

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**MÉTODO DE INTERSECÇÃO NORMAL DE
FRONTEIRA POR ANÁLISE FATORIAL
APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Fabiano Luiz Naves

Itajubá, fevereiro de 2017

Tese de Doutorado	FABIANO LUIZ NAVES	2017
--------------------------	---------------------------	-------------

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

Fabiano Luiz Naves

**MÉTODO DE INTERSECÇÃO NORMAL DE
FRONTEIRA POR ANÁLISE FATORIAL
APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção como parte dos requisitos para obtenção do título de *Doutor em Ciências em Engenharia de Produção*.

Área de Concentração: Engenharia de Produção

Orientador: Prof. Anderson Paulo de Paiva, Dr.

Itajubá, fevereiro de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

Fabiano Luiz Naves

**MÉTODO DE INTERSECÇÃO NORMAL DE
FRONTEIRA POR ANÁLISE FATORIAL
APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Banca examinadora:

Prof. Dr. Anderson Paulo de Paiva (Orientador)
Prof. Dr. José Henrique de Freitas Gomes (UNIFEI)
Prof. Dr. Rogério Santana Peruchi (UFG)
Prof. Dr. Rafael Coradi Leme (UNIFEI)
Prof. Dr. Messias Borges Silva (USP)

Itajubá, fevereiro de 2017

DEDICATÓRIA

*A minha esposa Luzia Lima Rezende Naves pela
paciência pela cia, e pela minha filha Mariana
Rezende Naves, grande Presente de Deus nas
nossas vidas.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela virtude da inteligência pelo calor da insistência e por acreditar em meu potencial

A meus pais pelas orações e pela ajuda na caminhada

A meus amigos e companheiros em especial ao grande amigo Washington pelas longas jornadas de estudos e amizade incondicional

Ao amigo e professor de muitos anos Messias Borges Silva

Aos professores da UNIFEI que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional, em especial ao orientador Anderson Paulo de Paiva

A UFSJ pela oportunidade de concluir este curso e estrutura cedida aos meus experimentos

A Prof.^a Flávia Donália que cedeu o laboratório da UFOP para conclusão dos experimentos

Ao Chefe de Departamento e amigo Alexandre Boscaro pela contribuição dispendida na construção do ozonizador

EPÍGRAFE

“Tudo posso Naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

RESUMO

Esta tese possui a finalidade de apresentar, testar e validar um método de otimização multiobjetivo, utilizando o algoritmo referente a Interseção Normal a Fronteira (*NBI – Normal Boundary Intersection*), juntamente com a utilização de Análise Fatorial (AF), na construção de uma fronteira de Pareto, visando a generalização em aplicação de problemas com respostas com elevada correlação positiva. A verificação da influência desta correlação bem como a validação do método proposto, foi feita através de um processo que contempla um problema de tratamento de efluentes, contextualizado dentro da classe de processos oxidativos avançados (POA's). Neste contexto, foi utilizado para o tratamento de uma solução contendo alaranjado de metila (composto padrão), utilizando ozônio molecular como oxidante. Para investigação do método foram determinadas as variâncias experimentais de cada uma das respostas originais: Demanda Química de Oxigênio (DQO) e cor. Posteriormente foi possível reescrever um problema com quatro respostas, sendo as duas variâncias e as duas respostas originais. Afim de eliminar a correlação, bem como a separação de clusters de duas respostas, utilizou-se o método dos componentes principais (MCP) juntamente com análise fatorial. Após a extração, com intuito de facilitar a explicação das respostas, os eixos foram rotacionados segundo método varimax, o qual busca simplificar as colunas da matriz de carregamento "*loadings*", isto é; procura de forma mais evidente definir quais variáveis originais estão associadas dentro de um mesmo grupo. Uma das vantagens da utilização do Método *NBI-FA* além da redução da dimensionalidade do problema de otimização, é a capacidade de não inverter o sentido da fronteira de Pareto, atribuindo de forma concomitante a qualidade da resposta relacionada ao valor esperado $E[Y(x)]$ e a variância $Var[Y(x)]$. A inovação e a principal contribuição deste trabalho, consistem na construção de uma fronteira de Pareto bidimensional a partir de escores fatoriais rotacionados representando o conjunto multivariado original, reduzindo o número de funções objetivo sem inverter a correlação entre as respostas originais. O desenvolvimento desse método não sobrepõe a outros já utilizados talvez mais simples. No entanto, o que se observa é a inversão da fronteira de Pareto, quando as respostas estão com uma elevada correlação positiva, mesmo em métodos diferentes do *NBI*, como somas ponderadas (*WS*) e Método do Critério Global (*MCG*). Paliativamente, a solução do problema referente a inversão da fronteira de Pareto a partir de elevadas correlações positivas entre pares de respostas, pode ser verificada através do método proposto por esta tese (*NBI-FA*), sendo que estudo do método para outros tipos de correlações, bem como sentidos de otimização não fez parte do escopo deste trabalho, não pelo critério da importância, mas pela grande quantidade de casos que poderiam ser estudados a partir deste.

Palavras-chave: Otimização multiobjetivo, Análise fatorial, escores de fatores (*loadings*), Método Normal Boundary Intersection (*NBI*).

ABSTRACT

This thesis aims to present, test and validate a multiobjective optimization method, using the algorithm referring to the Normal Boundary Intersection (NBI), together with the use of Factorial Analysis (AF), in the construction of a frontier of Pareto, aiming at generalization in application of problems with high positive correlation. The verification of the influence of this correlation as well as the validation of the proposed method was done through a process that contemplates a problem of treatment of effluents, contextualized within the class of advanced oxidative processes (AOPs). In this context, it was used for the treatment of a solution containing methyl orange (standard compound) using molecular ozone as oxidant. To investigate the method, the experimental variances of each of the original responses were determined: Chemical Oxygen Demand (COD) and color. Subsequently it was possible to rewrite a problem with four responses, the two variances being the two original responses. In order to eliminate the correlation, as well as the separation of clusters from two responses, the principal component method (PCA) was used together with factorial analysis. After extraction, in order to facilitate the explanation of the responses, the axes were rotated according to the varimax method, which seeks to simplify the columns of the loading matrix. It seeks more clearly to define which original variables are associated within the same group. One of the advantages of using the NBI-FA method in addition to reducing the dimensionality of the optimization problem is the ability to not reverse the Pareto frontier direction, concomitantly assigning the quality of the response related to the expected value $E[Y(x)]$ And the variance $Var[Y(x)]$. The innovation and the main contribution of this work are the construction of a two-dimensional Pareto frontier from rotated factor scores representing the original multivariate set, reducing the number of objective functions without inverting the correlation between the original responses. The development of this method does not overlap with others already used, perhaps simpler. However, what is observed the inversion of the Pareto frontier, when the answers are with a high positive correlation, even in different methods of the NBI, such as weighted sums (WS) and Global Criteria Method (GCM). Palliative, the solution of the Pareto boundary inversion problem from high positive correlations between pairs of responses can be verified through the method proposed by this thesis (NBI-FA), and the study of the method for other types of correlations, As well as meanings of optimization was not part of the scope of this work, not by the criterion of importance, but by the large number of cases that could be studied from this.

Keywords: Multiobjective optimization, Factor analysis, loadings, Normal Boundary Intersection (NBI).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Design Arranjo Box Behnken.....	37
Figura 2.2- Design CCD.....	38
Figura 2.3-Fronteira de Pareto para custo de desempenho.....	45
Figura 2.4- Representação gráfica da fronteira de Pareto MCG.....	46
Figura 2.5-Método da Interseção Normal à Fronteira (NBI)	52
Figura 2.6- Representação MCP	59
Figura 2.7- Rotação ortogonal em duas dimensões	61
Figura 2.8- Mecanismo decomposição do ozônio molecular (BELTRÁN, 2004)	69
Figura 3.1- Fluxograma do Método <i>NBI-FA</i>	92
Figura 3.2- Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila em solução	102
Figura 3.3- Reator de acrílico (a); Detalhes reator e ozonizador (b)	103
Figura 3.4- Diagrama do processo	107
Figura 3.5- Equipamento Gerador de Ozônio.....	108
Figura 3.6- Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio do equipamento.....	109
Figura 3.7- Etapas para determinação da concentração do ozônio gasoso	110
Figura 3.8- Curva calibração do equipamento gerador de ozônio	111
Figura 3.9- Ilustração do sistema do processo de tratamento.....	114
Figura 4.1- Teste de Normalidade para os resíduos relativos as respostas Cor e DQO	121
Figura 4.2- Gráficos dos efeitos principais.....	123
Figura 4.3- Comportamento Linear da remoção de DQO no tempo	126
Figura 4.4- Interação para redução de cor e redução DQO	127

Figura 4.5- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B).....	128
Figura 4.6- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)	129
Figura 4.7- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B).....	131
Figura 4.8- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)	131
Figura 4.9- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B).....	132
Figura 4.10- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)	132
Figura 4.11- Fronteira de Pareto para $Y_1(x)$ x $Y_2(x)$	133
Figura 4.12- Fronteiras de Pareto para $Y_1(x)$ e $Y_2(x)$ obtida por diferentes métodos a) Método Critério Global; b) Somas ponderadas.	134
Figura 4.13- Fronteiras de Pareto: a) Y_1 vs $\text{Var}[Y_1(x)]$; b) $Y_2(x)$ vs. $\text{Var}[Y_2(x)]$...	136
Figura 4.14- Autovalores da matriz de correlação.....	137
Figura 4.15- Gráfico de Loadings para as respostas	138
Figura 4.16- Fronteira de Pareto equispaçada para Fatores F_1 e F_2	142
Figura 4.17- Gráfico de Contorno para as respostas.....	143
Figura 5.1- Relação remoção de cor com pH (Pontos da fronteira de Pareto).	146
Figura 5.2- Comportamento da remoção de Cor em função da dosagem de ozônio	151
Figura 5.3- Remoção de DQO em função do pH (pontos da fronteira de Pareto)...	154
Figura 5.4- Relação da redução de DQO vs dosagem de Ozônio.....	155
Figura 5.5- Fronteira de Pareto, NBI e NBI-FA	156
Figura 6.1- Teste para razão de variâncias	157
Figura 6.2- $Y_1(x)$: Confirmação experimental a) 1 sample-t para $w= 15\%$; b) 1sample-t para $w=85\%$	159
Figura 6.3- Teste 2 sample-t para duas variâncias para $w=15\%$ e $w=85\%$ -	160
Figura 6.4- $Y_2(x)$: Confirmação experimental a) 1 sample-t para $w= 15\%$; b) 1sample-t para $w=85\%$	161

Figura 6.5- Teste 2 sample-t para duas variâncias para $w=15\%$ e $w=85\%$ - 162

Figura 6.6 - Fronteira de Pareto de $Y1(x)$ e $\text{Var}[Y1(x)]$ obtida pelo método *NBI* . 163

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Visão geral de aplicação de ozônio em tratamento industrial.....	73
Tabela 2.2-Tipos de geração de ozônio.....	76
Tabela 2.3-Exemplo de degradação fotocatalítica usando MSR.....	89
Tabela 3.1- Dados do Planejamento Experimental.....	112
Tabela 4.1- Arranjo CCD e respostas experimentais.....	116
Tabela 4.2- Coeficientes estimados para modelos quadráticos completos	117
Tabela 4.3- Erro padrão dos coeficientes e variâncias.....	119
Tabela 4.4- ANOVA para redução da cor.....	120
Tabela 4.5- ANOVA para redução de DQO.....	120
Tabela 4.6- ANOVA para interações entre os fatores.....	127
Tabela 4.7- Correlação entre as respostas	135
Tabela 4.8- Método dos Componentes Principais para as respostas.....	136
Tabela 4.9- Análise fatorial para respostas com rotação VARIMAX	138
Tabela 4.10- CCD para análise fatorial (<i>Factory analyses</i>).....	140
Tabela 5.1- Dados referentes a Fronteira de Pareto gerada pelo <i>NBI-FA</i>	145
Tabela 5.2- Dados referentes a fronteira de Pareto para remoção da DQO	153
Tabela 6.2 - Confirmação dos experimentos	170

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Letras Latinas

e	Auto vetor
E	Matriz de autovetores
f	Função Objetivo
g	Função restrição
h	Restrição
L	Função de mínimos quadrados
n	Número de variáveis independentes
R	Matriz de correlação
S	Matriz variância e covariância amostral
Var	Variância
W	Ponderação da função objetivo
X	Variáveis de controle
X	Matriz de variáveis de controle
Y	Resposta de interesse
€	Erro amostral

Letras Gregas

μ	Média populacional
A	Nível de significância
B	Coefficientes modelo de regressão
Λ	Autovalor

Siglas

<i>BBD</i>	Box-Behnken Design
CCD	Central composite Design
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Compromisse Program
<i>DOE</i>	Design of Experiments
DQO	Demanda Química de Oxigênio
He	Constante de Henry
MCG	Método do Critério Global
MCP	Método dos componentes principais
MO	Multiobjetivo
MQO	Mínimos Quadrados Ordinários
NBI	Normal Boundary Intersection
NBI-FA	Normal Boundary Intersection - Factory Analysis
OLS	Ordinary Least Squares
pH	Potencial hidrogeniônico
POA's	Processo Oxidativo Avançado
RSM	Response Surface Methodology
TOC	Total Organic Carbon
Var	Variância
WS	Weighted sum

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 <i>Problema de Pesquisa</i>	22
1.2 <i>Objetivo</i>	23
1.3 <i>Contribuição da Tese</i>	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 <i>Métodos Multiobjetivo-Multivariado</i>	25
2.1.1 <i>Análise de componentes principais e análise dos fatores comuns</i>	25
2.1.2 <i>Regressão múltipla</i>	26
2.1.3 <i>Análise multivariada de variância e covariância</i>	27
2.2 <i>Construção de modelos e análise de processos</i>	27
2.3 <i>Metodologia de superfície de resposta (MSR)</i>	32
2.4 <i>Otimização multiobjetivo (OM)</i>	40
2.4.1 <i>Soluções Pareto Ótimas</i>	44
2.4.2 <i>Método de somas ponderadas</i>	46
2.4.3 <i>Método do critério global</i>	48
2.4.4 <i>Médias geométricas e Desirability</i>	48
2.4.5 <i>Método NBI</i>	50
2.5 <i>Método de Componentes Principais</i>	55
2.5.1 <i>Formulação do MCP</i>	57
2.6 <i>Análise fatorial</i>	60
2.7 <i>Método de Rotação Varimax</i>	62
2.8 <i>Processos de tratamento de resíduo líquido</i>	64
2.9 <i>Processo de tratamento de efluentes têxteis</i>	65
2.9.1 <i>Processos oxidativos avançados (POA's)</i>	67
2.10 <i>Ozônio</i>	68
2.10.1 <i>Aplicação do ozônio</i>	71
2.10.2 <i>Parâmetros que influenciam a ozonização</i>	74
2.10.3 <i>Geração de ozônio</i>	75
2.10.4 <i>Geração de ozônio por descarga elétrica</i>	77
2.11 <i>Aplicações de planejamento de experimentos em tratamento de efluentes</i>	78
2.12 <i>Considerações finais sobre capítulo 2</i>	90
3. MATERIAIS E MÉTODOS	91
3.1 <i>Desenvolvimento do Método NBI-FA</i>	91
3.2 <i>Método de Pesquisa</i>	100
3.3 <i>Formulação do Problema Multiobjetivo para o processo utilizado</i>	104
3.4 <i>Procedimento experimental</i>	108
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.1 <i>Avaliação do Design Experimental</i>	115

4.2 Análises dos efeitos principais.....	121
4.3 Análise dos efeitos das interações entre os parâmetros.....	126
4.4 Otimização: o problema multiobjetivo.....	133
5. DISCUSSÃO TÉCNICA E ANÁLISE DAS FRONTEIRAS.....	144
6. TESTE PARA CONFIRMAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	157
7. CONCLUSÃO.....	165
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168
9. ANEXOS.....	187
9.1 ANEXO A- Telas Excel para cálculo da variância integrada.....	187
9.2 ANEXO B -Telas do programa Minitab.....	193
9.3 ANEXO C- Fotos aparato experimental.....	197

1. INTRODUÇÃO

Dentro do contexto de busca para soluções de problemas industriais os quais deseja-se obter respostas mais rápidas, a otimização multiobjetivo tem sido uma ferramenta muito utilizada como determinação das variáveis de decisão a fim de obter melhora nos padrões de qualidade, pré-determinados dentro de um intervalo de confiança específico. Este tipo de ferramenta tem sido aplicada em diferentes campos como por exemplo química, engenharias e ciências políticas (MESSAC; MATTSON, 2002). Todo conjunto de funções objetivo que sistematicamente e simultaneamente devem ser otimizadas, constituem uma classe de problemas denominados problemas multiobjetivos. Um problema multiobjetivo pode ser reduzido a um problema com um menor número de objetivo, fazendo uso por exemplo de técnicas como Análise Fatorial (ODU; CHARLES-OWABA, 2013).

Problemas de engenharia, geralmente são caracterizados por inúmeras respostas, fatores e seus respectivos níveis (MATTSON; MESSAC, 2003) dentre os quais, tornam-se importantes para determinação de uma região viável experimentalmente. Cada par ordenado em uma determinada condição experimental (*setup*), que compõem uma fronteira, constitui uma solução ótima, que privilegia um objetivo comprometendo o outro. Esse tipo de situação cria uma solução compromisso, do inglês “*Trade off*” (DAS; DENNIS, 1998a; MIETTINEN, 2008).

Um dos primeiros a identificar essa classe de soluções ótimas foi Edgeworth em 1881 (EDGEWORTH, 1881), juntamente com Pareto (PARETO, 1896). A atribuição de diferentes pesos a uma determinada função objetivo a ser otimizada, faz com que os valores ótimos sejam deslocados ao longo da fronteira. Além disso, essa técnica pode ser utilizada como uma simples priorização de um objetivo específico (MATTSON; MESSAC, 2003).

Apesar da fronteira de Pareto ser ótimos viáveis, ainda tem sido pouco explorada, talvez devido ao pouco conhecimento da capacidade robusta de resolver problemas multiobjetivos e multivariados, mesmo em regiões consideradas não convexas.

Podendo ser gerada através de métodos de aglutinação de funções, como método do critério global, somas ponderadas, ainda o método que engloba melhor qualidade das respostas finais tem sido o *Normal Boundary Intersection NBI*. O critério de somas ponderadas pode ser matematicamente descrito como na Eq. (1.1).

$$S_k = \sum_{i=1}^n R_{ik} w_i \quad (1.1)$$

Onde s_k é o escore total, w_i o peso ponderado e R_{ik} o objetivo para o dado peso. Este tipo de algoritmo de otimização é restrito em aplicações, exatamente pelas suas limitações em determinadas regiões específicas (DAS; DENNIS, 1998a; ISMAIL-YAH, 2001). O método de somas ponderadas, possui a peculiaridade de não encontrar soluções ótimas em regiões não convexas do espaço solução, quando aplicado em problemas multiobjetivo (MESSAC; MATTSON, 2002).

Diante do exposto, a técnica de otimização visando a construção da fronteira de Pareto através do método *NBI*, se constitui um algoritmo eficiente, o que discrimina uma fronteira equispaçada podendo ser encontrado pontos ótimos mesmo em regiões não convexas, suprindo as deficiências mencionadas nos dois métodos anteriores discutidos.

Geralmente os modelos utilizados neste tipo de algoritmo são construídos a partir de superfícies de resposta (JIA; IERAPETRITOU, 2007; SIDDIQUI; AZARM; GABRIEL, 2012; VAHIDINASAB; JADID, 2009, 2010).

Muito comum em otimização multiobjetivo em processos industriais é a possibilidade de existirem diferentes formas de correlação entre as respostas originais.

Em detrimento a esta afirmação, elevadas correlações positivas entre as respostas, podem causar instabilidade nos modelos de regressão e no erro padrão associado (LOPES et al., 2016). Quando há existência de correlação positiva entre determinado grupo de respostas, pode haver um conflito de utopia e o método *NBI* tende a falhar e produzir fronteiras invertidas que podem não revelar respostas fidedignas (COSTA et al., 2016). Quando é mencionado que os pontos da fronteira não revelam de forma fidedigna os pontos ótimos, não se refere a desestruturação da fronteira, mas está relacionado mais a aspectos técnicos, que são interpretados além dos modelos pelo conhecimento prévio de um processo ou um produto.

Como grande parte dos modelos a serem otimizados são provenientes de superfícies de resposta como já mencionado, o que sempre evidencia um problema relacionado a média e variância, onde possivelmente em uma função convexa, deseja-se maximizar o valor esperado $E[Y(x)]$ e indubitavelmente minimizar a variância estimada $Var[Y(x)]$.

Utilizando método *NBI*, juntamente com análise de componentes principais em análise fatorial sob rotação varimax, verifica-se uma possibilidade de generalização de método para solução de problemas multiobjetivos entre a média e variância, sendo as respostas originais com uma correlação positiva.

Portanto afim de analisar uma possível da inversão da fronteira relacionada a correlação positiva entre as respostas originais, foi utilizado um processo real de tratamento de efluente, em escala de laboratório, através da ozonização de uma solução contendo corante alaranjado de metila. A escolha deste corante foi devido sua característica de composto modelo, o qual recebe essa característica devido aos grupos

funcionais conhecidos na molécula, bem como sua estabilidade em solução (LIMA; SIKORA, 2015).

Por conseguinte, uma solução de concentração de 100 mg.L^{-1} , a qual confere uma elevada coloração alaranjada característica do corante, foi submetida ao tratamento utilizando ozônio (processo) como oxidante, atribuindo às respostas a redução da carga orgânica medida através da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da cor, que orientam respostas com elevada correlação positiva, visto ambas respostas estão diretamente ligadas no contexto químico. Comumente essas duas respostas são parâmetros de controle em descarte em corpos receptores, critério esse utilizado na escolha das respostas, de acordo com a normalização 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005).

Para isso um planejamento experimental utilizando arranjo CCD (*Central Composite Design*), foi utilizado na construção dos modelos referente às respostas, atrelado aos fatores de entrada pH, vazão de ar e dosagem de ozônio (O_3), escolhidos de acordo com a literatura (ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013b; BEHIN et al., 2015; CHEN et al., 2014; HUTAGALUNG et al., 2014; JING et al., 2015; LI et al., 2015; QUERO-PASTOR et al., 2014).

A eficiência do método *NBI-FA*, foi testada com o intuito principal de não permitir a inversão da fronteira de Pareto, consequência essa observada pela elevada correlação positiva entre as respostas originais, que pôde ser removida fazendo uso do método de análise fatorial, com extração dos componentes por método dos componentes principais e rotação dos eixos coordenados a partir do método varimax

1.1 Problema de Pesquisa

A partir do estudo feito na literatura de inúmeros problemas biobjetivos foi categoricamente observado que a correlação positiva entre as respostas a fronteira de Pareto construída a partir dos métodos de somas ponderadas, método do critério global e *NBI* torna-se invertida. Neste contexto, pode ocorrer conflito de utopia entre os ótimos individuais de cada uma das funções, o que conseqüentemente poderia criar uma fronteira tecnicamente enviesada.

Considerando uma combinação convexa de somas ponderadas para duas funções objetivo, se estas funções são correlacionadas positivamente, a atribuição dos pesos ponderados (w e $1-w$), provavelmente irá inverter o sentido das respostas.

Diante do exposto, em resposta a esta investigação, conduz-se a presente proposta: se os eixos formados pelos componentes principais forem rotacionados de modo a se maximizar a explicação das variáveis originais, através dos carregamentos (*Loadings*) e minimizar a diferença entre os autovalores da matriz de correlação, então, haverá eixos independentes e que representam grupos de funções objetivo com autovalores similares, ou seja; sem o viés promovido pela diferença entre tais autovalores. Neste argumento a correlação entre as respostas pode ser removida entre pares de respostas principais e a fronteira de Pareto construída, sem inversão do sentido.

1.2 Objetivo

O objetivo principal desta tese é: Propor um método *NBI-FA* para otimização multivariada e multiobjetivo capaz de manter a estrutura de correlação natural das respostas em um processo que possui duas respostas com elevada correlação positiva.

1.3. Contribuição da Tese

Considerando como aspecto inédito desta tese, ou seja; diante de todos os artigos utilizados como fonte de pesquisa durante o estado da arte, em nenhum deles trouxeram um desenvolvimento do método proposto, conseqüentemente maior parte dos trabalhos encontrados utilizam métodos convencionais como *Desirability*, que apesar da vasta aplicação e funcionalidade, o peso atribuído ao seu algoritmo, pode deslocar o ponto ótimo ao longo do plano cartesiano, determinando assim respostas diferentes. Além disso, todos os trabalhos que foram alvo do estado da arte desta tese, destituem de uma análise do comportamento da variância experimental do processo em detrimento ao valor ótimo almejado para as diferentes condições de operação. Isso se torna uma informação importante, principalmente, afim de quantificar o índice de capacidade do processo.

Como as variâncias foram calculadas para ambas respostas, um questionamento possível seria um possível caso de dependência linear entre os pares de variâncias. No entanto como os pontos estacionários estão alocados em regiões distintas consideramos que entre os pares de variância, há uma elevada correção, porém tão pouco se pode afirmar a ocorrência de dependência linear.

Segundo (SALMASNIA; KAZEMZADEH; NIAKI, 2012), inúmeras pesquisas tem utilizado como forma de extração da correlação original das respostas método dos componentes principais (MCP), visto que possui a capacidade de reduzir a dimensionalidade, preservando maior parte da informação contida nas variáveis originais (PAIVA; FERREIRA; BALESTRASSI, 2007). No entanto, mesmo que para um grupo de quatro respostas fosse possível ser aplicada a técnica de MCP entre os grupos para a construção da fronteira de Pareto, não seria possível prever o grau de remoção da correlação entre os grupos de respostas.

Já o método de Análise Fatorial pode ser considerada uma técnica estatística multivariada capaz de descrever em alguns poucos fatores latentes (reais mais não observáveis), relacionamentos de covariância entre muitas variáveis. Supondo que estas variáveis possam ser agrupadas por suas correlações, todas as variáveis que pertencem a um grupo específico serão altamente correlacionadas entre si, porém possuirão correlações muito baixas com variáveis pertencentes a outros grupos (Johnson & Wichern, 2007).

Portanto justifica-se como contribuição desta tese imbuído na criação de um modelo de *NBI-FA*. Este estudo pode estar entre os pioneiros, possibilitando trabalhos posteriores na utilização deste método em controladores programáveis em processos dinâmicos, visto que a função transferência referente a um controlador pode ser descrita através do polinômio, podendo esse ser referente a fronteira de Pareto.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Métodos Multiobjetivo-Multivariado

Normalmente, estudos que objetivam a otimização de variáveis experimentais são realizados através de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez, o que de maneira geral, impede o estabelecimento de ótimos verdadeiros. Dentre as várias alternativas existentes, destaca-se os sistemas de planejamento fatorial, os quais permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais. As técnicas mais estabelecidas, incluem as seguintes:

- Análise de componentes principais e análise dos fatores comuns;
- Regressão múltipla e correlação múltipla;
- Análise multivariada de variância e covariância;

2.1.1 Análise de componentes principais e análise dos fatores comuns

Análise fatorial, que inclui análise de componentes principais e análise dos fatores comuns, é considerada uma abordagem estatística que pode ser utilizada em análise de inter-relações entre um grande número de variáveis e explica-las em termos de suas dimensões inerentes comuns (fatores) (MIETTINEN; RUIZ; WIERZBICKI, 2008). O objetivo é encontrar um meio de condensar a informação contida em várias variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas, com uma perda mínima de informação. Pelo fato de fornecer uma estimativa empírica da estrutura das

variáveis consideradas, o MCP se torna uma base objetiva para analisar inúmeras variáveis em grupos distintos. Neste método a variância é maximizada entre as respostas e minimizada dentro (AMIRY; ESMAILI; ALIZADEH, 2016).

Nesta conjuntura muitos trabalhos tem feito uso do método de componentes principais, conduzindo a redução de dimensão dos dados originais em um grupo menor de componentes, podendo examinar assim a relação medida entre os parâmetros (ZHANG et al., 2017).

Alguns pesquisadores tem feito uso de MCP, devido a facilidade de aplicação e a capacidade de separação em cluster de respostas (AMIRY; ESMAILI; ALIZADEH, 2016; AOUABDI et al., 2017; AZIMI et al., 2017; CEBI et al., 2017; SAHOO; PRATAP; BANDYOPADHYAY, 2017; ZHANG et al., 2017).

2.1.2 Regressão múltipla

Regressão múltipla é o método de análise apropriado quando o problema de pesquisa envolve uma única variável dependente, considerada como relacionada a duas ou mais variáveis independentes (RENCHEER, 2012). O objetivo da análise de regressão múltipla é prever as mudanças na variável dependente, como resposta, às mudanças nas variáveis independentes. Esse objetivo é alcançado, com frequência, por meio da regra estatística dos mínimos quadrados (MESSAC; MATTSON, 2002).

Logo, como no método MCP alguns trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando de regressão múltipla (AHLGREN et al., 2017; GERONIMI; SAPORTA, 2017; XU; YAN, 2015).

De modo geral, quando se deseja prever a magnitude da variável dependente, a regressão múltipla poderá ser utilizada como técnica de análise multivariada (GERONIMI; SAPORTA, 2017)

2.1.3 Análise multivariada de variância e covariância

A análise multivariada de variância (MANOVA), do inglês *multivariate analysis of variance*) é uma técnica estatística que pode ser usada para explorar simultaneamente as relações entre diversas variáveis independentes categóricas (geralmente chamadas de tratamentos) e duas ou mais variáveis dependentes.

A análise multivariada de covariância (MANCOVA) do inglês (*multivariate analysis of covariance*), pode ser usada em conjunção com MANOVA para remover após o experimento o efeito de quaisquer variáveis independentes não controladas, conhecidas como covariáveis estatísticas, sobre as variáveis dependentes (RENCHEER, 2012).

Apesar de se constituir uma técnica simples, alguns trabalhos também tem sido feitos, utilizando desta técnica (SIERRA et al., 2017; ZHANG; GUO; ZHOU, 2017).

2.2 Construção de modelos e análise de processos

A existência do campo de experimentação em processos norteiam praticamente todo e qualquer campo de investigação, sejam eles industriais, acadêmicos ou em escala piloto (MIETTINEN; RUIZ; WIERZBICKI, 2008). Segundo (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013), em um conceito mais

formal, podemos definir a técnica de experimentação como um teste ou uma série de corridas em que as mudanças propositais são feitas através das variáveis de entrada de um processo ou sistema, a fim de possibilitar a identificação de mudanças na resposta final.

Grande parte dos modelos empíricos referentes a processos, se enquadram perfeitamente em polinômios de segunda ordem, podendo ser utilizados na construção de superfícies de resposta (STEPONAVIČĚ; TOLYGAUS, 2010). Primordialmente a identificação e avaliação das variáveis de entrada no processo, bem como a intensidade da oscilação causada por uma mudança no valor do nível a ser experimentado, consta de práticas primordiais para o equacionamento do modelo atribuído, bem como previsões estatísticas, denotando melhores resultados na resposta medida (TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

Técnicas de experimentação, com efetiva importância para a qualidade final de um produto ou processo, tem sido desenvolvidas a fim de abrangerem maior número possível de solução de problemas de forma robusta, diminuindo tempo e gastos dispensáveis, aumentando assim a confiabilidade dos dados e do modelo proposto, os quais estão atrelados a especificação ou na adequação de parâmetros definidos por normalizações específicas (SUN et al., 2014).

Três princípios básicos que devem ser obedecidos durante a realização de um experimento: réplica, aleatoriedade e utilização de blocos (ZUORRO; FIDALEO; LAVECCHIA, 2013).

As réplicas são repetições do experimento sob as mesmas condições experimentais outorgadas pelo *setup* de entrada, que permitem obter uma estimativa

da variabilidade ao erro experimental dentro e entre as respostas (COMPARINI et al., 1995).

O termo aleatoriedade refere-se ao fato de que a ordem, segundo o qual os ensaios serão realizados, deve ser determinada ao acaso, favorecendo a forma randomizada, visando a diminuição do erro sistemático tipo I (DÍAZ-GARCÍA; RAMOS-QUIROGA; CABRERA-VICENCIO, 2005).

Já a constituição de blocos segundo (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013), é uma técnica utilizada a fim de diminuir o número de experimentos. O Bloco funciona como um outro fator de entrada, porém este não é inserido diretamente no número de experimentos finais.

Um dos critérios importantes em um planejamento fatorial, concentra na escolha dos níveis e fatores que efetivamente irão convergir o modelo para uma região viável (BEZERRA et al., 2008) Além disso, ainda existem algumas restrições na escolha desses níveis, que podem ser apontadas através das escalas predefinidas e dos erros presentes em instrumentos de medições (VON DER MALSBURG; ANGELE, 2015).

O ato de planejar a execução dos experimentos comumente pode ser dividido em etapas indispensáveis para a criação de modelos próximos do real comportamento de um processo:

- Definir o problema e as questões a serem abordadas;
- Delimitar o problema;
- Determinar necessidade de amostragem;
- Definir o *Design* Experimental;

Existem atualmente inúmeros modelos dentro da classe de *Design* de Experimentos (*DOE*), definidos de acordo com as características específicas, relacionadas diametralmente à disposição de tempo e insumos para execução das corridas experimentais (SETYANINGSIH et al., 2017).

Além disso, alguns tipos de *design* estão relacionados ao número de níveis a serem avaliados, o que influi diretamente na área de varredura do modelo dentro de uma região experimental.

Em meio aos tipos *designs* mais utilizados compreendem o planejamento fatorial completo, planejamento fatorial fracionado, os arranjos de Taguchi, a metodologia de superfície de resposta e os experimentos com misturas (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013).

O fatorial completo pode ser utilizado para uma técnica de varredura de alguns fatores e níveis, bem como determinação das interações e dos efeitos principais (LI et al., 2013; M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013). Nesta circunstância, um número de até 4 fatores pode representar bem um modelo através deste método (TOBERGTE; CURTIS, 2013).

O método de fatorial fracionado pode ter boa aplicação, principalmente para um montante de fatores igual ou superior a cinco. Essa afirmação pode ser constatada visto que este tipo de arranjo trabalha sempre com meia fração, constituindo sempre metade dos experimentos que seriam realizados em um arranjo fatorial completo (GHAFOORI; MEHRVAR; CHAN, 2014; MOHAJERANI; MEHRVAR; EIN-MOZAFFARI, 2012). Todavia, um cuidado deve ser tomado a este tipo de arranjo, visto que estruturas de confundimento podem interferir na precisão da resposta final (MONTGOMERY, 2013).

Taguchi também propôs um método, que analisando os dados em um arranjo cruzado a partir da média e da variância de cada combinação experimental com um arranjo externo, poderia ser uma abordagem razoável para tratar os problemas de análise de experimentos (BEHIN et al., 2015; OLADIPO; GAZI, 2015; SOHRABI et al., 2014). Alguns pesquisadores tem feito uso destas metodologias de planejamento experimental, inclusive em processos multivariados (ASGHAR; ABDUL RAMAN; DAUD, 2014; CHONG; ZHU; JIN, 2010; GABRIELSSON; LINDBERG; LUNDSTEDT, 2002; HEPSEN; KAYA, 2012; MOHAN et al., 2005)

Outra forma de construção de modelos seria a metodologia de superfície de resposta, que possui além de capacidade de proporcionar a determinação do comportamento de todos efeitos principais e suas interações referentes aos fatores de entrada, possui a condição em construir modelos de segunda ordem (IQBAL et al., 2016).

Devido à complexidade em processos de tratamento de efluentes, muitos pesquisadores tem utilizado deste métodos para planejamento na construção de modelos, que em maior parte são complexos de serem modelados, devido principalmente ao caráter multivariado e multiobjetivo (ABELLEIRA et al., 2012; ABOUZLAM et al., 2013; ABU AMR et al., 2013; ABU AMR; AZIZ, 2012; ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013a, 2013c, AGUINACO et al., 2012, 2014; ALPERT; KNAPPE; DUCOSTE, 2010; ANOTAI et al., 2012; REZAEE et al., 2014).

Todavia, ampla parte dessas pesquisas restringem-se apenas na construção de modelos, deparando possivelmente regiões ótimas, sem se preocupar com determinação de várias condições experimentais diferentes quem venham a proporcionar ótimos resultados experimentais.

Além disso, há uma carência em estudos que contemplem além da resposta principal almejada, uma análise da variância experimental no processo, o que pode se configurar em uma falha, visto que respostas consideradas como “ótimas”, podem as vezes serem praticamente impossíveis de serem replicadas, visto que a variância pode ser elevada.

2.3 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A metodologia de superfície de resposta consiste em uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas que podem ser úteis, quando bem utilizadas, no desenvolvimento, e análise de processos (ASLAN; CEBECI, 2007). Além disso, pode possuir aplicações importantes em planejamentos, desenvolvimento e formulação de novos produtos, bem como na melhoria dos processos já existentes (CHANDRA et al., 2014).

Devido sua especificidade na construção de modelos quadráticos, sua aplicação torna-se uma plausível pré-condição em processos de otimização (ASFARAM et al., 2017). Além de inúmeras possibilidades, a MSR pode influenciar potencialmente em medidas de qualidade e desempenho, podendo ser aplicada em situações de melhoria contínua (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013).

Um dos objetivos da superfície de resposta se encontra na determinação de um modelo empírico que possa representar de forma mais próxima possível o processo real que possivelmente originou o modelo (ZUORRO; FIDALEO; LAVECCHIA, 2013).

Por conseguinte, estes modelos de superfícies são construídos a partir de relações polinomiais que podem geralmente estar contidas em polinômios de primeira ou segunda ordem. Neste contexto, um modelo geral de primeira ordem pode ser descrito de acordo com a Eq. (2.1).

$$y(x) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon \quad (2.1)$$

Onde:

$y(x)$ – Resposta de Interesse;

x_i – Variáveis independentes;

β_i – Coeficientes (devem ser estimados a partir Método dos Quadrados Mínimos *OLS*);

n – Número de variáveis independentes;

ε – Erro experimental.

Qualquer problema que possivelmente possa ser modelado segundo Eq. (2.1), afirmação essa devidamente constatada na análise de regressão do modelo, configura-se em um problema que pode ser representado por um plano linear.

A construção desses modelos lineares, assim como em modelos quadráticos, é feita a partir dos coeficientes referentes aos fatores principais e suas interações, estimados pelo Método dos Mínimos Quadrados do inglês *Ordinary Least Squares (OLS)*, (SALMASNIA et al., 2013).

Qualquer modelo que acaso possa ser descrito por polinômios de ordens superiores, pode ser adequadamente representado a posteriori por um modelo quadrático conforme a Eq. (2.2).

$$y(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_{ij} + \varepsilon \quad (2.2)$$

Isto porque, os modelos quadráticos representam grande parte dos processos de forma geral, visto que, podem descrever a existência de mínimos e máximos globais e locais, em intervalos específicos designados através dos níveis.

Todo modelo polinomial construído a partir de dados experimentais, terá uma aproximação razoável de um processo real, desde que erros específicos tipo I e tipo II sejam reduzidos e o modelo não seja inflacionado (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013). Porventura o modelo tenha sido composto de um arranjo de *DOE*, via de regra o erro tipo II pode ser praticamente desconsiderado, visto que o número de experimentos é projetado de forma que o arranjo seja balanceado. Existem comumente quatro razões importantes que levam a utilização da metodologia de superfície de resposta (AMIRI; SABOUR, 2014):

- A função de resposta é caracterizada em uma região de interesse ($X^T X$);
- Inferências estatísticas podem ser feitas sobre a sensibilidade da resposta aos fatores de interesse;
- Níveis de fatores podem ser determinados para que a variável da resposta seja otimizada (por exemplo, máximo ou mínimo);

- Níveis de fatores podem ser determinados a fim de simultaneamente, otimizar diversas respostas se a otimização simultânea não for possível, compensações são facilmente perceptíveis.

