

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE UM  
PROCESSO QUÍMICO ATRAVÉS DO USO  
DE PROJETO DE EXPERIMENTOS**

Carlos Eduardo Appollo Unterleider

Porto Alegre, julho de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

# **OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE UM PROCESSO QUÍMICO ATRAVÉS DO USO DE PROJETO DE EXPERIMENTOS**

Carlos Eduardo Appollo Unterleider

Orientador: Professora Carla Schwengber ten Caten , Dr<sup>a</sup>.Eng

Banca Examinadora:

Professora Istefani Carísio de Paula, Dr<sup>a</sup>.Eng

Professor José Luis Duarte Ribeiro, Ph.D.

Professor Mariliz Gutterres Soares, Dr<sup>a</sup>.Sci.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Produção como requisito parcial à obtenção do título de  
**MESTRE EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

Modalidade: Profissional

Área de concentração: Sistemas de Qualidade

Porto Alegre, julho de 2006

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção na modalidade Profissional e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção.

---

**Prof<sup>a</sup> Carla Schwengber ten Caten , Dr<sup>a</sup>.Eng.**  
Orientador PPGEP/UFRGS

---

**Prof. Luis Antônio Lindau, Ph.D.**  
Coordenador PPGEP/UFRGS

**Banca Examinadora:**

Professora Istefani Carísio de Paula, Dr<sup>a</sup>.Eng (PPGEP/UFRGS)

Professor José Luis Duarte Ribeiro, Ph.D. (PPGEP/UFRGS)

Professora Mariliz Gutterres Soares, Dr<sup>a</sup>.Sci. (DEQUI/UFRGS)

Dedico este trabalho à minha esposa Dulce,  
por toda a sua compreensão, paciência e  
estímulo nos momentos difíceis de mais esta  
conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

A toda equipe da empresa Pirisa Piretro, pelo apoio e pela confiança depositada.

A minha orientadora, professora Carla, por todo conhecimento transmitido em cada etapa deste trabalho.

A minha família, pelo carinho e apoio em todos os momentos.

## SUMÁRIO

<b>1 COMENTÁRIOS INICIAIS.....</b>	<b>18</b>
1.1 Introdução.....	18
1.2 Temas e Objetivos.....	19
1.3 Justificativa.....	20
1.4 Método.....	21
1.5 Delimitações da dissertação.....	23
1.6 Estrutura da dissertação.....	23
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>25</b>
2.1 Respostas ou características de qualidade.....	25
2.2 Otimização de processos.....	26
2.3 Otimização de processos químicos.....	30
2.3.1 Espaço e sistema de reação.....	31
2.3.2 Métodos estatísticos e matemáticos aplicados em sistemas químicos.....	34
2.4 Função Perda.....	34
2.4.1 Função de perda multivariada.....	38
2.4.1.1 Função de perda multivariada integrando qualidade e custos.....	39
2.5 Projeto de experimentos (DOE) .....	40
2.5.1 Projeto de experimentos na indústria química.....	48
2.5.2 Projetos fatoriais.....	50
2.5.2.1 Projetos fatoriais do tipo $2^k$ .....	51
2.5.2.1.1 Projeto fatorial $2^k$ sem repetições.....	54

2.6	Análise de regressão .....	54
2.7	Metodologia de Superfície de Resposta.....	57
<b>3</b>	<b>MÉTODO PARA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....</b>	<b>60</b>
3.1	Apresentação da empresa.....	60
3.2	Descrição do sinérgico Butóxido de Piperonila.....	61
3.3	Descrição do método para otimização multivariada.....	64
3.3.1	Definição da etapa do processo produtivo.....	65
3.3.2	Planejamento do experimento.....	66
3.3.3	Execução do experimento.....	70
3.3.4	Análise individual das variáveis de resposta.....	70
3.3.5	Otimização multivariada.....	71
<b>4</b>	<b>APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA OTIMIZAÇÃO.....</b>	<b>73</b>
4.1	Definição da etapa do processo produtivo.....	73
4.2	Planejamento do experimento.....	73
4.2.1	Escolha do método experimental.....	76
4.3	Execução do experimento.....	76
4.4	Matéria-prima DHS.....	77
4.4.1	Análise individual das variáveis de resposta.....	77
4.4.2	Otimização multivariada da reação química para a matéria-prima DHS.....	80
4.5	Matéria-prima DHS-S.....	89
4.5.1	Análise individual das variáveis de resposta.....	89
4.5.2	Otimização multivariada da reação química para a matéria-prima DHS-S.....	92
4.6	Análise comparativa entre as matérias-primas DHS e DHS-S.....	100
<b>5</b>	<b>COMENTÁRIOS FINAIS.....</b>	<b>102</b>
5.1	Conclusões.....	102
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	104

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>CMD</b>	Clorometildihidrosafrol
<b>DCMD I</b>	DiClorometildihidrosafrol I
<b>DCMD II</b>	DiClorometildihidrosafrol II
<b>DHS</b>	Dihidrosafrol
<b>DHS-S</b>	Dihidrosafrol Sintético
<b>DOE</b>	<i>Design of Experiments</i> (Projeto de Experimentos)
<b>FA</b>	Facilidade de Ajuste dos Parâmetros de Processo
<b>IP</b>	Indicie de Priorização dos Parâmetros de Processo
<b>IR</b>	Importância Relativa das Variáveis de Resposta
<b>LIE</b>	Limite Inferior de Especificação
<b>LSE</b>	Limite Superior de Especificação
<b>OFAT</b>	<i>One-factor-at-a-time</i> (Abordagem Tradicional para Experimentação)
<b>PBO</b>	Butóxido de Piperonila
<b>PP</b>	Parâmetro de Processo

<b>QFD</b>	Desdobramento da função Qualidade
<b>RDHS</b>	Resíduo de Dihidrosafrol
<b>RDHS-S</b>	Resíduo de Dihidrosafrol Sintético
<b>SQR</b>	Soma dos Quadrados devida aos Resíduos
<b>SQT</b>	Soma dos Quadrados Totais
<b>T</b>	Valor alvo para a característica de qualidade
<b>VR</b>	Variável de Resposta

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ferramentas e objetivos de uma abordagem estatística que busca excelente qualidade.....	27
Figura 2 – Plataforma de planejamento da otimização experimental de processos.....	29
Figura 3 – Representação do espaço de reação.....	32
Figura 4 – Modelo para um sistema químico.....	33
Figura 5 – Visão de qualidade em relação à função perda quadrática do tipo nominal é melhor.....	36
Figura 6 – Comparativo entre um estudo realizado com a aplicação de ferramentas de projeto de experimentos e um estudo através da abordagem tradicional OFAT.....	42
Figura 7 – Representação de experimentos fatoriais com e sem interação.....	50
Figura 8 – Representação gráfica da superfície de resposta.....	59
Figura 9 – Etapas do processo de produção do Butóxido de Piperonila.....	63
Figura 10 – Rota de síntese química simplificada para obtenção do Butóxido de Piperonila a partir de óleo vegetal hidrogenado DHS e a partir de DHS-S.....	65
Figura 11 – Matriz do QFD para priorização dos parâmetros de processo.....	68
Figura 12 – Matriz de priorização para escolha dos fatores controláveis.....	75

Figura 13 – Pareto de priorização dos parâmetros de processo.....	75
Figura 14 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta RDHS.....	81
Figura 15 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta CMD.....	82
Figura 16 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I.....	83
Figura 17 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II.....	84
Figura 18 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DPM.....	85
Figura 19 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta RDHS-S.....	92
Figura 20 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta CMD.....	93
Figura 21 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I.....	94
Figura 22 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II.....	95
Figura 23 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DPM.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diferentes interpretações para a afirmação “X causa Y” .....	44
Tabela 2.2 – Classificação dos projetos de experimentos mais comuns.....	46
Tabela 2.3 – Obstáculos que podem surgir como resistência à aplicação de técnicas de Projeto de Experimentos na indústria química.....	49
Tabela 2.4 – Projetos fatoriais para 2, 3 e 4 variáveis.....	52
Tabela 2.5 – Tabela de sinais para um projeto fatorial 2 <sup>4</sup> .....	53
Tabela 3.1 – Escala de facilidade do ajuste dos parâmetros de processo.....	69
Tabela 3.2 – Escala de importância relativa para as variáveis de respostas.....	69
Tabela 3.3 – Escala da intensidade de relacionamento.....	69
Tabela 4.1 – Variáveis de resposta da reação química.....	74
Tabela 4.2 – Descrição dos parâmetros de processo da reação química.....	74
Tabela 4.3 – Fatores de ruído.....	74
Tabela 4.4 – Fatores controláveis.....	76
Tabela 4.5 – Fatores mantidos constantes nos experimentos.....	76
Tabela 4.6 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta RDHS.....	77

Tabela 4.7 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta CMD.....	77
Tabela 4.8 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD I...	78
Tabela 4.9 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD II..	78
Tabela 4.10 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DPM.....	78
Tabela 4.11 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta RDHS.....	80
Tabela 4.12 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta CMD.....	81
Tabela 4.13 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD I.....	82
Tabela 4.14 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD II.....	83
Tabela 4.15 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DPM.....	84
Tabela 4.16 – Comparativo entre os ajustes ótimos codificados dos fatores controláveis para cada variável de resposta.....	85
Tabela 4.17 – Valores da função de perda Individual, da função de perda multivariada Z e da função de perda multivariada $Z^*$ .....	86
Tabela 4.18 – Comparativo entre os resultados das variáveis de resposta para o ajuste atual e o ajuste ótimo global.....	88
Tabela 4.19 – Comparativo entre o ajuste atual e o ajuste ótimo global.....	88
Tabela 4.20 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta RDHS-S.	89
Tabela 4.21 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta CMD.....	89

Tabela 4.22 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD I	90
Tabela 4.23 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD II	90
Tabela 4.24 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DPM	90
Tabela 4.25 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta RDHS-S	92
Tabela 4.26 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta CMD	93
Tabela 4.27 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD I	94
Tabela 4.28 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD II	94
Tabela 4.29 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DPM	95
Tabela 4.30 – Comparativo entre os ajustes ótimos codificados dos fatores controláveis para cada variável de resposta	96
Tabela 4.31 – Valores da função de perda Individual, da função de perda multivariada Z e da função de perda multivariada $Z^*$	97
Tabela 4.32 – Comparativo entre os resultados das variáveis de resposta para o ajuste atual e o ajuste ótimo global	99
Tabela 4.33 – Comparativo entre os ajustes atual e ótimo global	99
Tabela 4.34 – Comparativo entre o ajuste ótimo global para DHS e DHS-S	100
Tabela 4.35 – Comparativo entre os resultados obtidos com o ajuste ótimo global para as duas matérias-primas, DHS e DHS-S	101

## RESUMO

Esta dissertação apresenta a aplicação de um método para otimização multivariada de um processo químico, no qual são utilizadas técnicas de projetos de experimentos, modelos de regressão e função de perda multivariada para a definição do ajuste ótimo do processo de clorometilação a um custo de pesquisa mínimo. O estudo foi realizado com duas matérias-primas diferentes, DHS e DHS-S, pois atualmente é a partir delas que o produto Butóxido de Piperonila é obtido, e a origem dessas matérias-primas, a pureza e seus preços são diferenciados. O interesse da pesquisa está em encontrar um ajuste ótimo para os fatores controláveis quantidade de produtos no reator, proporção de DHS ou DHS-S, temperatura de reação e tempo de reação com vistas a melhorar a produtividade, a qualidade e reduzir o custo de produção. O trabalho mostra de forma estruturada as diversas etapas envolvidas na aplicação prática de uma otimização multivariada. Um projeto fatorial completo foi escolhido para realização dos experimentos, e os dados foram tratados estatisticamente através de modelos de regressão. Os objetivos específicos da pesquisa foram alcançados, possibilitando uma melhoria na qualidade do produto clorometilado, um aumento na produtividade do processo para a matéria-prima DHS-S em 18,25% e uma redução no custo de produção para a matéria-prima DHS de 1,11% e para a matéria-prima DHS-S de 5,11%.

Palavras-chave: Projeto de experimentos, otimização multivariada, indústria química.

## **ABSTRACT**

This paper presents the application of a method for multivariate optimization of a chemical process, emphasizing techniques of design of experiments, and models of regression and quadratic loss function for identifying excellent adjustment of process, with a minimum research cost considering multiple quality characteristics simultaneously. The study was realized considering two different raw materials, DHS and DHS-S, because nowadays Piperonyl Butoxide is obtained from them, and their purity and prices are different. The interest of the research is to find the optimum adjustment for the controllable factors quantity of products on reactor, DHS or DHS-S proportion, reaction temperature and reaction time to improve the productivity, the quality and to reduce the production costs. This paper shows, in a structured manner, several steps involved on the practice application of the multivariate optimization. A full factorial project was chosen for the experiments, and the data were treated statistically by models of regression. The specific objectives of the research were attained, permitting an improvement in the Chloromethyl quality, an increase in the productivity of the process for the DHS-S raw material in 18.25% and a reduction in the production cost for the DHS raw material of 1.11% and for the DHS-S raw material of 5.11%.

Key words: Design of Experiments, Multivaried Optimization, Chemical Industry.

# 1 COMENTÁRIOS INICIAIS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A competitividade, cada vez mais acirrada, tem levado empresas à contínua implantação de melhorias na qualidade de seus processos produtivos, visando produzir dentro de padrões pré-estabelecidos, evitando desperdícios de matéria-prima e tempo. Enquanto no passado o gerenciamento dos processos de fabricação era realizado de maneira reativa, no ambiente atual altamente competitivo, os gerentes dos processos de fabricação devem ter capacidade para agir pró-ativamente de maneira integrada com os consumidores (YUSUF et al., 1999).

Berget e Naes (2002) afirmam que, para as empresas manterem a fatia de mercado, elas precisam continuamente melhorar seus produtos existentes e desenvolver novos produtos. Essa melhoria, segundo os referidos autores, considera a otimização da qualidade dos produtos existentes, bem como a redução da variabilidade indesejada.

De acordo com Campos (2001), o movimento em busca por qualidade nas empresas brasileiras começou a tornar-se real a partir de 1990, quando houve uma abertura da economia do país para o mercado internacional. A busca de um melhor padrão de vida fez com que consumidores no Brasil demandassem mais qualidade nos produtos. Isso levou as empresas a colocarem os programas de qualidade como alvo principal na busca de produtos e serviços com qualidade. Dentre os países em desenvolvimento, dados apontam o Brasil como um dos líderes na disseminação de normas de qualidade (MIGUEL, 2002). Macke (1999) comenta que a efetividade nas mudanças realizadas pelas empresas para competirem no atual cenário globalizado tem um papel altamente importante na sobrevivência das organizações.

A otimização de processos é uma tarefa que requer a aplicação de um conjunto de ferramentas que possibilitem o alcance de um ajuste ótimo no processo com poucos ensaios, visto que os custos envolvidos na indústria são sempre elevados. Conforme colocam Shreve e Brink Jr. (1997), cerca de 20% da produção total das indústrias de produtos químicos são destinados à fabricação de matérias-primas para outras indústrias químicas.

Conforme Wu (2005), um problema real em um produto ou processo geralmente possui múltiplas características de qualidade, e, para otimização simultânea de várias características de qualidade, o método mais popular é uma abordagem através da utilização de uma função que descreve o que é desejado. Determinar uma seleção de ajuste ótimo para todas as características de qualidade de um determinado produto ou processo é considerada uma tarefa difícil, porque, geralmente, cada característica de qualidade varia com diferentes combinações das condições de ajuste (WU, 2002). Muitos experimentos são realizados com foco em apenas uma característica de qualidade, e a otimização de múltiplas características de qualidade em processos de fabricação ainda é uma prática pouco comum entre os engenheiros (ANTONY, 2001).

Para Foust et al. (1982), um processo químico pode ser qualquer conjunto de etapas envolvendo alterações físicas ou modificações de composição química na preparação, processamento, separação ou purificação de um material. O referido autor coloca ainda que a existência ou a análise de um processo tem como implicação a existência de um produto a ser fabricado e que haverá certos consumidores dispostos a pagar por este produto. Já Shreve e Brink Jr. (1997) definem, especificamente, processo químico como aquele que processa industrialmente matérias-primas químicas levando à obtenção de produtos com valor industrial relevante. Geralmente, esse processo de transformação industrial envolve uma reação química. Shreve e Brink Jr. colocam ainda que em todas as operações químicas existem operações físicas intimamente envolvidas, como a transferência de calor e o controle de temperatura.

## **1.2 TEMAS E OBJETIVOS**

O tema deste trabalho é a análise de uma reação química e a otimização de processos com diversas variáveis de respostas. É de fundamental importância a correta escolha do processo que se deseja otimizar, uma vez que a otimização busca, além da redução do custo produtivo, uma melhoria da qualidade e, também, não menos importante, o aumento da produtividade global em sistemas onde existem diversas etapas produtivas até a obtenção de um produto final.

