

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO DE EMULSÕES W/O DE PETRÓLEO COM O USO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Anderson Paulo de Paiva

andersonppaiva@unifei.edu.br

José Henrique de Freitas Gomes

ze_henriquefg@yahoo.com.br

Pedro Paulo Balestrassi

pedro@unifei.edu.br

Pedro Paulo Balestrassi

pedro@unifei.edu.br

Jonathan Leal

jozinho_2005@hotmail.com

Resumo. Este artigo demonstra a aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta na determinação das condições ótimas de homogeneização de emulsões de petróleo do tipo W/O (Water in Oil). Um procedimento adequado de homogeneização concorre para a adequada representatividade da amostra. Três parâmetros quantitativos (Temperatura, Velocidade de Rotação e Tempo) são considerados como possíveis fatores de influência na homogeneização de emulsões. O coeficiente de variação do diâmetro característico de gota D ($V; 0,5$), medidos a partir do analisador de partículas MALVERNTM, foi adotado como resposta. Uma boa homogeneização pressupõe a minimização do coeficiente de variação do diâmetro característico de gota.

Palavras-Chave: MSR (Metodologia de Superfície de Resposta), Emulsões W/O, Homogeneização.

1. INTRODUÇÃO

A determinação da incerteza de medição em amostras heterogêneas é um desafio para os métodos quantitativos. Para se determinar um procedimento adequado de amostragem que considere o aspecto dinâmico da amostragem de emulsões adotou-se neste trabalho o pressuposto de que a pior situação possível de homogeneidade é a heterogeneidade. No caso das emulsões, a situação mais heterogênea que pode ser encontrada é quando as duas fases (óleo e água) estão separadas. Em situações práticas de extração isto dificilmente ocorrerá.

Quando uma população é formada por material contínuo, não é possível realizar-se uma amostragem probabilística aleatória devido à impraticabilidade de um sorteio rigoroso. Se a população for líquida ou gasosa, o que se costuma fazer, com resultado satisfatório, é homogeneizá-la e retirar a amostra a esmo. Desse modo, uma alternativa razoável para aquisição de uma amostra representativa de um meio contínuo é a sua adequada homogeneização.

Assim, parâmetros que consigam homogeneizar uma emulsão a partir das fases separadas nunca fornecerão uma medida de concentração menos precisa do que em uma situação real. Acredita-se, portanto, que a homogeneização concorra para o aumento da representatividade da amostra.

2. EMULSÕES

Segundo Pal (1994), uma emulsão é um sistema bifásico do tipo óleo/água, onde uma das duas fases está dispersa na forma de gotas na outra. A fase goticular denomina-se Fase Dispersa, enquanto que a matriz na qual o sistema de gotas está suspenso denomina-se Fase Contínua.

As gotas de emulsão usualmente excedem 0,5 μm de diâmetro e, dessa forma, tornam-se visíveis sob microscópio óptico. As emulsões também contêm um terceiro componente denominado agente emulsificante ou emulsificador. Tal agente tem duas funções: diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, facilitando, dessa maneira, a

formação da emulsão; e, uma vez formada, estabilizar a fase dispersa no que tange à coalescência.

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

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

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

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

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

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

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

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

líquido, dois fenômenos se sobrepõem: primeiramente, os fenômenos fluidomecânicos, que têm relação com o movimento do impulsor, com os elementos de fluido e com as misturas dos mesmos (Salager, 1993); segundo, a presença de uma interface que pode se deformar e romper, e cuja área pode variar de um momento para o outro e de um ponto para o outro do sistema. Particularmente, a formação de gotas depende da tensão interfacial. Em geral, um surfactante pode alterar sensivelmente a magnitude da tensão superficial. Além disso, deve-se considerar que os esforços fluidomecânicos produzidos pelo sistema agitador devem transmitir-se à interface através da fase contínua e uma vez aplicada à interface, devem resultar em cisalhamento ou estiramento das estruturas formadas com os elementos da fase dispersa. Como consequência, a viscosidade das fases contínua e dispersa são também importantes no processo de emulsificação.