Quando se utiliza na análise de dados de um experimento composto de um DOE, na forma de uma superfície de resposta, o experimento apresentará características listadas posteriormente (SAFARI et al., 2014):

- Gerar distribuição satisfatória das informações sobre o comportamento da variável de resposta em toda uma região de interesse;
- Assegurar que os valores da análise de amostragem serão o mais próximo possível do valor real;
- Permitir a detecção de ajuste não satisfatório;
- Permitir que as experiências sejam realizadas em blocos;
- Permitir que projetos de ordem crescente sejam construídos sequencialmente;
- Fornecer uma estimativa interna de erro;
- Exigir um número mínimo de pontos experimentais;
- Fornecer padrões de dados simples que permitam a apreciação visual evidente;
- Garantir a simplicidade de cálculo;
- Comportar-se bem quando ocorrem erros nas configurações das variáveis de previsão;
- Não requerer um número impraticável de níveis de variáveis de previsão;
- Fornecer uma verificação da “constância de variância” pressuposta.

Comumente, dentro da classe da superfície de resposta, podem ser utilizados dois tipos de arranjos específicos:

- Box Behnken (*BBD – Box-Behnken Design*);
- Compostos centrais (*CCD – Central Composite Design*).

Box - Behnken Design são arranjos formados pela combinação de 2^k fatoriais com blocos incompletos, sendo “k” o número de fatores. Este tipo de arranjo é um projeto esférico com todos os pontos pertencentes à uma esfera de raio 2. Além disso, o arranjo *Box - Behnken* não possui qualquer inferência de pontos nos vértices da região cúbica, criados pelos limites superiores e inferiores para cada variável através dos níveis.

É recomendado a utilização do planejamento composto do arranjo *Box-Behnken*, quando é necessário avaliar exclusivamente três níveis de cada fator (alto, médio e baixo) (ASLAN; CEBECI, 2007). Outra característica peculiar é que esse tipo de planejamento evita situações experimentais extremas, por exemplo, os três fatores no nível máximo ou no nível mínimo, fazendo com que seja o planejamento ideal para ser utilizado em situações em que não é possível utilizar condições experimentais extremas (ASLAN; CEBECI, 2007).

Um arranjo do tipo *Box-Behnken*, Figura 2.1 é um modelo quadrático independente, que não contém fatoriais completos ou fracionários embutidos. Estes arranjos têm a propriedade da rotacionalidade em 3 níveis para cada fator (BALAN; SATHISHKUMAR; PALVANNAN, 2012).

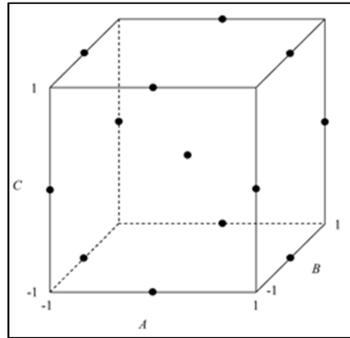


Figura 2.1 Design Arranjo Box Behnken

Habitualmente, este tipo de arranjo tem sido muito explorado como forma de modelar processos relacionados ao tratamento de efluentes líquidos (ASLAN; CEBECI, 2007; FERREIRA et al., 2007; GHAFOORI; MEHRVAR; CHAN, 2014; KUMAR; PRASAD; MISHRA, 2008, 2008; LOTFIZADEHDEHKORDI; GHADIMI; METSELAAR, 2013; SHARMA; SINGH; DILBAGHI, 2009; TRIPATHI; SRIVASTAVA; KUMAR, 2009).

O outro tipo de arranjo de superfície de resposta mais comum, o arranjo central composto (*Box-Wilson Central Composite Design – CCD*), representado na Figura 2.2, é uma matriz formada por três grupos distintos de elementos experimentais, um fatorial completo ou fracionado, um conjunto de pontos centrais e, adicionalmente, um grupo de níveis extras denominados pontos axiais. Se a distância entre o centro do arranjo e ponto fatorial (-1, +1) for aproximadamente 1 (em módulo), a distância do centro ao ponto axial será maior que a unidade. Esta distância, normalmente representada por “ α ”, e depende de certas propriedades desejadas, bem como o número de fatores envolvidos no processo (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013).

O número de pontos axiais em um arranjo *CCD* é igual ao dobro do número de fatores e estes pontos representam os valores extremos diretamente relacionados a área de análise atribuída através da restrição $X^T X$ (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013). Em função da sua localização, podem ser circunscritos, inscritos ou de face centrada (M; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2013).

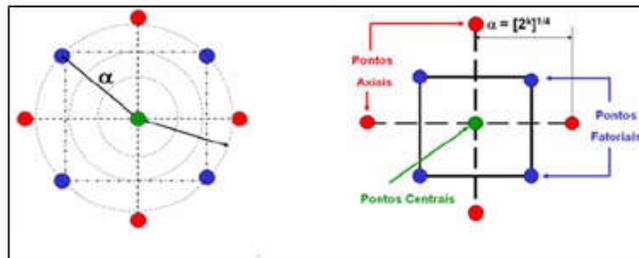


Figura 2.2- Design CCD

O arranjo circunscrito originalmente descrito como *CCD* requer 5 níveis para cada fator pré-estabelecido, sendo que os pontos axiais estão a uma distância α do centro e exercem as propriedades de rotacionalidade e ortogonalidade (ANOTAI et al., 2012; GRČIĆ et al., 2011; ZHU et al., 2011).

Um modelo polinomial construído a partir de uma superfície de resposta, dificilmente irá manter-se próximo do modelo real em todo espaço vetorial analisado coberto para as variáveis independentes. Para uma região específica ($X^T X$), neste espaço por via de regra, sem a compensação de erros atribuídos durante a experimentação, a aproximação é geralmente eficaz (SALDAÑA-ROBLES et al., 2014).

O *design* utilizado nesta tese foi escolhido em função justamente do maior número de níveis a serem analisados, visto que o processo modelado consta de fatores que varrem uma vasta área entre os níveis.

De antemão, para que seja utilizado um modelo de superfície de resposta, é necessário que a região de análise seja quadrática, ou seja, verifique a presença de curvatura. Essa curvatura pode ser detectada através da análise do teste de hipótese, que pode ser configurado em função da distância entre o ponto central do arranjo e a linha diagonal que liga os vértices do cubo em um modelo fatorial completo ou fracionado. A curvatura é observada quando o ponto não pertence a reta diagonal, ou seja, p-valor menor que o nível de significância 5%.

O teste de hipótese também deve ser formalmente utilizado tanto para determinação da significância dos fatores, bem como suas interações.

Conceitualmente, um teste de hipótese, ou teste estatístico é um procedimento para se determinar se a evidência que uma amostra fornece é suficiente para concluirmos se o parâmetro populacional está num intervalo específico (RAHIMDOKHT; PAJOOTAN; ARAMI, 2016). O teste de hipótese é composto de uma hipótese nula, assim como a hipótese alternativa, que contrapõe a afirmação da hipótese nula. A hipótese nula, denotada por H_0 , é uma afirmação sobre o valor do parâmetro, por exemplo, uma média e que deve sempre conter a condição de igualdade. Já na hipótese alternativa, denotada por H_A (ou H_1), é a afirmação que deve ser verdadeira se a hipótese nula for falsa (DAS; MISHRA, 2017).

Geralmente, o p -valor é uma estatística muito utilizada para sintetizar o resultado de um teste de hipóteses, o qual formalmente, é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extremo quanto aquela

observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula (ZHANG; GUO; ZHOU, 2017).

2.4 Otimização multiobjetivo (OM)

A partir de fenômenos modelados utilizando superfície de resposta, o ato de otimizar seria uma etapa posterior, visando encontrar determinados níveis que possam satisfazer, de forma concomitante, ambas respostas analisadas. Porém, como problemas de engenharia possuem uma natureza multiobjetivo, seria impraticável encontrar uma resposta trivial, que seja responsável pela otimização de ambas funções (PAIVA, 2006).

Logo, em problemas de OM, não faz sentido descrever uma solução ótima global do problema, dado que as funções objetivo estão geralmente em conflito, podendo ainda constituírem diferentes possibilidades de correlação (KIM; WECK, 2007; MATTSON; MESSAC, 2003; MIETTINEN; RUIZ; WIERZBICKI, 2008).

Numa hipotética escolha de um *setup* final para um processo, pretende-se em geral, identificar em um conjunto de soluções não dominadas, que determinam respostas, delimitadas por um padrão pré-estabelecido (MATTSON; MESSAC, 2003).

Em geral, o conceito de solução não dominada, refere-se ao espaço dos objetivos destinado às respostas, enquanto o espaço de solução eficiente se refere ao as variáveis de decisão. Assim sendo, uma solução não dominada no espaço dos objetivos será a imagem da solução eficiente no espaço das variáveis de decisão

(MESSAC; MATTSON, 2002; ROGÉRIO DOS SANTOS ALVES; ALEX SOARES DE SOUZA, 2014).

Este conjunto de soluções possuem denominações diferentes que conceitualmente representam o mesmo fim como não dominadas, eficientes, não inferiores e soluções Pareto ótimos (GONZALO et al., 2008; MIETTINEN, 2008).

A tomada de decisão entre qual condição experimental a ser utilizada em detrimento a melhor resposta, deve ser de responsabilidade do analista responsável pelo processo modelado, ponderando cada um dos objetivos individuais do problema através de um critério de priorização.

Muitas ideias sobre otimização multiobjetivo tem seu fundamento em conceitos teóricos através de programação matemática bem como estudos estocásticos (MIETTINEN, 2008). O ato de otimizar inúmeras funções objetivos pode ser reduzido ao fato de encontrar um vetor de variáveis de decisão, cujos elementos representem as funções objetivo (MARLER; ARORA, 2004). Essas funções formam uma relação matemática que descreve um critério de otimalidade, ou seja, a partir das restrições pré-definidas não existe nenhum outro conjunto de soluções que podem ser melhoradas simultaneamente, conceitualmente designadas como soluções Pareto ótimas (MESSAC; MATTSON, 2002).

Devido sua comum incidência, os modelos multivariados principalmente em trabalhos de cunho experimental, tem sido explorados uma ampla quantidade de processos na melhoria da qualidade final (BRITO et al., 2014; DAS; DENNIS, 1998b; GANESAN et al., 2013; KIM; WECK, 2007; LIAO, 2006; MANEKAR et al., 2011; ODU; CHARLES-OWABA, 2013; ROCHA et al., 2015; WU et al., 2004). No entanto, alguns destes trabalhos não atingem as metas propostas, ou seja, geram

respostas matematicamente satisfeitas porém enviesadas, no que tange ao real sentido experimental do processo.

Geralmente somas ponderadas (*WS*) e programação por compromisso (*CP*) são métodos empregados em otimização multiobjetivo, porém com deficiências que comprometem resultado final da otimização (MESSAC; MATTSON, 2002). Entre as propriedades indesejáveis do método (*WS*), estão na distribuição irregular dos pontos ótimos, mesmo com distribuição homogênea dos pesos, o que destitui pontos em regiões do espaço não convexo, sendo que, estes pontos não detectados pelo algoritmo podem no entanto serem de interesse tecnológico (ISMAIL-YAH, 2001; KIM; WECK, 2007).

Infelizmente, a utilização de qualquer um desses métodos ignorando suas limitações, pode levar a resultados totalmente equivocados (ODU; CHARLES-OWABA, 2013). Isto é um aspecto importante, visto que nem sempre é fácil de se verificar a convexidade de modelos em aplicações reais, sendo esta principal limitação destes métodos (MIETTINEN, 2008).

Alguns outros métodos de otimização multiobjetivo como ε -Constraint, caíram em desuso, devido ao aparecimento de métodos mais eficientes e robustos, que podem ser desenvolvidos com menor número de restrições, e uma maior varredura da região viável mesmo em espaços não convexos (KIM; WECK, 2007).

Formalmente um problema de otimização multiobjetivo pode ser descrito segundo a formulação definida nas Equações (2.3), (2.4) e (2.5)

$$\text{Minimize } F(x) = [F_1(x), F_2(x), \dots, F_k(x)]^T \quad (2.3)$$

$$\text{Sujeito a : } \mathbf{g}_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \dots, m \quad (2.4)$$

$$\mathbf{h}_i(x) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, e \quad (2.5)$$

Onde “k” é o número de funções objetivo, “m” é o número de inequações de restrição, e “e” o número de equações de restrição. O vetor das variáveis de decisão pode ser representado por $x \in E^n$, onde “n” é o número de variáveis independentes x_i . $F(x) \in E^k$ é o vetor de funções objetivo $F_i(x)$. O gradiente da função $F_i(x)$ em função de x escrito como $\nabla_x F_i(x) \in E^n$. x é o ponto que minimiza a função objetivo $F_i(x)$. A região do espaço de soluções viáveis, ou dentro do contexto de otimização, pode ser representada pelo vetor \mathbf{X} podendo ser definido como $\{x | g_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \dots, m; e \quad h_i(x) = 0, i = 1, 2, \dots, e\}$. A região viável do espaço \mathbf{Z} , pode ser definida matematicamente como $\{F(x) | x \in \mathbf{X}\}$. O espaço viável pode ser discriminado como o espaço de solução onde as restrições não serão violadas, ou seja, o algoritmo de busca não irá ultrapassar a região determinada pelas restrições inseridas (MARLER; ARORA, 2004).

Portanto, pode-se observar que na modelagem de problemas multiobjetivos nem todos os pontos pertencem a uma região viável, o que conseqüentemente, mesmo com um problema irrestrito, apenas determinados pontos do espaço estão dentro de uma região ótima, o que inviabiliza o método de solução visual e gráfica como por exemplo *contour plot*, gerado através da superfície de resposta, como um possível método de identificação dos pontos ótimos (MARLER; ARORA, 2004).

2.4.1 Soluções Pareto Ótimas

Portanto, um processo que envolve otimização de um problema multiobjetivo o conceito propriamente dito pode ser mais importante a própria definição (MARLER; ARORA, 2004). Como normalmente não existe uma solução única e global, se faz necessário determinar um conjunto de pontos que se encaixem em uma definição pré-determinada, podendo ser os próprios limites de especificação.

O conceito atual de solução Pareto ótimo, ainda prevalece o mesmo enunciado pelo autor (PARETO, 1896), o qual matematicamente é definido conforme as Equações (2.6) e (2.7).

$$\mathbf{x}^* \in X \forall x \in X \perp F(x) \leq F(\mathbf{x}^*) \quad (2.6)$$

$$F_i(x) < F_i(\mathbf{x}^*) \quad (2.7)$$

Os pontos ótimos que designam a fronteira de Pareto são definidos entre dois pontos fixos, delimitando uma região do espaço para o problema multiobjetivo (LIM; FLOQUET; JOULIA, 2001). Esses pontos constituem a “amarração” da fronteira sendo designados como *Nadir e utopia* (GONZALO et al., 2008). O ponto de utopia pode ser definido no espaço dos objetivos cujas componentes se situam em níveis que constitui valores ótimos de cada função objetivo na região admissível quando otimizadas individualmente. Em compensação o ponto de *Nadir* representa os níveis que estabelecem os piores valores de cada função objetivo pertencente a uma região eficiente. Nestas circunstâncias, ter como solução do problema multiobjetivo um conjunto de soluções “ótimas”, pode ser abrangente no sentido de não designar somente uma resposta única referente a um ótimo global. A , evidencia uma fronteira

de Pareto para um problema biobjetivo de custo e desempenho, evidenciando os pontos principais desta fronteira.

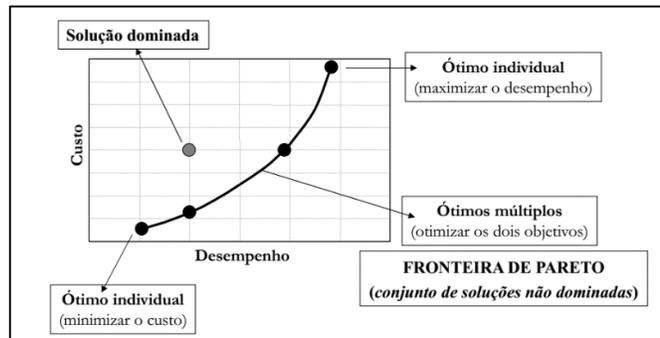


Figura 2.3-Fronteira de Pareto para custo de desempenho

Dentre os vários métodos de otimização existentes, estocásticos ou determinísticos, alguns ainda são pouco explorados em pesquisas. A divisão desses métodos pode ser feita através da forma de escrever a função objetivo, ou seja, usando métodos de priorização ou métodos de aglutinação. O método de priorização reintegra a maior importância de determinada função objetivo que se deseja otimizar, em detrimento as outras funções. Dentro dessa classe encontra-se na literatura problemas de programação Lexicográfica e método do ϵ -restrito (MIETTINEN, 2008).

O método de aglutinação consiste em combinar n funções objetivos individuais, de forma a obter uma função objetivo global, da qual quando otimizada, concomitantemente otimiza as funções individuais, onde neste grupo compõem o Método do critério global e *Desirability* (MIETTINEN, 2008).

O método do critério global pode levar a construção de uma fronteira de Pareto heterogênea, inviabilizando determinados espaços de solução conforme evidencia a Figura 2.4.

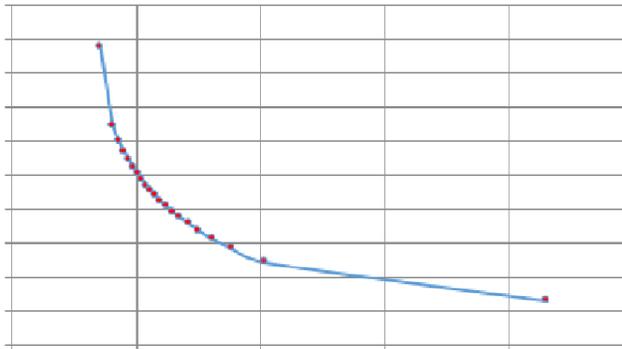


Figura 2.4- Representação gráfica da fronteira de Pareto MCG

É válido ressaltar que as fronteiras construídas a partir do MCG nem sempre possuem este comportamento, no entanto podem não encontrar pontos em regiões restritas do espaço solução. Este tipo de método possui também como restrição a elevada correlação entre as respostas, o que induz a inversão da correlação na construção da fronteira.

2.4.2 Método de somas ponderadas

Este método tem recebido ao longo dos anos, maior atenção dos pesquisadores com uso em problemas multiobjetivos (STEPONAVIČĚ; TOLYGAUS, 2010).

Neste método, os problemas de otimização multicritérios são substituídos por um problema de otimização escalar através da criação de uma função que pode ser descrita segundo Eq. (2.8) e (2.9).

$$\text{Minimizar } F(x) = \left[\sum_{i=1}^p w_i f_i(x) \right] \quad (2.8)$$

$$\text{Sujeito a : } g_i(x) \leq 0 \quad (2.9)$$

Onde, $w_i \geq 0$ são os coeficientes de ponderação (ou pesos), que representam a importância relativa de cada critério.

Normalmente assume-se que:

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1 \quad (2.10)$$

Para que “ w_i ” possa refletir bem a importância dos objetivos, é feito com que todas as funções sejam expressas de forma adimensional. Com este objetivo a Eq. (2.10) pode ser escrita na seguinte forma:

$$f(x) = \sum_{i=1}^p w_i f_i(x) c_i \quad (2.11)$$

Onde “ c_i ” são constantes multiplicadoras. Geralmente, melhores resultados são obtidos quando adota-se $c_i = \frac{1}{f_i^0}$, onde f_i^0 é a solução ideal (STEPONAVIČĚ; TOLYGAUS, 2010).

2.4.3 Método do critério global

Neste método, a solução ótima é um vetor de variáveis de decisão que minimiza algum critério global. Cabe ao pesquisador definir a função que melhor descreve o critério global, de forma que se possa obter a solução mais próxima possível da considerada como alvo (BISWAS; KUAR; MITRA, 2014). Geralmente usa-se a seguinte forma:

$$f(x) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{f_i^0 - f_i(x)}{f_i^0} \right)^s \quad (2.12)$$

A escolha do expoente “s” na Eq. (2.12), varia de acordo com o objetivo a ser previamente requerido. Desse modo, o problema é determinar qual valor de “s” será mais satisfatório após a minimização (BISWAS; KUAR; MITRA, 2014). Podemos representar ainda a função global por um conjunto de famílias.

$$L_p = \left[\sum_{i=1}^k |f_i^0 - f_i(x)|^s \right]^{\frac{1}{s}}, 1 \leq s \leq \infty \quad (2.13)$$

A essas famílias de métricas dar-se o nome de métricas L_p .

2.4.4 Médias geométricas e *Desirability*

Para tratar o problema das respostas múltiplas, Derringer e Swich (1980) criaram uma estratégia eficiente de otimização simultânea. O algoritmo criado

originalmente por Harrington (1965) e, posteriormente aprimorado pelos pesquisadores, foi denominado de Desirability. O princípio estabelece um relacionamento entre as respostas e as variáveis independentes. Em geral, isto pode ser feito utilizando (MSR). Portanto, fazendo uso da formulação de Harrington (unilateral ou bilateral), cada uma das respostas do conjunto original é transformada, tal que d_i pertença ao intervalo $0 \leq d_i \leq 1$. O valor de d_i aumenta quando a i -ésima resposta se aproxima dos limites impostos. Combinando as respostas transformadas através de uma média geométrica, encontra-se o índice global D , tal como descreve a Eq. (2.14)

$$D = [d_1(Y_1)d_2(Y_2)..d_k(Y_k)]^{\frac{1}{k}} \quad (2.14)$$

O índice global D também pertence ao intervalo $[0, 1]$ e será maximizado quando todas as respostas se aproximarem o máximo possível de suas especificações. Quanto mais próximo do valor 1 estiver D , mais próximas as respostas originais estarão dos seus respectivos limites de especificação. O ponto de ótimo geral do sistema é o ponto alcançado pela maximização da média geométrica calculada a partir das funções *desirability* individuais (ABELLEIRA et al., 2012).

Produtórios conduzem a bons resultados em otimização do tipo multiobjetivo, em fronteiras geralmente convexas. Neste caso os pesos devem ser atribuídos na forma de expoentes destituindo dos coeficientes. Logo a função global pode ser escrita como:

$$\text{Minimizar } F(x) = \left[\prod_{i=1}^p f_i^{w_i}(x) \right]^{\frac{1}{w}} \quad (2.15)$$

$$\text{Sujeito a : } \mathbf{g}_i(x) \leq 0 \quad (2.16)$$

$$w = \sum_{i=1}^p w_i \quad (2.17)$$

Uma das principais deficiências do método *Desirability* (Derringer e Suich, 1980), se encontra na limitação de sua aplicação em meio a otimização com múltiplas respostas, o qual denota pela escolha subjetiva de uma função individual de otimização, sendo desprezado a consideração das variâncias das respostas Ko et al. (2005) e Wu (2005).

2.4.5 Método NBI

Normal Boundary Intersection (NBI) é um método de elevado potencial de solução de problemas multiobjetivos devido sua efetividade em resolve-los e principalmente na construção da fronteira de Pareto. (AHMADI et al., 2015).

O método *NBI* (DAS; DENNIS, 1998a), e suas adequações, restrições de igualdade (MESSAC; MATTSON, 2002), são métodos utilizados para melhor determinação eficiente e robusta de pontos ótimos. Este método tem proporcionado a solução de problemas de otimização em espaços não convexos de solução (MESSAC; MATTSON, 2002).

Muitos pesquisadores tem utilizado de artifícios de modificações de método *NBI* em novas descobertas para a construção da fronteira de Pareto (SIDDIQUI;

AZARM; GABRIEL, 2012). No entanto, a melhor forma de construção desta fronteira é obtido através da combinação de múltiplos objetivos em um objetivo individual, e minimiza-lo em função de vários parâmetros (DAS; DENNIS, 1998a).

O método *NBI* tem como ponto inicial a construção da matriz *Payoff* Φ , composta a partir dos valores ótimos individuais (ponto de Utopia) e os valores piores (ponto de Nadir), para um problema arbitrário com “ m ” funções objetivos conflitantes (VAHIDINASAB; JADID, 2010). O vetor de solução que minimiza individualmente a i -ésima função objetivo $f_i(x)$ é representado por x_i^* , de sorte que o valor mínimo de $f_i(x)$ neste ponto seja $f_i^*(x_i^*)$, ou como outra representação f^U .

Quando se substitui o ponto de ótimo individual x_i^* obtido na otimização de função objetivo nas demais funções, tem-se $f_i(x_i^*)$, ou ainda f^N que é, portanto, um valor não-ótimo dessa função. Repetindo-se este algoritmo para todas as funções, a matriz *Payoff* é representada conforme a equação matricial (2.18).

$$\Phi = \begin{bmatrix} f_1^*(x_1^*) & \dots & f_1(x_i^*) & \dots & f_1(x_m^*) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_i(x_1^*) & \dots & f_i^*(x_i^*) & \dots & f_i(x_m^*) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_m(x_1^*) & \dots & f_m(x_i^*) & \dots & f_m^*(x_m^*) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Cada linha de Φ é composta valores mínimos e máximos de $f_i(x)$. No método *NBI*, estes valores podem ser usados para normalizar as funções objetivo, principalmente quando estas são representadas em escalas ou unidades diferentes. De maneira semelhante, escrevendo o conjunto de ótimos individuais em um vetor, tem-se $f^U = [f_1^*(x_1^*) \dots, f_i^*(x_i^*) \dots, f_m^*(x_m^*)]^T$. Este vetor é denominado **Utopia**. Do mesmo modo, agrupando-se os valores máximos (não-ótimos) de cada função objetivo

tem-se $f^N = [f_1(x^*), \dots, f_i(x_i^*), \dots, f_m(x_m^*)]^T$. Este vetor é denominado de **Nadir** (JIA; IERAPETRITOU, 2007). Usando estes dois conjuntos de pontos extremos, a normalização das funções objetivo pode ser obtida como a Eq. (2.19):

$$\bar{f}(x) = \frac{f_i(x) - f_i^U}{f_i^N - f_i^U} \quad i = 1, \dots, m \quad (2.19)$$

Este artifício conduz, conseqüentemente, à normalização da matriz *Payoff*, $\bar{\Phi}$

De acordo com Das e Dennis (1998), as combinações convexas de cada linha da matriz *Payoff*, $\bar{\Phi}$ formam a “Envoltória Convexa de Mínimos Individuais” ou do inglês *CHIM* (*Convex Hull of Individual Minima*), ou ainda, a Linha de Utopia como pode ser visto na Figura 2.5.

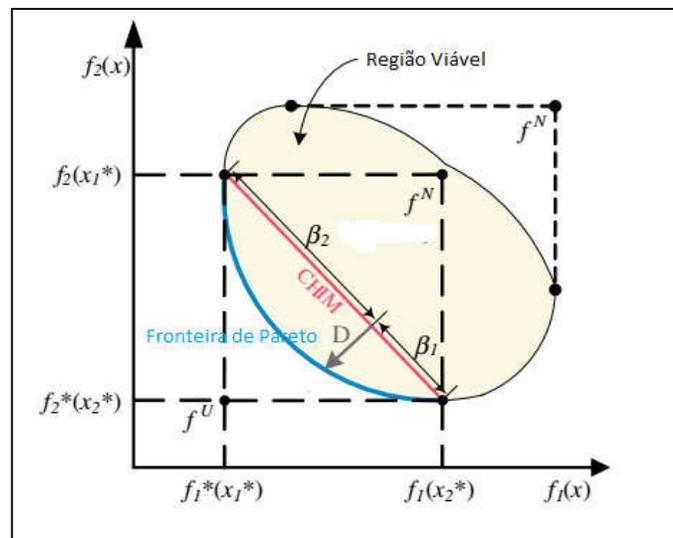


Figura 2.5-Método da Interseção Normal à Fronteira (NBI)

A distribuição dos pesos de forma homogênea na construção da fronteira, não garante uma fronteira equispçada (JIA; IERAPETRITOU, 2007). A Figura 2.5 ilustra

os principais elementos associados à otimização multiobjetivo. Os pontos de ancoragem representam as soluções individuais de duas funções $f_i^*(x_i^*)$ (JIA; IERAPETRITOU, 2007). Os pontos “a”, “b” e “e” são calculados a partir da matriz *payoff* escalonada, $\bar{\Phi}_w$. Considerando um conjunto de valores convexos para os pesos, w , tem-se que Φ_w representará um ponto na linha de utopia. Fazendo \hat{n} denotar um vetor unitário normal à linha de utopia nos pontos Φ_w na direção da origem, ou seja, $\Phi_w + D\hat{n}$, com $D \in \mathbb{R}$, representará o conjunto de pontos naquela normal (STEPONAVIČĚ; TOLYGAUS, 2010). O ponto de interseção desta reta normal com a fronteira da região viável que for mais próximo da origem corresponderá à maximização da distância entre a linha de utopia e a Fronteira de Pareto. Desse modo, o método *NBI* pode escrito como um problema de programação não-linear restrita segundo Eq. (2.20).

$$\begin{aligned} & \underset{(x,t)}{\text{Max}} && D \\ & \text{subject to:} && \bar{\Phi}_w + D\hat{n} = \bar{F}(\mathbf{x}) \\ & && \mathbf{x} \in \Omega \end{aligned} \tag{2.20}$$

O problema de otimização representado através da Eq. (2.20), pode ser resolvido iterativamente para diferentes valores de “ w ”. Uma escolha comum proposta por (JIA; IERAPETRITOU, 2007) é fazer $w_n = 1 - \sum_{i=1} w_i$. Por uma questão de simplificação, o parâmetro conceitual D pode ser algebricamente eliminado da Eq. (2.20), dado este estar presente tanto na função objetivo quanto nas restrições de igualdade. Para o caso bidimensional, esta expressão simplificada pode ser reescrita conforme Eq. (2.21).

$$\begin{aligned}
 & \text{Min } \bar{f}_1(\mathbf{x}) \\
 & \text{s.t. : } \bar{f}_1(\mathbf{x}) - \bar{f}_2(\mathbf{x}) + 2w - 1 = 0 \\
 & \quad g_j(\mathbf{x}) \geq 0 \\
 & \quad 0 \leq w \leq 1
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Onde $\bar{f}_1(\mathbf{x})$ e $\bar{f}_2(\mathbf{x})$ representam duas funções objetivo escalonadas (normalizadas).

Muitos pesquisadores têm utilizado *NBI* em otimização multiobjetivo, porém somente em áreas muito específicas, não englobando outras áreas principalmente industriais (Steuer 1985; Collette; Siarry 2004; Cohon 2004; Das e Dennis 1998; Jia e Ierapetritou 2007; Messac et al. 2003). Estes pesquisadores utilizam somente o método matemático propriamente dito, com poucas aplicações em áreas mais técnicas.

Devido a adequação aos algoritmos já existentes na literatura para determinadas condições de contorno específicas, algumas pesquisas tem sido feitas na modificação da formulação matemática, por exemplo do algoritmo do *NBI* (SIDDIQUI; AZARM; GABRIEL, 2012), modificando a estrutura da *CHIN*.

O método *NBI* tem sido empregado na geração de soluções de “*trade-off*” em problemas de otimização multiobjetivo para construção da fronteira de Pareto (DAS; DENNIS, 1998a; JIA; IERAPETRITOU, 2007; LOPES et al., 2016; SIDDIQUI; AZARM; GABRIEL, 2012; VAHIDINASAB; JADID, 2010).

Apesar da versatilidade do método *NBI*, uma restrição na sua aplicação foi verificada, o que se configurou como o problema de pesquisa referente a esta tese.

Este problema pode ser definido em função da correlação positiva das respostas que compõe a solução “*tradeoff*”. Quando estas respostas possuem uma correlação forte e positiva, o método *NBI* tende a falhar e pode produzir resultados não condizentes com o processo real modelado (COSTA et al., 2016). De forma a

generalizar a restrição da construção das fronteiras a partir do método, as combinações convexas de pesos criam fronteiras com correlação negativa, conduzindo a resultados inverídicos (PAIVA; FERREIRA; BALESTRASSI, 2007).

Portanto a correlação entre as respostas, pode substancialmente influenciar os valores dos coeficientes da regressão, não podendo ser negligenciada (COSTA et al., 2016).

Quando há uma correlação positiva entre as respostas principais, o que ocorre claramente é a inversão da fronteira de Pareto, diretamente relacionado a influência do peso atribuído a cada uma das funções, ou seja, quando é inferido determinado valor superior de peso para uma das funções, a outra função é desprivilegiada. A não observância deste detalhe pode levar a conclusões inadequadas.

2.5 Método de Componentes Principais

A análise de componentes principais tem por objetivo descrever os dados contidos em um quadro de indivíduos-variáveis numéricas: onde “ p ” variáveis serão mediadas com “ n ” indivíduos. Este tipo de análise, é considerada um método fatorial, pois a redução do número de variáveis não se faz por uma simples seleção de algumas dessas, mas pela construção de novas e sintéticas, obtidas pela combinação linear das variáveis principais por meio dos fatores (HOTELLING, 1933).

O MCP é uma técnica matemática da análise multivariada, que possibilita investigações com um grande número de dados disponíveis. Possibilita, também, a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas de informações (TRUST, 2016). Além disso, transforma um

conjunto original de variáveis em outro conjunto, formado pelos componentes principais (CP) de dimensões equivalentes. Essa transformação, em outro conjunto de variáveis, ocorre com a menor perda de informação possível, eliminando algumas variáveis originais com pouca ou nenhuma informação (RAO et al., 2016). Essa redução de variáveis só será possível se as “p” variáveis iniciais não forem independentes e possuírem coeficientes de correlação não-nulos.

Geometricamente, a análise de componentes principais compreende em uma rotação rígida aos eixos coordenados para um sistema mais conveniente de eixos principais, ou seja, um sistema que possua maior número de informações pertencentes ao processo em análise, o que facilita muito a transcrição da informação em modelos mais fidedignos. Os novos eixos formados a partir da rotação, estão localizados de modo que o primeiro eixo principal passa através dos dados na direção de maior dispersão ou de variância. O que contextualiza as coordenadas dos objetos ao longo deste eixo são os escores do primeiro componente principal (COSTA et al., 2016).

A meta da análise de componentes principais é abordar aspectos como a geração, a seleção e a interpretação das componentes investigadas, o que fica praticamente impossível quando se trabalha com grande montante de dados. Ainda pretende-se determinar as variáveis de maior influência na formação de cada componente, que serão utilizadas para estudos futuros, tais como de controle de qualidade, estudos ambientais, estudos populacionais entre outros (FACTS, 2014). Os componentes principais são gerados pela combinação linear das variáveis que apresentam maior variabilidade na matriz de covariância (FACTS, 2014).

Atualmente, uma das principais aplicações do MCP ocorre quando as variáveis são originárias de processos em que diversas características devem ser observadas ao mesmo tempo. Esta técnica vem sendo estudada por autores como (PAIVA, 2006;

PERUCHI, 2014), em análises multivariadas de elevada complexidade, para construção de modelos em processos específicos. Na prática, o algoritmo de MCP baseia-se na matriz de variância-covariância, ou na matriz de correlação, de onde são extraídos os autovalores e os autovetores. A análise de componentes principais substitui um conjunto de variáveis correlacionadas por um conjunto de novas variáveis não correlacionadas, sendo essas combinações lineares das variáveis iniciais, e colocadas em ordem decrescente por suas variâncias, $VAR_{PCA1} > VAR_{PCA2} \dots VAR_{PCA_p}$ (TRUST, 2016).

As novas variáveis geradas denominam-se componentes principais, e possuem independência estatística justamente por não possuírem correlação entre os grupos.

2.5.1 Formulação do MCP

Para o bom êxito da aplicação de método dos componentes principais, deve ser seguido algumas etapas, iniciando com a determinação da matriz de variância-covariância. A matriz de variância-covariância, representada através da Eq. (2.22) é expressa pela contribuição de cada uma das variáveis sempre tomadas duas a duas, responsável pela identificação do comportamento destas variáveis.

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1p} \\ s_{21} & s_{22} & \dots & s_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{p1} & s_{p2} & \dots & s_{pp} \end{bmatrix}, \text{ com } s_{ii} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad s_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_i - \bar{y}_i)(y_j - \bar{y}_j) \quad (2.22)$$

Assim os termos situados na interseção da i -ésima linha e j -ésima coluna corresponde a covariância, em contrapartida os termos da diagonal principal da matriz

representam as variâncias. A matriz de covariância é uma matriz quadrada de ordem $m \times n$ e simétrica, visto que $S_{ij} = S_{ji}$. Posteriormente ao cálculo da matriz de covariância, numericamente os autovalores podem ser determinados segundo a Eq. (2.23).

$$\left| S - \hat{\Delta} I \right| = 0 \quad (2.23)$$

O escalar $\hat{\Delta}$ representa os autovalores que satisfazem a Eq. (2.23). Neste contexto se S é a matriz de variância-covariância de dimensão $p \times p$ e $\hat{\Delta}$ seu autovalor correspondente, então consideramos a direção da análise como um autovetor x não nulo, o qual satisfaz a Eq. (2.24).

$$S \vec{X} = \hat{\Delta} \vec{X} \quad (2.24)$$

Onde o termo X representa a matriz de autovetores correspondentes a todos os autovalores conforme equação matricial (2.25) e (2.26).

$$\vec{x}_i = \begin{bmatrix} x_{i1} \\ x_{i2} \\ \vdots \\ x_{ip} \end{bmatrix}, \text{ sendo } \sum_{j=1}^p x_{ij}^2 = 1; \mathbf{X}_i^T \mathbf{x} = 1, \text{ condição de normalidade} \quad (2.25)$$

$$\sum_{i=1}^p x_{ij} x_{kj} = 0, \forall i \neq k; \mathbf{X}_i^T \mathbf{x} = 0, \text{ Condição de Ortogonalidade dos Vetores} \quad (2.26)$$

As duas restrições mostradas nas Eq. (2.25) e Eq. (2.26), estão relacionadas com a trivialidade da solução (Normalidade) e ao mesmo tempo os componentes principais serão independentes (Ortogonalidade). O autovetor normalizado pode ser determinado de acordo com a Eq. (2.27).

$$\left| S - \hat{\Delta} I \right| \vec{x}_i = 0 \quad (2.27)$$

Onde:

$$\frac{\vec{x}_i^T \vec{x}_i}{\|\vec{x}_i\|^2} = \frac{1}{\sqrt{x_{i1}^2 + x_{i2}^2 + \dots + x_{ip}^2}} \times \begin{bmatrix} x_{i1} \\ x_{i2} \\ \vdots \\ x_{ip} \end{bmatrix} = 1 \quad (2.28)$$

Neste contexto observa-se sempre um elipsoide de densidade de probabilidade constante a partir da formulação como pode ser visto na Figura 2.6.

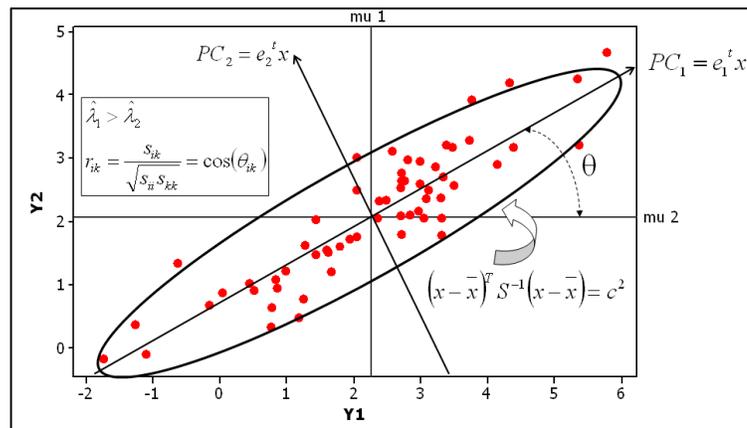


Figura 2.6- Representação MCP

Portanto os CP são diretamente proporcionais a raiz quadrada dos autovetores, onde pode ser escrito a relação mostrada na Eq. (2.29):

$$PCA_1 \propto \sqrt{\Delta_1}; PCA_2 \propto \sqrt{\Delta_2} \quad (2.29)$$

Assim, a análise das componentes principais toma os eixos X_1 e X_2 e os coloca na direção de maior variabilidade (COSTA et al., 2016).