O objetivo principal desta dissertação é otimizar o processo de reação química de clorometilação, processo este que é intermediário à obtenção do produto final

Butóxido de Piperonila, considerando dois tipos de matérias-primas e múltiplas variáveis de respostas.

Como objetivos específicos o trabalho buscará: *(i)* aumentar a produtividade do processo de clorometilação, medida através da quantidade de Dihidrosafrol (DHS) ou Dihidrosafrol Sintético (DHS-S) consumida pelo processo; *(ii)* melhorar a qualidade do processo de clorometilação, medida através da pureza percentual de Clorometildihidrosafrol (CMD) e RDHS ou RDHS-S; *(iii)* realizar uma comparação entre os resultados obtidos com as diferentes matérias-primas, DHS e DHS-S; *(iv)* reduzir o custo de produção.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

A empresa onde será realizado o estudo é atuante no ramo químico, sendo um dos principais produtos desta o Butóxido de Piperonila. Este produto encontra-se atualmente em uma situação de mercado estável com relação à demanda de clientes. Porém o custo final do produto tem aumentado significativamente devido a diversos fatores externos, como constantes reajustes nos preços dos insumos, que em sua maioria são importados, e a falta de concorrência entre os fornecedores das matérias-primas utilizadas na sua fabricação. Outros fatos que têm contribuído na redução da margem de lucro são as despesas de custo fixo, como, por exemplo, energia elétrica e custos trabalhistas.

Devido a esses fatores serem de origem externa, a empresa não tem como controlá-los, e uma saída para aumentar a margem de lucro é através da melhoria interna, a qual poderá ser realizada através da otimização dos processos químicos envolvidos na fabricação do Butóxido de Piperonila.

Atualmente, empresas produzirem produtos de alta qualidade e baixo custo não é suficiente para serem bem sucedidas. Com o crescimento da competição técnica, o conhecimento sobre os produtos e os processos tornou-se essencial para as empresas (RAPPAPORT et al., 1998).

Para que haja eficiência na operação de um determinado processo, é necessário que este opere com todos os fatores controláveis combinados a níveis ótimos. Fatores controláveis são um subconjunto dos parâmetros do processo ou produto que afetam as características de qualidade de interesse e podem ser controlados durante o processo

(CATEN, 1995). Quando se busca a otimização de um processo produtivo, o que se pretende é minimizar os desvios do alvo, reduzindo os custos associados à má qualidade.

Segundo Berget e Naes (2002), a condição ótima de várias propriedades não ocorre nas mesmas condições de operação, mas sim em pontos separados dentro das variáveis de processo. Dessa maneira, a otimização de processos com múltiplas variáveis de resposta deverá ser alcançada através de uma otimização multivariada em que as variáveis de respostas têm prioridades diferentes.

Considerando todos esses aspectos, justifica-se a realização deste trabalho, pois ele poderá trazer melhorias para a empresa onde será realizado o estudo, visto que se busca a otimização em um determinado processo químico, que é considerado de fundamental importância, para obtenção de um produto final com qualidade e com um custo minimizado. Também os resultados obtidos através do método de otimização multivariada poderão ser usados como base para trabalhos futuros.

## **1.4 MÉTODO**

O método utilizado neste trabalho é classificado como pesquisa aplicada e segue uma abordagem quantitativa. Do ponto de vista dos objetivos, o estudo contempla elementos da pesquisa explicativa, e, quanto aos procedimentos para coleta e análise de dados, a execução da pesquisa utiliza elementos da pesquisa ação.

A pesquisa explicativa exige síntese e reflexão, visando identificar os fatores que contribuem para a ocorrência dos fenômenos, buscando explicar o porquê das coisas, tendo como principais objetivos ampliar generalizações, estruturar sistemas e modelos teóricos, gerar novas hipóteses através de deduções lógicas, definir leis mais amplas e buscar uma relação entre hipóteses em uma visão mais unitária do universo (JUNG, 2004).

Segundo O'Brien (1998), o método de pesquisa ação é utilizado em situações reais e estudos experimentais, com objetivo de resolver problemas reais. Na maioria das vezes, esse método de pesquisa é escolhido quando as circunstâncias requerem flexibilidade e envolvimento de pessoas na pesquisa. Através do uso de pesquisa ação é que os pesquisadores podem contribuir simultaneamente em aspectos teóricos e práticos.

Sommer e Amick (2003) colocam como motivos para aplicação de pesquisa ação o aumento do envolvimento das pessoas em causas ou problemas sociais, desenvolvimento de grupos interessados em mudança, redução da distância entre o pesquisador e a sociedade, assegurar que a pesquisa terá ampla divulgação, basear mudanças em fatos, testar teorias sobre comportamento no mundo real, dar *feedback* aos pesquisadores sobre a utilidade de seu trabalho e também ensinar pesquisadores como conduzir pesquisas de campo.

Wilson e Streatfield (1982) sugeriram a seguinte seqüência para realização de uma pesquisa ação: (i) definição do problema; (ii) coleta de dados no local; (iii) análise dos dados; (iv) elaboração de um plano de ação; (v) intervenção; (vi) monitoramento e revisão; (vii) análise dos resultados; (ix) implementação ou redefinição do problema.

Para realizar este trabalho de otimização, será primeiramente necessário fazer um levantamento teórico sobre métodos de otimização de produtos e processos e processos químicos, com objetivo de embasar e dar uniformidade aos conceitos utilizados, colaborando com a interpretação dos capítulos subseqüentes.

A seqüência do trabalho está dividida em quatro etapas, sendo que inicialmente é realizada uma reunião entre o gerente de produção (que é o autor deste trabalho) e a direção da empresa. Nesta reunião é apresentado um roteiro do trabalho, procurando deixar claros os objetivos que se buscam alcançar e a relevância do trabalho para a melhoria da produção.

A segunda etapa contempla uma descrição das diversas etapas envolvidas na produção do Butóxido de Piperonila na qual é estabelecido o processo a ser otimizado. Ainda nesta etapa são estabelecidos as variáveis de resposta, os fatores controláveis no processo e os fatores de ruído.

Na terceira etapa do trabalho, é realizada uma nova reunião com a direção da empresa e é apresentado o método proposto para ser aplicado no processo em estudo, sendo também definida nesta etapa a equipe para coleta de dados e estipulado o prazo para que eles sejam coletados.

Na quarta etapa, é realizado o experimento alterando-se os fatores controláveis. Os dados coletados durante o experimento são analisados e, a partir desta análise, é realizada uma otimização individual das variáveis de resposta seguida posteriormente da otimização global multivariada. É apresentado ainda nesta etapa um levantamento financeiro dos resultados obtidos.

A quinta e última etapa do trabalho contempla uma avaliação dos resultados obtidos no experimento, seguido de uma apresentação destes resultados para os diretores da empresa.

## **1.5 DELIMITAÇÕES DA DISSERTAÇÃO**

Fazem-se necessárias para a adequada compreensão dos resultados da presente dissertação algumas considerações com relação às delimitações do trabalho.

O trabalho limita-se à otimização de um dos processos da empresa em estudo. Não serão abordadas neste trabalho, apesar de serem de grande relevância, aplicações de reengenharia, pois o que se busca é apenas uma otimização do processo com os equipamentos já existentes na empresa. Também não farão parte do escopo desta dissertação mudanças no mecanismo de reação química dos processos envolvidos no estudo.

O trabalho será focado na aplicação de projetos de experimentos, com vistas ao incremento da produção, com diminuição do custo e mantendo a qualidade atual do produto Butóxido de Piperonila. O rendimento produtivo em processos químicos é medido pela quantidade de reagentes convertidos em produtos primários ou respostas primárias. No caso do produto Butóxido de Piperonila, uma das principais reações químicas que alteram o rendimento produtivo é a reação de clorometilação. Nesta reação de clorometilação, é medida a quantidade da matéria-prima DHS ou DHS-S que é convertida na molécula CMD, logo o processo que será objeto de estudo neste trabalho é a reação química de clorometilação,

## **1.6 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Este trabalho está organizado em cinco capítulos, estruturados da seguinte forma:

No primeiro capítulo são feitos os comentários iniciais nos quais são apresentadas informações relevantes para a compreensão inicial do trabalho, visando contextualizar alguns conceitos tratados na pesquisa. Também são colocados o tema e

os objetivos do trabalho, as justificativas do tema, o método utilizado, as delimitações do trabalho e a estrutura da dissertação.

O segundo capítulo traz o referencial teórico que, em sua maioria, é referente à otimização de processos e produtos, projetos de experimentos e processos químicos, e no qual é apresentado o levantamento teórico.

O terceiro capítulo traz a descrição da empresa e apresenta um método de otimização multivariada para uma reação química, buscando melhorar a produtividade com um custo competitivo e melhorar a qualidade atual do produto.

O quarto capítulo apresenta a aplicação do método de otimização multivariada do processo de clorometilação. Neste capítulo também são apresentados os resultados e o levantamento financeiro dos ganhos obtidos com a otimização.

O quinto capítulo finaliza o trabalho com a apresentação das conclusões obtidas durante a pesquisa e com sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 RESPOSTAS OU CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE

Conforme Robinson et al. (2004), o ciclo de vida de um produto ou sistema está diretamente relacionado com a qualidade deste produto ou sistema, e esta qualidade é alguma coisa que não pode ser caracterizada apenas pela média de uma característica de qualidade definida, mas deve ser considerada a variabilidade destas características. Zhang (2001) definiu qualidade através das seguintes bases: (i) qualidade baseada no produto é uma função de uma variável específica, mensurável; (ii) qualidade baseada no usuário é estruturada na presunção de que a qualidade é determinada pelo que o cliente procura; (iii) qualidade baseada em valor é a embasada no relacionamento da utilidade ou satisfação pelo preço; (iv) qualidade baseada na fabricação é aquela definida como uma saída desejável de engenharia ou uma saída conforme as especificações.

Qualquer processo tem seu resultado julgado através da qualidade de saída do seu produto final. Consumidores avaliam um produto através de diversas características de qualidade. Para ser capaz de realizar uma escolha racional, essas avaliações de diferentes características deveriam ser combinadas para gerar uma lista composta que representasse a utilidade de um produto (KUMAR et al., 2000; ZHANG, 2001; BERGET e NAES, 2002).

Segundo Antony (1998), aquelas características que o experimentador procura medir no experimento podem ser uma definição para resposta ou característica de qualidade. O referido autor coloca como sendo de grande importância para o sucesso do experimento a correta seleção das características de qualidade e sugere que estas devem ser, sempre que possível, variáveis contínuas, de fácil medição, ter abrangência de todas as dimensões da função ideal ou relacionar a entrada e a saída. Em processos complexos, uma sugestão seria selecionar as características de qualidade em subníveis do sistema, executando experimentos neste nível antes de buscar a otimização completa do sistema e usar aquelas características de qualidade que possam ser mensuradas precisamente, exatas e com estabilidade. As características de qualidade podem ser do tipo maior é melhor, menor é melhor ou nominal é melhor.

Wu (2005) coloca que em produtos ou processos que possuem múltiplas características de qualidade, existem dificuldades para determinação dos parâmetros ótimos de várias características de qualidade, pois geralmente a melhoria de uma característica da qualidade em particular pode levar a uma degradação de outra característica de qualidade crítica, especialmente se existir alguma correlação entre as características.

## 2.2 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

A necessidade de busca por controle é inerente no mundo não estacionário em que vivemos, o qual é dominado pela desorganização, em que as máquinas não permanecem ajustadas, trabalhadores mudam de emprego a todo o momento, operadores cometem erros nos ajustes dos parâmetros, entre outros fatores. Nesse sistema sem controle, que tende naturalmente a aumentar o nível de desorganização, existem dois caminhos para reduzir-se os fatores que contribuem para os desajustes, os quais são chamados de Controle de Processos. O primeiro caminho usa técnicas de monitorar o processo, denominado Controle Estatístico de Processos, e o segundo usa técnicas de ajuste de processos, conhecido como Engenharia de Controle de Processos ou Controle Automático de Processo (BOX et al., 1997).

Métodos estatísticos apontam para a melhoria na *performance* dos processos e produtos, não somente levando em conta o primeiro uso do produto, mas também o período de vida deste produto frente a incertezas de estresse e ruídos tanto internos quanto externos (GOH, 2000). Um resumo dos principais objetivos que podem ser alcançados com o uso de ferramentas estatísticas dentro da otimização de processos e produtos é apresentado na Figura 1.

Segundo Ben-Daya e Duffuaa (2003), sob a ótica do Gerenciamento de Qualidade Total, a qualidade não pode ser baseada apenas na inspeção do produto final. Através da aplicação de técnicas de controle de processos, a inspeção do controle final de qualidade deve estar inserida ao nível do processo, buscando eliminar defeitos e variações diretamente onde se originam. Essa redução de variação na fonte também é a filosofia de qualidade adotada por Taguchi, que sugere um caminho para a redução da variabilidade no produto final através da realização de uma cuidadosa seleção dos parâmetros de projeto. Com um processo de alto nível de qualidade é possível reduzir a

taxa do número de defeitos, reduzindo, desta forma, o retrabalho e desperdício de material (CHAN et al., 2005).

	<b>Projeto</b>	<b>Operação</b>
<b>Processo</b>	Robustez	Estabilidade
<b>Produto</b>	Qualidade e Confiabilidade	Conformidade com as exigências
<b>Ferramentas Estatísticas</b>	- Em direção ao alvo - Redução na variação - Racionalização de custos	- Aplicação de cartas de controle - Testes de confiabilidade - Análises de efeito e modos de falhas
	<b>Características Estáticas <math>t = 0</math></b>	<b>Características Dinâmicas <math>t &gt; 0</math></b>

Figura 1 – Ferramentas e objetivos de uma abordagem estatística que busca excelente qualidade

Fonte: Adaptado a partir de Goh (2000)

Os sistemas estáticos são definidos como aqueles cujo rendimento desejado do sistema é um valor alvo fixo e sistemas dinâmicos são aqueles cujo valor-alvo depende do ajuste de sinal de entrada, realizado pelo usuário do sistema ou pelo operador (MCCASEKEY e TSUI, 1997).

Para engenheiros da qualidade, os objetivos de interesse na busca por otimização são: (i) minimizar os desvios do alvo; (ii) maximizar a robustez ao ruído; (iii) maximizar a robustez às flutuações dos parâmetros de processo (RIBEIRO e ELSAYED, 1995). Os referidos autores sugerem ainda os seguintes passos a serem seguidos na implantação da metodologia de otimização: realizar a identificação do problema, construir o modelo, verificar o gradiente de informação e definir os níveis ótimos.

Para melhorar a qualidade de um produto ou processo, é necessário um profundo e completo conhecimento do processo. Uma abordagem comum aplicada por muitos engenheiros industriais é *one-factor-at-a-time* (OFAT) ou abordagem tradicional para experimentação, que consiste em poder variar um fator ou variável de cada vez, mantendo outros fatores ou variáveis em níveis fixos. Porém esta abordagem requer

uma quantidade de recursos relativamente grande para obter um número limitado de informações sobre o processo, além de ser um método pouco confiável que, muitas vezes, traz falsas condições ótimas para o processo em estudo. Synoradzki et al. (2005) colocam que uma das limitações da aplicação da tradicional abordagem OFAT para sistemas nos quais existem vários parâmetros é a geração de um número excessivamente grande de experimentos e resultados difíceis de serem interpretados, além de possíveis resultados equivocados devido às interações entre as variáveis, que poderão ser omitidas. Em contrapartida, o método de Projeto de Experimentos é sistemático e estruturado, levando a uma abordagem planejada e rigorosa na busca dos parâmetros de ajustes ótimos (ANTONY, 1998).

Conforme Antony (2001), a seleção dos fatores ou variáveis de processo tem uma grande importância para a obtenção do sucesso em problemas de otimização. Ele coloca que um possível caminho para identificar esses fatores pode ser através de dados históricos ou pela realização de um *brainstorming*. O efeito principal de um fator é a diferença na média da resposta devido à mudança nos níveis deste fator (ANTONY et al., 1999). Para Cho (2002), a seleção do parâmetro ótimo em um processo tem importância crítica, e isso pode afetar a taxa de defeitos do processo, o custo do material, o refugo ou re-trabalho e a perda para o consumidor devido aos desvios na *performance* do produto.

Segundo Chen et al. (2002), a melhoria de processos pode ser uma opção economicamente inviável em curto prazo, pois nem sempre os recursos econômicos estão disponíveis para as melhorias necessárias. Segundo Echeveste (1997), não seguir um método estruturado pode dificultar ou mesmo impossibilitar o planejamento da otimização do processo para os casos de problemas com um grande número de variáveis inter-relacionadas. A referida autora sugere, para casos em que os experimentos envolvam um grande número de parâmetros e o experimentador não tenha uma idéia clara de quais parâmetros do processo devem ser investigados, a aplicação de uma plataforma de planejamento da otimização experimental. Esta plataforma está apresentada na Figura 2 e tem como objetivo a busca por uma redução no tempo de análise e soluções dos problemas.

