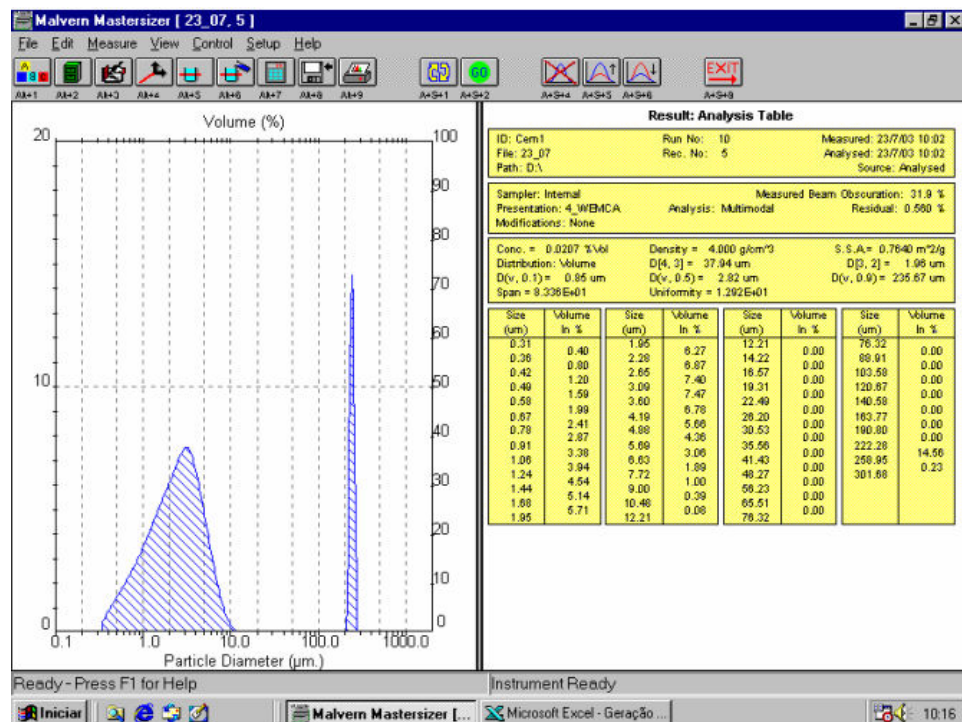


Figura 5.9– Análise de Distribuição de Tamanho de Gota (Amostra Única).



A primeira apresenta um gráfico de distribuição de frequência, que fornece a forma que a amostra assume para uma dada condição de geração da emulsão. A segunda apresenta uma tabela de distribuição de frequência, onde são elencados os vários tamanhos de gota e suas respectivas frequências. Por vezes, a análise efetuada exhibe distribuições multimodais, como no caso da *figura 5.9*, onde existem duas distribuições distintas. A curva à esquerda representa a distribuição de gotas de água presentes na emulsão diluída em ÓLEO MINERAL USP (EMCA). Já a curva à direita, representa alguma coisa diferente de água que estava presente na emulsão diluída (poeira ou particulados em geral), ou que foi introduzida na diluição (em geral, bolhas de ar). Nesta pesquisa, todos os cuidados foram tomados para se evitar o contato com particulados. Assim, desconsiderando-se a presença dos particulados, o tamanho de gota excepcionalmente maior que aquele característico da leitura, deduz-se que o pico da direita não representa gotas de água, mas sim, bolhas de ar. Como o diâmetro característico sofre influência desta curva, é desejável excluí-la. O software permite este corte, conforme demonstra a *figura 5.10* e *5.11*.

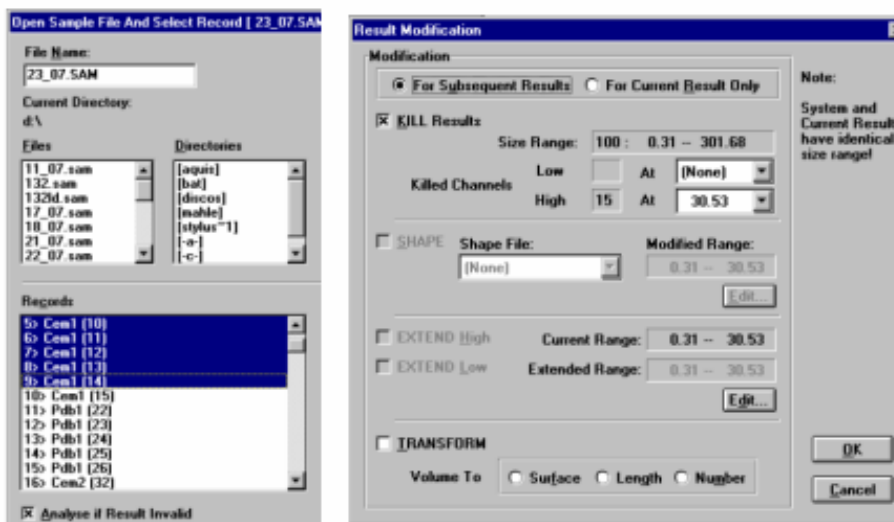
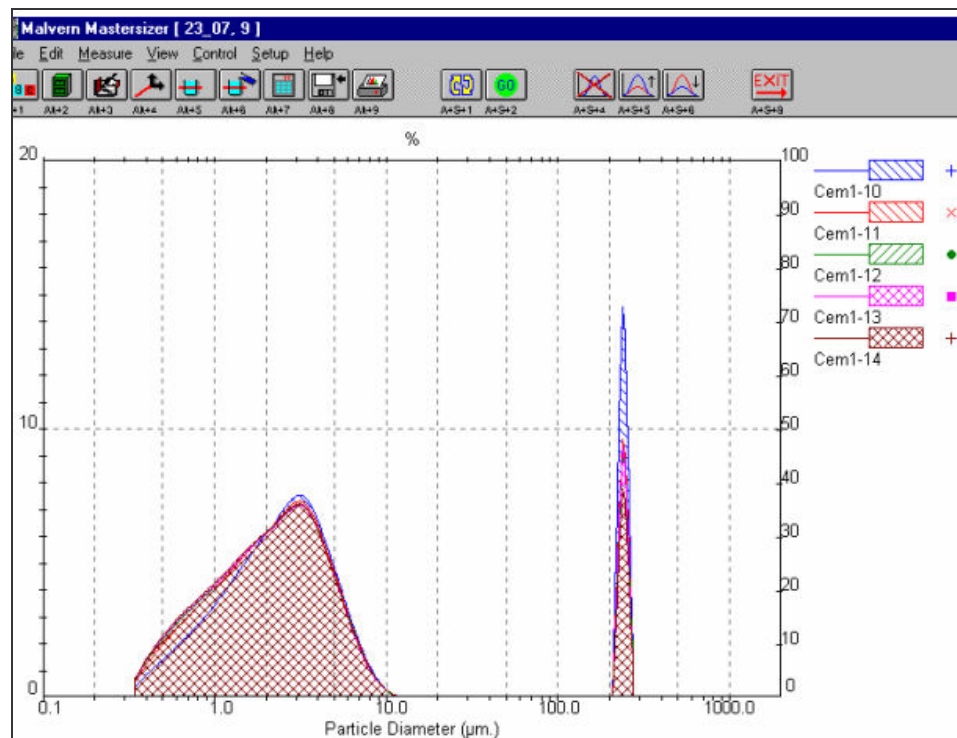


Figura 5.10 – Comandos do Software Analisador de Partículas.

Uma outra característica importante deste software é a possibilidade de se efetuar várias leituras sucessivas da amostra enquanto o fluxo percorre o equipamento. A *figura 5.11* representa a sobreposição destas leituras sucessivas.



**Figura 5.11** – Análise de várias amostras simultâneas (PEC, CEM, PDB).

Embora sejam feitas várias leituras sucessivas, recomenda-se adotar uma medida padrão para representar a amostra do ponto. O software possibilita isto. Uma distribuição média (*Average*) é obtida transformando-se todas as observações sucessivas. Com esta distribuição média, os diâmetros característicos são calculados, dentre os quais o  $D(V; 0,5)$ .

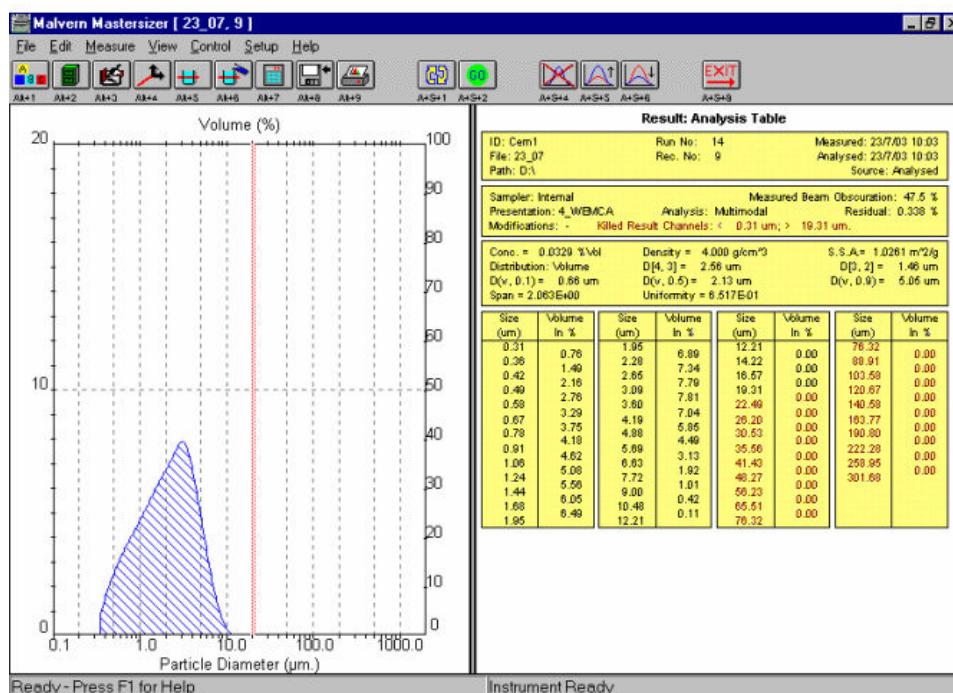


Figura 5.12 – Análise do Malvern após o corte de Bolhas de Ar.

## 5.1.4 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais empregados nesta fase foram: Petróleo, Água, Óleo Mineral USP (EMCA). Os principais equipamentos utilizados foram: Balança eletrônica (600g), Balança Analítica (210 g), cronômetro, Tacômetro, agitadores magnéticos, Béquero, Bastão de vidro, Banho Termostático, Furadeira, Secador a Ar, Malvern, Softwares, Computadores.

## 5.2 - MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – FASE 2

O objetivo desta fase é encontrar os parâmetros de funcionamento do equipamento de Titração por Karl-Fischer (Karl-Fischer Columétrico DL37 METTLER TOLEDO), e seus níveis, que proporcionem a maior eficiência de leitura. A eficiência de leitura é medida através da

comparação entre a concentração gerada e a concentração fornecida pelo Karl-Fischer. Quanto menor for esta diferença, tanto melhor. Será desenvolvido oportunamente um estudo de Incerteza em medições, conforme disposto no *capítulo 4*.

Será adotado um Fatorial Completo, segundo a *tabela 5.4*.

FATOR	NÍVEL (-1)	NÍVEL (+1)
PROCEDIMENTO	A: Parâmetros e níveis ótimos da Fase 1	B: Super Trituração (15.000 rpm, por 240 s)
TAXA FINAL DE TITRAÇÃO	0,1 µg de água	0,5 µg de água
TAXA DE GERAÇÃO DE IODINA	3 µg/s	7 µg/s
VOLUME DA AMOSTRA	2 gotas	20 gotas

**Tabela 5.4** – Parâmetros e Níveis utilizados na Fase 2.

A concentração da emulsão gerada será medida através do KARL-FISCHER (*figura 2.2*). Se ficar evidenciado que fatores qualitativos são significativos no processo de medição de concentração, só será possível a determinação de um modelo de regressão de 1ª Ordem para a Fase 2.

### 5.2.1 – TAXA FINAL DE TITRAÇÃO E TAXA DE GERAÇÃO DE IODINA

De acordo com o Manual para o Karl-Fischer Colométrico DL37 METTLER TOLEDO (1999), *Taxa Final de Titração* é a taxa de consumo de água (em µg/s), parâmetro que pode ser fixado como fim da operação de Titração. Quando se atinge este valor o equipamento interrompe o fornecimento de energia e o conseqüente funcionamento da célula de geração de Iodina. Por exemplo, quando a *Taxa Final de Titração* de uma operação for fixada em 0,3 µg/s, significa que

quando o sensor duplo de platina (*figura 2.1*) detectar um consumo 0,3 µg de água por segundo, interromperá a titração. Quanto menor for o valor da *Taxa Final de Titração*, mais tempo será gasto para se completar a titração.

A Taxa de Geração de Iodina (*Control Gain*) define a geração de Iodina. Os valores podem ser ajustados de 0 a 9; no valor 0 nenhuma Iodina é gerada enquanto que no valor 9, ocorre máxima geração de Iodina. Os níveis baixos conduzem a tempos de titração menores. Com altos valores, a produção de Iodina será muito rápida e o tempo de titração muito curto, causando o que se denomina *Over-titration*.

## 5.3 – PROCEDIMENTOS DE GERAÇÃO DE EMULSÃO

### 5.3.1 – PROCEDIMENTO A

O procedimento *A* de geração de emulsão da fase 2 utilizará os parâmetros e níveis ótimos encontrados na fase 1.

Como este procedimento pode exigir uma rotação específica, será utilizado nesta fase um centro de usinagem para se homogeneizar as emulsões (*Figura 5.13*). Como este equipamento é robusto e programável, garante-se a manutenção e a estabilidade dos níveis desejados à geração das emulsões.

Como esta pesquisa se propõe a avaliar a eficiência do equipamento de titração Karl-Fischer na medição de concentrações de emulsões de petróleo, será realizado um estudo da incerteza de medição proveniente da geração. Isto é necessário para se evitar que se transfira um erro da geração da emulsão para a leitura do equipamento. Esta análise de Incerteza estará contemplada no *capítulo 6*.



Figura 5.13 – Centro de Usinagem (FADAL)

São as seguintes as etapas de construção das emulsões utilizadas na fase experimental 2:

- Tara-se a balança de 600 g; pesa-se o béquer; registra-se a medida; tara-se a balança novamente e coloca-se uma massa de petróleo no béquer; a massa registrada é a massa líquida de petróleo no frasco.
- Registra-se tal massa em uma planilha que, automaticamente calculará a massa de água necessária à concentração desejada, conforme *tabela 5.5*;
- Tara-se a balança analítica; pesa-se um béquer pequeno; tara-se novamente a balança;
- Coloca-se a massa de água calculada e registra-se o valor possível de ser alcançado;
- Coloca-se a água junto com o petróleo no béquer; pesa-se novamente o béquer; registra-se a massa de água que realmente foi adicionada ao petróleo;
- Utilizando-se o centro de usinagem, agita-se a mistura segundo parâmetros do DOE.

A **tabela 5.5** apresenta um fragmento da planilha utilizada no cálculo das massas necessárias.

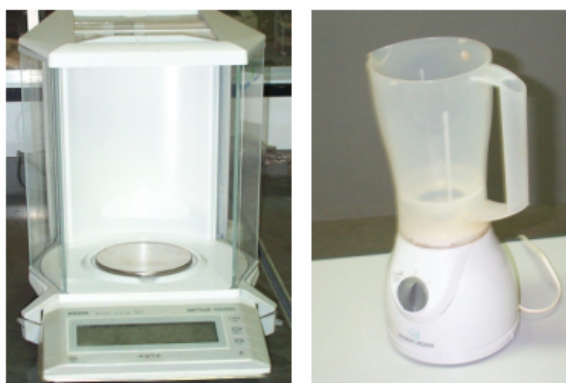
N	MO	MO1	MA	MA1	MA2	MA Real	M.Total	Concentração
1	236,100	236,3568	58,4333	58,4329	0,0108	58,4221	294,7789	19,819%
2	222,400	222,6568	55,0463	55,0434	0,0093	55,0341	277,6909	19,818%
3	226,800	227,0568	56,1341	56,1362	0,0060	56,1302	283,1870	19,821%
4	212,600	212,8568	52,6235	52,6330	0,0129	52,6201	265,4769	19,821%

Legenda			
Símbolo	Significado	Símbolo	Significado
MO	Massa de óleo colocada no béquer	MO1	MO corrigida pelo fator 0,2538 ( <i>item A.1 do Apêndice A</i> )
MA	Massa de água calculada	MA1	Valor mais próximo possível do valor teórico MA
MA2	Massa de água que adere ao béquer	MA REAL	Massa de água que realmente se junta ao petróleo
M TOTAL	Soma de MA Real e MO1		

**Tabela 5.5** – Planilha de Cálculo das Massas de Petróleo e Água necessárias à geração das Emulsões.

### 5.3.2 - PROCEDIMENTO B (SUPER TRITURAÇÃO)

O procedimento de geração B de emulsão contempla a utilização da supertrituração como meio eficaz de homogeneização da mistura água e óleo (petróleo). Tal procedimento consiste em triturar a mistura por 240 segundos, utilizando-se um liquidificador de velocidade única (**figura 5.14**). Tal equipamento atinge rotações da ordem de 15.000 rpm.



**Figura 5.14**– Balança analítica e Liquidificador utilizados na pesquisa.



Figura 5.15 – Bancada de Experimentação – Procedimento B.

O procedimento de geração de emulsões *B* compreende:

- Tarar a balança de 600 g; pesar o béquer; registrar a medida; tarar a balança novamente e colocar uma massa de petróleo no béquer;
- Pesar a massa (líquida) de petróleo e registrá-la;
- Verter o petróleo no liquidificador; em seguida, pesa-se o béquer novamente para se saber a exata massa de petróleo que foi colocada no liquidificador. Tal procedimento é necessário porque, graças a sua viscosidade, o petróleo adere às paredes do frasco;
- Registra-se tal massa em uma planilha que, automaticamente calculará a massa de água necessária à concentração desejada, conforme *tabela 5.6*;
- Tara-se a balança analítica; pesa-se um béquer pequeno; tara-se novamente a balança; coloca-se a massa de água calculada e registra-se o valor possível de ser alcançado (Nem sempre é possível colocar a exata medida calculada);



- Coloca-se a água no liquidificador junto com o petróleo; pesa-se novamente o béquer; registra-se a massa de água que realmente foi adicionada ao petróleo;
- Agitar a mistura em liquidificador por 240 segundos.

A *tabela 5.6* apresenta um fragmento do cálculo das massas de água e petróleo necessárias.

MO1	MO1C	MO2	MO2C	MOR	MA	MA1	MA2	MAR	MT	%
219,3	219,5568	5,9	6,1568	213,4	52,6831	52,6815	0,0069	52,6746	266,075	19,80%
217,2	217,4568	8,9	9,1568	208,3	51,4241	51,444	0,0014	51,4426	259,743	19,81%
232,6	232,8568	8,7	8,9568	223,9	55,2753	55,2538	0,0030	55,2508	279,151	19,79%

Legenda			
Símbolo	Significado	Símbolo	Significado
MO1	Massa de óleo pesada (Balança de 600 g)	MO1C	MO1 corrigida (Apêndice A, item A.1)
MO2	Massa de óleo que adere ao béquer	MO2C	MO2 corrigida (Apêndice A, item A.1)
MOR	Massa real de petróleo introduzida no liquidificador (MOR = MO1C - MO2C).	MA	Massa teórica de água necessária à construção de uma emulsão W/O 20%.
MA1	Massa de água possível de ser colocada no béquer	MA2	Massa de água que adere ao béquer
MAR	Diferença entre MA1 e MA2	MT	Massa total. Representa a soma de MOR com MAR

**Tabela 5.6** – Planilha de Cálculo das Massas de Petróleo e Água para a Emulsão.

## 6 - ANÁLISE DE RESULTADOS

### 6.1 – FASE DE HOMOGENEIZAÇÃO (FASE 1)

De acordo com o procedimento descrito no *capítulo 5*, utilizou-se um DOE Fatorial Fracionário  $2^{4-1}_{IV}$  com os parâmetros considerados relevantes para a homogeneização.

CONCENTRAÇÃO (%)	ROTAÇÃO (RPM)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (s)	C.V. % (Coeficiente de Variação)		
				Réplica		
				1	2	3
10	1000	20	60	12,09%	12,80%	11,50%
20	1000	20	120	3,36%	4,04%	3,61%
10	3000	20	120	2,13%	1,59%	1,83%
20	3000	20	60	5,23%	5,67%	4,33%
10	1000	40	120	2,94%	3,36%	3,24%
20	1000	40	60	3,77%	2,74%	4,80%
10	3000	40	60	2,05%	2,75%	3,25%
20	3000	40	120	6,44%	4,60%	4,68%

**Tabela 6.1** – Resultados para o Fatorial Fracionário do Coeficiente de Variação (C.V. %).

A *tabela 6.1* apresenta os resultados obtidos com esta seqüência experimental. Todos os resultados foram obtidos utilizando-se o software estatístico MINITAB®. O objetivo deste DOE é filtrar quais dentre os quatro fatores (Concentração, Rotação, Temperatura e Tempo) são mais significativos para o processo de homogeneização de uma emulsão.

Os experimentos estão apresentados na *tabela 6.1* na forma aleatorizada. Para a sua análise, adotou-se um nível de significância  $\alpha=0,05$ .

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		4,700	0,1376	34,16	0,000
Concentração	-0,522	-0,261	0,1376	-1,90	0,076
Rotação	-1,975	-0,988	0,1376	-7,18	0,000
Temperatura	-1,963	-0,982	0,1376	-7,14	0,000
Tempo	-2,430	-1,215	0,1376	-8,83	0,000
Concentração x Rotação	3,413	1,707	0,1376	12,40	0,000
Concentração x Temperatura	2,095	1,048	0,1376	7,61	0,000
Concentração x Tempo	2,462	1,231	0,1376	8,95	0,000

**Tabela 6.2** – Cálculo dos Efeitos Principais e Interações do Fatorial Fracionário para o Coeficiente de Variação (C.V. %).

Observando-se os valores de *P-Value* na **tabela 6.2** e, atentando-se para os critérios dispostos no **capítulo 3**, pode-se concluir que o fator CONCENTRAÇÃO não é estatisticamente significativo para o processo de homogeneização das emulsões, uma vez que seu *P-Value* (0,076) é maior que o nível de significância de 0,05.

FONTE	DF	SEQ SS	ADJ SS	MS	F	P
Efeitos Principais	4	83,594	83,594	20,8985	46,00	0,000
Interações 2ª.Ordem	3	132,598	132,598	44,1993	97,29	0,000
Erro Residual	16	7,269	7,269	0,4543		
Erro Puro	16	7,269	7,269	0,4543		
<b>Total</b>	<b>23</b>	<b>223,461</b>				

**Tabela 6.3** – ANOVA para Coeficiente de Variação C.V. % (Unidades Codificadas).

A **Tabela 6.3** apresenta a análise de variância para a resposta “Coeficiente de Variação” (C.V. %). Os valores de *P-Value* indicam a rejeição da hipótese nula de que todos os efeitos principais e interações de segunda ordem não são significativos. Segundo o disposto no **capítulo**

3, pelo menos um dos fatores provoca uma resposta média diferente das proporcionadas pelos demais. A mesma análise pode ser vista no **Gráfico 6.1**; apenas o fator CONCENTRAÇÃO não ultrapassa a linha de referência, cujo valor 2,12 representa o efeito padronizado T para  $\alpha=0,05$  e 16 graus de liberdade, considerando-se uma distribuição *t* de student (MONTGOMERY, 1997).

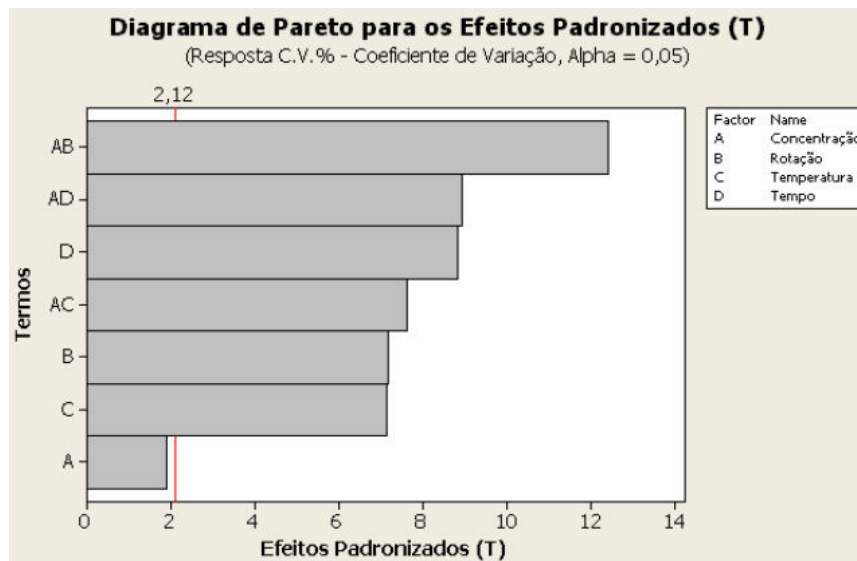


Gráfico 6.1 – Diagrama de Pareto para os fatores do Fatorial Fracionário.

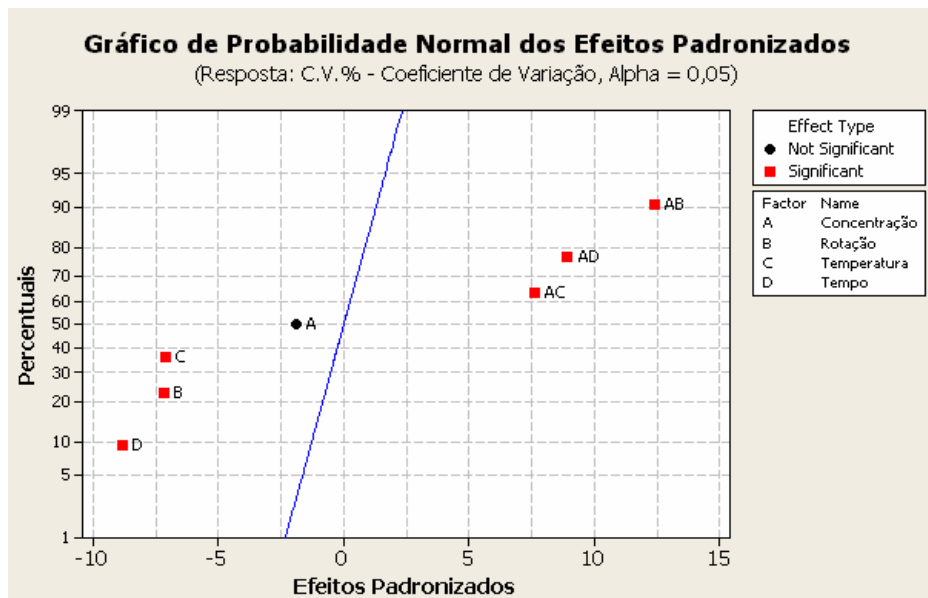
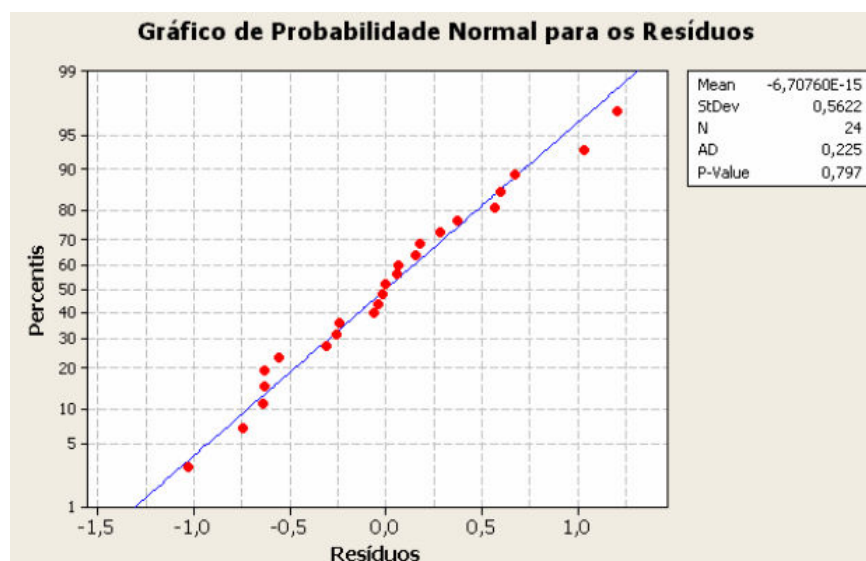


Gráfico 6.2 – Gráfico de Probabilidade Normal dos Efeitos Padronizados para o Coeficiente de Variação (C.V. %).

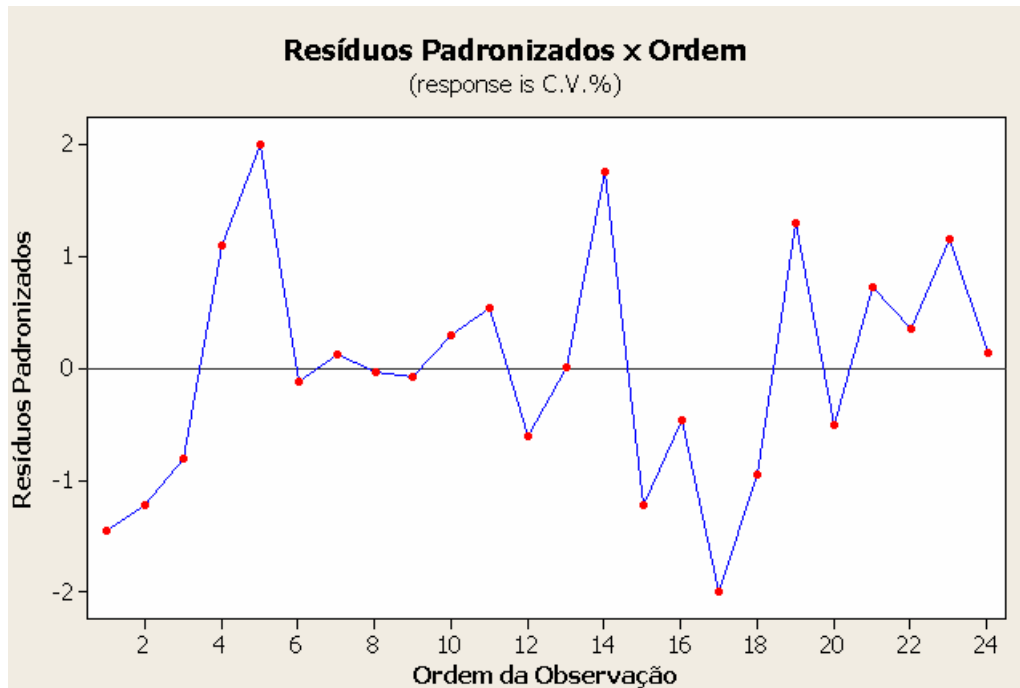
O **gráfico 6.2** apresenta a normalização dos efeitos dos experimentos e também serve para se identificar que fatores (ou interações) são mais significativas. Percebe-se que o único fator que segue o padrão de normalidade é o fator A (Concentração). Um ponto OUTLIER neste caso representa um fator principal ou uma interação significativos.