2.6 Análise fatorial

A análise fatorial é uma técnica estatística multivariada capaz de descrever inúmeras respostas em grupos estruturados e não correlacionados, mesmo as vezes não observáveis (ABDI, 2003; DEAN, 2009; MULAIK, 2010; OSBORNE, 2015).

Supondo que os fatores possam ser agrupados por suas correlações, todas as variáveis que pertencem a um grupo específico serão altamente correlacionadas entre si, mas terão pequena correlação com variáveis de diferentes grupos (RENCHE, 2012). Esta técnica pode ser considerada como uma extensão da análise de componentes principais.

A fim de tornar a interpretação dos grupos de dados que são considerados relevantes, uma primeira etapa sugerida após a extração dos fatores é geralmente uma rotação dos eixos, visto que, utilizar análise fatorial sem método de rotação, contextualizaria a aplicação do próprio método MCP (RENCHE, 2012).

Todavia dois tipos principais de rotação são utilizados: ortogonal quando o novos eixos também são ortogonais entre si, e oblíqua quando os novos eixos não possuem ortogonalidade (ABDI, 2003). Mesmo após a rotação realizada em um subespaço específico, a capacidade de explicação dos grupos de dados formados através da variância no subespaço total, será sempre a mesma antes da rotação (LIN, 2010; TRYFOS, 1998; TUTORIALS; REPORT, 2009).

A maior parte da lógica para rotação dos fatores vem de Thurstone (1947) e Cattell (1978), que defendeu seu uso devido a capacidade de simplificação dos dados, constituindo uma estrutura de entendimento dos fatores bem mais favorável e relevante.

Quando se faz uso de uma rotação ortogonal, as linhas da matriz representam os fatores originais e as colunas os novos fatores, gerados após rotação. No cruzamento da linha “ m ” com coluna “ n ” tem-se o cosseno do ângulo formado pelos eixos originais e os novos eixos construídos e após rotação, onde $r_{m,n} = \cos\theta_{m,n}$. Na Equação matricial (2.30), é apresentado a matriz de *senos e cossenos* para a rotação R .

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta_{1,1} & \cos\theta_{1,2} \\ \cos\theta_{2,1} & \cos\theta_{2,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{1,1} & -\text{sen}\theta_{1,2} \\ \text{sen}\theta_{2,1} & \cos\theta_{2,2} \end{bmatrix} \quad (2,30)$$

A matriz de rotação tem a propriedade importante de possuir ortogonalidade, o que contextua uma matriz de co-senos de direção e portanto $R^T R = I$ o que pode ser observado na Figura 2.7 (ABDI, 2003).

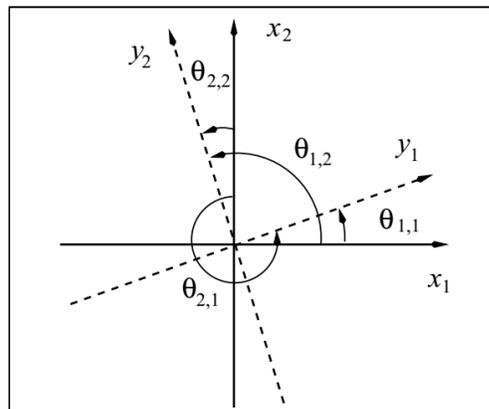


Figura 2.7- Rotação ortogonal em duas dimensões

Gorsuch (1983, pp. 203-204), propõe quatro diferentes tipos de rotação ortogonal: *Equimax*, *Orthomax*, *Quartimax*, e *Varimax*. Gorsuch (1983, p. 205) e Kim and Mueller (1978, p. 50), direcionam a escolha de rotação Varimax para sistemas correlacionados e promax (oblíquo) com correlação aparente ou espúrias, ou seja, há

existência de um vínculo estatístico entre duas variáveis, mas não existe nenhum fenômeno lógico para que isso ocorra (DIEN, 2010). Na possibilidade de encontrar fatores independentes após a rotação dos eixos, os métodos de rotação ortogonal, como o varimax, são preferidos em detrimento daqueles de rotação oblíqua (DIEN, 2010).

Existe ainda um argumento favorável ao uso da rotação ortogonal, e consequentemente o método *Varimax*, elencando uma matemática bem mais simples de ser trabalhada, além de ter contribuído com significantes aplicações no começo do século XX, quando análise fatorial foi descoberta, ainda onde havia grande limitação de computadores e softwares (OSBORNE, 2015).

Diante do exposto, (JOHNSON; WICHERN, 2007), propuseram um direcionamento na aplicação da análise fatorial conforme segue.

- Extração das respostas pelo MCP;
- Observar a separação dos cluster de respostas;
- Tentar rotação varimax;

As informações necessárias para obtenção dos scores do primeiro componente principal, vem da combinação linear entre as respostas, que possui a capacidade de maximizar a variância (JOHNSON; WICHERN, 2007).

2.7 Método de Rotação Varimax

Desenvolvido por Kaiser (1958), é indubitavelmente o método mais popular de rotação utilizado em pesquisas de contexto geral (ABDI, 2003). A rotação Varimax, proporciona pequeno número de grandes carregamentos (*Loadings*), e grande número

de zeros, conforme proposto por Thurstone (1947). Após rotação *Varimax* simplifica-se significativamente a interpretação dos grupos, visto que cada variável original tende a associar com um (ou um pequeno número de fatores), e cada fator representa um grupo de variáveis, aumentando a separação das respostas (DEAN, 2009).

Portanto como sugerido por kaiser (1958) e referenciado por (KASS; TINSLEY, 1979) o método varimax é o mais conhecido e mais utilizado. Este método constitui de uma transformação a qual deseja-se maximizar a variância dos *Loadings* conforme a Eq. (2.31).

$$Max V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^p \tilde{\ell}_{ij}^{*4} - \left(\sum_{i=1}^p \tilde{\ell}_{ij}^{*2} \right)^2 / p \right] \quad (2.31)$$

Onde:

$$\tilde{\ell}_{ij}^* = \tilde{\ell}_{ij} / \hat{h}_i \quad (2.32)$$

Onde, l_{ij} são loadings, sendo m fatores comuns e p variáveis no espaço de dimensão formado pelos fatores comuns.

$$Var = \sum \left(l_{j,k}^2 - \overline{l_{j,k}}^2 \right)^2 \quad (2.33)$$

Onde, $l_{j,k}^2$ seria o quadrado dos carregamentos da j -ésima variável e k -ésimo fator e $\overline{l_{j,k}}^2$ referente a média dos carregamentos da j -ésima variável e k -ésimo fator.

2.8 Processos de tratamento de resíduo líquido

Inúmeras formas de tratamento de resíduos líquidos têm sido utilizadas atualmente na indústria de forma a obter a satisfatória redução da carga orgânica, cor dentre outros compostos persistentes presentes no meio.

Grande parte dos corantes utilizados na indústria têxtil possuem característica de compostos azo representados pela insaturação da ligação entre dois grupos nitrogênio dentro da molécula (K. Hunger, 2003; H. Zollinger, 2003). Dentro das inúmeras formas de tratamento, processos de adsorção usando diferentes adsorventes como carvão ativado e zeólitas, flotação usando agentes floculantes aniônicos ou catiônicos, biodegradação usando processos anaeróbios ou aeróbios, coagulação/floculação usando vários coagulantes / floculantes cloreto de alumínio, cloreto férrico e levafloc[®], oxidação química com ozônio dentre outras são aplicações comuns ao meio industrial (Forgacs et al., 2004; Koprivanac et al., 2004).

Uma das grandes dificuldades no tratamento de compostos do tipo azo, utilizando tratamentos convencionais como biológicos, que apesar de serem economicamente mais viáveis ainda não possuem potencial de destruição efetivo de destruição destes compostos (Costa et al., 2004). Estes compostos são conhecidos por serem definitivamente não biodegradáveis em condições aeróbias, demonstrando a necessidade de utilização de outros tipos de tratamento (Baughman et al., 1994).

Dentro deste contexto os *POA's* são processos oxidativos avançados dotados da capacidade de destruição destes compostos, sem caráter seletivo podendo ser aplicados em qualquer tipo de processo de tratamento (Arslan et al., 1999; Petermel et al., 2006). Juntamente com os *POA's* a implementação de ferramentas de

modelagem estatística bem como otimização destes processos, podem ser utilizados de forma positiva, elencando principais fatores responsáveis pelo processo, bem como os níveis mais eficientes de operação.

2.9 Processo de tratamento de efluentes têxteis

Inúmeras classes de compostos, geralmente orgânicos, que conferem cor tem sido utilizado no mercado mundial, a fim de atribuírem propriedades visuais mais atraentes à produtos comercializados. No entanto parte desses compostos durante o processo de tingimento, não são incorporados a produtos e processos, constituindo assim caudais podendo conter traços ou até mesmo concentrações mais elevadas desses corantes. Além disso, os corantes podem ser tóxicos, apresentar atividade carcinogênica e reduzir ou eliminar a penetração da luz em camadas mais baixas da água em corpos receptores, e, como resultado, as plantas aquáticas são impedidas de realizar com sucesso o processo de fotossíntese, diminuindo níveis de oxigênio dissolvido e conseqüentemente potencializando aumentos de compostos nitrogenados (eutrofização) (BEHIN et al., 2015; DAVE; KAUR; KHOSLA, 2011; TISA; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014). Corantes classificados como azo são especialmente prejudiciais à flora e fauna aquáticas, pois eles são altamente tóxicos e podem resistir à degradação por calor, luz e microorganismos. Considerando que os azo-corantes são responsáveis por aproximadamente 70% do uso nas indústrias têxteis, eles se tornam tanto ambientalmente quanto economicamente importantes (FLORENZA et al., 2014; TISA; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014). Várias pesquisas têm sido feitas recentemente para o desenvolvimento do tratamento de águas residuais, sendo

encontradas no mercado tecnologias físicas, químicas e biológicas para a eliminação de compostos tóxicos e recalcitrantes de águas residuais contaminadas por estes corantes, e dentre elas, têm sido relatado na literatura o processo de separação por membrana, a degradação microbiana aeróbia e anaeróbia, a adsorção, a oxidação química, entre outros (ARSLAN-ALATON, 2007; DE LUNA et al., 2013; LEE; ABDUL HAMID; LAI, 2015; YAGUB et al., 2014).

A indústria têxtil é responsável por ocupar a quarta posição mundial dentre todos os setores industriais poluidores, e seus efluentes apresentam forte coloração e substâncias químicas complexas de difíceis degradação (ARSLAN-ALATON, 2007; ROBINSON et al., 2001). Os corantes são um dos principais poluentes presentes nos efluentes têxteis, podendo ser tóxicos, carcinogênicos, e capazes de bloquear a luz solar em corpos d'água, perturbando o equilíbrio da vida aquática (ARSLAN-ALATON, 2007). Em particular, os corantes azóicos englobam a maioria de todos os corantes comerciais. Para ser classificado como azoico, o composto deve conter pelo menos um grupo azo ($-N=N-$) que se liga a dois outros grupos, sendo pelo menos um deles aromático (ARSLAN-ALATON, 2007).

Arelado a característica multivariada do processo de tratamento de efluentes provenientes de indústria têxtil, devido a inúmeros corantes, sais contendo metais pesados dentre outros compostos nocivos ao ecossistema e prejudiciais à saúde humana, muitos pesquisadores tem se atentado para a criação de modelos a partir de superfícies de resposta para maior compreensão do processo de forma geral (ARSLAN-ALATON, 2007; EJHIEH; KHORSANDI, 2010; GOTTSCHALK et al., 2000; KOGELSCHATZ, 2003; VINCENZO NADDEO, 2013). A construção de modelos que representem um processo de tratamento de efluentes têxteis, sendo poucos na literatura, pode ser considerado um viés na efetividade desses tratamentos

como possibilidade de um aumento de escala, como maior confiabilidade e maior estabilidade.

Portanto a extensa importância em determinar as condições ótimas experimentais do processo, a fim de reduzir ao máximo a carga orgânica, bem como, a cor com menor custo possível.

2.9.1 Processos oxidativos avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados, definido por Glaze et al. (1987) é considerado um conjunto de técnicas que a partir de reações químicas pode gerar alguns radicais com elevado potencial de oxidação primária e secundária de compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso ou tão somente em gases contendo estes compostos. Dentre os radicais o principal seria a radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), com potencial de oxidação de 2,8V. Este tipo de radical é alocado em ordem decrescente de potencial de oxidação em segundo estamento, estando abaixo somente do flúor.

Determinados tipos de compostos combinados com uma fonte de energia podem fornecer este tipo de radical hidroxila em solução. As substâncias mais utilizadas são o peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio. Este tipo de processo tem relação direta com a variação de pH, concentração do oxidante, concentração da carga orgânica inicial e concentração e tipo do oxidante utilizado no processo. Tehrani-Bagha et al., (2010) estudaram a degradação de um corante azo persistente utilizando ozônio como oxidante. Foram estudados a dosagem de ozônio no tratamento, pH e concentração inicial do corante, avaliando sempre a redução da matéria orgânica

através do método de Carbono Orgânico Total (COT) e redução da cor por espectrofotometria. Sendo assim qualquer modificação nos parâmetros identificados neste processo de tratamento, pode ocasionar a redução da eficiência final. Em processos contínuos isso pode ser praticamente destituído de controle, sendo assim a opção por processos que sejam batelada ou semibatelada são preferenciais para este tipo de processo.

2.10 Ozônio

Ozônio é um gás instável altamente oxidante capaz de reduzir grande parte da matéria orgânica, como os carbonos orgânicos voláteis na estratosfera. O ozônio pode reagir com a matéria orgânica de duas diferentes e específicas formas mostradas na Figura 2.8:

- Via direta: onde a matéria orgânica é oxidada ou reduzida diretamente pela concentração de ozônio presente no meio;
- Via indireta: Quando há formação de radicais hidroxilas a partir das reações químicas específicas, e a matéria orgânica é oxidada através destes radicais na maior parte presentes no meio reacional;

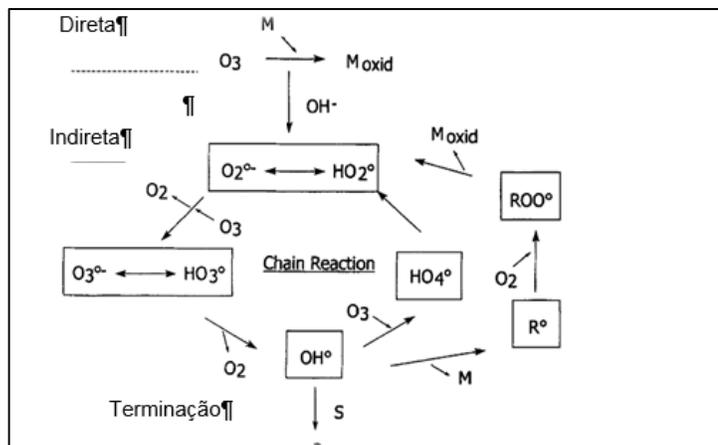


Figura 2.8- Mecanismo decomposição do ozônio molecular (BELTRÁN, 2004)

A decomposição do ozônio na reação indireta, está relacionada com a concentração da espécie OH^- presentes em solução, sendo esta reação não seletiva e instantânea (Hoigné e Bader, 1983). Todavia a reação de oxidação de forma direta é um pouco mais seletiva e lenta, determinado pelo mecanismo de Criegee. O ozônio molecular pode reagir com a insaturação na molécula devido a estrutura dipolar.

Determinados compostos orgânicos que carregam em suas estruturas elétrons livres como o fenol podem reagir diretamente com o ozônio, ao contrário de outros compostos orgânicos como por exemplos compostos alicíclicos ou de cadeia aberta. Normalmente em $pH < 4$ o mecanismo de reação direta é favorecido analogamente para pH acima de 10 ocorre o favorecimento do mecanismo da reação indireta. Em águas superficiais e subterrâneas onde o pH possui um valor muito próximo da neutralidade, ambos mecanismos direto ou indireto podem ser importantes (XIAO; XIE; CAO, 2015). Em determinados tipos de resíduos líquidos, dependendo do tipo e concentração do contaminante presente, mesmo em $pH = 2$ a oxidação pode ser indireta (BELTRÁN, 2004).

Uma característica dos processos que envolvem absorção de ozônio em meios aquosos, está justamente na difusividade do ozônio no meio. Este fato é de atual

preponderância na avaliação da cinética do processo (BELTRÁN, 2004). Outro fator importante relacionado a velocidade de degradação de composto presente em solução, medido através da cinética, seria a determinação da solubilidade do ozônio no meio aquoso, diretamente ligado a constante de Henry conforme Eq. (2.34).

$$P_{O_3} = H_e \times C_{O_3}^* \quad (2.34)$$

Onde H_e e $C_{O_3}^*$ são a constante de Henry e a concentração de saturação de ozônio respectivamente presente na solução, sendo influenciada diretamente pela variação de temperatura e pH (BELTRÁN, 2004). A avaliação da solubilidade do ozônio em meio aquoso geralmente é efetuada em coluna de bolhas, que conduzem a possibilidade de maior efeito da transferência de massa ao longo da coluna (BELTRÁN, 2004). O fato de estudos de solubilidade do ozônio ser realizado geralmente em colunas de bolhas, reflete a utilização do reator justaposto neste trabalho de pesquisa. De acordo com a descrição da solubilidade do ozônio em solução, adotando um sistema com mistura perfeita, o balanço molar do gás pode ser visto na Eq. (2.35).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = GO_3 \quad (2.35)$$

Onde GO_3 é a taxa de geração de ozônio. Como regra geral a reação pode ser considerada como primeira ordem ou pseudoprimeira ordem com característica irreversível (BELTRÁN, 2004). No entanto a taxa de reação é baixa quando se trabalha em pH menores que 7,0, ou seja, ácidos.

2.10.1 Aplicação do ozônio

A utilização do ozônio no meio industrial para o tratamento de resíduos líquidos tem aumentado muito nos últimos anos, sendo sua primeira aplicação no tratamento de água de consumo humano em Nice na França em (1906). Uma das preocupações principais no uso do ozônio como oxidante industrial, se encontra na dificuldade de manter os estágios de tratamento de forma estável, sendo a eficiência de cada estágio associado ao contexto da qualidade final da água ou do efluente a ser descartado (Gottschalk, C., Libra, J. a, & Saupe, 2000).

A fim de estudos para degradação de compostos orgânicos em uma estação de tratamento real, podemos considerar estes sistemas com capacidade de geração de ozônio em torno de 0,5 Kg/h (Gottschalk, C., Libra, J. a, & Saupe, 2000). A aplicação industrial pode ser implementada para quase todo tipo de indústria, dependendo do tipo de indústria e tipo de resíduo gerado, podendo ser dividido em três grupos:

- Esquema geral de tratamento: processos químicos somente ou combinados entre físico e biológicos;
- Pré tratamento: efluente contendo grande concentração de matéria orgânica recalcitrante, para água de reciclo ou descarga direta em corpos d'água;
- Meta de remoção: transformação oxidativa de compostos devido sua elevada toxicidade ou cor, diminuindo os parâmetros DQO e Demanda Bioquímica de Oxigênio DBO, desinfecção ou remoção de partículas.

O terceiro grupo representa o processo utilizado nesta tese a fim de testar o modelo proposto. Em muitos processos o custo pode ser um fator decisivo utilização do ozônio, relacionado com a energia emanada no equipamento, fazendo com que ocorra a quebra do oxigênio molecular e ao mesmo tempo a fusão com o oxigênio

atômico. Atualmente o uso de processos híbridos, como por exemplo ozonização como pre tratamento e posteriormente processos biológicos, têm sido muito utilizados como forma de redução de custos e elevada eficiência da remoção da carga orgânica.

Devido sua elevada eficiência o ozônio tem sido muito aplicado na remoção de cor de efluentes provenientes da indústria têxtil (Gottschalk, C., Libra, J. a, & Saupe, 2000). Algumas plantas industriais de tratamento deste tipo de resíduo já estão em operação segundo a Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Visão geral de aplicação de ozônio em tratamento industrial

Referência	Efluente	Tipo tratamento	Tipo reator	Capacidade Produção KgO₃/h	Fluxo m³/dia	Observações
Maier e Hartl, 1995	Têxtil	O ₃ /UV	Coluna de bolhas	1-2	200-400	Formação de lodo
Kaubach, 1996	Têxtil	O ₃ e Biológico	Coluna de bolhas	160	120000	Descoloração principalmente, oxidação de surfactantes a 1,5 mg/L
Leitzke, 1996	Têxtil	O ₃ e Biológico	Coluna de bolhas	12	110 - 160	Descoloração e degradação de polialcoolvinil
BC Berlin consult, 1996	Têxtil	Tratamento mecânico, O ₃ e Biológico	Coluna de bolhas	5	500	Somente descoloração, ozônio não usado na redução da carga orgânica

Uma das principais características do processo de tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil seria a remoção da carga orgânica recalcitrante, bem como a cor além da concentração de surfactantes. Geralmente também concebida a partir de processos híbridos, sempre adotando um processo biológico posterior. Somente a remoção de cor pode ser alcançada com baixos teores de ozônio, e consequentemente baixos custos de processo (Kaulbach, 1996).

2.10.2 Parâmetros que influenciam a ozonização

O sistema de reação deve ser o primeiro a ser definido a fim de investigar os parâmetros que acaso possam interferir diretamente e indiretamente. Isto consiste em determinar a fonte de ozônio, o efluente a ser ozonizado com um ou mais compostos de interesse a serem degradados, e o vaso onde ocorre a reação (reator). Os parâmetros categóricos no tratamento do resíduo via ozonização podem ser listados como:

- Fluxo de gás e líquido;
- Volume do reator;
- Concentrações iniciais e finais:
 - Do ozônio na fase gasosa;
 - Do ozônio na fase líquida;
 - Da matéria orgânica na fase líquida;
- pH;
- Transferência de massa;

2.10.3 Geração de ozônio

Devido sua elevada instabilidade, o ozônio deve ser gerado no local da aplicação, sendo de grande dificuldade de armazenamento. As várias formas de geração de ozônio podem ser categoricamente representadas de acordo com o a fonte utilizada na produção conforme a Tabela 2.2.

Tabela 2.2-Tipos de geração de ozônio

Método geração ozônio	Princípio geração	Fonte	Campo aplicação
Elétrico	Descarga elétrica	Ar ou O ₂	Escala laboratório ou industrial
Eletroquímico	Eletrolise	Água purificada	Especificamente em laboratório
Fotoquímico		O ₂ (ar), água altamente pura	Nova tecnologia laboratório e escala industrial
Radiação química		Água altamente pura	Muito raramente, exclusivamente experimental
Térmica		Água	Muito raramente, exclusivamente experimental

Os dois tipos enunciados na Tabela 2.2 são os mais utilizados no processo industrial, sendo a produção a partir do ar ou oxigênio uma das formas mais utilizadas (Masschelein, 1994).

2.10.4 Geração de ozônio por descarga elétrica

Como utilizado no processo de tratamento desta tese, este tipo de processo gera ozônio a partir de uma descarga elétrica que automaticamente ioniza as moléculas de oxigênio presentes no meio através da formação de um subestado, o plasma. Neste processo somente entre 4 a 12% da energia total do sistema é utilizada para a geração efetiva do ozônio, sendo o restante transformado em calor (Ozonek et al., 1994). O aumento de temperatura dificulta a geração de ozônio, por isso um cooler deve ser utilizado para resfriamento do sistema enquanto estiver em operação (Krost, 1995). Em escala industrial, ozônio deve ser produzido em baixas frequências (200 a 500 Hz) e elevadas voltagens (8500 a 10000 Volts), sendo o consumo estando em torno de 12 a 18 KW.h.Kg⁻¹ O₃.

Ar ou Oxigênio são os tipos de gás mais usados para a produção de ozônio aplicado ao meio industrial. A maior desvantagem do uso do ar está principalmente nas operações unitárias que devem ser empregadas a fim de purificação, visando um aumento no rendimento da produção (Horn et al., 1994). Ainda o uso do ar facilita a geração de óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, N₂O, N₂O₅), que podem interferir diretamente na produção de ozônio através da competição (Wronski et al., 1994).

2.11 Aplicações de planejamento de experimentos em tratamento de efluentes

Dentro do contexto da metodologia de superfície de resposta MSR, na construção de modelos, muitos pesquisadores têm feito uso deste método em trabalhos voltados para o tratamento de efluentes líquidos. No tratamento de resíduos provenientes da indústria do vinho; (Ioannou; Puma; Fatta Kassinos, 2015); descoloração de efluentes de tinturarias; (Secula et al., 2008; Gopinath; Muthukumar; Velan, 2010; Rauf; Marzouki; Korbahti, 2008; Rauf; Marzouki; Korbahti, 2009; Malato et al., 2011; Taheri; Moghaddam; Arami, 2012; Sudarjanto; Keller-Lehmann; Keller, 2006; Aleboyeh; Daneshvar; Kasiri, 2008).

Merayo et al., (2014) utilizou um processo denominado de Fenton no tratamento de 1,4 dioxina, utilizando como ferramenta de modelagem superfície de resposta *CCD*. O composto 1,4 dioxina é um composto orgânico usados em processos químicos bem como subprodutos em determinados processos específicos (Ghosh; Ray, 2010). Superfície de resposta foi utilizada na determinação dos efeitos principais dos fatores bem como suas interações mais significativas do processo de tratamento. Todavia foram utilizados os fatores: pH, temperatura, concentração dos reagentes e tempo de reação.

A remoção de carbono orgânico total foi utilizada como única resposta experimental. Como foi analisada apenas uma única resposta, não houve neste trabalho nenhum algoritmo de otimização, optando pela escolha de somente o polinômio que representa o modelo ilustrado.

Ghafoori; Mehrvar; Chan (2014) utilizaram processo foto Fenton na degradação de ácido poliacrílico usando design Box Behnken combinado com programação quadrática na otimização dos parâmetros. Os fatores analisados foram a concentração inicial do ácido poliacrílico, concentração de Fe^{3+} , pH e taxa de recirculação em um processo batelada. A remoção do carbono orgânico total foi definida como resposta a ser maximizada. Ainda foi utilizado a superfície de resposta para a estimação dos coeficientes da regressão para uma possível reação pseudoprimeira ordem com R-adj 0,99.

Li et al.,(2013) estudou a degradação do alaranjado de metila assistido por processo Fenton, utilizando superfície de resposta *CCD* na análise do processo que contou com fatores pH e concentração de íons de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio, analisando como resposta o percentual de descoloração em um tempo de reação de 30 minutos. Compostos como o alaranjado de metila podem ser enquadrados dentro de uma classe de compostos denominados compostos azo, contribuindo com mais de 70% do resíduo líquido gerado pelas indústrias têxteis (Supaka et al., 2004). O descarte de caudais que possuem concentrações fora dos limites permitidos pelos órgãos ambientais, pode comprometer o meio ambiente através da morte de espécies aquáticas (Şahin et al., 2007).

Amr; Aziz; Adlan, (2013), utilizou ozônio com persulfato no tratamento de lixiviados. Um *CCD* foi utilizado para avaliar a relação entre as variáveis, tais como dosagem de ozônio e persulfato, pH e tempo de reação na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor e nitrogênio amoniacal. Este tipo de problema pode ser descrito como multiobjectivo e multivariado, merecendo um cuidado mais categórico na determinação dos níveis que possa otimizar o processo, visto que, nem

sempre o ponto que favorece a menor variância do processo (pontos centrais) depende de melhores valores preditos de redução da carga orgânica, cor e nitrogênio amoniacal. No entanto não foi utilizado neste trabalho nenhum algoritmo de otimização, somente a determinação dos modelos a partir de uma superfície de resposta *CCD*, destituindo da importância de otimizar todos os fatores em um único modelo, atribuindo uma vacância a análise.

Ishak; Malakahmad (2013) também utilizaram na avaliação do processo foto Fenton na degradação de efluentes provenientes de uma refinaria uma superfície de resposta *CCD* na avaliação dos parâmetros tempo de reação, relação de peróxido de hidrogênio e carga orgânica inicial e peróxido de hidrogênio e íons de Fe^{2+} . O modelo foi somente baseado no parâmetro falta de ajuste (*Lack-of-fit*) com valor de p-value de 0,93, além do R-adj da regressão de 0,91.

Ivana et al., (2011) também utilizou Box Behnken a fim de modelar o processo de tratamento da mistura de corantes (azo reativo, violeta reativo 2 e surfactante aniônico) por oxidação ultrassônica, avaliando os parâmetros numéricos (concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 e concentração de surfactante aniônico) e fatores categóricos (estado da oxidação do ferro, e tipo de energia adicional ultrassom ou ultravioleta UV-A). Um dos problemas principais de meio ambiente se encontra no descarte constante da indústria têxtil em todo mundo (Secula et al., 2008). Fato este que demonstra a preocupação da comunidade científica em avançar em pesquisas que possibilitem a maior degradação destes compostos que além da elevada carga orgânica prejudicial ao meio ambiente compromete ainda a passagem de luz devido a elevada turbidez reduzindo a produção de oxigênio pelas algas presentes no meio aquático.

Kusic et al., (2011), executou um estudo exploratório da degradação de resíduo modelo contendo corante azo, através de persulfato ativado por estados de oxidação diferentes do ferro. A influência do ativador do persulfato foi discutida em função de íons ferroso e ferro com valência zero. O design experimental de Box Behnken foi utilizado a fim de determinar a influência das relações $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. A análise do valor predito ótimo da máxima mineralização de ambos processos foram determinados através do modelo polinomial de segunda ordem, bem como análise de variância e regressão. A remoção de cor e de carga orgânica medida através da redução de Carbono Orgânico Total (*TOC*) foram estipuladas preliminarmente como variáveis de resposta do processo de tratamento. O pH neste estudo não se demonstrou significativo no processo com p-value maior que a significância de 0,05 e não foi removido do modelo a fim de melhor o R-adj. Ambos processos também apresentaram uma falta de ajuste (*Lack-of-fit*) com p-value menor que 0,05.

Khataee; Zarei (2011), também estudaram a degradação de corante sintético através do processo de foto eletro Fenton usando nano tubos de carbono, utilizando *CCD* para modelagem do processo. O corante utilizado na preparação da solução foi o *basic blue 3*. Também foi efetuada uma comparação entre os processos foto eletro Fenton e eletro Fenton através do percentual de descoloração da solução ao longo do tratamento. A análise de variância mostrou um bom ajuste do modelo quadrático com coeficiente de regressão (0,958). As condições ótimas do tratamento não foram obtidas, no entanto um *contour plot* foi construído, evidenciando uma região de ótimo para o processo de descoloração do resíduo.

Khataee; Zarei; Moradkhannejhad (2010), também estudaram a degradação da cor do corante azo através de foto eletro Fenton catalisado por oxalato, dispondo de

metodologia de superfície de resposta utilizando como parâmetros concentração inicial do corante, concentração de Fe^{3+} e oxalato e tempo de eletrolise. Os efeitos foram demonstrados pelo gráfico de contorno, mostrando um aumento na degradação da cor do corante com o aumento da concentração dos íons de ferro. Devido à baixa fixação dos corantes no processo de tingimento, grande parte é retirada após lavagem do tecido, que além de afetar a transparência da água, pode comprometer seriamente a dissolução de gases na água (Zhang et al., 2008).

Alaton; Akin; Hanci (2009), também utilizou *CCD* como construção do modelo do processo de degradação de composto não iônico surfactante presente em elevadas concentrações em efluentes da indústria têxtil. Neste processo foi aplicado o POA's fazendo uso de peróxido de hidrogênio e UV-C. Foram avaliados no modelo empírico construído pelo *CCD* a remoção de carga orgânica computada pela remoção do carbono orgânico total (*TOC*) e Demanda química de oxigênio (*DQO*), visando encontrar os valores ótimos da concentração de peróxido de hidrogênio, como fonte de oxidante, tempo de reação, influenciado diretamente ao custo do processo bem como pela eficiência do tratamento e carga orgânica inicial computada pela *DQO*.

Zhang et al., (2009) estudou o tratamento de lixiviado a partir do processo Fenton denotando como os fatores mais importantes do processo atribuídos a literatura (*pH*, carga orgânica inicial, concentração de íons de Fe^{2+} e dosagem de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) utilizando design de experimentos (Fatorial completo e superfície de resposta). Anterior a construção da superfície de resposta *CCD*, foi verificado a presença de curvatura no modelo a partir da análise de variância associado ao teste de hipótese. Somente foi definido o modelo a partir da superfície de resposta tendo como resposta à remoção da *DQO*.

Narayanasamy; Murugesan (2014), utilizou o estudo da superfície de resposta através de um Box Behnken com três níveis, no tratamento do corante amarelo de lizarina usando processo oxidativo avançado constituído de UV/H₂O₂. Baseou-se o modelo em um experimento de varredura o qual teve como fatores a concentração de H₂O₂, pH inicial e temperatura do sistema. A resposta utilizada foi a concentração da solução do corante.

Jin et al., (2014) utilizaram superfície de resposta na construção de modelos no tratamento de dois corantes (azul de metileno e alaranjado de metila) a partir de descarga pulsada. Os fatores, potência do ultrassom, fluxo de gás e espaço entre os eletrodos foram estudados na superfície de resposta com intuito de otimiza-las. A análise de regressão para a degradação do azul de metileno e alaranjado de metila mostrou um R-adj (0,9960 e 0,9861), a um modelo quadrático, chegando a reduções de 94% da cor das soluções contendo corantes. Muitos pesquisadores têm utilizado no tratamento de corantes, processos oxidativos avançados que tem por menção principal o uso de ozônio gasoso como oxidante (Guinea et al., 2009; Ai et al., 2010).

Tripathi; Srivastava; Kumar (2009), a partir da metodologia de Box Behnken tiveram o intuito de otimizar o processo batelada de adsorção de solução de corantes azo. O corante utilizado no estudo foi o alaranjado de metila preparado em solução com concentração de 100 mg/L. Neste estudo foram testados a dosagem de adsorvente, tempo de contato, temperatura e pH. Neste processo obteve-se remoção do corante alaranjado de metila de aproximadamente 99% em um tempo de 4 horas. No entanto como não houve a utilização de algum algoritmo de otimização, não se pode dizer ao certo se a remoção de 99% poderia ser conquistada em menor tempo, visto que 4 horas é um tempo bem significativo para um processo em escala reduzida.

Ghadim et al., (2013) na tentativa de remoção de um corante azo presente em uma solução utilizando processo de eletrocoagulação, metodologia de superfície de resposta foi novamente utilizada na investigação da capacidade destrutiva da matéria orgânica presente na solução. A modelagem do processo de eletrocoagulação foi realizada por meio da utilização de anodos de ferro e alumínio, na remoção do corante verde reativo 43 como resposta almejada. A ocorrência da destruição dos compostos orgânicos, foram acompanhadas via cromatografia gasosa, espectrofotometria UV-vis e análise de *TOC*. A análise de variância para cada anodo testado (ferro e alumínio) revelou coeficientes de regressão R-adj de (0,981 e 0,934) respectivamente.

Sun et al., (2014) realizaram experimentos para a remoção de corantes utilizando fibra de carbono juntamente com 8- hidroxiquinolina férrico como um catalisador para Fenton. A eficiência do processo foi verificada através de um *CCD*, juntamente com os fatores: temperatura, pH, concentração do corante e dosagem do catalisador. Um modelo de segunda ordem constituído através do polinômio construído a partir dos coeficientes determinados pelo (*OLS*), tendo como resposta à remoção do corante RR X-3B. Também neste trabalho não foram utilizados nenhum método de otimização.

Aguinaco et al., (2014) estudou a geração de peróxido de hidrogênio no a partir do tratamento de compostos farmacêuticos utilizando ozônio como oxidante. Um *CCD* foi utilizado simplesmente para a construção do modelo referenciado pela resposta a geração de peróxido de hidrogênio durante a degradação dos compostos farmacêuticos a partir do método Fenton. Como fatores principais foram escolhidos concentração de ozônio, razão dos dois compostos farmacêuticos utilizados sulfamethoxazole e acetaminophen e pH inicial. Vale ressaltar que durante um

processo de ozonização ocorre a formação de peróxido de hidrogênio assim como o próprio radical hidroxila, podendo variar de acordo com concentração de ozônio, vazão de ozônio, umidade do ar utilizado e o pH da solução (Mohajerani; Mehrvar; Ein-Mozaffari, 2011).

Quero-Pastor et al., (2014) utilizou ozônio na degradação de ibuprofeno, composto farmacêutico pertencente ao grupo dos anti-inflamatórios. Assim como os compostos azo que conferem cores em tecidos nas indústrias têxteis, outra classe de difícil tratamento são os medicamentos, que podem ser classificados como destrutores endócrinos, não podendo ser degradados simplesmente por tratamentos convencionais como processos biológicos (Al-Ahmad et al., 1999; Andreozzi et al., 2005; Carballa et al., 2008; Heberer, 2002). Neste trabalho foi aplicado método de planejamento experimental que consta de um fatorial completo 2^k com análise de variância do processo final e teste de hipótese.

Tianyuan et al., (2014) utilizou superfície de resposta baseada em design Box Behnken a fim de investigar os parâmetros os quais influenciam diretamente no tratamento do corante azocarmin B. Foi utilizado neste processo a radiação solar no contexto do processo foto Fenton. Através de décadas tem se utilizado processo foto Fenton na degradação de corantes provenientes da indústria têxtil (De la Cruz et al., 2012; Lucas e Peres, 2006). Neste estudo foi utilizado como fatores da superfície dosagem de catalisador, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e a resposta analisada foi a redução da carga orgânica via redução do carbono orgânico total (*TOC*).

Dorian; Buitrón (2013) usaram de um *CCD* na avaliação da degradação de uma mistura de corantes azo via processo foto Fenton, utilizando como fonte de radiação a

luz solar. Corantes da classe azo, representam 70% de mais de um milhão de toneladas de corantes produzidos por ano no mundo todo, por isso o grau de preocupação do o caudal de descarte (dos Santos et al., 2007). O tratamento deste tipo de corante é altamente afetado por fatores tais como estrutura do corante, sua concentração presente no caudal de descarte, presença de subprodutos tóxicos e pH (Barsing et al., 2011; Carneiro et al., 2010). Contudo verifica-se a importância de entender através de um eficiente planejamento experimental o comportamento dos fatores envolvidos para a maior redução da matéria orgânica presente no meio, no intuito da redução de custos com reagentes e utilidades.

Niyaz; Sajjad; Moosa (2013) utilizaram superfície de resposta na avaliação da redução da concentração de uma mistura de corantes (Acid Blue 92, Direct Green 6, Direct Red 23 e Direct Red 80), via processo de adsorção. Concentração de surfactante, dosagem de adsorvente, concentração inicial da mistura de corantes e pH foram os fatores que foram utilizados na construção da superfície de resposta.

Zuorro; Fidaleo; Lavecchia (2013), analisaram a influência dos fatores (concentração inicial do corante e peróxido de hidrogênio, pH e tempo de reação), via metodologia de superfície de resposta, visando a Redução de cor e desaromatização como variáveis dependentes, medidas durante as corridas experimentais caracterizando um problema como biobjetivo. Mesmo com a análise de mais de um objetivo ao longo da experimentação, não foram otimizados de forma congruente, o que não caracteriza uma aplicação real.