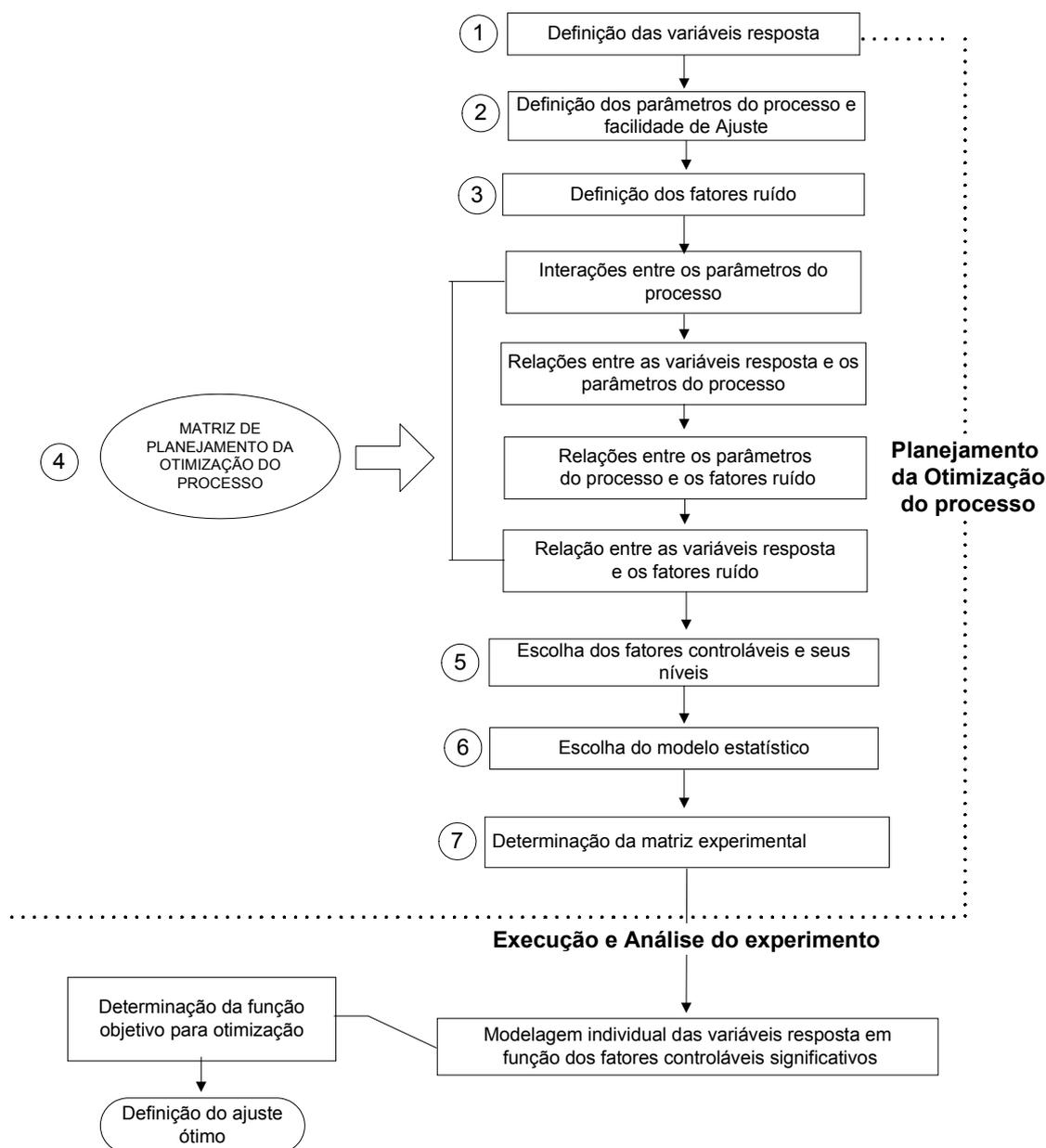


Figura 2 – Plataforma de planejamento da otimização experimental de processos

Fonte: Echeveste (1997)

Elsayed e Chen (1993) definiram os seguintes tipos de fatores em sistemas de controle de qualidade: (i) fatores de ruído interno são as variações nas propriedades dos materiais, imperfeições na fabricação e degradação dos produtos pelo passar do tempo; (ii) fatores de ruído externo são aqueles provenientes das variações no ambiente de fabricação e fatores humanos; (iii) fatores controláveis são os parâmetros que afetam a variabilidade do processo ou as características de qualidade do produto e são controlados através da engenharia de projeto; (iv) fatores de escala ou fatores de ajuste são aqueles fatores que afetam o nível médio das características de qualidade, podendo

assumir valores variados que são chamados de níveis. Os fatores podem ser contínuos (podem assumir qualquer valor entre dois limites quaisquer) ou discretos.

Segundo Wu e Chyu (2004), projetos de produtos e projetos de processos de fabricação requerem a redução de todos os fatores de ruído e redução na variação do processo de fabricação. O número de fatores existentes pode influenciar na precisão da otimização de processos e isso se deve aos erros que ocorrem geralmente nas medições das variáveis de resposta e também as covariantes podem não descrever completamente a variação na resposta. Gabrielsson et al. (2002) colocam que o uso de Projetos de Experimentos como meio de obter dados de boa qualidade, combinados com uma análise de dados multivariada, pode eliminar a possível covariância entre as variáveis.

### 2.3 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Conforme colocam Carlson e Carlson (2005), os processos de química orgânica são um campo desafiador da síntese química, que é uma ciência experimental e tem como objetivo principal fornecer ao químico métodos convenientes e simples para a obtenção de moléculas desejadas a partir de simples e facilmente disponíveis materiais iniciais. Todo conhecimento em síntese química está baseado em inferências a partir de observações experimentais para desenvolver novos métodos ou melhorar métodos existentes, sendo de extrema importância a realização de maneira adequada de projetos experimentais. Para Carlson et al. (2001), existem dois problemas encontrados na otimização de processos químicos: (i) a necessidade de determinar qual a combinação de reagente(s), co-reagente(s), catalisador, solvente, etc. que proporcionará o melhor resultado e merecerá estudos futuros; (ii) como ajustar as condições experimentais detalhadas no sistema de reação para obter o resultado ótimo. Para o segundo problema existem diversas técnicas de projetos e análises experimentais, porém para o primeiro tipo de problema as estratégias de solução são muito recentes.

Segundo Deming et al. (1991), durante quase toda a história da química, os dados sempre foram considerados de alto custo. Tipicamente, dados sobre uma resposta primária ou um fator de processo poderiam ser todos os que estivessem disponíveis, e a interpretação destes dados era realizada de maneira direta, através da plotagem de uma variável contra a outra ( $x$ - $y$ ).

Em empresas químicas e farmacêuticas, a abordagem de Projeto de Experimentos é de grande importância para otimizações de reações químicas durante o processo de desenvolvimento ou em aplicações de melhorias (GOODING et al., 2002). Lendrem et al. (2001) colocam ainda que é inestimável a contribuição das técnicas de Projeto de Experimentos na identificação de parâmetros críticos, otimização de processos químicos e identificação de ajustes robustos para processos. Alimardanov et al. (2004) apresentam em seu trabalho as vantagens do uso de técnicas de projetos de experimentos na otimização multivariada de uma reação química, destacando economia e rapidez como principais vantagens.

### **2.3.1 Espaço e sistema de reação**

Segundo Carlson e Carlson (2005), a saída de uma reação química é determinada através de trocas de energia durante ela, podendo o seu curso ser descrito como o movimento da energia potencial na superfície a partir de uma energia mínima representando os reagentes para outra energia mínima representando os produtos. Carlson et al. (2001) colocam que as principais características de um problema podem ser descritas através da definição do espaço de reação. Conforme apresentado na Figura 3, os eixos do espaço de reação definem as variações na natureza dos diferentes constituintes do sistema de reação (substrato, reagente, co-reagente, catalisador, solvente, etc). O completo espaço de reação é definido através da união de todas as combinações possíveis entre constituintes deste sistema e um projeto experimental para explorar este espaço é definido através de uma seleção de sistemas de testes capaz de cobrir todo o espaço de reação tão eficientemente quanto for possível.

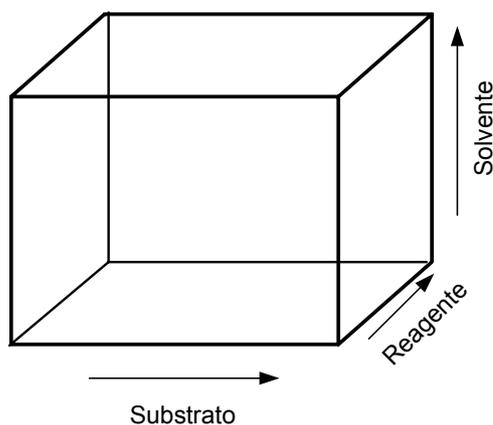


Figura 3 – Representação do espaço de reação

Fonte: Carlson e Carlson (2005)

De maneira geral, a complexidade do problema aumenta quando aumenta o número de dimensões do espaço de reação. Uma opção para resolver problemas muito complexos sugerida por Carlson e Carlson (2005) é a aplicação de projetos fatoriais fracionados em dois níveis.

Deming et al. (1991) colocam que nos sistemas químicos existem três elementos básicos: fatores (entradas), respostas (saídas) e transformações. Fatores materiais são considerados fatores de entrada que não mudam muito com o tempo; os fatores de processo são considerados fatores de entrada menos óbvios, e estes são mudados deliberadamente para afetar as respostas do sistema; os fatores ambientais são aqueles fatores não-controláveis podendo, no entanto, afetar as respostas do sistema. As respostas primárias apresentam as saídas desejáveis, de importância para o experimentador e as respostas secundárias são as saídas indesejáveis do sistema. A Figura 4 apresenta um esquema do sistema.

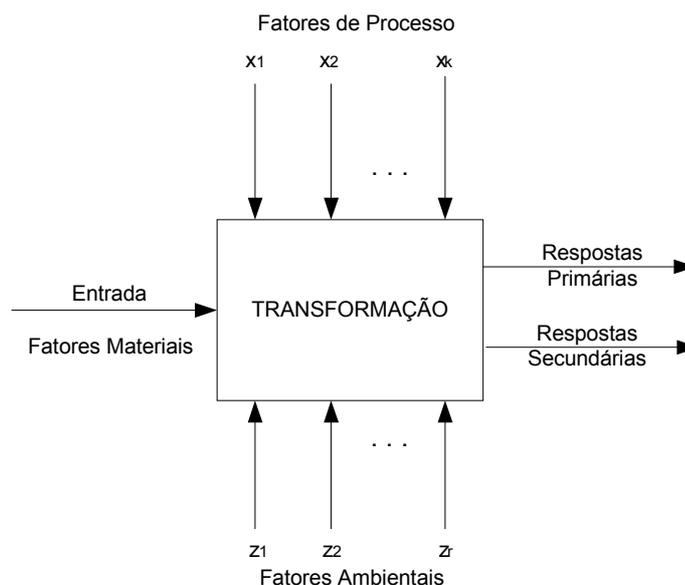


Figura 4 – Modelo para um sistema químico

Fonte: Adaptado a partir de Deming et al. (1991)

Segundo Carlson e Carlson (2005), é possível assumir que na exploração de condições experimentais a saída da reação,  $y$ , é dependente das condições do experimento e existe alguma relação funcional,  $f$ , entre elas.

$$y = f(\text{condições experimentais}) + \varepsilon$$

Onde  $\varepsilon$  representa o erro aleatório, que são as influências desconhecidas que podem fazer  $y$  variar de forma independente de  $x$ .

As condições experimentais são definidas através de ajustes das variáveis experimentais,  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , assumindo a seguinte relação funcional:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon$$

Explorando o espaço de reação, é possível assumir que a saída,  $y$ , da reação depende das propriedades do sistema de reação, sendo possível assumir alguma relação funcional entre as propriedades do sistema e a saída.

$$y = f(\text{propriedades do sistema de reação}) + \varepsilon$$

Sabendo que o espaço de reação é definido através das principais propriedades dos constituintes, é possível estabelecer uma relação funcional entre  $y$  e as propriedades principais.

$$y = f(\text{propriedades principais do sistema de reação}) + \varepsilon$$

Assumindo que  $k$  propriedades principais do sistema são suficientes para abrangerem toda a variação sistemática no espaço de reação e deixando  $x_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ) ser o correspondente dos valores das propriedades do sistema, então é possível estabelecer a seguinte relação funcional:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon$$

Uma boa aproximação da função  $f$  pode ser descrita através do truncamento do polinômio de Taylor, após a inclusão dos termos de segunda ordem.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{kk} x_k^2 + \varepsilon$$

### 2.3.2 Métodos estatísticos e matemáticos aplicados em sistemas químicos

Quimiometria é definida como sendo a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos para sistemas químicos (DEMING et al., 1991). Segundo Wold et al. (2002) e Geladi et al. (2003), Quimiometria teve início há cerca de 30 anos atrás para lidar e utilizar rapidamente volumes crescentes de dados produzidos em laboratórios químicos. Inicialmente os métodos Quimiometria tinham foco principal na análise de dados, porém, com o passar do tempo, percebeu-se a importância destes métodos para a obtenção de dados confiáveis. Então métodos de projeto de experimentos foram adicionados às ferramentas Quimiometria, permitindo solucionar a maioria dos problemas em pesquisa e desenvolvimento, tanto no âmbito acadêmico quanto industrial. Algumas técnicas de plotagem utilizadas frequentemente em Quimiometria citadas por Geladi et al. (2003) são: gráficos de linhas (espectro, cromatogramas, etc), gráficos de duas e três dimensões, superfícies de respostas, dendogramas, mapeamento de parâmetros e resultados.

## 2.4 FUNÇÃO PERDA

No conceito tradicional dos sistemas de avaliação de qualidade, se uma característica de qualidade de um produto ficar fora de um limite de especificação predeterminado, este produto será classificado como não-conforme, incorrendo uma perda econômica; e, caso todas as características de qualidade do produto estiverem dentro dos limites predeterminados, este produto é considerado conforme, não

incorrendo perda econômica. Esta avaliação está baseada somente nas não-conformidades dos produtos, os quais são avaliados em bons ou ruins através de avaliações tipo passa/não-passa (CHAN et al., 2005). Para Köksal (2004), existem atualmente várias maneiras diferentes para avaliação da qualidade de um produto ou serviço. Muitas empresas, tradicionalmente, medem a qualidade dos seus produtos através do número de defeituosos ou pela taxa de defeitos. Se a característica de qualidade do produto não estiver dentro dos limites de especificação determinados pelos projetistas, este produto é chamado de defeituoso ou não-conforme.

Através do uso de cartas de controle, a perda de qualidade é considerada como sendo um custo quando as características de qualidade estão fora dos limites de especificação. Se todos os produtos estiverem dentro dos limites de especificação, considera-se que a qualidade desses produtos é a mesma, sem considerar os desvios das características de qualidade do valor-alvo. Entretanto, produtos com características de qualidade mais próximas do valor-alvo terão menor custo de qualidade que aqueles mais próximos do limite superior de especificação (LSE) e do limite inferior de especificação (LIE) (BEN-DAYA e DUFFUAA, 2003).

Segundo Kim e Cho (2000), a implementação de limites de especificações muito justos, geralmente, resulta em um produto de qualidade superior com um custo de produção alto e, para limites muito amplos, os custos de produção são reduzidos, mas os produtos terão baixa qualidade. Esse *trade-off* entre qualidade dos produtos e custos de fabricação requer da engenharia uma consideração dos aspectos econômicos no momento de determinar as especificações dos produtos.

Segundo Sestren e Neto (2001), Taguchi considera o custo pela baixa qualidade como sendo a perda que um dado produto gera para a sociedade quando este produto é vendido. Para ele, qualquer desvio do alvo reduz o valor dos produtos para a sociedade (considera-se sociedade como sendo a fabricação, os consumidores, o ambiente e tudo mais que direta ou indiretamente tem contato com o produto).

Com relação à função perda de Taguchi, uma característica de qualidade será do tipo menor é melhor se todos os membros da sociedade buscam que a característica seja tão pequena quanto for possível; será do tipo maior é melhor se todos os membros da sociedade buscam que a característica seja tão grande quanto possível e será nominal é melhor se alguns membros da sociedade buscam que a característica seja tão pequena quanto for possível e outros buscam que a característica seja tão grande quanto possível. (JOSEPH, 2004).

A abordagem da metodologia de Taguchi tem seu foco na minimização da variação na fabricação de um produto ou na execução de um processo, buscando a melhoria contínua da qualidade de produtos e processos (ROWLANDS et al., 2000).