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

A coalescência é um fenômeno espontâneo que depende da probabilidade de colisão entre as gotas e de sua eficiência. A probabilidade de colisão depende da quantidade de gotas presentes, o que está diretamente relacionado com o seu tamanho e com a composição do sistema; quanto mais gotas presentes, menores elas serão (Salager, 1993). Além disso, as colisões dependem em muito dos fatores inerciais susceptíveis de produzi-las (movimento Browniano, sedimentação, agitação). Já a eficiência de colisão, depende do balanço entre as forças atrativas e repulsivas entre as gotas. As forças atrativas são do tipo Van der Waals e, portanto, estão relacionadas com a massa das gotas, enquanto que as forças repulsivas são produzidas pelos surfactantes.

3. ARRANJO EXPERIMENTAL

Como disposto anteriormente, a homogeneidade da emulsão gerada está relacionada à ação do agitador sobre a operação de emulsificação. Assim, em um recipiente contendo as duas fases geradoras, haverá zonas distintas de homogeneização,

e estas zonas serão tão homogêneas, quanto mais próximas estiverem do agitador. Baseando-se neste princípio, adotou-se como meio de verificação de homogeneidade da emulsão, a diferença entre três pontos do fluido coletados em posições distintas: uma amostra do fundo do recipiente, uma do centro (próximo à posição do agitador) e uma última da superfície.

Para se utilizar o MALVERN™, entretanto, uma proposição deve ser feita: se uma emulsão é homogênea, é razoável admitir-se que as gotas de água em qualquer ponto da emulsão tenham tamanhos muito próximos. Uma vez que existem sistemas homogêneos com gotas grandes e também com gotas pequenas, não seria interessante usar o desvio-padrão do diâmetro característico como medida de dispersão, porque, para efeito de comparação, estar-se-iam avaliando propriedades diferentes. Portanto, preferiu-se adotar o Coeficiente de Variação de $D(V; 0,5)$. Esta medida estatística é a razão entre o desvio-padrão e a média. Como descrito anteriormente, $D(V; 0,5)$ é um dos diâmetros característicos de gota. Este diâmetro foi escolhido porque é a medida mais precisa fornecida pelo analisador de partículas.

A figura (1) mostra como foram coletadas as três amostras de uma mesma emulsão. Uma primeira amostra é retirada na superfície do frasco, junto à sua parede esquerda (PEC); uma segunda, no centro e no meio (CEM); por último, uma amostra da emulsão do fundo do frasco, junto à sua parede direita (PDB).