O **gráfico 6.3** demonstra o teste de normalidade efetuado com os resíduos das respostas do experimento.



**Gráfico 6.3** – Teste de Normalidade para os Resíduos do Fatorial Fracionário.

Considerando-se um nível de significância  $\alpha=0,05$  e o valor do *P-Value* de 0,797, conclui-se que os resíduos seguem uma distribuição normal, o que indica que as respostas obtidas são confiáveis.



**Gráfico 6.4** – Gráfico dos Resíduos Padronizados versus Ordem Padrão.

Confrontando-se os resíduos (padronizados) com a ordem do experimento (*Gráfico 6.4*) não são percebidos padrões não-aleatórios, o que indica que o experimento foi conduzido de maneira apropriada.

Segundo a metodologia DOE, uma vez filtrados os fatores mais significativos com o fatorial fracionário, é adequado realizar-se um fatorial completo. É o que dispõe o *item 6.2*. Quando um fator não é significativo, pode-se adotar qualquer valor para ele, se o mesmo for essencial para a construção do experimento. Neste experimento, como foi identificado que a Concentração não é significativa, adotou-se o valor de 20% como critério de construção.

## 6.2 – FATORIAL COMPLETO – MINIMIZAÇÃO DE C.V. %

ROTAÇÃO (RPM)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (s)	C.V%(Coeficiente de Variação)	
			Réplica 1	Réplica 2
1000	20	60	8,004%	7,074%
3000	20	60	3,509%	4,254%
1000	40	60	9,258%	10,061%
3000	40	60	2,982%	2,538%
1000	20	120	6,200%	5,900%
3000	20	120	2,889%	2,928%
1000	40	120	6,378%	6,160%
3000	40	120	3,302%	2,463%
<b>CENTER POINTS</b>				
2000 (rpm)	30 (°C)	90 (s)	C.V%(Coeficiente de Variação)	
<b>Réplica 1</b>	<b>Réplica 2</b>	<b>Réplica 3</b>	<b>Réplica 4</b>	<b>Réplica 5</b>
3,667%	3,647%	3,376%	3,460%	3,053%

**Tabela 6.4** – Resultados para o Fatorial Completo de C.V. %.

A **Tabela 6.4** apresenta os resultados para o Fatorial Completo de C.V. %, utilizando-se os fatores Temperatura, Rotação e Tempo de homogeneização de emulsões W/O 20%. Para se avaliar se o fatorial está em uma região de ótimo global, foram adotados *Center Points*, conforme descrito no *item 3.7*.

A **Tabela 6.5** apresenta os resultados estatísticos deste Fatorial Completo com Center Points para C.V. %. Adotando-se para análise o nível de significância de 5%, conclui-se que o fator principal TEMPERATURA não é significativo, uma vez que seu *P-Value* é 0,150; porém, o *P-Value* dos *Center Points* é muito significativo (0,000). Isto indica que o projeto utilizado está numa região de ótimo. Neste caso, não será necessária a aplicação do Método do Vetor

Gradiente, descrito no *item A.9.3* do *ANEXO A*. Com efeito, a única interação não significativa para o experimento é a Temperatura x Tempo.

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		5,244	0,09685	55,25	0,000
Rotação	-4,271	-2,136	0,09685	-22,05	0,000
Temperatura	0,298	0,149	0,09685	1,54	0,150
Tempo	-1,432	-0,716	0,09685	-7,40	0,000
Rotação x Temperatura	-0,872	-0,436	0,09685	-4,50	0,002
Rotação x Tempo	1,007	0,504	0,09685	5,20	0,000
Temperatura x Tempo	-0,202	-0,101	0,09685	-1,04	0,319
Rotação x Tempo x Temperatura	0,749	0,375	0,09685	3,87	0,002
Center Points		-1,803	0,19849	-9,08	0,000

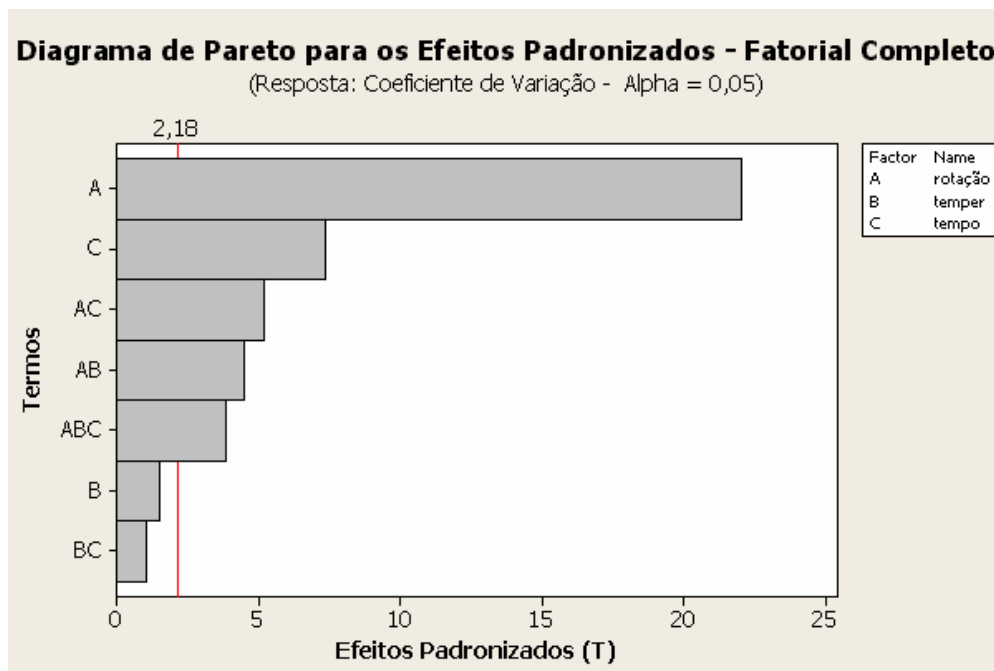
**Tabela 6.5** – Fatorial Completo com *Center Points* para Coeficiente de Variação (C.V. %).

FONTE	DF	SEQ SS	ADJ SS	MS	F	P
Efeitos Principais	3	81,538	81,538	27,1792	181,09	0,000
Interações 2 <sup>a</sup> .Ordem	3	7,260	7,260	2,4201	16,12	0,000
Interações 3 <sup>a</sup> .Ordem	1	2,246	2,246	2,2455	14,96	0,002
Curvatura	1	12,386	12,386	12,3861	82,53	0,000
Erro Residual	12	1,801	1,801	0,1501		
Erro Puro	12	1,801	1,801	0,1501		
<b>Total</b>	<b>20</b>	<b>105,231</b>				

**Tabela 6.6** – ANOVA do Fatorial Completo para o Coeficiente de Variação (C.V. %).



De maneira complementar à análise fatorial, a **tabela 6.6** apresenta a Análise de Variância para o experimento. Nota-se que todos os termos do modelo são significativos, uma vez que seus *P-Values* são inferiores ao nível de significância de 5%.



**Gráfico 6.5** – Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados do Coeficiente de Variação (C.V. %).

O **gráfico 6.5** expressa a mesma análise anterior. O fator TEMPERATURA não é significativo (seu efeito não ultrapassa a linha de referência  $T_{0,05; 12}$ ) bem como a interação TEMPERATURA versus TEMPO (ver também **gráfico 6.12**). O **gráfico 6.6** é uma representação espacial dos resultados experimentais. Cada vértice representa a média das réplicas de uma dada condição experimental.

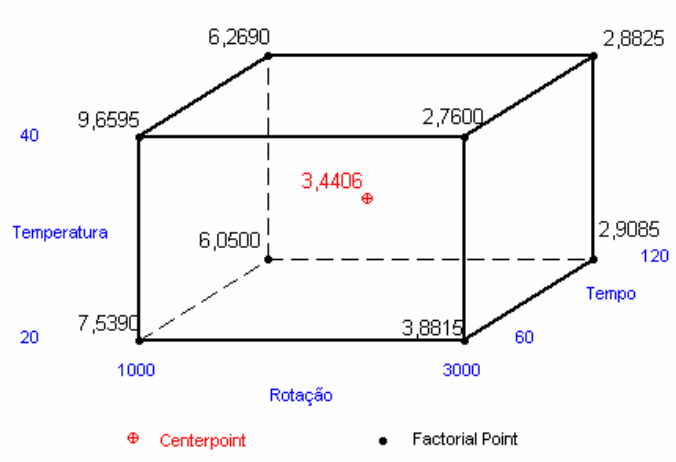


Gráfico 6.6 – Representação do Espaço Fatorial para o Coeficiente de Variação (C.V. %).

Quanto à normalidade dos resíduos dos experimentos, o *gráfico 6.7* demonstra como eles se ajustam bem à reta normal. Um *P-Value* de 0,422, bem maior que o nível de significância adotado que é de 5%, o que confirma que os resíduos têm comportamento normal.

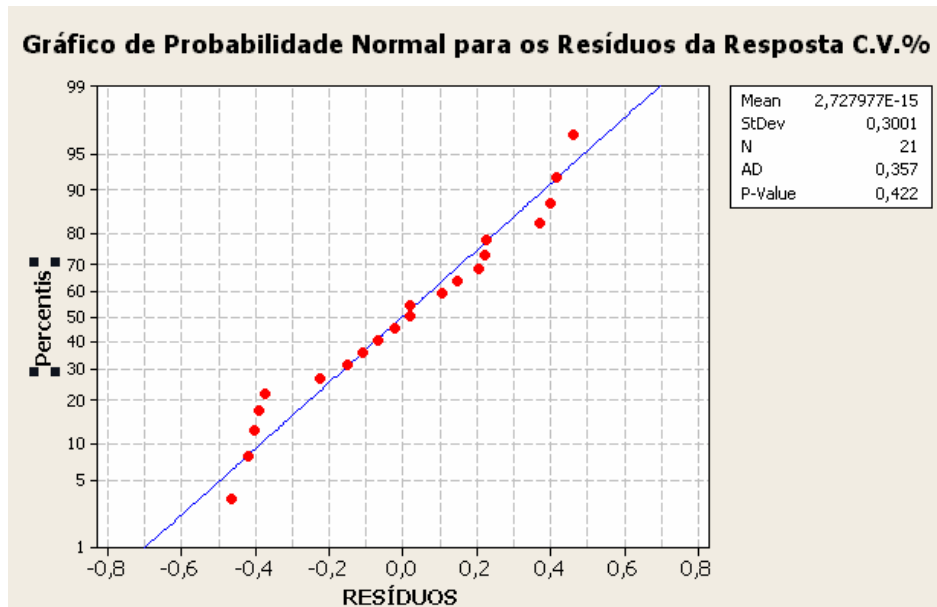
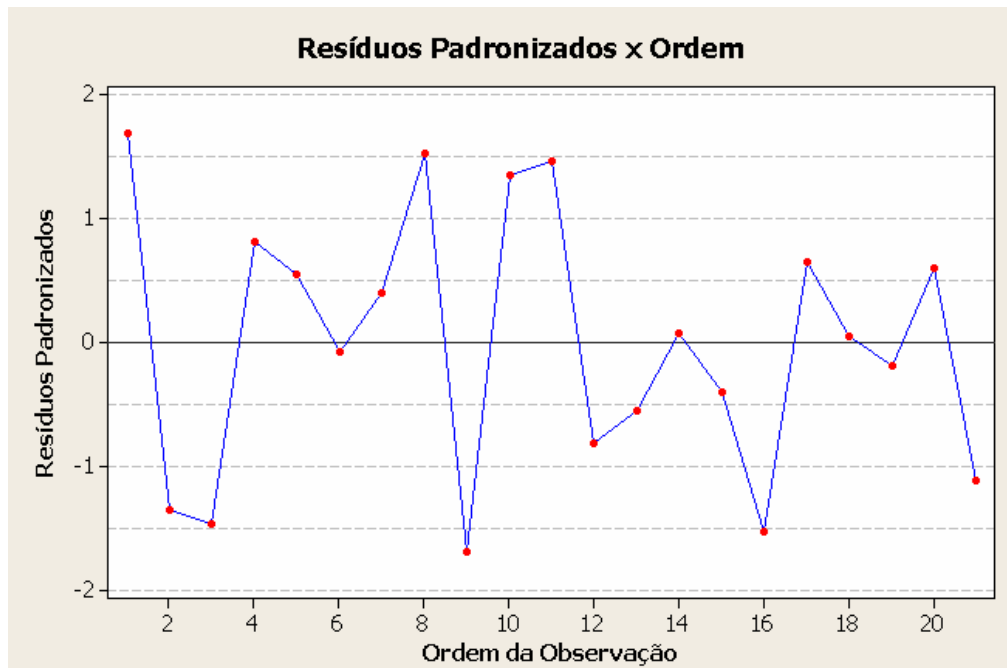


Gráfico 6.8 – Teste de Normalidade para os Resíduos do Fatorial Completo de C.V. %.

O **gráfico 6.8**, ao relacionar os resíduos à ordem de realização do experimento, demonstra não haver padrões não-aleatórios presentes, o que mostra que o processo experimental foi realizado de maneira adequada.



**Gráfico 6.9**– Representação da Relação Resíduos versus Ordem das Observações.

O *Factorial Plot* é um gráfico disponível no software MINITAB® que permite avaliar como se comportam os níveis dos fatores envolvidos na experimentação em relação à resposta desejada. O **gráfico 6.10** demonstra tal efeito. Conquanto se deseje minimizar o valor do coeficiente de variação (o que denota uma maior homogeneização da emulsão), percebe-se que os níveis superiores dos fatores Rotação e Tempo concorrem para a melhor homogeneização das amostras.

O **gráfico 6.11** demonstra como se comportam as interações. Notadamente, a interação Temperatura versus Tempo mostra-se fraca, como, aliás, já havia sido revelado pela análise estatística (**Tabela 6.5**).

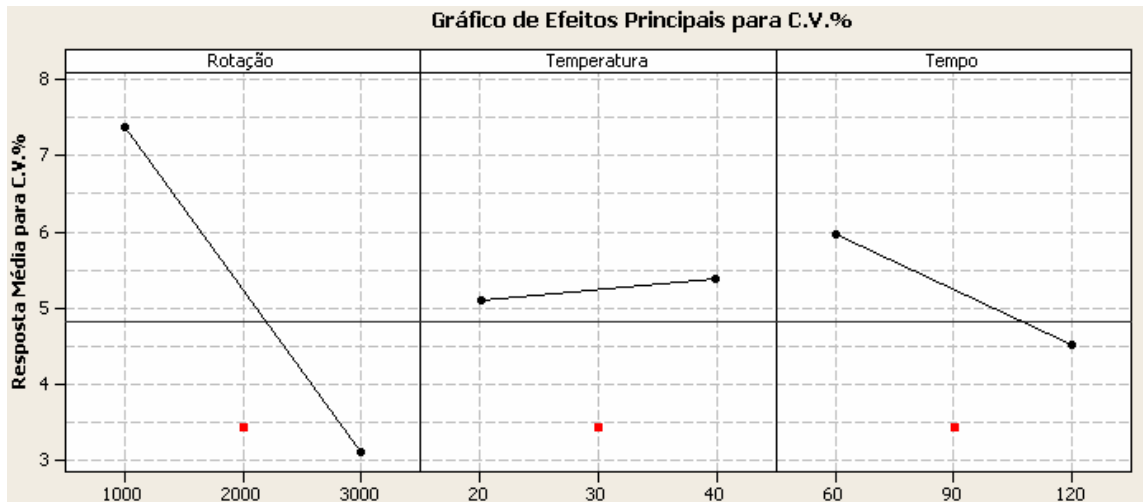


Gráfico 6.10– Factorial Plot para os Efeitos Principais do Fatorial Completo de C.V. %.

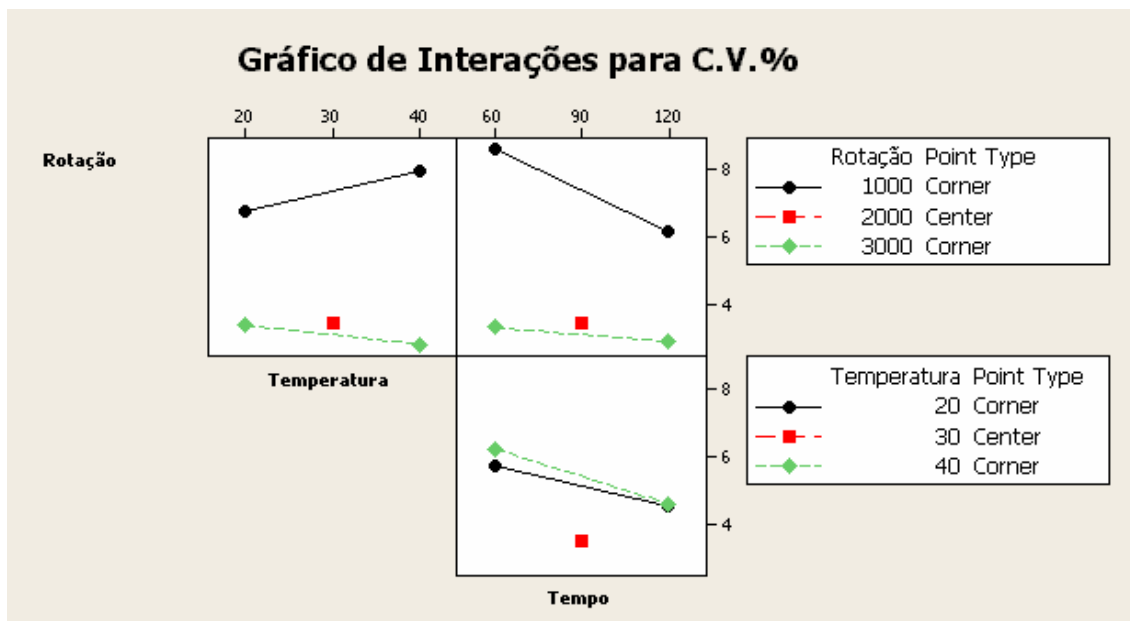


Gráfico 6.11 – Representação Gráfica das Interações entre os fatores de C.V. %.

### 6.3 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA C.V. %

Uma vez verificado que o experimento está em uma região de ótimo, deve-se, então, utilizar um modelo mais elaborado de experimentação. Conforme apresentado no *capítulo 3*, o CCD (*Central Composite Design*) é adequado para o caso. Como já se está na região de ótimo, o CCD é construído adicionando-se os *Axial Points* ao Fatorial Completo já utilizado. Para dois fatores, a distância Alfa entre o *Center Point* e o *Axial Point* é 1,414, de acordo com o *item 3.5*. Os valores  $\pm 1,414$  serão os novos níveis do arranjo. Assim, tem-se que:

$$x_i = X_i - \left( \frac{X_{\text{sup}} + X_{\text{inf}}}{2} \right) \left/ \left( \frac{X_{\text{sup}} - X_{\text{inf}}}{2} \right) \right. \quad (6.1)$$

Aplicando-se a *equação 6.1* ao fator ROTAÇÃO, por exemplo, tem-se:

$$+1,414 = \frac{X_i - 2000}{1000} \Rightarrow X_i = 2000 + 1,414 \cdot 1000 = 3414; \quad (-1,414) = \frac{X_i - 2000}{1000} \Rightarrow X_i = 586$$

Desse modo são obtidos os níveis dos experimentos 5, 6, 7 e 8. Como já se está na região de ótimo não é necessário executar todo o experimento novamente. Serão realizados apenas os experimentos com *Axial Points*. Como não se sabe se tal condição é homogênea, os *Axial Points* serão blocados.

FATORIAL			AXIAL POINTS			CENTER POINTS		
ROTAÇÃO (rpm)	TEMPO (s)	C.V. (%)	ROTAÇÃO (rpm)	TEMPO (s)	C.V. (%)	ROTAÇÃO (rpm)	TEMPO (s)	C.V. (%)
1000	60	8,780	585,79	90	9,707	2000	90	3,608
3000	60	3,880	3414,21	90	3,160	2000	90	3,806
1000	120	5,700	2000	47,57	5,624	2000	90	3,330
3000	120	2,910	2000	132,43	3,297	2000	90	3,827
						2000	90	3,852

**Tabela 6.7**– Resultados do *Central Composite Design* para C.V. %.

Conforme descrito anteriormente, a Metodologia de Superfície de Resposta utiliza *projetos* que possibilitam a construção de modelos experimentais mais elaborados, tais como os polinomiais, destacando-se os modelos quadráticos. O experimento descrito pela **tabela 6.7** possibilitará a construção de um desses modelos.

### 6.3.1 - ANÁLISE DO MODELO POLINOMIAL

A **tabela 6.8** faz uma análise estatística de cada tipo de modelo polinomial possível de ser construído com as respostas obtidas no CCD representado pela **tabela 6.7**.

MODELO	REGRESSÃO			FALTA DE AJUSTE	
	R <sup>2</sup> Adj.	F	P-Value	F	P-Value
LINEAR	69,6%	14,72	0,001	48,93	0,001
LINEAR (+) INTERAÇÃO	68,8%	9,82	0,003	54,14	0,001
LINEAR (+) QUADRÁTICO	95,5%	64,39	0,000	7,84	0,035
QUADRÁTICO COMPLETO	98,2%	130,16	0,000	2,83	0,170

**Tabela 6.8** – Análise do Modelo Polinomial para o Coeficiente de Variação (C.V. %).

Conforme análise do P-Value na tabela 6.9.A, não há diferença entre os blocos, ou seja, o conjunto de *Axial Points* não difere do restante do experimento. Assim sendo, considerar-se-á o experimento sem blocos.

De acordo com os resultados dos testes de modelos polinomiais para a Superfície de Resposta, resumidos na **Tabela 6.8**, apenas o modelo de segunda ordem (QUADRÁTICO COMPLETO) não apresenta falta de ajuste. Isto, portanto, o qualifica como a melhor opção para o modelamento do espaço experimental de C.V. %.

TERMO	COEF	SE COEF	T	P
Constante	3,74935	0,1764	21,257	0,000
<b>Bloco</b>	<b>-0,06475</b>	<b>0,1094</b>	<b>-0,592</b>	<b>0,576</b>
Rotação	-2,11861	0,1094	-19,368	0,000
Tempo	-0,91761	0,1094	-8,389	0,000
Rotação <sup>2</sup>	1,30970	0,1294	10,119	0,000
Tempo <sup>2</sup>	0,32320	0,1294	2,497	0,047
Rotação x Tempo	0,52750	0,1547	3,410	0,014

**Tabela 6.9.A** – Coeficientes de Regressão Estimados para o Coeficiente de Variação (C.V. %) – COM BLOCOS.

TERMO	COEF	SE COEF	T	P
Constante	3,685	0,1318	27,958	0,000
Rotação	-2,119	0,1042	-20,335	0,000
Tempo	-0,918	0,1042	-8,807	0,000
Rotação <sup>2</sup>	1,342	0,1117	12,012	0,000
Tempo <sup>2</sup>	0,356	0,1117	3,182	0,015
Rotação x Tempo	0,528	0,1473	3,580	0,009

$$S = 0,2947 \quad R^2 = 98,9 \% \quad R^2 (\text{adj}) = 98,2 \%$$

**Tabela 6.9.B** – Coeficientes de Regressão Estimados para o Coeficiente de Variação (C.V. %) – SEM BLOCOS.

Adotando-se tal modelo, são obtidos os resultados descritos na *tabela 6.9*, utilizando-se o software estatístico MINITAB. Nota-se que todos os termos do modelo quadrático completo são significativos ( $P\text{-Values} < 5\%$ ), com um ajuste de 98,2%.

A análise de variância para o modelo quadrático completo está apresentada na **tabela 6.10** e ratifica a significância do modelo.

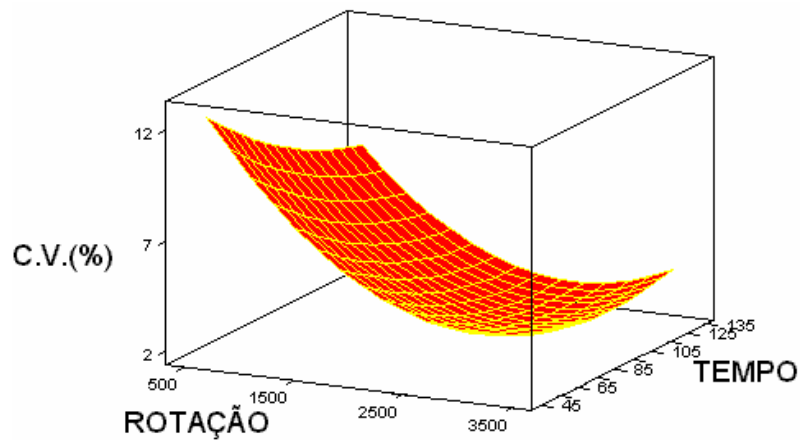
<b>FONTE</b>	<b>DF</b>	<b>SEQ SS</b>	<b>ADJ SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regressão	5	56,5175	56,5175	11,3035	130,16	0,000
Linear	2	42,6440	42,6440	21,3220	245,53	0,000
Quadrático	2	12,7605	12,7605	6,3802	73,47	0,000
Interação	1	1,1130	1,1130	1,1130	12,82	0,009
Erro Residual	7	0,6079	0,6079	0,0868		
Falta de Ajuste	3	0,4132	0,4132	0,1377	2,83	0,170
Erro Puro	4	0,1946	0,1946	0,0487		
<b>Total</b>	<b>12</b>	<b>57,1254</b>				

**Tabela 6.10** – ANOVA para Coeficiente de Variação (C.V. %).

O **gráfico 6.13** é a representação da Superfície de Resposta gerada pelo modelo quadrático completo, que segundo a significância de seus termos, é dado por:

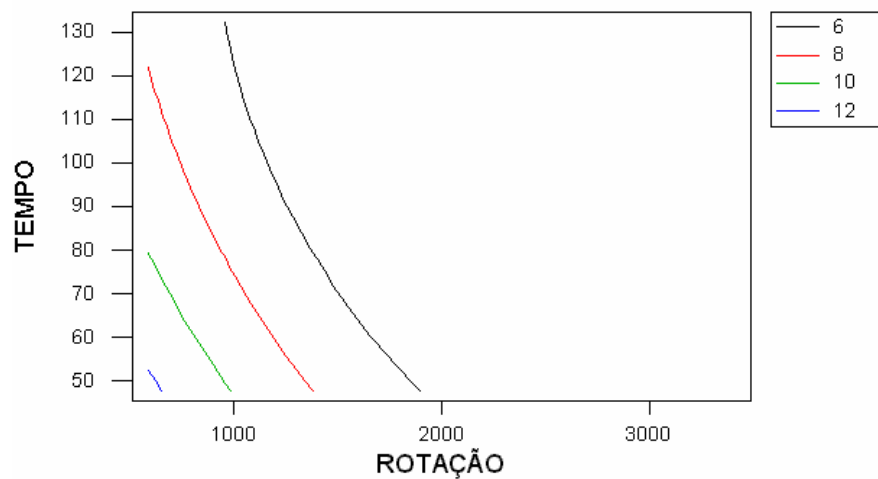
$$Y = 3,685 - 2,119 \text{ Rotação} - 0,918 \text{ Tempo} + 1,342 \text{ Rotação}^2 + 0,35 \text{ Tempo}^2 + 0,53 \text{ Rotação} \cdot \text{Tempo} \quad (6.2)$$





**Gráfico 6.13** – Gráfico da Superfície de Resposta para C.V. %.

Percebe-se claramente que à medida que os fatores ROTAÇÃO e TEMPO são majorados, o coeficiente de Variação (C.V. %) decai sensivelmente. Além disso, o **gráfico 6.13** sugere o assintotismo de C.V. %, ou seja, aumentando-se indefinidamente níveis dos fatores de homogeneização, a mesma parece não apresenta melhorias significativas; contudo, como não se testou uma amplitude maior de níveis, não se pode fazer tal afirmação.



**Gráfico 6.14** – Gráficos de Contornos para as Respostas de C.V. %.

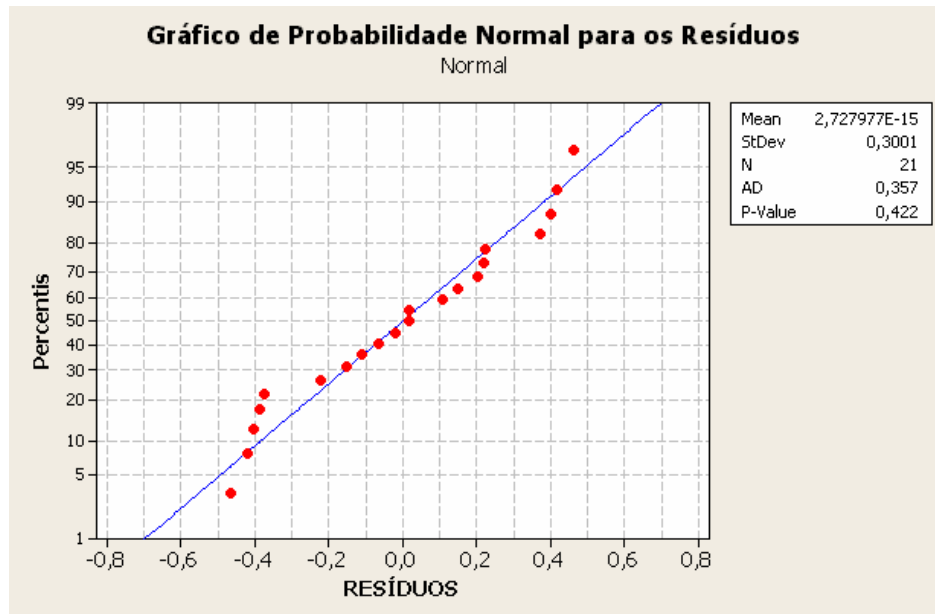


Gráfico 6.15 – Teste de Normalidade para os Resíduos da Superfície de Resposta do Coeficiente de Variação.