Conforme Ben-Daya e Duffuaa (2003), a função perda quadrática (equação 2.1) foi proposta por Taguchi para estimar a perda de qualidade quando a característica de qualidade de um produto está desviada do valor alvo. Essa função é proporcional ao quadrado do desvio do alvo. Segundo Caten (1995) e Joseph (2004), Taguchi propõe a função perda quadrática simples para o caso de uma única peça, conforme a equação 2.1, colocada a seguir:

$$L(Y) = c(Y - T)^2 \quad (2.1)$$

Onde:

$Y$  representa o valor real de uma característica de qualidade;

$T$  é o valor alvo para essa mesma característica de qualidade;

$c$  é uma constante a ser determinada, que transforma a perda em unidades monetárias.

A função perda quadrática expressa na equação 2.1 é do tipo nominal é melhor, pois quanto maiores os desvios das características de qualidade do valor alvo, maior será a perda de qualidade no produto (JOSEPH, 2004).

A Figura 5 apresenta uma melhor visão de qualidade em relação à função perda quadrática do tipo nominal é melhor.

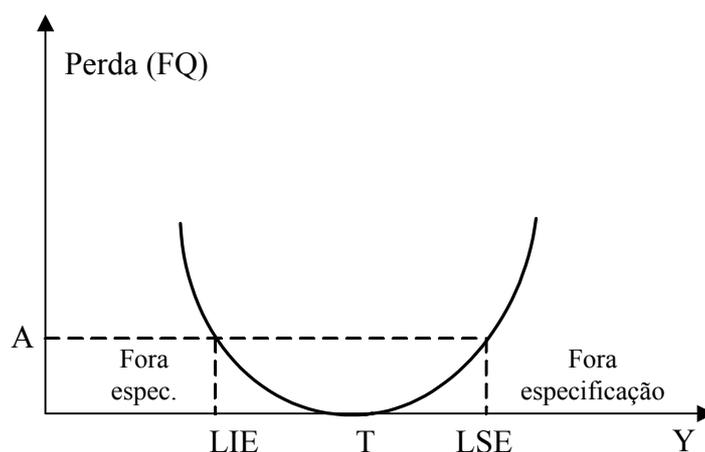


Figura 5 – Visão de qualidade em relação à função perda quadrática do tipo nominal é melhor

Fonte: Caten (1995)

Onde:

LIE representa o limite inferior de especificação;

LSE representa o limite superior de especificação;

T é o valor alvo para essa mesma característica de qualidade;

Quando a função perda quadrática é aplicada na melhoria da qualidade, a variância do processo tem grande importância, pois tanto a média quanto a variância podem ser funções dos fatores controláveis de processo. Desta maneira é extremamente relevante rodar os experimentos identificando previamente os fatores e construir modelos de variância e médias. O valor da perda quadrática pode ser decomposto em dois termos: o quadrado do desvio médio do valor alvo e a variância (BARBETTA et al., 2000).

Rowlands et al. (2000) colocam que o método de Taguchi está baseado na estatística de projeto de experimentos, sendo aplicado no momento de projetar os parâmetros para estabelecer o ajuste de processo ótimo ou os parâmetros de projeto. O referido autor diz que um dos principais objetivos do projeto de parâmetros no método de Taguchi é projetar produtos ou processos insensíveis às variáveis de ruído.

Para Cho (2002), mesmo que as funções de perda dominem os mecanismos utilizados por pesquisadores nas avaliações de qualidade, devido à grande conveniência matemática, estas funções não são a melhor representação da perda de qualidade para um produto. Segundo o referido autor, as funções de perda, inerentemente, assumem existir pouca ou nenhuma informação sobre a relação funcional entre a *performance* do produto e a perda de qualidade associada a ele. Também muitos estudos, que aplicam a função perda, utilizam apenas uma única característica de qualidade para determinar o ajuste ótimo do processo, no entanto os consumidores freqüentemente julgam a qualidade de um produto por mais de uma característica de qualidade. Uma solução apontada por Kumar et al. (2000) para o problema descrito acima por Cho (2002) é a otimização das respostas de várias características de qualidade.

Ko et al. (2005) defendem que a abordagem da função perda não considera a estrutura de variância-covariância das respostas. Desconsiderando-se esta informação, o resultado final poderá ser uma solução equivocada, já que as respostas têm níveis de variância significativamente diferentes ou ainda podem estar altamente correlacionados.

### 2.4.1 Função de perda multivariada

Kumar et al. (2000) sugerem, segundo a filosofia de Taguchi, os seguintes passos a serem seguidos para otimização de características múltiplas de qualidade: (i) descobrir o valor ótimo separadamente da característica de qualidade selecionada; (ii) usando o valor ótimo e níveis de qualidade mínimos, construir escalas de preferência para cada característica de qualidade; (iii) atribuir valores para as características de qualidade, baseado na experiência e uso do produto; (iv) encontrar o valor de utilidade de cada produto contra cada condição testada no experimento; (v) usar estes valores como uma resposta das condições do plano experimental selecionado; (vi) analisar os resultados através dos procedimentos sugeridos por Taguchi; (vii) encontrar os ajustes ótimos para os parâmetros de processos para a utilidade ótima; (viii) prever o valor da característica individual considerando os parâmetros significantes ótimos determinados no passo vii; (ix) conduzir uma confirmação do experimento na condição ótima e comparar o valor ótimo previsto da característica de qualidade com o valor atual.

Segundo Ribeiro e Caten (2000), a perda é aproximadamente proporcional ao quadrado do desvio da meta estabelecida para a variável de resposta, conforme a equação 2.2.

$$\hat{Z}(i) = \sum_{j=1}^J [K_j \times (\hat{Y}_j - T_j)^2] \quad (2.2)$$

onde:

$\hat{Z}(i)$  é o valor que a função de perda  $Z$  assume para um dado ajuste  $i$  dos fatores controláveis

$K_j$  é a ponderação atribuída à variável de resposta  $j$

$\hat{Y}_j$  é o modelo matemático que fornece uma estimativa da média da variável de resposta  $j$  em função do ajuste dos parâmetros controláveis

$T_j$  é o valor alvo para a variável de resposta  $j$

Esta expressão calcula a perda total devido aos desvios das variáveis de resposta. A otimização é obtida pela adoção do ajuste que minimiza esta perda total. O valor de  $K_j$  é determinado de acordo com o tipo de variável de resposta, de acordo com as equações 2.3, 2.4 e 2.5.

$$K_j = \frac{IR_j}{(LSE - LIE)/2)^2} \quad \text{Nominal é melhor} \quad (2.3)$$

$$K_j = \frac{IR_j}{(Alvo - LIE)^2} \quad \text{Maior é melhor} \quad (2.4)$$

$$K_j = \frac{IR_j}{(LSE - Alvo)^2} \quad \text{Menor é melhor} \quad (2.5)$$

onde:  $IR_j$  é a importância relativa da variável de resposta  $j$

#### 2.4.1.1 Função de perda multivariada integrando qualidade e custos

Conforme afirmam Caten (1995) e Ribeiro et al. (2000) os valores da perda financeira decorrentes da má qualidade são proporcionais aos valores fornecidos pela função de perda quadrática multivariada em sua forma original. Sendo que, para se obter a perda em valores monetários é preciso encontrar uma constante de proporcionalidade  $p$ .

O valor da constante de proporcionalidade  $p$  é obtido através da seguinte maneira (adaptado a partir de CATEN, 1995): (i) são estabelecidas duas classificações para o produto obtido no processo; produto classe A, alta qualidade, e produto classe B, baixa qualidade; (ii) calculam-se os valores de perda  $Z$  para estes dois produtos (A e B); (iii) definem-se os preços dos produtos A e B.

Segue a equação que calcula  $p$ :

$$p = \frac{(\$A - \$B)}{(Z_B - Z_A)} \quad (2.6)$$

Onde:

$\$A$  é o preço do produto de qualidade A;

$\$B$  é o preço do produto de qualidade B;

$Z_A$  é o valor de perda do produto de qualidade A;

$Z_B$  é o valor de perda do produto de qualidade B.

Calculado o valor de  $p$  é necessário realizar a modelagem dos custos envolvidos na fabricação em função dos fatores controláveis ( $C_M$ ).

Definidos  $C_M$  e  $p$ , calcula-se a função objetivo de perda multivariada  $Z^*$ , que integra qualidade e custos.

O valor da função objetivo  $Z^*$  é obtido através da seguinte equação:

$$Z^* = (p \times Z) + C_M \quad (2.7)$$

Onde:

$Z^*$  é a função de perda multivariada que integra qualidade e custos;

$p$  é a constante de proporcionalidade;

$Z$  é o valor de perda multivariada

$C_M$  é a modelagem dos custos de matéria-prima, energia, mão-de-obra, etc. para obtenção de um produto em função dos fatores controláveis.

## 2.5 PROJETO DE EXPERIMENTOS (DOE)

Atualmente, os equipamentos são projetados para proporcionar um alto rendimento produtivo, contribuindo para minimização dos custos do produto final. Porém os processos evoluem com o passar do tempo e fazem com que os equipamentos necessitem de redimensionamentos e mudanças nos parâmetros operacionais, a fim de manter o desempenho do sistema maximizado, custos minimizados e um sistema pouco sensível ao efeito dos fatores de ruído.

Para garantir o progresso, propiciar os lucros continuados e substituir os processos e o equipamento obsoletos, é indispensável dedicar muita atenção e despende muito dinheiro com a incessante pesquisa e desenvolvimento (SHREVE e BRINK JR., 1997).

Há casos em que os processos são de caráter ímpar, não sendo possível a aquisição de uma solução pronta no mercado, exigindo da empresa uma adaptação dos equipamentos ao processo. Este é um caso no qual o projeto de experimentos se aplica desde a aquisição do equipamento. Não há processo que não possa ser melhorado; o que muitas vezes impossibilita as melhorias são os custos em função do retorno da melhoria.

Conforme Rowlands et al. (2000), a reatividade está em detectar e corrigir problemas que já existem, sempre focando as atividades em fatos do passado. Esta técnica muito utilizada no passado, no gerenciamento dos processos de fabricação, gerava muito custo com o retrabalho e refugo, pois o controle de qualidade era focado na inspeção do produto final. A abordagem de Projeto de Experimentos busca agir de maneira pró-ativa realizando medições, análises, prevenções e previsões durante o

processo produtivo. Sob esta ótica, existe uma grande ênfase no estágio do projeto, no qual se buscam prevenir defeitos e erros que podem aparecer mais tarde durante o ciclo de vida do produto.

Sestren e Neto (2001) colocam que os métodos de projeto de experimentos têm um importante e estratégico papel nas empresas que buscam liderança de mercado, pois esses métodos têm como objetivo identificar fatores que impactam na *performance* de produtos ou serviços. Berget e Naes (2002) dizem ainda que através da aplicação de metodologias de projeto de experimentos e análise estatística é possível detectar e controlar a variabilidade em linhas de produção.

Antony et al. (1999) descrevem métodos de projeto de experimentos como sendo poderosas técnicas de baixo custo, aplicadas na melhoria da qualidade de produtos e processos de fabricação. A execução de experimentos busca, basicamente, aumentar o entendimento dos pesquisadores sobre um fenômeno particular (ANTONY, 1998). Através da realização de investimentos na etapa de projeto de um produto é possível reduzir a necessidade de inspeção final para garantir qualidade do produto (ROWLANDS et al., 2000). Segundo Brisset et al. (2001), um pesquisador que trabalha com experimentos procura, tradicionalmente, saber sobre a influência de diversos fatores em uma dada resposta, analisando separadamente cada fator. Fazendo uma análise individual, não é possível evidenciar as interações entre os fatores. Uma solução possível seria através de uma análise da malha formada pelo cruzamento dos fatores com as respostas, realizando um teste para cada intersecção da malha dentro do domínio, porém esta solução torna-se muito extensa quando aumenta o número dos fatores. Um projeto experimental traz um método rigoroso para selecionar um número reduzido de pontos em comparação com aqueles previstos anteriormente na malha. Esses pontos são escolhidos por suas propriedades estatísticas, e diversos fatores são modificados a cada novo teste.

O objetivo dos projetos experimentais é planejar e conduzir experimentos de maneira a extrair o máximo de informações a partir de dados coletados em um número reduzido de rodadas experimentais. A idéia básica é mudar simultaneamente todos os fatores relevantes, ajustado-os através de experimentos planejados, conectando e interpretando os resultados, usando modelos matemáticos (GABRIELSSON et al., 2002).

Outras vantagens de realizar-se um projeto experimental para a otimização de processos produtivos ou produtos são a possibilidade de estudar um grande número de

fatores, a possibilidade de estudar respostas variadas simultaneamente e a construção de modelos precisos das respostas. A Figura 6 mostra um comparativo entre um estudo realizado com a aplicação de ferramentas de projeto de experimentos (projeto fatorial completo) e um estudo através da abordagem tradicional OFAT. É possível afirmar que uma correta aplicação da metodologia de projeto de experimentos possibilita estruturar de maneira correta a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos preestabelecidos pelo pesquisador.

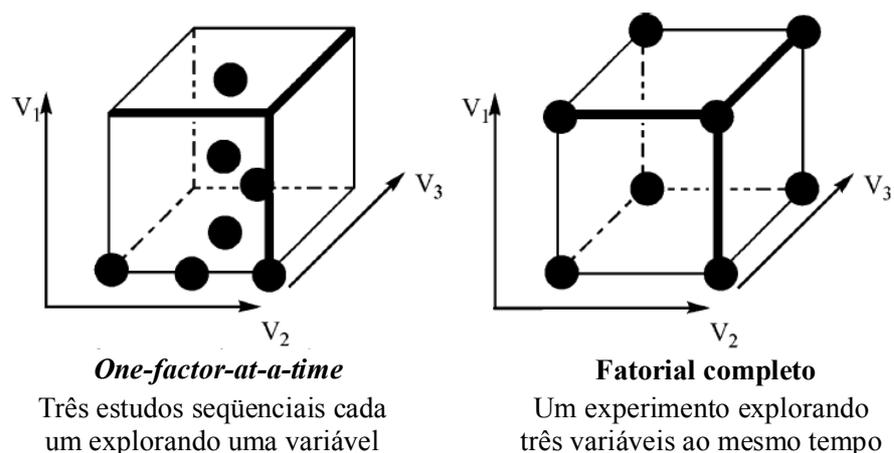


Figura 6 – Comparativo entre um estudo realizado com a aplicação de ferramentas de projeto de experimentos e um estudo através da abordagem tradicional OFAT

Fonte: Aggarwal et al. (2006)

A coleta de dados é de grande importância para o sucesso do experimento, devendo esta etapa ser muito bem planejada para evitar que o resultado final deixe de ter aplicação prática, o que poderá levar o trabalho de pesquisa ao descrédito. Conforme coloca Echeveste (1997), planejar um experimento envolve definir os dados que serão coletados com o intuito de dar suporte às suas conclusões, e uma coleta de dados de maneira incorreta pode levar a resultados distorcidos da realidade, causando desperdício de tempo e dinheiro. A referida autora coloca ainda que muitas vezes conclusões são estabelecidas baseadas em dados sem uma prévia análise de como eles foram obtidos.

Os seguintes benefícios são citados por Antony (1998); Montgomery (1999) e Antony et al. (1999) na aplicação dos métodos de projetos experimentais:

- Reduzir o tempo de desenvolvimento do produto;
- Auxiliar na busca do melhor projeto de processo, assegurando a qualidade final do produto;
- Aumentar a satisfação do consumidor com o produto;

- Reduzir o número de variáveis do produto e do processo;
- Auxiliar na descoberta de ajustes das variáveis de processo com maior influência na saída do processo;
- Reduzir os custos de desenvolvimento de produtos e processos;
- Reduzir a sensibilidade do produto e do processo com relação às variações de fabricação e às variações ambientais;
- Auxiliar na determinação do ajuste do fator ótimo para a melhor performance do processo;
- Auxiliar no desenvolvimento de novos processos e tecnologias de fabricação;
- Melhorar a produtividade do processo, a confiabilidade do produto e a capacidade do processo.

Para Montgomery (1999), experimentos são usados em estudos ou avaliações da performance de um sistema que pode ser um processo de produção ou um produto. O sistema é visualizado como uma combinação de componentes, materiais, pessoas, equipamentos, processos e outros recursos que funcionam em conjunto transformando dados de entrada em dados de saída através de uma ou mais variáveis de resposta.

Os objetivos dos experimentos podem ser para determinar quais variáveis têm mais influência na resposta, para determinar onde colocar os  $x$ 's influentes de modo que a resposta(s) esteja mais próxima dos valores do alvo desejado, para determinar onde colocar os  $x$ 's influentes de modo que a variabilidade na(s) resposta(s) seja menor e para determinar onde colocar os  $x$ 's influentes de modo que os efeitos das variáveis não-controláveis na(s) resposta(s) sejam menores (MONTGOMERY, 1999).