Kumar; Prasad; Mishra (2008) no intuito de analisar a influência dos fatores bem como seus respectivos níveis, na remoção de traços de acrilonitrila em uma solução utilizando um adsorvente de baixo custo, modelou o processo com um design

Box Behnken. Foi utilizado bagaço de cana para a adsorção de acrilonitrila sintética, analisando temperatura, dose de adsorvente, tempo de contato sendo a resposta analisada somente a redução da concentração da acrilonitrila em solução.

Sharma; Singh; Dilbaghi (2009) utilizaram box behnken para determinar a descoloração do corante têxtil azo yellow 211, porém simulado em meio bacteriano com *Bacillus subtilis*. Foram utilizados três parâmetros: pH, temperatura e concentração inicial do corante. Foram feitos experimentos confirmatórios após a determinação das condições ótimas estatísticas, determinadas a partir da anova com regressão R-aj de 0,9993. Também os experimentos foram realizados somente avaliando a redução de cor da solução como uma única variável resposta. A análise somente da redução de cor da solução, pode indicar somente um tratamento eficiente aparente, visto que pode estar havendo a formação de compostos bem mais contaminantes que o próprio corante inicial objeto da pesquisa. Contudo a análise da redução da carga orgânica torna-se indispensável neste tipo de trabalho para um bom desempenho do processo.

Cho; Zoh (2007) empregaram metodologia de design experimental na avaliação da degradação de corante azo reactive red 120. Os parâmetros de controle foram definidos de acordo com a dosagem de catalisador (TiO_2), concentração inicial do corante e intensidade da luz UV. As respostas bem como seus fatores e níveis foram modeladas segundo um *CCD*. As variáveis resposta foram a remoção de cor e redução do *TOC*.

Tang et al., (2009) analisaram a degradação do corante azo vermelho ácido 88 em função da descarga de barreira dielétrica *DBD*. Esse método muito utilizado em reatores para produção de ozônio gás. Juntamente com o ozônio há a produção de

radicais hidroxilas e peróxido de hidrogênio, além de inconvenientes como ácidos de nitrogênio e NO_x . Dentro deste contexto a maior produção de radical hidroxilas foi resultado quando se obteve 100% de umidade relativa do ar na entrada deste reator. A solução de 25 mg/L de corante foi 96,3% degradada em 5 minutos de tratamento e 68% do COT removido em 90 minutos. As condições foram de 100% de umidade relativa, 60 W de potência e $7\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de vazão de ar.

Na Tabela 2.3 pode ser visto que de forma geral o uso de Planejamento experimental neste campo de tratamento de efluentes além o foco desta tese, tem se demonstrado útil na modelagem e otimização dos parâmetros de controle.

Tabela 2.3-Exemplo de degradação fotocatalítica usando MSR

Composto	Processo fotocatalítico	Variáveis de processo	DOE e técnicas de otimização	Referencia
Ácido hidroxi butanodioico Ácido tereftálico	TiO ₂ impregnado; fibra ótica e UV; TiO ₂ P25 e UV	Comprimento da camada de cobertura de catalisador, concentração dos ácidos, tempo de irradiação	2 ² Fatorial completo, 3 center points, três fatores <i>CCD</i>	(1)
Corante azul ácido 7	Nano-TiO ₂ /UV	pH, intensidade de Luz, concentração TiO ₂	Box–Behnken design	(81)
Corante vermelho reativo 239	TiO ₂ /UV	Intensidade da luz, concentração de TiO ₂ , pH inicial, velocidade de agitação	2 ⁴ Fatorial completo (<i>CCD</i>)	(69)
Corante azul reativo 19	TiO ₂ /ZnO/UV	pH, massa de catalisador, concentração do corante	Fatorial design	(34)
Fenol	TiO ₂ /ZnO/UV	pH, concentração de fenol e catalisador	2 ³ Fatorial design	(107)
Corante azo amarelo de metanil	TiO ₂ /UV	Concentração do corante e catalisador, pH, fluxo de luz	<i>CCD</i>	(109)
Corante ácido	Filme fino de TiO ₂	Razão de álcool e TiO ₂ , razão de corante e TiO ₂ , tempo de reação	Plackett–Burman, 2 ³ fatorial completo, método de otimização simplex	(136)
Ácido fúlvico	Ti/TiO ₂ /UV	pH, concentração de peroxidissulfato	Box–Behnken design	(158)
Corante vermelho ácido 14	UV/Fe/H ₂ O ₂	Concentração do catalisador, razão molar da concentração de H ₂ O ₂ e corante, concentração inicial do corante, pH	<i>CCD</i> e redes neurais artificiais	(134)
Corante vermelho básico	H ₂ O ₂ /UV	Concentração do corante e de H ₂ O ₂ , pH	D-optimal design	(135)
Corante Carmine	H ₂ O ₂ /UV	Concentração do corante e de H ₂ O ₂ , pH, tempo de reação	D-optimal design	(161)
Efluente têxtil	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Concentração de TiO ₂ e H ₂ O ₂	<i>CCD</i>	(138)
Alaranjado de metila	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Concentração de H ₂ O ₂	<i>CCD</i> e otimização a partir do gradiente ascendente	(99)
Corante vermelho 28	Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV	Dosagem de corante de Fe ²⁺ e de H ₂ O ₂	Box–Behnken design	(138)

2.12 Considerações finais sobre capítulo 2

Neste capítulo foi introduzido as ferramentas utilizadas para a modelagem do processo proposto nesta tese, bem como sua aplicação em processos de tratamento de efluentes líquidos. A utilização de planejamento experimental em inúmeras formas diferentes de tratamento de efluentes aplicados na descontaminação de caudais na presença de corantes, principalmente da classe de compostos azo. A aplicação da metodologia de planejamento experimental possui um lugar já esperado, devido sua eficaz aplicação dentro da avaliação dos parâmetros de tratamento, bem como, em alguns casos a tentativa de otimização de um modelo empírico. No entanto em nenhum dos artigos aqui listados houve aplicação de otimização utilizando funções multiobjectivos, fato esse que mostra a deficiência dos pontos denotados como “ótimos” do processo, visto que na maioria dos trabalhos não houve experimentos de confirmação. Em alguns casos aparecem tratamentos que pretendem avaliar mais de um objetivo, máximo encontrado, de dois objetivos. No entanto não existe em nenhum deles, otimização de ambas as funções, não levando em conta soluções de compromisso em cada trabalho específico.

Além disso a aplicação do algoritmo do método de otimização do *NBI* também não aparece em nenhum destes trabalhos, principalmente construído a partir de escores de fatores. Ainda levando em consideração a quantidade de fatores em uma estrutura real industrial de tratamento de efluentes líquidos, é imensamente importante a utilização de formas de otimização multiobjectivo, visto que nestes tipos de processos inúmeras variáveis são computadas como interferentes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Desenvolvimento do Método *NBI-FA*

Devido a característica da determinação dos pontos que pertencem a fronteira de Pareto determinados através do *NBI*, mesmo em regiões não convexas, o mesmo foi escolhido como parte deste método proposto. Como já mencionado no capítulo 2, elevadas correlações positivas podem levar a inversão do sentido da fronteira, levando a resultados possivelmente equivocados dentro do contexto técnico do processo. Assim, juntamente com método de análise fatorial, que possui a característica de resumir a informação contida em diversas variáveis originais com a perda mínima de informação, partiu o início da modelagem deste método. Neste contexto a Figura 3.1, evidencia um fluxograma com as etapas de apresentação da generalização deste método.

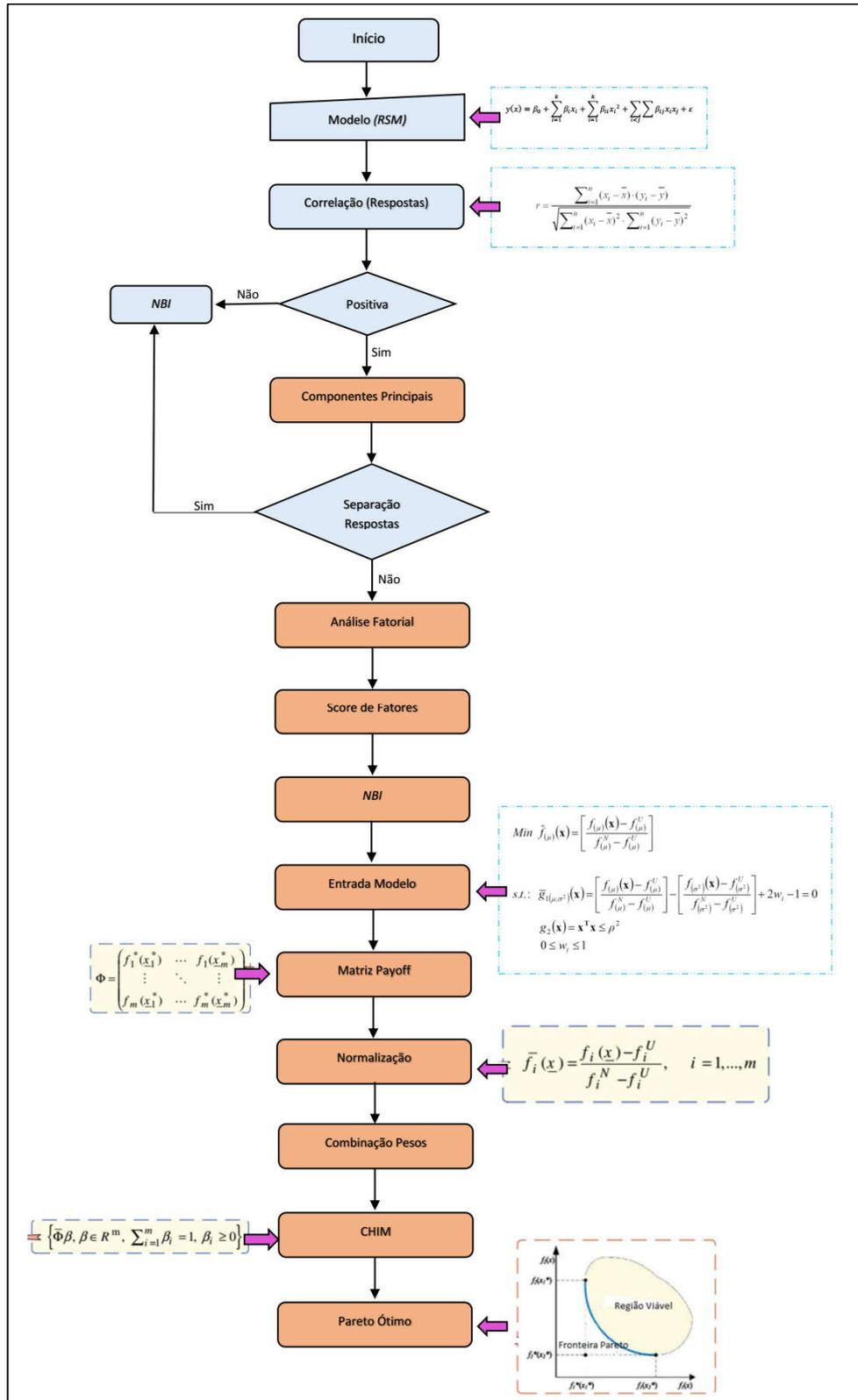


Figura 3.1- Fluxograma do Método NBI-FA

Como já foi mencionado, o desenvolvimento do método foi encorajado a partir do estudo de dados correlacionados na literatura que evidenciaram na inversão da fronteira de Pareto. Diante disto, o método dos mínimos quadráticos ordinários (*OLS*) foi o algoritmo utilizado para estimação dos coeficientes do polinômio de ordem 2 proveniente da superfície de resposta (*CCD*), conforme a Eq. (3.1).

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \sum \beta_{ij} x_i x_j \right)^2 \quad (3.1)$$

A partir da aplicação da derivada em termos de $\boldsymbol{\beta}$ da Eq. (3.1) na forma matricial, obtêm-se as estimativas dos coeficientes reais de $\hat{\boldsymbol{\beta}}$, ou seja, minimiza-se o erro quadrático em função dos coeficientes do modelo, o que o contextua um modelo mais próximo da situação real.

Justamente neste intuito, a derivada neste ponto $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ anula-se conforme Eq. (3.2).

$$\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial (\mathbf{y}^T \mathbf{y} - \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} - \mathbf{y}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial (\mathbf{y}^T \mathbf{y} - 2\boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} + \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}} = 0 \quad (3.2)$$

Conseqüentemente o valor dos coeficientes podem ser encontrados:

$$\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\beta}} = -2\mathbf{X}^T \mathbf{y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{X} \hat{\boldsymbol{\beta}} = 0 \therefore \hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (3.3)$$

A partir da Eq. (3.3), pode-se verificar que o coeficiente $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ possui uma estrita relação somente com os dados, o que o traz como possíveis variáveis aleatórias com valor esperado $E(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \boldsymbol{\beta}$ e $Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \sigma^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$, sendo \mathbf{X} a matriz experimental delimitada através da superfície de resposta.

A partir da estimativa do polinômio por meio dos coeficientes, que representam cada uma das respostas, foi necessário identificar a correlação entre as respostas originais, no caso um problema para dois objetivos. Conseqüentemente se faz necessário a remoção desta correlação entre os pares de dados.

Visto que possam existir correlações com diferentes características, tanto em sua magnitude quanto ao sentido, cabe salientar que não foram feitos testes para outros pares de correlação, podendo ser uma excelente oportunidade para novas pesquisas na área. Outras situações presentes na literatura como correlação positiva entre pares de respostas com sentido de otimização antagônicos, o algoritmo do *NBI* pode ser utilizado diretamente sem remoção da correlação (DUARTE COSTA et al., 2015).

Afim de separar em grupos de respostas não correlacionados, a análise fatorial pode ser promissora, desde que a correlação entre as respostas seja maiores que 0,30 (SALMASNIA et al., 2013).

A aplicação de análise fatorial para problemas biobjetivos, envolve a composição de um novo problema, como pelo menos mais duas respostas Nesta etapa se faz necessário a determinação das variâncias experimentais de ambas respostas originais, visando reescrever um novo problema de otimização, agora com quatro respostas.

A variância experimental pode ser determinada partindo da matriz de variância-covariância dos coeficientes estimados $[Cov(\hat{\beta})]$, além de conduzir a intervalos de confiança $(1-\alpha)$ para novas observações conforme Eq. (3.4).

$$CI_{(1-\alpha)} = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 [1 + \mathbf{x}_0^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_0]} \quad (3.4)$$

Aplicando valor esperado na média no ponto \mathbf{X}_0 , temos:

$$E[\hat{Y}(\mathbf{x})|\mathbf{x}_0] = \mathbf{x}_0^{(m)T} [(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^T \mathbf{Y})] \quad (3.5)$$

Consequentemente a variância esperada:

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})|\mathbf{x}_0] = \sigma^2 [\mathbf{x}_0^{(m)T} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_0^{(m)}] \quad (3.6)$$

Logo, pode-se observar pela Eq. (3.6) que a variância da previsão está diretamente ligada à escolha do ponto \mathbf{x}_0 , o que denota que pontos mais internos ao arranjo de superfície de resposta possuem menor o erro de previsão.

Em contrapartida, pontos muito externos ao arranjo de superfície de resposta, podem levar a variâncias grandes, o que implicaria a problemas de instabilidade no processo. Neste contexto, a determinação de um ponto ótimo está paliativamente ligado com a minimização da variância $Var[Y(\mathbf{x})]$, que pode ser escrita na forma algébrica conforme a Eq. (3.7).

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_i} \right\}_{\hat{\beta}_i}^2 \sigma_{\beta_i}^2 + 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_i} \right\}_{\hat{\beta}_i} \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_j} \right\}_{\hat{\beta}_j} \times r_{\beta_i \beta_j} \times \sqrt{\sigma_{\beta_i}^2 \sigma_{\beta_j}^2} \right\} \quad (3.7)$$

Devido ao fato do uso de um *design* de experimentos, mais precisamente uma superfície de resposta, as colunas que configuram a matriz são independentes, portanto não correlacionadas entre si, o que implica que os coeficientes estimados também não serão correlacionados. Assim, o segundo termo da Eq. (3.7) pode ser eliminado e a variância pode ser escrita:

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_i} \right\}_{\hat{\beta}_i}^2 \sigma_{\beta_i}^2 \quad (3.8)$$

Na Eq. (3.8) o quadrado de sigma beta é obtido da diagonal principal de [Cov(β)]. Uma superfície de resposta com k=3, a equação de Var[Y(x)] assumirá a seguinte forma:

$$\begin{aligned} Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = & \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_0} \right\}_{\hat{\beta}_0}^2 \sigma_{\beta_0}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_1} \right\}_{\hat{\beta}_1}^2 \sigma_{\beta_1}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_2} \right\}_{\hat{\beta}_2}^2 \sigma_{\beta_2}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{11}} \right\}_{\hat{\beta}_{11}}^2 \sigma_{\beta_{11}}^2 \\ & + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{22}} \right\}_{\hat{\beta}_{22}}^2 \sigma_{\beta_{22}}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{33}} \right\}_{\hat{\beta}_{33}}^2 \sigma_{\beta_{33}}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{12}} \right\}_{\hat{\beta}_{12}}^2 \sigma_{\beta_{12}}^2 + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{13}} \right\}_{\hat{\beta}_{13}}^2 \sigma_{\beta_{13}}^2 \\ & + \left\{ \frac{\partial[\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial\beta_{23}} \right\}_{\hat{\beta}_{23}}^2 \sigma_{\beta_{23}}^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Resolvendo as derivadas parciais em função dos coeficientes podemos escrever:

$$\begin{aligned} Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = & \sigma_{\beta_0}^2 + x_1^2 \sigma_{\beta_1}^2 + x_2^2 \sigma_{\beta_2}^2 + x_3^2 \sigma_{\beta_3}^2 + x_1^4 \sigma_{\beta_{11}}^2 + x_2^4 \sigma_{\beta_{22}}^2 + x_3^4 \sigma_{\beta_{33}}^2 + x_1^2 x_2^2 \sigma_{\beta_{12}}^2 \\ & + x_1^2 x_3^2 \sigma_{\beta_{13}}^2 + x_2^2 x_3^2 \sigma_{\beta_{23}}^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Uma vez que a função objetivo Var[Y(x)] é uma função convexa (todos os coeficientes serão positivos), o ponto de minimiza a variância será o centro do arranjo, o que consequentemente não irá atender o valor de E[Y(x)]. Isso implica em encontrar um determinado ponto que possa configurar-se em uma solução de compromisso sempre minimizando a Var[Y(x)].

O problema de otimização que era biobjetivo passa agora a se configurar em quatro respostas principais, $E[\hat{Y}1(\mathbf{x})]$, $E[\hat{Y}2(\mathbf{x})]$, $Var[\hat{Y}1(\mathbf{x})]$ e $Var[\hat{Y}2(\mathbf{x})]$. Presente nesta etapa análise fatorial pode ser aplicada para separação dos grupos de respostas.

Supondo que estas variáveis possam ser agrupadas por suas correlações, todas as variáveis que pertencem a um grupo específico serão altamente correlacionadas entre si, porém possuirão correlações muito baixas com variáveis de outros grupos (Johnson & Wichern, 2007).

Um modelo fatorial postula que um vetor aleatório \mathbf{X} , com “ p ” componentes, com um respectivo vetor de médias “ μ ” e matriz de variância-covariância “ Σ ”, é linearmente dependente de algumas variáveis aleatórias F_1, F_2, \dots, F_m , denominadas *Fatores comuns*, e “ p ” fontes adicionais de variação denominadas erros (ou, fatores específicos), tal que:

$$\underset{(p \times 1)}{\mathbf{X}} - \underset{(p \times 1)}{\boldsymbol{\mu}} = \underset{(p \times m)}{\mathbf{L}} \underset{(m \times 1)}{\mathbf{F}} + \underset{(p \times 1)}{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (3.11)$$

Na Eq. (3.11), \mathbf{L} é a matriz de carregamento dos fatores que pode ser calculada a partir de uma decomposição spectral da matriz de variância-covariância, tal que:

$$\boldsymbol{\Sigma} = \lambda_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1^T + \lambda_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2^T + \dots + \lambda_p \mathbf{e}_p \mathbf{e}_p^T = \begin{bmatrix} \sqrt{\lambda_1} \mathbf{e}_1 & \sqrt{\lambda_2} \mathbf{e}_2 & \dots & \sqrt{\lambda_p} \mathbf{e}_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{\lambda_1} \mathbf{e}_1^T \\ \sqrt{\lambda_2} \mathbf{e}_2^T \\ \vdots \\ \sqrt{\lambda_p} \mathbf{e}_p^T \end{bmatrix} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T \quad (3.12)$$

A análise fatorial é uma extensão de análise de componentes principais, visto que, o carregamento na análise fatorial (*Loading*) é uma composição do componente principal conforme a Eq. (3.13).

$$\text{Loading} = \mathbf{e}_1 \times \sqrt{\lambda_1} \quad (3.13)$$

Onde e_1 representa os autovetores da matriz variância-covariância e $\sqrt{\lambda_1}$ a raiz quadrada dos respectivos autovalores. Neste contexto, o uso da análise fatorial sem utilização de uma forma de rotação dos eixos coordenados, constitui basicamente na própria análise de componentes principais. Como a covariância pode ser escrita como $\Sigma = E(\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu})(\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu})^T$, então, espera-se que:

$$\Sigma = E[(\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu})(\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu})^T] = E[(\mathbf{L}\mathbf{F} + \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{L}\mathbf{F} + \boldsymbol{\varepsilon})^T] = E[(\mathbf{L}\mathbf{F} + \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{L}^T\mathbf{F}^T + \boldsymbol{\varepsilon}^T)] \quad (3.14)$$

Aplicando a distributiva no valor esperado vem:

$$\Sigma = E[\mathbf{L}\mathbf{F}(\mathbf{L}^T\mathbf{F}^T) + \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{L}^T\mathbf{F}^T) + (\mathbf{L}\mathbf{F})\boldsymbol{\varepsilon}^T + \boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}^T] \quad (3.15)$$

$$\Sigma = \underbrace{\mathbf{L}E(\mathbf{F}\mathbf{F}^T)\mathbf{L}^T}_\mathbf{I} + \underbrace{E(\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{F}^T)\mathbf{L}^T}_0 + \underbrace{\mathbf{L}E(\mathbf{F}\boldsymbol{\varepsilon}^T)}_0 + \underbrace{E(\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}^T)}_\Psi = \mathbf{L}\mathbf{L}^T + \Psi \quad (3.16)$$

Onde “ Ψ ” é a matriz diagonal formada pelas variâncias específicas “ ψ_i ”, tal que $\psi_i = \sigma_i^2 - h_i^2$. O termo h_i^2 denomina-se “comunalidade” e é calculado como a soma de quadrados dos carregamentos fatoriais associados à i -ésima variável dos “ m ” fatores comuns.

O conjunto original de respostas, pode ser representado por fatores não correlacionados constituindo os Escores Fatoriais, representados pelos dados originais padronizados Z e a matriz de carregamentos L , conforme a Eq. (3.17).

$$\mathbf{F} = \mathbf{Z}[\mathbf{L}(\mathbf{L}^T\mathbf{L})^{-1}] \quad (3.17)$$

Nesta etapa foi feito a análise e otimização utilizando o algoritmo do *NBI* ao problema agora reduzido após extração de dois grupos de médias e variâncias pela análise fatorial.

O *NBI* constitui de algumas etapas principais, que fundamentam inicialmente a construção de uma matriz “Payoff” de ótimos individuais conforme a Eq. (3.18).

$$\Phi = \begin{bmatrix} f_1^*(x_1^*) & \dots & f_1(x_i^*) & \dots & f_1(x_m^*) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_i(x_1^*) & \dots & f_i^*(x_i^*) & \dots & f_i(x_m^*) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_m(x_1^*) & \dots & f_m(x_i^*) & \dots & f_m^*(x_m^*) \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

As linhas da matriz representada na Eq. (3.18) na forma matricial, formam diagonais fundamentadas em valores máximos e mínimos. A diagonal principal, representa os valores considerados como pontos de utopia e podem matematicamente descritos conforme Eq. (3.19).

$$f^U = [f_1^*(x_1^*) \quad \dots, \quad f_i^*(x_i^*) \quad \dots, \quad f_m^*(x_m^*)]^T \quad (3.19)$$

De forma análoga, os outros pontos pertencentes a Eq. (3.20) representam os pontos de Nadir.

$$f^N = [f_1^N \quad \dots, \quad f_i^N \quad \dots, \quad f_m^N]^T \quad (3.20)$$

A partir da utilização desses dois pontos extremos, a função escalonada pode ser descrita, visando principalmente regularizar a análise em problemas com escalas muito diferentes.

$$\bar{f}(x) = \frac{f_i(x) - f_i^U}{f_i^N - f_i^U} \quad i = 1, \dots, m \quad (3.21)$$

Para o caso bidimensional, a expressão que representa o algoritmo do *NBI* pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 & \text{Min } \bar{f}_1(\mathbf{x}) \\
 & \text{s.t.: } \bar{f}_1(\mathbf{x}) - \bar{f}_2(\mathbf{x}) + 2w - 1 = 0 \\
 & \quad g_j(\mathbf{x}) \geq 0 \\
 & \quad 0 \leq w \leq 1
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Onde $\bar{f}_1(\mathbf{x})$ e $\bar{f}_2(\mathbf{x})$ representam duas funções objetivo escalonadas.

Portanto suponha-se então, que existam funções objetivo com elevada correlação positiva entre os pares de respostas e deva-se utilizar o algoritmo do *NBI* para otimizar as duas respostas concomitantemente, ambas sendo maximizadas.

Então será necessário projetar tais funções em um novo Sistema de eixos independentes, o que pode ser realizado pela utilização de escores de componentes principais. Entretanto, a Análise de Componentes Principais (MCP) não é capaz de gerar eixos independentes que tenham o mesmo grau de importância. Logo, estendendo a ideia de redução de dimensionalidade para eixos de mesmo grau de importância, pode ser proposto a utilização de escores fatoriais rotacionados para substituir os grupos de funções objetivo correlacionadas. Deste modo, a fronteira de Pareto pode ser construída de forma a representar o modelo real em um contexto mais técnico do processo, ou seja, evidenciando características imperceptíveis no campo macroscópico.

3.2 Método de Pesquisa

Dentro do contexto da forma a qual foi desenvolvida esta pesquisa, inserido na área de experimentação, foi utilizado um processo de tratamento de efluentes líquidos, direcionado especificamente ao tratamento de uma solução do corante alaranjado de

metila (composto padrão), a fim de modelar, otimizar e validar tal metodologia proposta nesta tese *NBI-FA*.

Portanto, especificamente foi utilizado um método experimental, constando de um tratamento de determinado resíduo líquido com elevado potencial poluidor a cursos d'água. Além da cor o qual confere este tipo de composto em solução, a carga orgânica também pode ser consideravelmente elevada, consumindo o oxigênio presente na água diminuindo conseqüentemente a capacidade de autodepuração (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2008)(M. G., 2009).

A escolha deste composto parte do conceito básico de composto padrão, que diz respeito a organização da molécula de acordo com os grupos funcionais, de fácil manipulação e boa estabilidade química em solução. Seria um pouco mais complexo a utilização de qualquer outro composto que não possui uma característica conhecida, visto que o objetivo principal é propor e validar o modelo *NBI-FA*.

A partir da validação do método dentro do conceito experimental, o mesmo pode ser facilmente extrapolado para fins mais práticos como aplicação em efluentes reais, muito comum em indústria de corantes ou até mesmo tinturarias. Qualquer aumento de escala, deve primeiro passar por conhecimento prévio da literatura, experimentos, *design* e modelos (CHOI; KANG, 2013). As experiências à escala laboratorial podem ser prognósticos que são significativos para o comportamento em larga escala (SEO; HAN, 2014). Assim, todos os efeitos de condições de demandas, podem ser determinadas e otimizados em escala de laboratório visto que, modelos detalhados não são necessários para fins de *scale-up* (CHOI; KANG, 2013).

Neste contexto justifica-se o uso de um composto modelo alaranjado de metila, que mesmo sendo um composto padrão, demanda tratamentos não convencionais

devido seu teor de recalcitrância, evidenciada na elevada DQO e cor. Essa redução pôde ser feita a partir do uso do ozônio como oxidante, dentro da classe de Processos Oxidativos Avançados *do Inglês Advanced Oxidation Process (AOP)*.

A rota de degradação composta da formação de subcompostos, até a própria mineralização deste composto padrão, pode ser visualizada na Figura 3.2.

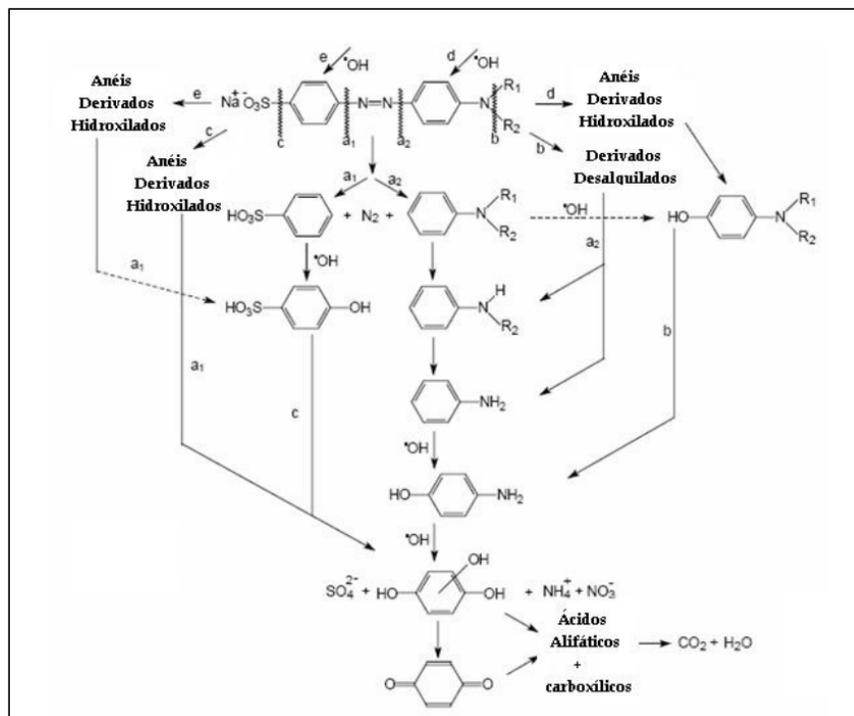


Figura 3.2- Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila em solução

Fonte: (JEFFERSON SANTOS DA SILVA, 2012)

O mecanismo de degradação elencado na Figura 3.2, não demonstra a parte cinética e termodinâmica, sendo que, não foi feito e nem foi o objetivo entrar no mérito termodinâmico do processo, até porque a temperatura permaneceu praticamente constante ao longo dos experimentos realizados em um reator de acrílico conforme mostra a Figura 3.3.

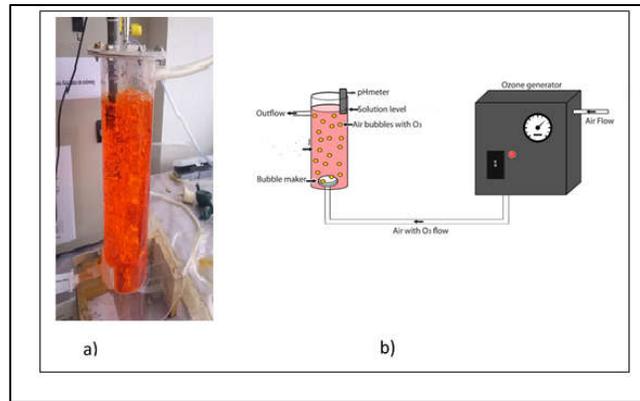


Figura 3.3- Reator de acrílico (a); Detalhes reator e ozonizador (b)

O sistema foi restringido a um volume de controle composto pelo reator e o próprio equipamento gerador de ozônio. O reator utilizado no processo de tratamento pode ser considerado um reator batelada, constituído de uma coluna de bolhas de acrílico que segue um balanço de massa conforme as Eq. (3.23)

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n} A = r_A'' \quad (3.23)$$

Onde $\frac{\partial \rho_A}{\partial t}$ representa a variação do número de mols do reagente crítico ao longo do tempo de reação, r_A'' representa a taxa de velocidade da degradação do alaranjado de metila e $\vec{\nabla} \cdot \vec{n} A$ a diferencial do volume deste reator.

Como consideração principal para o projeto deste reator operando em um sistema bifásico, podemos adotar que a variação de volume do meio reacional é praticamente constante, ou seja, portanto, rearranjando a Eq. (3.23) e integrando nos intervalos de conversão de $(0-X_f)$ temos:

$$V = C_{i0} \times \int_0^{x_f} \frac{dX_i}{-r_i} \quad (3.24)$$

Onde, r_i corresponde a taxa de reação, ou velocidade de reação e C_{i0} a concentração inicial do O_3 presente no meio e dX_i representa a diferencial da conversão do alaranjado de metila.

3.3 Formulação do Problema Multiobjetivo para o processo utilizado

A fim de elencar o problema multiobjetivo, que possui como respostas originais a remoção de DQO e de cor, a maximização de ambas as respostas seria um alvo a ser atingido durante a execução do processo de tratamento. No entanto, altas remoções de DQO e cor, podem implicar em um processo de difícil controle ou instável, diretamente relacionado a elevadas variâncias. Qualquer processo que eventualmente seja taxado a elevados rendimentos, onera maiores montantes de energia, e conseqüentemente um aumento categórico da variância.

Levando em conta que o descarte de resíduos contaminados com elevados percentuais de carga orgânica bem como cor estão fora de padrões de descartes, as

respostas devem permanecer dentro de um intervalo de confiança conforme estabelecido pelo CONAMA.

Considerando que um processo real de tratamento envolve constantes diferenças físico químicas e termodinâmicas, torna-se importante a definição de uma faixa de níveis que otimiza ambas as respostas, visto que a modificação dos caudais se faz necessário *setups* diferentes, para que as respostas se mantenham em um intervalo de confiança.

Fundamentalmente, os fatores juntamente com os níveis foram escolhidos de acordo com a literatura para o tipo de tratamento que foi utilizado, conforme já mencionado na introdução desta tese.

A partir das respostas obtidas a partir da experimentação, foram construídos os modelos referentes as duas respostas remoção de cor referenciada no texto como $Y_1(x)$ e DQO como $Y_2(x)$, devendo ambas serem maximizadas.

Para construção dos modelos foi utilizado uma superfície de resposta *CCD*, devido a maior área de abrangência do espaço de solução em comparação com método Box - Benkhen e arranjos do tipo face centrada, já percorridos anteriormente, além da referência de vários trabalhos na literatura que utilizam deste tipo de superfície (ASLAN; CEBECI, 2007; BALAN; SATHISHKUMAR; PALVANNAN, 2012; CHANDRA et al., 2014; LI et al., 2013; SHAYKHI; ZINATIZADEH, 2014; SOLTANI et al., 2014).

A partir dos modelos quadráticos construídos, verificou-se uma elevada correlação positiva entre as respostas principais, remoção de cor e DQO.

A fim da remoção da correlação entre as respostas, seguindo a etapa do fluxograma da Figura 3.1, optou-se por aplicar método MCP, visto sua simplicidade

e eficácia. Para aplicação deste método, se fez necessário a determinação das variâncias referentes as respostas. Consequente a desta etapa foi formulado um novo problema de otimização, o qual teve como mérito principal a minimização da variância e a maximização do valor esperado referente a média das respostas.

A partir da extração dos componentes pelo método MCP, observa-se a remoção da correlação entre as respostas, fato que possibilitava a inversão da fronteira, porém a separação de *clusters* de respostas não foi bem satisfeita, gerando dúvida na correlação entre os grupos.

Entretanto, nesta etapa fez-se uso do método de análise fatorial, juntamente com rotação dos eixos pelo método varimax, visando a remoção da correlação entre as respostas e a maior efetividade na separação de *clusters*. A partir desta análise, verificou-se um aumento na separação entre as respostas, possibilitando a determinação dos fatores F_1 e F_2 , cada qual representando um *cluster* de resposta específico para $Y_1(x)$ e $Y_2(x)$.

A partir de F_1 e F_2 , estes fatores foram inseridos na matriz da superfície de resposta, onde foi possível determinar novos coeficientes para construção dos modelos representativos e conseqüentemente sua otimização a partir do método *NBI*.

Neste contexto, a utilização da análise fatorial com rotação dos eixos, associado ao método Varimax, favorece a separação das respostas em *clusters*, além da remoção da correlação, o que torna um contexto mais favorável para construção da fronteira de Pareto e conseqüentemente a otimização simultânea dos grupos de fatores.

O algoritmo do método *NBI*, pôde ser aplicado a partir da emprego da análise fatorial, e portanto, inicialmente foi construída a matriz *payoff*, que corresponde a otimização individual de cada uma das funções objetivo, nesta etapa representada

pelos fatores F_1 e F_2 , possibilitando assim a construção da fronteira agora com correlação positiva.

De forma esquemática podemos definir o método experimental desta tese segundo a Figura 3.4.

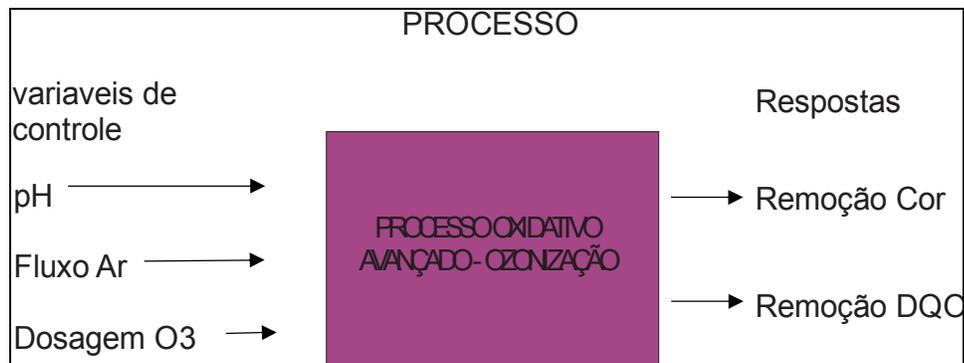


Figura 3.4- Diagrama do processo

Vale ressaltar novamente que os fatores controláveis de entrada, bem como os níveis e as respostas, foram selecionadas de acordo com a literatura (ABU AMR; AZIZ, 2012; ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013a; KWON et al., 2012; LUCAS; PERES; LI PUMA, 2010; PUSPITA; RODDICK; PORTER, 2015; SÁNCHEZ-POLO; RIVERA-UTRILLA; ZAROR, 2002; ZENG et al., 2013).

Apesar de inúmeros fatores para o processo de tratamento da solução de alaranjado de metila, optou-se pela restrição dos três fatores escolhidos, devido principalmente ao tipo de oxidante utilizado.

3.4 Procedimento experimental

Um *CCD* gerado a partir de dois níveis e três fatores ($2^k=2^3=8$), seis pontos axiais ($2k=6$) e seis pontos centrais, concluindo um total de 20 experimentos realizados de forma randomizada afim de diminuir qualquer erro sistematizado.

Tendo em vista a verificação da pertinência do modelo relacionado ao tratamento de uma solução de alaranjado de metila utilizando ozônio como fonte oxidante, foi construído e validado na Universidade Federal de São João Del Rei um equipamento de geração de ozônio, com capacidade de geração de 34 g/h em uma vazão de ar de 5 L.min⁻¹ conforme Figura 3.5.



Figura 3.5- Equipamento Gerador de Ozônio

Este equipamento opera em uma tensão nominal de 8 KV e uma corrente de 30 m.A. A matéria prima para geração do gás ozônio produzido por este equipamento foi o ar comprimido, sem remoção da umidade, transportado até o equipamento por

meio de um compressor, controlado por registros e um rotâmetro na entrada do equipamento, visando controle de pressão e vazão do gás.