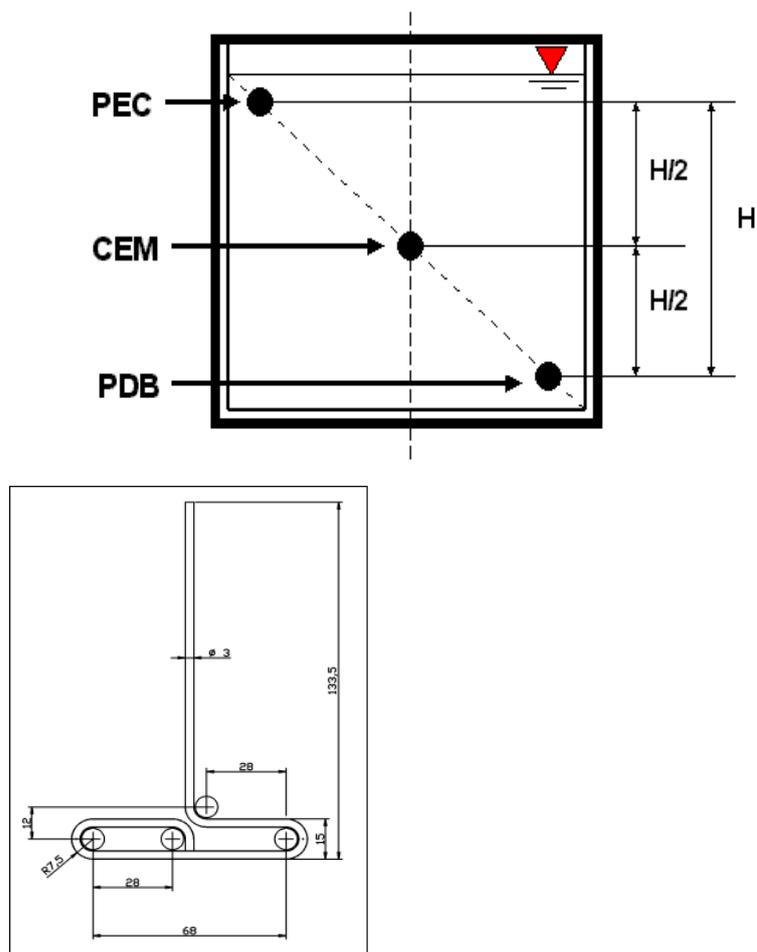


Figura 1 – (a) Pontos de coleta das amostras. (b) Tipo de Agitador utilizado.

Embora a intenção fosse gerar concentrações conhecidas, o petróleo utilizado (teoricamente livre de água) já contém originalmente um pequeno teor de água. Depois de repetidas análises iniciais, o teor de água obtido por titração Karl-Fischer, revelou um valor médio de concentração para o petróleo “livre” de 1,2%. Como o petróleo utilizado já possuía um teor de 1,2% de água, calculou-se a massa de água complementar para os teores experimentais requeridos. Na geração das emulsões, utilizou-se Petróleo Cru, oriundo do Campo de Marlim (RJ), °API 20,6.

Para a análise do diâmetro característico de gota das amostras de emulsões homogeneizadas, utilizou-se o analisador de partículas MALVERN MASTERSIZER, através de uma amostra diluída. Segundo Salager (1993), como a grande maioria dos

métodos, um analisador por difração de luz como o Malvern, requer uma emulsão diluída, para evitar difrações múltiplas.

Em três recipientes diferentes, diluiu-se em óleo mineral USP, as amostras coletas nos três pontos descritos anteriormente. Através de um bastão de vidro, retiram-se três gotas da mistura em cada ponto. Um volume maior do que este poderia aumentar o grau de obscurência da amostra, dificultando a leitura realizada pelo equipamento. Posteriormente, introduziram-se estas amostras no analisador de partículas. Três diâmetros característicos da amostra foram registrados. Com eles, calculou-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação da amostra de emulsão, gerada segundo os fatores e níveis definidos na tab. (1).

Segundo Salager (1993), três parâmetros quantitativos (Temperatura, Velocidade de Rotação e Tempo) podem ser considerados como possíveis fatores de influência na homogeneização das emulsões. Para compor e analisar os resultados experimentais com estes parâmetros utilizou-se a metodologia de Projeto de Experimentos. Como resposta, adotou-se o coeficiente de variação do diâmetro mediano de gotas $D(V; 0,5)$. Como todos os fatores escolhidos são quantitativos, um fatorial completo com pontos centrais, pode ser adequado. Este arranjo é capaz de avaliar a influência dos fatores e a presença de curvatura nos modelos matemáticos do ensaio.

3.1. Metodologia de Projeto de Experimentos

Em ensaios experimentais, modificações propositais são feitas nas variáveis independentes para se avaliar seu impacto sobre o comportamento das variáveis dependentes. A metodologia de Projeto de Experimentos é, portanto, uma estratégia capaz de planejar e analisar um conjunto de experimentos ortogonais e balanceados formado por um conjunto de fatores. Uma vez realizados os experimentos, uma Anova (Analysis of Variance) associada ao método dos mínimos quadrados, possibilita a criação de modelos do processo experimentado. Obtida a função objetivo através desse procedimento, um método de otimização pode ser empregado com o objetivo de determinar as condições nas qual o processo é mais favorável a um requisito de

qualidade. Esta metodologia tem emergido como uma importante ferramenta para a obtenção de resultados não ambíguos com uma quantidade mínima de dados.

Em um DOE os valores atribuídos aos fatores denominam-se níveis. Os arranjos fatoriais utilizados neste caso são compostos por dois níveis. Estes arranjos fatoriais completos permitem que todos os fatores envolvidos na experimentação sejam avaliados igual número de vezes em cada um dos seus níveis. Em fases iniciais, apenas dois níveis fixos são necessários para se avaliar a influência dos fatores. Posteriormente, à medida que se reduza sua quantidade e se avalie sua significância, arranjos mais específicos, com um número maior de níveis, podem ser utilizados. No caso dos parâmetros de homogeneização, dois níveis serão utilizados por fator. Como os parâmetros de homogeneização são quantitativos contínuos, serão acrescentados pontos centrais, de tal forma que a curvatura do processo seja avaliada. Em caso de significância, um modelo quadrático será uma alternativa adequada.