Segundo Malhotra (1999), os experimentos são normalmente utilizados para inferir relações causais. O autor considera complexo o conceito científico de causalidade, colocando que "Causalidade" tem significados totalmente diferentes para as pessoas comuns e para os cientistas. A Tabela 2.1 exemplifica a interpretação de uma pessoa comum e de um cientista para a afirmação: "X causa Y".

Tabela 2.1 – Diferentes interpretações para a afirmação “X causa Y”

Significado Comum	Significado Científico
X é a única causa de Y	X é apenas uma das várias causas possíveis de Y
X deve sempre levar a Y (X é uma causa determinística de Y)	A ocorrência de X torna mais provável a ocorrência de Y (X é uma causa probabilística de Y)
É possível provar que X é uma causa de Y	Nunca podemos provar que X é uma causa de Y. No máximo podemos supor que X seja uma causa de Y

Fonte: Adaptado a partir de Malhotra (1999)

Para Antony (2001), é importante que exista uma correlação entre as características de qualidade escolhidas e a seleção de fatores para o experimento. Para uma correta seleção dessas características de qualidade, é preciso usar os conhecimentos da engenharia sobre o processo que se busca otimizar. Caso algum fator crítico não seja incluído na lista de fatores potenciais para a investigação no experimento, o conjunto de ferramentas de diagnóstico incluídas em Projeto de Experimentos, como análise de resíduos, permitirá que esta variável faltante seja detectada (LENDREM et al., 2001).

A partir de um arranjo ortogonal é determinada a seqüência dos experimentos com a combinação dos fatores e níveis. É através deste arranjo que será determinado o número de experimentos realizados, garantindo que todos os níveis de todos os fatores serão testados em igual número de vezes (LIRA e ALARCON, 2004).

Antony (1998) afirma que um experimento pode ser conduzido em uma ordem padrão ou aleatória. A ordem aleatória procura minimizar a influência experimental devido a fatores não-controláveis, e esta aleatorização pode, eventualmente, distribuir os efeitos de distúrbios externos sobre todo o experimento, desse modo, resultados mais confiáveis e previsíveis serão obtidos. As seguintes questões devem ser levantadas antes da realização de experimentos aleatórios:

- Quais os custos envolvidos com a mudança dos níveis de fatores como tipo de material, temperatura, etc?
- Qual é o tempo de preparação entre os experimentos?
- Existem fatores desconhecidos que influenciam a saída ou resposta, e são controláveis estes fatores?

Segundo Sestren e Neto (2001), Taguchi divide o processo de projetar em dois níveis, que são: (i) projeto do sistema – nesta fase os conceitos de engenharia são detalhados, há preocupação na busca por qualidade com custos razoáveis, tendo como

objetivo a competitividade no mercado; (ii) projeto dos parâmetros – são ajustados os valores de projeto nominais, buscando determinar o melhor ajuste dos parâmetros identificados no nível do projeto do sistema. Kim e Cho (2000) citam ainda como um terceiro nível utilizado por Taguchi no processo de projetar produtos com qualidade o projeto das tolerâncias. É nesta etapa que são ajustadas as tolerâncias dos parâmetros de projeto para posteriormente capturar a variabilidade no desempenho do produto.

Existem dois procedimentos estatísticos usados para auxiliar na busca por alta qualidade no processo de fabricação: o procedimento estatístico *on-line* e o procedimento estatístico *off-line*. O primeiro deles procura assegurar que o processo ou sistema está sob controle estatístico e que está mantido em níveis consistentes de capacidade, já a segunda técnica faz a combinação de técnicas de projetos de engenharia e projetos estatísticos de experimentos (SIM e CURATOLA, 1999). Tong e Su (1997) consideram ainda que o controle de qualidade *off-line* é uma abordagem de custo relativamente baixo. Já Kim e Cho (2000) colocam que um dos aspectos econômicos mais importantes no controle de qualidade *off-line* é a perda de qualidade que ocorre quando uma característica de qualidade desvia do seu valor nominal. Para os referidos autores, os importantes impactos econômicos dos limites de especificações têm sido esquecidos pela excessiva atenção na perda de qualidade do controle de qualidade *off-line*. É necessário que os limites de especificação sejam incorporados dentro do conceito de parâmetros de projetos para que, desta maneira, os parâmetros de projetos sejam mais trabalháveis do ponto de vista prático. A qualidade nos processos pode ser melhorada por diversos fatores como, por exemplo: melhorias nas máquinas e equipamentos, uso da abordagem de monitoramento *on-line*, aumento do nível de habilidades dos operadores e introduzindo estratégias de manutenção preventiva (CHAN et al., 2005).

Conforme Juran (1993), os projetos experimentais podem ser classificados pelo número de fatores experimentais a serem investigados, através da estrutura do planejamento ou ainda pelo tipo de informações às quais o experimento destina-se primeiramente a fornecer. A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos projetos de experimentos mais comuns com relação às aplicações, estrutura e informações adicionais destes projetos.

Tabela 2.2 – Classificação dos projetos de experimentos mais comuns

Completamente aleatórios com um único fator	Aplicação	É aplicado nas situações em que somente um fator do experimento está sendo pesquisado.
	Estrutura básica	Não há blocagem. O fator que está sendo estudado é distribuído de maneira aleatória unidades experimentais para os tratamentos (níveis do fator).
	Informações complementares	- Fornece a estimativa e as comparações dos efeitos do tratamento; - Fornece a estimativa da variância.
Fatorial	Aplicação	É adequado para ser aplicado quando diversos fatores estão sendo estudados em dois ou mais níveis, e a interação dos fatores pode ser importante.
	Estrutura básica	Esta estruturado de maneira que diversos fatores são pesquisados em diversos níveis, realizando-se todas as combinações de fatores e níveis. Não há blocagem.
	Informações complementares	- Fornece a estimativa e a comparação dos efeitos de diversos fatores de interação; - Fornece a estimativa dos possíveis efeitos de interação; - Fornece a estimativa da variância.
Fatorial com blocagem	Aplicação	É adequado para ser aplicado quando o número de experimentos necessários para aplicação fatorial é excessivamente grande para ser executado em condições homogêneas.
	Estrutura básica	É estruturado através de um conjunto completo de combinações de fatores e níveis divididos em subgrupos de forma que as interações de ordem superior fiquem igualadas em blocos. Cada subgrupo constitui um bloco e todos os blocos são utilizados. Normalmente os blocos são unidades de espaço ou tempo. Para que se possa obter a blocagem, as estimativas de determinadas interações são sacrificadas.
	Informações complementares	- Fornece as mesmas informações complementares do projeto fatorial, porém determinadas interações de ordem superior não podem ser estimadas.
Fatorial fracionário	Aplicação	É aplicado nas situações em que existem muitos fatores e níveis na pesquisa, ou seja, em situações nas quais a utilização de todas as combinações é impraticável.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que diversos fatores são pesquisados em diversos níveis, no entanto somente um subgrupo do fatorial completo é utilizado. Algumas vezes é possível a aplicação de blocagem.
	Informações complementares	- Fornece a estimativa e a comparação dos efeitos de diversos fatores; - Fornece a estimativa de determinados efeitos de interação (alguns não são estimáveis); - Determinados planejamentos fatoriais fracionários pequenos podem não fornecer informações suficientes para se obter a estimativa da variância.

Tabela 2.2 – Classificação dos projetos de experimentos mais comuns (*continuação*)

Aleatório com blocagem	Aplicação	É adequado para ser aplicado quando um fator está sendo estudado e o material ou meio experimental pode ser dividido em blocos ou grupos homogêneos.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que cada tratamento ou nível do fator é utilizado em cada bloco. A blocagem é geralmente relacionada somente com uma variável.
	Informações complementares	- Fornece a estimativa e comparação dos efeitos dos tratamentos livres dos efeitos de blocagem; - Fornece a estimativa dos efeitos de blocagem; - Fornece a estimativa da variância.
Incompleto balanceado com blocagem	Aplicação	Adequado para aplicações quando todos os tratamentos não podem ser acomodados em um mesmo bloco.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que são feitas designações prescritas dos tratamentos para os blocos. Cada par de tratamentos aparece no mínimo uma vez no experimento, no entanto cada lote contém somente um subgrupo de pares.
	Informações complementares	- Fornece as mesmas estimativas que o planejamento aleatório com blocagem. Todos os efeitos do tratamento são estimados com a mesma precisão. As médias dos tratamentos devem ser ajustadas para os blocos.
Blocos incompletos parcialmente balanceados	Aplicação	É adequado para ser aplicado no caso de um bloco incompleto exigir um número maior de blocos do que o praticável.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que são feitas designações prescritas dos tratamentos para os lotes.
	Informações complementares	- Fornece as mesmas informações adicionais que podem ser obtidas pelo planejamento aleatório com blocagem, porém os tratamentos não são estimados com a mesma precisão.
Quadrado latino	Aplicação	É aplicado quando está sendo pesquisado um fator primário e os resultados podem ser afetados por duas outras variáveis do experimento ou por duas fontes de não-homogeneidade. Pressupõe-se que não existem interações.
	Estrutura básica	É estruturado basicamente através da realização do cruzamento de unidades experimentais em dois agrupamentos, que correspondem às colunas e linhas de um quadrado. Cada agrupamento ocorre uma vez em cada linha e uma vez em cada coluna. O número de tratamentos deve ser o mesmo tanto para o número de linhas quanto para o número de colunas. A blocagem ocorre com relação a duas outras variáveis no arranjo bidirecional.
	Informações complementares	- Fornece a estimativa e comparação dos efeitos do tratamento, livre dos efeitos de duas variáveis blocadas; - Fornece a estimativa e comparação dos efeitos de duas variáveis blocadas; - Fornece a estimativa da variância.

Tabela 2.2 – Classificação dos projetos de experimentos mais comuns (*continuação*)

Quadrado de Youden	Aplicação	É aplicado no mesmo caso do quadrado latino, no entanto o número de linhas, colunas e tratamentos não precisa ser o mesmo.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que cada tratamento ocorre somente uma vez em cada linha. O número de tratamentos deve ser o mesmo ao número de colunas. A blocagem ocorre em relação a duas outras variáveis no arranjo bidirecional.
	Informações complementares	- Fornece as mesmas informações adicionais do projeto quadrado latino.
Aninhado	Aplicação	É adequado para ser aplicado quando o objetivo do estudo é a variabilidade relativa ao invés do efeito médio das fontes de variação (por exemplo, uma variância de testes em uma mesma amostra e a variância em diferentes amostras).
	Estrutura básica	É estruturado através da estratificação dos fatores em alguma estrutura hierárquica. As unidades são testadas a partir de cada estrato.
	Informações complementares	- Fornece a variação relativa em diversos estratos, componentes da variância.
Superfície de Resposta	Aplicação	É aplicado com o objetivo de fornecer mapas empíricos (diagramas de contorno) ilustrativos de como os fatores sob controle do experimentador podem influenciar a resposta.
	Estrutura básica	É estruturado de maneira que os grupos de fatores são vistos como pontos definidores no espaço do fator (podendo ser multidirecional) nos quais a resposta será registrada.
	Informações complementares	- Fornece como informações adicionais mapas que ilustram a natureza da superfície de resposta.
Planejamento de mistura	Aplicação	É aplicado no mesmo caso em que são aplicados os projetos fatoriais.
	Estrutura básica	É estruturado através de muitas matrizes únicas. Os grupos de fatores são limitados. Os níveis dos fatores são, freqüentemente, percentagens que devem totalizar 100%. São possíveis outros elementos limitadores de nível de fatores.
	Informações complementares	- Fornece as mesmas informações adicionais do projeto fatorial.

Fonte: Adaptado a partir de Juran (1993)

### 2.5.1 Projeto de Experimentos na indústria química

Técnicas de Projeto de Experimentos não fazem parte dos currículos da maioria dos cursos de graduação nas faculdades de química e engenharia química no Brasil.

Geralmente, esse conhecimento só será adquirido pelos profissionais da área química nos cursos de pós-graduação. Laird (2002) coloca que se as técnicas de Projeto de Experimentos fossem disseminadas de maneira eficiente na graduação ou ainda na pós-graduação, seria melhor compreendido, que em processos químicos raramente os parâmetros têm comportamento independente um do outro.

Alguns trabalhos de otimização química que utilizaram técnicas de Projeto de Experimentos podem ser vistos em Aggarwal et al. (2006); Synoradzki et al. (2005); Sjövall et al. (2004); Vo et al. (2003); Gavin e Mojica (2001); Subra e Jestin (2000).

Lendrem et al. (2001) apresentam, na Tabela 2.3, alguns dos possíveis obstáculos que poderiam ser colocados como resistência à aplicação de técnicas de Projeto de Experimentos na indústria química.

Tabela 2.3 – Obstáculos que podem surgir como resistência a aplicação de técnicas de Projeto de Experimentos na indústria química

Apoio da gerência	Obstáculo	Resistência dos gerentes ou falta de apoio na aplicação das técnicas de Projeto de Experimentos
	Resposta padrão	O apoio dos gerentes é essencial, e uma alternativa para eliminar esta barreira é aplicar as técnicas e demonstrar o sucesso obtido
Insuficiência de recursos	Obstáculo	Falta de tempo, dinheiro, matérias-primas, acesso aos equipamentos, etc.
	Resposta padrão	Projeto de Experimentos são métodos eficientes na identificação de parâmetros críticos, ajustes que otimizam as respostas e identificam regiões robustas dentro do espaço químico. Geralmente, uma abordagem através de Projeto de Experimentos consome menos recursos que abordagens tradicionais (OFAT)
Fatores que afetam a reação química	Obstáculo	Em desenvolvimentos químicos existem um grande número de fatores que afetam as reações químicas, e técnicas de Projeto de Experimentos não funcionam com múltiplos fatores
	Resposta padrão	Técnicas de Projeto de Experimentos foram desenvolvidas especificamente para problemas complexos com diversos fatores com interações complexas
Correta rota de síntese química	Obstáculo	Projeto de Experimentos não podem chegar à correta rota de síntese química
	Resposta padrão	Projeto de Experimentos não substituem a criatividade química, mas podem trabalhar em conjunto com o conhecimento químico. Embora não podendo chegar à correta rota de síntese química, a técnica pode identificar onde está o problema na rota atual

Fonte: Lendrem et al. (2001)

## 2.5.2 Projetos Fatoriais

Conforme defendem Robinson et al. (2004), projetos experimentais estatísticos são largamente utilizados no desenvolvimento e otimização de processos de fabricação. Os projetos mais utilizados são os Fatoriais de dois níveis, os Projetos Fatoriais Fracionados e a clássica Metodologia de Superfície de Resposta.

O número de experimentos necessários para a otimização depende do número de  $k$  fatores, do número de níveis de cada fator e do tipo do fenômeno que o experimentador busca explicar. Por exemplo, um projeto com quatro fatores e com dois níveis  $2^4 = 16$  testes. Nesse caso, todas as interações serão calculadas, cada uma a quatro fatores. Esse tipo de experimento é chamado de projeto fatorial completo, no qual cada fator varia entre os níveis de forma independente em cada experimento, enquanto os demais fatores permanecem constantes (LIRA e ALARCON, 2004). De acordo com Gabrielsson et al. (2002), em um projeto fatorial completo todas as combinações dos valores extremos são incluídas no experimento, e estes valores estão baseados no conhecimento prévio sobre o objeto em estudo. Os autores dizem ainda que os experimentos são rodados de maneira aleatória para eliminar erros sistemáticos e para sua validação estatística. Geralmente, o ponto central é repetido pelo menos três vezes.

A seguir, são apresentadas, na Figura 7, a situação (a) em que é possível visualizar um experimento fatorial sem interação e a situação (b) que já mostra claramente um experimento fatorial no qual ela aparece.

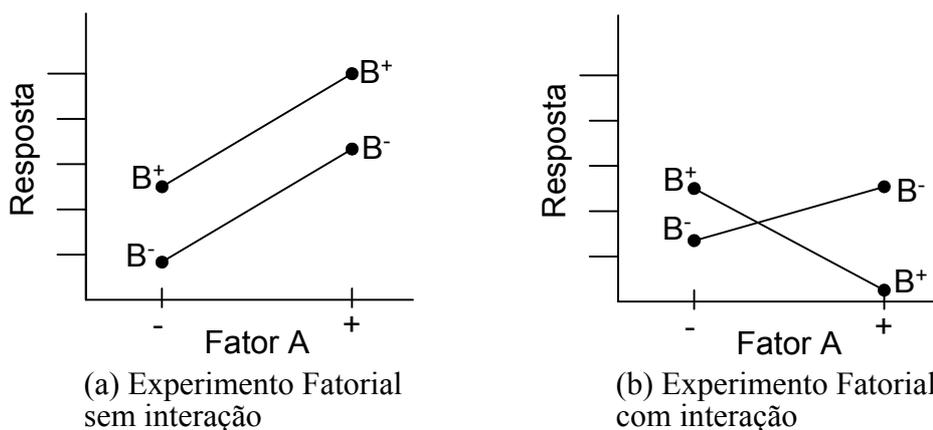


Figura 7 – Representação de experimentos fatoriais com e sem interação

Fonte: Montgomery (2001)

Se o número de fatores cresce mais de cinco variáveis, o número de experimentos pode tornar-se consideravelmente grande em um projeto fatorial completo, exigindo muito tempo para rodar todos os experimentos e realizar as simulações necessárias. Um caminho para reduzir o número de experimentos é negligenciando algum fenômeno, como interações de alta ordem ou aqueles fatores que não tem influência, ou seja, aqueles que tem pouco efeito sobre a resposta. Estas interações são confundidas com fatores principais ou interações de segunda ordem e são chamados de projetos fatoriais fracionados (GABRIELSSON et al., 2002; BRISSET et al., 2001). Um projeto fatorial fracionado consiste em uma fração do projeto fatorial completo no qual os experimentos são escolhidos com o objetivo de buscar a máxima variabilidade com poucas rodadas experimentais, sendo que o projeto fatorial fracionado mais comum é o  $2^{(k-p)}$  (SIMPSON et al., 1997). Um problema, apontado por Gabrielsson et al. (2002), nos projetos fatoriais fracionados, é a perda de informações que pode ocorrer devido aos efeitos principais confundidos com os efeitos de interação, se a resolução for menor que quatro.