A determinação da dosagem de ozônio no equipamento foi feita através de uma curva de calibração, entre potência do equipamento e dosagem de ozônio gerado. A curva de calibração foi realizada segundo método iodométrico de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). Este método atribui a determinação da concentração do ozônio gasoso através da titulação de uma solução de iodeto de potássio em meio ácido, onde foi borbulhado ozônio gasoso, por uma solução de tiosulfato de sódio de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 3.6 mostra os padrões de titulação bem como o ponto de viragem observado pela transparência da solução presente o erlemeyer.



Figura 3.6- Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio do equipamento.

Durante a titulação deve ser utilizado solução de amido como indicador, a fim de facilitar a visualização do ponto de final da titulação, caracterizado pela passagem da cor azul da Prússia para solução incolor conforme Figura 3.7

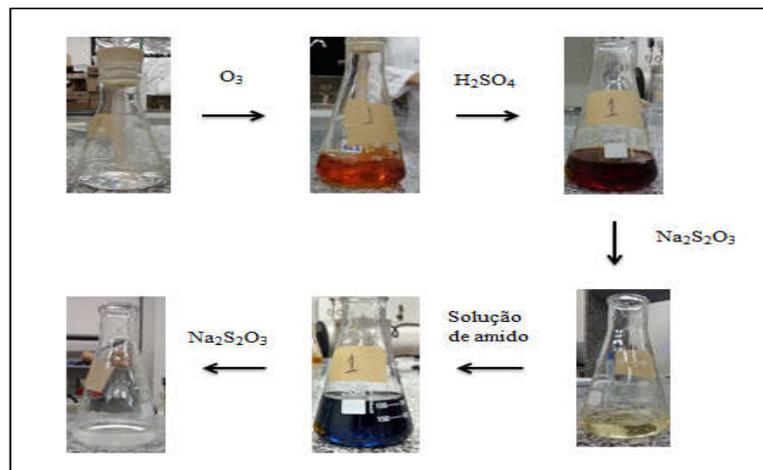


Figura 3.7- Etapas para determinação da concentração do ozônio gasoso

A fim de identificar a capacidade de geração do equipamento de ozônio, foram feitos ensaios a partir de diferentes potencias no equipamento, controlada através de um potenciômetro, determinando as dosagens de ozônio a partir do método iodométrico. Através dos dados de concentração de ozônio e a potência do equipamento foi possível construir uma curva de calibração conforme Figura 3.8.

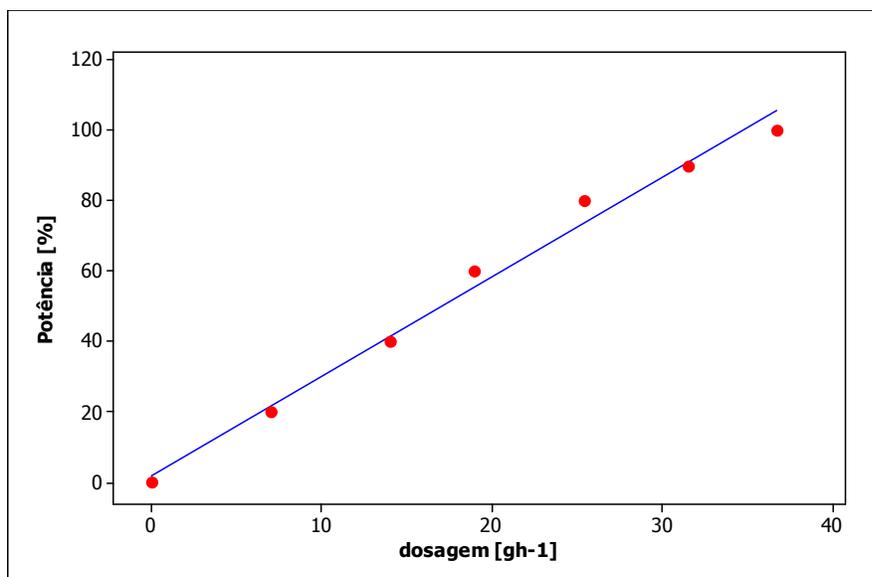


Figura 3.8- Curva calibração do equipamento gerador de ozônio

O meio de reação ou o reator o qual foi utilizado, consta de cilíndrico de acrílico com volume útil de três litros, parametrizado nas dimensões de 10 cm de diâmetro externo e 40 cm de altura, com espessura de parede de 5 mm.

Este reator é dotado de um dispersor de bolhas cerâmico esférico de 5 cm de diâmetro, responsável pelo aumento do processo de difusão do gás no líquido, através da quebra da tensão superficial da solução. Alaranjado de metila da empresa Vetec 99% de pureza foi pesado em uma balança analítica, e dissolvido em água destilada em balões volumétricos de um litro, a fim de gerar uma concentração de 100 mg.L^{-1} .

A Tabela 3.1 mostra os fatores bem como os níveis utilizados para construção do modelo. Como já citado anteriormente, dentre os fatores mais pertinentes para um processo de ozonização, foram escolhidos pH, vazão de ar e dosagem de ozônio.

Tabela 3.1- Dados do Planejamento Experimental

Fatores	Unidade	Níveis				
		-1,68	-1,00	0	1,00	1,68
pH		3	5	7	9	11
Fluxo ar	L.min ⁻¹	2	3	5	7	9
Dosagem O₃	g.h ⁻¹	8	13	18	21	34

Assim como na literatura, os níveis foram escolhidos segundo critério de um processo oxidativo avançado com utilização de ozônio como fonte de oxidante. A partir desse critério, observa-se na Tabela 3.1, que as distâncias entre os níveis balanceados não são as mesmas, visto a necessidade de adequação devido característica peculiar do processo.

Portanto, o pH foi escolhido em uma faixa ácida, passando pela neutra até básico. Isso porque este tipo de processo pode ser distribuído ao longo dessa faixa, através do mecanismo direto, pH mais ácidos, ou indireto, pH mais básicos (BELTRÁN, 2004).

Uma das vantagens de utilizar o pH = 7 como um dos níveis está na possibilidade de verificação nesta condição em detrimento ao comportamento das respostas ao final do tratamento, o que possibilita o descarte posterior sem a correção devida do pH, que deve se encontrar por legislação entre 6,5 a 8,0. Isso pode definir reduções de custo consideráveis, tanto no gasto de reagentes como na deposição de um tanque para correção do pH.

Quando se trata de vazão de ozônio, há um estudo relacionado a transferência de massa do gás para o líquido, o que poderia neste contexto aumentar a degradação do corante devido ao maior tempo de permanência do gás no líquido. Portanto vazões

mais elevadas podem contextualizar bolhas maiores e menor transferência de massa, referida ao tempo de residência do gás em solução.

Os níveis associados a dosagem de ozônio, estão diretamente ligados a capacidade do equipamento, visto que maiores dosagens implicariam em maiores potências e conseqüentemente maiores custos advindos da parte elétrica.

Cada batelada foi realizada em um tempo fixo de 60 minutos, efetuando coletas de alíquotas em intervalos permanentes de dez minutos, possibilitando a verificação da degradação ao longo da experimentação. Sendo assim, para cada experimento foram coletadas 7 amostras, sendo a primeira no tempo zero ($t=0$), utilizada como padrão de degradação. A média da degradação, tanto da cor quanto da DQO foi realizada segundo a Eq. (3.25).

$$\% \text{ Degradação} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.25)$$

Onde C_i representa a concentração no tempo zero e C_f a concentração referente a um tempo qualquer de reação dentro dos 60 minutos.

A degradação da cor foi determinada por espectrometria no UV visível em um comprimento de onda de 470 nm, característico ao pico da maior absorção da cor referente ao composto em solução. Uma curva de calibração previamente construída em padrões conhecidos de concentrações de solução de alaranjado de metila foi preparada como forma de padronizar as medidas. Essas soluções de concentrações conhecidas foram preparadas a partir da pesagem do corante sólido em uma balança analítica, previamente seco em uma estufa a $105^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, seguido da etapa de solubilização do corante em água destilada em um balão volumétrico de 1 litro. A

determinação da DQO foi realizada segundo a técnica 5220 do Standard Methods 1998, que define o método em refluxo fechado, a partir da oxidação do resíduo em uma solução de dicromato de potássio 1eq.L^{-1} em meio ácido durante duas horas em um termodigestor a $150 \pm 5^\circ\text{C}$. O sistema utilizado durante o processo pode ser visualizado conforme Figura 3.9.

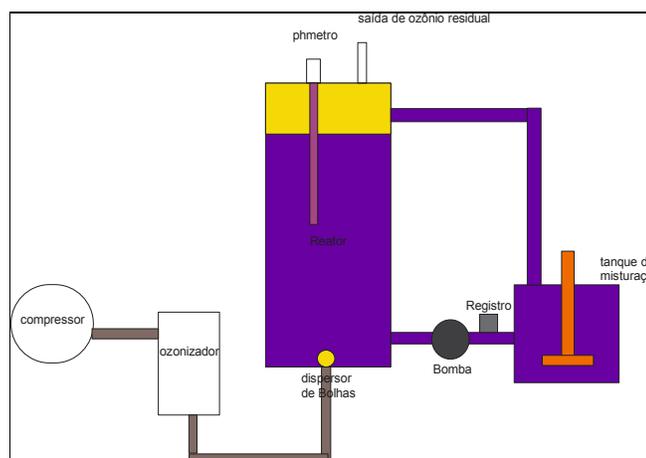


Figura 3.9- Ilustração do sistema do processo de tratamento

A tubulação utilizada em acrílico e PVC a fim de diminuir a possibilidade de ataque oxidante do gás ozônio presente na solução. O eletrodo do pHmetro foi mantido permanentemente no interior do reator através de um orifício na parte superior. O pH da solução foi mantido através da adição de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambas soluções na concentração de 1 mol.L^{-1} . A saída de ozônio residual foi introduzida em um recipiente (*kitassato*) de 250 mL, onde o gás foi destruído em solução de iodeto de potássio em meio ácido (*off gás*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do *Design Experimental*

A superfície de resposta é um método que deve ser empregado posterior a análise do arranjo fatorial completo ou fracionado que tem por mérito verificar a variância dentro dos experimentos. Para isso é testado a existência ou não de curvatura no modelo que se refere diretamente aos níveis escolhidos.

Neste contexto, foi primeiramente identificado a curvatura do modelo para remoção de DQO e cor através do fatorial completo, gerado pelo 2^k experimentos juntamente com 6 pontos centrais.

O teste de hipótese para a curvatura denotou valores de p-valor 0,004 e 0,007 para a redução de cor e DQO respectivamente, constatando curvatura em ambos modelos, justificando a construção da superfície a partir do *CCD*.

Assim, foram executados os experimentos referentes ao *setup* dos pontos axiais, e com isso a matriz experimental referente a superfície de resposta pôde ser preenchida.

Cada experimento foi realizado em três réplicas, e a média da redução de cor e DQO é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Arranjo CCD e respostas experimentais

Parâmetros Codificados			% red cor	%red DQO
pH	Fluxo ar	Dosagem O ₃		
-1	-1	-1	81,02	74,69
1	-1	-1	85,03	84,12
-1	1	-1	69,87	65,44
1	1	-1	83,21	79,32
-1	-1	1	89,78	85,13
1	-1	1	81,45	78,97
-1	1	1	90,02	82,69
1	1	1	89,06	88,02
-1,68	0	0	83,24	70,96
1,68	0	0	95,42	85,96
0	-1,68	0	87,89	79,98
0	1,68	0	87,67	80,87
0	0	-1,68	65,43	65,05
0	0	1,68	86,28	83,28
0	0	0	89,78	82,08
0	0	0	90,78	88,96
0	0	0	87,25	87,65
0	0	0	87,82	86,28
0	0	0	86,48	84,78
0	0	0	91,00	89,89

De acordo com a Tabela 4.1, através de uma simples observação, fica claro como já citado anteriormente que a redução de cor ocorre de forma mais preponderante que a carga orgânica medida em termos de DQO (Kaulbach, 1996). No entanto pode-se observar que a redução da DQO ocorre de forma efetiva, visto que nenhum dos valores de remoção foram menores que 50%, e ambos se comportaram dentro do padrão de descarte.

A partir da análise do *CCD*, foi possível a construção das funções objetivo, a partir dos coeficientes β_i , β_{ii} e β_{ij} determinados através da análise de regressão (*OLS*) conforme mostrado na Eq (3.1). De forma genérica as funções objetivo podem ser descritas conforme Eq. (4.1).

$$y = \beta_0 + \beta_1 pH + \beta_2 FA + \beta_3 DO + \beta_{11} pH^2 + \beta_{22} FA^2 + \beta_{33} DO^2 + \beta_{12} pH.FA + \beta_{13} pH.DO + \beta_{23} FA.DO \quad (4.1)$$

Onde *FA* representa o fluxo de ar e *DO* dosagem de ozônio bem como suas respectivas interações. Os coeficientes deste modelo podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Coeficientes estimados para modelos quadráticos completos

Coeficientes	Respostas	
	Redução de cor $Y_1(x)$	Redução DQO $Y_2(x)$
β_0	88,864	86,521
β_1	2,090	3,493
β_2	-0,402	-0,435
β_3	4,851	4,533
β_{11}	0,092	-2,320
β_{22}	-0,456	-1,625
β_{33}	-4,672	-3,839
β_{12}	2,088	1,993
β_{13}	-3,330	-3,018
β_{23}	2,603	2,583

Coeficientes em **negrito** indicam termos significativos

Um teste de hipótese foi formulado para verificar a significância de cada fator no modelo, a partir de um grau de confiabilidade de 95%, condicionando que para todo p-valor menor que 0,05 como definido no capítulo 2, existe elevado grau de importância no fator correspondente nas respostas almejadas.

A análise de regressão mostrou-se efetiva para as duas respostas, obtendo valores de ajustes (R_{-adj}), acima de 85%. Pode-se ainda verificar que tanto para os modelos construídos para remoção de cor e DQO, não houve falta de ajuste, que também pode ser verificado a partir da formulação de outro teste de hipótese também evidenciado no capítulo 2, indicada por valores de p-valor maiores que 0,05.

O Fator fluxo de ar não foi significativo de acordo com o teste de hipótese, sua remoção do modelo não evidenciou grandes melhoras significativas no ajuste. Portanto optou-se por manter este fator ao modelo.

Foi possível então a partir dos coeficientes determinados na análise do *CCD*, descrever os dois modelos para cada uma das respostas $Y_1(x)$ e $Y_2(x)$, conforme evidenciado nas Eq. (4.2) e Eq. (4.3) respectivamente.

$$Y_1 = 88,864 + 2,090 pH - 0,402 FA + 4,850 DO + 0,091 pH^2 - 0,456 FA^2 - 4,672 DO^2 + 2,087 pH.FA - 3,330 pH.DO + 2,602 FA.DO \quad (4.2)$$

$$Y_2 = 86,520 + 3,493 pH - 0,435 FA + 4,532 DO - 2,319 pH^2 - 1,625 FA^2 - 3,838 DO^2 + 1,992 pH.FA - 3,017 pH.DO + 2,582 FA.DO \quad (4.3)$$

Como já descrito anteriormente no capítulo 3, foram determinadas as duas variâncias correspondentes a fim de aplicar MCP para remoção da correlação elevada e positiva entre respostas, conforme a Eq. (3.12).

O desvio padrão de uma estimativa de um coeficiente de regressão mede a precisão das estimativas do valor desconhecido do coeficiente do modelo. O erro padrão do coeficiente é sempre positivo. Constantemente pode-se usar do erro padrão do coeficiente para medir a precisão da estimativa do coeficiente. Quanto menor o erro padrão, mais precisa é a estimativa. O quociente entre coeficiente e erro padrão determina um valor do teste t. Se o valor p-valor associado à estatística t for menor que o nível alfa, pode-se concluir que o coeficiente é significativamente diferente de zero.

A Tabela 4.3 mostra os valores destes coeficientes e de suas respectivas variâncias determinadas a partir do método *OLS*.

Tabela 4.3- Erro padrão dos coeficientes e variâncias

Erro Padrão para Y_1	Var[$Y_1(x)$]	Erro Padrão para Y_2	Var[$Y_2(x)$]
1,004	6,690	1,238	8,220
0,666	6,690	0,818	8,220
0,666	6,690	0,818	8,220
0,666	6,690	0,818	8,220
0,649	6,690	0,797	8,220
0,649	6,690	0,797	8,220
0,649	6,690	0,797	8,220
0,871	6,690	1,069	8,220
0,871	8,078	1,069	9,924
0,870	8,078	1,069	9,924
	8,078		9,924
	8,078		9,924
	8,078		9,924
	8,078		9,924
	1,004		1,238
	1,004		1,238
	1,004		1,238
	1,004		1,238
	1,004		1,238
	1,004		1,238

Uma análise dos efeitos principais bem como as interações foi realizada a fim de verificar quais os melhores níveis de ajustes que maximizam as respostas $Y_1(x)$ e $Y_2(x)$. Para isso foi utilizada ANOVA conforme mostra a Tabela 4.4 e Tabela 4.5.

Tabela 4.4- ANOVA para redução da cor

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Média Quadrática	F ₀	p-value
Regressão	9	880,103	97,789	16,130	0,000
Linear	3	383,204	127,735	21,060	0,000
Quadrática	3	319,142	106,381	17,540	0,000
Interação	3	177,756	59,252	9,770	0,003
Falta de Ajuste	5	42,189	8,438	2,290	0,193
Erro Puro	5	18,450	3,690	-----	-----
Total	19	940,742	-----	-----	-----

Tabela 4.5- ANOVA para redução de DQO

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Média Quadrática	F ₀	p-value
Regressão	9	891,610	99,068	10,840	0,000
Linear	3	449,824	149,941	16,400	0,000
Quadrática	3	283,828	94,609	10,350	0,002
Interação	3	157,957	52,652	5,760	0,015
Falta de Ajuste	5	50,077	10,015	1,210	0,419
Erro Puro	5	41,341	8,268	-----	-----
Total	19	983,028	-----	-----	-----

Pode-se verificar a partir das Tabelas 4.4 e 4.5 que os modelos ajustam bem tanto para modelos lineares quanto para modelos quadráticos. Como busca-se a otimização do processo posteriormente, foi optado pelo modelo quadrático. Este modelo representa bem o processo real de tratamento da solução do corante alaranjado de metila.

Ainda afim de avaliar como foram realizados os experimentos, ou seja, se os erros tipo I foram preponderantes no resultado final enviesando os modelos, foram feitos os testes de resíduos de Anderson Darling como segue a Figura 4.1.

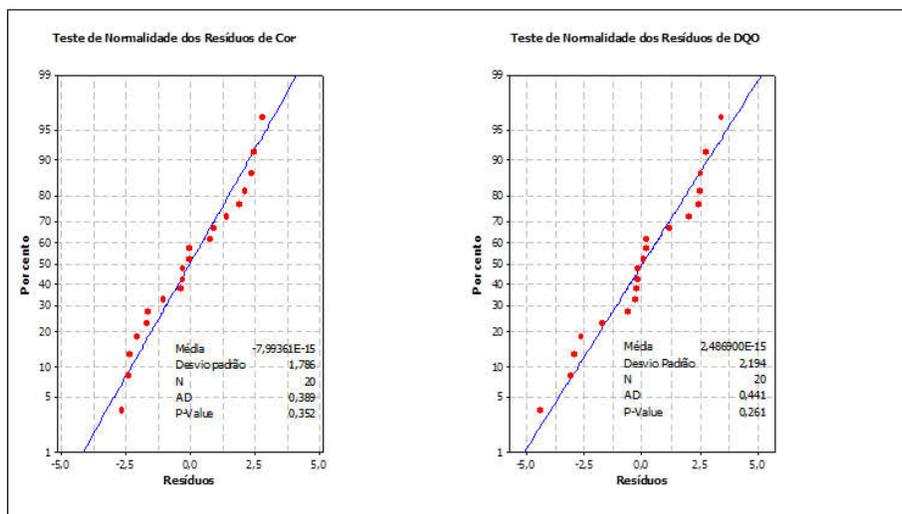


Figura 4.1- Teste de Normalidade para os resíduos relativos as respostas Cor e DQO

A partir da Figura 4.1 para efeitos de validação da experimentação, pode-se verificar que ambos resíduos estão distribuídos de forma normal, contextualizando uma execução desses experimentos de forma satisfatória.

Qualquer interferência que apareça no decorrer dos experimentos e não possa ser excluída ao final da análise (ruídos), pode prejudicar substancialmente o comportamento final dos modelos e posteriormente na otimização final. Porventura a análise de resíduos ao final de qualquer teste, torna-se um parâmetro inclusive de qualidade dos resultados finais.

4.2 Análises dos efeitos principais

O efeito principal pode ser denotado como a diferença média observada na resposta quando uma alteração proposital é feita em um nível dos fatores de entrada.

Qualquer que seja o processo a identificação do comportamento das variáveis de entrada é primordial antes de aplicar qualquer método de otimização, visto que, torna possível a verificação de um possível caminho de ascendência para valores ótimos esperados (*step ascendent*). Essa identificação desses fatores, bem como seus respectivos níveis, atribui um poder maior do teste da experimentação, sendo que, para determinados níveis temos o aumento ou a diminuição de um parâmetro de resposta.

Dentro deste contexto, foram avaliados os efeitos de cada um dos fatores responsáveis modificação da resposta. Os fatores que foram controlados durante a experimentação foram: pH, fluxo de ar e dosagem de ozônio. O primeiro e o último foram muito significativos com valores de p-valor menores que 0,05, sendo o segundo qualificado pela hipótese nula, ou seja, sua variação não proporcionou alterações significativas no resultado final das respostas.

O efeito do pH e da dosagem de ozônio na redução de cor e DQO, em ambos casos positivos, evidenciam que qualquer perturbação em seu nível para mais, ocorrerá uma mudança no resultado final das respostas, conduzindo uma melhoria na qualidade das respostas. Verifica-se também que a alteração do fluxo de ar não altera de forma significativa as respostas finais. Este comportamento pode ser verificado através da Figura 4.2.

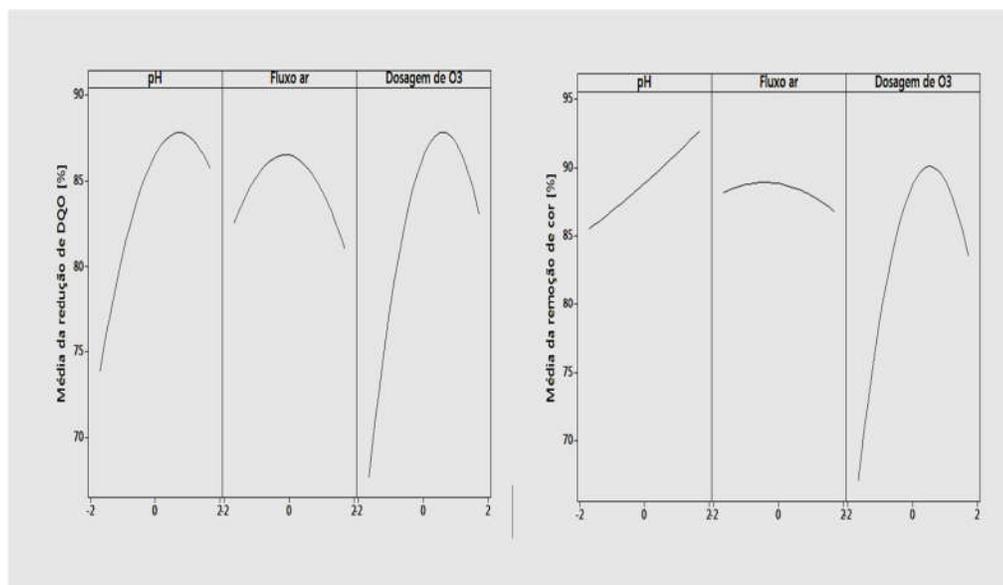


Figura 4.2- Gráficos dos efeitos principais

Segundo Bagha et al., (2010), o ozônio é um poderoso oxidante, contribuindo na formação de radicais hidroxilas, preferencialmente em pH's mais elevados, ou seja, em meio mais básico. Devido a este elevado potencial de oxidação, o ozônio pode efetivamente quebrar as ligações duplas conjugadas de cromóforos de corantes, assim como outros grupos funcionais (BELTRÁN, 2004). Neste contexto elevados fluxos de ozônio podem efetivamente concretizar a degradação da matéria orgânica, e consequentemente a redução de DQO e cor, que são proporcionais.

Além da geração de ozônio a partir de descarga barreira dielétrica (*DBD*), produz também peróxido de hidrogênio, que também configura-se como um oxidante (TANG et al., 2009). Portanto em pH's mais elevados favorece a formação de radicais hidroxilas a partir das reações mostradas nas Eq. (4.4) e Eq. (4.5):



Porventura o meio básico caracterizado pela presença de hidroxilas HO^- favorece a decomposição do ozônio e formação do radical peroxigenio, que em posterior reação novamente com o ozônio, forma três radicais hidroxilas OH , aumentando assim a velocidade de degradação dos compostos orgânicos bem como a redução de cor justificando o resultado da análise estatística elencada pelos efeitos principais.

No entanto em função dos efeitos apresentados na Figura 4.2, não se pode definir ainda qual seria a melhor dosagem de ozônio e pH, sendo necessário aplicação de métodos de otimização.

Apesar da influência direta do fluxo de ar na transferência de massa do ozônio, para fase líquida no interior do reator (BELTRÁN, 2004), o mesmo não se mostrou significativo a partir da análise dos efeitos principais. Este fato pode ser evidenciado devido à altura da coluna de bolhas, sendo esta pouco suficiente para saturação do gás ozônio.

A saturação do gás ozônio ocorre preferencialmente em sistemas fechados, onde a pressão pode atuar como um facilitador da difusão do gás no líquido. No entanto como o reator operou em pressão atmosférica, a transferência de massa do gás para o líquido não se mostrou efetiva. Colunas com alturas maiores favorecem um maior caminho preferencial do gás ao longo da coluna, o que facilita o processo de

difusão, e conseqüentemente a saturação do ozônio no meio. Neste contexto podemos escrever matematicamente segundo Eq. (4.6):

$$\frac{dCO_3}{dL} = k \quad (4.6)$$

Ou seja, a diferencial da concentração de ozônio ao longo da coluna do reator é constante em qualquer ponto. Portanto mesmo em vazões mais baixas que propiciam a maior difusão do ozônio na coluna, devido a menor velocidade de ascensão das bolhas, a altura da coluna do reator ainda foi insuficiente.

A produção de radicais hidroxilas acresce com o gradual aumento da potência, conseqüentemente o aumento da dosagem no interior do reator. Este fato pode ser evidenciado na Figura 4.2, onde uma inflexão no gráfico demonstra um valor ótimo de ozônio. Com o aumento da potência, ocorre uma ionização mais efetiva das moléculas de água e oxigênio no interior do gerador de ozônio. No entanto quando a potência é aumentada em valores extremos, ocorre a formação de radiação UV, podendo afetar a descarga a partir da mudança da frequência da micro descarga (TANG et al., 2009). Além disso pode haver um aumento significativo na produção de gases do tipo NO_x, os quais são responsáveis por consumirem os átomos de oxigênio causando ainda a diminuição da formação de radicais peroxigenio, intermediário responsável para formação de radicais hidroxilas. Quando se utiliza de ar úmido para a geração de ozônio, a remoção da DQO se comporta de forma linear (TANG et al., 2009). Isso também pode ser demonstrado pelos dados experimentais conforme mostrado na Figura 4.3.

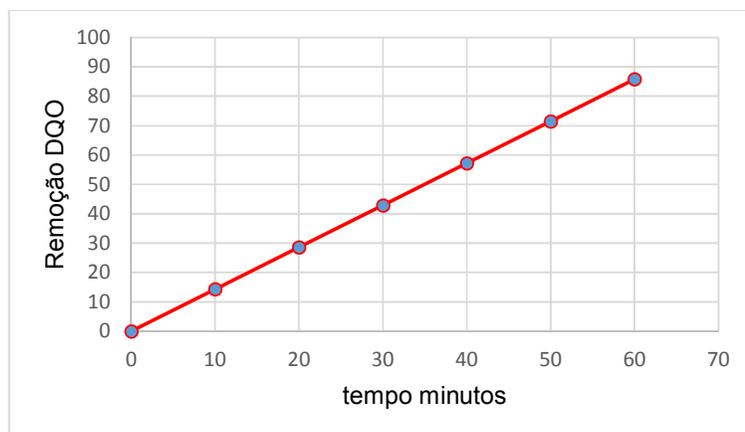


Figura 4.3- Comportamento Linear da remoção de DQO no tempo

Este fato ainda estudado e relatado por (TANG et al., 2009), indica que o ozônio ataca a dupla ligação do nitrogênio do composto azo por substituição eletrolítica, explicando o comportamento linear da redução da carga orgânica.

A dosagem de ozônio se mostrou significativa em ambas respostas, elencando que um aumento na dosagem favorece as respostas. Todavia para a redução de cor a magnitude deste efeito é superior em relação a redução de DQO. Isso já foi mencionado, visto que, pequenas dosagens de ozônio é capaz de quebrar a ligação do cromóforo e conseqüentemente remover a cor (ARSLAN-ALATON; COKGOR; KOBAN, 2007).

4.3 Análise dos efeitos das interações entre os parâmetros

Juntamente com as análises dos efeitos principais discutidas na seção 4.2, as interações podem demonstrar características praticamente invisíveis ao processo, que

em muitos casos são decisivas como critério final de decisão. Essas características podem ser físico-químicas implícitas ao processo, que não podem ser negligenciadas.

A Tabela 4.6 bem como a Figura 4.4 evidenciam essas interações entre as quais serão avaliadas e discutidas individualmente.

Tabela 4.6- ANOVA para interações entre os fatores

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Média dos Quadrática	F0	p-value
pH*FA	1	34,861	34,861	5,750	0,037
pH*DO	1	88,711	88,711	14,630	0,003
FA*DO	1	54,184	54,184	8,940	0,014

FA – Fluxo de ar; DO – Dosagem de ozônio

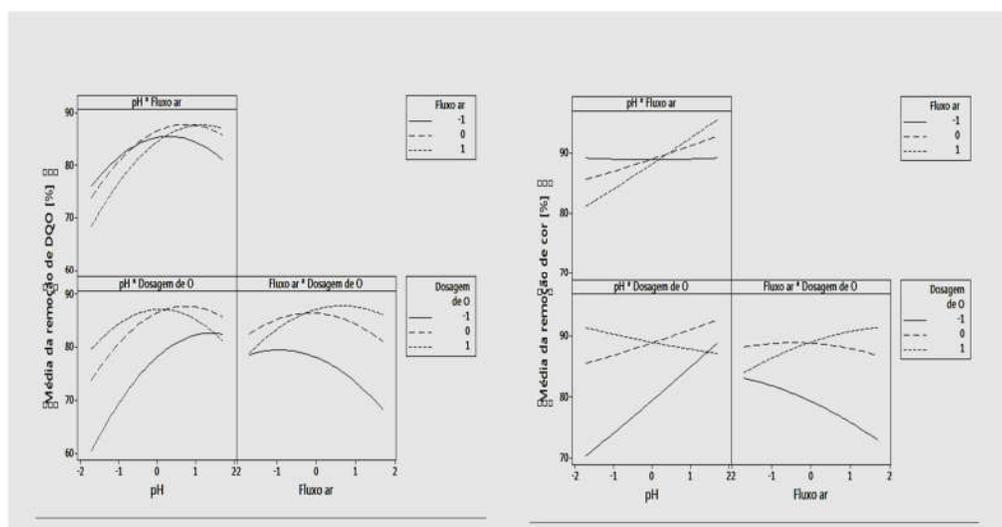


Figura 4.4- Interação para redução de cor e redução DQO

Mesmo não havendo significância do efeito principal fluxo de ar como já discorrido, sua interação com o pH é evidenciada como relevante ao processo. É sabido que quando o ar entra em contato com água em um recipiente, ou qualquer outra solução, ocorre uma ligeira variação do pH do meio. Isso se deve ao fato de compostos como o dióxido de carbono que presentes no ar podem ser absorvidos pela

água formando compostos de caráter ácido como ácido carbônico, que em constante instabilidade mantém o equilíbrio químico conforme reação referente a Eq. (4.7):



Esse equilíbrio pode ser deslocado para a esquerda conforme ocorra a redução da temperatura do meio aquoso sendo a recíproca verdadeira (Lei de Henry).

Portanto tal significância entre o fluxo de ar e o pH pode ser explicada conforme previsto pela Lei de Henry (solubilidade dos gases em temperaturas diferentes), Lei de Fick (transferência de massa do gás na água). As figuras (4.5) e (4.6), representam a superfície e o gráfico de contorno que evidenciam esta interação entre pH x Fluxo de ar nas respostas.

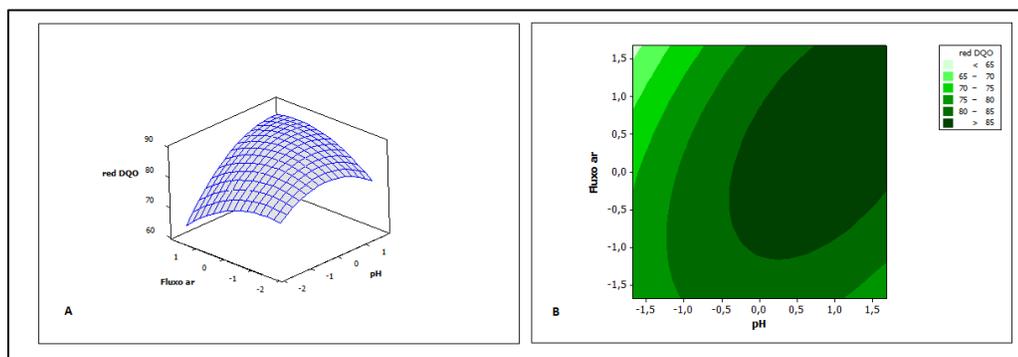


Figura 4.5- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B)

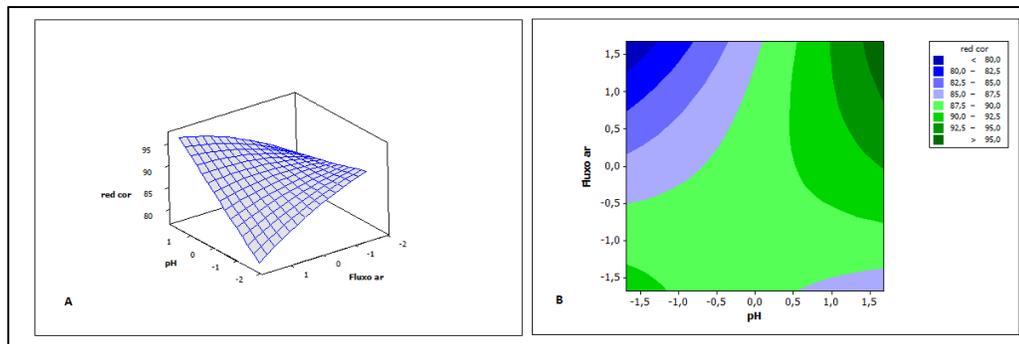


Figura 4.6- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)

Quando tratamos da interação entre a dosagem de ozônio e o pH, torna-se um pouco mais claro visto que a absorção do ozônio na solução depende intimamente da concentração de eletrólitos que estão presentes no meio. É esperado que o ozônio molecular seja mais oxidante em meio ácido (BELTRÁN, 2004), contudo com uma menor seletividade e menos tempo de permanência do radical ao meio. Sendo assim, os radicais hidroxila aumentam sua concentração quando o meio se encontra em pH maiores que 7,0 .

Inicialmente pode ser esperado um aumento na velocidade de degradação do alaranjado de metila a partir da ozonização quando ocorre um aumento do pH via adição de hidróxido de sódio. De fato, o ozônio reage com compostos orgânicos na água através do caminho (direto) via mecanismo molecular e através do caminho (indireto) por meio de radicais hidroxila (JAVIER BENITEZ; ACERO; REAL, 2002). Esse aumento dos radicais hidroxila presente ao meio são devido as seguintes reações (ARSLAN-ALATON; AYTEN; OLMEZ-HANCI, 2010).



Balcioglu e Ötker (2003) estudaram o efeito do pH na remoção de DQO e aromaticidade na ozonização. Para um efluente contendo antibiótico de uso veterinário encontraram as mais baixas remoções de DQO (79 %) a pH 11 comparado ao pH 7 (88 %) o qual pode ser explicado pelo fato que a formulação deste antibiótico contém aditivos inorgânicos, os quais podem atuar com sequestrantes de radicais livres a pH = 11. O processo de ozonização em pH = 11 não aumenta a performance do processo de ozonização devido ao fato que o adicional sequestrante de *OH (HCO₃⁻ / CO₃²⁻) presente na solução compensou a aceleração da decomposição de ozônio a *OH em pH alcalino. Como uma consequência, a alta velocidade de remoção de Carbono Orgânico Total foi encontrada como 28% em pH=7, quando a reação por radicais se tornou efetiva e simultaneamente o efeito inibidor dos íons carbonato não foi muito pronunciado (Alaton et al., 2002). Em pH's abaixo de sete, o ozônio reage diretamente com substratos solúveis, contudo, em pH's alcalinos o ozônio dissolvido reage indiretamente através da geração de *OH radicais que são cineticamente mais atrativos do que ozônio molecular (Alonso et al., 2002). Esplugas et al. (2002) observaram que no processo de ozonização os melhores resultados foram obtidos a pH básico porque o caminho de reação por radical foi aumentado com o pH.

Diante do exposto, o teste da ANOVA para a interação entre pH e dosagem de ozônio condiz com o aspecto físico-químico do processo, conforme é ilustrado pelas figuras (4.7) e (4.8).

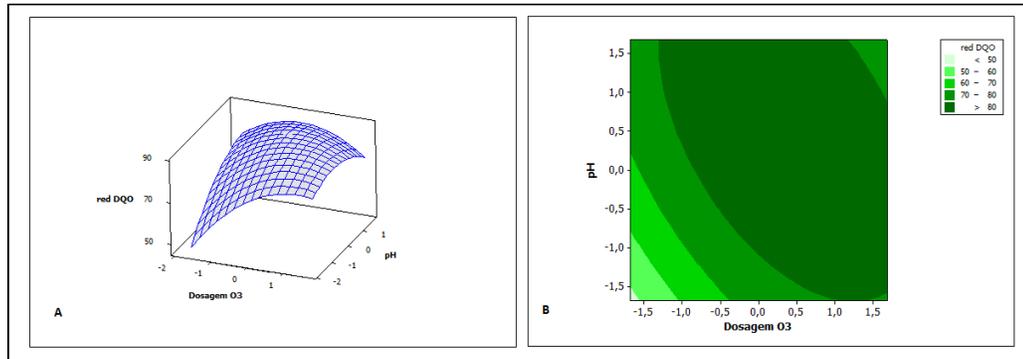


Figura 4.7- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B)

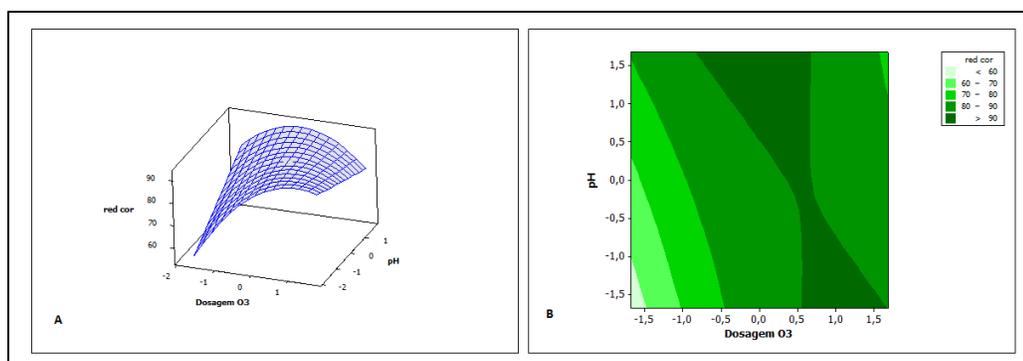


Figura 4.8- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)

A relação do aumento do fluxo de ar pode produzir maior quantidade de ozônio molecular, desde que, o reator de produção tenha a capacidade de conversão do caudal de ar introduzido ao mesmo. No entanto esta relação entre os fatores também pode ser facilmente visualizada segundo aspecto físico. As superfícies bem como os gráficos de contorno sugestivamente ilustram a relação discutida das interações e podem ser visualizadas nas figuras (4.9) e (4.10).