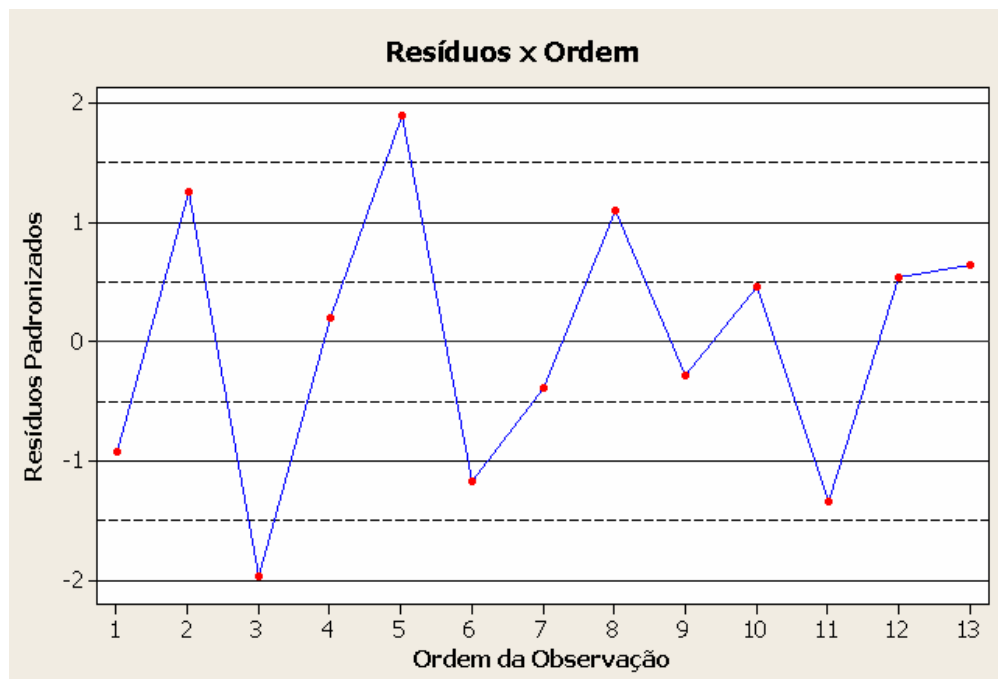


Gráfico 6.16 – Análise de Resíduos versus Ordem.

O **gráfico 6.14** é uma representação dos contornos da superfície de resposta (**gráfico 6.13**). Nota-se também que além de 2000 RPM, o coeficiente de variação mantém-se inferior a 6%, tendendo a diminuir com o aumento do tempo de rotação.

Os resíduos padronizados do CCD são normais (**gráfico 6.15**, *P-Value* de 0,532), bem como se situam dentro do intervalo  $-3 \leq d \leq +3$ , o que demonstra a inexistência de *Outliers*.

## 6.4 – PONTO ESTACIONÁRIO

Segundo os resultados obtidos com a Metodologia de Superfície de Resposta no **item 6.3**, obteve-se a **equação 6.2**, que descreve o modelo experimental de homogeneização de emulsões.

A partir desse modelo pode-se encontrar um ponto de ótimo (no caso, um ponto de mínimo) global para o experimento em questão. Acredita-se, contudo, que este ponto, doravante denominado *Ponto Estacionário*, seja não somente um mínimo para a variável dependente - Coeficiente de Variação (C.V. %) - mas também, um ponto a partir do qual se inicia um assintotismo para os parâmetros. Em outras palavras, acredita-se que a partir do ponto estacionário o Coeficiente de Variação não sofra reduções substanciais com o aumento da energia de agitação, aqui representada pelo binômio Tempo versus Rotação.

Empregando a metodologia já descrita no **capítulo 3** desta dissertação, o ponto estacionário será dado por:

$$b = \begin{bmatrix} -2,119 \\ -0,918 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 1,342 & 0,264 \\ 0,264 & 0,356 \end{bmatrix} \quad B^{-1} = \begin{bmatrix} 0,87243 & -0,64697 \\ -0,64697 & 3,28876 \end{bmatrix}$$

$$x_s = -0,5 * \begin{bmatrix} 0,87243 & -0,64697 \\ -0,64697 & 3,28876 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} -2,119 \\ -0,918 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,627380 \\ 0,824078 \end{bmatrix}$$

A resposta acima está em unidades codificadas. Transformando-as em parâmetros decodificados de homogeneização, tem-se que:

$$\begin{aligned} \text{Rotação} &= \frac{x - 2000}{1000} = 0,627380 \therefore \text{Rotação} = 2.627(\text{RPM}) \\ \text{Tempo} &= \frac{x - 90}{30} = 0,824078 \therefore \text{Tempo} = 114,7\text{segundos} \end{aligned}$$

Estes parâmetros são os valores mínimos que garantirão uma boa homogeneidade e conseqüente representatividade das amostras de emulsões. Eles serão usados na fase seguinte da pesquisa, como parâmetros geradores de emulsões. Este procedimento será denominado de “Procedimento de Homogeneização A”

Conforme já mencionado no *capítulo 5*, em contraposição a este procedimento calculado, e até para verificar sua aplicabilidade, será utilizada a supertrituração das amostras, doravante denominado “Procedimento B”. Os procedimentos A e B funcionarão como dois níveis do fator PROCEDIMENTO que será utilizado na fase experimental 2.

## 6.5 – MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO - FASE 2

### 6.5.1 - FATORIAL COMPLETO 2<sup>k</sup>

Neste tópico, será abordado previamente, o cálculo da incerteza padrão combinada originada na geração das emulsões. Isto é necessário para se destacar que as diferenças obtidas entre as concentrações geradas e as concentrações identificadas pelo equipamento de titração por Karl-Fischer, não são função exclusiva dos parâmetros do equipamento, mas também, de fontes de erro incorridas durante a construção das emulsões.

### 6.5.2 – INCERTEZA PADRÃO COMBINADA E EXPANDIDA

De acordo com o disposto no *capítulo 4* – Incerteza em Medições – apresenta-se o seguinte roteiro para o cálculo da Incerteza de Medição da Concentração das Emulsões, segundo o Procedimento de Homogeneização “A”:

Com este procedimento, a concentração ( $C$ ) das emulsões bem como suas derivadas parciais ( $c_i$ ), são definidas como:

$$C_i = \frac{MA_{REAL_i}}{(MA_{REAL_i} + MOI_{COR_i})} \quad (6.3)$$

$$c_{1i} = \frac{\partial C_i}{\partial MA_{REAL_i}} = \frac{MOI_{COR_i}}{(MA_{REAL_i} + MOI_{COR_i})^2} \quad (6.4)$$

$$c_{2i} = \frac{\partial C_i}{\partial MOI_{COR_i}} = \frac{-MA_{REAL_i}}{(MA_{REAL_i} + MOI_{COR_i})^2} \quad (6.5)$$

Do *item 4.10*, a Incerteza Padrão Combinada de várias fontes de variação, pode ser dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) = u_c^2(y) = [c_i u(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2(y), \text{ onde } : c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Procurou-se gerar emulsões de concentração aproximadamente igual a 20%; todavia, massas diferentes de água e óleo foram utilizadas em sua construção, conforme pode ser verificado na *tabela 6.11*. Isto torna cada uma das 32 emulsões geradas nesta fase, amostras independentes, ou seja, cada uma delas terá sua própria incerteza padrão (combinada e expandida). Como as medições das massas de cada uma das 32 emulsões não foram repetidas, não é possível avaliar fontes de incerteza do tipo “A”, uma vez que não há como se calcular desvio-padrão amostral  $s$ . Isto posto, só existe um tipo de incerteza neste procedimento: a

Incerteza do Tipo “B” expressa neste caso pela resolução de cada uma das duas balanças utilizadas para se pesar a água e óleo. De acordo com Noronha (2001), a resolução de um instrumento de medição segue uma distribuição de probabilidades Retangular, cujo divisor é  $\sqrt{3}$ , conforme *item B.1.1*. Completando o exposto, de acordo com o *item 4.11*, pode-se afirmar que as grandezas de medição (Massa de água e de petróleo) não são correlacionadas, uma vez que não são derivadas e não são medidas pelo mesmo instrumento de medição.

Assim, considerando-se as fórmulas expressas pelas *equações 6.3, 6.4 e 6.5*, pode-se escrever a incerteza padrão combinada para a concentração das emulsões como:

$$u_c^2(y) = \left( \frac{\partial C_i}{\partial MA_{real_i}} \cdot u_{MA_{real}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i}{\partial MOI_{COR_i}} \cdot u_{MOI_{COR}} \right)^2 + \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6.6.a)$$

$$u_c = \sqrt{\left( \frac{\partial C_i}{\partial MA_{real_i}} \cdot u_{MA_{real}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i}{\partial MOI_{COR_i}} \cdot u_{MOI_{COR}} \right)^2} \quad (6.6.b)$$

Substituindo-se as *equações 6.4 e 6.5* em *6.6.b*, tem-se a *equação 6.7* a seguir:

$$u_c = \sqrt{\left[ \left( \frac{MOI_{COR}}{(MA_{REAL} + MOI_{COR})^2} \right) \left( \frac{Resolução_1}{2\sqrt{3}} \right) \right]^2 + \left[ \left( \frac{-MA_{REAL}}{(MA_{REAL} + MOI_{COR})^2} \right) \left( \frac{Resolução_2}{2\sqrt{3}} \right) \right]^2}$$

Onde se fez:

$$u_{MA_{REAL}} = \frac{\text{Resolução da balança Analítica}}{2} \quad \text{e} \quad u_{MOI_{COR}} = \frac{\text{Resolução da Balança de 600 g}}{2}$$

A resolução da balança analítica de 0,0001 g e da balança de 600g, 0,1 g.

### 6.5.2.1 – INCERTEZA PARA O PROCEDIMENTO “A”

Aplicando-se a **equação 6.7** aos demais experimentos, pode-se calcular a incerteza Padrão Combinada e Expandida para o procedimento “A”. Por exemplo, para o primeiro experimento, tem-se que:

$$u_c = \sqrt{\left[\left(\frac{236,3568}{58,4221 + 236,3568}\right)\left(\frac{0,0001}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2 + \left[\left(\frac{-58,4221}{58,4221 + 236,3568}\right)\left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2} = 1,94 \cdot 10^{-5}\%$$

$$U = 2 * u_c = 2 \cdot 1,94 \cdot 10^{-5} = 3,88 \cdot 10^{-5}\%$$

Analogamente, para os demais experimentos, compõe-se a **tabela 6.11**.

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Uc	1,94E-05	2,06E-05	2,02E-05	2,16E-05	1,90E-05	1,93E-05	2,09E-05	1,81E-05
U	3,88E-05	4,12E-05	4,04E-05	4,31E-05	3,79E-05	3,86E-05	4,18E-05	3,62E-05

N	9	10	11	12	13	14	15	16
Uc	1,85E-05	2,07E-05	1,94E-05	2,08E-05	1,90E-05	2,01E-05	2,10E-05	1,97E-05
U	3,70E-05	4,13E-05	3,87E-05	4,17E-05	3,80E-05	4,02E-05	4,21E-05	3,94E-05

**Tabela 6.11** – Incerteza Combinada (Uc) e Expandida (U) para o Procedimento A.

### 6.5.2.2 – INCERTEZA PARA O PROCEDIMENTO “B”

Para o procedimento B, o cálculo é quase análogo ao utilizado no processo A, salvo algumas peculiaridades, conforme descrito no **item 5.3.2** do **capítulo 5**.

Assim, a concentração e suas derivadas parciais inerentes ao procedimento B, são, respectivamente:

$$C = \frac{MA_{real}}{MA_{real} + MO_{real}}; \quad \frac{\partial C}{\partial MA_{real}} = \frac{MO_{real}}{(MA_{real} + MO_{real})^2}; \quad \frac{\partial C}{\partial MO_{real}} = \frac{-MA_{real}}{(MA_{real} + MO_{real})^2}$$

Mas,

$$MO_{real} = MO1_{COR} - MO2_{COR} \Rightarrow \frac{\partial MO_{real}}{\partial MO1_{COR}} = \frac{\partial(MO1_{COR} - MO2_{COR})}{\partial MO1_{COR}} = +1; \quad \frac{\partial MO_{real}}{\partial MO2_{COR}} = -1$$

$$MA_{real} = MA1 - MA2 \Rightarrow \frac{\partial MA_{real}}{\partial MA1} = \frac{\partial(MA1 - MA2)}{\partial MA1} = +1; \quad \frac{\partial MA_{real}}{\partial MA2} = -1$$

Ou seja, para se calcular a incerteza padrão combinada e expandida da Concentração, é necessário fazê-lo primeiramente, com as massas reais de água e petróleo, tal que:

$$u_{c_{MAREAL}} = \sqrt{\left[\left(\frac{Resolução_1}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2 + \left[\left(\frac{Resolução_1}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2} = \sqrt{2\left[\left(\frac{0,0001}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2} = 0,0000408 \text{ g}$$

$$u_{c_{MO-REAL}} = \sqrt{\left[\left(\frac{Resolução_1}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2 + \left[\left(\frac{Resolução_1}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2} = \sqrt{2\left[\left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)\right]^2} = 0,0408 \text{ g}$$

Assim, a incerteza padrão combinada e expandida para cada concentração poderá ser escrita como:

$$u_c = \sqrt{\left[\left(\frac{MO_{real}}{(MA_{real} + MO_{real})^2}\right)(u_{c_{MA-REAL}})\right]^2 + \left[\left(\frac{-MA_{real}}{(MA_{real} + MO_{real})^2}\right)(u_{c_{MO-REAL}})\right]^2}$$

Os resultados da aplicação desta fórmula estão na **tabela 6.12** a seguir.

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Uc	1,75E-05	1,66E-05	1,74E-05	1,75E-05	1,71E-05	1,75E-05	1,80E-05	1,67E-05
U	3,51E-05	3,32E-05	3,47E-05	3,50E-05	3,43E-05	3,51E-05	3,59E-05	3,34E-05

N	9	10	11	12	13	14	15	16
Uc	1,78E-05	1,78E-05	1,72E-05	1,69E-05	1,86E-05	1,69E-05	1,44E-05	1,57E-05
U	3,57E-05	3,56E-05	3,44E-05	3,37E-05	3,72E-05	3,39E-05	2,89E-05	3,14E-05

**Tabela 6.12** – Incerteza Combinada (Uc) e Expandida (U) para o procedimento B em %.



### 6.5.3 - ANÁLISE DO FATORIAL COMPLETO DA FASE 2

Uma vez analisada a incerteza de medição presente na construção das emulsões, pode-se, então, avaliar os resultados das leituras feitas com o fatorial completo. A *tabela 6.13* a seguir descreve o fatorial completo adotado. A resposta indicada é o ERRO, definido como a diferença entre o valor da concentração gerada e o resultado fornecido pelo Karl-Fischer.

N	IODINA	TAXA FINAL DE TITRAÇÃO (TFT)	VOLUME	PROCEDIMENTO	ERRO	
					RÉPLICA	
					1	2
1	3	0,1	2	A	2,14388	2,52270
2	7	0,1	2	A	6,48900	6,15000
3	3	0,5	2	A	1,65404	1,30987
4	7	0,5	2	A	7,33500	7,20317
5	3	0,1	20	A	1,71279	1,79280
6	7	0,1	20	A	1,86486	1,85502
7	3	0,5	20	A	1,74518	1,89121
8	7	0,5	20	A	3,80500	4,24560
9	3	0,1	2	B	1,91151	1,76757
10	7	0,1	2	B	3,09832	3,17956
11	3	0,5	2	B	1,54347	1,63544
12	7	0,5	2	B	3,21250	3,21237
13	3	0,1	20	B	1,51743	1,09672
14	7	0,1	20	B	3,56051	3,47100
15	3	0,5	20	B	1,80059	1,49489
16	7	0,5	20	B	2,31434	2,54714

**Tabela 6.13** – Fatorial Completo para a Concentração Medida de Água em Óleo.

Conforme se observou nos *itens 6.5.2.1* e *6.5.2.2*, a incerteza de medição para cada medida de concentração assume valores muito pequenos quando comparados às diferenças entre

a concentração gerada e a concentração identificada pelo Karl-Fischer (*Tabela 6.13*). Como a incerteza expandida é extremamente pequena para os dois procedimentos, será feita a análise apenas do ERRO. Desse modo, pode-se afirmar que a diferença ocorrida na leitura deve-se aos parâmetros adotados para o equipamento e não ao procedimento de geração das emulsões. A análise do DOE indicará assim que parâmetros e níveis podem minimizar esta diferença.

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		2,8454	0,03101	91,79	0,000
Iodina	2,2502	1,1251	0,03101	36,28	0,000
TFT	0,1750	0,0880	0,03101	2,84	0,012
Volume	-1,1033	-0,5517	0,03101	-17,79	0,000
Procedimento	-1,0223	-0,5111	0,03101	-16,48	0,000
Iodina x TFT	0,3498	0,1749	0,03101	5,64	0,000
Iodina x Volume	-0,9237	-0,4619	0,03101	-14,89	0,000
Iodina x Procedimento	-0,7717	-0,3858	0,03101	-12,44	0,000
TFT x Volume	0,1956	0,0978	0,03101	3,15	0,005
TFT x Procedimento	-0,4062	-0,2031	0,03101	-6,55	0,000
Volume x Procedimento	0,8836	0,4418	0,03101	14,25	0,000
Iodina x TFT x Volume	-0,1813	-0,0906	0,03101	-2,92	0,010
Iodina x TFT x Procedimento	-0,5254	-0,3127	0,03101	-10,08	0,000
Iodina x Volume x Procedimento	0,9410	0,4705	0,03101	15,17	0,000
TFT x Volume x Procedimento	-0,3375	0,1688	0,03101	-5,44	0,000
Iodina x TFT x Volume x Procedimento	-0,2560	-0,1280	0,03101	-4,13	0,001

**Tabela 6.14** – Análise de Efeitos Principais e Interações da Medição de Concentração da Emulsão.

Analisando-se os resultados na análise estatística contemplada nas *tabelas 6.14 e 6.15*, referentes à resposta “ERRO”, conclui-se que todos os quatro fatores (Taxa de geração de Iodina, Taxa Final de Titração, Volume da amostra e Tipo de Procedimento) são significativos, uma vez

que seus *P-Values* são menores que o nível de significância adotado (0,05). Além deles, a maioria das interações são também significativas. Isto também pode ser verificado nos **gráficos 6.16 e 6.17**.

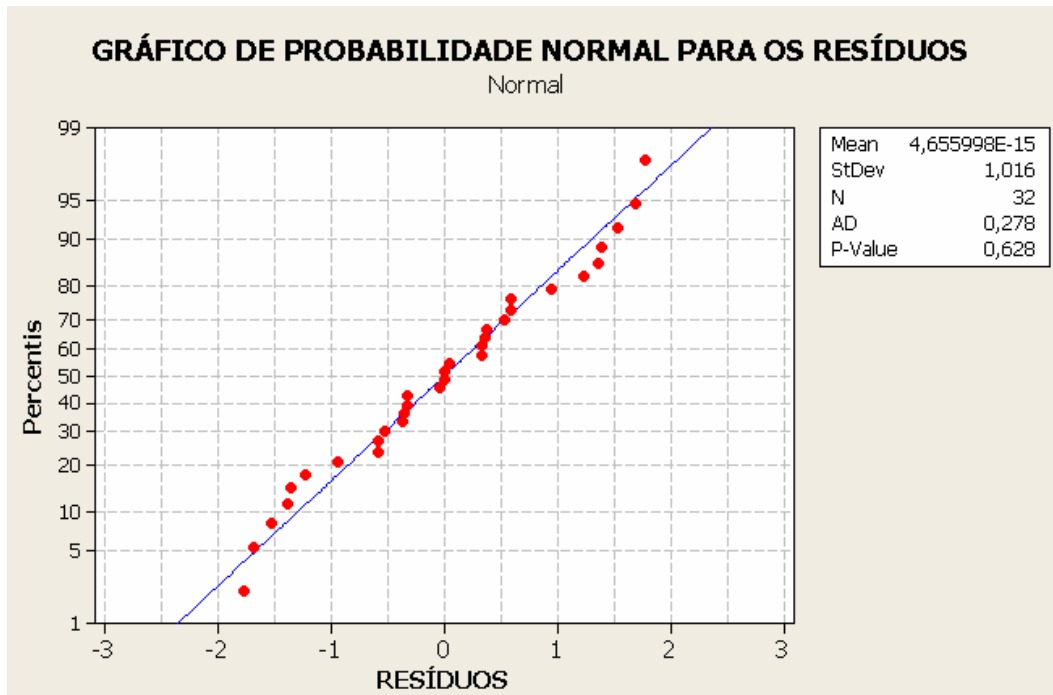
Do mesmo modo, considerando-se o **gráfico 6.16**, ratifica-se a conclusão obtida com a análise estatística: todos os quatro fatores são significativos, uma vez que ultrapassam a linha de referência ( $T_{0,05; 16=2,12}$ ).

A maioria das interações também segue esta mesma tendência.

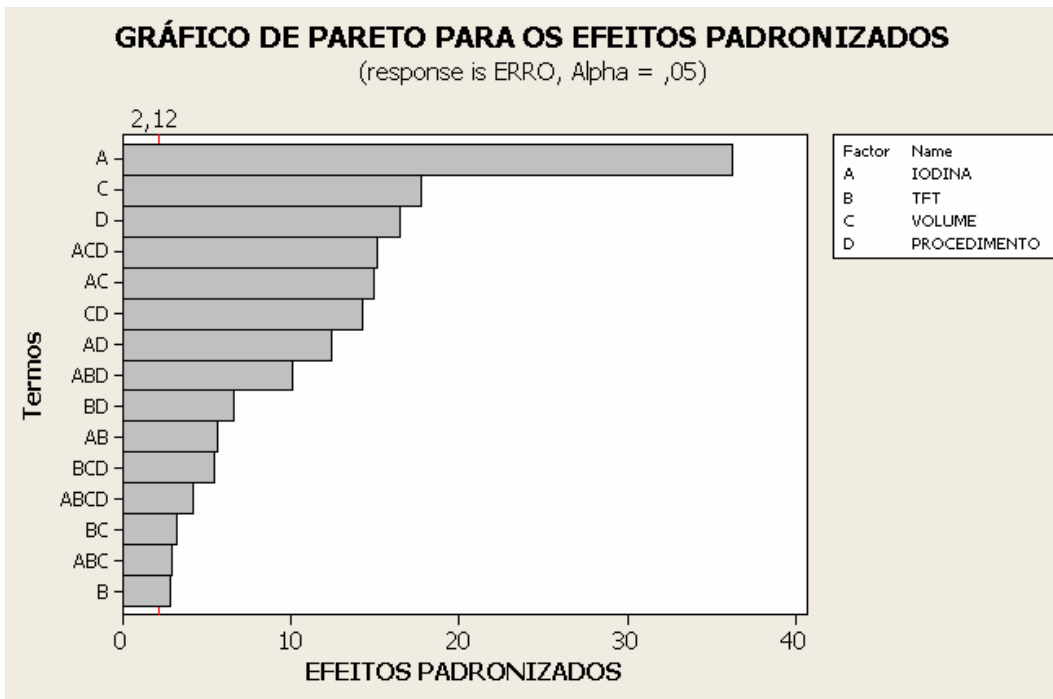
<b>FONTE</b>	<b>DF</b>	<b>SEQ SS</b>	<b>ADJ SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Efeitos Principais	4	58,8547	58,8547	14,7137	478,18	0,000
Interações 2ª.Ordem	5	20,4412	20,4412	3,4069	110,72	0,000
Interações 3ª.Ordem	4	11,3876	11,3876	2,8469	92,52	0,000
Interações 4ª.Ordem	1	0,5244	0,5244	0,5244	17,04	0,001
Erro Residual	16	0,4923	0,4923	0,0308		
Erro Puro	16	0,4923	0,4923	0,0308		
<b>Total</b>	<b>31</b>	<b>91,7003</b>				

**Tabela 6.15** – ANOVA Concentração (Unidades Codificadas).

Quanto à normalidade dos resíduos, verifica-se que os mesmos são bem ajustados pela curva normal, apresentando um *P-Value* para o teste de Anderson-Darling de 0,395 (**Gráfico 6.17**). Verificando-se a relação entre estes resíduos e a ordem dos experimentos que os geraram, nota-se que não existem padrões não-aleatórios presentes (**Gráfico 6.18**), o que demonstra que os experimentos foram conduzidos de maneira adequada. Todos os resíduos caem dentro do intervalo  $\pm 2$ . Um resíduo *outlier* é aquele que se situa a mais de três desvios do Resíduo médio.



**Gráfico 6.17** – Análise de Resíduos para os Parâmetros da Titração Karl-Fischer.



**Gráfico 6.16** – Elementos que mais afetam o Erro da Concentração de Emulsões W/O.

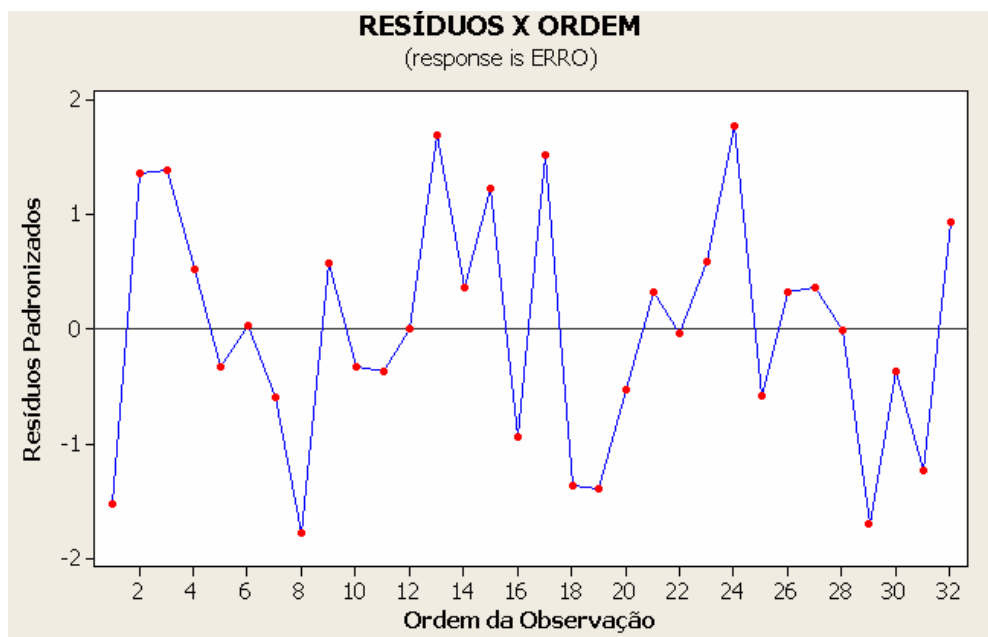


Gráfico 6.18 – Análise de Resíduos Padronizados versus Ordem de realização do experimento.

O **Gráfico 6.19** representa o Espaço Fatorial para os quatro parâmetros da Titração Karl-Fischer. Nele, o vértice com menor concentração média experimental é 21,105%. Tal valor é encontrado aplicando-se o procedimento de homogeneização B (supertrituração), com volume de 20 gotas, taxa de geração de Iodina de 3 e Taxa Final de Titração de 0,1  $\mu\text{g/s}$  de água. De maneira mais fácil, a mesma conclusão pode ser efetuada observando-se o **gráfico 6.20**.

Este resultado, em primeira instância, refuta a utilização do procedimento de homogeneização A, obtido através do DOE na FASE 1. Este resultado, aparentemente inesperado será verificado posteriormente. Segundo a literatura, poderia se supor que a supertrituração fosse eficiente no processo de homogeneização das emulsões. A dúvida em questão era se a considerável redução do tamanho das gotas de água não seria prejudicial à sua identificação pelo aparelho de titração. Em outras palavras, o sistema Karl-Fischer seria sensível à presença de gotas muito pequenas? O sistema seria capaz de identificar gotas minúsculas dentro da matriz de

petróleo e com elas estabelecer a reação? Isto parece ter sido comprovado, uma vez que o erro de leitura obtido com a supertrituração é inferior ao procedimento A.