### 2.5.2.1 Projetos fatoriais do tipo $2^k$

Conforme descrevem Tsao e Wibowo (2005), projetos fatoriais do tipo  $2^k$  são aqueles que trabalham com  $k$  fatores, cada fator a dois níveis: alto ou baixo. Por testar todas as  $2^k$  condições possíveis do experimento, essa abordagem possibilita a estimativa de  $2^k$  respostas médias, e estas estimativas são utilizadas para estimar os efeitos principais dos fatores e a interação entre diferentes fatores. São os efeitos principais e as interações que mostram o relacionamento funcional entre fatores/níveis e a resposta e não necessariamente as  $2^k$  respostas médias associadas com as  $2^k$  condições de teste. Na Tabela 2.4, são apresentados projetos fatoriais para duas, três e quatro variáveis experimentais. Os níveis alto e baixo das variáveis experimentais são apresentados de forma codificada, sendo o sinal positivo empregado para níveis altos e o sinal negativo para níveis baixos.

Tabela 2.4 – Projetos fatoriais para 2, 3 e 4 variáveis

Duas variáveis			Três Variáveis				Quatro Variáveis				
Experimento n°	Variáveis		Experimento n°	Variáveis			Experimento n°	Variáveis			
	$x_1$	$x_2$		$x_1$	$x_2$	$x_3$		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-	2	+	-	-	-
3	-	+	3	-	+	-	3	-	+	-	-
4	+	+	4	+	+	-	4	+	+	-	-
			5	-	-	+	5	-	-	+	-
			6	+	-	+	6	+	-	+	-
			7	-	+	+	7	-	+	+	-
			8	+	+	+	8	+	+	+	-
							9	-	-	-	+
							10	+	-	-	+
							11	-	+	-	+
							12	+	+	-	+
							13	-	-	+	+
							14	+	-	+	+
							15	-	+	+	+
							16	+	+	+	+

Fonte: Lundstedt et al. (1998)

Ribeiro e Caten (2000) colocam como vantagens dos projetos fatoriais  $2^k$  a simplicidade de serem analisados, grande utilidade nos estágios iniciais de pesquisa, quando o número de fatores a serem pesquisados é muito grande e também onde outros projetos seriam considerados inviáveis. Como esses experimentos só têm dois níveis de cada fator, eles fornecem o menor número de tratamentos, assim, eles são bastante utilizados na seleção de fatores importantes e que serão utilizados num experimento futuro.

Suposições a considerar em projetos fatoriais do tipo  $2^k$ :

- Os fatores são a níveis fixos;
- Os projetos são completamente aleatorizados;
- As hipóteses de normalidade são satisfeitas.
- Onde outros projetos seriam inviáveis

Segundo Ribeiro e Caten (2000), o modelo estatístico de projetos fatoriais do tipo  $2^k$  inclui:

K efeitos principais,

$\binom{K}{2}$  interações de dois fatores,

$\binom{K}{3}$  interações de três fatores,

...

1 interação de k fatores.

Onde,

$\binom{K}{2}$  = permutação de k elementos tomados dois a dois,

$$\binom{K}{n} = \frac{K!}{[n!(K-n)!]}$$

Ou seja,  $(2^k - 1)$  efeitos, calculados a partir dos  $2^k$  tratamentos.

Através da tabela de sinais, calculam-se os efeitos dos fatores para o projeto fatorial tipo  $2^k$ .

Para os casos de fatores qualitativos, os níveis baixo e alto são escolhidos arbitrariamente e, para fatores quantitativos, o nível baixo é aquele de menor valor e, conseqüentemente, o nível alto é o de maior valor.

A Tabela 2.5 apresenta a tabela de sinais para o caso de um projeto Fatorial  $2^4$  com os seguintes tratamentos: (1), a, b, ab, c, ac, bc, abc, d, ad, bd, abd, cd, acd, bcd, abcd.

Tabela 2.5 – Tabela de sinais para um projeto fatorial  $2^4$

	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	D	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
<b>1</b>	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+
<b>a</b>	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
<b>b</b>	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
<b>ab</b>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<b>c</b>	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-
<b>ac</b>	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
<b>bc</b>	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
<b>abc</b>	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>d</b>	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
<b>ad</b>	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
<b>bd</b>	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
<b>abd</b>	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<b>cd</b>	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
<b>acd</b>	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-
<b>bcd</b>	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<b>abcd</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: Ribeiro e Caten (2000)

O **cálculo do contraste** é uma maneira simplificada para o cálculo do efeito dos fatores, sendo o contraste uma combinação linear dos totais das medidas da variável de resposta obtidos para os tratamentos considerados no experimento.

O cálculo do contraste é realizado da seguinte maneira:

$$\text{Contraste}_{AB\dots K} = (a \pm 1) (b \pm 1) \dots (K \pm 1)$$

Dentro de cada parênteses é utilizado o sinal (-) se o fator está incluído no efeito ou sinal (+) se não estiver incluído.

### 2.5.2.1.1 Projeto fatorial $2^k$ sem repetições

Esse método de análise é utilizado quando há vários fatores a serem estudados, resultando em um grande número de tratamentos. É rodada apenas uma repetição. Alguns motivos práticos que podem ser citados para escolha de um projeto  $2^k$  sem repetições são recursos e tempo limitados.

Para o **cálculo do termo de erro** com apenas uma repetição, não é possível estimar a soma quadrática residual independente; neste caso, a alternativa apresentada é supor que certas interações são insignificantes. Assim, o valor esperado das médias quadradas dessas interações será igual à variância e elas podem ser aglutinadas para formar o erro experimental. Para realizar a escolha das interações que irão formar o termo de erro, deverá ser levado em conta o bom senso e também o conhecimento técnico, pois interações de três ou mais fatores raramente são significativas.

## 2.6 ANÁLISE DE REGRESSÃO

Para Montgomery (2001), a análise de regressão gera um modelo que representa o relacionamento que existe entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída de um processo ou produto, através do processamento de informações contidas em um conjunto de dados. O referido autor coloca ainda que os métodos de regressão são freqüentemente utilizados para analisar dados de experimentos que não foram previamente planejados.

Segundo Werkema e Aguiar (1996a), a **regressão linear simples** trata-se de uma técnica estatística que busca ajustar uma equação a um conjunto de dados, e esta

equação representa o relacionamento linear entre uma variável explicativa ( $x$ ) e uma variável independente ( $y$ ). A equação 2.8 apresenta o modelo de regressão linear simples.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (2.8)$$

Onde:

$\beta_0$  e  $\beta_1$  são os parâmetros da relação linear (constantes e desconhecidos),  $\beta_0$  representa a intersecção e  $\beta_1$  a inclinação da reta;

$\varepsilon$  é o erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado  $y$  e o valor obtido pela equação da reta  $\beta_0 + \beta_1 x$ ;

$y$  é a variável dependente ou variável de resposta.

$x$  é geralmente denominada como a variável independente, explicativa, regressora ou preditora.

As seguintes suposições estão associadas ao modelo de regressão linear simples:

(i) Os erros têm a mesma variância desconhecida  $\sigma^2$  e média zero; (ii) O valor de um erro não depende de qualquer outro, não há correlação entre os erros; (iii) Os erros têm uma distribuição normal; (iv) O experimentador controla a variável  $x$ , e a medida desta variável é realizada considerando o erro desprezível do ponto de vista prático (WERKEMA e AGUIAR, 1996a).

O **modelo de regressão linear múltipla** é aquele que envolve mais de uma variável explicativa ou regressora, pois na maioria dos casos as variáveis de resposta estão relacionadas com  $k$  variáveis independentes. A equação 2.9 apresenta o modelo para regressão linear múltipla, em que o adjetivo linear é utilizado para indicar que o modelo é linear nos parâmetros  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ , e não porque  $y$  é função linear dos  $x$ 's (PIZZOLATO, 2002; WERKEMA e AGUIAR, 1996a).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.9)$$

Uma parte da variância total das observações  $y_i$  em torno da média  $\bar{y}$  é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. O ajuste do modelo é quantificado através da equação 2.10.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.10)$$

Em que:

SQR - é a soma dos quadrados devida aos resíduos;

SQT - é a soma dos quadrados totais;

$\bar{y}$  - é a média das  $i$  observações;

$\hat{y}_i$  - é a  $i$ -ésima observação prevista pelo modelo; e

$y_i$  - é a  $i$ -ésima observação.

Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o modelo, o **coeficiente de determinação**  $R^2$  assumirá valores entre  $0 \leq R^2 \leq 1$ ; se  $R^2 = 1$ , todas as observações estarão sobre o hiperplano definido pelo modelo e não há resíduo nenhum e, se  $R^2 = 0$ , não há nenhuma relação entre a variável de resposta e as variáveis independentes.

Lundstedt et al. (1998) definem que para dados de natureza química um  $R^2$  aceitável é aquele  $\geq 0,8$  e para dados de natureza biológica um  $R^2$  aceitável é aquele maior que 0,7 .

Segundo Montgomery (2001), é sempre possível aumentar o  $R^2$  por meio da adição de novas variáveis explicativas ao modelo, porém nem sempre um novo modelo com mais variáveis explicativas será melhor que o modelo anterior. Uma tentativa de contornar o problema, para o modelo de regressão múltipla, é utilizar o **coeficiente de determinação ajustado**  $R_{aj}^2$  que considera o número de variáveis explicativas incluídas no modelo da equação 2.11. O referido autor coloca ainda que se  $R^2$  e  $R_{aj}^2$  forem muito diferentes, existe a possibilidade de termos não-significativos terem sido incluídos no modelo.

$$R_{aj}^2 = 1 - \left( \frac{n-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \quad (2.11)$$

Onde:

$n$  - é o número de observações; e

$p$  - é o número de variáveis regressoras mais um

Conforme Werkema e Aguiar (1996b), para ajustar o modelo de regressão, as variáveis que representam os níveis dos fatores (variáveis  $x_i$ ) são usualmente utilizadas de forma codificada. A equação 2.12 é utilizada para obtenção dos valores codificados para as variáveis  $x_i$ . Segundo os autores, as principais vantagens da utilização das

variáveis codificadas são: dar maior acurácia na estimação dos coeficientes do modelo de regressão e facilitar a interpretação das estimativas dos coeficientes do modelo.

$$x_i = \frac{nf - (naf + nbf) / 2}{(naf - nbf) / 2} \quad (2.12)$$

Onde:

$nf$  – é o nível do fator;

$naf$  – é o nível alto do fator; e

$nbf$  – é o nível baixo do fator.

## 2.7 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Conforme colocam Shang et al. (2004), a Metodologia de Superfície de Resposta (“Response Surface Methodology” - RSM) é uma ferramenta de otimização composta por um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas que são úteis para aproximações e otimizações de funções estocásticas. Estas técnicas foram introduzidas no início dos anos cinquenta por Box e Wilson, sendo empregadas no sentido de estimar a função de otimização e descobrir as direções de pesquisa para sub-regiões do domínio com melhoria e soluções ótimas esperadas (NICOLAI et al., 2004). A Metodologia de Superfície de Resposta não é aplicável para fatores qualitativos.

Segundo Tekin e Sabuncuoglu (2004) e Shang et al. (2004), o que se busca com o uso da Metodologia de Superfície de Resposta é ajustar uma série de modelos de regressão para as respostas de um modelo de simulação avaliado a vários pontos e também a otimização da função de regressão resultante.

O conceito de RSM para Robinson et al. (2004), é a construção, através da experimentação seqüencial, de um modelo apropriado capaz de traduzir sistemas de engenharia, sendo de fundamental importância que estes modelos relatem a resposta de interesse para um ajuste de variáveis independentes. Para Barbetta e Lehrer (2001), a Metodologia de Superfície de Resposta é uma combinação das técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização. É grande a aplicação desta metodologia nas pesquisas industriais onde um grande número de variáveis de um sistema influencia alguma característica fundamental deste sistema. Os referidos autores colocam que muitas vezes a Metodologia de Superfície de Resposta é usada para responder algumas questões do tipo: (i) Alguma resposta particular é afetada por um

conjunto de variáveis de entrada sobre a região de interesse?; (ii) Para a satisfação simultânea de várias especificações desejadas em um produto, quais são os melhores conjuntos de entradas?; (iii) Como se comporta uma resposta específica no ajuste ótimo e quais os valores de entrada para se obter este ajuste ótimo?.

Na maioria das vezes a aplicação prática da Metodologia de Superfície de Resposta é realizada em problemas onde para cada combinação de fatores controláveis do projeto são medidas várias respostas, ou seja, na busca da otimização simultânea de várias respostas (CATEN, 1995). Robinson et al. (2004) citam como uma aplicação da RSM os experimentos de misturas, experimentos estes que envolvem a combinação ou mistura de dois ou mais ingredientes para formar um produto. Os referidos autores colocam ainda como sendo de grande importância nestes tipos de experimentos descobrir qual a proporção dos componentes que leva a um produto final ótimo.

Sendo uma resposta dada  $y$  e um vetor de  $x$  fatores independentes que influenciam  $y$ , a relação entre  $y$  e  $x$  pode ser escrita conforme a equação 2.13.

$$y = f(x) + \varepsilon \quad (2.13)$$

Onde  $\varepsilon$  representa o erro aleatório ou o ruído que assume uma distribuição normal com média zero e desvio padrão  $\sigma$ . Sendo que a verdadeira função de superfície de resposta  $f(x)$  é geralmente desconhecida, uma função de resposta  $g(x)$  é criada para aproximar  $f(x)$ , logo os valores previsíveis serão obtidos através da função  $E(y) = g(x)$ .

Shang et al. (2004) definem como sendo o primeiro passo da Metodologia de Superfície de Resposta estimar uma relação funcional entre variáveis dependentes e variáveis independentes. Se existir alguma curvatura significativa é aplicado o modelo de segunda ordem.

Segundo Nicolai et al. (2004), existem duas fases que compreendem a Metodologia de Superfície de Resposta. Na primeira fase, a função objetivo é aproximada localmente através de um polinômio de primeira ordem e na segunda fase a função objetivo é aproximada através de um polinômio de segunda ordem. Essas duas fases definem uma região de interesse que é uma sub-região do domínio. As aproximações são realizadas através de uma avaliação do número de vezes nos pontos de um projeto experimental da função objetivo estocástica, o qual é um arranjo específico de pontos que geralmente estão posicionados nos limites da região de interesse.

A Figura 8 representa graficamente, em uma forma geral, a superfície de resposta, onde a produtividade esperada está plotada versus os níveis de  $X_1$  (temperatura em °C) e  $X_2$  (pressão em psi).

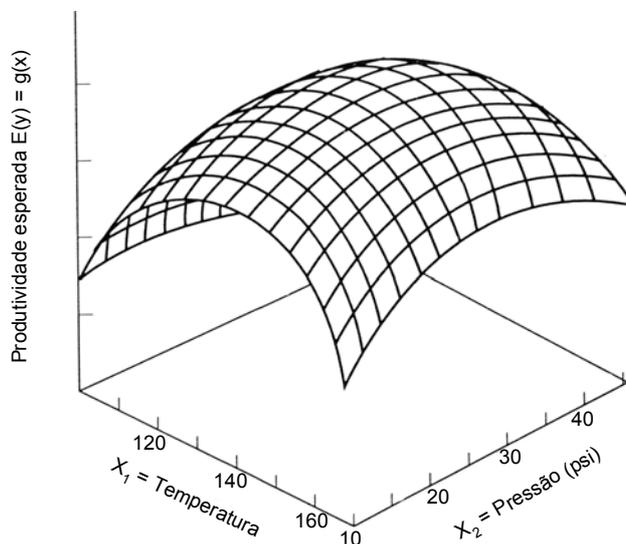


Figura 8 – Representação gráfica da superfície de resposta

Fonte: Montgomery (2001)

Barros Neto et al. (2003) destacam a grande importância na Metodologia de Superfície de Resposta da escolha da faixa inicial de variação dos fatores, pois esta faixa determinará o tamanho do primeiro planejamento e conseqüentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos se deslocarão ao longo da superfície de resposta.