Em geral, alguns dos fatores escolhidos podem interagir provocando sobre a resposta uma influência devida à sua natureza sinergia. Com estas considerações, um modelo experimental de primeira ordem pode ser escrito como:

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

(1)

Quando se evidenciar curvatura, o modelo adequado será dado pela Eq. (2), tal que:

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

(2)

Na maioria dos experimentos, assume-se que o modelo linear é adequado; entretanto, para se confirmar se existe ou não falta de ajuste podem-se utilizar tantos pontos centrais quantos forem os K fatores de um processo. Estes pontos são adequados apenas quando todas as variáveis forem quantitativas. Comparando-se as médias das

respostas obtidas com os pontos centrais e os fatoriais, pode-se testar a hipótese de curvatura.

3.2 Metodologia de Superfície de Resposta

De acordo com Montgomery (2001), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para modelar e analisar problemas no qual a forma de relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida. Inicialmente, emprega-se, um polinômio de baixa ordem. Se houver curvatura no processo, então, um polinômio ordem mais elevado se torna necessário, tal como descreve a Eq. (3).

$$\hat{y} = y - \varepsilon = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$$

(3)

Na Eq. (3), os parâmetros (β) são estimados por mínimos quadrados. Na forma matricial, tem-se:

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y$$

(4)

Na Equação (4), X é a matriz dos fatores e y , das respostas.

Um típico arranjo para modelos quadráticos é o CCD (*Central Composite Design*). Formado por uma parte fatorial, um conjunto de pontos centrais e axiais, o CCD possui a variância da resposta predita constante numa esfera de raio α , tal que:

$$V[\hat{y}(x)] = \sigma^2 x^T (X^T X)^{-1} x$$

(5)

O valor de α depende do número de fatores envolvidos e garante rotacionalidade aos arranjos (Montgomery, 2001). Para este trabalho α é dado por:

$$\alpha = [2^k]^{1/4} \tag{6}$$

Na Equação (6), k é o número de fatores envolvidos na experimentação.

Através da eliminação de termos não significativos, pode-se obter modelos mais representativos. A eliminação de um termo é adequada se causar um aumento do coeficiente de determinação R^2 , com a conseqüente diminuição do erro experimental, observando-se, porém, o princípio da Hierarquia, segundo o qual, um termo de ordem baixa que não for significativo deve ser mantido quando o de ordem alta for significativo. Para a construção dos arranjos e a análise estatística, será utilizado neste trabalho o software Minitab®.

3.3 Método de Otimização

Se uma função múltipla possui gradiente nulo e se a matriz hessiana formada pelas derivadas segundas for positiva e definida, então, o ponto estacionário é um ponto de ótimo. Segundo Montgomery (2001), escrevendo-se um modelo de segunda ordem em notação matricial tem-se:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + x'b + x'Bx \tag{7}$$

$$x^T = [x_1 \quad x_2 \quad \dots \quad x_k], \quad b^T = [\hat{\beta}_1 \quad \hat{\beta}_2 \quad \dots \quad \hat{\beta}_k] \quad e \quad B = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 & \dots & \hat{\beta}_{1k}/2 \\ & \hat{\beta}_{22} & \dots & \hat{\beta}_{2k}/2 \\ & & \ddots & \vdots \\ Sim. & & & \hat{\beta}_{kk} \end{bmatrix} \tag{8}$$

Na equação (8), b representa o vetor dos coeficientes de regressão de primeira ordem e $[B]$ é uma matriz simétrica, com a diagonal principal formada pelos coeficientes dos termos quadráticos puros. Os demais coeficientes de B são iguais à metade dos coeficientes das interações. Igualando-se a zero o gradiente de y em relação aos elementos do vetor x , tem-se que o ponto estacionário é:

$$x_s = -0.5(B^{-1}b) \tag{9}$$

Esta equação do ponto estacionário só é válida para condições não restritas de otimização. Entretanto, como os resultados experimentais só são válidos para o interior dos níveis dos fatores, deve-se impor uma restrição para se evitar que o ponto de ótimo caia fora da região experimental. Em um experimento do tipo CCD, estas restrições podem ser esféricas ou cuboidais. No primeiro caso, $-1 \leq x_i \leq 1, i = 1, 2, \dots, k$, onde k é igual ao número de fatores do arranjo experimental. Já para a restrição esférica, as restrições são definidas por $x^T x \leq \alpha^2$.