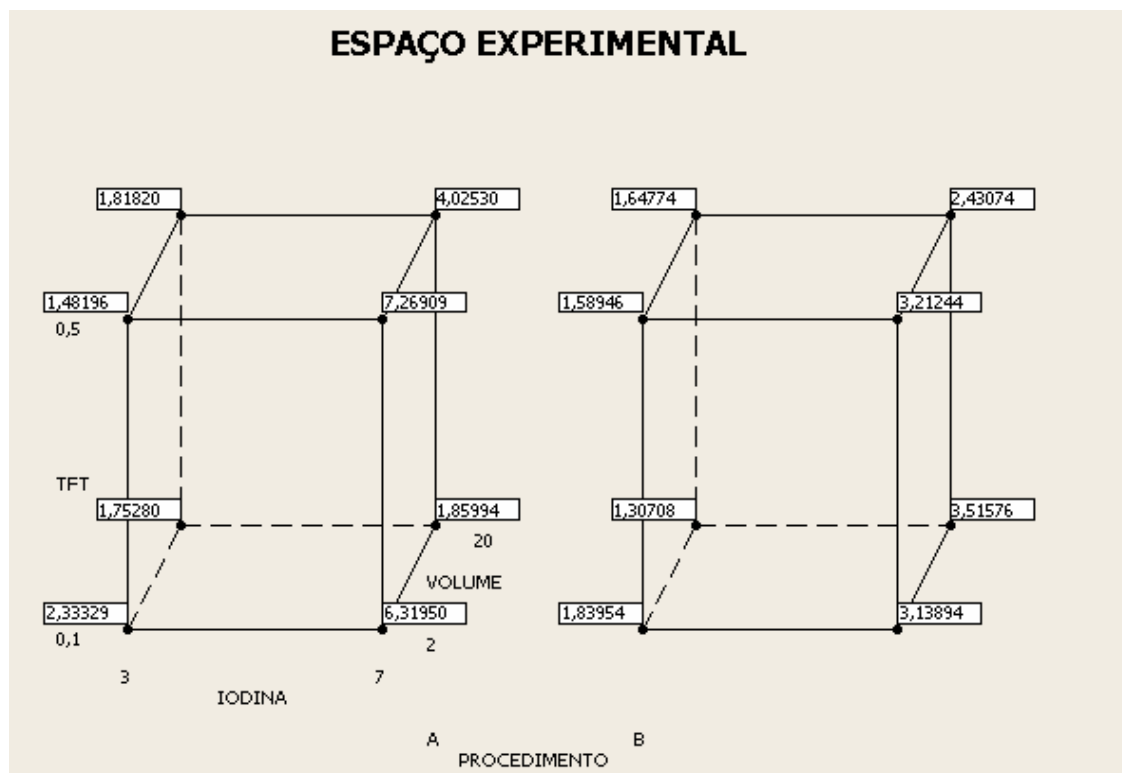
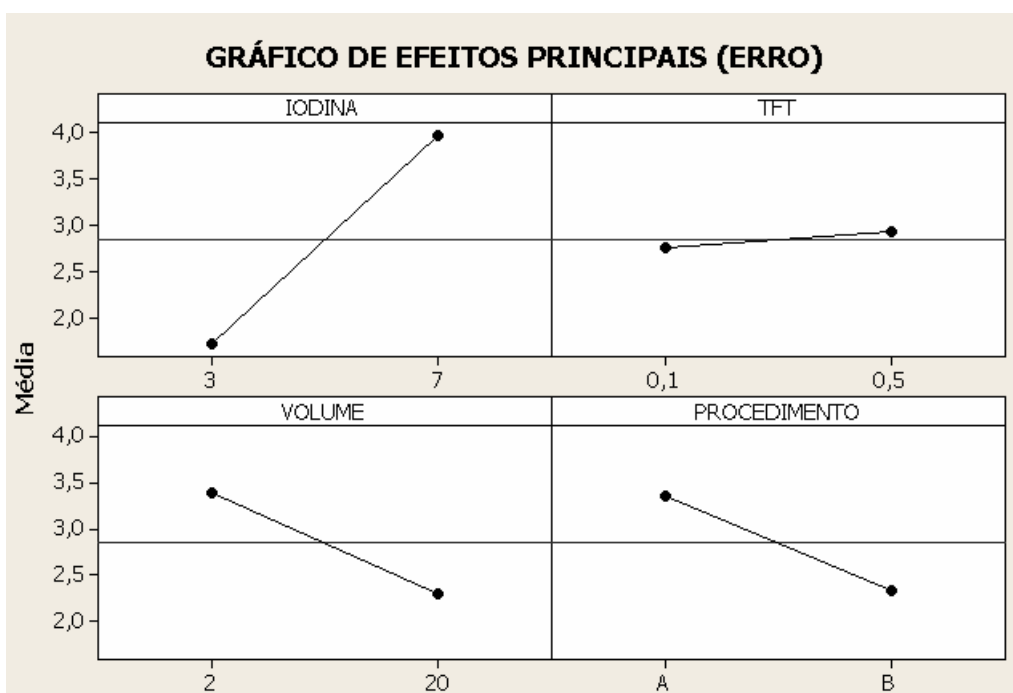


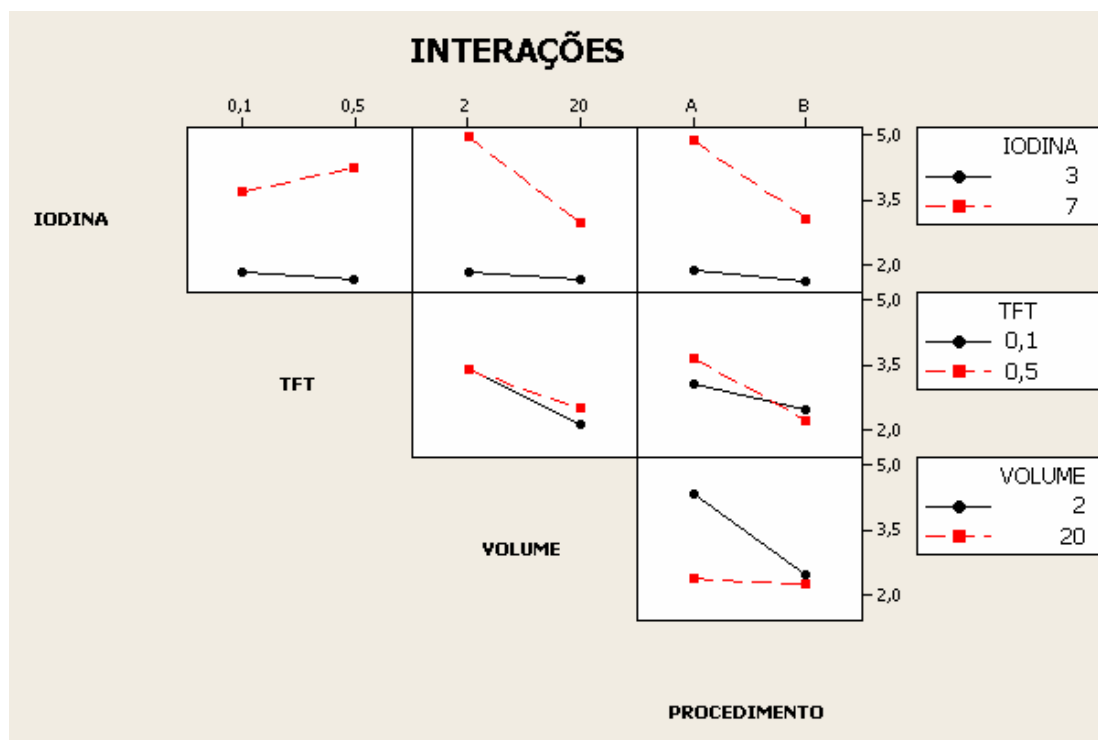
Gráfico 6.19 – Espaço Fatorial para os Parâmetros da Titração Karl-Fischer.

Nota-se ainda que o volume de 20 gotas é muito mais representativo do que o volume de 2 gotas (**Gráficos 6.19 e 6.20**), uma vez que produz um erro de leitura bem menor. Em combinação com os demais fatores, a taxa de geração de Iodina de 3 e Taxa Final de Titração de 0,1  $\mu\text{g/s}$  de água são os níveis que minimizam a diferença entre a concentração lida e a gerada. Isto faz muito sentido. Uma taxa de geração de Iodina menor (3 ao invés de 7) permite que a reação ocorra de maneira mais organizada, ou seja, a taxa na qual Iodina entra em contato com a amostra é compatível com tempo necessário para a reação. Isto serve para se explicar a *Over-Titration* (super-titração), que representa o excesso de Iodina gerada que não encontra mais água para reagir, causando o desperdício de um reagente consideravelmente caro.



**Gráfico 6.20** – Efeitos Principais dos Parâmetros de Titração Karl-Fischer.

Uma Taxa Final de Titração de 0,1  $\mu\text{g/s}$  de água também é um valor razoável. Conforme já explicado no *capítulo 5*, a Taxa Final de Titração é a velocidade final com que o Karl-Fischer detecta a água presente, interrompendo o processo. Se este valor não for fixado, ou se for fixado em um parâmetro muito baixo, o sistema funcionaria indefinidamente, procurando gotas infinitesimais e que pouco alterariam a leitura final da concentração. Assim, quando o sistema começa a identificar a água à taxa de 0,1  $\mu\text{g/s}$ , considera-se que toda a água presente já tenha reagido. Este valor é evidentemente melhor do que 0,5, porque, assim como a taxa de geração de Iodina, permite que a reação ocorra de maneira mais eficiente, ou seja, uma Taxa Final de Titração menor aumenta o tempo da reação, proporcionando à Iodina condições de reagir adequadamente com a água. Parece claro que a interação entre a Taxa de geração de Iodina e a Taxa Final de Titração é forte (*tabela 6.14*, bem como *gráfico 6.21*).



**Gráfico 6.21** – Representação Gráfica das Interações presentes na Titração Karl-Fischer.

O estudo das interações revela conclusões muito interessantes. Quando se avalia, por exemplo, a interação entre o VOLUME e o PROCEDIMENTO, nota-se claramente, que quando se utiliza um volume de 20 gotas, os procedimentos A e B são equivalentes quanto ao valor lido pelo Karl-Fischer. Ou seja, para volumes pequenos (2 gotas) o procedimento A não é eficaz, mas quando a amostra é maior (20 gotas), pode-se utilizá-lo. Posteriormente, será feita a verificação estatística desta proposição.

Utilizando-se ainda o gráfico das interações (*gráfico 6.21*), percebe-se nitidamente, que em nenhuma combinação de fatores (Interação) a taxa de geração de Iodina de 7 µg/s apresenta leituras menores do que com 3 µg/s, confirmando o já exposto anteriormente.

O mesmo se aplica à TAXA FINAL DE TITRAÇÃO, onde a utilização de 0,5 µg de água nunca conduz a uma leitura menor do que quando se utiliza 0,1 µg.



## 6.6 – FATORIAL COMPLETO – VOLUME 20 GOTAS

Considerando-se a interação Volume versus Procedimento demonstrado no **gráfico 6.21**, propõe-se analisar apenas as respostas para o Volume de 20 gotas.

N	IODINA	TAXA FINAL DE TITRAÇÃO (TFT)	PROCEDIMENTO	ERRO	
				RÉPLICA 1	RÉPLICA 2
1	3	0,1	A	1,71279	1,79280
2	7	0,1	A	1,86486	1,85502
3	3	0,5	A	1,74518	1,89121
4	7	0,5	A	3,80500	4,24560
5	3	0,1	B	1,51743	1,09672
6	7	0,1	B	3,56000	3,20000
7	3	0,5	B	1,80059	1,49489
8	7	0,5	B	2,31434	2,54714

**Tabela 6.16** – Fatorial Completo utilizando-se Volume de 20 gotas.

Desse modo, se para este volume, os procedimentos forem comprovadamente equivalentes, pode-se recomendar o procedimento A como método alternativo de homogeneização, fixando em 20 gotas o tamanho adequado da amostra necessária.

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		2,2777	0,05139	44,32	0,000
Iodina	1,2925	0,6463	0,05139	12,57	0,000
Taxa Final de Titração	0,4055	0,2028	0,05139	3,95	0,004
Procedimento	-0,1727	-0,0863	0,05139	-1,68	0,132

**Tabela 6.17** – ANOVA para os Efeitos Principais - Fatorial Completo para a Concentração – Volume 20 gotas.

O que se pode notar na *Tabela 6.17* é que, quando comparados os parâmetros da Titração Karl-Fischer apenas para o volume de 20 gotas, os procedimentos A e B são estatisticamente iguais. Uma vez que a diferença entre os volumes não é substancial, considerando-se o volume total da amostra (aproximadamente 300 ml de emulsão), pode-se dizer que o processo obtido através da Metodologia de Superfície de Resposta representa as condições mínimas a partir das quais se pode medir a concentração de emulsões, com um mínimo erro.

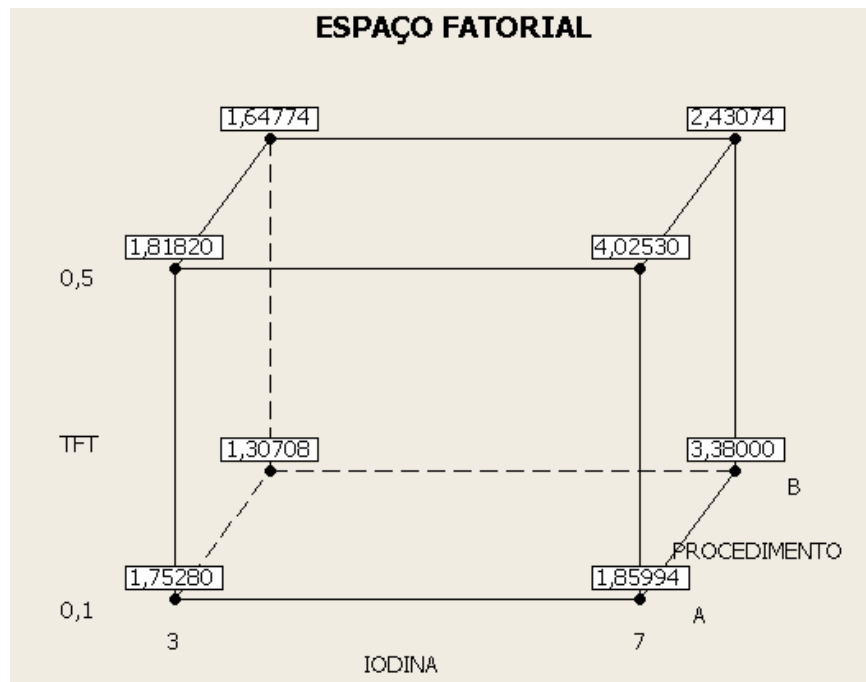


Gráfico 6.26 – Espaço Fatorial da Titração Karl-Fischer para volume de 20 gotas.

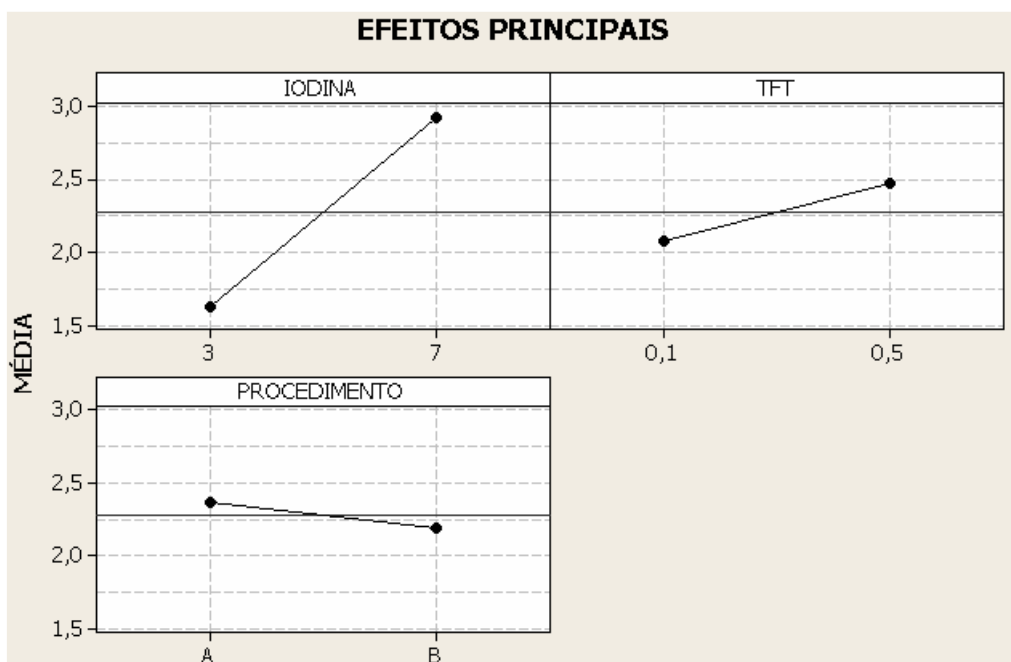
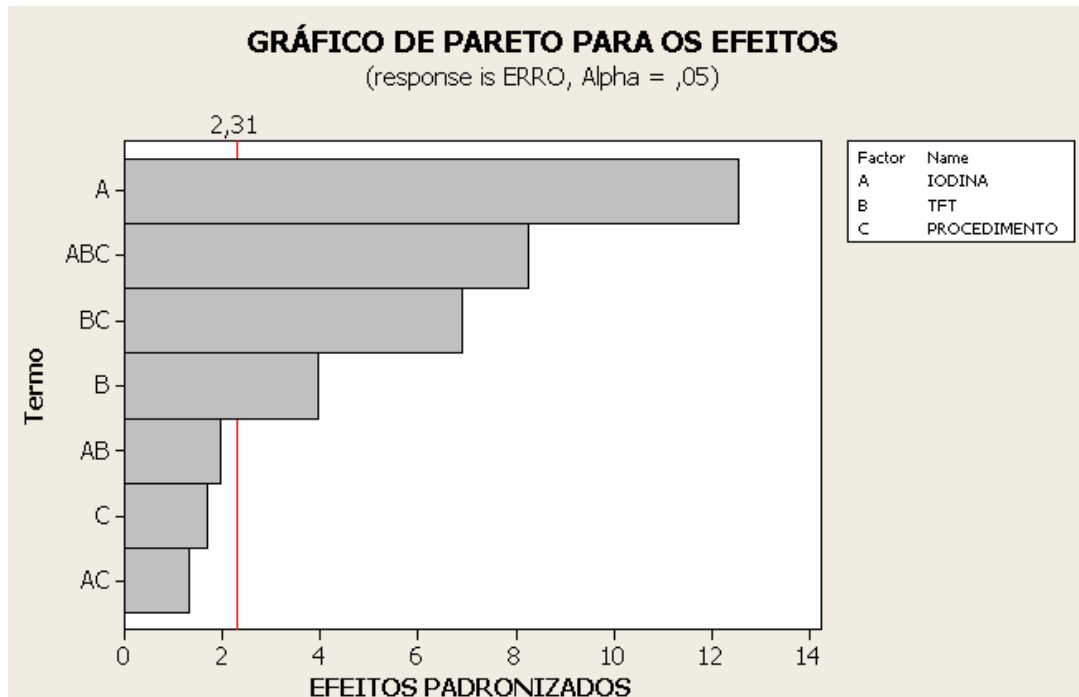


Gráfico 6.27 – Efeitos Principais da Titração Karl-Fischer para Volume de 20 gotas.

O **gráfico 6.27** demonstra que os níveis para os fatores Iodina e Taxa Final de Titração que minimizam a diferença entre a leitura do Karl-Fischer e a concentração real são os mesmos que os encontrados no DOE anterior: 0,1  $\mu\text{g}$  de água para Taxa Final de Titração e uma taxa de geração de Iodina de 3  $\mu\text{g/s}$ . Os procedimentos, entretanto, são equivalentes quando o volume é de 20 gotas.



**Gráfico 6.28** – Diagrama de Pareto para os Efeitos Principais (Volume de 20 gotas).

O diagrama de Pareto (*gráfico 6.28*) demonstra que, para um volume de 20 gotas, o fator C (Procedimento) não é significativo, uma vez que seu efeito não ultrapassa a linha de referência ( $T_{0,05; 8} = 2,31$ ), o que significa que as respostas médias dos dois procedimentos são iguais.

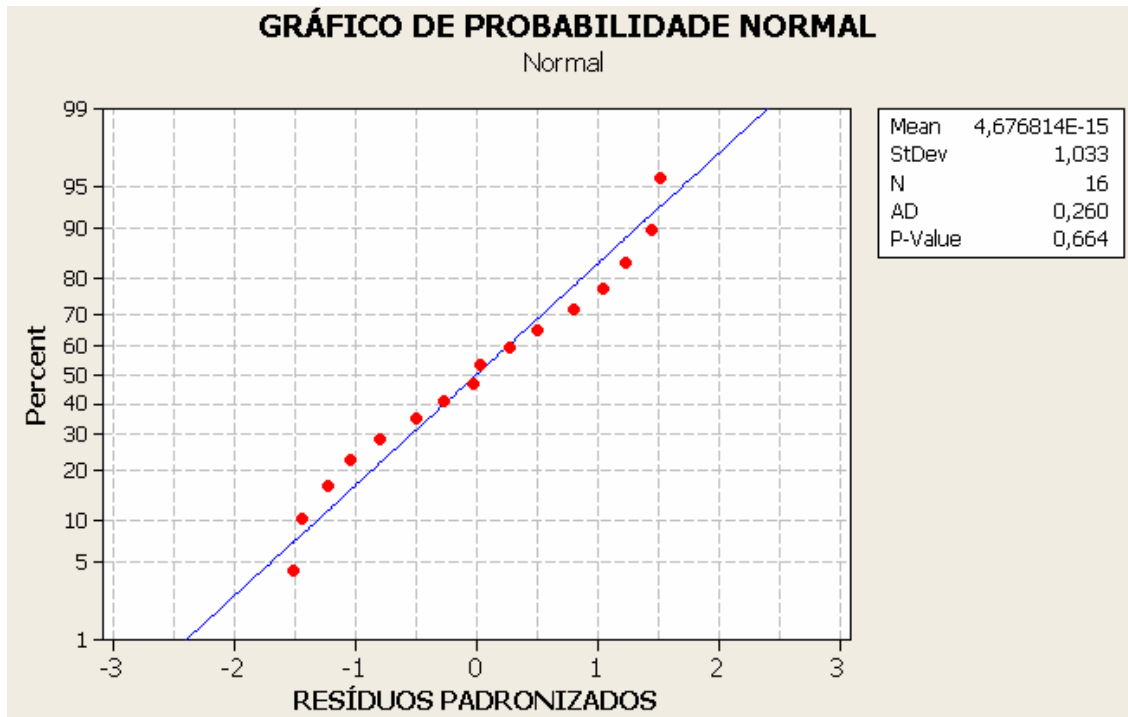


Gráfico 6.29 – Teste de Normalidade para os Resíduos do Fatorial para Volume de 20 gotas.

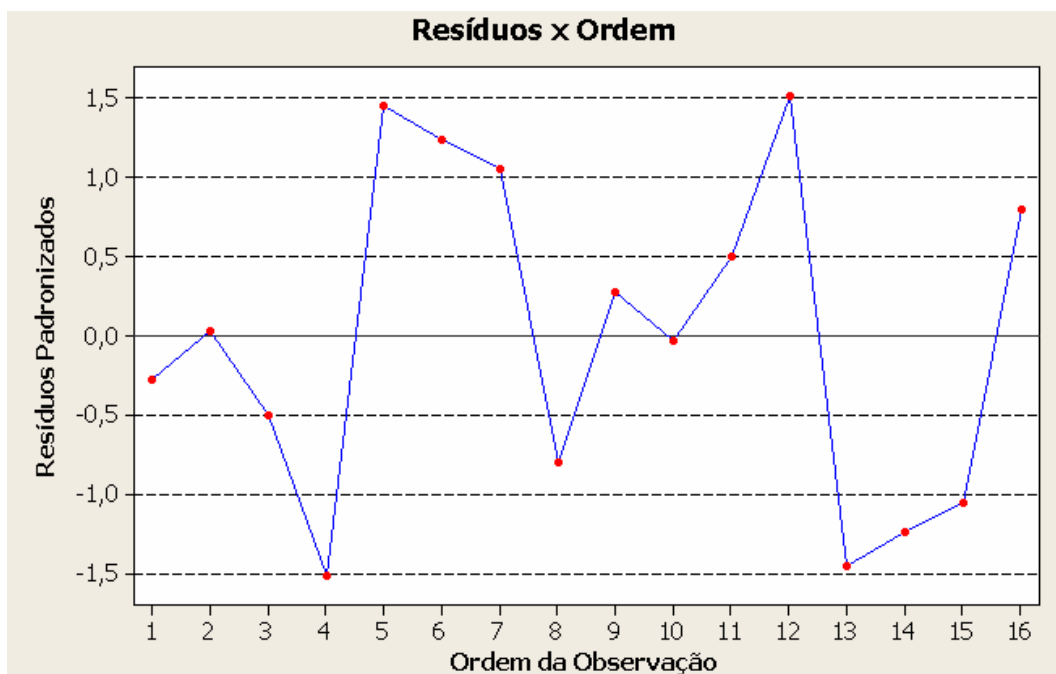
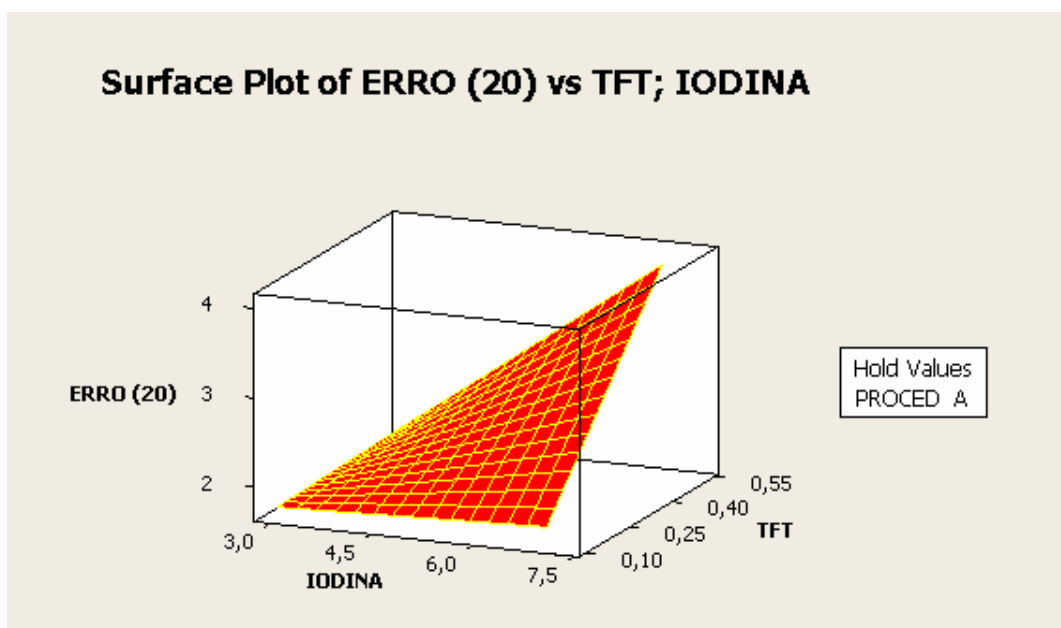


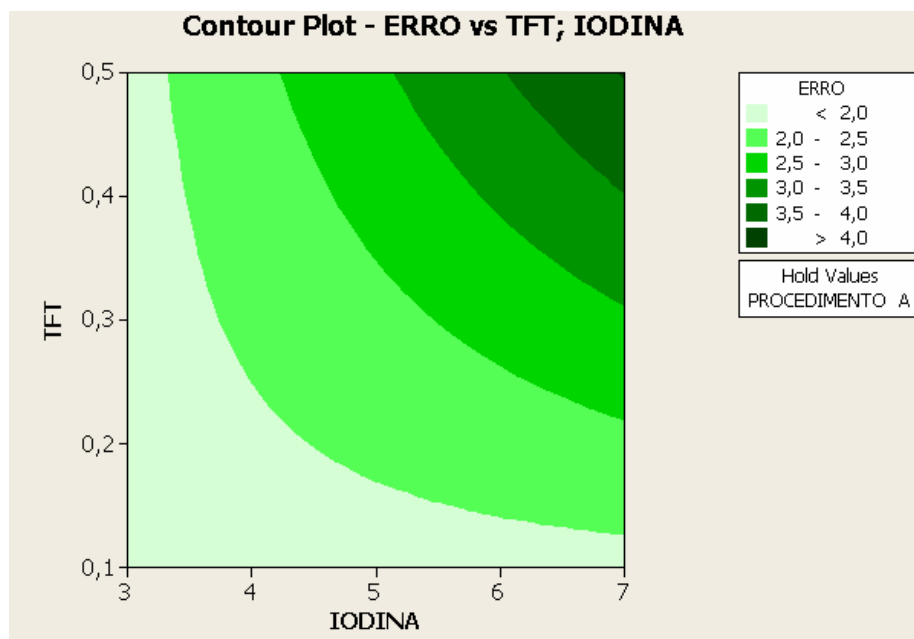
Gráfico 6.30 – Gráfico dos Resíduos Padronizados versus Ordem (Volume de 20 gotas).

Quanto à normalidade, o **gráfico 6.29** demonstra que os resíduos se ajustam bem à reta normal (*P-Value* de 0,970), bem como não se verifica a presença de *outliers* (**gráfico 6.30**). Conclui-se, portanto, que as respostas utilizadas são confiáveis.



**Gráfico 6.31** – *Surface Plot* para os Parâmetros de Titração (Volume de 20 gotas).

O *Surface Plot* mostra que, uma vez fixado o procedimento A, a diferença entre a leitura real e a leitura indicada pelo Karl-Fischer cai consideravelmente, quando são adotados os níveis ótimos para Iodina e Taxa final de titração (**gráfico 6.31**). O mesmo se observa no *Contour Plot* (**gráfico 6.32**).



**Gráfico 6.32** – *Contour Plot* para Parâmetros de Titração (Volume de 20 gotas).

Conclui-se, portanto, que além dos procedimentos A e B serem estatisticamente iguais, mantém-se para o volume de 20 gotas as mesmas considerações feitas para o volume de 2 gotas.

### 6.6.1 – A NATUREZA POSITIVA DA RESPOSTA ERRO

Pode-se observar nesta fase que as diferenças entre as concentrações lidas e as geradas foram todas *positivas*, o que pode sugerir a existência de um erro sistemático no equipamento. Porém, se este erro sistemático for de até 1,1% (que coincide com o mínimo valor encontrado no DOE) os resultados obtidos se mantêm, considerando-se ainda que todas as diferenças continuam positivas. Simulando para valores maiores, verifica-se que para um erro sistemático de até 2,8% os níveis ótimos obtidos na análise precedente se mantêm mais próximos de ZERO (resposta ótima) do que os seus complementares fatoriais, embora as diferenças passem a ser tanto positivas quanto negativas. Se este erro sistemático, porém, for maior que 2,8%, a análise se inverte, e neste caso, faz-se necessário um estudo complementar.

## 6.7 – AJUSTE ESTATÍSTICO DE DTG

Um dos objetivos secundários deste trabalho é verificar se realmente, as distribuições de Tamanho de Gota (DTG's) seguem uma distribuição Lognormal, conforme preconiza a literatura. Para tanto, algumas das análises de Malvern utilizadas na Fase 1 serão utilizadas para se testar alguns ajustes estatísticos.

Este processo, denominado de *Teste de Aderência* (NETO, 2002), utiliza uma comparação entre dois modelos de freqüências acumuladas: uma real e outra teórica. A teórica representa a distribuição de probabilidades desejada. Quanto maior for a aderência (ou a concordância) da distribuição real à teórica, tanto melhor será o ajuste.

Existem vários testes disponíveis para esta análise, entre os quais pode-se citar: Anderson-Darling; Ryan-Joiner e Kolmogorov-Smirnov. Neste trabalho será empregado o teste de Anderson-Darling. Um ajuste será tanto melhor quanto menor for o valor da estatística  $A^2$  de Anderson-Darling e maior seu *P-Value*.

A **tabela 6.19** representa a distribuição de freqüência de 3 amostras de emulsões (Master1, Master2 e Master3) obtidas com a utilização do Malvern, para emulsões homogeneizadas pelo procedimento A. As colunas Under1, Under2 e Under3 representam as freqüências acumuladas das 3 amostras.



DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS DO TAMANHO DE GOTA DE EMULSÕES							
Limite Inferior	Limite Superior	Frequências Acumuladas			Frequências Simples		
Size Low	Size High	Under1	Under2	Under3	Master1	Master2	Master3
0,31	0,36	0,74	0,80	0,85	0,74	0,80	0,85
0,36	0,42	2,16	2,33	2,48	1,42	1,53	1,63
0,42	0,49	4,15	4,49	4,76	1,99	2,16	2,28
0,49	0,58	6,59	7,12	7,53	2,44	2,63	2,77
0,58	0,67	9,33	10,06	10,63	2,74	2,94	3,10
0,67	0,78	12,24	13,17	13,89	2,91	3,11	3,26
0,78	0,91	15,22	16,33	17,21	2,98	3,16	3,32
0,91	1,06	18,27	19,51	20,55	3,05	3,18	3,34
1,06	1,24	21,44	22,75	23,99	3,17	3,24	3,44
1,24	1,44	24,88	26,20	27,68	3,44	3,45	3,69
1,44	1,68	28,84	30,07	31,87	3,96	3,87	4,19
1,68	1,95	33,64	34,71	36,87	4,80	4,64	5,00
1,95	2,28	39,76	40,60	43,12	6,12	5,89	6,25
2,28	2,65	47,79	48,35	51,17	8,03	7,75	8,05
2,65	3,09	57,99	58,28	61,26	10,20	9,93	10,09
3,09	3,60	69,53	69,62	72,50	11,54	11,34	11,24
3,60	4,19	80,42	80,44	82,91	10,89	10,82	10,41
4,19	4,88	89,06	89,09	90,91	8,64	8,65	8,00
4,88	5,69	94,88	94,96	96,06	5,82	5,87	5,15
5,69	6,63	98,20	98,30	98,79	3,32	3,34	2,73
6,63	7,72	99,63	99,70	99,81	1,43	1,40	1,02
7,72	9,00	100,00	100,00	100,00	0,37	0,30	0,19
10,48 ou mais		100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.18 – Distribuição do Tamanho de Gota de Emulsões por incidência de Canais.