## 3 MÉTODO PARA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

### 3.1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

A partir de 1952 instalou-se no Brasil a primeira unidade para industrialização de flores de Piretro, a Pirisa, que fabricava especialmente o extrato de Piretro para o total abastecimento da indústria nacional de inseticidas. A flor de Piretro é uma planta herbácea, semelhante à margarida, da qual se obtém o extrato do Piretro, também conhecido como Piretrina, que tem grande poder destruidor de insetos.

As qualidades da Piretrina são mencionadas nas crônicas oficiais da Dinastia Chou, na China, no primeiro século de nossa era. A história moderna da Piretrina teve início no Quênia, em 1926, quando agricultores locais iniciaram plantações experimentais com sementes importadas da China, Japão, Dalmácia e Inglaterra. No Brasil, consta que a cultura foi introduzida em fins do século dezoito, tendo sua produção praticamente restrita ao Estado do Rio Grande do Sul. A cultura expandiu-se enormemente durante a época da segunda guerra mundial, tendo atingido a exportação de 1.500.000 toneladas em 1945.

Atuante no ramo químico, a empresa possui clientes e fornecedores na Europa, Ásia e Américas, com os quais mantém uma relação de compra, venda e troca de tecnologia. Sua produção está concentrada em inseticidas domissanitários e na síntese química do sinérgico Butóxido de Piperonila (PBO).

Os produtos e serviços oferecidos pela empresa a seus clientes estão subdivididos da seguinte forma:

- Produtos para uso institucional: Comercialização de matérias-primas e formulados para a fabricação de produtos de uso veterinário, doméstico, institucional, farmacêutico e agrícola, além da fabricação e comercialização de produtos para aplicação por entidades especializadas;
- Butóxido de Piperonila: Produção e distribuição do Butóxido de Piperonila, sinérgico utilizado na fabricação de produtos inseticidas, farmacêuticos, veterinários e agrícolas;

- Fabricação de produtos para uso doméstico e veterinário: Produção e distribuição de repelentes elétricos, repelentes espirais, repelentes emanadores líquidos, aerossóis, xampus e sabonetes;
- Logística: Através da prestação de serviços de gerenciamento da cadeia de suprimentos, a Pirisa desempenha as funções fundamentais de administrar suprimentos, desenvolver parceiros selecionados como fornecedores e gerenciar o abastecimento, sincronizando as demandas dos clientes com o fornecimento.

Alinhada com as tendências mundiais, a Pirisa dispõe de laboratório próprio equipado com instrumentos de alta tecnologia e uma equipe especializada para pesquisa e desenvolvimento de soluções para cada cliente. O processo de desenvolvimento tecnológico garante diferencial nas operações desenvolvidas.

### **3.2 DESCRIÇÃO DO SINÉRGICO BUTÓXIDO DE PIPERONILA**

O sinérgico Butóxido de Piperonila foi inventado e desenvolvido nos Estados Unidos da América como resposta a temores de saúde pública. De 1937 em diante, as viagens aéreas comerciais entre Norte e Sul da América tiveram um aumento significativo com muitas paradas em locais tropicais para reabastecer os aviões. Como os Estados Unidos já haviam controlado o vetor transmissor da malária e outros insetos transmissores de doenças, a grande preocupação foi direcionada para aquelas doenças que poderiam ser reintroduzidas e trariam novamente epidemias, através de mosquitos infectados que poderiam ser transportados por meios aéreos.

Por muitos anos soube-se do efeito do ativo Piretrina em inseticidas. De todos os conhecidos inseticidas disponíveis no mercado, a Piretrina na unidade básica é o ativo mais tóxico para os insetos e ao mesmo tempo o menos tóxico para animais de sangue quente. Contrário a este fato, a utilização era restrita devido ao alto custo desse produto. Conseqüentemente, foram feitos vários esforços para desenvolver um produto semelhante, porém com um custo inferior ao da Piretrina. Na época a Piretrina era considerada um inseticida estratégico no controle de mosquitos e outros insetos vetores. Os maiores produtores desse inseticida eram o Japão e o leste da África, e a possibilidade de uma possível interrupção na importação levou à criação, por parte dos Estados Unidos, de linhas de pesquisas que buscaram: (i) desenvolver métodos mais eficientes para a aplicação de inseticidas no controle de insetos voadores; (ii) pesquisar

produtos químicos substitutos ao Piretro com as mesmas características; e (iii) desenvolver produtos para serem adicionados ao Piretro e melhorar sua eficiência.

Em 1940, Eagleson descobriu que o efeito da Piretrina era mais eficiente quando era utilizado junto com o óleo Sesame. Haller e Eagleson trabalharam em conjunto e em 1942 descobriram existir uma ligação entre o aumento da eficiência do ativo com o efeito sinergista do Sesame presente no óleo. Hedenburg, em 1946, observou que certos compostos que contêm o grupo metileno-dioxil-fenil eram efetivos como inseticidas e, a partir destas pesquisas, um produto técnico foi desenvolvido, que recebeu o nome comercial de *Piperonyl Cyclohexanona* (este nome foi subsequente trocado por *Piperonyl Cycloneno*). Na intensificação das pesquisas para um produto que aumentasse a ativação e a completa miscibilidade com Freon e com hidrocarbonetos de petróleo, foi possível que, por volta de 1946, Herman Wachs sintetizasse pela primeira vez o Butóxido de Piperonila (JONES, 1993).

Conforme coloca Casida (1970), a utilização de sinergistas está muito associada ao princípio ativo Piretrina Natural, pois esta combinação proporciona uma melhoria considerável na eficácia desse princípio ativo. Em diversos países, apenas formulações contendo Piretrina Natural sinergizada com Butóxido de Piperonila podem ser utilizadas em empresas de processamento de alimentos e depósitos de comida. Esta demanda fez com que produtos à base de Piretrina Natural sinergizada com Butóxido de Piperonila viessem a ser chamados de produtos com características biodegradáveis e produtos verdes (MAIA et al., 1993). Conforme Jones (1993), para ser considerado sinergista um produto deve ter pouca ou nenhuma toxicidade sozinho, porém quando combinado com um ou mais produtos de caráter tóxico deverá apresentar um aumento na toxicidade da formulação.

Segundo Ugolini et al. (2005), o sinérgico Butóxido de Piperonila tem ampla utilização em fórmulas de produtos domissanitários e agrícolas, sinergizando inseticidas à base de piretrinas, piretróides e carbamatos.

Para Keserü et al. (1999), o mecanismo de ação do Butóxido de Piperonila ainda não tem sido bem interpretado, já Jones (1993) e Li et al. (2005) descrevem o Butóxido de Piperonila como sendo um inibidor, nos insetos, de enzimas responsáveis pela detoxicação do inseticida (enzimas do Citocromo P-450). São estas enzimas que promovem a resistência dos insetos aos princípios ativos utilizados nos inseticidas.

Na América Latina há somente uma empresa química que produz o Butóxido de Piperonila. As rotas de obtenção do Butóxido de Piperonila são basicamente duas, uma

a partir do óleo vegetal de sassafrás e outra a partir da matéria-prima óleo sintético (DHS-S). A otimização multivariada proposta neste trabalho será focada na etapa de Clorometilação que é uma síntese química intermediária à produção do Butóxido de Piperonila.

A Figura 9 apresenta, a partir das matérias-primas, óleo vegetal hidrogenado (DHS) e DHS-S, as várias etapas envolvidas na produção do Butóxido de Piperonila.

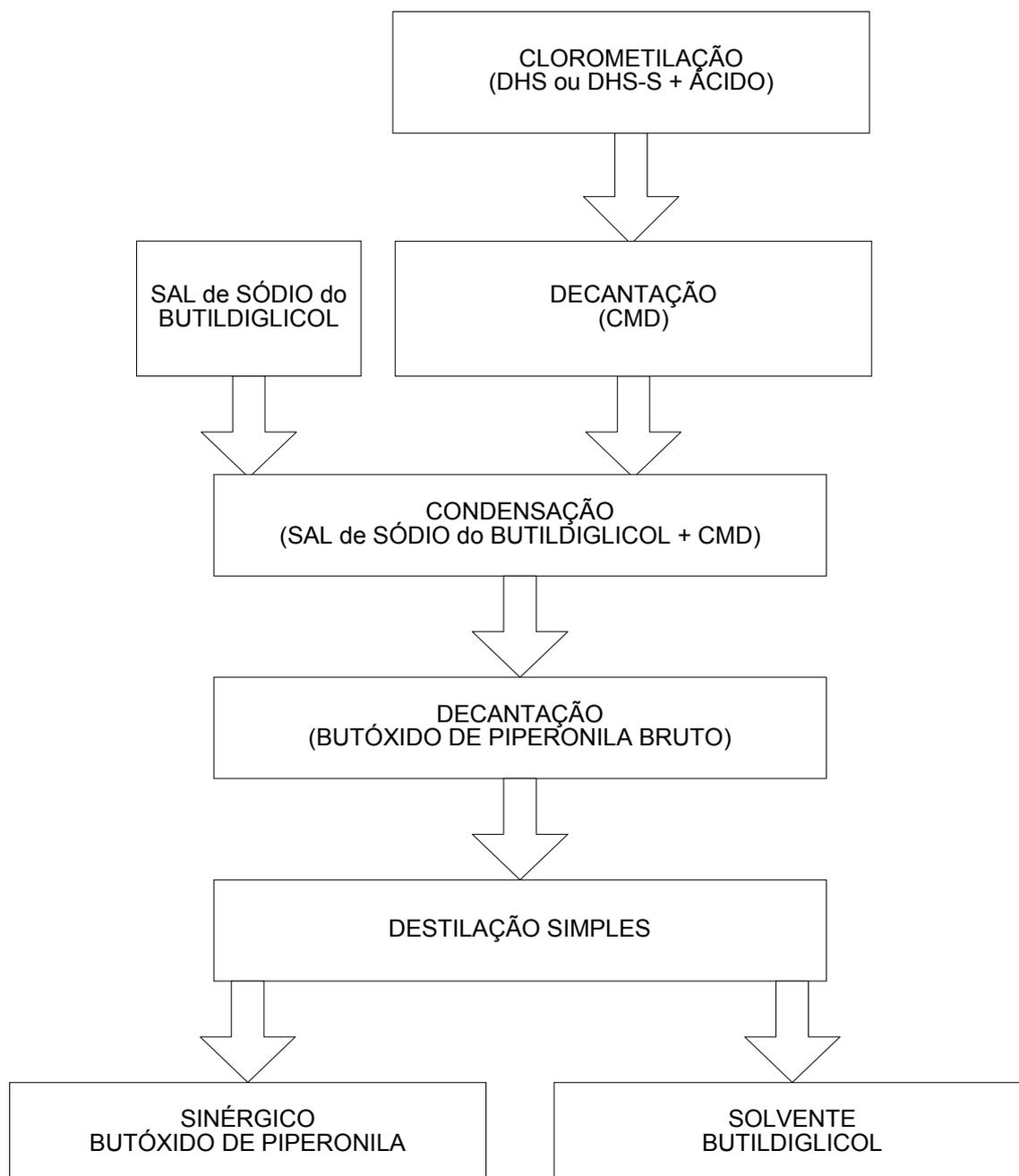


Figura 9 – Etapas do processo de produção do Butóxido de Piperonila

### 3.3 DESCRIÇÃO DO MÉTODO PARA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

O método para otimização multivariada contempla as seguintes etapas (adaptado a partir de CATEN, 1995; ECHEVESTE, 1997 e RIBEIRO et al, 2000):

(i) Definição da etapa do processo produtivo: através de dados históricos e do conhecimento sobre os processos produtivos envolvidos na fabricação do sinérgico Butóxido de Piperonila, a equipe técnica irá definir qual a etapa do processo a ser otimizada.

(ii) Planejamento do experimento: (a) definir as características de qualidade demandada para o produto final da reação, atribuindo para cada característica a devida importância relativa; (b) definir as variáveis de resposta que avaliam quantitativamente a característica de qualidade, definindo, para estas variáveis de resposta, seu tipo, seu valor alvo, suas especificações e a importância relativa que cada variável de resposta representa dentro do processo; (c) listar os parâmetros de processo que influenciam as variáveis de resposta, bem como seus ajustes atuais, seus intervalos de investigação e atribuir um valor representativo da facilidade de ajuste para cada parâmetro de processo; (d) listar os fatores de ruído do processo; (e) listar as restrições experimentais, equipamentos e recursos humanos disponíveis; (f) definir os fatores controláveis e os fatores mantidos constantes; (g) escolher a matriz experimental.

(iii) Execução do experimento: definir os procedimentos dos ensaios (uniformização); desenhar as planilhas para coleta de dados; montar o cronograma com as datas dos ensaios; executar o experimento coletando-se os dados.

(iv) Análise individual das variáveis de resposta: realizar uma revisão dos dados coletados com o objetivo de identificar possíveis erros de registro e omissões; fazer uma modelagem individual para cada variável de resposta através de uma análise de regressão, identificando os fatores controláveis com efeito significativo; encontrar o ajuste ótimo individual de cada variável de resposta; plotar o gráfico que representa o ajuste ótimo de cada variável de resposta individualmente.

(v) Otimização multivariada: definir uma função-objetivo; aplicar a função perda quadrática multivariada que integra qualidade e custos; encontrar o ajuste ótimo global dos fatores controláveis que minimiza a função de perda quadrática multivariada.

A seguir o método de otimização experimental é apresentado com maiores detalhes.

### 3.3.1 Definição da Etapa do Processo Produtivo

O PBO pode ser obtido a partir de um óleo vegetal hidrogenado chamado DHS (obtido a partir de árvores de Canela Sassafrás ou árvores de Pimenta Longa) ou a partir de um óleo sintético (DHS-S), conforme está apresentado na Figura 10.

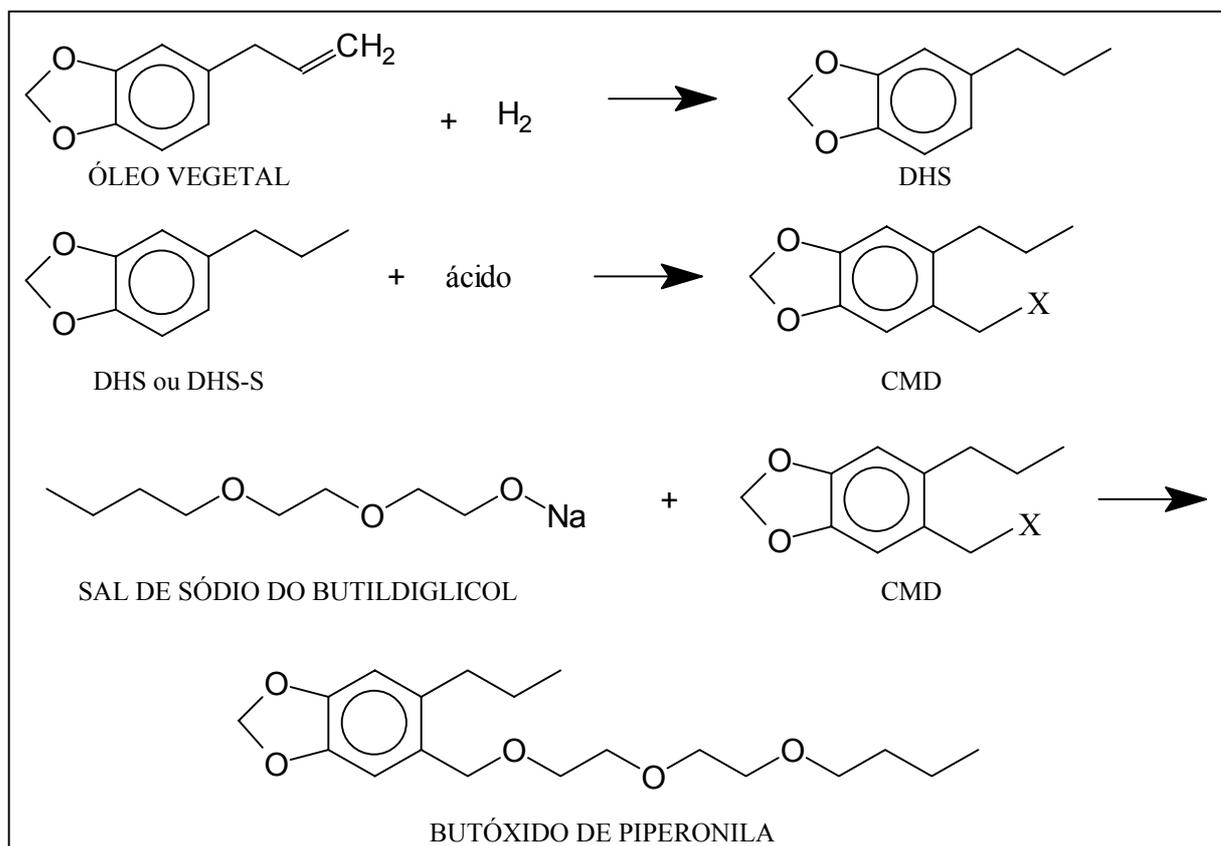


Figura 10 – Rota de síntese química simplificada para obtenção do Butóxido de Piperonila a partir de óleo vegetal hidrogenado DHS e a partir de DHS-S

Os processos para obtenção do PBO a partir de óleo vegetal são: filtração, secagem, hidrogenação, decantação, clorometilação, condensação e destilação. E para obtenção do PBO a partir de óleo sintético são: clorometilação, decantação, condensação e destilação.