Um algoritmo adequado para este tipo de otimização é o Gradiente Reduzido Generalizado (GRG). De acordo com Lasdon et al. (1978), o GRG é um método de otimização não-linear, onde restrições de igualdade são substituídas na função objetivo. Isto reduz o número de variáveis e gradientes envolvidos nos cálculos. Separando-se as variáveis originais em básicas (Z) e não-básicas (Y), pode-se escrever a direção de busca como:

$$S_x = \left\{ - \left[G_R = \frac{d}{dZ} F(X) = \nabla_z F(X) - [B^{-1}A]^T \nabla_y F(X) \right], [dY = -B^{-1}AdZ] \right\}^T \tag{10}$$

Onde: $A = \nabla_z h_j(X)^T$ e $B = \nabla_y h_j(X)^T$. Para as iterações, deve-se utilizar $X^{k+1} = X^k + \lambda S^{k+1}$, verificando-se em cada passo se X^{k+1} é viável e se

$h(X^{k+1})=0$ para um dado multiplicador de Lagrange λ . Usando-se um algoritmo unidimensional de busca, resolve-se $F(X)$ escrito em termos de α . A combinação da MSR com um algoritmo de otimização, resulta em:

$$\begin{aligned} \text{Minimizar} \quad & \hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \\ \text{Sujeito a:} \quad & x^T x \leq \alpha^2 \quad i = 1, 2, \dots, k \end{aligned}$$

(11)

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS

De acordo com a fundamentação teórica apresentada, procurou-se compor um arranjo experimental utilizando-se os fatores de homogeneização e respectivos níveis de ensaio, tal como descreve a Tab. (1). Utilizando-se um fatorial completo 23 com 5 pontos centrais e com 2 réplicas, obtém-se os 21 experimentos descritos na Tab. (2).

Para cada condição experimental de homogeneização da emulsão gerada, foi calculado o coeficiente de variação para o diâmetro de gota. O conjunto de níveis dos fatores experimentais que concorrerem para a minimização da resposta de interesse serão aqueles que tornarão a emulsão a mais homogênea possível e evitando-se uma excessiva trituração das gotas.

Tabela 1. Fatores e níveis para o processo experimental de homogeneização.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Níveis		
			-1	0	+1
Rotação	X1	rpm	1000	2000	3000
Temperatura	X2	°C.	20	30	40
Tempo	X3	s	60	90	120

Tabela 2. Fatorial completo com pontos centrais.

Nº	Codificado			Decodificado			Y
	X1	X2	X3	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	1000	20	60	8,004
2	1	-1	-1	3000	20	60	3,509
3	-1	1	-1	1000	40	60	9,258
4	1	1	-1	3000	40	60	2,982
5	-1	-1	1	1000	20	120	6,200
6	1	-1	1	3000	20	120	2,889
7	-1	1	1	1000	40	120	6,378
8	1	1	1	3000	40	120	3,302
9	-1	-1	-1	1000	20	60	7,074
10	1	-1	-1	3000	20	60	4,254
11	-1	1	-1	1000	40	60	10,061
12	1	1	-1	3000	40	60	2,538
13	-1	-1	1	1000	20	120	5,900
14	1	-1	1	3000	20	120	2,928
15	-1	1	1	1000	40	120	6,160
16	1	1	1	3000	40	120	2,463
17	0	0	0	2000	30	90	3,667
18	0	0	0	2000	30	90	3,460
19	0	0	0	2000	30	90	3,376
20	0	0	0	2000	30	90	3,647
21	0	0	0	2000	30	90	3,053