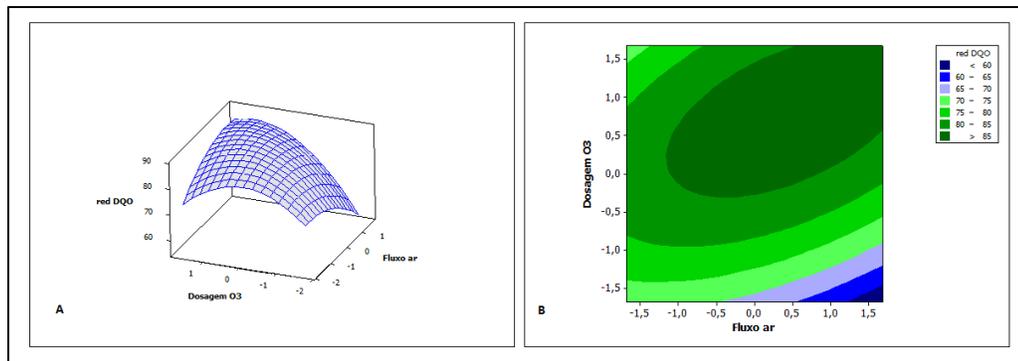


Figura 4.9- Superfície para remoção de DQO (A) e Gráfico de contorno (B)

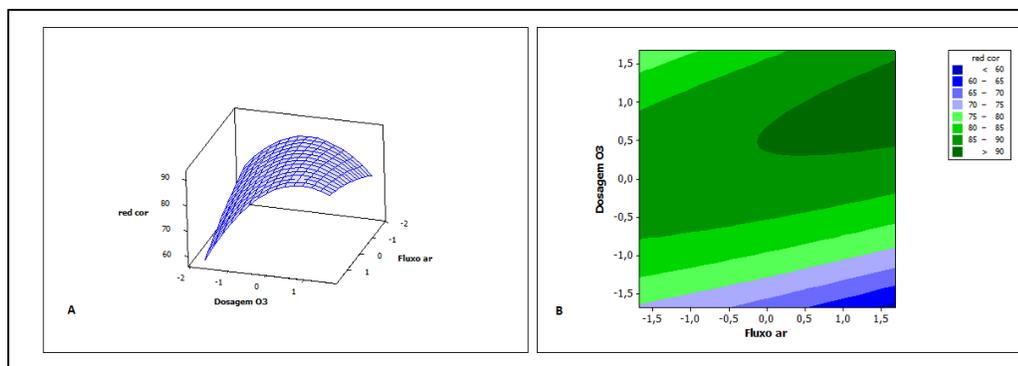


Figura 4.10- Superfície para remoção de cor (A) e Gráfico de contorno (B)

A remoção de cor é mais significativa para valores maiores de pH e fluxo de ar, evidenciando mais uma vez que este efeito apesar de não ter sido significativo como efeito principal estatisticamente, seria um fator importante, porém para uma coluna do reator pouco maior. Também a dosagem de ozônio média, evidencia uma melhor redução da cor, mesmo para *ranges* de pH maiores. Este fato também está ligado ao aumento da dosagem de ozônio, relacionado a Eq. (4.9) que reflete a maior absorção do ozônio ao meio reacional.

Através principalmente dos gráficos de contorno, fica restrita determinação de respostas ótimas, mesmo com a determinação de regiões ótimas. O grande problema

que nessas regiões elencadas como ótimas, pode ocorrer valores excelentes das médias das respostas, porém com elevadas variâncias experimentais.

Portanto fica claro a importância de um algoritmo de otimização multiobjetivo para determinação destes pontos.

4.4 Otimização: o problema multiobjetivo

Tendo em vista o método *NBI* como técnica de otimização multiobjetivo, levando em consideração o processo em questão para remoção de cor $Y_1(x)$ e DQO $Y_2(x)$, fazendo uso da Eq. (3.22) referente ao algoritmo do *NBI*, a fronteira de Pareto pode ser construída em função da maximização de ambas funções objetivo conforme a Figura 4.11.

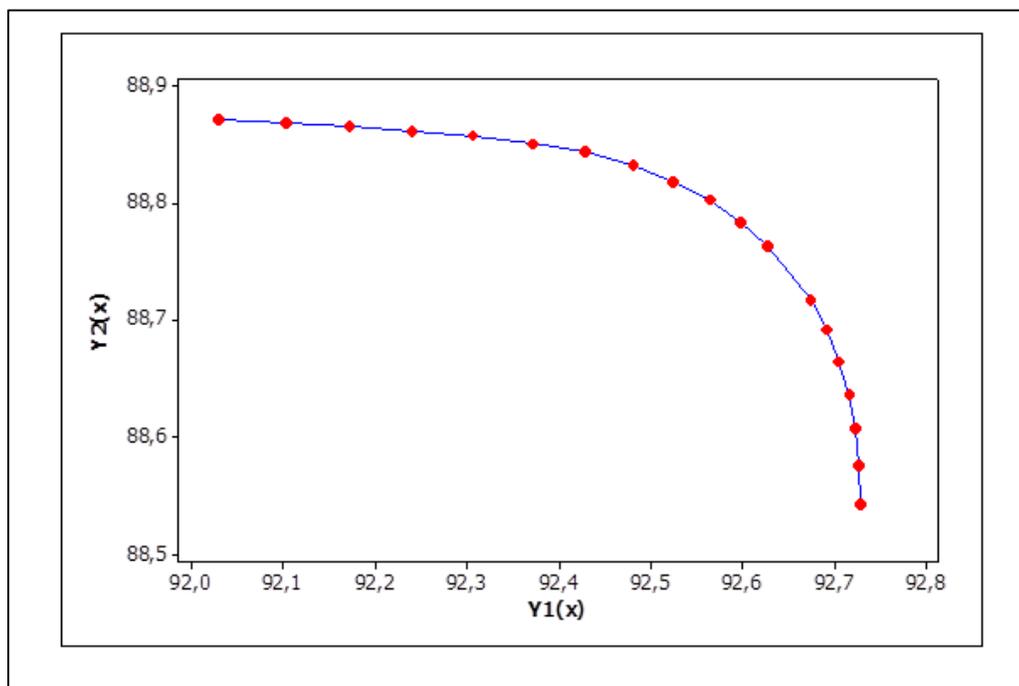


Figura 4.11- Fronteira de Pareto para $Y_1(x)$ x $Y_2(x)$.

A partir da análise da fronteira Figura 4.11, verifica-se justamente o oposto, ou seja, a fronteira é invertida com correlação negativa de 0,904. Portanto os resultados, apesar da fronteira ser equispaçada, estão equivocados.

O que acontece nestes casos é que como os pesos atribuídos a restrição do *NBI*, são complementares quando priorizamos uma das funções designamos a menor importância da outra. Neste contexto a fronteira passa ter comportamento com correlação negativa. Isto pode ser verificado em quaisquer métodos de otimização multiobjetivo.

Portanto como aspecto de comparação, outros métodos de otimização multiobjetivo foram investigados, dentre eles: método de somas ponderadas (*WS*) e Método critério global diretamente.

Quando se aplica esses métodos, além da fronteira possuir regiões que não possuem pontos ótimos (deficiência já discutida de ambos métodos), da mesma forma que no *NBI*, a correlação da fronteira é invertida. Este comportamento é mostrado na Figura 4.12.

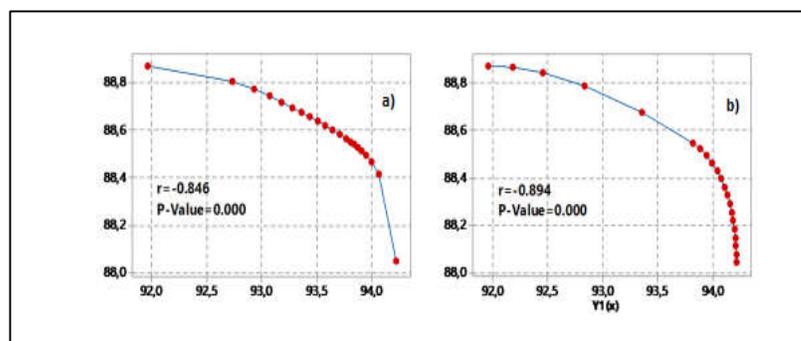


Figura 4.12- Fronteiras de Pareto para $Y1(x)$ e $Y2(x)$ obtida por diferentes métodos a)

Método Critério Global; b) Somas ponderadas.

Como pode ser observado todos os métodos geram fronteiras com inversão de correlação. A Tabela 4.7 mostra a correlação entre as respostas $Y_1(x)$, $Y_2(x)$, $\text{Var}[Y_1(x)]$ e $\text{Var}[Y_2(x)]$.

Tabela 4.7- Correlação entre as respostas

	%Red Cor	% Red DQO	Var[Y1(x)]
% Red DQO	0,081 0,000		
Var[Y1(x)]	-0,313 0,179	-0,519 0,019	
Var[Y2(x)]	-0,313 0,179	-0,519 0,019	1,000 0,000

Correlação de Pearson

P-value

Observa-se através da Tabela 4.7 uma elevada correlação positiva entre redução de cor e DQO, o que poderia ser previsto devido ao aspecto químico da redução da DQO atrelado a redução de cor.

Analisando as fronteiras entre a resposta original e sua variância correspondente, ambas correlações negativas conforme mostrado na Tabela 4.7, verifica-se que as fronteiras permanecem inalteradas quanto a sua correlação, visto que, como já mencionado o aumento de energia para melhores soluções, aumenta também a variância experimental.

A Figura 4.13 mostra essas fronteiras utilizando o método *NBI* para remoção de cor e DQO em função de suas respectivas variâncias.

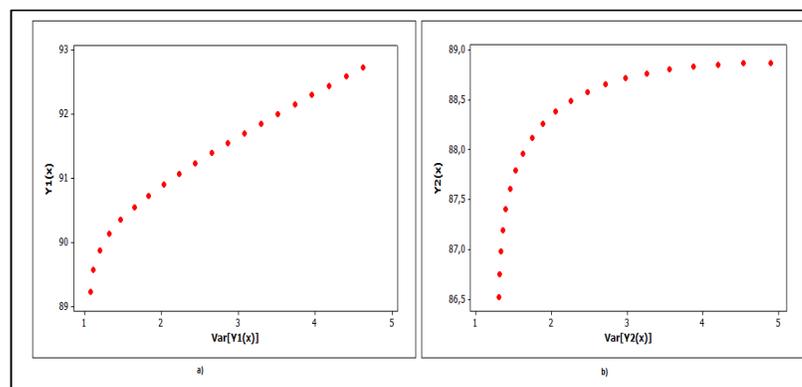


Figura 4.13- Fronteiras de Pareto: a) Y_1 vs $\text{Var}[Y_1(x)]$; b) $Y_2(x)$ vs. $\text{Var}[Y_2(x)]$

No intuito de eliminar a correlação entre as respostas a partir do método dos componentes principais, observa-se que não houve uma boa separação entre os grupos de respostas, conforme a Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Método dos Componentes Principais para as respostas

Variável	PC1	PC2
Redução Cor	-0,438	0,615
Redução DQO	-0,519	0,422
$\text{Var}[Y_1(x)]$	0,519	0,471
$\text{Var}[Y_2(x)]$	0,519	0,471

A Figura 4.14, apresenta os autovalores da matriz de correlação das respostas estudadas. No entanto o percentual de explicação de cada uma das respostas se concentra em torno de 50%, dificultando a explicação de cada grupo por determinada resposta.

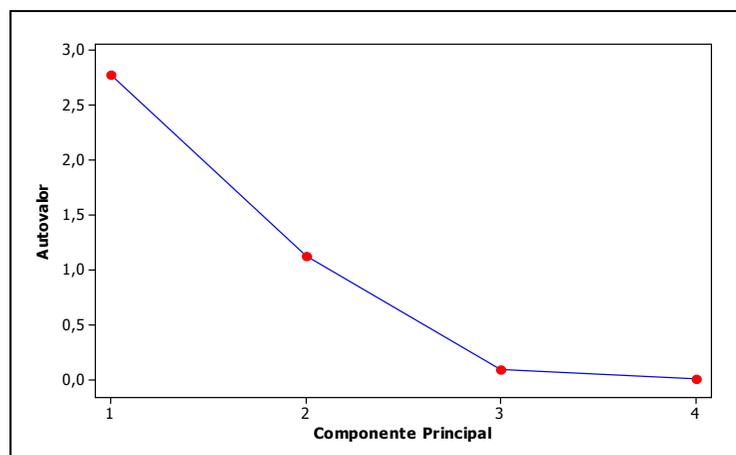


Figura 4.14- Autovalores da matriz de correlação

Pode-se observar a partir da análise de autovalores que os componentes 1 e 2 são responsáveis pela maior parte da variabilidade dos dados.

A partir da Tabela 4.8, verifica-se que a capacidade de separação em grupos das quatro respostas pelo MCP, é pouco efetiva. Portanto neste caso, não se pode garantir que não existe correlação entre os grupos separados de respostas.

Tendo em vista a baixa separação destes grupos, outra solução foi a utilização de análise fatorial com rotação pelo método varimax como sugerido no capítulo 2 por (JOHNSON; WICHERN, 2007).

A partir da análise fatorial, o problema de separação dos fatores pode ser retificado conforme mostrado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Análise fatorial para respostas com rotação VARIMAX

Variável	Fator 1	Fator 2
Redução Cor	-0,106	0,974
Redução DQO	-0,342	0,912
Var[Y1(x)]	0,977	-0,209
Var[Y2(x)]	0,977	-0,209

Analisando a Tabela 4.9, pode-se perceber que a separação das respostas aumenta consideravelmente, ou seja, a redução de cor e redução de DQO podem ser explicados pelo Fator 2 e a variância explicada pelo Fator 1 com mais de 90% de confiabilidade.

A partir da análise da Figura 4.15, fica mais fácil a visualização da separação das respostas em fatores, onde as variâncias são representadas pelo Fator 1 com *loadings* positivos e a remoção de cor e DQO fica bem representada pelo Fator 2 com *loadings* também positivos.

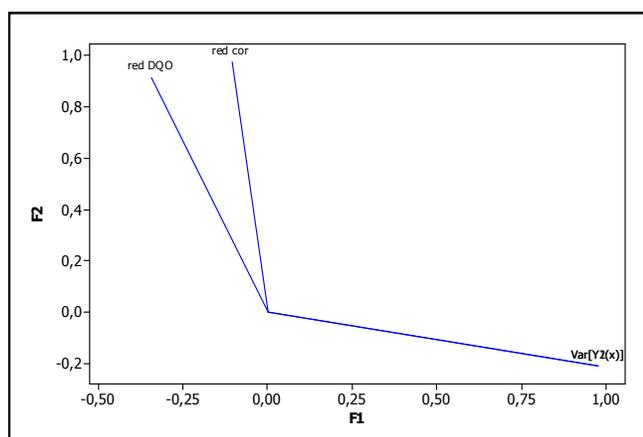


Figura 4.15- Gráfico de Loadings para as respostas

Neste contexto o problema multiobjetivo se traduz em um biobjetivo, visto que das quatro respostas foram separadas em apenas duas, representadas pelos Fatores (F_1 e F_2) conforme Tabela 4.10.

Tabela 4.10- CCD para análise fatorial (*Factory analyses*)

Ordem padrão	Ordem experimental	PtType	Blocks	pH	Fluxo ar	Dosagem O ₃	F ₁	F ₂
1	1	1	1	-1	-1	-1	0,29908	-0,7322
2	2	1	1	1	-1	-1	0,45613	0,27402
3	3	1	1	-1	1	-1	-0,0530	-2,3414
4	4	1	1	1	1	-1	0,38226	-0,2191
5	5	1	1	-1	-1	1	0,59153	0,75422
6	6	1	1	1	-1	1	0,33221	-0,3953
7	7	1	1	-1	1	1	0,58596	0,60397
8	8	1	1	1	1	1	0,58618	0,89462
9	9	-1	1	-1,6819	0	0	0,82841	-0,6904
10	10	-1	1	1,6817	0	0	1,23745	1,41030
11	11	-1	1	0	-1,6819	0	1,00099	0,34228
12	12	-1	1	0	1,6817	0	0,99938	0,38567
13	13	-1	1	0	0	1,6817	0,31014	-2,6398
14	14	-1	1	0	0	1,6817	0,97325	0,43469
15	15	0	1	0	0	0	-1,4187	0,08267
16	16	0	1	0	0	0	-1,3570	0,65085
17	17	0	1	0	0	0	-1,4604	0,25480
18	18	0	1	0	0	0	-1,4516	0,20795
19	19	0	1	0	0	0	-1,4958	-0,0126
20	20	0	1	0	0	0	-1,3463	0,73497

As colunas F_1 e F_2 representam os fatores armazenados durante na análise fatorial. Uma nova análise de superfície de resposta pode ser efetuada, agora utilizando como respostas os fatores F_1 e F_2 .

A partir dos coeficientes do modelo novamente extraídos pelo método *OLS*, as seguintes funções podem ser descritas pelas Eq. (4.11) e Eq. (4.12).

$$F_1 = -1,401 + 0,074pH - 0,0013FA + 0,155DO + 0,733pH^2 + 0,722FA^2 - 0,595DO^2 + 0,067pH.FA - 0,106pH.DO + 0,084FADO \quad (4.11)$$

$$F_2 = 0,319 + 0,424pH - 0,065FA + 0,735DO + 0,015pH^2 + 0,017FA^2 - 0,501DO^2 + 0,319pH.FA - 0,498pH.DO + 0,405FADO \quad (4.12)$$

Nesta etapa um novo *NBI* pode ser implementado nos termos das respostas F_1 e F_2 , e uma nova fronteira pode ser construída conforme mostra a Figura 4.16.

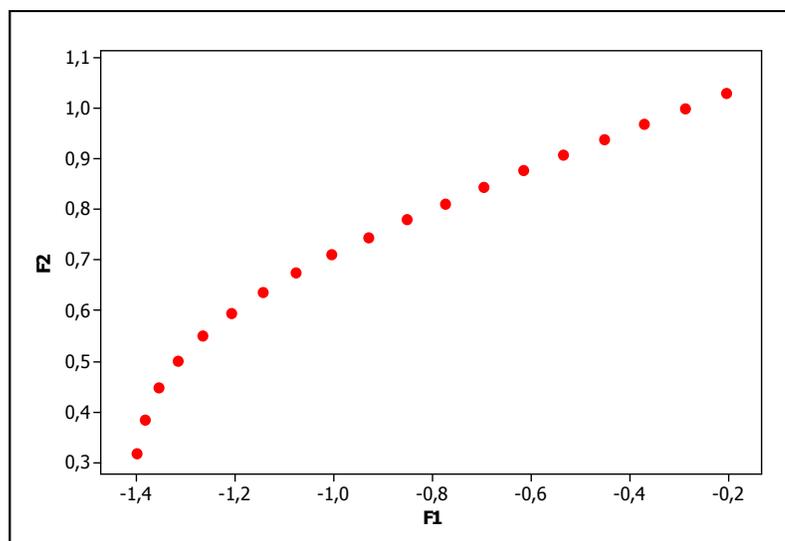


Figura 4.16- Fronteira de Pareto equispaçada para Fatores F_1 e F_2

A partir da Figura 4.16 pode-se verificar que a utilização de análise fatorial juntamente com o método *NBI*, a fronteira de Pareto pode ser construída, sem inversão da correlação.

A partir do exposto, um entrave ao método *NBI* seria justamente o efeito da elevada correlação positiva as respostas originais. Portanto a utilização da análise fatorial juntamente com análise de componentes principais, tende a resolver o este problema, não somente a inversão do sentido da fronteira, mas no sentido estrito e técnico de cada processo.

O gráfico da Figura 4.17, mostra a partir das curvas representadas pela superfície de resposta, a região viável, e conseqüentemente um ponto na região que otimiza as respostas.

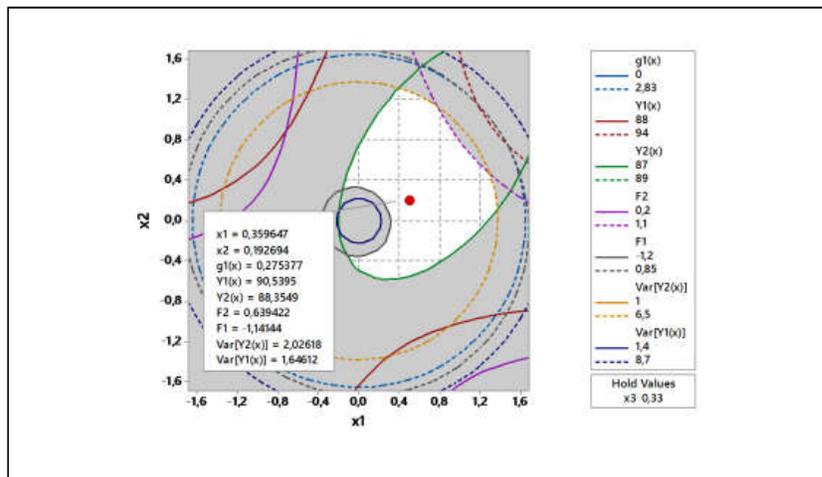


Figura 4.17- Gráfico de Contorno para as respostas

5. DISCUSSÃO TÉCNICA E ANÁLISE DAS FRONTEIRAS

Mesmo anteriormente a validação dos experimentos, as fronteiras construídas utilizando o método propostos nesta tese devem ser explicadas de forma técnica, ou seja, o processo de tratamento da solução de corante alaranjado de metila deve ser contextualizado no aspecto físico químico e cinético de acordo com as análises estatísticas.

Portanto qualquer ponto da fronteira de Pareto, contextualizado por uma resposta trivial a partir de um setup específico, deve estar de acordo com o aspecto fenomenológico.

Variações de pH em reações químicas podem ocasionar mudanças abruptas de comportamento, inclusive cinético. A concentração de eletrólitos presentes no meio ions H^+ e HO^- , pode deslocar o equilíbrio da reação e com isso mudar as taxas de degradação do composto proposto no case.

Portanto qualquer aumento do pH em uma reação no processo de ozonólise dentro da classe dos processos oxidativos avançados, favorece sempre a reação indireta, ou seja, favorece a degradação da matéria orgânica medida através da DQO através de espécies oxidantes produzidas implicitamente por mecanismos microscópicos. Em contrapartida, na reação indireta há uma expressiva formação de radicais hidroxilas (HO°), que constituem uma classe de espécies oxidantes com potencial de 2,8V (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

Como a determinação das condições ótimas foram feitas a partir da fronteira de Pareto através do método *NBI-FA*, os pontos que compõem essa fronteira gerados

a partir da atribuição de pesos, fornecem a maior redução de DQO e Cor nos níveis ótimos dos fatores pH, vazão de ar e dosagem de ozônio, que constituem *setups* diferentes. Todavia, podemos descrever que não são os diferentes pesos que movem a fronteira, são os *setups* diferentes, o que constituem diferentes discussões para cada um dos pontos da fronteira.

Assim, pode-se construir fronteiras distintas para cada uma das respostas em detrimento a um determinado fator, justamente a fim de explicar o comportamento dos diferentes *setups*. A Tabela 5.1, mostra os dados referentes a fronteira de Pareto para a redução de cor, bem como os pesos atribuídos (β) a otimização e os níveis de cada um dos fatores.

Tabela 5.1- Dados referentes a Fronteira de Pareto gerada pelo *NBI-FA*

β	pH	Fluxo O ₃	Dosagem O ₃	Y ₁ (x)
1,000	1,066	0,692	0,257	92,729
0,950	1,030	0,669	0,262	92,585
0,900	0,992	0,645	0,266	92,441
0,850	0,953	0,620	0,271	92,296
0,800	0,912	0,594	0,276	92,149
0,750	0,871	0,567	0,280	92,001
0,700	0,827	0,538	0,285	91,852
0,650	0,781	0,508	0,290	91,701
0,600	0,732	0,477	0,295	91,547
0,550	0,681	0,443	0,299	91,392
0,500	0,627	0,407	0,303	91,233
0,450	0,570	0,367	0,307	91,071
0,400	0,507	0,324	0,309	90,904
0,350	0,439	0,275	0,310	90,730
0,300	0,366	0,220	0,307	90,548
0,250	0,285	0,157	0,296	90,352
0,200	0,200	0,089	0,269	90,133
0,150	0,125	0,033	0,215	89,878
0,100	0,071	0,005	0,143	89,578
0,050	0,032	0,000	0,069	89,237
0,000	0,000	0,000	0,000	88,864

A partir dos dados listados na Tabela 5.1, um estudo mais detalhado do processo pode ser feito associando a remoção de cor em função do fator pH. Os valores de pH otimizados em função da degradação da cor podem ser vistos na Figura 5.1.

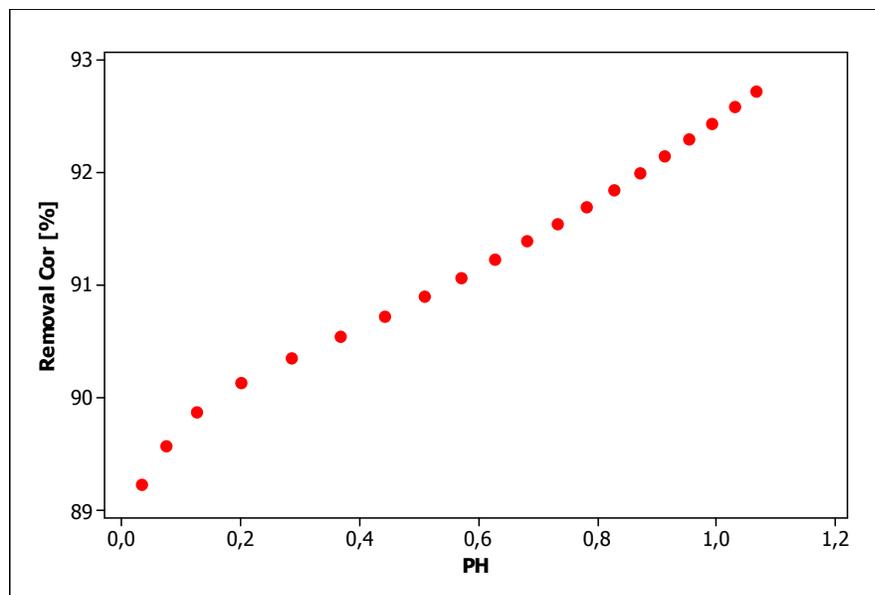


Figura 5.1- Relação remoção de cor com pH (Pontos da fronteira de Pareto).

A relação da variação do pH em uma solução mostra o quão estão presentes espécies ionizáveis do cátion H^+ e ânion OH^- . No entanto quando o ozônio está presente no meio aquoso mais básico, ou seja, quando o meio apresenta um pH mais elevado, ocorrem diferentes sinergismos entre as espécies, reagentes e produtos, podendo dividir em três etapas distintas com constantes de velocidades cinéticas bem expressivas para a formação de radicais hidroxilas, sendo listadas nas Equações (5.1 - 5.3).



(GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000)

Os k_n representam as constantes de velocidades ao longo do mecanismo cinético, conforme podem ser observados.

Em contrapartida quando se avalia a geração de radicais hidroxilas em meios mais ácidos, verifica-se um mecanismo que conduz a reação direta da oxidação do alaranjado de metila, que possui constantes de velocidade bem inferiores como por exemplo ($1 \text{ a } 10^3 \text{ Mol}^{-1} L^{-1} s^{-1}$) em relação ao mecanismo de reação indireta como representado nas Equações (5.1 – 5.3).

Portanto, a região da Figura 5.1 que compreende no intervalo de pH de (0 e 0,2) codificados ou (7,0 e 7,4) valores reais, uma ligeira curvatura é observada, podendo ser explicada através da elevada concentração de ozônio molecular presente em solução, o que pode ser demonstrado através da reação direta (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

A partir da reação química generalizada para um processo onde a mineralização do composto orgânico é atingida, podemos simplifica-la e descreve-la como Eq. (5.4).



Onde o termo A representa a solução de alaranjado de metila. Na forma cinética que representa a variação da degradação do corante em termos de cor e em função do tempo de reação, podemos descreve-la na forma diferencial como segue a Eq. (5.5).

$$\frac{dCA}{dt} = kCA[O_3] \quad (5.5)$$

Através dos níveis utilizados neste trabalho, se faz permitido uma varredura da redução de cor como resposta entre a reação direta e indireta, o que se pode concluir que em pH mais ácidos, a concentração de ozônio molecular em solução é mais expressiva, o que cineticamente descreve uma reação de pseudoprimeira ordem. Este tipo de reação é definido devido a elevada concentração de ozônio molecular presente em solução, o que ocorre em uma faixa de pH de neutro para ácido. Neste contexto a redução percentual da cor se dá basicamente através do ozônio presente, que também é um oxidante, porém menos expressivo que os radicais hidroxilas. Pela atribuição a cinética da reação, também conforme citado por (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000), a ligeira curvatura atribuída a Figura 5.1 pode ser facilmente explicada, evidenciando que a fronteira (método matemático) pode ser confrontada com o aspecto técnico.

No entanto quando ocorre o aumento do pH em uma solução através de uma inserção de um composto básico ao meio de reação, favorece de forma abrupta o mecanismo de decomposição do ozônio molecular para a formação de radicais hidroxilas beneficiando o processo de degradação da solução.

O mecanismo mostrado nas Equações (5.1 – 5.3), evidencia a geração de radicais hidroxilas, que são as espécies principais na degradação do corante em solução. Apesar a eficiente formação destes radicais, ainda existe pequena quantidade de ozônio presente no meio, no entanto a energia livre de Gibbs para o radical é menor em relação ao ozônio, devido sua instabilidade e a capacidade de reagir com as moléculas presentes.

Com isso podemos reescrever a Eq. (5.5), agora em função de uma nova constante cinética, composta pelo produto entre a constante de velocidade juntamente com a concentração de ozônio no meio conforme as Equações (5.6 e 5.7).

$$\frac{dCA}{dt} = k[HO^*]CA \quad (5.6)$$

$$\forall k.[HO] = k' \quad (5.7)$$

Através da teoria do estado estacionário, a concentração de radicais hidroxilas presente no meio pode ser praticamente imperceptível, visto que o tempo de aparecimento e decomposição se torna muito pequena, conseguinte sua quantificação é praticamente impossível.

Essa aproximação somente pode ser feita visto que a constante de velocidade “k” permanece inalterada, visto que a temperatura do sistema de reação se mantém constante ao longo da reação. Como a concentração de ozônio é muito pequena no meio, visto que sua decomposição acontece a fim da formação de radicais hidroxilas, a cinética é modificada de pseudoprimeira ordem para primeira ordem

(GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Este fato explica de forma satisfatória o comportamento linear do segundo estágio da Figura 5.1, onde em pH mais elevados a remoção da cor se comporta de forma linear, em função da cinética ditada através da variação do pH.

Analisando ainda *setups* diferentes na fronteira de Pareto, a relação entre vazão e percentual de remoção de cor, mesmo sendo não significativa no modelo matemático, pode ser explicada em termos técnicos do processo. Já foi mencionado anteriormente que uma das características principais do modelo não ter detectado significância a variação da vazão na remoção de cor seria a altura da coluna que compõe o reator. No entanto o parâmetro de transferência de massa está diretamente relacionado ao processo de difusão do gás ao longo da coluna. A Eq. (5.8) evidencia a proposta descrita através da primeira lei de Fick:

$$j = -D \frac{\partial CA}{\partial x} \quad (5.8)$$

Onde J é a difusão do gás no líquido em $[\text{massa}].[\text{tempo}]^{-1}.[\text{superfície}]^{-1}$, D a coeficiente de difusão em $[\text{superfície}].[\text{tempo}]^{-1}$ e $\frac{\partial CA}{\partial x}$ a variação da concentração ao longo de uma coluna de altura ∂x . A transferência de massa do ozônio está inteiramente relacionada, a altura do reator, além da forma da difusão deste gás no meio reacional. Portanto o dispersor de bolhas cerâmico utilizado na entrada do gás no meio reacional, aumenta consideravelmente a transferência de massa, visto que a fragmentação do gás em menores bolhas aumenta a área de transferência. Quando as bolhas de gás são consideradas macrobolhas, em um sistema aberto a pressão atmosférica, tem-se uma diminuição da difusão do gás em solução devido a

diminuição da densidade de bolhas no interior do reator (bolhas menores), o que pode ser consideravelmente melhorado com a diminuição do diâmetro dessas bolhas, através de sistemas mecânicos, físicos ou químicos. A não significância da vazão neste trabalho, pode ser justamente explicada devido ao tamanho não suficiente da coluna do reator necessário para a modelagem da transferência de massa ao longo do sistema, porém o que não foi um empecilho visto que o objetivo principal não tangi o aspecto da transferência de massa. O tamanho reduzido da coluna favorece a diminuição da retenção do gás no sistema, devido a redução do efeito da coalescência durante a fase de ascendência. Colunas maiores aumentam a possibilidade de coalescência das bolhas, facilitando a transferência de massa.

Quando se analisa a dosagem de ozônio em detrimento à redução da cor, verifica-se também graficamente dois estágios segundo a Figura 5.2.

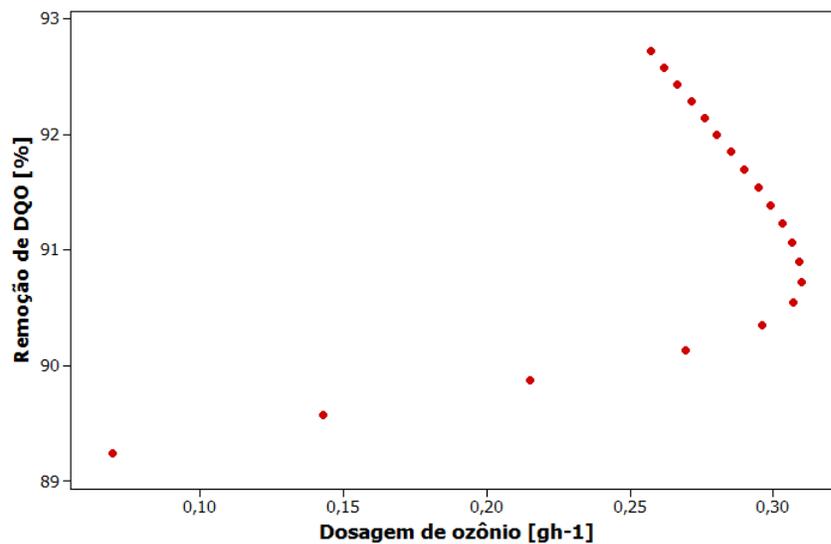


Figura 5.2- Comportamento da remoção de Cor em função da dosagem de ozônio

Quando ocorre um ligeiro aumento da potência do equipamento gerador de ozônio, a produção de radical hidroxila é aumentada. Este fato é de fácil compreensão visto que a dosagem de ozônio aumenta no meio, podendo em pH mais básicos ser convertido em radicais. No entanto quando a potência do equipamento, que tem seu pico em 200 W, é ajustada em 100 W a produção de radicais hidroxilas começa a decrescer e quando a potência é próxima de 177 W praticamente não é detectável a produção de radical hidroxilas (TANG et al., 2009).

Analisando os dois cenários distintos da Figura 5.2, a primeira parte da curva corresponde a um aumento gradativo da potência do equipamento conseqüentemente uma variação do percentual de degradação da cor mais espaçada em função da pequena mais eficiente geração de ozônio no equipamento. Aumentos gradativos da potência gera pequenas dosagens de ozônio, que mesmo em pequena quantidade é bem mais oxidante que o oxigênio, cem vezes mais oxidante, o que constitui pontos espaçados de remoção de cor. Esse espaçamento diminui com o aumento da potência, ou seja, existe um caminho de ascensão para o valor ótimo de dosagem de ozônio.

A partir do valor codificado de dosagem de ozônio correspondente a 0,30 ou não codificado de 18,9 gh^{-1} , tem-se o ponto ótimo que corresponde a uma potência do equipamento de aproximadamente 100 W. Valores marginalmente acima do ótimo podem gerar praticamente quantidades não perceptíveis de radicais hidroxilas, conforme já mencionado por (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000), o que faz com que a taxa de degradação seja diminuída de forma significativa conforme a Figura 5.2.

A mesma análise discorrida para a cor, pode também ser realizada para a remoção de DQO, conforme os dados gerados para construção da fronteira de Pareto mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Dados referentes a fronteira de Pareto para remoção da DQO

β	pH	Fluxo ar	Dosagem de O ₃	Y ₂ (x)
1,000	0,707	0,748	0,564	88,872
0,950	0,677	0,694	0,550	88,868
0,900	0,646	0,639	0,535	88,856
0,850	0,613	0,583	0,519	88,836
0,800	0,580	0,526	0,501	88,807
0,750	0,545	0,468	0,483	88,768
0,700	0,509	0,410	0,463	88,717
0,650	0,472	0,351	0,441	88,654
0,600	0,433	0,294	0,417	88,578
0,550	0,392	0,237	0,391	88,487
0,500	0,351	0,184	0,361	88,381
0,450	0,309	0,136	0,329	88,258
0,400	0,267	0,094	0,294	88,118
0,350	0,226	0,060	0,256	87,961
0,300	0,186	0,035	0,218	87,789
0,250	0,149	0,017	0,179	87,603
0,200	0,115	0,006	0,141	87,405
0,150	0,083	0,000	0,103	87,196
0,100	0,053	0,000	0,068	86,978
0,050	0,026	0,000	0,033	86,753
0,000	0,000	0,000	0,000	86,521

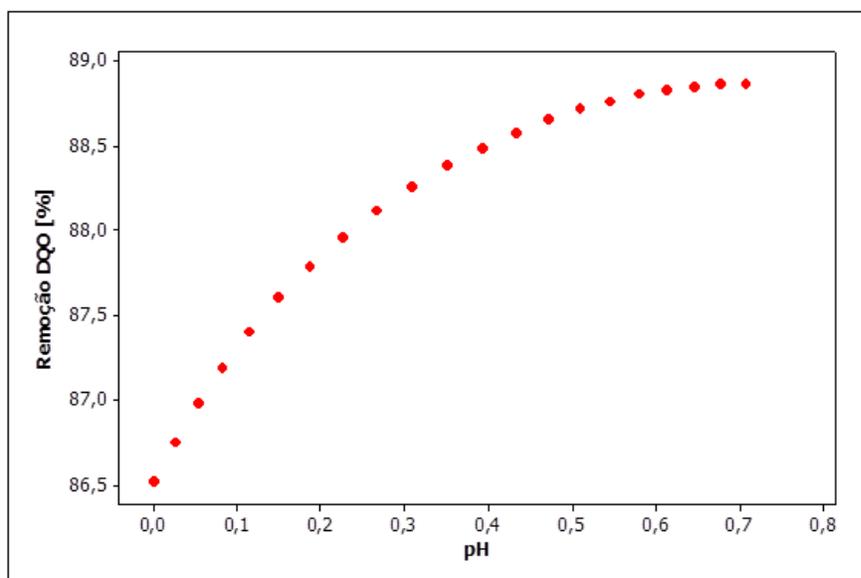


Figura 5.3- Remoção de DQO em função do pH (pontos da fronteira de Pareto).