Fonte: Anexo E – Mastersizer Procedimento A (2627 rpm e 114 s)

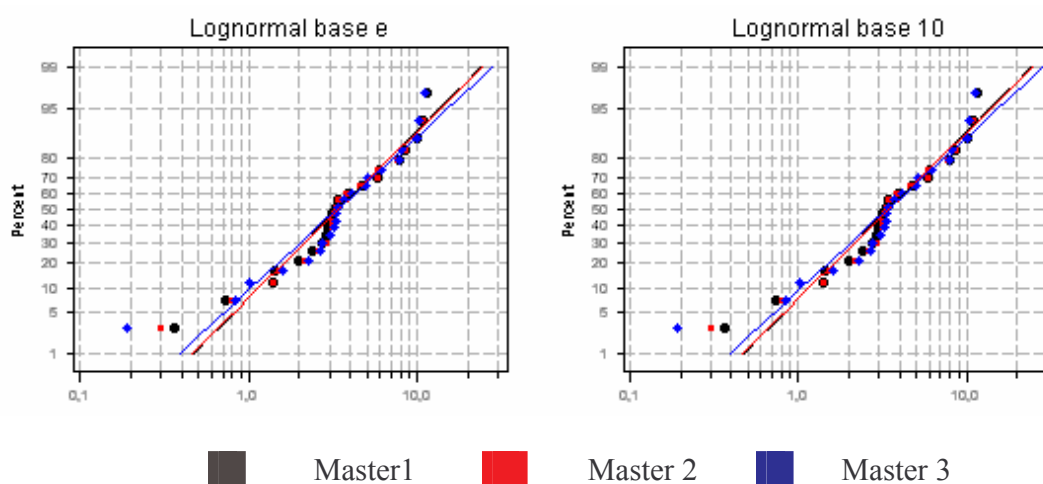
### 6.7.1 – TESTES DE ADERÊNCIA

Utilizando-se o software estatístico MINITAB, testou-se a aderência dos dados da *tabela 6.18*, segundo 6 tipos diferentes de distribuições contínuas de probabilidade.

Os *gráficos 6.33* e *6.34* representam os 6 tipos de gráficos de probabilidade normal construídos pelo MINITAB. Quanto melhor for o ajuste dos pontos à reta que representa uma dada distribuição, maior será a aderência destes pontos àquela distribuição de probabilidades.

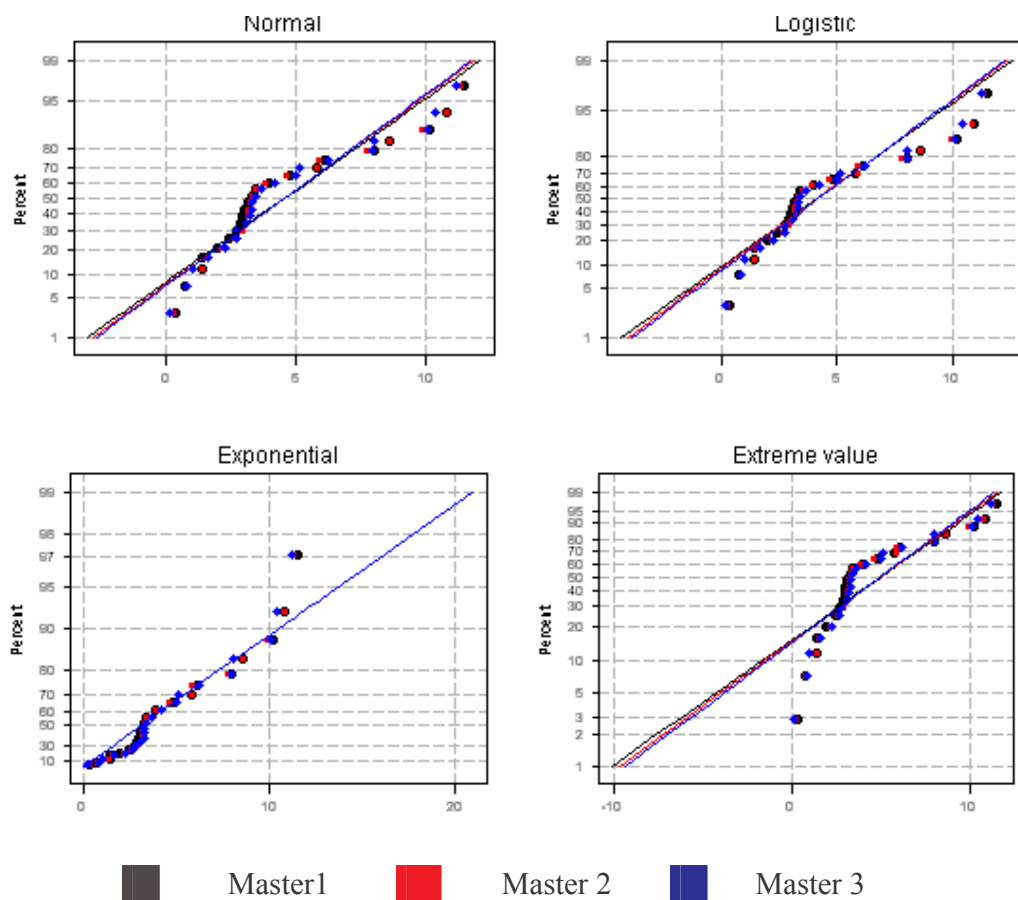
DISTRIBUIÇÃO	A <sup>2</sup> - ANDERSON-DARLING (Ajustado)		
	Master 1	Master 2	Master 3
Lognormal (base e)	0,843	0,973	1,101
Lognormal (base 10)	0,843	0,973	1,101
Normal	1,532	1,546	1,375
Logística	1,541	1,558	1,384
Exponencial	1,523	1,705	1,671
Valores Extremos	1,923	1,955	1,822

**Tabela 6.19** – Comparações entre as principais Distribuições Contínuas de Probabilidade



**Gráfico 6.33** – Probability Plot das distribuições Lognormais de base e e base 10.

Da **tabela 6.19** decorre que o menor valor da estatística  $A^2$  de Anderson-Darling pertence às distribuições Lognormal (base  $e$ ; base 10). Isto corrobora com a teoria de que as DTG's são bem modeladas por distribuições Lognormais.



**Gráfico 6.34** – *Probability Plot* das distribuições Normal, Logística, Exponencial de Valor Extremo.

O **gráfico 6.35** apresenta a Função de Densidade de Probabilidade de uma distribuição Lognormal. Percebe-se que o ajuste apresentado pelos dados é muito próximo do formato teórico da distribuição Lognormal.

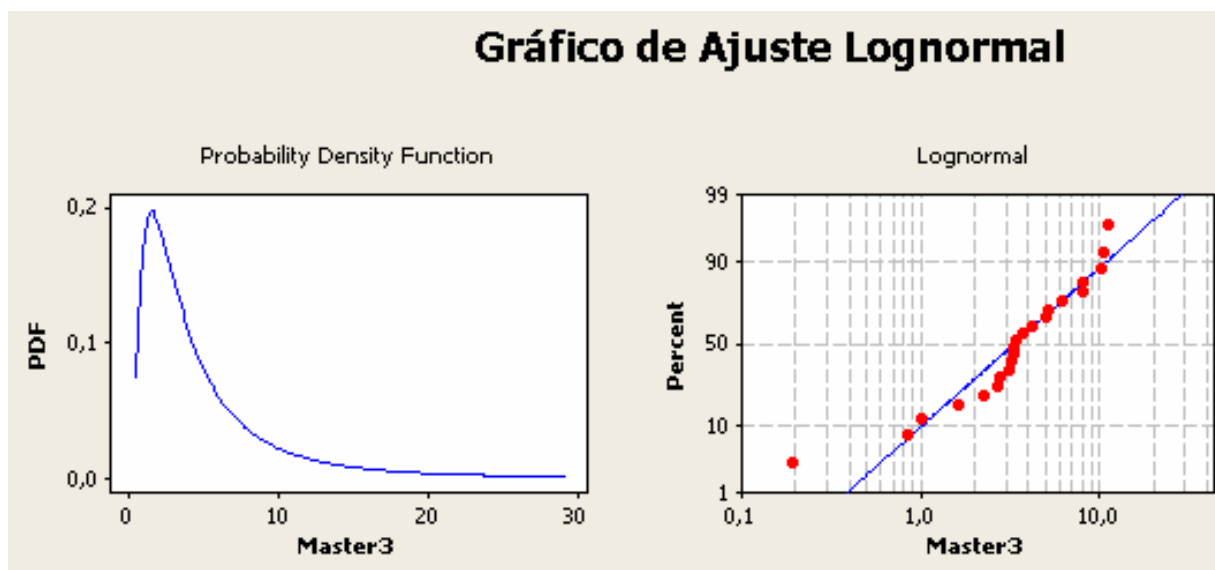


Gráfico 6.35 – Parâmetros da Distribuição Lognormal Ajustada.

## 6.8 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO

Um dos objetivos propostos neste trabalho é o de verificar, aproveitando-se os dados experimentais obtidos, a influência dos parâmetros de agitação sobre o tamanho dos diâmetros de gota das emulsões. No *capítulo 2*, encontram-se sugestões teóricas acerca da influência destes parâmetros. Segundo Salager (1994), “Quanto à intensidade de agitação, seu efeito se compara similarmente ao tempo de agitação. Para um mesmo sistema de agitação, a intensidade de agitação aumenta com a velocidade de rotação do agitador”.

### 6.8.1 – ANOVA DOS PARÂMETROS DE AGITAÇÃO

Para se verificar a proposição de Salager acerca da influência dos parâmetros de agitação serão utilizados diâmetros característicos de gota de emulsões obtidos em duas velocidades de rotação (1000 e 3000 rpm), e em dois intervalos de tempo (60 e 120 segundos)(*Tabela 6.20*).

ROTAÇÃO (RPM)	TEMPO (s)			
	60		120	
1000	26,423	28,750	7,605	7,193
	28,733	26,706	8,454	9,378
3000	3,674	3,482	2,061	2,937
	3,813	3,483	2,122	2,069

Tabela 6.20 – Valores experimentais de D(V; 0,5).

FONTE	DF	SEQ SS	MS	F	P
ROTAÇÃO	1	894,02	894,02	1305,42	0,000
TEMPO	1	433,11	433,11	632,41	0,000
INTERAÇÃO	1	330,50	330,50	482,59	0,000
ERRO	12	8,22	0,685		
<b>TOTAL</b>	<b>15</b>	<b>1665,85</b>			

Tabela 6.21 – ANOVA com duas classificações para Diâmetro.

De acordo com a Análise de Variância descrita na *tabela 6.21*, percebe-se que os diâmetros médios obtidos com uma velocidade de rotação de 1000 rpm são consideravelmente diferentes que os obtidos com 3000 rpm. Do mesmo modo, os diâmetros médios obtidos com 60 segundos são diferentes dos obtidos com 120 segundos de tempo de rotação. Assim, verifica-se o disposto na literatura: que o aumento da agitação concorre para a diminuição do tamanho das gotas de água nas emulsões W/O. O *gráfico 6.36* é uma representação dos *Boxplots* destes diâmetros. Nota-se que eles são realmente diferentes.

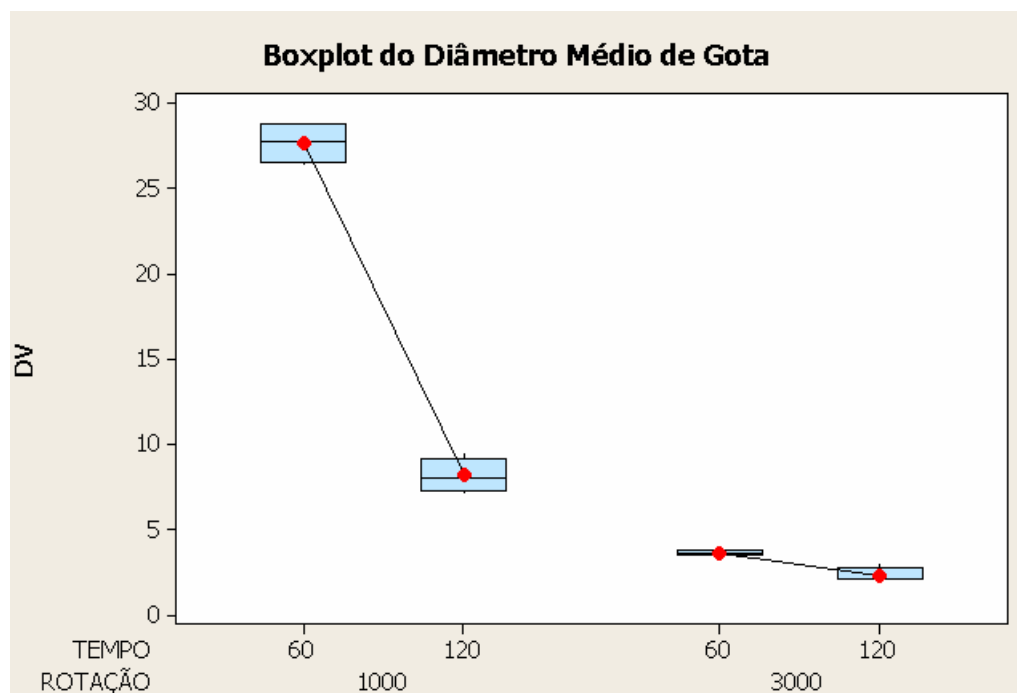


Gráfico 6.36 – Boxplot do Diâmetro Médio de Gota em função de Tempo e Rotação.

Considerando-se a Energia de Agitação fornecida ao fluido como o produto Tempo versus Rotação, deseja-se verificar qual o comportamento dos diâmetros de gota com o aumento da agitação.

<b>Energia</b>	<b>60000</b>		<b>180000</b>			<b>120000</b>		<b>360000</b>		
	26,423	32,247	2,85	3,813	4,498	7,605	14,71	2,061	3,44	2,069
<b>Diâmetro</b>	21,733	26,706	2,483	3,482	3,639	7,193	18,454	2,069	2,937	
			3,259	3,52	3,674			2,122		

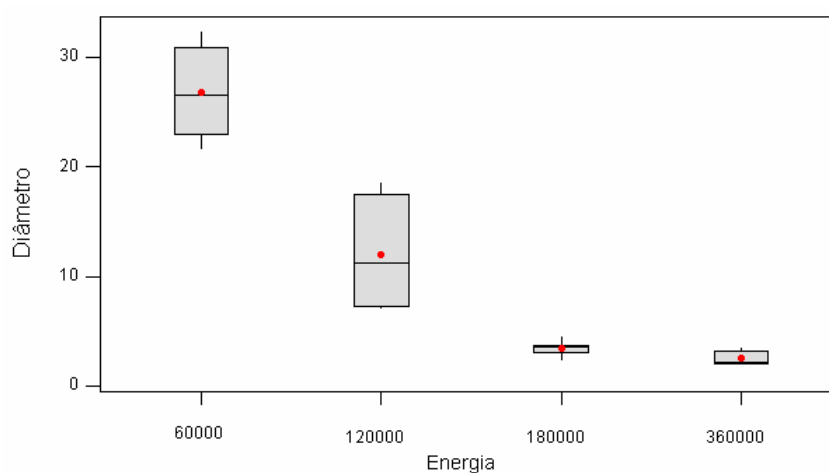
Tabela 6.22 – Diâmetro de Gota em função da Energia de Agitação Fornecida à Emulsão.

Da análise de variância da **tabela 6.23**, depreende-se que quanto maior a energia de agitação, menor o tamanho de gota. A mesma conclusão pode ser obtida avaliando-se o **gráfico 6.37**.

FONTE	DF	SEQ SS	MS	F	P
Energia	3	1784,79	594,93	70,85	0,000
Erro	18	151,16	8,40		
Total	21	1935,95			
NÍVEL	N	MÉDIA	S.D.	S.D. (Pooled)	
60.000	4	26,777	4,301	2,898	
120.000	4	11,991	5,520		
180.000	9	3,469	0,576		
360.000	5	2,526	0,631		

**Tabela 6.23** – ANOVA Diâmetro (Em função da energia entregue ao fluido).

Percebe-se claramente que a influência da energia de agitação sobre a redução do tamanho de gota tende a tornar-se uma função assintótica (**gráfico 6.37**), ou seja, há um limite além do qual o aumento da energia fornecida ao fluido não mais causa reduções significativas no diâmetro das gotas de água presentes nas emulsões W/O.



**Gráfico 6.37** – Boxplots do Diâmetro de Gota em função da Energia de Agitação.

### 6.8.2 – ANÁLISE DE REGRESSÃO DOS PARÂMETROS DE AGITAÇÃO

Conforme sugere Salager (1994), o ajuste LINEAR log-log para a relação entre a energia de agitação aplicada à emulsão e o diâmetro médio de gota é bastante adequado.

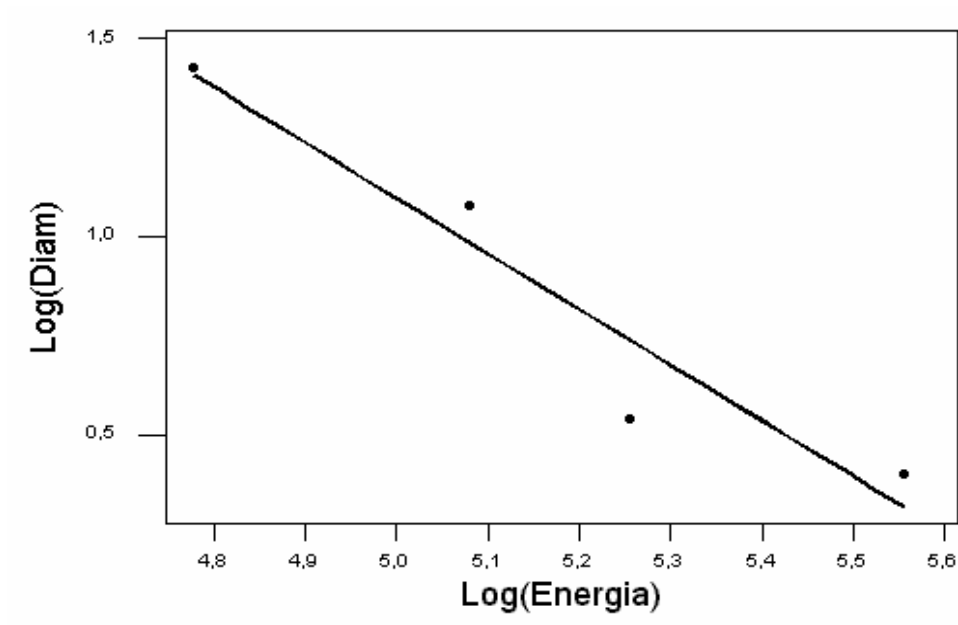
Para se avaliar estas considerações no âmbito desta pesquisa, será considerada tal regressão, observando-se a transformação logarítmica dos elementos (*tabela 6.24*).

PREDITOR	COEF	SE COEF	T	P-VALUE	
Constante	8,109	1,533	5,29	0,034	
Log (Energia)	-1,4025	0,2962	-4,73	0,042	
<b>S = 0,1671</b>	<b>R<sup>2</sup> = 91,8%</b>	<b>R<sup>2</sup>(adj) = 87,7%</b>			
FONTE	DF	SS	MS	F	P
Regressão	1	0,626	0,626	22,41	0,042
Erro Residual	2	0,056	0,028		
Total	3	0,682			

**Tabela 6.24** – Análise de Regressão Log-log.

O modelo é significativo (*P-Value* Regressão=0,042<5%) e apresenta um alto ajuste ( $R^2_{adj} = 87,7\%$ ). Desse modo, conclui-se que o presente estudo está completamente em acordo com os pressupostos da literatura científica sobre as emulsões de petróleo.





**Gráfico 6.38** – Equação de Regressão do Diâmetro Médio de Gota em Função da Energia.

## 7 - CONCLUSÃO

### 7.1 – CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho de dissertação era investigar e determinar os níveis dos parâmetros do equipamento de Titração Karl-Fischer que fossem capazes de minimizar a diferença entre o valor real da concentração de uma emulsão gerada e a leitura indicada pelo equipamento. É bem verdade, que no princípio não se sabia se esta diferença ou erro existia. De acordo com os resultados expostos no *capítulo 6*, pode-se afirmar que quando se utilizou uma taxa de geração de Iodina baixa (nível 3), com uma Taxa Final de Titração pequena (0,1 µg/s de água), um volume de 20 gotas de amostra da emulsão homogeneizada pelo procedimento B (Super Trituração), a diferença (ou erro) entre a concentração real e a concentração identificada pelo Karl-Fischer não superou 1,10%, ao passo que, utilizando-se os níveis opostos (Taxa de geração de Iodina de 7, Taxa Final de Titração de 0,5 µg/s; volume de 2 gotas de emulsão, homogeneizada pelo procedimento A) este erro chega a 7,33%, praticamente sete vezes mais. Estes resultados estatísticos demonstram uma muito grande com a realidade física do fenômeno estudado. Observando-se os valores dos parâmetros em questão nota-se que, por exemplo, utilizando-se uma taxa de geração de Iodina e uma Taxa Final de Titração mais baixos, a reação ocorre melhor porque há mais tempo para que ela se concretize. Associado a um volume mais representativo (20 gotas), de uma emulsão melhor homogeneizada (Procedimento B – Supertrituração), o equipamento produz uma leitura mais próxima do real. Portanto, o objetivo principal de descobrir níveis ótimos para os parâmetros de titração foi atingido, bem como verificada a proposição 2 (*item 1.7, pg.7*); entretanto, quando se comparam os dois procedimentos de homogeneização, o calculado através do DOE da FASE 1 e o processo de super trituração, pode-se afirmar, dentro de um nível de significância estatística de 5%, que os

procedimentos são semelhantes. Desse modo, pode-se recomendar uma rotação de 2627 RPM e um tempo de agitação de 114 segundos como parâmetros mínimos de homogeneização de uma amostra de emulsão W/O para análise por titração em Karl-Fischer Columétrico. Portanto, foi também atingido um dos objetivos secundários deste trabalho: o de encontrar um procedimento alternativo à super trituração da amostra. Ainda relativo a este aspecto, pode-se afirmar, dentro de um nível de significância estatística de 5%, que um volume maior de amostra (cerca de 20 gotas) é mais representativo do que um volume menor (2 gotas) no caso de emulsões de petróleo.

Uma das proposições iniciais do estudo assinalava que um diâmetro de gota (de água) muito pequeno poderia concorrer para o aumento da ineficiência do KARL-FISCHER, o que seria explicado pelo o aumento da dificuldade encontrada pelo equipamento em detectar gotas muito pequenas de água na amostra de emulsão W/O. Isto, na verdade, foi refutado. Dentro do âmbito deste trabalho, não se pode afirmar que uma redução significativa no tamanho de gota interfira no resultado da medição.

Em acordo com a proposição 1 (*item 1.7*), pode-se avaliar que a homogeneização da amostra realmente concorre para um adequado processo de medição de concentração de emulsões W/O. Através da aplicação do DOE da FASE 1, foi possível constatar que, para a amplitude adotada (10 a 20% de água em petróleo), a concentração não é um fator significativo para a homogeneização. Talvez este resultado não se mantenha para outros valores, uma vez que os resultados da Metodologia de Projeto de Experimentos só valem para um intervalo determinado. O mesmo se pode concluir acerca da temperatura. Na amplitude adotada (20 a 40 °C), não se observou influência significativa deste fator. Talvez, com temperaturas mais elevadas, este resultado esteja comprometido, principalmente no que tange à evaporação dos componentes da emulsão.

A proposição 3, acerca da aplicabilidade da metodologia de Projeto de Experimentos à melhoria deste sistema de medição específico, também foi verificada, uma vez que os resultados obtidos com o auxílio desta ferramenta estatística, foram substancialmente significativos. Este trabalho é mais um endosso à versatilidade e eficácia dessa metodologia, e quer colaborar para a sua divulgação.

Outros objetivos menos específicos propostos inicialmente, também foram satisfeitos, tais como a verificação do modelamento lognormal das distribuições de tamanho de gota (DTG), a significativa influência dos parâmetros de agitação (Velocidade de Rotação e tempo) sobre a definição do tamanho de gota e a verificação da alta correlação estatística entre a energia entregue ao fluido e a definição do tamanho de gota de água em emulsões de petróleo (87,7%, conforme *tabela 6.24*).

Muitas foram as dificuldades encontradas neste trabalho. Entre as principais, pode-se destacar o próprio objeto de estudo: as emulsões de petróleo. O petróleo não é uma substância “bem comportada” ou de manuseio trivial, do mesmo modo que o processo de geração das emulsões não é tão simples como se imaginava inicialmente. Uma das características do emprego de Projeto de Experimentos é a necessidade de manter as variáveis de estudo sobre “controle”. Em muitas situações vividas, foi difícil manter-se o controle das variáveis ditas “controláveis”. Como manter uma temperatura constante? Que equipamento utilizar para se alcançar uma rotação desejada e constante? Como confiar que os níveis escolhidos estavam sendo mantidos? Como avaliar a incerteza dos processos de medição utilizados? Como fixar os melhores níveis para os parâmetros? Como evitar a utilização de amplitudes assintóticas para os fatores experimentais? Como cumprir a estrutura teórica de experimentação com os recursos e o tempo disponíveis?

Finalmente, muito mais que conclusões estatísticas, este trabalho proporcionou a todos aqueles envolvidos na pesquisa, um grande aprendizado sobre todos os assuntos abordados; da

metodologia de Projeto de Experimentos ao comportamento das Emulsões; da Titração Karl-Fischer à análise de Incerteza. A vivência do problema, as abordagens propostas para resolvê-lo, as incertezas e, principalmente as dificuldades encontradas, são legados consistentes que se ousamos deixar como contribuição científica e acadêmica.

## 7.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme descrito inicialmente, esta pesquisa não pretendia esgotar todas as questões sobre o assunto estudado, o que demandaria um período de estudo maior. E para se tornar exeqüível, certos limites precisavam ser fixados. Estes limites servem, em linhas gerais, como sugestão para vários trabalhos futuros nesta área de interesse.

Primeiramente, o único sistema de medição avaliado nesta pesquisa, utilizando-se a Metodologia de Projeto de Experimentos, é o de Medição de Concentração de emulsões W/O. Sugere-se aplicá-la a outros sistemas de medição, bem como a outros problemas de engenharia.

Na fase de medição por titração Karl-Fischer, utilizou-se uma concentração padrão conhecida de 20% de água em óleo. Pode-se sugerir que se investigue a linearidade do equipamento, ou seja, como se comporta o erro de medição para outras concentrações, como 0,5, 1, 5, 10, 15%, por exemplo.

Quanto aos tipos de reagentes empregados no processo de titração, sugere-se empregar o solvente XILENO ao invés de BENZENO. Tal substância é responsável pela diluição de asfaltenos presentes na amostra. Estas substâncias podem aderir ao eletrodo, dificultando o processo de identificação dos teores de água. Além disso, sugere-se o estudo da composição de

reagentes na mistura (PIRIDINA, METANOL e REAGENTE KARL-FISCHER). Tal problema poderia ser investigado utilizando-se um DOE para misturas.

O trabalho limitou-se à utilizar petróleo do Tipo Marlim, °API 20,6. Ressalte-se aqui, que as conclusões obtidas são válidas somente para este tipo específico de petróleo. Contudo, pode-se sugerir a réplica deste estudo para outros tipos de petróleo (parafínicos, asfáltênicos, etc.)

Não obstante tenha se identificado um erro (mínimo de 1,10% e máximo de 7,63%), esta dissertação não propôs uma investigação sobre sua tipologia (sistemáticos e aleatórios). Trabalhos neste sentido seriam apropriados. Poderia-se também, avaliar o problema sob a óptica da mecânica dos fluidos, bem como discutir, no caso da homogeneização, a geometria dos agitadores utilizados, os quais, nesta pesquisa, foram mantidos fixos.

O processo experimental desenvolvido não fez uso da adição de substâncias surfactantes (responsáveis pelo aumento da estabilidade das emulsões). O trabalho poderia ser replicado, utilizando-se tais substâncias.

Finalmente, utilizou-se na fase de homogeneização o equipamento MALVERN. Sugere-se que o procedimento de homogeneização seja testado utilizando-se o próprio processo de titração. Neste caso serão necessários três equipamentos do tipo Karl-Fischer Columétrico para que as amostras de três pontos distintos sejam analisadas simultaneamente, reduzindo-se assim o efeito da coalescência.

## APÊNDICE A

### A.1 - PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO DA BALANÇA DE 600 g.

Conforme descrito no *capítulo 5*, o procedimento de geração de emulsões é realizado adicionando-se duas massas calculadas: uma de água e outra de petróleo.

Para gerar tais emulsões, as massas calculadas foram pesadas utilizando-se duas balanças distintas: uma balança digital comum, com capacidade para 600 g e resolução de 0,1 g; e uma balança analítica, com capacidade para 210 g e resolução de 0,0001 g.

Embora a balança analítica tenha uma resolução muito melhor que a digital, não foi possível utilizá-la em todo o processo porque todas as massas das emulsões geradas excederam a sua capacidade (210 g); entretanto, utilizou-se tal balança para se calibrar a balança de 600 g. Tal procedimento deve determinar a Incerteza de Calibração e a Tendência da balança de capacidade 600 g, através de comparações com a balança analítica de capacidade 210 g. Tal procedimento é descrito a seguir.

Para calibrar a balança de 600 g a partir da balança analítica de 210 g, foram utilizadas duas massas-padrão, sólidas e metálicas (para se evitar problemas como a evaporação).

Uma massa M1, de peso médio 113,9658 g e uma massa M2, de peso médio 204,8466 g, foram pesadas separadamente por 9 vezes, utilizando-se a balança analítica de 210 g. Em seguida, pesaram-se as massas M1 e M2 conjuntamente, utilizando-se a balança de 600 g. A diferença entre o resultado deste procedimento e a soma das leituras do procedimento anterior, serviu para o cálculo da incerteza e da tendência da balança de 600g. Esta diferença denomina-se Erro Sistemático, conforme *item 4.7*. Estes resultados são apresentados na *tabela A.1* a seguir:

N	M1 (Analítica)	M2 (Analítica)	(M1+M2)	(M1+M2)600g	ERRO SISTEMÁTICO
1	113,9694	204,8515	318,8209	318,5500	-0,2709
2	113,9688	204,8505	318,8193	318,5500	-0,2693
3	113,9682	204,8485	318,8167	318,5500	-0,2667
4	113,9675	204,8475	318,8150	318,5500	-0,2650
5	113,9644	204,8445	318,8089	318,5500	-0,2589
6	113,9642	204,8447	318,8089	318,5500	-0,2589
7	113,9647	204,8440	318,8087	318,5500	-0,2587
8	113,9650	204,8440	318,8090	318,6000	-0,2090
9	113,9600	204,8439	318,8039	318,5500	-0,2539
<b>MÉDIA:</b>					<b>-0,2568</b>
<b>DESVIO PADRÃO:</b>					<b>0,0188</b>

Tabela A.1 – Pesagens de M1, M2 e (M1+M2).