A análise de variância da Tab.(3) demonstra a significância dos parâmetros de estudo sobre a homogeneização das emulsões geradas. No caso da experimentação em dois níveis, a hipótese nula do teste estatístico é caracterizada por uma igualdade entre as respostas médias obtidas nos dois níveis de cada fator. Considerando-se o valor de *P*

igual à probabilidade da estatística de teste T ser maior que o valor de T crítico, obtido com nível de significância $\alpha=5\%$ e d.f.=12, pode-se afirmar que valores inferiores ao nível de significância, levam à rejeição da hipótese nula. Desse modo, conclui-se que apenas o fator Temperatura não se demonstrou influente no processo de homogeneização. Entretanto, a interação tripla que contém o fator, é bastante influente. De acordo com o princípio da hierarquia (Montgomery, 2001), devido à interação, a temperatura deveria ser mantida nas fases seguintes da experimentação. No entanto, para se reduzir o tamanho do arranjo e o custo experimental, tal fator não foi considerado, mantendo-o constante e igual a 30 °C nos experimentos seguintes. Este valor foi escolhido por conduzir a valores pequenos do coeficiente de variação (Y).

A análise de curvatura do modelo de regressão, realizada através do exame dos pontos centrais, revela um valor de P bem menor que o nível de significância, o que conduz à rejeição da hipótese nula de igualdade entre a resposta média obtida com os pontos fatoriais e pontos centrais. Logo, há curvatura significativa no modelo, o que sugere a aplicação de um arranjo do tipo CCD.

Tabela 3. Anova para Coeficiente de Variação.

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

FONTE	DF	SEQ SS	ADJ SS	MS	F	P
Efeitos Principais	3	81,538	81,538	27,1792	181,09	0,000
Interações 2a.Ordem	3	7,26	7,26	2,4201	16,12	0,000
Interações 3a.Ordem	1	2,246	2,246	2,2455	14,96	0,002
Curvatura	1	12,386	12,386	12,3861	82,53	0,000
Erro Residual	12	1,801	1,801	0,1501		
Erro Puro	12	1,801	1,801	0,1501		
Total	20	105,231				

Uma vez verificado que o experimento está em uma região de ótimo, um CCD é construído adicionando-se os pontos axiais ao arranjo já utilizado. Para dois fatores, a distância α é 1,414, de acordo com a Eq. (6). Os valores $\pm 1,414$ serão os novos níveis codificados do arranjo. Para uma interpretação decodificada dos níveis dos fatores, pode-se empregar a Eq. (12).

$$x_i = \left[\frac{2X_i - (X_H + X_L)}{(X_H - X_L)} \right] \quad (12)$$

Onde: X_H e X_L são, respectivamente, os níveis superior e inferior dos fatores, em unidades decodificadas.

Como já se está na região de ótimo serão realizados apenas os experimentos com pontos axiais. Aplicando-se a técnica de blocagem aos experimentos já realizados, pode-se verificar se tal condição experimental é homogênea. Este arranjo experimental está descrito na Tab.(4).

Um exame dos resultados da Anova realizada com a presença dos blocos revela um valor de P bem maior que o nível de significância, o que conduz à aceitação da hipótese nula de igualdade entre as respostas médias obtidas com os dois blocos experimentais. Assim, o fato de parte do arranjo ter sido aproveitado do fatorial completo não interferiu na análise. Desconsiderando-se, portanto, esta influência, refaz-se a Anova dos dados experimental, tal como se observa na tab.(5).

Conclui-se, então, que o modelo quadrático completo é significativo, uma vez que todos os termos deste modelo apresentaram valores de P praticamente nulos. Não há falta de ajuste com a representação pelo modelo quadrático ($P = 0,170$) e sua explicação é de R^2 (Adj) = 98,2 %.