Através da Figura 5.3, pode-se observar uma tendência de maior remoção em um pH básico codificado de 0,6 e não codificado de 8,2. Neste pH como já discutido ocorre o favorecimento da reação indireta para formação de radicais hidroxilas, favorecendo a remoção da DQO. Como a cor é menos persistente no tratamento, em relação a carga orgânica medida através da DQO, a cor diminui em uma taxa bem maior, favorecendo uma reação de segunda ordem. A relação com a dosagem de O_3 também acompanha um comportamento próximo, já que sua difusão está diretamente ligada a variações de pH no meio reacional, o que pode ser visto na Figura 5.4.

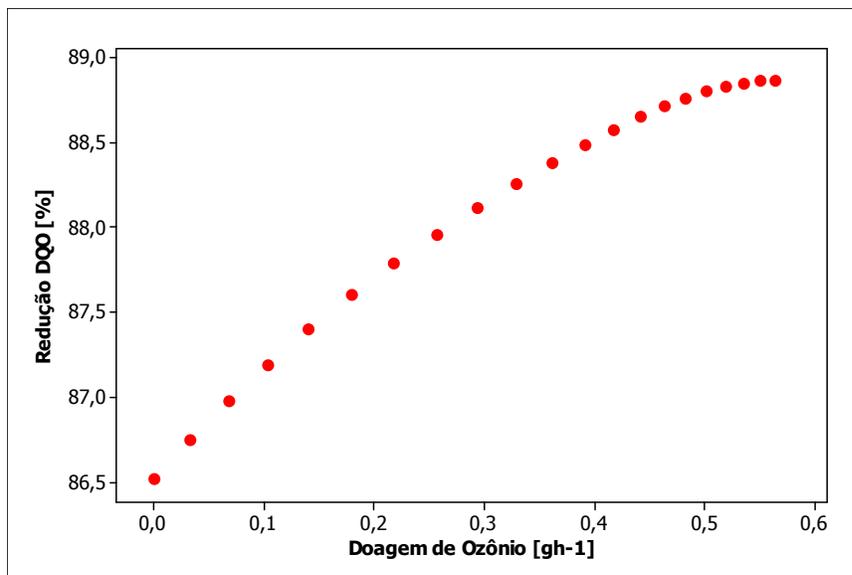


Figura 5.4- Relação da redução de DQO vs dosagem de Ozônio

Neste contexto a dosagem de ozônio ótima pode ser detectada em valores codificados próximos de 0,5 ou não codificado de 19 gh^{-1} o que corresponderia a uma potência ótima emanada na fonte do equipamento de aproximadamente 140W , valor este também referenciado através da literatura (TANG et al., 2009).

Um fato interessante em relação ao método *NBI-FA* seria a extensão da fronteira comparada com o próprio *NBI*, ou seja, consegue-se variâncias menores e valores esperados maiores. Dentro do espaço de solução fica mais fácil escolher respostas que tragam menor instabilidade do processo. Verificando nas fronteiras valores de médias elevadas também fornecem variâncias elevadas, a nível de controle do processo os valores de c_{pk} são ruins. Deslocando um pouco o ponto na fronteira, ainda pode-se obter valores de médias de remoção de DQO e cor elevados, porém com variâncias bem menos consideráveis. Quando se utiliza do método proposto nesta tese, a fronteira consegue varrer espaços maiores de solução, o que contextua bandas de achatamentos bem mais largas. Ainda neste contexto o achatamento de bandas para o

intervalo de confiança no *NBI-FA* é mais proeminente que com a resposta original.

Este fato pode ser conferido na Figura 5.5.

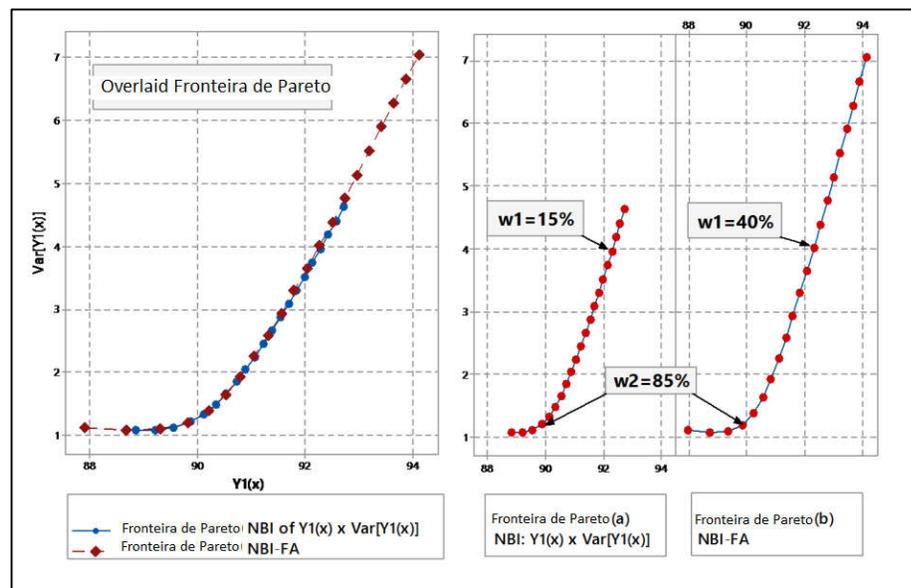


Figura 5.5- Fronteira de Pareto, NBI e NBI-FA

6. TESTE PARA CONFIRMAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Nesta etapa de validação, se faz necessário a determinação do tamanho da amostragem a fim de confirmar os resultados obtidos na otimização. Neste contexto a validação dos experimentos foi realizada em duas etapas distintas:

- Determinação número de experimentos em função da razão das variâncias entre as respostas;
- Determinação da diferença entre média e variância nos pesos 15% e 85%;

A determinação dos números de experimentos foi feita utilizando o teste *power sample size* para duas variâncias, utilizando um poder do teste de 0,8. No teste as razões entre as variâncias das respostas de remoção de cor e DQO, foram utilizadas em dois *setups* diferentes, para peso de 15% e 85%. Optou-se por escolher estes pesos para criar uma região intermediária de análise, onde as variâncias não são muito elevadas e as médias das respostas não são muito pequenas.

Na Figura 6.1 é mostrado a realização do teste para determinação da quantidade de experimentos para a validação em detrimento a razão das variâncias.

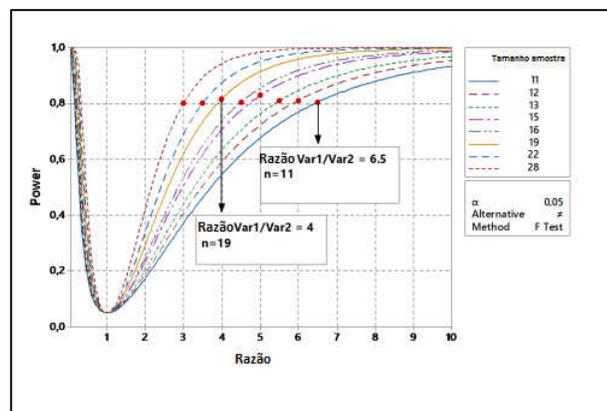


Figura 6.1- Teste para razão de variâncias

A partir da verificação da Figura 6.1, foram feitos 20 experimentos nas condições dos pesos já mencionados listados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Experimentos de confirmação da otimização

$Y_1(x) w = 0,85$	$Y_1(x) w = 0,15$	$Y_2(x) w = 0,85$	$Y_2(x) w = 0,15$
91,73	87,52	87,34	88,32
92,31	87,77	87,61	89,06
89,09	86,31	88,81	86,64
91,99	87,29	86,21	85,59
94,77	86,95	89,01	85,85
94,51	85,20	92,64	87,63
91,47	87,29	88,64	87,65
92,14	86,70	89,03	86,90
89,46	89,04	86,52	89,14
94,32	86,15	87,36	86,12
93,75	87,31	86,60	86,25
92,39	86,44	91,83	85,99
91,28	86,90	88,22	85,73
92,47	89,53	85,61	87,57
92,82	85,30	86,59	86,81
91,96	87,28	90,09	87,13
91,18	85,90	88,40	87,25
93,85	88,17	88,96	88,87
92,48	87,24	88,68	86,34
97,31	86,84	86,20	88,22

A partir dos 20 experimentos foram determinadas as médias bem como os intervalos de confiança de cada uma das respostas conforme pode ser visualizado nas figuras (6.2 – 6.5).

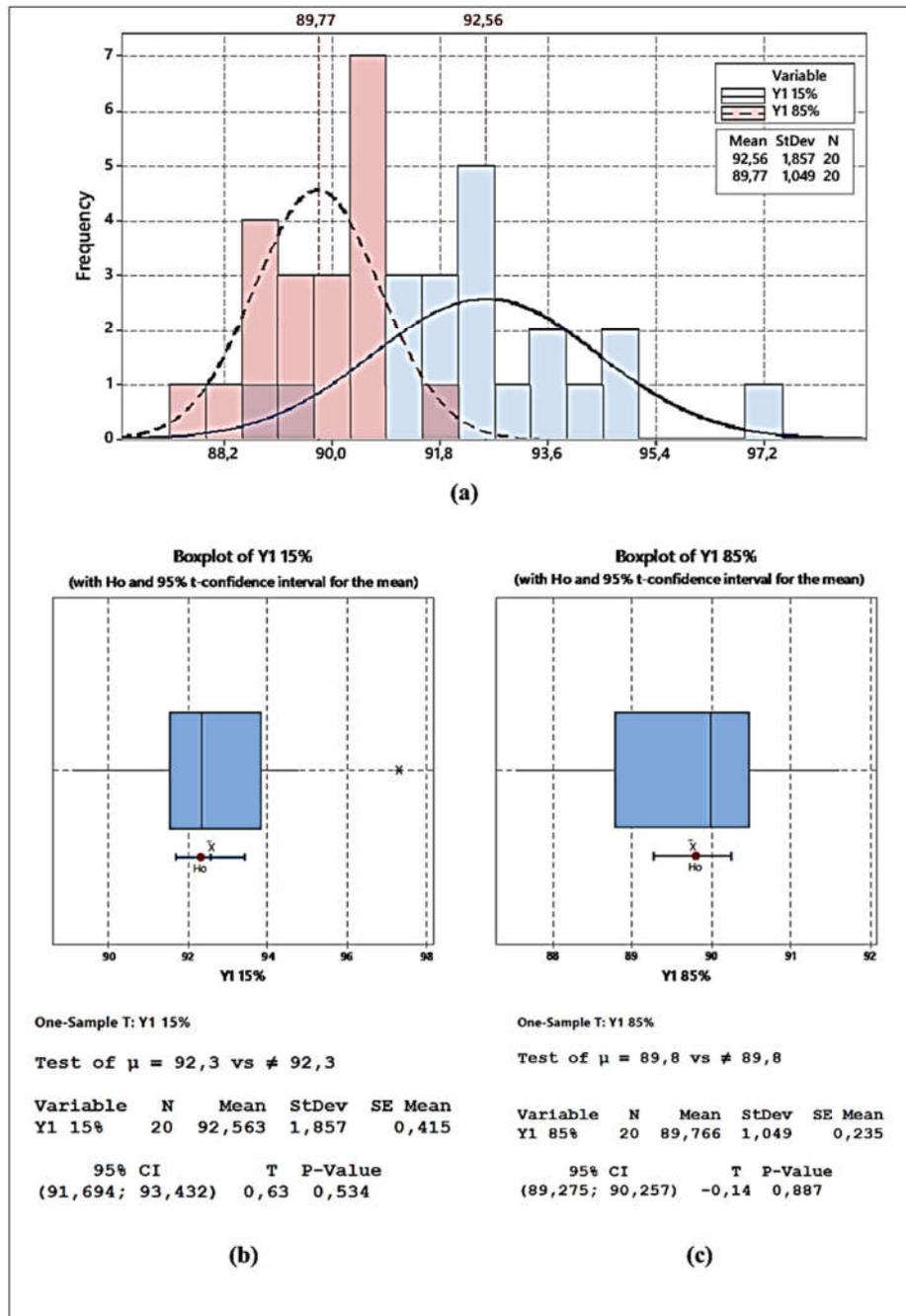


Figura 6.2- Y1(x): Confirmação experimental a) 1 sample-t para $w=15\%$; b) 1sample-t para

$w=85\%$

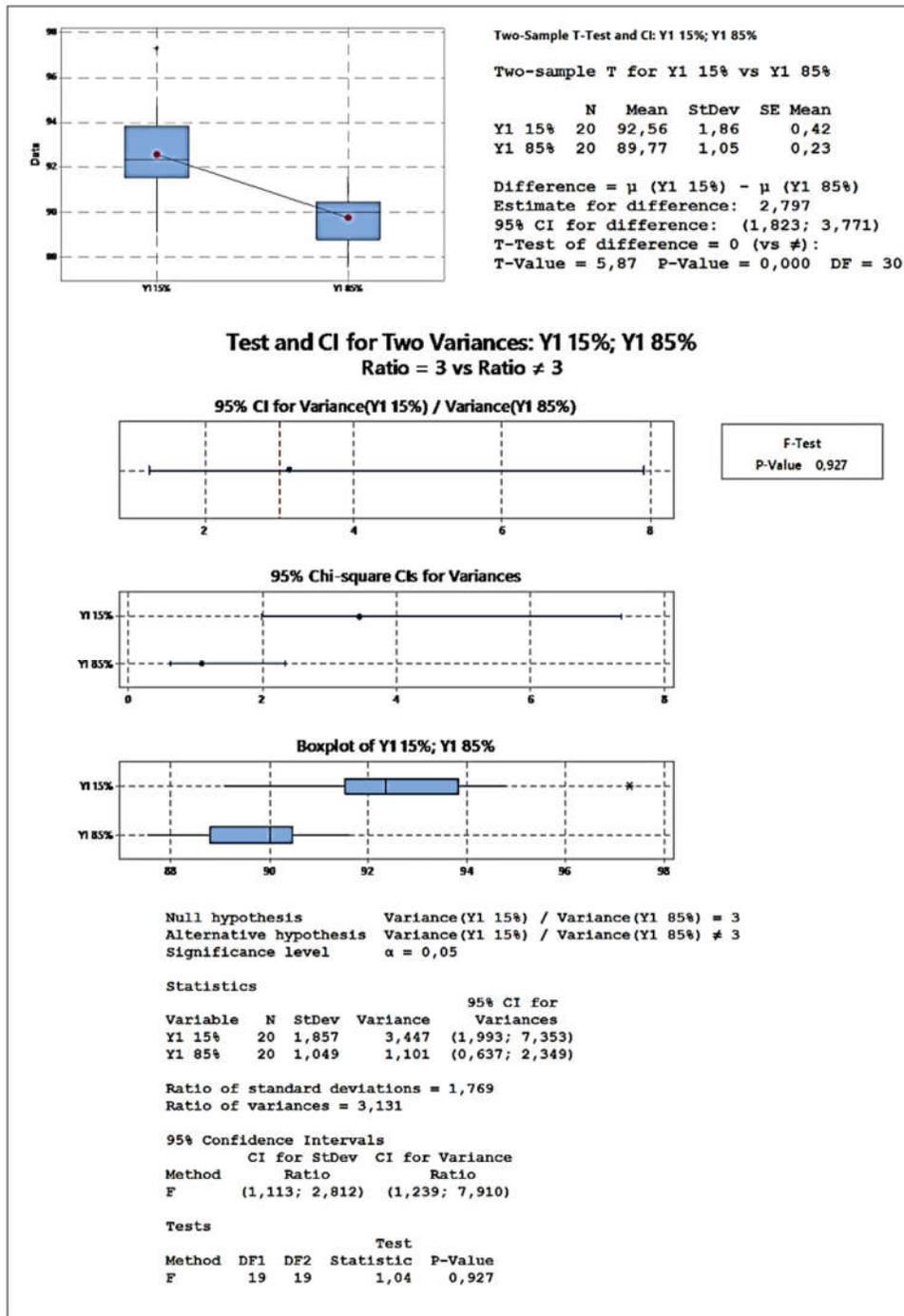


Figura 6.3- Teste 2 sample-t para duas variâncias para w=15% e w=85%-

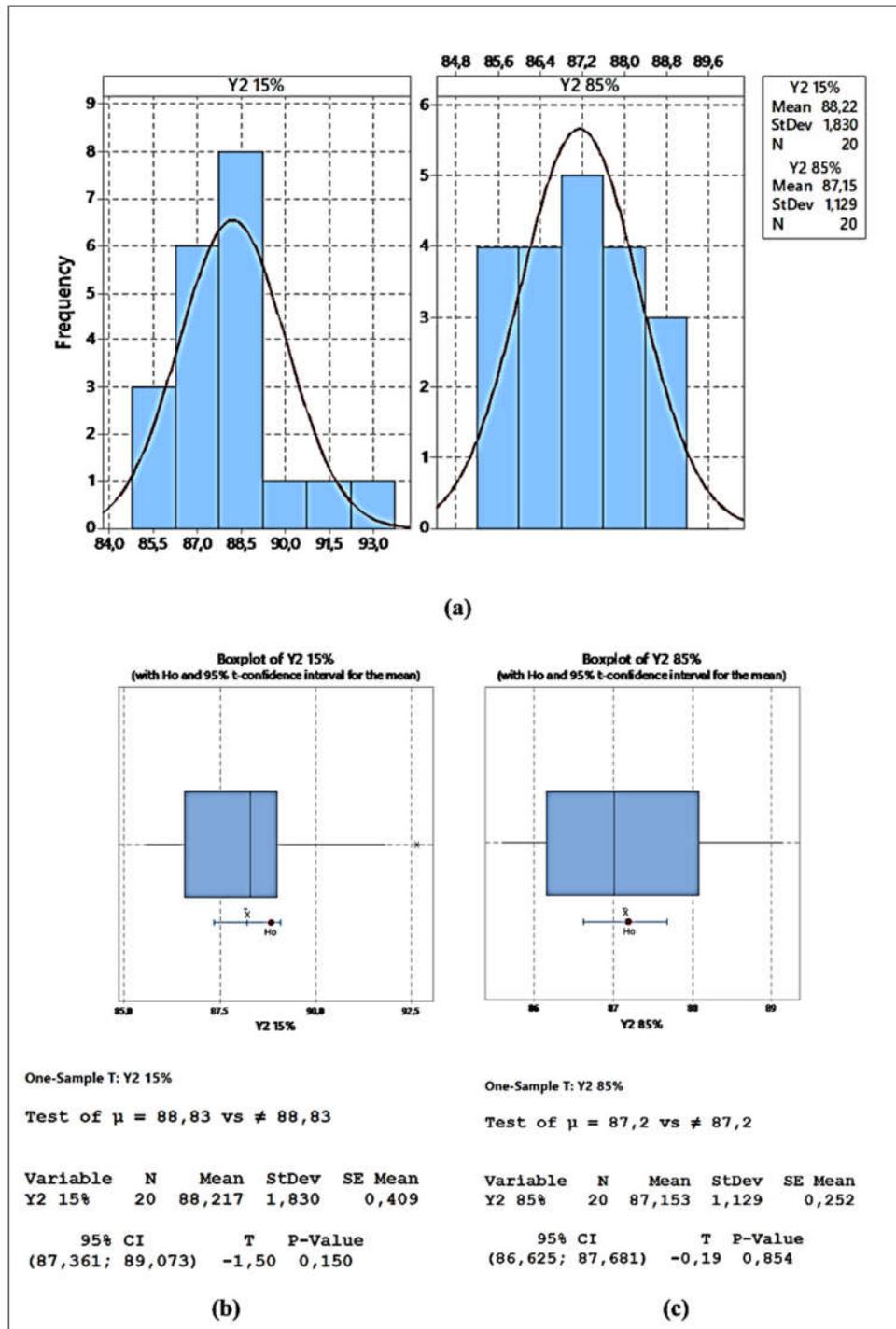


Figura 6.4- $Y_2(x)$: Confirmação experimental a) 1 sample-t para $w=15\%$; b) 1sample-t para

$w=85\%$

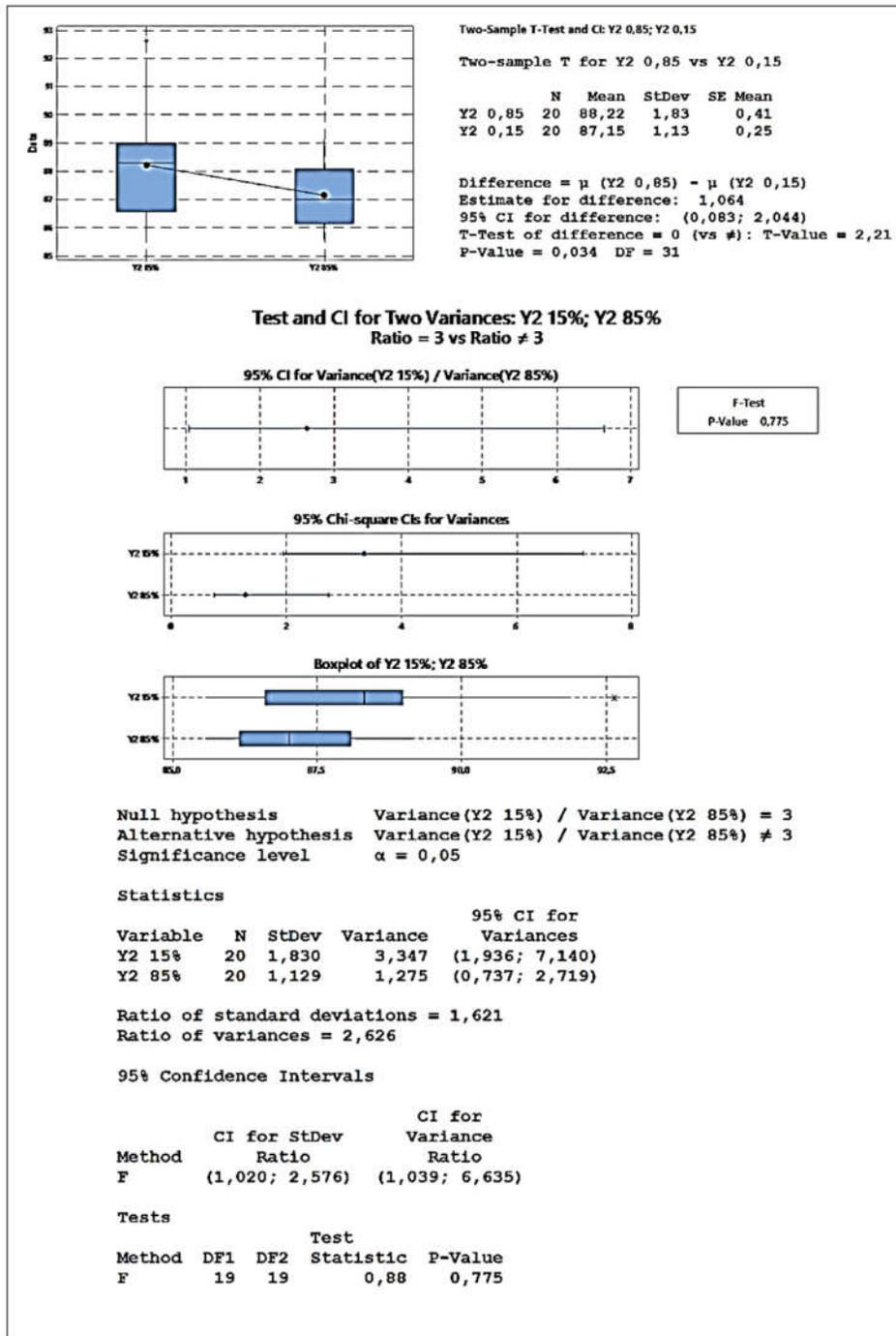


Figura 6.5- Teste 2 sample-t para duas variâncias para w=15% e w=85%-

A escolha da hipótese nula e alternativa foram feitas utilizando maiores e menores variâncias de cada uma das respostas, de forma que a razão fosse menor possível, possibilitando assim um maior número de experimentos de confirmação.

A variância para peso de 15% é em torno de 3 vezes maior que para peso de 85%. Isso pode ser verificado na Figura 6.6.

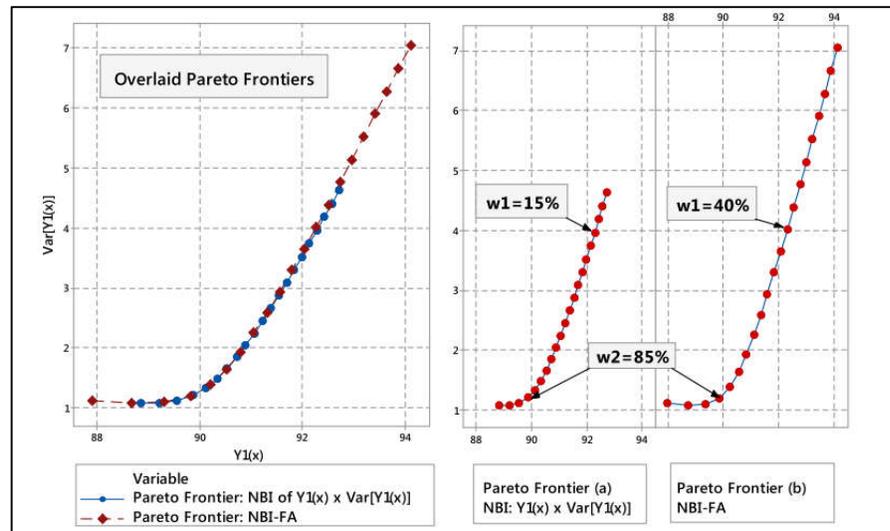


Figura 6.6 - Fronteira de Pareto de $Y_1(x)$ e $\text{Var}[Y_1(x)]$ obtida pelo método *NBI*

A partir da Figura 6.6, se configura o teste de hipótese, ou seja, a hipótese nula prova que a razão entre as variâncias é igual a 3, sendo a hipótese alternativa onde as razões entre as variâncias são diferentes de 3.

Quando se compara a diferença entre as médias de $Y_1(x)$ para o peso de 15% e 85%, a hipótese nula é rejeitada com $p\text{-valor} = 0,000$. Entretanto as soluções da fronteira de Pareto são estatisticamente diferentes. Para as variâncias previstas os resultados são similares. Com $p\text{-valor}$ de 0,927 a hipótese nula pode ser aceita, sendo que a diferença entra a razão das variâncias $Y_1(x)$ de 15% para 85% é em torno de 3,5

vezes. As mesmas considerações podem ser feitas para $Y_2(x)$. Esses dados podem ser visualizados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Confirmação dos experimentos

Y(x)	x1*	x2*	x3*	Y*(x)	LI	LS	Média da amostra
Y1(x) 15%	1.124	0.939	0.371	93.427	89.804	97.050	92.563
Y1(x) 85%	0.141	0.023	0.192	89.839	87.615	92.063	89.760
Y2(x) 15%	1.124	0.939	0.371	88.573	84.124	93.021	88.217
Y2(x) 85%	0.141	0.023	0.192	87.623	84.893	90.353	87.153

7. CONCLUSÃO

Através do exposto neste trabalho de tese, os objetivos propostos foram cumpridos de acordo com as etapas desenvolvidas. Portanto o método *NBI-FA* proposto nos objetivos principais, foram satisfeitos. O problema do *NBI* possuir respostas correlacionadas positivamente, são justamente os eixos serem correlacionados. Portanto quando se utiliza o *NBI*, os valores gerados são inverídicos. Neste contexto a verificou-se que a utilização do método proposto em relação aos métodos testados, somas ponderadas, método critério global e *NBI*, foi o único método que não inverteu o sentido da correlação na construção da fronteira de Pareto, o que demonstra uma complementação no método proposto originalmente por Das e Dennis (1998). Também a partir dos pontos testados da fronteira, foi verificado tecnicamente e estatisticamente que cada região analisada se encontra dentro do esperado. Ainda pode-se observar que a utilização do método proposto favorece uma varredura maior do espaço solução, o que favorece a escolha de pontos da solução *tradeoff*, ou seja, tem-se médias altas e variâncias mais baixas, com estreitamento da banda do intervalo de confiança. Além disso o score de fatores rotacionados pode ser considerado um método um pouco mais robusto que o método tradicional de MCP, representando corretamente grupo de médias e variâncias em problemas de superfície de resposta. No método varimax de rotação dos eixos coordenados produz scores de fatores com pesos mais similares (autovalores) que os não rotacionados, o que contextualizou a construção da fronteira de Pareto sem inversão da correlação dos eixos coordenados das respostas. Apesar da construção da fronteira ser feita em função dos carregamentos (*Loadings*), que são observações muita das vezes não identificadas visualmente, os modelos foram validados a partir de uma análise criteriosa do próprio processo

químico aplicado no *case*. A remoção tanto da DQO quanto a cor $88,4\% \pm 5,3$ e $94,1 \pm 4,3$ são remoções satisfatórias para o descarte em corpos receptores, com DQO final de $68,7 \text{ mg.O}_2\text{L}^{-1}$ e solução praticamente desprovida de cor, valores estes dentro da normalização do CONAMA. Além disso esse modelo pode ser utilizado para processos reais, o que em trabalhos futuros podem ser aplicados em controladores reais, a fim de corrigir os níveis indicados pela fronteira com ótimo, em função do *seutp* específico. Esses setups $\text{pH} = 7,1$; vazão ar $7,1 \text{ Lmin}^{-1}$; dosagem de $\text{O}_3=18,4$, ambos foram justificados através da literatura, em trabalhos com tratamento de efluentes.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros a fim de cobrir uma área mais abrangente à desenvolvida a partir desta tese tem-se:

- Avaliação do processo de reprodutibilidade e repetibilidade do método desenvolvido;
- Aplicação do modelo proposto em associação a controladores do tipo automático (*PID*);
- Aplicação de *PCA* para média e variância e construção do *NBI*;
- Construir a fronteira a partir de *MSE* para as respostas;
- Contextualização matemática da prova da falha do *NBI* para respostas correlacionadas positivamente;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, H. Factor Rotations in Factor Analyses. **Encyclopedia of Social Science Research**, p. 1–8, 2003.

ABELLEIRA, J. et al. Advanced thermal hydrolysis: optimization of a novel thermochemical process to aid sewage sludge treatment. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 11, p. 6158–66, 5 jun. 2012.

ABOUZLAM, M. et al. An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation. **Control Engineering Practice**, v. 21, n. 1, p. 105–112, 2013.

ABU AMR, S. S. et al. Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 492–499, 2013.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A. New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 32, n. 9, p. 1693–1698, 2012.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1434–1441, 2013a.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 6, p. 1434–41, jun. 2013b.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 6, p. 1434–41, jun. 2013c.

AGUINACO, A. et al. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical

diclofenac from water: Influence of variables. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 275–282, 2012.

AGUINACO, A. et al. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 46–51, jan. 2014.

AHLGREN, J. et al. Temperature, DOC level and basin interactions explain the declining oxygen concentrations in the Bothnian Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 170, p. 22–30, 2017.

AHMADI, A. et al. Multi-objective economic emission dispatch considering combined heat and power by normal boundary intersection method. **Electric Power Systems Research**, v. 129, p. 32–43, 2015.

ALPERT, S. M.; KNAPPE, D. R. U.; DUCOSTE, J. J. Modeling the UV/hydrogen peroxide advanced oxidation process using computational fluid dynamics. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1797–808, 2010.

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

AMIRI, A.; SABOUR, M. R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, 2014.

AMIRY, S.; ESMAILI, M.; ALIZADEH, M. Classification of honeys adulterated with date and invert syrups. **Food Chemistry**, v. 224, p. 390–397, 2016.

ANOTAI, J. et al. Degradation of o-toluidine by fluidized-bed Fenton process: statistical and kinetic study. **Environmental science and pollution research**

international, v. 19, n. 1, p. 169–76, jan. 2012.

AOUABDI, S. et al. Using multi-scale entropy and principal component analysis to monitor gears degradation via the motor current signature analysis. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 90, p. 298–316, 2017.

ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, v. 82, n. 2, p. 145–154, 2007.

ARSLAN-ALATON, I.; AYTEN, N.; OLMEZ-HANCI, T. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 1–2, p. 208–217, 2010.

ARSLAN-ALATON, I.; COKGOR, E. U.; KOBAN, B. Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 453–458, 2007.

ASFARAM, A. et al. Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 1–12, 2017.

ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; DAUD, W. M. A. W. A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 869120, 2014.

ASLAN, N.; CEBECI, Y. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. **Fuel**, v. 86, p. 90–97, 2007.

AZIMI, R. et al. A novel clustering algorithm based on data transformation. **Expert Systems with Applications**, v. 76, p. 59–70, 2017.

BALAN, K.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Decolorization of malachite green by laccase: Optimization by response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 5, p. 776–782, set. 2012.

BEHIN, J. et al. Ozone assisted electrocoagulation in a rectangular internal-loop airlift reactor: Application to decolorization of acid dye. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 171–178, 2015.

BELTRÁN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. [s.l: s.n.].

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BISWAS, R.; KUAR, A. S.; MITRA, S. Multi-objective optimization of hole characteristics during pulsed Nd:YAG laser microdrilling of gamma-titanium aluminide alloy sheet. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 60, p. 1–11, set. 2014.

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

CEBI, N. et al. Prediction of peroxide value in omega-3 rich microalgae oil by ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometrics. **Food Chemistry**, v. 225, p. 188–196, 2017.

CHANDRA, M. et al. A Response Surface Methodology study on the role of factors affecting growth and volatile phenol production by *Brettanomyces bruxellensis* ISA 2211 in wine. **Food Microbiology**, v. 42, p. 40–46, set. 2014.

CHEN, C. et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2782–2791, 2014.

CHOI, B. K.; KANG, D. **Ebooks Chemical Engineering**. [s.l: s.n.].

CHONG, M. N.; ZHU, H. Y.; JIN, B. Response surface optimization of photocatalytic process for degradation of Congo Red using H-titanate nanofiber catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 278–285, 2010.

COMPARINI, A. et al. Metodologia de superfície de resposta: uma introdução nos softwares r e statistica. 1995.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 53, p. 58–63, 2005.

COSTA, D. M. D. et al. Normal boundary intersection method based on principal components and Taguchi's signal-to-noise ratio applied to the multiobjective optimization of 12L14 free machining steel turning process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2016.

DAS, A.; MISHRA, S. Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 612–627, 2017.

DAS, I.; DENNIS, J. Normal-Boundary Intersection: An alternate method for generating pareto optimal points in multicriteria optimization problems. **Society for Industrial and Applied Mathematics Journal on Optimization**, n. 8, p. 631–657, 1998a.

DAS, I.; DENNIS, J. E. Normal-Boundary Intersection: A New Method for

- Generating the Pareto Surface in Nonlinear Multicriteria Optimization Problems. **SIAM Journal on Optimization**, v. 8, n. 3, p. 631–657, 1998b.
- DAVE, P. N.; KAUR, S.; KHOSLA, E. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 53–60, 2011.
- DE LUNA, M. D. G. et al. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 646–653, jul. 2013.
- DEAN, J. Choosing the Right Type of Rotation in PCA and EFA. **Shiken: JALT Testing & Evaluation SIG Newsletter**, v. 13, n. November, p. 20–25, 2009.
- DÍAZ-GARCÍA, J. A.; RAMOS-QUIROGA, R.; CABRERA-VICENCIO, E. Stochastic programming methods in the response surface methodology. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 49, n. 3, p. 837–848, jun. 2005.
- DIEN, J. Evaluating two-step PCA of ERP data with Geomin, Infomax, Oblimin, Promax, and Varimax rotations. **Psychophysiology**, v. 47, n. 1, p. 170–183, 2010.
- DUARTE COSTA, D. M. et al. A normal boundary intersection with multivariate mean square error approach for dry end milling process optimization of the AISI 1045 steel. **Journal of Cleaner Production**, 2015.
- EDGEWORTH, F. Y. Mathematical psychics. **C. Kegan Paul & Co., London**, v. 6, p. 581–583, 1881.
- EJHIEH, A. N.; KHORSANDI, M. Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 629–637, 2010.

FACTS, B. ROTATION OF PRINCIPAL COMPONENTS. v. 24, n. 2, p. 285–305, 2014.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007.

FLORENZA, X. et al. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. **Electrochimica Acta**, v. 142, p. 276–288, 2014.

GABRIELSSON, J.; LINDBERG, N.; LUNDSTEDT, T. Multivariate methods in pharmaceutical applications. **Journal of Chemometrics**, v. 16, n. 3, p. 141–160, 2002.

GANESAN, T. et al. An algorithmic framework for multiobjective optimization. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.

GERONIMI, J.; SAPORTA, G. Variable selection for multiply-imputed data with penalized generalized estimating equations. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 110, p. 103–114, 2017.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P. Optimisation of photo-Fenton-like degradation of aqueous polyacrylic acid using Box-Behnken experimental design. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 1, p. 97–108, 29 jan. 2014.

GONZALO, W. et al. **Algoritmos evolutivos para otimizacao multi-objetivo**. São Carlos: [s.n.].

GOTTSCHALK, C. et al. Tratamento de corantes: Inovação e técnicas. v. 3, n. 1, p. 123, 2000.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. [s.l: s.n.].

GRČIĆ, I. et al. Low frequency US and UV-A assisted Fenton oxidation of simulated dyehouse wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 272–284, 2011.

HEPSEN, R.; KAYA, Y. Optimization of Membrane Fouling Using Experimental Design: An Example from Dairy Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 49, p. 16074–16084, 2012.

HOTELLING, H. Analysis of a complex of statistical variables into Principal Components. *Jour. Educ. Psych.*, 24, 417-441, 498-520. 1933.

HUTAGALUNG, S. S. et al. Water Purification Technology based Advanced. p. 292–295, 2014.

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

ISMAIL-YAH, A. uired Relatio en Obj ion and Pareto o Front tier Or rders : Practic cal Imp plicatio ns Achill e Messac and Pareto Frontier Orders : Practical Implications. v. V, n. 11, p. 2168–2174, 2001.

JAVIER BENITEZ, F.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 1, p. 51–65, 2002.

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

JING, Z. et al. Degradation Characteristics of Aniline with Ozonation and Subsequent

Treatment Analysis. v. 2015, 2015.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 6. ed. New Jersey: [s.n.].

KASS, R. A.; TINSLEY, H. E. A. Factor Analysis. **Journal of Leisure Research**, v. 11, n. 2, p. 120–138, 1979.

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

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1–46, 2003.

KUMAR, A.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 174–182, 2008.

KWON, S. C. et al. Treatment characteristic of 1,4-dioxane by ozone-based advanced oxidation processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1951–1955, 2012.

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

LI, H. et al. Degradation of Orange II by UV-Assisted Advanced Fenton Process: Response Surface Approach, Degradation Pathway, and Biodegradability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 44, p. 15560–15567, 6 nov. 2013.

LI, X. et al. Combined process of biofiltration and ozone oxidation as an advanced treatment process for wastewater reuse. **Frontiers of Environmental Science &**

Engineering, 2015.

LIAO, H.-C. Multi-response optimization using weighted principal component. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 27, n. 7–8, p. 720–725, 2006.

LIMA, A. S. DE; SIKORA, M. D. S. COLOURS OF DECAY MODEL BY PHOTOLYSIS. **Saúde e Saneamento Ambiental**, v. 11, p. 110–119, 2015.

LIM, Y. IL; FLOQUET, P.; JOULIA, X. (NBI) Method on Multiobjective Optimization Problems. p. 648–655, 2001.

LIN, Z. **PCA vs. Varimax rotation**. Japão: [s.n.].

LOPES, L. G. D. et al. Robust parameter optimization based on multivariate normal boundary intersection. **Computers & Industrial Engineering**, v. 93, p. 55–66, 2016.

LOTFIZADEHDEHKORDI, B.; GHADIMI, A.; METSELAAR, H. S. C. Box – Behnken experimental design for investigation of stability and thermal conductivity of TiO₂ nanofluids. 2013.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LI PUMA, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 235–241, maio 2010.