O valor médio absoluto do erro sistemático (**0,2568**) representa a tendência de leitura da balança de 600 g, e foi utilizado para se corrigir as leituras das massas de água e óleo, quando necessário, conforme demonstra a *tabela A.2*. Esta tabela é apenas um fragmento da planilha de geração de emulsões empregada no estudo. MO representa a massa de petróleo (em gramas) pesada utilizando-se a balança de 600 g. MOc representa a massa de petróleo corrigida (MO + 0,2568 g). A correção foi feita somando-se 0,2568 g porque a balança de 600 g sempre acusa uma leitura inferior ao da balança analítica. MTc representa a massa total corrigida. MA representa a massa de água necessária à concentração calculada, e a mesma não sofreu correção porque foi pesada na própria balança analítica (Todas as massas de água são inferiores à capacidade máxima da balança analítica que é de 210 g).



N	%Projeto	%Óleo KF	%Requerida	MO(g)	MOc	MA(g)	Massa Total	MTc
1	10	1,2	8,80	240,500	240,7568	23,2309	263,9877	264,2445
2	10	1,2	8,80	351,500	351,7568	33,9414	385,6982	385,9550
3	20	1,2	18,80	286,400	286,6568	66,3688	353,0256	353,2824
4	20	1,2	18,80	228,000	228,2568	52,8476	281,1044	281,3612

**Legenda:** %=Teor; MO=massa de óleo; MA=massa de água; MOc=massa de óleo corrigida  
MTc= massa total corrigida.

Tabela A.2 – Massas de Petróleo Corrigidas.

## A.2 – CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA

De acordo com as considerações feitas no *capítulo 4* sobre Incerteza em Medições, a Incerteza padrão Combinada é dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) = u_c^2(y) = [c_i u(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2(y), \text{ onde } : c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Como as derivadas parciais neste caso são iguais a 1, a Incerteza Padrão Combinada para a balança de 600 g será dada por:

$$u_c = \sqrt{u_a^2 + u_b^2}$$

onde  $u_a$  representa uma Incerteza Padrão do Tipo A (estatística) e  $u_b$  representa uma Incerteza Padrão do Tipo B (Incerteza proveniente da especificação do Equipamento).

Testando-se a normalidade das medições descritas na *tabela A.1* (Utilizando-se o teste de Anderson-Darling) verifica-se tratar de dados que seguem uma distribuição normal. Assim, de acordo com o *item 4.9.2*, o divisor de  $u_a$  é 1. Por ser uma incerteza de origem estatística,  $u_a$

poderá ser expressa por  $\frac{s}{\sqrt{n}}$  (NETO, 2002).

A Resolução é a menor variação da grandeza a medir que pode ser indicada/registrada pelo sistema de medição. Sua avaliação é feita em função do tipo de instrumento. Nos sistemas de medição de indicação ou registro digital, a resolução corresponde ao incremento digital. Segundo o Manual da balança de 600 g, sua resolução é de 0,1 g. Logo,  $u_b$  será igual a  $(0,1)/2 = 0,05$  g. A leitura efetuada por tal equipamento segue uma distribuição retangular, cujo divisor é  $\sqrt{3}$  (Conforme *capítulo 4, item 4.10*).

Assim, a Incerteza Padrão Combinada para a Balança de 600 g será dada por:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\text{resolução}/2}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,0188}{\sqrt{9}}\right)^2 + \left(\frac{0,1/2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,029539g$$

### A.3 - INCERTEZA EXPANDIDA E FATOR DE ABRANGÊNCIA

O número de graus de liberdade efetivo é dado por:

$$\nu_{ef} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} = \frac{(0,029539)^4}{\frac{(0,0188)^4}{\sqrt{9}} + 0} = 494,72$$

Para este número de graus de liberdade efetivo, do *Anexo A* da presente dissertação, tem-se que  $K = 1,96$ . Adotando-se  $K = 2$ , tem-se que:

$$U_{95\%} = 2 \times 0,029539 = 0,059 \text{ g.}$$

Assim, adotando-se a leitura 1 da *tabela A.1*, tem-se como resultado da medição (RM) da massa total, o seguinte valor:

$$RM_1 = 318,55 \pm 0,06$$

O mesmo se aplica ao se expressar todos os outros resultados de medições que forem efetuados utilizando-se a balança de 600 g.

## APÊNDICE B

### DETALHAMENTO DA TABELA 6.1

N	PEC	CEM	PDB	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	C.V. %.
1	24,930	25,495	28,843	2,115	26,423	8,004%
2	2,750	2,950	2,850	0,100	2,850	3,509%
3	35,610	29,910	31,220	2,985	32,247	9,257%
4	3,780	3,940	3,720	0,114	3,813	2,990%
5	7,960	7,070	7,785	0,472	7,605	6,206%
6	2,024	2,130	2,030	0,060	2,061	2,911%
7	15,635	14,728	13,757	0,939	14,710	6,383%
8	3,570	3,390	3,360	0,114	3,440	3,314%
9	20,700	21,000	23,500	1,537	21,733	7,072%
10	2,395	2,600	2,453	0,106	2,483	4,269%
11	29,333	26,823	23,963	2,687	26,706	10,061%
12	3,525	3,540	3,380	0,088	3,482	2,527%
13	7,630	6,783	7,167	0,424	7,193	5,895%
14	2,137	2,020	2,050	0,061	2,069	2,948%
15	19,617	18,400	17,345	1,137	18,454	6,161%
16	2,890	2,900	3,020	0,072	2,937	2,451%
17	4,323	4,520	4,650	0,165	4,498	3,668%
18	3,695	3,728	3,495	0,126	3,639	3,462%
19	3,350	3,290	3,137	0,110	3,259	3,375%
20	3,408	3,493	3,660	0,128	3,520	3,636%
21	3,547	3,720	3,757	0,112	3,674	3,048%

**PEC:** Amostra coletada na Parede Esquerda do Béquer, na superfície do fluido.

**CEM:** Amostra coletada no Centro do Béquer, no meio do fluido.

**PDB:** Amostra coletada na Parede Direita do Béquer, no fundo do fluido.

## ANEXO A

### A – PROJETOS DE EXPERIMENTOS (DOE)

#### A.1 – CONSTRUÇÃO DE FATORIAIS COMPLETOS

Considere-se, por exemplo, um experimento com 3 fatores testados em 2 níveis, conforme

*Tabela A.1.*

O número máximo de experimentos que se pode realizar com esse conjunto de três fatores em dois níveis é igual a  $2^3$  (8) experimentos.

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES	
	INFERIOR (-)	SUPERIOR (+)
A (Tempo) – em horas	2,5	3
B (Pressão) – em PSI	60	80
C (Temperatura) – em °C	225	250

**Tabela A.1** – Exemplo de Níveis e Fatores

A estratégia inicial de um fator por vez conduziria ao seguinte arranjo (*Tabela A.2*):

EXPERIÊNCIA	FATOR A		FATOR B		FATOR C	
1	-	2,5 h	-	60 Psi	-	225 °C
2	+	<b>3,0 h</b>	-	60 Psi	-	225 °C
3	-	2,5 h	+	<b>80 Psi</b>	-	225 °C
4	-	2,5 h	-	60 Psi	+	<b>250 °C</b>

**Tabela A.2** – Estratégia OFAT para 3 fatores em dois níveis.

Evidentemente, como o número possível de combinações de 3 fatores em dois níveis é de 8 experimentos, ainda restam mais 4 possibilidades, conforme *tabela A.3*.

EXPERIÊNCIA	FATOR A		FATOR B		FATOR C	
5	+	3,0 h	+	80 Psi	-	225 °C
6	+	3,0 h	-	60 Psi	+	250 °C
7	-	2,5 h	+	80 Psi	+	250 °C
8	+	3,0 h	+	80 Psi	+	250 °C

**Tabela A.3** – Experimentos complementares ao OFAT.

Agrupando-se as combinações da *tabela A.3* às da *tabela A.2*, obtém-se o arranjo de experimentos denominado de Ordem-padrão.

## A.2 – EFEITOS E INTERAÇÕES EM FATORIAIS COMPLETOS

Um Planejamento Fatorial é completo quando todas as possíveis combinações entre os fatores envolvidos são experimentadas (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978).

Quando um determinado conjunto de parâmetros é aplicado a um objeto de estudo pode-se determinar uma resposta inicial para o ensaio. Quando se altera o nível dos parâmetros, a resposta inicial pode sofrer uma alteração. Essas mudanças denominam-se *Tratamentos*.

Para se descobrir se dois ou mais tratamentos (conjunto de níveis dos diferentes Fatores) são significativamente diferentes, é necessário se quantificar as variações ocorridas na variável de resposta quando os tratamentos específicos são aplicados. Uma vez que a variável de resposta é função dos tratamentos, um modelo estatístico pode ser definido para descrever o comportamento das observações.

O objetivo de uma análise fatorial é determinar que fatores e respectivos níveis são significativos para a variação na resposta *Y*.

Considere-se o exemplo descrito na **tabela 3.1**, onde as respostas dos experimentos são função de duas variáveis: Temperatura e Pressão. Atribuindo-se aos níveis destas variáveis os códigos (+1) para o nível superior e (-1) para o nível inferior, e, considerando-se todas as combinações de fatores e respectivas respostas, pode-se estabelecer o arranjo da **tabela 3.5**.

A resposta Y do experimento é função exclusiva das variáveis X1 (Temperatura) e X2 (Pressão), o que pode ser generalizado como:

$$Y = f(X1, X2, X3, \dots, Xn)$$

ORDEM	TEMPERATURA	PRESSÃO	Y	ORDEM	Y
1	-1	-1	130	9	74
2	+1	-1	150	10	159
3	-1	+1	34	11	80
4	+1	+1	136	12	106
5	-1	-1	155	13	180
6	+1	-1	188	14	126
7	-1	+1	40	15	75
8	+1	+1	122	16	115

**Tabela A.4** - Arranjo Fatorial em dois níveis para dois fatores.

Escrevendo-se um modelo geral para esse conjunto de fatores, tem-se que:

$$Y = \text{Constante} + \text{Efeito da Temperatura} + \text{Efeito da Pressão} + \text{Efeito da Interação} \quad (\text{A.1})$$

Considerando-se os resultados descritos na **tabela A.4**, tem-se que a resposta média para o experimento é dada por:

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i = \frac{1}{16}(1870) = 116,88$$

Segundo a **equação A.1**, deve-se determinar como os efeitos principais e as interações afetam a resposta do experimento. De acordo com Montgomery e Runger (2003), para se

determinar como uma variável independente afeta a resposta, deve-se utilizar a diferença entre as médias das respostas dos níveis, tal que o efeito  $X_i$  pode ser expresso como:

$$X_i = [Média X_i (+1)] - [Média X_i (-1)] \quad (A.2)$$

<b>EFEITO PRINCIPAL: FATOR TEMPERATURA</b>									
NÍVEL INFERIOR								Soma	Média (-1)
130	34	155	40	74	80	180	75	768	<b>96</b>
NÍVEL SUPERIOR								Soma	Média (+1)
150	136	188	122	159	106	126	115	1102	<b>137,75</b>
<b>Efeito = 137,75 – 96 = 41,75</b>									

**Tabela A.5** – Cálculo do Efeito Principal do Fator Temperatura.

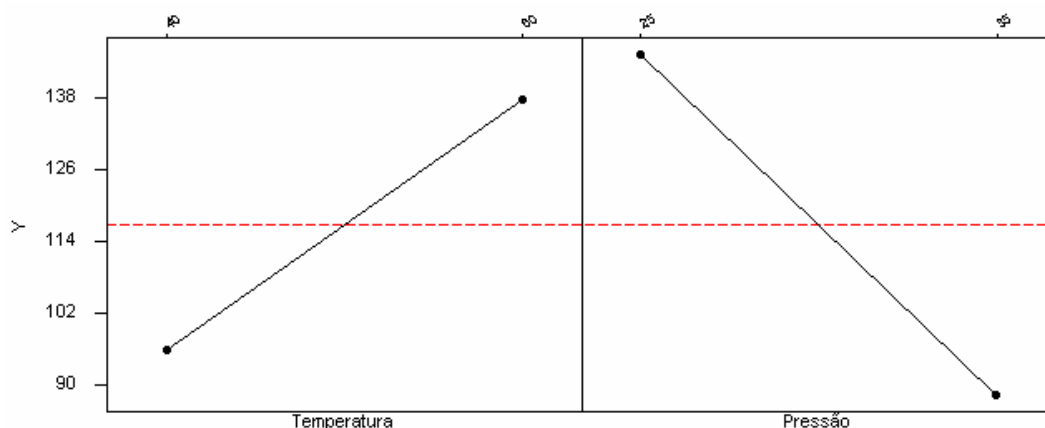
Esse resultado significa que, quando a temperatura é elevada de 40 para 60 °C, a resposta do experimento sofre um incremento de 41,75 unidades.

Analogamente, para a variável Pressão, tem-se que:

<b>EFEITO PRINCIPAL: FATOR PRESSÃO</b>									
NÍVEL INFERIOR								Soma	Média
130	150	155	188	74	159	180	126	1162	<b>145,25</b>
NÍVEL SUPERIOR								Soma	Média
34	136	40	122	80	106	75	115	708	<b>88,5</b>
<b>Efeito: 88,50 – 145,25 = -56,75</b>									

**Tabela A.6** – Cálculo do Efeito Principal do Fator Pressão.

De modo similar, quando a pressão é elevada de 25 para 35 PSI, a resposta sofre um decréscimo de 56,75 unidades. Isto pode ser observado no *gráfico A.1* a seguir.



**Gráfico A.1** – Gráfico Fatorial para os Efeitos Principais de Pressão e Temperatura.

Observando-se o *gráfico A.1*, nota-se que, se a resposta do experimento for do tipo “quanto maior, melhor”, a otimização da resposta seria obtida com os níveis (+) da temperatura (60°C) e (-) da pressão (25 PSI). Assim, estabelece-se um padrão operacional otimizado para o processo.

Segundo Box et al (1978), o *Efeito de um Fator* é a mudança causada na resposta de um experimento quando se altera de -1 para +1 o nível de um fator. De maneira semelhante, o *Coefficiente de um Fator* é a mudança causada na resposta de um experimento quando um fator se altera de -1 para 0, ou de 0 para +1. Dessa maneira, pode se escrever que:

$$\text{Coeficiente} = \frac{\text{Efeito}}{2} \quad (\text{A.3})$$

Os coeficientes dos fatores são os coeficientes de regressão de um polinômio ajustado que inclui um termo constante, termos lineares e os produtos dos termos lineares (SUNDBERG, 1994). No exemplo, os coeficientes da temperatura e da pressão são, respectivamente, 20,87 e -28,37.



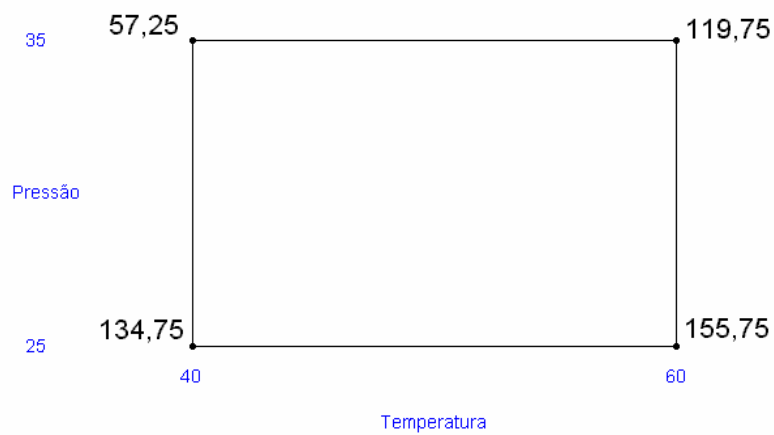


Gráfico A.2 – Espaço Experimental.

Quanto à interação, descreve Montgomery (1997) que “existe interação entre fatores quando se constata que a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma para todos os níveis dos outros”.

Observando-se o *gráfico A.2*, percebe-se que no nível (-1) do fator PRESSÃO, o efeito da TEMPERATURA é igual a  $155,75 - 134,75 = 21$ , enquanto que no nível (+1), o efeito é  $119,75 - 57,25 = 62,5$ .

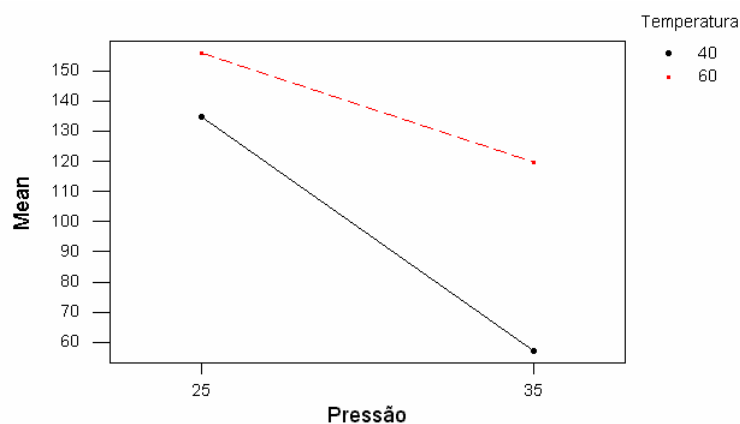


Gráfico A.3 – Interação entre Temperatura e Pressão.

“Desde que o efeito de um fator A depende do nível escolhido para o fator B, há interação” (MONTGOMERY, 1997). Assim, como a TEMPERATURA depende do nível escolhido para a PRESSÃO, pode-se afirmar que há *interação* entre temperatura e pressão. A magnitude do efeito de interação será dada pela diferença média dos dois efeitos de um dos fatores. No exemplo em questão, a interação será igual a  $0,5 \times (62,5 - 21) = 20,75$ .

Para calcular os efeitos e os coeficientes de interação entre duas variáveis deve-se construir uma coluna de interação onde o código de nível de uma variável é multiplicado pelo código da outra, tal como mostra a *tabela A.7*.

Ordem	T	P		T x P	Y		Ordem	T x P	Y
1	-1	-1		1	130		9	1	74
2	1	-1		-1	150		10	-1	159
3	-1	1		-1	34		11	-1	80
4	1	1		1	136		12	1	106
5	-1	-1		1	155		13	1	180
6	1	-1		-1	188		14	-1	126
7	-1	1		-1	40		15	-1	75
8	1	1		1	122		16	1	115

**Legenda:** T = Temperatura; P = Pressão; Y = Resposta.

**Tabela A.7** – Tabela de coeficientes para o cálculo de Interação.

De maneira análoga pode-se calcular o efeito e o coeficiente da Interação, tal que:

<b>EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE TEMPERATURA e PRESSÃO</b>										
<b>NÍVEL</b>									<b>Soma</b>	<b>Média</b>
<b>INFERIOR</b>	150	34	188	40	159	80	126	75	852	<b>106,5</b>
<b>SUPERIOR</b>	130	136	155	122	74	106	180	115	1018	<b>127,25</b>
<b>Coefficiente: 10,38</b>									<b>Efeito:</b>	<b>20,75</b>

**Tabela A.8** – Cálculo do Efeito de Interação entre Temperatura e Pressão.

Toda interação é representada por uma combinação entre  $n$  fatores. Dessa forma, o número total de efeitos de um experimento com  $n$  fatores, é dado por:

$$C_p^n = \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (\text{A.4})$$

Para 7 fatores, por exemplo, o número de interações de 5ª e 6ª ordem são, respectivamente:

$$C_5^7 = \frac{7!}{5!.2!} = 21 \qquad C_6^7 = \frac{7!}{6!.1!} = 7$$

### A.3 – FATORIAIS FRACIONÁRIOS

Para ilustrar como se pode filtrar fatores principais e interações de baixa ordem utilizando-se um planejamento fatorial fracionário, será utilizado um exemplo retirado de Montgomery e Runger (2003: p.318) (*Tabela A.7*).

A	B	C	D	Y
-1	-1	-1	-1	550
1	-1	-1	1	749
-1	1	-1	1	1052
1	1	-1	-1	650
-1	-1	1	1	1075
1	-1	1	-1	642
-1	1	1	-1	601
1	1	1	1	729

**Tabela A.9** – Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{4-1}$  com I=ABCD.

Desconfia-se que quatro fatores A, B, C e D exerçam influência sobre Y.

Embora não seja possível calcular-se *P-Value* (uma vez que não há réplicas), pela *esparsidade dos efeitos* (MONTGOMERY e RUNGER, 2003, grifo do autor) torna-se possível a identificação dos fatores e interações mais importantes.

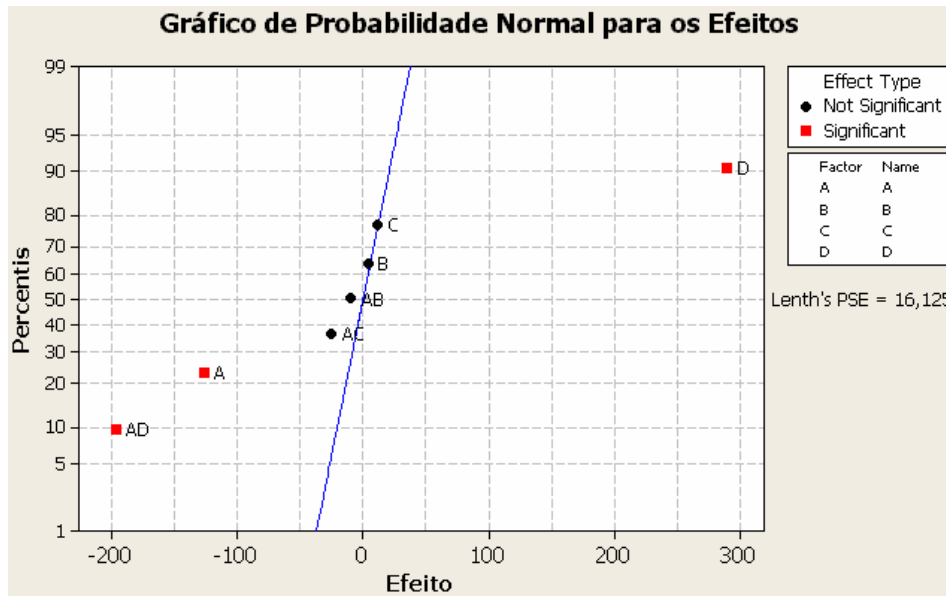
EFEITOS E COEFICIENTES DE Y		
TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
Constante	-----	756,00
A	-127,00	-63,50
B	4,00	2,00
C	11,50	5,75
D	290,50	145,25
AB	-10,00	-5,00
AC	-25,50	-12,75
AD	-197,50	-98,75

Tabela A.10 – Estimativas dos Efeitos.

Analisando-se o *gráfico A.4*, percebe-se que os efeitos se afastam consideravelmente da reta normal (DONG, 1993).

Tanto pela análise dos efeitos quanto pelo *gráfico A.4*, pode-se perceber que os termos mais importantes são A, D e AD. Estão presentes também os seguintes pares associados (*aliases*):

(A + BCD); (B + ACD); (C + ABD); (D + ABC); (AB + CD); (AC + BD); (AD + BC).



**Gráfico A.4** – Gráfico de Probabilidade Normal dos Efeitos do Fatorial Fracionário  $2^{4-1}$ .

## A.4 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A Análise de Variância (ANOVA) é uma técnica utilizada para se testar a igualdade entre médias de vários grupos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; NETO, 2002).

Quando dois níveis de um fator geram respostas médias estatisticamente iguais, significa que o fator não influencia a resposta. Quando, ao contrário, a resposta média em um nível específico é estatisticamente diferente daquela obtida nos outros níveis, o fator é significativo. Para um Planejamento Fatorial de 2 fatores A e B, em dois níveis (+1, -1), pode-se escrever a seguinte equação como modelo estatístico do experimento:

$$Y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + (AB)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{A.5})$$

Onde:  $i$  = número de níveis do fator A ( $i = 1, 2, 3, \dots, a$ );  $j$  = número de níveis do Fator B ( $j = 1, 2, 3, \dots, b$ );  $k$  = número de réplicas de cada combinação de fatores ( $k = 1, 2, 3, \dots, n$ ).

O termo  $Y_{ijk}$  é a  $(ijk)$ -ésima observação obtida no experimento,  $\mu$  é um parâmetro comum a todos os tratamentos, denominado de média geral,  $A_i$  é efeito do  $i$ -ésimo tratamento do Fator A,  $B_j$  o efeito do  $j$ -ésimo tratamento do Fator B,  $(AB)_{ij}$ , o efeito da  $ij$ -ésima interação AB entre os fatores e  $\varepsilon_{ijk}$  um componente do erro aleatório.

Considere o seguinte planejamento fatorial completo e aleatorizado, com dois fatores (Temperatura e Pressão), em dois níveis cada um (40°C e 60°C, 25 e 35 PSI), com 4 réplicas (adaptado de MONTGOMERY, 1997):

TEMPERATURA	PRESSÃO						$\Sigma$
	25 PSI			35 PSI			
40°C	130	155	539	34	40	229	768
	74	180		80	75		
60 °C	150	188	623	136	122	479	1102
	159	126		106	115		
$\Sigma$	1162			708			1870

Tabela A.11 – Dados para um fatorial com 2 fatores, 2 níveis e 4 réplicas.

O parâmetro de teste utilizado pela ANOVA para verificar a igualdade entre as médias baseia-se na relação existente entre a variação dentro de um tratamento (*Within*) e a variação entre tratamentos (*Between*) (**Gráfico A.5**) (MONTGOMERY E RUNGER, 2003).

A variação dentro origina-se das réplicas. Calculando-se a média das réplicas, obtém-se a média dentro do tratamento. Quanto mais as réplicas diferirem desta média, maior será a variação dentro deste tratamento.

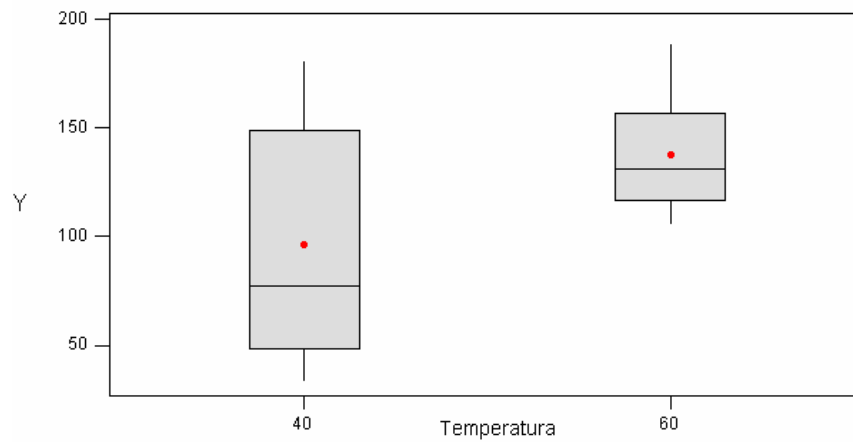


Gráfico A.5 – Boxplot do Fator Temperatura.

Na *tabela A.9* nota-se que as réplicas são muito diferentes, proporcionando uma variabilidade é grande; por isso o *boxplot* é amplo (*gráfico A.5*). A partir desse gráfico, percebe-se que, para a Temperatura, a variação no nível 40° é maior do que no nível 60°.

Cada um dos *boxplots* representa a variabilidade *dentro* de cada um dos dois níveis do fator, enquanto que a diferença entre as médias denota a variação *entre* os fatores. A *variação dentro* é também chamada de Erro (LEWIS, 2000; MONTGOMERY, 1997).

Dividindo-se a *Varição Entre* pela *Varição Dentro* obtém-se a *Estatística de Teste F*, que, quando comparada com um valor de *F crítico*, definido segundo o nível de significância e o número de graus de liberdade (*Figura A.1*), possibilita a aceitação ou rejeição da hipótese nula, acerca da igualdade entre as médias dos níveis dos fatores.

Sempre que se toma uma decisão ou se faz uma inferência sobre uma população a partir de dados amostrais corre-se o risco de se cometer algum tipo de erro. Hipótese é tão somente uma afirmação que se deseja testar, tendo como fonte de provas os dados provenientes da análise da amostra.

Existem dois tipos de erro (mutuamente exclusivos) que podem ser cometidos em um teste de hipóteses (*figura A.1*). O primeiro é o *Erro Tipo I*, que consiste em se rejeitar a hipótese

nula quando ela é verdadeira. A probabilidade de se cometer este tipo de erro é  $\alpha$ , denominado *nível de significância* do teste (LEWIS, 2000).

O segundo tipo é o *Erro Tipo II*, que consiste em se aceitar a hipótese nula quando ela for falsa. A probabilidade de se cometer este tipo de erro é  $\beta$ .

A probabilidade de se aceitar a hipótese nula quando ela é verdadeira é  $1-\alpha$ , e é denominado *nível de confiança* do teste. A probabilidade de se rejeitar a hipótese nula quando ela for falsa é  $1-\beta$ , e é chamada de *Poder do Teste* (NETO, 2002; MONTGOMERY e RUNGER, 2003; LEWIS, 2000; TRIOLA, 1998).

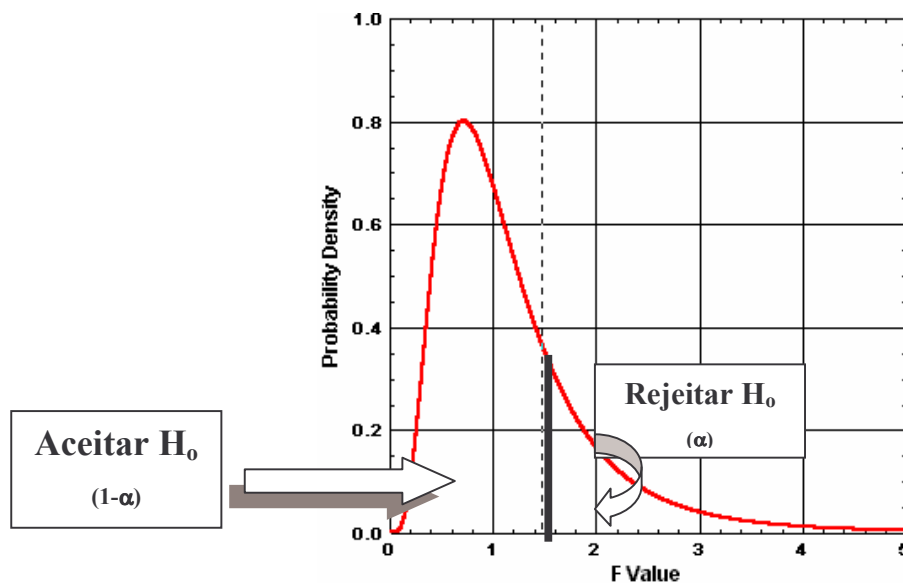


Figura A.1 – Regiões de Rejeição e Aceitação de  $H_0$  para uma distribuição F.  
Fontes: Neto (2002) e Devor et al. (1992).

Conforme pode ser visto na *figura A.3*, os dois tipos de erro não podem ser cometidos simultaneamente.