Para se encontrar, portanto, a condição ótima de homogeneização, compõe-se uma função objetivo a partir do modelo estatístico de regressão, tendo como restrição para a solução ótima a região experimental \mathcal{R} . Este algoritmo garantirá uma solução viável dentro de \mathcal{R} . Escrevendo-se o modelo de otimização, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 \text{Minimizar} \quad & \hat{y} = 3,685 - 2,119x_1 - 0,918x_2 + 1,342x_1^2 + 0,356x_2^2 + 0,528x_1x_2 \\
 \text{Sujeito a:} \quad & x^T x \leq (1,414)^2 \\
 & x \in \mathcal{R}
 \end{aligned}$$

(13)

Tabela 4. Arranjo Composto Central

n	Unidades Codificadas		Unidades Decodificadas		Y
	x1	x2	X1	X2	
1	-1	-1	1000	60	8,780
2	1	-1	3000	60	3,880
3	-1	1	1000	120	5,700
4	1	1	3000	120	2,910
5	-1,41421	0	585,79	90	9,707
6	1,41421	0	3414,21	90	3,160
7	0	-1,41421	2000	47,574	5,624
8	0	1,41421	2000	132,426	3,297
9	0	0	2000	90	3,608
10	0	0	2000	90	3,806
11	0	0	2000	90	3,330
12	0	0	2000	90	3,827
13	0	0	2000	90	3,852

Tabela 5. Anova CCD.

	Termo	Coef	Se Coef	T	P	
Com Blocos	Constante	3,749	0,1764	21,257	0,0000	
	Bloco	-0,065	0,1094	-0,592	0,5760	
	Rotação	-2,118	0,1094	-19,368	0,0000	
	Tempo	-0,917	0,1094	-8,389	0,0000	
	Rotação ²	1,309	0,1294	10,119	0,0000	
	Tempo ²	0,323	0,1294	2,497	0,0470	
	Rotação x Tempo	0,527	0,1547	3,410	0,0140	
Sem Blocos	Constante	3,685	0,1318	27,958	0,0000	
	Rotação	-2,119	0,1042	-20,335	0,0000	
	Tempo	-0,918	0,1042	-8,807	0,0000	
	Rotação ²	1,342	0,1117	12,012	0,0000	
	Tempo ²	0,356	0,1117	3,182	0,0150	
	Rotação X Tempo	0,528	0,1473	3,580	0,0090	
Fonte	df	Seq SS	AdjSs	MS	F	P
Regressão	5	56,5175	56,5175	11,3035	130,16	0,000
Linear	2	42,6440	42,6440	21,3220	245,53	0,000
Quadrático	2	12,7605	12,7605	6,3802	73,47	0,000
Interação	1	1,1130	1,1130	1,1130	12,82	0,009
Erro Residual	7	0,6079	0,6079	0,0868		
Falta de Ajuste	3	0,4132	0,4132	0,1377	2,83	0,170
Erro Puro	4	0,1946	0,1946	0,0487		
Total	12	57,1254				

Aplicando-se o algoritmo GRG ao modelo de otimização descrito pela Eq. (13), obtém-se como ponto de ótimo, em unidades codificadas, [0,627; 0,825], o que representa uma rotação de 2627 rpm e um tempo de agitação de 115 s, empregando-se a Eq. (12).

A homogeneização das amostras realizada com estes parâmetros mínimos concorrerá para um erro mínimo de amostragem.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou a utilização da metodologia de projeto de experimentos para a seleção dos parâmetros significativos de homogeneização de emulsões, bem como sua interação com métodos de otimização não-linear com restrições.

Acredita-se que o ponto ótimo não seja somente um ponto de mínimo para a variável dependente (Coeficiente de Variação), mas também, um ponto a partir do qual o Coeficiente de Variação do diâmetro característico das gotas de água na matriz de petróleo não sofra reduções substanciais com o aumento da energia de agitação. Assim, toda análise feita com emulsões homogeneizadas com estes parâmetros mínimos, concorrerá para um erro mínimo na determinação da concentração.

6. REFERÊNCIAS

Lasdon, L. S., Waren, A. D., Jain, A., Ratner, M., 1978, “Design and Testing of a Generalized Reduced Gradient Code for Nonlinear Programming”, ACM Transactions on Mathematical Software, Vol. 4, No. 1, pp. 34-50.

Montgomery, D. C., 2001, “Design and Analysis of Experiments”, 5ª ed., Wiley, New York, 699p.

Pal, R., 1999, “Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsion – a state of the art review”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 84, pp. 141-193.

Salager, J. L., 1993, “Emulsionacion. Cuaderno FIRP 232. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales”. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.1993.