M. G., L. **Estudo da Otimização do Processo Fenton**. [s.l: s.n.].

M, R. H. M.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. [s.l: s.n.]. v. 53

MANEKAR, P. et al. FAHP ranking and selection of pretreatment module for membrane separation processes in textile cluster. **Bioresource Technology**, v. 102, n.

2, p. 558–566, 2011.

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

MATTSON, C. A.; MESSAC, A. Concept Selection Using s-Pareto Frontiers. **AIAA Journal**, v. 41, n. 6, p. 1190–1198, 2003.

MESSAC, A.; MATTSON, C. A. Generating well-distributed sets of Pareto points for engineering design using physical programming. **Optimization and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 431–450, 2002.

MIETTINEN, K. Introduction to multiobjective optimization: Noninteractive approaches. **Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)**, v. 5252 LNCS, p. 1–26, 2008.

MIETTINEN, K.; RUIZ, F.; WIERZBICKI, A. P. Introduction to multiobjective optimization: Interactive approaches. **Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)**, v. 5252 LNCS, p. 27–57, 2008.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. Optimization of aqueous p-aminophenol degradation by external-loop airlift sonophotoreactor using response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 9, p. 1221–1234, set. 2012.

MOHAN, S. V. et al. Anaerobic treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch biofilm reactor: Process optimization and evaluation of factor interactions using the taguchi dynamic DOE methodology. **Biotechnology and**

Bioengineering, v. 90, n. 6, p. 732–745, 2005.

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

MULAIK, S. A. Factor Rotation. **Foundations of Factor Analysis**, p. 3–5, 2010.

ODU, G. O.; CHARLES-OWABA, O. E. Review of Multi-criteria Optimization Methods – Theory and Applications. **IOSR Journal of Engineering**, v. 3, n. 10, p. 01–14, 2013.

OLADIPO, A. A.; GAZI, M. Two-stage batch sorber design and optimization of biosorption conditions by Taguchi methodology for the removal of acid red 25 onto magnetic biomass. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 9, p. 1864–1878, 2015.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Reliability analysis of wastewater treatment plants. **Water research**, v. 42, n. 4–5, p. 1182–94, fev. 2008.

OSBORNE, J. W. What is Rotating in Exploratory Factor Analysis? **Practical Assessment, Research & Evaluation**, v. 20, n. 2, p. 1–7, 2015.

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

PAIVA, A. P. DE. Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em Otimização de Processos de Manufatura com Múltiplas Respostas Correlacionadas. p. 257, 2006.

PARETO, V. Cours d'économie politique. **The Economic Journal**, v. 1, p. 416, 1896.

PERUCHI, R. S. **MDMAIC - Um roadmap seis sigma multivariado**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2014.

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

QUERO-PASTOR, M. et al. Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, v. 137, p. 197–203, 2014.

RAHIMDOKHT, M.; PAJOOTAN, E.; ARAMI, M. Central composite methodology for methylene blue removal by *Elaeagnus angustifolia* as a novel biosorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1407–1416, 2016.

RAO, C. R. et al. The Use and Interpretation of Principal Component Analysis in Applied Research Published by : Springer on behalf of the Indian Statistical Institute
Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/25049339> THE USE AND INTERPRETATION OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYS. v. 26, n. 4, p. 329–358, 2016.

RENCHER, A. C. **Methods of Multivariate Analysis, Second Edition**. [s.l: s.n.]. v. 37

REZAEI, R. et al. Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 67, 2014.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROCHA, L. C. S. et al. Entropy-Based Weighting for Multiobjective Optimization: An Application on Vertical Turning. **Mathematical Problems in Engineering**, v.

2015, 2015.

ROGÉRIO DOS SANTOS ALVES; ALEX SOARES DE SOUZA, ET ALL. No Title
No Title. **Igarss 2014**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2014.

SAFARI, M. et al. Response surface analysis of photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether by core/shell Fe₃O₄/ZnO nanoparticles. **Journal of environmental health science & engineering**, v. 12, n. 1, p. 1, jan. 2014.

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

SALDAÑA-ROBLES, A. et al. Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 848–857, maio 2014.

SALMASNIA, A. et al. Multiple response surface optimization with correlated data. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 64, n. 5–8, p. 841–855, 2013.

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

SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. Advanced oxidation with ozone of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in aqueous solution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 2, p. 148–154, 2002.

SEO, Y. H.; HAN, J.-I. Direct conversion from Jerusalem artichoke to hydroxymethylfurfural (HMF) using the Fenton reaction. **Food chemistry**, v. 151, p. 207–11, 15 maio 2014.

SETYANINGSIH, W. et al. Multiresponse optimization of a UPLC method for the simultaneous determination of tryptophan and 15 tryptophan-derived compounds using a Box-Behnken design with a desirability function. **Food Chemistry**, v. 225, p. 1–9, 2017.

SHARMA, P.; SINGH, L.; DILBAGHI, N. Optimization of process variables for decolorization of Disperse Yellow 211 by *Bacillus subtilis* using Box-Behnken design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1024–1029, 2009.

SHAYKHI, Z. M.; ZINATIZADEH, A. A. L. Statistical modeling of photocatalytic degradation of synthetic amoxicillin wastewater (SAW) in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor using response surface methodology (RSM). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, jan. 2014.

SIDDIQUI, S.; AZARM, S.; GABRIEL, S. A. On improving normal boundary intersection method for generation of Pareto frontier. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 46, n. 6, p. 839–852, 2012.

SIERRA, C. et al. Geochemical interactions study in surface river sediments at an artisanal mining area by means of Canonical (MANOVA) -Biplot. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 175, p. 72–81, 2017.

SOHRABI, M. R. et al. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

SOLTANI, R. D. C. et al. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO

nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1861–1868, jul. 2014.

STEPONAVIČĖ, I.; TOLYGAUS. **ALGORITHMS FOR UNIFORM DISTRIBUTION OF SOLUTIONS OVER PARETO SET , AND THEIR.** [s.l.]

Vytautas Magnus University, 2010.

SUN, L. et al. Optimization and modeling of preparation conditions of TiO₂ nanoparticles coated on hollow glass microspheres using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 156–162, abr. 2014.

TANG, Q. et al. Degradation of azo dye acid red 88 by gas phase dielectric barrier discharges. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 29, n. 4, p. 291–305, 2009.

TISA, F.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260–275, 2014.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. **Response Surface Methodology Process and product optimization using Designed Experiments.** [s.l: s.n.]. v. 53

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, p. 184–189, 2014.

TRIPATHI, P.; SRIVASTAVA, V. C.; KUMAR, A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. **Desalination**, v. 249, n. 3, p.

1273–1279, dez. 2009.

TRUST, B. Biometrika Trust A Note on Bayes Designs for Inference Using a Hierarchical Linear Model Author (s): A . F . M . Smith and I . Verdinelli Published by: Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/23351>. v. 67, n. 3, p. 613–619, 2016.

TRYFOS, P. Factor analysis. **Methods for Business Analysis and Forecasting**, p. 592, 1998.

TUTORIALS, T.; REPORT, C. Dataset VARIMAX rotation Importing the dataset. p. 1–6, 2009.

VAHIDINASAB, V.; JADID, S. Multiobjective environmental/techno-economic approach for strategic bidding in energy markets. **Applied Energy**, v. 86, n. 4, p. 496–504, 2009.

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

VINCENZO NADDEO, A. C. Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 4, n. 8, p. 222–230, 2013.

VON DER MALSBURG, T.; ANGELE, B. False positive rates in standard analyses of eye movements in reading. **Journal of Memory and Language**, v. 94, p. 1–18, 2015.

WU, J. J. et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 997–1003, 2004.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by

- heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1–17, 2015.
- XU, X.; YAN, Z. Probabilistic load flow evaluation with hybrid Latin Hypercube Sampling and multiple linear regression. **IEEE Power and Energy Society General Meeting**, v. 2015–Septe, p. 1–12, 2015.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.
- ZENG, Z.-Q. et al. The Advanced Oxidation Process of Phenol Solution by O₃/H₂O₂ in a Rotating Packed Bed. **Ozone: Science and Engineering**, v. 35, n. April, p. 101–108, 2013.
- ZHANG, J.-T.; GUO, J.; ZHOU, B. Linear hypothesis testing in high-dimensional one-way MANOVA. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 155, p. 200–216, 2017.
- ZHANG, X. et al. A study on accumulation of volatile organic compounds during ochratoxin a biosynthesis and characterization of the correlation in *Aspergillus carbonarius* isolated from grape and dried vine fruit. **Food Chemistry**, v. 227, p. 55–63, 2017.
- ZHU, X. et al. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 444–450, out. 2011.
- ZUORRO, A.; FIDALEO, M.; LAVECCHIA, R. Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H₂O₂ process. **Journal of environmental management**, v. 127, p. 28–35, 30 set. 2013.

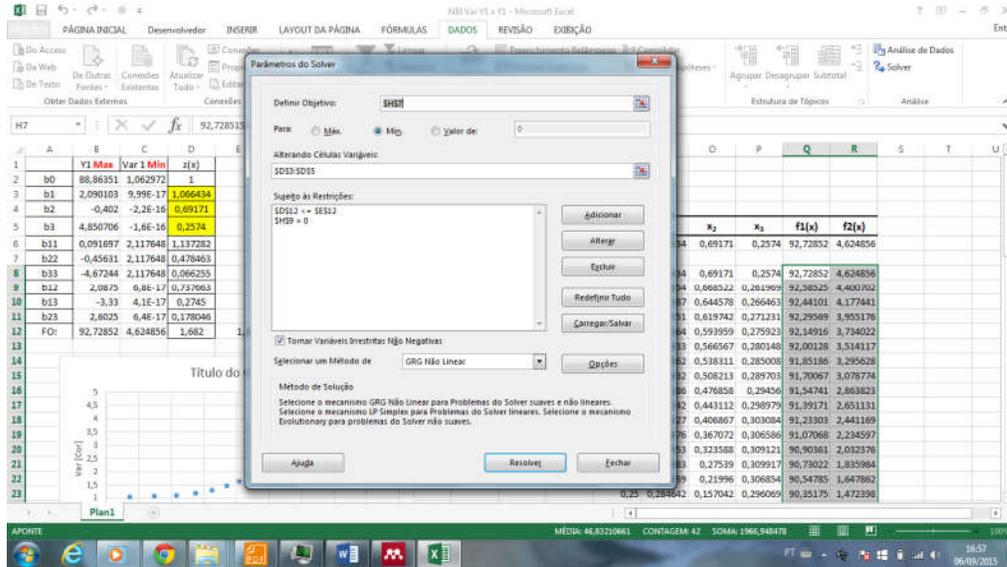


Figura A3- Parâmetros do Solver para NBI Y1 x Var[Y1(x)]

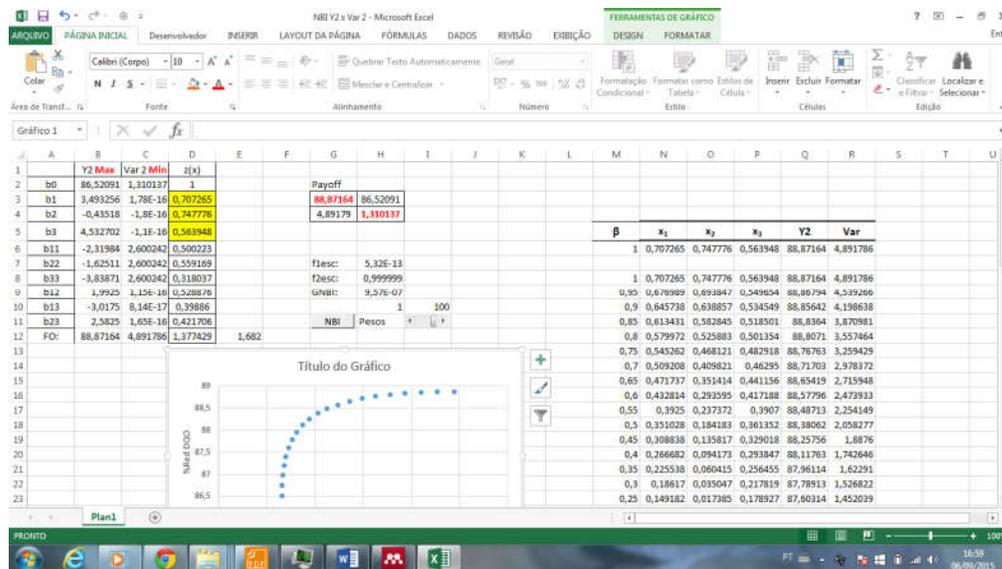


Figura A4- Planilha Método NBI para Y2 x Var[Y2(x)]

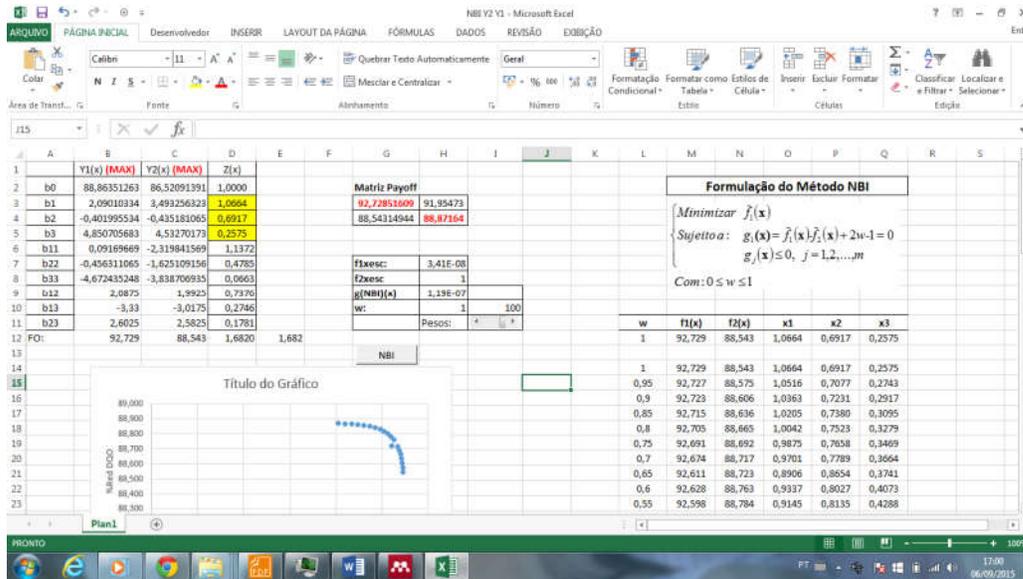


Figura A5- Planilha Método NBI para Y1 x Y2

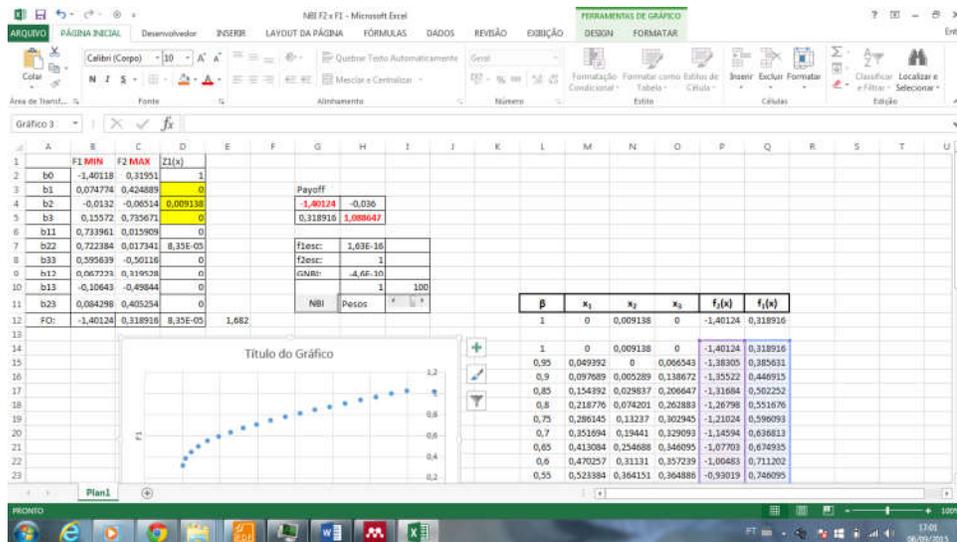


Figura A6- Planilha Método NBI para F1 x F2

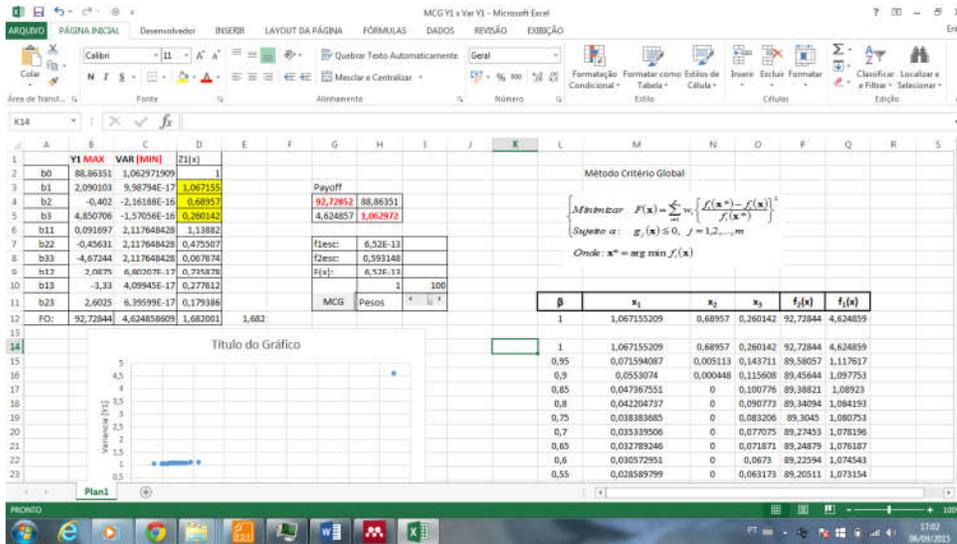


Figura A7- Planilha Método MCG para Y1 x Var[Y1(x)]

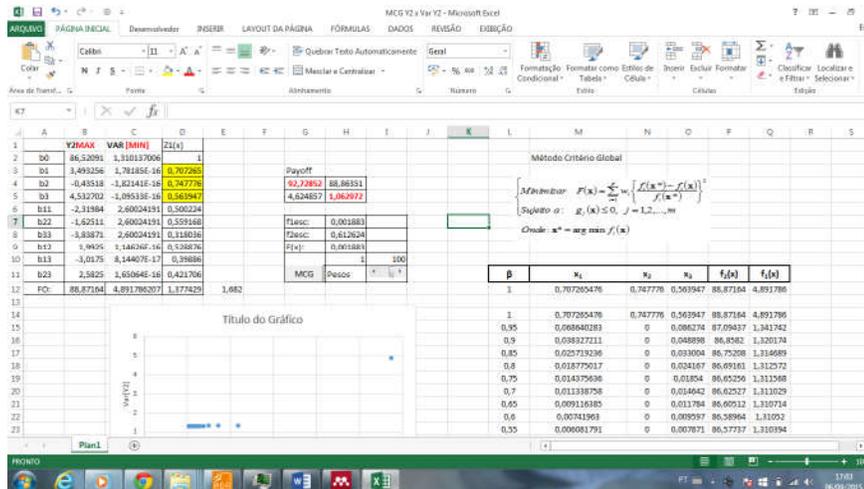


Figura A8- Planilha MCG para Y2 x Var[Y2(x)]

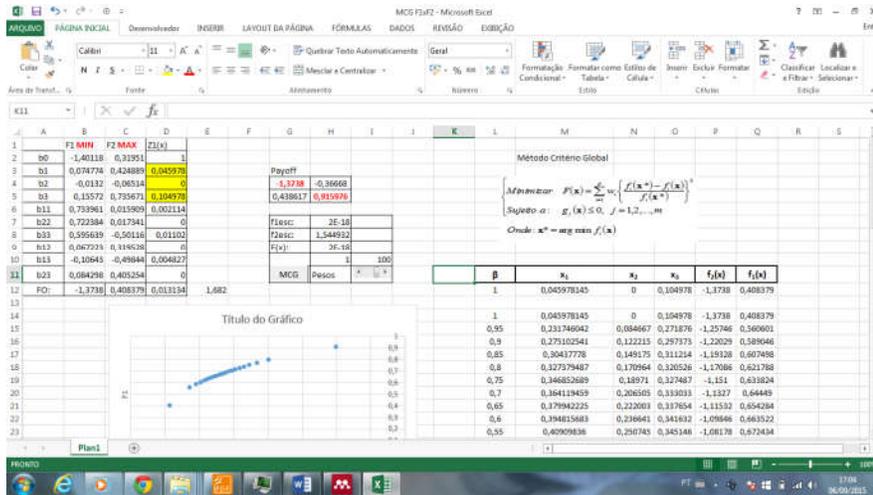


Figura A9- Planilha MCG para F1 x F2

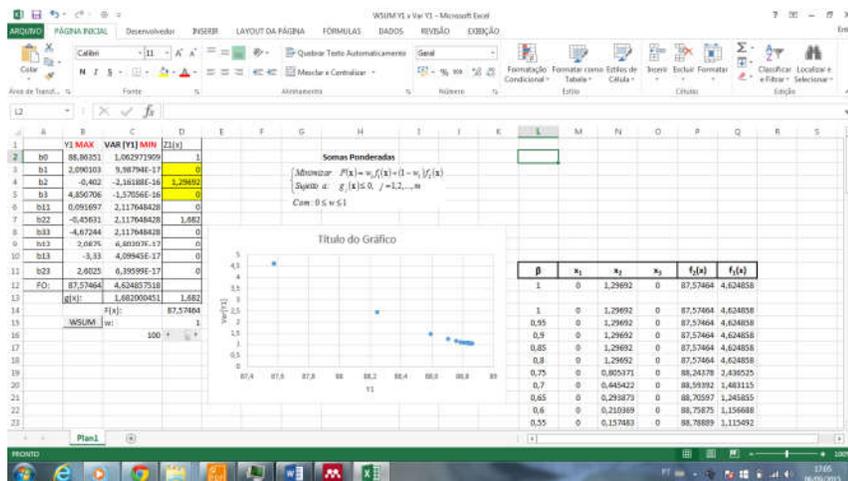


Figura A10- Planilha Método WSUM para Y1 x Var[Y1(x)]

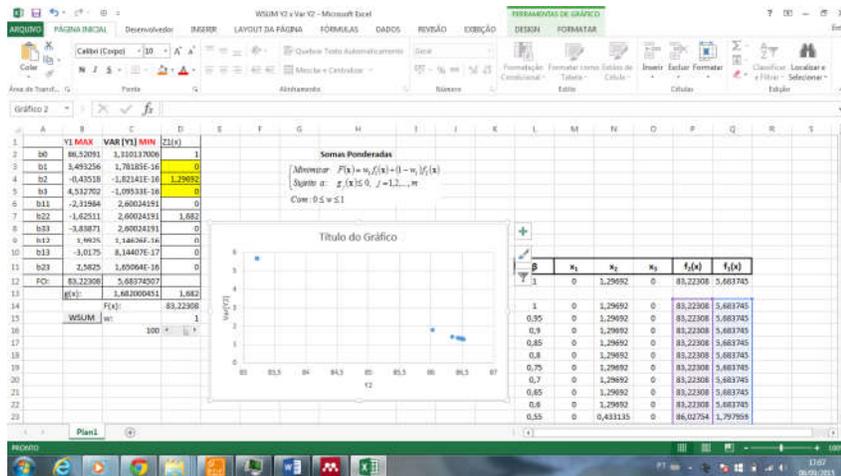


Figura A11- Planilha Método WSUM para Y2 x Var[Y2(x)]

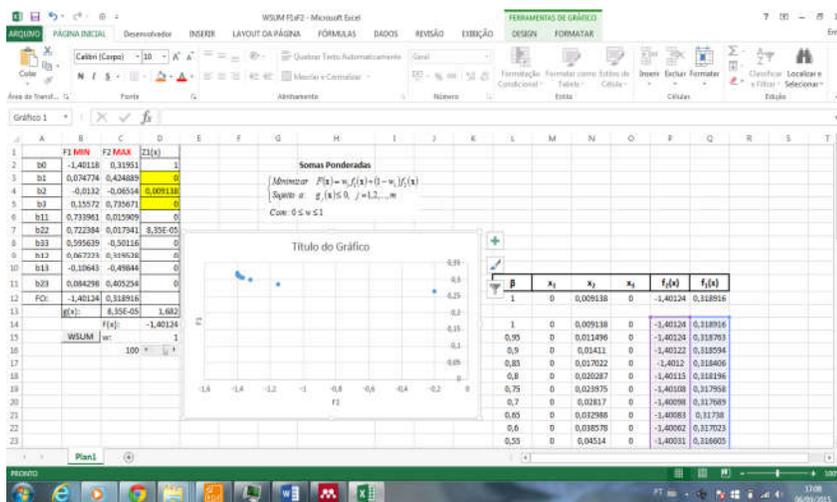


Figura A11- Planilha Método WSUM para F1 e F2

9.2 ANEXO B -Telas do programa Minitab

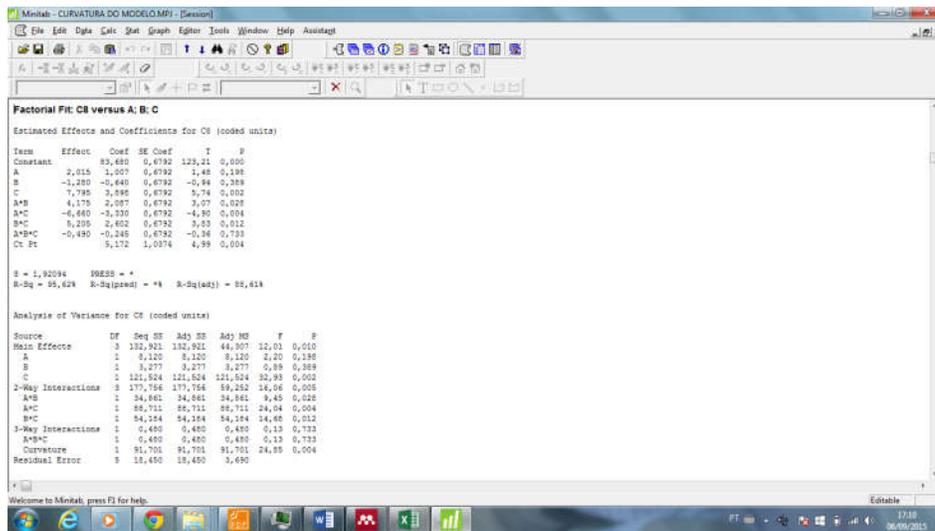


Figura B1 – Análise do FFD para Curvatura para resposta COR

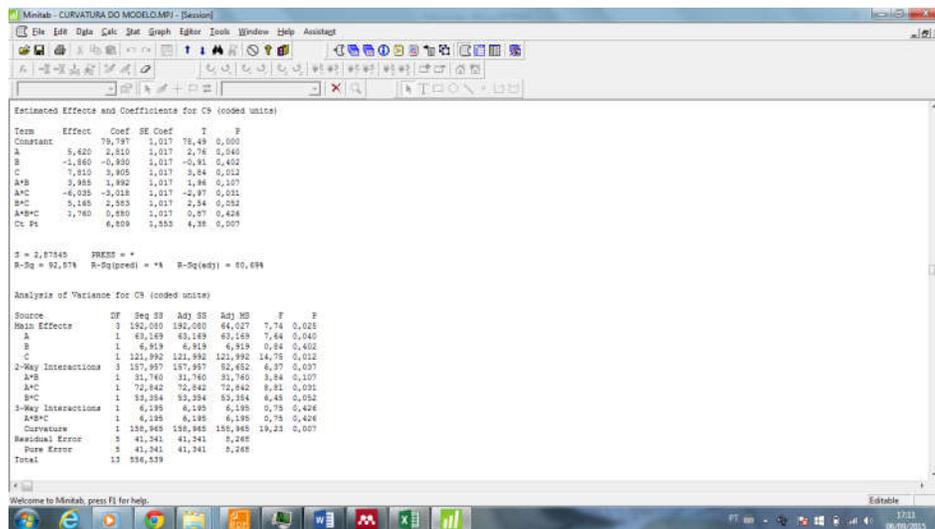


Figura B2 – Análise do FFD para Curvatura para resposta DQO

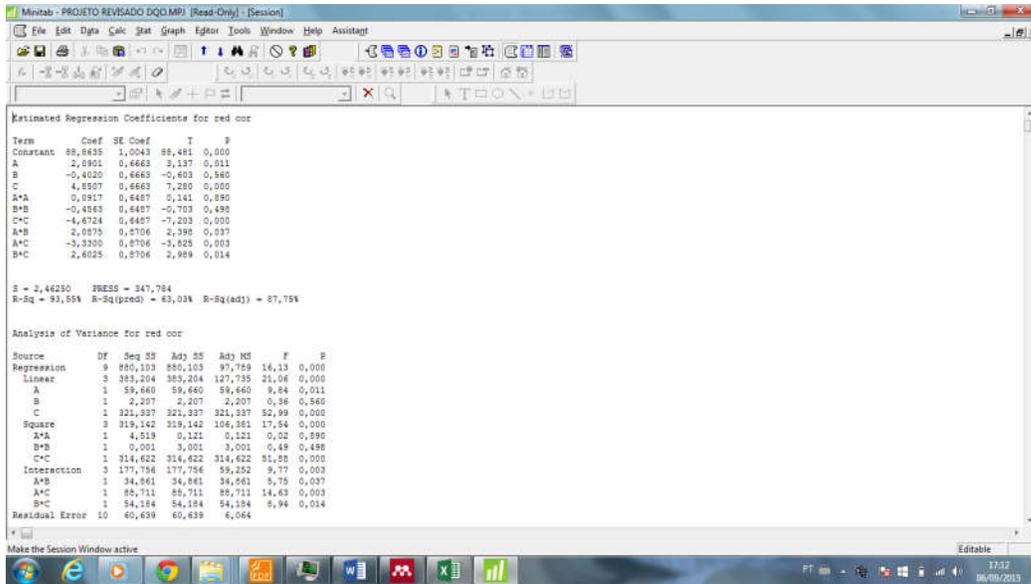


Figura B3 – Análise RSM para COR

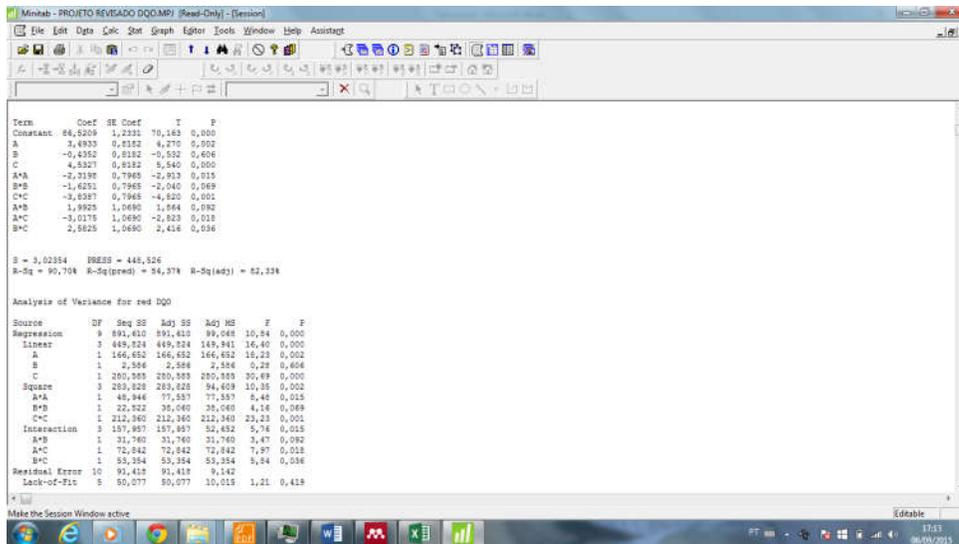


Figura B4 – Análise RSM para DQO

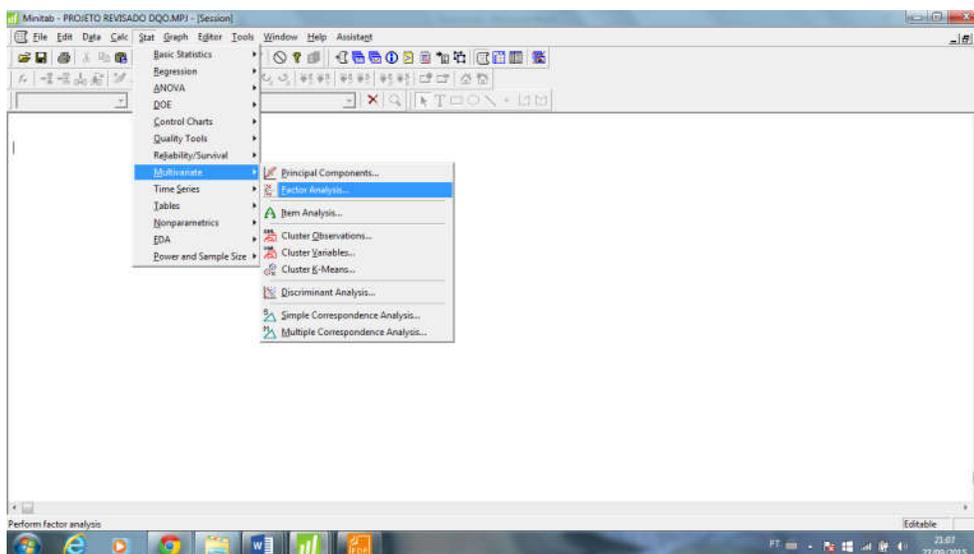


Figura B5 – Análise Fatores Minitab

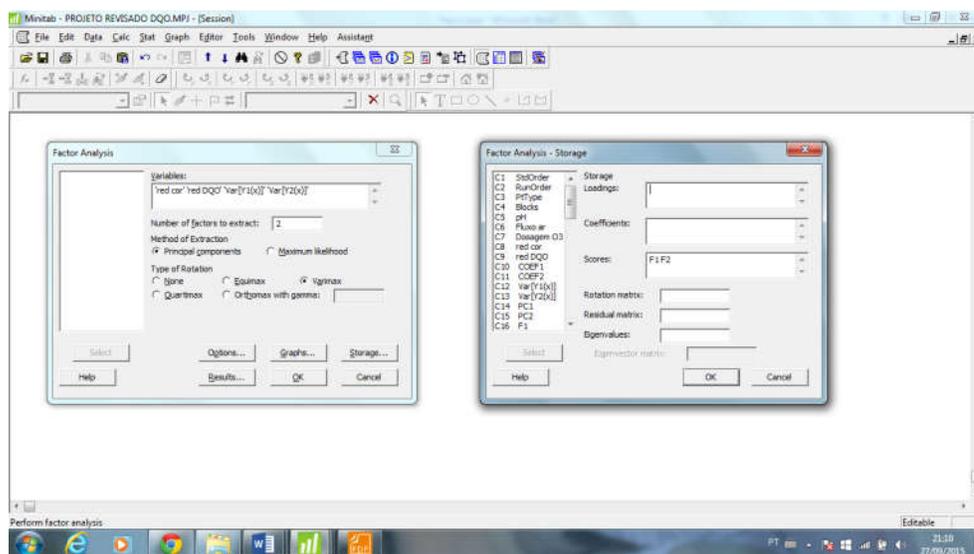


Figura B6 – Análise Fatores Minitab (Detalhe número de fatores extraídos e rotação varimax e armazenamento dos fatores)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	
	StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	pH	Fluxo ar	Dosagem O3	red cor	red DQO	COEF1	COEF2	Var[Y1(x)]	Var[Y2(x)]	PC1	PC2	F1	F2	COEF3	
1	1	1	1	1	-1.00000	-1.00000	-1.00000	81.02	74.690	88.8635	86.5209	6.6905	8.2202	1.18875	-0.36431	0.29908	-0.73227	88.8635	
2	2	2	1	1	1.00000	-1.00000	-1.00000	85.03	84.120	2.0901	3.4933	6.6905	8.2202	0.25891	0.63992	0.45614	0.27402	2.0901	
3	3	3	1	1	-1.00000	1.00000	-1.00000	69.87	65.440	-0.4020	-0.4352	6.6905	8.2202	2.55054	-1.88200	-0.85304	-2.34141	-0.4020	
4	4	4	1	1	1.00000	1.00000	-1.00000	83.21	79.320	4.8507	4.5327	6.6905	8.2202	0.71843	0.09898	0.38226	-0.21913	4.8507	
5	5	5	1	1	-1.00000	-1.00000	1.00000	89.78	85.130	0.0917	-2.3198	6.6905	8.2202	-0.10991	1.01438	0.59154	0.75423	0.0917	
6	6	6	1	1	1.00000	-1.00000	1.00000	81.45	78.970	-0.4563	-1.6251	6.6905	8.2202	0.85335	-0.07539	0.33222	-0.39536	-0.4563	
7	7	7	1	1	-1.00000	1.00000	1.00000	90.02	82.690	-4.6724	-3.8387	6.6905	8.2202	0.05107	0.89207	0.58596	0.60398	-4.6724	
8	8	8	1	1	1.00000	1.00000	1.00000	89.06	88.020	2.0875	1.9925	6.6905	8.2202	-0.27343	1.12116	0.58618	0.89462	2.0875	
9	9	9	-1	1	-1.68179	0.00000	0.00000	83.24	70.960	-3.3300	-3.0175	8.0785	9.9243	1.79777	0.04468	0.82841	-0.69044	-3.3300	
10	10	10	-1	1	1.68179	0.00000	0.00000	95.42	85.960	2.6025	2.5825	8.0785	9.9243	-0.04281	1.99005	1.23746	1.41030	2.6025	
11	11	11	-1	1	0.00000	-1.68179	0.00000	87.89	79.980			8.0785	9.9243	0.85761	0.98077	1.06099	0.34229		
12	12	12	-1	1	0.00000	1.68179	0.00000	87.67	80.870			8.0785	9.9243	0.80715	1.01381	0.99939	0.38567		
13	13	13	-1	1	0.00000	0.00000	-1.68179	65.43	65.048			8.0785	9.9243	3.33390	-1.85906	0.31015	-2.63903		
14	14	14	-1	1	0.00000	0.00000	1.68179	86.26	83.280			8.0785	9.9243	0.71999	1.03385	0.97325	0.43409		
15	15	15	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	89.78	82.080			1.0043	1.2381	-1.85001	-0.94284	-1.41975	0.08267		
16	16	16	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	90.78	88.960			1.0043	1.2381	-2.40841	-0.45142	-1.35701	0.65086		
17	17	17	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	87.25	87.650			1.0043	1.2381	-2.09397	-0.83687	-1.46042	0.25480		
18	18	18	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	87.82	86.280			1.0043	1.2381	-2.03071	-0.86750	-1.45161	0.20796		
19	19	19	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	86.48	84.780			1.0043	1.2381	-1.83905	-1.07270	-1.49586	-0.01263		
20	20	20	0	1	0.00000	0.00000	0.00000	91.00	89.890			1.0043	1.2381	-2.48917	-0.37758	-1.34634	0.73497		
21																			
22																			

Figura B7 – Planilha com respostas (Y1 e Y2, Var[Y1(x)], Var[Y2(x)], F1, F2, PC1, PC2)

9.3 ANEXO C- Fotos aparato experimental



T= 0min

t= 10min

t= 20min

t=30 min

Figura C1- Detalhe do Reator Durante Operação



Figura C2- Detalhes da degradação da cor durante 60 minutos



Transformador Detalhe aeração Reator inox Fluxômetro de ar Parte elétrica

Figura C3 – Detalhes da montagem do Ozonizador



Figura C4- Detalhe Cooler e transformador 8000 Volts



Figura C5- Detalhe equipamento em operação