		Verdade	
		$H_0$	$H_a$
Aceitar	$H_0$	Decisão Correta	Erro Tipo II $\beta$
	$H_a$	Erro Tipo I $\alpha$	Decisão Correta

Figura A.2 – Avaliação do Erro de Decisão.

A amostra fornece a *Estatística de Teste*, parâmetro que quando comparado ao *Valor Crítico* determinado por  $\alpha$ , conduz à aceitação ou rejeição da hipótese nula. Ao conjunto de todos os valores da estatística de teste que levam à rejeição da hipótese nula dá-se o nome de Região Crítica (TRIOLA, 1998).

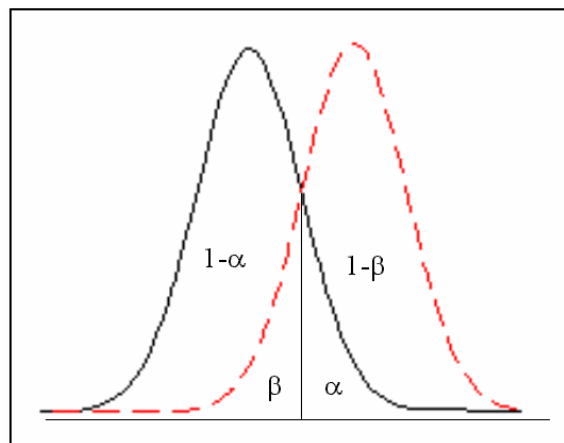


Figura A.3 – Representação das Probabilidades  $\alpha$  e  $\beta$ .

Cada estatística de teste está associada a uma distribuição de probabilidade (*t*-student, F-Fisher, Qui-Quadrado, Normal Padronizada, etc)(GALDÁMEZ, 2002). No caso da ANOVA (do

inglês *Analysis of Variance*), a distribuição utilizada para o teste de hipótese é a Distribuição F de Snedecor (NETO, 2002).

## A.6 – ANOVA PARA DOIS FATORES

Para se avaliar a significância do efeito dos níveis de um tratamento A, bem como de um tratamento B, faz-se necessário testar a hipótese da igualdade entre as respostas médias obtidas com os níveis dos dois fatores. É importante se determinar também, se existe interação entre os dois tratamentos. As hipóteses necessárias neste caso estão representadas na **tabela A.12**.

HIPÓTESE	TRATAMENTOS	INTERAÇÕES
Hipótese Nula	$H_0: A_1 = A_2 = 0$	$H_0: AB_{ij} = 0$
Hipótese Alternativa	$H_1: A_1 \neq A_2$	$H_1: AB_{ij} \neq 0$

**Tabela A.12** – Hipóteses presentes em uma ANOVA.

Para os dois Tratamentos, a aceitação de  $H_0$  significa que os efeitos na resposta obtidos com os dois níveis dos fatores A e B são iguais; a Hipótese Alternativa, que os tratamentos são diferentes. Na Interação, a aceitação de  $H_0$  indica que a Interação não é significativa.

	FATOR B				
	NÍVEL	1	2	...	B
FATOR A	1	$Y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$Y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$		$Y_1 b_1, y_1 b_2, \dots, y_1 b_n$
	2	$Y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$Y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$		$Y_2 b_1, y_2 b_2, \dots, y_2 b_n$
	...	...	...	...	...
	A	$Y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$Y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$		$Y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

**Quadro A.1** – Arranjo Geral para Fatoriais em dois níveis.

Para expressar genericamente um arranjo geral de dois tratamentos (Fatores), definir-se-á uma simbologia a ser adotada. Antes, porém, deve ser ressaltado que cada Fator A pode possuir  $a$  níveis (... , -2, -1, 0, 1, 2...), que cada Fator B,  $b$  níveis (... , -2, -1, 0, 1, 2...), e que ainda, um determinado tratamento pode possuir  $n$  réplicas (observações). Um arranjo geral poderia ser construído como sugere o **quadro A.1** (MONTGOMERY, 1997), com as seguintes formulações para seus elementos:

Soma de cada linha ( $Y_{SL}$ )	$= \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média de cada linha ( $Y_{ML}$ )	$= \frac{1}{bn} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma de cada coluna ( $Y_{SC}$ )	$= \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média de cada coluna ( $Y_{MC}$ )	$= \frac{1}{an} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma dentro de cada célula ( $Y_{SCEL}$ )	$= \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média dentro de cada célula ( $Y_{MCEL}$ )	$= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma Geral ( $Y_{ST}$ )	$= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média Geral ( $Y_{MT}$ )	$= \frac{1}{abn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$

**Quadro A.2** – Fórmulas para o Cálculo das Somas de Quadrados de Anova para 2 fatores.

Com estes somatórios, pode-se escrever a *Soma de Quadrados Total* para o modelo:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - y_{MT})^2 &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n [(y_{ML} - y_{MT}) + (y_{MC} - y_{MT}) + (y_{MCEL} - y_{ML} - y_{MC} - y_{MT}) + (y_{ijk} - y_{MT})]^2 = \\ &= bn \sum_{i=1}^a (y_{ML} - y_{MT})^2 + an \sum_{j=1}^b (y_{MC} - y_{MT})^2 + n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (y_{MCEL} - y_{ML} - y_{MC} + y_{MT}) + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - y_{MC})^2 \end{aligned}$$

Dessa maneira, a Soma de Quadrados Total do arranjo pode ser dividida em somas de quadrados devido aos tratamentos de linha (Fator A)  $SS_A$ , aos tratamentos de coluna (Fator B)  $SS_B$ ; a soma de quadrados devido à interação entre A e B,  $SS_{AB}$  e a soma de quadrados devido ao

erro experimental  $SS_E$ .

Desse modo, pode-se escrever que:  $SS_T = SS_{A+} + SS_{B+} + SS_{AB+} + SS_E$

O **quadro A.2** apresenta os cálculos necessários para se proceder a Análise de Variância para dois fatores.

O número de graus de liberdade em uma soma de quadrados é igual ao número de elementos independentes naquela soma.

As equações das somas de quadrados podem ainda ser escritas de maneira simplificada, como:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn}, \quad SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{st}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn}, \quad SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{st}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn}$$

Para se obter uma simplificação da Soma de Quadrados referentes à interação é aconselhável calcular-se primeiramente a soma de quadrados entre os totais das células  $ab$ , o que se pode chamar de Soma de Quadrados Parcial, tal que:

$$SS_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{scel}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn}$$

Em seguida, subtrai-se  $SS_A$  e  $SS_B$  de  $SS_P$ , de modo que:  $SS_{AB} = SS_P - SS_A - SS_B$

Assim, pode-se encontrar a parcela de variação devido ao erro, tal que:

$$SS_E = SS_T - SS_{AB} - SS_A - SS_B$$

A Média Quadrática é o quociente entre a Soma de Quadrados e o Grau de liberdade associado, respectivamente, a cada fonte de variação.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fo
Tratamento A	$SS_A$	$a-1$	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
Tratamento B	$SS_B$	$b-1$	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Interação AB	$SS_{AB}$	$(a-1)(b-1)$	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Erro	$SS_E$	$ab(n-1)$	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Total	$SS_T$	$abn-1$		

Quadro A.3– Tabela de ANOVA.

$F_0$  representa a estatística de teste para a análise de dois grupos de dados. Assim se compõe a **quadro A.3**. Utilizando-se os dados da **tabela A.11**, obtém-se os seguintes resultados:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} = (130)^2 + (155)^2 + (74)^2 + \dots + (115)^2 - \left( \frac{1870}{2 \times 2 \times 4} \right)^2 = 31868$$

$$SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{si}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} = \frac{1}{2 \times 4} [(768)^2 + (1102)^2] - \left( \frac{1870}{2 \times 2 \times 4} \right)^2 = 6972,25$$

$$SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{sj}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} = \frac{1}{2 \times 4} [(708)^2 + (1162)^2] - \left( \frac{1870}{2 \times 2 \times 4} \right)^2 = 12885,25$$

$$SS_A + SS_B = 6972,25 + 12885,25 = 19854,50$$

$$SS_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{scej}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} - SS_A - SS_B$$

$$SS_{AB} = \frac{1}{4} [(539)^2 + (623)^2 + (229)^2 + (479)^2] - 19854,25 - 218.556,25 = 1722,25$$

$$SS_E = SS_T - SS_{AB} - SS_A - SS_B = 31868 - 19854,50 - 1722,25 = 10291,00$$

Assim, pode-se compor a seguinte tabela de Análise de Variância:

Fonte	SS	GL	Média Quadrática (MS)	F <sub>0</sub>
Tratamentos	19854,50	2	$MS_{AB} = \frac{19854,5}{2} = 9928,75$	$F_0 = \frac{9928,75}{857,58} = 11,58$
Interação AB	1722,25	1	$MS_{AB} = 1722,25$	$F_0 = \frac{1722,25}{857,58} = 2,01$
Erro	10291,00	12	$MS_E = \frac{10291,00}{12} = 857,58$	
Total	31867,50	15		

**Tabela A.13** – Tabela de ANOVA para os dados da tabela A.11.

Da tabela 4, para a Distribuição F, encontrada em Jonhson e Wichern (1982), com o nível de significância  $\alpha = 0,05$ , com os graus de liberdade do numerador e do denominador das duas fontes de Variação (Tratamentos e Interação), tem-se que:

- a)  $F_{(2, 12, \alpha=0,05)} = 3,89 \ll 11,58$ , portanto, rejeita-se a hipótese nula (de que os Efeitos dos dois tratamentos são iguais). Logo, aceita-se a hipótese alternativa H1 de que os efeitos são distintos. O *P-Value* também fornece essa conclusão. Segundo Triola (1998), “*P-Value* é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira”. No presente exemplo, *P-value* é igual a 0,00158, valor bem menor que o nível de significância do teste, que é  $\alpha = 0,05$ .
- b)  $F_{(1, 12, \alpha=0,05)} = 4,75 > 2,01$ , portanto, deve-se aceitar Ho, ou seja, a interação entre os tratamentos A e B não é estatisticamente significativa. O *P-Value* fornece a mesma conclusão (*P-Value*=0,182  $\gg$   $\alpha = 0,05$ ).

Para todo esse procedimento existem softwares disponíveis. Nesta dissertação foi utilizado o MINITAB, versão 14.

A Análise de Variância com mais de dois fatores é um tanto complexa, no entanto, não muito diferente do procedimento demonstrado neste item.

## A.7 – TIPOS DE ERRO PADRÃO

A análise de variância pode ser usada para se calcular o erro padrão dos coeficientes, dos efeitos e dos ajustes.

Associado a cada coeficiente de regressão do modelo existe um *erro padrão* (SE), dado pela seguinte fórmula, de acordo com Montgomery (1997):

$$SE(\beta) = \sqrt{\frac{MS_e}{n2^k}} \quad (\text{A.6})$$

Onde: MSe = Média Quadrática do Erro Puro ajustado, n=n° réplicas e k=n° de fatores.

O *Erro Padrão dos Efeitos e Ajustes* são usados para se construir intervalos de confiança para os efeitos e ajustes determinados para o modelo (MONTGOMERY, 1997).

$$SE(\text{efeitos}) = \sqrt{\frac{MS_e}{n2^{k-2}}} \quad (\text{A.7})$$

$$SE(\text{Fit}) = \sqrt{\frac{MS_e}{n}} \quad (\text{A.8})$$

Utilizando-se os resultados da Análise de Variância (**Tabela 3.14**), tem-se que:

$$SE(\beta) = \sqrt{\frac{857,6}{4.2^2}} = 7,321; \quad SE(\text{efeitos}) = \sqrt{\frac{857,6}{4}} = \pm 14,642; \quad SE(\text{Fit}) = \sqrt{\frac{857,6}{4}} = 14,642$$

## A.8 – ANÁLISE GRÁFICA

A análise gráfica em um projeto de experimentos tem duas finalidades: examinar o comportamento dos fatores principais e interações e avaliar a natureza dos resíduos.

### A.8.1 - DIAGRAMA DE PARETO

O Diagrama de Pareto é um histograma ordenado de maneira decrescente que permite expressar-se graficamente uma priorização. O Diagrama de Pareto procura separar as poucas causas vitais das muitas causas triviais.

Dentro da metodologia de Projeto de Experimentos, este diagrama é usado para demonstrar que efeitos e interações são significativos para um determinado modelo.

Quando há réplicas dos experimentos, a linha de referência desenhada sobre o diagrama de Pareto é dada pela Estatística  $T(\alpha; df(MSe))$ , onde  $\alpha$  é o nível de significância e  $df(MSe)$  representa os graus de liberdade do *Erro Médio Quadrático*. Utilizando-se os dados da *tabela A.5*,  $T(0,05; 12) = 2,179$ . Qualquer efeito padronizado que ultrapasse esse valor é tido como significativo. O efeito padronizado é encontrado dividindo-se o valor do coeficiente do fator pelo respectivo erro padrão (SE).

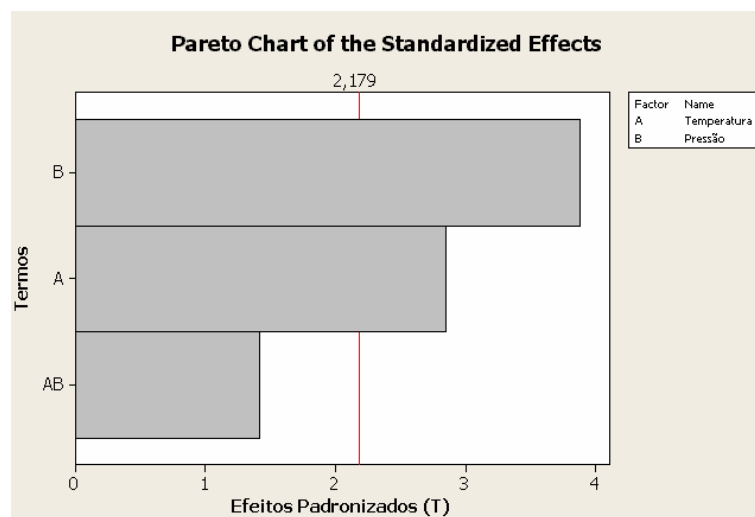


Gráfico A.6 – Diagrama de Pareto para os dados da tabela A.5.



Quando não há réplicas, a reta de referência é função do *Pseudo-Standard Error* (PSE). Proveniente do Método de Lenth (LENTH, 1989; YE et al, 2001), esta reta é calculada com base na mediana dos efeitos, de acordo com a **equação A.9**:

$$PSE = 1,5.Md(\Theta_i) \quad \forall \Theta_i \leq 2,5.Md(\Theta_i); \quad ME = t_{d;\alpha/2}; \quad T = ME * PSE \quad (A.9)$$

Onde: d = número de contrastes (coeficientes) dividido por 3.

Na **figura A.6** percebe-se que só os fatores principais (Pressão e Temperatura) são significativos. Na **equação A.9** uma primeira mediana é determinada utilizando-se todos os efeitos envolvidos no modelo; uma segunda mediana é, então, calculada só com os efeitos menores que 2,5 vezes a primeira mediana. Esse valor, multiplicado por (1,5), fornece o PSE.

## A.8.2 - ANÁLISE DE RESÍDUOS

“A análise de variância considera que as observações sejam normal e independentemente distribuídas, com a mesma variância para cada tratamento ou nível do fator. Essas suposições devem ser verificadas através do exame dos resíduos. Um resíduo é a diferença entre uma observação  $y_{ij}$  e o seu valor estimado (ou ajustado) a partir do modelo estatístico estudado,  $\hat{y}_{ij}$ ” (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Resíduo é a diferença entre uma observação e a média do tratamento correspondente.

A **tabela A.12** apresenta os resíduos para os dados da **tabela A.5**.

Se um modelo está correto, os resíduos devem estar desestruturados (MONTGOMERY, 1997); em particular, eles não devem estar correlacionados com qualquer variável incluída na resposta predita (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

RESÍDUOS	TEMP	PRESSÃO					
		25 PSI			35 PSI		
	40°C	-4,75	20,25	$\hat{y}_{ijk} = 134,75$	-23,25	-17,25	$\hat{y}_{ijk} = 57,25$
-60,75		45,25	22,75		17,75		
60°C	-5,75	32,25	$\hat{y}_{ijk} = 155,75$	16,25	-13,75	$\hat{y}_{ijk} = 119,75$	
	3,25	-29,75		2,25	-4,75		

Tabela A.14 – Resíduos para cada tratamento.

### A.8.3 - RESÍDUOS VERSUS MÉDIA DO TRATAMENTO

Para Montgomery (1997), “um defeito que ocasionalmente aparece neste tipo de gráfico é o da *Varição não constante*. Às vezes a variância das observações aumenta com o incremento da magnitude das observações”. Isto viola o princípio da homogeneidade da variância. Montgomery e Runger (2003) classificam este fenômeno como efeito *funil*.

Variância não constante também ocorre quando os dados não são normalmente distribuídos, seguindo, portanto, distribuições assimétricas. Nesse tipo de distribuição a variância tende a ser função da média. Nota-se, contudo, que o *gráfico A.7* do exemplo não apresenta este tipo de anormalidade.

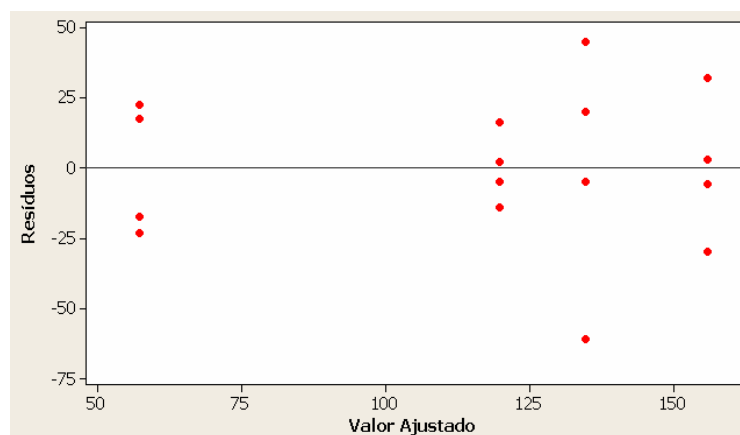


Figura A.7 – Resíduos versus Média.

#### A.8.4 - RESÍDUOS VERSUS TEMPO

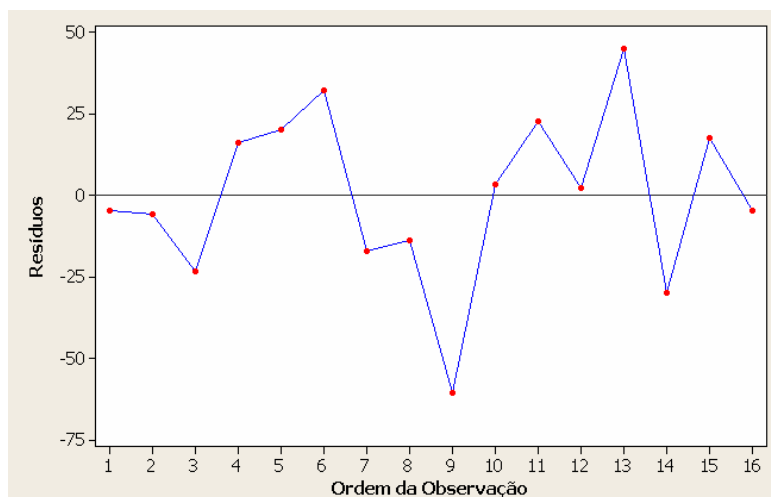
Os resíduos devem apresentar comportamentos aleatórios quando dispostos em uma ordem temporal (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Se qualquer padrão não-aleatório for identificado nestes tipos de gráficos, uma transformação de dados (Log, Raiz Quadrada, Box-Cox) na resposta Y deve ser realizada (BOX e COX, 1964). A tendência de se ter resíduos positivos ou negativos indicam uma correlação positiva, o que implicaria na violação da hipótese de independência dos resíduos. Uma aleatorização apropriada do experimento é um bom procedimento para a garantia dessa independência.

Algumas vezes, a habilidade do experimentador em executar o experimento pode mudar com o progresso da experimentação, ou, conquanto o processo esteja sendo estudado constantemente, pode se tornar mais inconsistente. Isto, segundo Montgomery (1997), sempre resultará em uma mudança no erro da variância ao longo do tempo. O gráfico que surge dessa situação revela uma relação resíduo versus ordem com mais variação do que as outras.

De acordo com Montgomery (1997) a utilização dos *Resíduos Padronizados* gera mais informação sobre a qualidade da resposta do que os resíduos ordinários.

Os *Resíduos Padronizados (d)* podem ser obtidos dividindo-se os resíduos das observações em relação à média das réplicas (FIT) pelo desvio padrão das réplicas (SE Fit). Deste modo, tais resíduos têm média zero e desvio padrão unitário. Conseqüentemente, eles são úteis na identificação de *outliers*. A maior parte dos resíduos padronizados deve encontrar-se no intervalo  $-3 \leq d \leq 3$ , e qualquer observação com resíduo padronizado fora deste intervalo representa uma resposta observada potencialmente não usual ou incorreta. Estes outliers devem ser examinados com cuidado: tanto pode indicar erros de registro, quanto algo mais preocupante.

Em relação ao exemplo em questão, não há evidências de padrões não-aleatórios presentes (**Gráfico A.8**).



**Gráfico A.8** – Gráfico dos Resíduos Padronizados versus tempo (ordem da observação).

### A.8.5 - RESÍDUOS VERSUS PROBABILIDADE NORMAL

Representa o ajuste dos resíduos a uma Distribuição Normal e serve como indicador de sua normalidade. Para o exemplo dado, a direção dos pontos parece constante, assemelhando-se a uma reta. Quanto maior for a concentração de pontos sob a reta na sua região central, com uma diminuição para as extremidades, mais ajustados estarão os resíduos.

Esse gráfico é construído dispondo-se os resíduos em ordem crescente sob o eixo das abscissas, enquanto que a variável reduzida  $Z$  é escrita sobre o eixo das ordenadas.

Uma outra maneira de verificar a normalidade dos resíduos é proceder ao teste de normalidade, disponível em muitos pacotes estatísticos computacionais. Um valor de  $P$ -Value maior do que o nível de significância de 0,05 (5%), indica que os resíduos são normais. No presente exemplo,  $P$ -Value é igual a 0,875, que é bem maior que o nível de significância. Portanto, não há problemas com os resíduos.

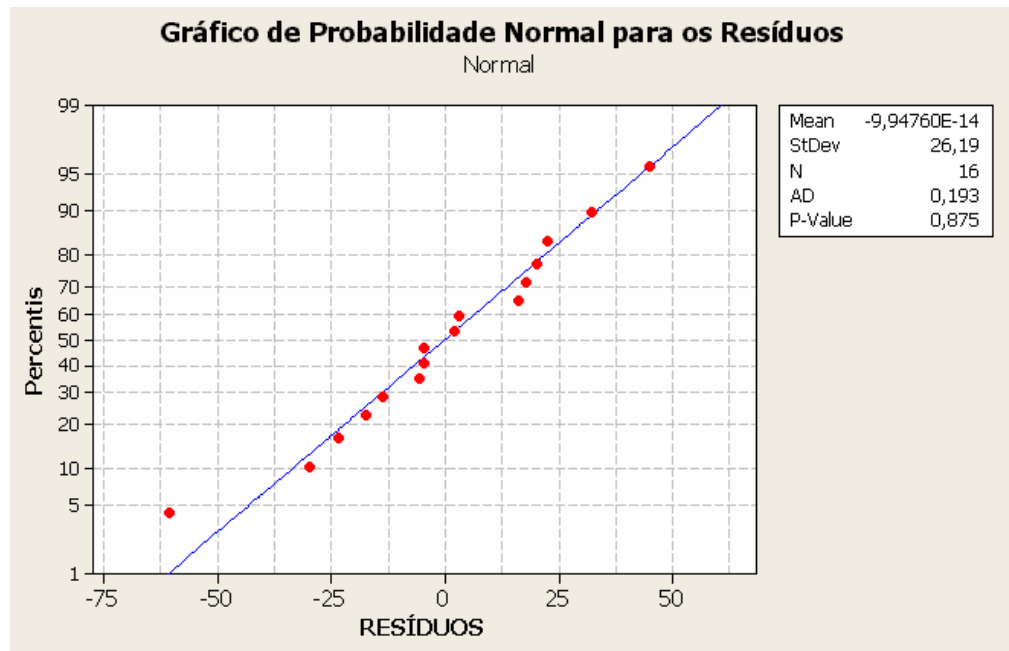


Gráfico A.9 – Gráfico de Probabilidade Normal para os Resíduos.

## A.9 – METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Reiterando-se as proposições de Box (1999) acerca da Metodologia de Superfície de Resposta, pode-se dizer que:

- a) A investigação é um processo de aprendizado seqüencial (BOX E WILSON, 1951);
- b) Quando existe pouco ou nenhum conhecimento sobre o relacionamento funcional que conecta a resposta  $Y$  a um grupo de fatores  $X$ , uma aproximação por séries de Taylor truncadas (isto é, um polinômio em  $x$  de grau  $d$ , usualmente 1 ou 2) pode produzir uma útil aproximação local, e os dados podem sugerir a conveniência do valor de  $d$ .
- c) No início da investigação os termos de primeira ordem provavelmente dominam o modelo. Experimentos exploratórios podem ser obtidos usando-se fatoriais fracionários

em dois níveis ou Plackett-Burman, seguido do método do vetor gradiente de primeira ordem.

- d) Quando em um estágio posterior os termos de primeira ordem aparecerem com uma dominância não tão longa, um polinômio de ordem mais alta, em particular um de segunda ordem, pode ser empregado;
- e) Quando os dados indicarem ser necessário, um *Central Composite Design* de segunda ordem deve ser aplicado através da adição de *Axials* e *Center Points* ao modelo fatorial ou fracionário de primeira ordem;
- f) Quando a experimentação inicial reduzir significativamente a dominância dos termos de primeira ordem, é provável que a região estacionária tenha sido alcançada;
- g) “Mais genericamente, a análise canônica de um modelo de segunda ordem pode indicar a existência de máximos ou mínimos...”.

### **A.9.1 - NÍVEIS FATORIAIS PARA PROJETOS DE ALTA ORDEM**

Se a resposta de um experimento se comporta como uma função linear, o tipo de experimento necessário para mensurar tal comportamento contém apenas fatores em dois níveis. Este modelo é, basicamente, um Fatorial completo ou um Fatorial Fracionário. Se a resposta se comporta como uma função quadrática, o número mínimo de níveis de fatores necessários é três. Um terceiro ponto, colocado entre dois fatoriais é capaz de estimar se existe curvatura no modelo. Em relação ao planejamento fatorial, pode-se assumir que, o acréscimo de *Center Points* a um fatorial de dois níveis seria suficiente para se conduzir essa verificação; porém, tal arranjo entre tratamentos gera confundimentos entre os efeitos quadráticos e, embora, um fatorial de dois níveis com *Center Points* não seja capaz de estimar os efeitos quadráticos puros individuais, é

capaz, contudo, de detectá-los eficazmente. Uma opção que permite a estimação de curvatura simples é o uso de planejamento fatorial em três níveis. Já para a função cúbica, deve-se desenvolver fatoriais com, no mínimo, 4 níveis.

Um fatorial em dois níveis torna-se rapidamente muito grande, em função do aumento do número de fatores envolvidos no modelo. Isto, quase sempre, é um limitante para experimentos fatoriais completos. Por exemplo, o número mínimo de experimentos necessários para estimar todos os termos presentes em um modelo quadrático com quatro fatores é 15: um termo independente, 4 efeitos principais, 6 interações de Segunda ordem e 4 termos quadráticos.

Uma propriedade desejável em *projetos* de superfície de resposta é a *rotacionalidade*. De acordo com Box e Draper (1987) em um experimento rotacional (*rotatable design*) a variância do valor previsto de  $y$  é função da distância de um ponto do *projeto* ao centro e não função da direção em que se encontra este ponto. Os contornos associados à variância do valor predito para a resposta são representados por círculos concêntricos.

## A.9.2 – MODELOS DE REGRESSÃO LINEAR

O método dos mínimos quadrados é tipicamente usado para estimar os coeficientes de regressão em um modelo de regressão linear múltipla.

Sejam consideradas  $n > k$  observações da variável de resposta disponíveis, assim como  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Para cada resposta observada  $y_i$ , será possível obter uma variável regressora. Assumindo-se que valor esperado do erro seja zero, pode-se escrever que:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \varepsilon_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \varepsilon_i ; \text{ onde } : i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.10})$$

O método dos mínimos quadrados baseia-se na escolha de valores para  $\beta$  na **equação 3.20**, de modo que a soma dos quadrados dos erros seja *minimizada*. A função de mínimos quadrados pode ser escrita como:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \varepsilon_i \Rightarrow \varepsilon_i = y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \Rightarrow L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left( y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2$$

A função  $L$  deve ser minimizada em função de  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ . Assim, tem-se que:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_0} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right) = 0 \quad (\text{A.11.a})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad (\text{A.11.b})$$

Simplificando a **equação A.11**, obtém-se:

$$\left. \begin{aligned} n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} &= \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 &= \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.12})$$

Estas equações são chamadas de Equações normais de mínimos quadrados. Nota-se que existem  $p = k + 1$  equações, uma para cada coeficiente de regressão desconhecido.

Em notação matricial, a **equação A.10** pode ser escrita como:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (\text{A.13})$$



$$\text{Onde : } y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} \dots & x_{2k} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} \dots & x_{nk} \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_k \end{bmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_k \end{bmatrix}$$

Como se deseja encontrar o vetor para os estimadores de mínimos quadrados, de tal forma que  $L$  seja um mínimo, pode-se escrever que:

$$L = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta)$$

É possível notar que  $L$  pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} L &= y'y - \beta'X'y - y'X\beta + \beta'X'X\beta \\ L &= y'y - 2\beta'X'y + \beta'X'X\beta \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Como os estimadores de mínimo quadrado devem satisfazer a:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} = -2X'y + 2X'X\hat{\beta} = 0 \quad (\text{A.15})$$

Uma simplificação da **equação A.15** conduz a:

$$X'X\hat{\beta} = X'y \quad (\text{A.16})$$

Multiplicando-se ambos os lados da **equação A.16** pela Inversa da matriz  $X'X$ , tem-se:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1} X'y \quad (\text{A.17})$$

A **equação A.17** é a expressão matricial das equações normais de mínimos quadrados, descritos anteriormente (GANGURI, 2002; MONTGOMERY, 1997)

### A.9.3 – MÉTODO DO VETOR GRADIENTE

Quando uma experimentação é planejada para um processo sobre o qual se conhece pouco, existe uma grande chance de que as condições experimentais supostas estejam muito distantes da real região de ótimo. Conforme comentado anteriormente, o objetivo é manter o experimento ao longo da direção de máxima ascensão (*Path of Steepest Ascent*) até que a resposta do experimento não experimente melhorias adicionais. Neste ponto, um novo experimento fatorial com *Center Points* deve ser aplicado para se determinar a nova direção. Este processo deve ser repetido até que alguma curvatura seja detectada. A curvatura ou a falta de ajuste considerável do modelo linear indica que os parâmetros do experimento estão próximos da região de máximo. Então, deve-se passar à Fase 2.

O raciocínio é análogo para a minimização; só que em trajetória inversa (BOX e DRAPER, 1987; FORSTER e BATHE, 1990).

Há duas coisas importantes a se observar na Fase 1: determinar a direção de procura e determinar o comprimento do passo utilizado para mover o experimento da condição atual em direção à região de máximo (LIN e CHOU, 2002; DUINEVELD et al, 1994).

O *Método do Vetor Gradiente* indica a direção na qual a resposta aumenta mais rapidamente. Esta direção é paralela a uma reta “normal” traçada sobre as superfícies de respostas ajustadas (**Figura A.4**), passando pelo centro (*Center Points*) da região de interesse, a partir do modelo ajustado de primeira ordem. Conseqüentemente, o comprimento dos passos ao longo desse caminho de melhoria é proporcional aos coeficientes de regressão (FORSTER e BARTHE, 1990).

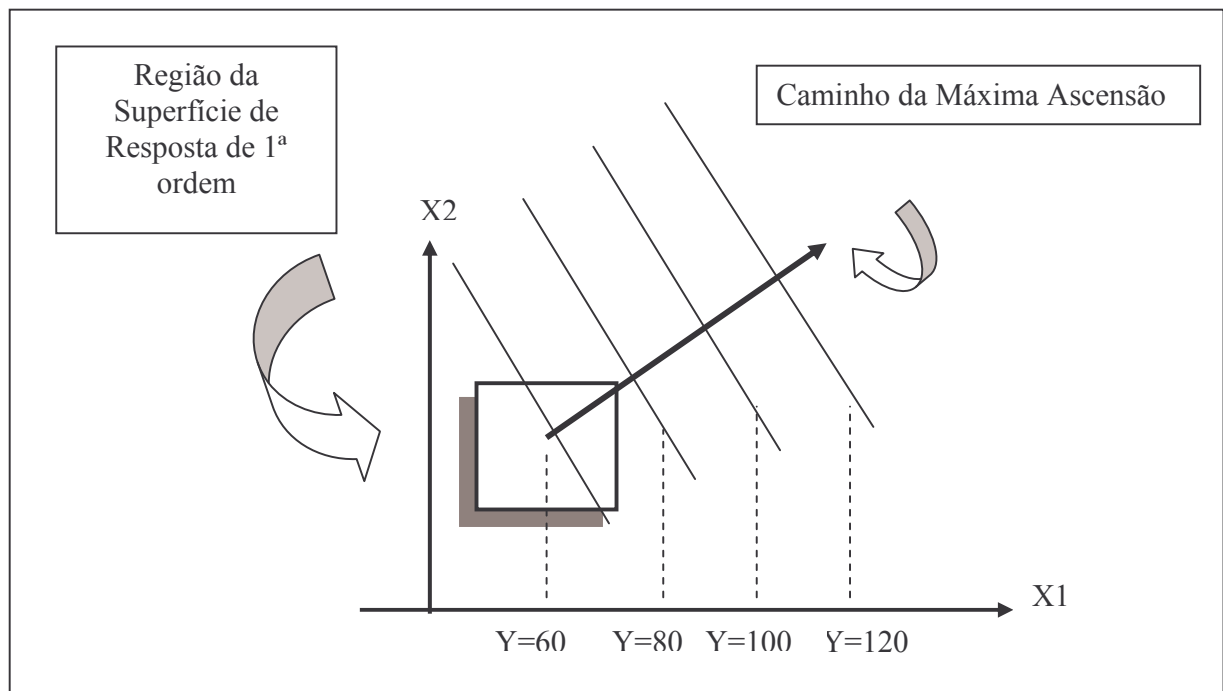


Figura A.4 – Caminho da Máxima Ascensão.

De acordo com Montgomery (2003) e Kleijnen et al (2003), o tamanho do passo (*Step Size*) pode ser dado pela **equação A.18**, baseando-se no coeficiente de o maior valor absoluto  $|\hat{\beta}_j|$ .

$$\Delta x_i = \frac{\hat{\beta}_i}{\hat{\beta}_j / \Delta x_j} \quad i = 1, 2, \dots, k; \quad i \neq j \quad (\text{A.18})$$

Posteriormente, deve ser feita a conversão de variáveis codificadas para variáveis naturais. Para facilitar os cálculos, e para evitar-se trabalhar com dois valores, adota-se  $\Delta x_j$  como igual a 1. Uma vez determinado o comprimento do passo para cada variável (codificada e natural), os experimentos devem ser realizados alterando-se os níveis dos fatores a partir do da origem, de tal forma que se obtenha níveis do tipo  $X_0$ ,  $X_0 + \Delta X$ ,  $X_0 + 2\Delta X$ ,  $X_0 + 3\Delta X, \dots$ , enquanto houver melhorias na resposta  $y$ . Uma vez alcançado o ponto a partir do qual  $y$  não sofre melhorias

adicionais, um novo experimento deve ser realizado utilizando-se *Center Points*, para que a falta de ajuste do modelo seja avaliada. Se, contudo, não for detectada falta de ajuste, o novo modelo de primeira ordem deverá fornecer uma nova direção para a investigação. De outro modo, o projeto experimental deve ser aumentado com os *Axial Points*, e um modelo de segunda ordem, avaliado (KLEIJNEN, 2003; LIN e CHOU, 2002).

## A.9.4 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO ESTACIONÁRIO

Otimizar uma resposta significa encontrar o melhor conjunto de soluções para as variáveis independentes  $x_1, x_2, \dots, x_k$  que atendam uma determinada condição de  $Y$ . Se uma função possui ponto de máximo ou de mínimo, a derivada primeira dessa função é igual a ZERO. No caso da função ser composta de um conjunto de variáveis independentes, as derivadas parciais da função em relação a cada uma das variáveis independentes também deve ser ZERO, para que haja um ponto de máximo ou de mínimo. Este ponto é denominado *Ponto Estacionário*. Em notação matemática, pode-se escrever como:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k} = 0 \quad (\text{A.19})$$

Segundo Box e Draper (1987), escrevendo-se um modelo de segunda ordem em forma de notação matricial (Forma Canônica) tem-se que:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + x'b + x'Bx \quad (\text{A.20})$$

$$\text{Onde: } x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_k \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \hat{\beta}_k \end{bmatrix} \quad \text{e } B = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 & \dots & \hat{\beta}_{1k}/2 \\ & \hat{\beta}_{22} & \dots & \hat{\beta}_{2k}/2 \\ & & \dots & \\ \text{Simétrico} & & & \hat{\beta}_{kk} \end{bmatrix}$$

Nas matrizes acima,  $b$  representa o vetor dos coeficientes de regressão de primeira ordem e  $B$  é uma matriz simétrica, com a diagonal principal formada pelos coeficientes dos termos quadráticos puros. Os demais coeficientes de  $B$  são representados pela metade do valor dos coeficientes mistos. Como a matriz é simétrica, vale ressaltar que os mesmos coeficientes estarão presentes na parte de baixo da diagonal principal.

Igualando-se a zero a derivada de  $y$  em relação aos elementos do vetor  $x$ , tem-se que:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} = b + 2Bx = 0 \quad (\text{A.21})$$

Logo, o ponto estacionário  $x_s$ , será:

$$x_s = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (\text{A.22})$$

## ANEXO B

### DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE ASSOCIADAS À INCERTEZA

#### B.1 – DISTRIBUIÇÃO RETANGULAR (UNIFORME)

Em muitos casos é possível estimar apenas os limites (superior e inferior) para  $X_i$ , tal que “a probabilidade de que  $X_i$  pertença ao intervalo  $a_i$ - $a_s$  é um e de que esteja fora desse intervalo, essencialmente zero”. Se não houver conhecimento específico de possíveis valores de  $X_i$  dentro do intervalo, pode ser assumido que é igualmente provável que  $X_i$  pode esteja em qualquer ponto do intervalo (*Figura B.1*), com grau de liberdade infinito. São exemplos de fontes de incerteza, com este tipo de distribuição, os gradientes ou diferenças de temperaturas, a resolução do instrumento, histerese, etc (NORONHA, 2001).

Neste caso, fazendo  $a_i = \alpha$  e  $a_s = \beta$ ,  $x_i$ , a estimativa ou valor esperado de  $X_i$ , é o ponto médio do intervalo, tal que:  $x_i = \frac{\alpha + \beta}{2}$

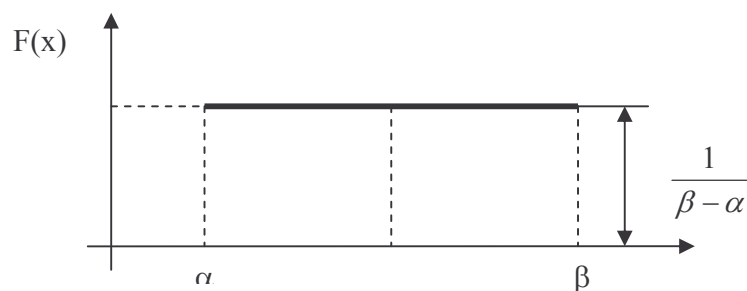


Figura B.1 – Representação da Distribuição Retangular

### B.1.1 – VARIÂNCIA EM DISTRIBUIÇÕES RETANGULARES

De acordo com Soong (1986) e Neto (2002), a variância é um momento de segunda ordem. Desse modo, pode-se escrever que:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \int_{\alpha}^{\beta} (x - \mu)^2 p(x) dx = \frac{1}{\beta - \alpha} \int_{\alpha}^{\beta} (x - \mu)^2 dx = \frac{1}{\beta - \alpha} \int_{\alpha}^{\beta} (x^2 - 2x\mu + \mu^2) dx \\ \sigma^2 &= \frac{1}{\beta - \alpha} \left[ \frac{x^3}{3} - \frac{2x^2\mu}{2} + \mu^2 x \right]_{\alpha}^{\beta} = \frac{1}{\beta - \alpha} \left[ \frac{\beta^3}{3} - \frac{2\beta^2\mu}{2} + \mu^2\beta - \frac{\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^2\mu}{2} - \mu^2\alpha \right] \\ &= \frac{1}{\beta - \alpha} \left[ \frac{\beta^3}{3} - \frac{2\beta^2}{2} \left( \frac{\beta + \alpha}{2} \right) + \left( \frac{\beta + \alpha}{2} \right)^2 \beta - \frac{\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^2}{2} \left( \frac{\beta + \alpha}{2} \right) - \left( \frac{\beta + \alpha}{2} \right)^2 \alpha \right]\end{aligned}$$

Resolvendo a equação anterior, tem-se que:

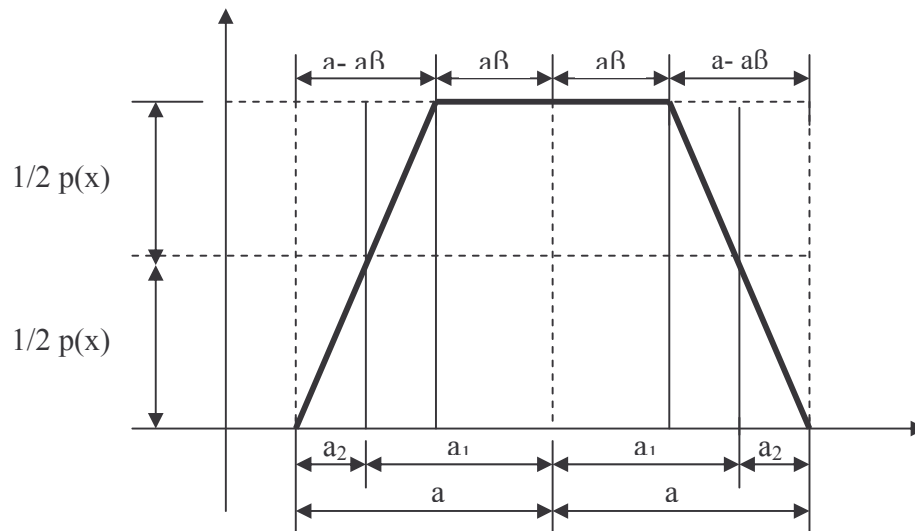
$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \frac{1}{\beta - \alpha} \left[ \frac{\beta^3}{3} - \frac{\beta^3}{2} - \frac{\beta^3\alpha}{2} + \frac{\beta^3}{4} + \frac{2\alpha\beta^2}{4} + \frac{\beta\alpha^2}{4} - \frac{\alpha^3}{3} + \frac{\alpha^2\beta}{2} + \frac{\alpha^3}{2} - \frac{\beta^2\alpha}{4} - \frac{2\alpha^2\beta}{4} - \frac{\alpha^3}{4} \right] \\ \sigma^2 &= \frac{1}{\beta - \alpha} \left[ \frac{\beta^3 - 3\beta^2\alpha + 3\beta\alpha^2 - \alpha^3}{12} \right] \Rightarrow \sigma^2 = \frac{(\beta - \alpha)^2}{12}\end{aligned}$$

Como  $(\beta - \alpha)$  é igual a  $2a$ , a expressão anterior se torna:  $\sigma^2 = \frac{(2a)^2}{12} = \frac{a^2}{3} \Rightarrow \sigma = \frac{a}{\sqrt{3}}$

### B.1.2 – VARIÂNCIA EM DISTRIBUIÇÕES TRAPEZOIDAIS

Observando-se a **figura B.2**, nota-se que a distribuição simétrica trapezoidal pode ser interpretada como a convolução de duas distribuições retangulares formadas pelas meias-larguras  $a_1$  e  $a_2$ , onde,  $a_1$  é a meia-largura do trapézio e  $a_2$ , a meia-largura de uma das porções triangulares do trapezóide, tal que:

$$a_1 = \frac{a\beta + a}{2} = \frac{a(\beta + 1)}{2} \quad \text{e} \quad a_2 = \frac{a - a\beta}{2} = \frac{a(1 - \beta)}{2}$$



**Figura B.2** – Representação da Distribuição Trapezoidal

A variância da distribuição trapezoidal será, portanto:

$$u^2 = \sigma^2 = \frac{a_1^2}{3} + \frac{a_2^2}{3} = \frac{a^2(1+\beta)^2}{4 \cdot 3} + \frac{a^2(1-\beta)^2}{4 \cdot 3} = \frac{a^2 + 2a^2\beta + a^2\beta^2 + a^2 - 2a^2\beta + a^2\beta^2}{12}$$

$$u^2 = \frac{2(a^2 + a^2\beta^2)}{12} \Rightarrow u^2 = \frac{a^2(1+\beta^2)}{6}$$

### B.1.3 – VARIÂNCIA EM DISTRIBUIÇÕES TRIANGULARES

Quando  $\beta=0$  (zero), o trapézio isósceles se torna um triângulo, que conseqüentemente representará uma distribuição de probabilidades triangular, com variância igual a:

$$u^2 = \frac{a^2}{6}$$

Esta distribuição é típica de instrumentos de medição que possuem indicadores digitais, que podem apresentar uma oscilação no último dígito, sendo a incerteza associada igual à metade da amplitude de oscilação.



## ANEXO C

Valor de  $t_p(\nu)$  da DISTRIBUIÇÃO-T de STUDENT, para  $\nu$  graus de liberdade.

Graus de Liberdade	Fração p em Porcentagem					
	68,27	90	95	95,45	99	99,73
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	3,05	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,98	3,59
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
$\infty$	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

## ANEXO D

### D.1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO CRU - TIPO MARLIM

DENSIDADE (°API)	20,6
Densidade relativa (a 20/4 °C)	0,9265
Pressão de vapor Reid (kPa)	16,6
Ponto de fluidez (°C)	< - 24
<b>VISCOSIDADE (mm<sup>2</sup>/s)</b>	
a 20 °C	a 30 °C
400,4	200,7
Resíduo carbono micro (% m/m)	6,8
Cera (% m/m)	2,8
Asfaltenos (% m/m)	3,2
Fator de caracterização	11,7
Enxofre (% m/m)	0,73
Enxofre mercaptídico (mg/kg)	10
Nitrogênio básico (% m/m)	0,157
Nitrogênio (% m/m)	0,45
Número de acidez total (mg KOH/g)	1,02
<b>METAIS (mg/kg)</b>	
Vanádio	23
Níquel	17
Cinzas (% m/m)	0,019
Sal (mg NaCl/l)	1722
Água por destilação (% vol.).	1,2
Água e sedimentos (% vol.).	1,2

Fonte: CENPES/SUPESQ/DIQUIM/SETAV - 1998

## D.2 – HIDROCARBONETOS LEVES

COMPONENTES	ON CUT		ON CRUDE	
	% W	% VOL.	% W	% VOL.
Metano	4,66	12,31	< 0,1	0,1
Etano	14,10	19,86	<0,1	0,2
Propano	41,99	40,30	0,2	0,4
iso-Butano	13,69	9,97	< 0,1	0,1
n-Butano	19,57	14,25	0,1	0,1
iso-Pentano	0,13	0,08	< 0,1	< 0,1
n-Pentano	3,66	2,15	< 0,1	< 0,1
Hidrocarbonetos >C <sub>5</sub>	2,20	1,08	< 0,1	< 0,1
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>

Fonte: CENPES/SUPESQ/DIQUIM/SETAV - 1998

## **ANEXO E**

### **RELATÓRIOS DO MALVERN MASTERSIZER**







## ANEXO F

### DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

NOME	CÓDIGO MARCA	ANO DE FABRICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
KARL-FISCHER	DL37 KF Columétrico METTLER TOLEDO	1999	Limite de Detecção: 0,1 µg de água
MALVERN	Mastersizer MICRO MALVERN	1996	Exatidão: ±2% (Volume Mediano) Amplitude: 0,31 a 301µm
BANHO TERMOSTÁTICO	TECNAL TE-184	1997	Precisão: ±0,1°C Escala: de -10 a 99,9°C Potência: 1700W e 7,5 A.
LIQUIDIFICADOR	IB 890 BLACK & DECKER	1997	127 V 400 W
BALANÇA	AG 204 METTLER TOLEDO	2000	Resolução: 0,1 mg Linearidade: ±0,2 mg
FADAL	Centro de Usinagem CNC-FADAL	1995	Centro de Usinagem



**ANEXO G****CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO MINERAL USP**

APARÊNCIA	Límpido
ODOR e SABOR	Ausente
COR SAYBOLT	+ 30
DENSIDADE a 20 °C	0,8518
VISCOSIDADE, cSt, 100 F	14,23
VISCOSIDADE SSU, 100 F	74,4
ACIDEZ/NEUTRALIDADE	Neutro
FLUORESCÊNCIA	Ausente
PONTO DE FULGOR, COC, C	162
PONTO DE FLUIDEZ, C	-7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACODEDJI, E. C. *Projective properties of screening designs in economic construction of modelisation or optimization designs*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2003.
- ANDERSON, M. J., KRABER, S. L. *Keys to successful designed Experiments*. Quality Digest Magazine, p. 25, 1999.
- BARCA, L.F. *Metrologia Dimensional*. Itajubá, 2002. Disponível em: <<http://www.barca.efei.br/metrologia.html>. Acesso em 10 nov 2003.
- BISCHOF, H. J., ROLLENHAGEN, A. *Behavioural and neurophysiological aspects of sexual imprinting in zebra finches*. Behavioural Brain Research, n.98, p.267-276, 1999.
- BOIS, F. Y. *Applications of population approaches in toxicology*. Toxicology Letters, n.120, p. 385-394, 2001.
- BOX, G. E. P. *Statistics as a Catalyst to Learning by Scientific Method Part II – A Discussion*. Journal of Quality Technology, v. 31, n. 1, p.16 – 17,1999.
- BOX, G. E. P., BEHNKEN, D. W. *Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables*. Technometrics, v.2, n. 4, p. 455-475, 1960.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters*. New York, John Wiley & Sons, 1978.
- BOX, G. E. P. COX, D. R. *Analysis of Transformations*. Journal of the Royal Statistical Society B 26, p. 211-243, 1964.
- BOX, G. E. P. WILSON, K. B. *On the Experimental Attainment of Optimum Conditions*. – With discussion. Journal of the Royal Statistical Society B 13, p. 1-45, 1951.
- BREYFOGLE III, F. W. *Implementing Six Sigma – Smarter Solutions Using Statistical Methods*. Austin, Texas. John Wiley & Sons, 2000.
- BRYMAN, A. *Research Methods and Organization Studies*. Unwin Hyman, London, pp. 2-50, 60-120, 1989.
- DEVOR, R. E., CHANG, T., SUTHERLAND, J. W. *Statistical Quality Design and Control – Contemporary concepts and methods*. New Jersey, Prentice Hall, Inc. Cap. 15-20, p.503-744.1992
- DONG, F. *On the identification of active contrasts in unreplicated fractional factorials*. Statistical Sinica, n.3, p.209-217, 1993.

- DRAPER, N., LIN, D. K. J. *Capacity Considerations For Two-Level Fractional Factorial Designs*. Journal of Statistical Planning and Inference, n.24, p. 25-35, 1990.
- DUINEVELD, C. A. A., BRUINS, C. H. P., SMILDE, A. K., BOLHUIS, G. K., DOORNBOS, D. A., ZUURMAN, K. *Multicriteria steepest ascent*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, n.25, p. 183-201, 1994.
- DURIG, T., FASSIH, A. R. *Identification of stabilizing and destabilizing effects excipient-drug interactions in solid dosage form design*. International Journal of Pharmaceutics, n.97, p. 161-170, 1993.
- EINSER, E. K, TZUR, D., DOZORTSEV, V. *New developments in coulometric titrations Non-isolated counter electrodes*. Analytica Chimica Acta, n.359, p. 115-123, 1998.
- EL-SHERIF, A. H. *Hydrocarbon Process*, n. 72, p.171, 1993.
- FRIBERG, S. E., KAYOLI, I. *Microemulsions and Emulsions in Foods*. American Chemical Society, Washington, 1991.
- FORSTER, E., BATHE, R. V. *Avoiding Possible Confusion in Usual Methods of Steepest Ascent Calculation*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 9,(1990), pp. 207-215.
- GALDÁMEZ, E. V. C. *Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos*. 2002. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- GANGULI, R. *Optimum Design of a Helicopter Rotor for low vibration using aeroelastic analysis and Response Surface Methodology*. Journal of Sound and Vibration, v.2, n.258, p. 327-342, 2002.
- GUANARAJ, V., MURUGAN, N. *Prediction and Optimization of Weld Bead Volume for the Submerged Arc Process – Part One*. Welding Research Supplement, p. 286-338, November 2000.
- GUNST, R. F. *Randomization Is the Key to Experimental Design Structure*. Quality Progress, p.72-75, February 2000.
- GUM (ISO), *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, first edition, 1993.
- HOERL, R. W. *Six Sigma Black Belts: What Do They Need to Know?* Journal of Quality Technology, v.33, n. 4, October 2001.
- JOHNSON, R. A., WICHERN, D. W. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.

- JONES, G. R., JACKSON, M., O'GRADY, K. *Determination of grain size distributions in thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n.193, p. 75-78, 1999.
- KLEIJNEN, J. P. C., HERTOOG, D. D., ANGUN, E. *RSM's Steepest Ascent and Step Size Revisited*. European Journal of Operational Research, p.2-11, 2003.
- LAWSON, J., GRIMSHAW, S., BURT, J. *A Quantitative method for identifying active contrasts in unreplicated factorial designs based on the half-normal plot*. Computational Statistics & Data Analysis, n.26, p. 425-436, 1998.
- LAWTON, B. A., PETHIG, R. *Determining the fat content of Milk and Cream using AC conductivity measurements*. Measurement Science and Technology, v.4, n.1, p.38-41, 1993.
- LENTH, R. V. *Quick and analysis of unreplicated factorials*. Technometrics, v.31, n.4, p. 469-473, 1989.
- LEWIS, R. J. *Power Analysis and Sample Size Determination: Concepts and Software Tools*. Annual Meeting of the Society for Academic Emergency Medicine (SAEM). San Francisco, California, 2000.
- LIN, J. F., CHOU, C. C. *The response surface method and the analysis of mild oxidational wear*. Tribology International, n.35, p. 771-785, 2002.
- LISSANT, K. J., SHAH, D. O., SCHECHTER, P. S. *AIChE Symposium on Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*. AIChE, p. 93-100, New York, 1976.
- LU, H. C. *The Statistical character of PM10 concentration in Taiwan area*. Atmospheric Environment, n.36, p.491-502, 2002.
- MANUAL KARL-FISCHER COLUMÉTRICO DL37. Mettler-Toledo GmbH Co. 1999.
- MANUAL MASTERSIZER MICRO. Versão 2.19. Malvern Instruments Ltd. 1996.
- MANUAL MINITAB (Statistical Software) – Versão 14.1 – Minitab Inc. 2003.
- MASUI, C. DeCORTE, F. *Enhancing learning and problem solving skills: orienting and self-judging, two powerful and trainable learning tools*. Learning and Instruction, n.9, p. 517-542, 1999.
- McNAMARA, D. S., HEALY, A. *A Procedural Explanation of the Generation Effect: The Use of an Operand Retrieval Strategy for Multiplication and Addition Problems*. Journal of Memory and Language, n.34, p.399-416, 1995.
- MONTGOMERY, D. C. *Designs and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, 1997.
- MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2ª. ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2003.

- MULLER-GASS, A. CAMPBELL, K. *Event-related potential measures of inhibition of information processing:I. Selective attention in waking state*. International Journal of Psychophysiology, n. 46, p.177-195, 2002.
- MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. *Response Surface Methodology – current status and future direction (Including Discussion)*. Journal of Quality Technology, v.1, n.31, p.30-74, 2002.
- NETO, P. L. O. C. *Estatística*. 2ª ed. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 2002.
- NORONHA, José Leonardo. *Procedimentos de Cálculo de Incerteza de Medição em Medições Diretas e Indiretas*. Itajubá, 2001. Disponível em: < <http://www.barca.efe.br/metrologia.html>. Acesso em: 10 nov 2003.
- PAL, R. *Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsion – a state of the art review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 84, p. 141-193, 1999.
- PETEX - PETROLEUM EXTENSION SERVICE. *Treating Oilfield Emulsions*, 4ªed. University of Texas, Austin, Texas, 1997.
- PORTARIA ANP 003/99. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/Portarias.html> >. Acesso em: 25 set 2003.
- POYNTER, W. C., BARRIOS, R. I. *Coulometric Karl Fischer Titration simplifies water content testing*. Oil & Gas Journal, April 1994.
- PRVAN, T., STREET, D. J. *An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs*. Journal of Statistical Planning and Inference, n.106, p.245-269, 2002.
- RAGHAVAN, R., MARSDEN, S. S. *Journal of Petroleum Society*, n.11, p. 153,1971.
- RAMIREZ, M. G. *Influencia de la viscosidad y la distribución de diámetros de gotas de una emulsión*. 3ª. Jornadas Científico-Técnicas Facultad de Ingeniería ULA. Mérida, 1992.
- RASIS, D., HOWARD, S. G., POPOVICH, E. *Papers Organizers International: A Fictitious Six Sigma Green Belt Case Study. II*. Quality Engineering. Vol.15, No. 2, pp. 259-274, 2002.
- RAWLE, A. *Basic Principles of Particle Size Analysis*. Technical Paper. Malvern Instruments Limited. Malvern, Worcestershire, United Kingdom, 1995.
- ROSS, P. J. *Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade*. Makron Books. São Paulo, p.26-96, 1991.

- SALAGER, J. L. *Emulsionacion*. Cuaderno FIRP 232. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.1993.
- \_\_\_\_\_. *Tamaño de Gotas de una Emulsion*. Cuaderno FIRP 235. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.1993.
- \_\_\_\_\_. *Emulsionacion – Influencia de las Variables de Agitación, Formulación y Composición*. Cuaderno FIRP 732. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.1994.
- SIMMONS, M. J. H., AZZOPARDI, B. J. e ZAIDI, S. H. *Measurement of drop sizes and flow patterns in liquid-liquid pipe flow*. Proceedings third international conference on multiphase flow. Lyon, France, June 1998.
- SOONG, T. T. Modelos Probabilísticos em Engenharia e Ciências. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1986.
- STOCKHORST, U., STEINGRUBER, H. J., SCHERBAUM, W. Classically conditioned responses following repeated insulin and glucose administration in humans. Behavioural Brain Research, n.110, p. 143-159, 2000.
- SUNDBERG, R. *Interpretation of Unreplicated two-level factorial experiments by examples*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, n.24, p.1-17, 1994.
- TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999.
- YE, K. Q., HAMADA, M., WU, C. F. J. *A Step-Down Lenth Method for Analyzing Unreplicated Factorial Designs*. Journal of Quality Technology, v.33, n.2, April 2001.

## BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

- ANDERSON, M. J., WHITCOMB, P. J. *Breakthrough Improvements with Experiments Design*. Rubber and Plastics News, 1997.
- ANDERSON, M. J., WHITCOMB, P. J. *Optimize Your Process-Optimization Efforts*. Chemical Engineering Progress, december 1996.
- CRANDAL, K.C., SEABLOOM, R. W. *Engineering Fundamentals in Measurements, Probability Statistics and Dimensions*. McGraw-Hill Book Company. New York, 1970.

- EA-4/02, *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibrations*, in print, European Cooperation for Accreditation, 1999. P. 1-79.
- EAL-R2, *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibrations*, in print, European Cooperation for Accreditation of Laboratories (Utrecht, The Netherlands).
- ISO 3534-1: 1993, *Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: Probability and general statistical terms*, International Organization for Standardization (Genebra, Suíça).
- LINK, Walter. *Metrologia Mecânica – Expressão da Incerteza de Medição*. Programa RH-Metrologia, Rio de Janeiro, 1997.
- MATHIESEN, O. *Uncertainty of Measurement - understanding the GUM*. Advanced School of Metrology: Evaluation of Uncertainty in Measurement, Programa RH-Metrologia, Brazil, 1997.
- MASON, S. L., MAY, K., HARTLAND, S. *Drop Size and Concentration profile determination in petroleum emulsion separation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, n.96, p. 85-92, 1995.
- MONTGOMERY, D. C., KEATS, J. B., PERRY, L. A., THOMPSON, J. R., MESSINA, W. S. *Using statistically designed experiments for process development and improvement: an application in electronics manufacturing*. Robotics and Computer Integrated Manufacturing, 16, p. 55-63, 2000.
- SAFIZADEH, M. H., THORNTON, B. M. *Optimization in Simulation Experiments using Response Surface Methodology*. Computational and Industrial Engineering, v.8, n. 1, p. 11-27, 1984.
- STUART, M., MULLINS, E., DREW, E. *Statistical quality Control and Improvement*. European Journal of Operational Research, n.88, p. 203-214, 1996.
- VOSS, D. T. *Analysis of orthogonal saturated designs*. Journal of Statistical Planning and Inference, n.78, p. 111-130, 1999.
- WAERDEN, B. L. *Mathematical Statistics*. Berlin: Springer-Verlag, p.55-59, 1969.