A filtração, secagem, decantação e destilação são apenas processos físicos e não envolvem reações químicas, ficando, desta forma, estes processos de fora do escopo do trabalho de otimização química.

Já no processo de hidrogenação, ocorre uma transformação química, na qual são adicionados dois átomos de hidrogênio para cada molécula de óleo vegetal. A partir dessa reação, o óleo vegetal passa a ser chamado de Dihidrosafrol (DHS). Esta reação

de hidrogenação é realizada apenas para os óleos vegetais e converte praticamente todo o óleo vegetal em DHS, por esse motivo não requer, no momento atual, atenção especial para fins de otimização.

O processo de condensação é a etapa na qual se obtém o PBO bruto (pureza 75-80%), nesta etapa ocorre uma reação química entre o produto obtido na reação de clorometilação (molécula de CMD) e o sal de sódio do butildiglicol. Nesse caso, um trabalho de otimização química multivariada seria interessante para maximização da produtividade de PBO. Porém como um dos reagentes desta etapa produtiva é proveniente de uma etapa anterior (clorometilação), é necessário previamente que o processo de clorometilação tenha um ajuste ótimo e apresente uma produtividade maximizada de CMD e só após isso, torna-se necessária a realização de um trabalho de otimização no processo de condensação.

O processo de clorometilação é uma reação química e nela são formados diversos produtos, dentre estes apenas um de interesse que é chamado de Clorometildihidrosafrol (CMD). Uma otimização buscando maximizar a produção de CMD nesta reação contribui diretamente para um aumento da produtividade global de PBO. Nesta reação acontece a transformação das moléculas tanto de DHS quanto de DHS-S em moléculas de CMD, possibilitando uma análise comparativa de qual das matérias-primas, DHS ou DHS-S, é mais viável economicamente para o processo. Ambas as matérias-primas são de difícil obtenção e a diferença básica entre estas é que DHS tem origem vegetal apresentando maior variabilidade e contendo uma quantidade de impurezas maior que DHS-S, cuja obtenção é através de uma síntese química.

Devido às justificativas apresentadas anteriormente, o processo de clorometilação será o objeto do estudo experimental desta dissertação.

### **3.3.2 Planejamento do Experimento**

A execução de um experimento industrial na área química requer um cuidado especial na escolha do intervalo de investigação para os fatores controláveis. Um intervalo muito amplo pode trazer maior garantia de cobrir a região onde se encontra o ajuste ótimo, porém esta faixa pode ser demasiadamente ampla, fazendo com que as variáveis de respostas primárias (desejáveis) fiquem muito fora dos limites de especificação, o que vem onerar os experimentos. Já a realização de um trabalho mais

cuidadoso, envolvendo o conhecimento e uma análise histórica do processo, pode permitir que a equipe de trabalho faça uma seleção mais estreita do intervalo de investigação dos fatores controláveis, o que poderá minimizar a perda financeira ocasionada pela execução do experimento.

A etapa de planejamento do experimento será realizada pela equipe técnica envolvida no trabalho e terá como objetivo definir quais são as características de qualidade importantes no produto resultante da reação química em estudo. Esta definição será baseada no conhecimento prévio da equipe sobre o produto e o processo.

Em reações químicas, a qualidade demandada do produto final é de definição relativamente fácil, pois, geralmente, é possível prever os produtos resultantes, bem como selecionar aquele de interesse a ser maximizado.

Será também nesta etapa que as variáveis de resposta serão definidas, estabelecendo-se a relação existente entre estas variáveis e as características de qualidade demandada para o produto. Em reações químicas, o resultado, na maioria das vezes, é composto de variáveis de respostas primárias (desejáveis) e variáveis de respostas secundárias (indesejáveis). É de grande importância uma correta identificação destas variáveis, bem como estabelecer o relacionamento delas com as características de qualidade demandada.

Após a escolha das variáveis de respostas, serão identificados e listados os parâmetros de processos que podem causar interferência nas variáveis de resposta. Este relacionamento pode ser estabelecido através de uma análise de causa x efeito, utilizando-se a matriz dos parâmetros do processo do QFD (para maiores detalhes sobre QFD - Desdobramento da função Qualidade, ver Ribeiro et al. 2001). A Figura 11 apresenta a matriz de processos do QFD que será utilizada para priorizar os principais parâmetros de processos e, desta forma, escolher os fatores controláveis que serão controlados no experimento.

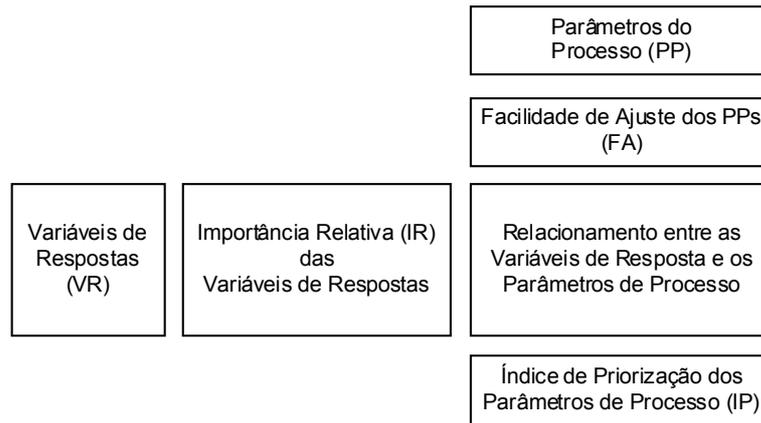


Figura 11 – Matriz do QFD para priorização dos parâmetros de processo

Fonte: Ribeiro et al. (2001)

O cálculo para chegar-se ao índice de priorização dos parâmetros de processos é obtido através da equação 3.1.

$$IP_j = FA_j \times \sum_{i=1}^I (IR_i \times R_{ij}) \quad (3.1)$$

Onde:

$IP_j$  - é o índice de priorização do  $j$ -ésimo parâmetro de processo;

$FA_j$  - é a facilidade de ajuste do  $j$ -ésimo parâmetro de processo;

$IR_i$  - é a importância relativa da  $i$ -ésima variável de resposta; e

$R_{ij}$  - é a intensidade de relacionamento que existe entre o  $j$ -ésimo parâmetro de processo e a  $i$ -ésima variável de resposta;

O maior valor resultante no cálculo do  $IP_j$  será o parâmetro de processo mais importante e os demais terão ordem decrescente de importância de acordo com os respectivos valores de  $IP_j$ . A facilidade de ajuste dos parâmetros de processos ( $FA_j$ ) será classificada segundo a escala apresentada na tabela 3.1. Os valores de importância relativa ( $IR_i$ ) atribuídos para as variáveis de resposta serão de acordo com a tabela 3.2 e a intensidade de relacionamento de acordo com a tabela 3.3. Os fatores controláveis escolhidos para o experimento serão aqueles parâmetros de processos cujos índices de priorização obtiverem os maiores valores, e estes serão selecionados através da lógica de Pareto.

Tabela 3.1 – Escala de facilidade do ajuste dos parâmetros de processo

<b>Facilidade de Ajuste</b>	<b>Descrição</b>
0,5	Muito difícil
1,0	Difícil
1,5	Moderada
2,0	Fácil

Fonte: Ribeiro et al. (2001)

Tabela 3.2 – Escala de importância relativa para as variáveis de respostas

<b>Importância</b>	<b>Descrição</b>
0	Sem importância
0,5	Importância pequena
1,0	Importância moderada
1,5	Importância grande
2,0	Importância muito grande

Fonte: Ribeiro et al. (2001)

Tabela 3.3 – Escala da intensidade de relacionamento

<b>Pontuação</b>	<b>Relação</b>
9	Forte
3	Média
1	Fraca
0	Nenhuma

Fonte: Ribeiro e Caten (2003)

Os intervalos de investigação dos parâmetros do processo deverão ser escolhidos de maneira a abranger toda a região de interesse, ou seja, deverão investigar toda a região onde exista a possibilidade de estar a combinação que resulte o ajuste ótimo.

Os demais parâmetros não-priorizados serão mantidos constantes durante todo o experimento, para não influenciar o erro experimental. Serão listados também os fatores de ruído.

Conforme a relação esperada entre as variáveis de respostas e os parâmetros de processos, será determinado o número de níveis que cada fator controlável será pesquisado. Pizzolato (2002) coloca que em relacionamentos de variáveis de respostas e

parâmetros de processos que são lineares, a modelagem pode ser realizada por fatores controláveis a dois níveis; já em relacionamentos não-lineares, serão necessários três ou mais níveis. A referida autora coloca ainda que é possível iniciar a experimentação com um projeto de dois níveis e adicionar um ponto central para verificação de efeitos não-lineares, e caso esse efeito apresente um resultado significativo, o experimento deverá ser expandido para contemplar no mínimo três níveis para cada fator controlável.

As restrições experimentais deverão ser avaliadas e listadas. Será através desta análise que o número de ensaios, os equipamentos envolvidos e os recursos humanos disponíveis serão definidos. Uma correta e cuidadosa avaliação destas restrições poderá levar o experimento a ter um menor custo e um menor tempo de execução.

Após definidos os fatores controláveis, os respectivos níveis e analisadas as restrições experimentais, será possível decidir sobre o número de repetições e o modelo estatístico que será aplicado.

### **3.3.3 Execução do experimento**

Objetivando uma coleta de dados eficiente, é sugerido que, após a seleção das datas em que serão rodados os experimentos, seja realizado um treinamento prático com a equipe de coleta dos dados e com os operadores que estarão modificando os fatores controláveis do processo, já que as condições do experimento serão atípicas àquelas utilizadas no dia-a-dia.

Também serão criadas tabelas e repassadas previamente para os operadores e técnicos responsáveis pela coleta dos dados. Estas tabelas deverão conter os ajustes dos fatores controláveis, datas e horários especificando quando ocorrerão os ensaios.

Antes da análise dos dados, estes deverão ser revisados em busca de possíveis erros ou omissões que possam ter ocorrido durante a coleta.

### **3.3.4 Análise individual das variáveis de resposta**

Inicialmente os dados serão tratados através de uma modelagem individual das variáveis de respostas em função dos fatores controláveis, sendo possível, desta

maneira, obter um maior entendimento de como cada fator controlável influencia a variável de resposta.

A análise individual será realizada através de um modelo de análise de regressão múltipla, identificando os fatores com efeitos significativos e não-significativos sobre o processo, bem como as interações significativas. A partir desta análise de regressão, serão estabelecidas as equações que possibilitarão gerar os valores previstos para as variáveis de respostas. É nesta etapa que será identificado um modelo de regressão adequado para as variáveis de respostas, conforme descrito na seção 2.6.

Em seguida serão identificados os valores que representam os ajustes ótimos individuais para cada variável de resposta. Assim será possível observar se os valores de ajustes individuais são idênticos para todas as variáveis de resposta. Havendo discordância entre os valores de ajuste ótimo individuais, será aplicada uma otimização multivariada, considerando simultaneamente todas as variáveis de resposta, conforme foi apresentado na seção 2.4.1.1 do capítulo 2.

### **3.3.5 Otimização multivariada**

A otimização de um processo químico envolvendo uma reação química, na maioria dos casos, terá várias variáveis de respostas tanto primárias, quanto secundárias (conforme definido anteriormente na seção 2.3.1), o que levará a uma otimização múltipla de variáveis de respostas.

Neste trabalho será realizada uma otimização multivariada, na qual primeiramente será identificado um modelo de regressão para as variáveis de respostas modelado através de regressão múltipla. Em seguida será estabelecida a função-objetivo, buscando uma otimização simultânea, ou seja, buscando otimizar um conjunto de variáveis de respostas ponderando as importâncias relativas (mais detalhes ver capítulo 2, seção 2.4).

A equação que será utilizada para otimização multivariada será a equação que representa a função de perda multivariada integrando qualidade e custos (equação 2.6) apresentada no capítulo 2 (seção 2.4.1.1). Será estabelecido, através desta equação, o ajuste ótimo global para o processo, ou seja, o ajuste que minimiza a função de perda, considerando qualidade e custos.

O estudo será realizado com duas matérias-primas diferentes, DHS e DHS-S, pois atualmente é a partir dessas duas matérias-primas que o produto Butóxido de Piperonila é obtido, e a origem dessas matérias-primas, a pureza e seus preços são diferenciados. Devido a isto, os passos descritos anteriormente serão realizados para um lote da matéria-prima DHS e outro da matéria-prima DHS-S, possibilitando uma análise comparativa entre os ajustes ótimos para estas diferentes matérias-primas.

## **4 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA OTIMIZAÇÃO**

### **4.1 DEFINIÇÃO DA ETAPA DO PROCESSO PRODUTIVO**

O objeto de estudo deste trabalho é a reação química de Clorometilação, intermediária à obtenção do produto final Butóxido de Piperonila. Esta reação química ocorre atualmente em um período de 8,5 horas, sob temperatura constante de 46°C e é proporcionada através da combinação de três reagentes: (a) DHS ou DHS-S, (b) reagente Y e (c) ácido (32,7%). O processo, anteriormente, contava com ácido de concentração acima de 37%, porém essa matéria-prima não se encontra mais disponível, devido ao alto custo para sua produção.

O objetivo central que se busca é otimizar o rendimento final da molécula de CMD na reação química, pois será essa molécula que determinará o rendimento global do processo, em contrapartida deverá ser minimizada a presença de Resíduo de Dihidrosafrol (RDHS) ou Resíduo de Dihidrosafrol Sintético (RDHS-S).

Conforme já foi mencionado anteriormente no primeiro capítulo desta dissertação, não serão realizadas modificações estruturais nos equipamentos da empresa. A equipe envolvida na realização dos experimentos é composta por dois operadores, um analista de cromatografia gasosa e um engenheiro químico. As respostas serão obtidas através de análises cromatográficas, conforme a metodologia analítica apresentada no apêndice A.

### **4.2 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO**

A Tabela 4.1 apresenta as variáveis de resposta que avaliam quantitativamente as características de qualidade, definindo, para estas variáveis de resposta, o que cada uma avalia, seu tipo, seu valor-alvo, suas especificações e a importância relativa (IR) que cada variável de resposta representa dentro do processo.

Tabela 4.1 – Variáveis de resposta da reação química

Variáveis de Resposta		Avalia	Tipo	Alvo	Especificações		IR
Primárias	Secundárias				Min	Max	
Y1: CMD		Custo/Qualidade	Maior é melhor	96,0%	88,0%	-	2,0
	Y2: RDHS ou RDHS-S	Custo/Qualidade	Menor é melhor	0,00%	-	0,4%	2,0
	Y3: DCMD I	Custo	Menor é melhor	0,05%	-	2,5%	1,0
	Y4: DCMD II	Custo	Menor é melhor	0,1%	-	5,5%	1,0
	Y5: DPM	Custo	Menor é melhor	2,0%	-	6,0%	1,0

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de processo para a reação química em estudo e a Tabela 4.3 apresenta os fatores de ruído.

Tabela 4.2 – Descrição dos parâmetros de processo da reação química

Parâmetros de Processo	Ajuste atual	Intervalo de Pesquisa		Facilidade de ajuste
		Min	Max	
X1: Quantidade de produtos no reator	177kg	180kg	187kg	2,0
X2: Proporção de DHS ou DHS-S	29,2%	27,2%	36,5%	2,0
X3: Temperatura da reação	46°C	40°C	56°C	2,0
X4: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	8,5 horas	2,0
X5: Velocidade do agitador	400rpm	300rpm	500rpm	1,0
X6: Tipo de reator	Batelada	batelada	Contínuo	0,5

Tabela 4.3 – Fatores de ruído

Fatores de ruído
Temperatura ambiente
Fornecedor de ácido
Reator utilizado

Visando minimizar o número de experimentos, a escolha dos fatores controláveis é feita baseada em uma matriz que prioriza os parâmetros com maior influência sobre as respostas mais importantes. A facilidade de atuação sobre os parâmetros também é considerada. A Figura 12 apresenta a matriz de relacionamento e priorização dos parâmetros de processo. Os fatores controláveis escolhidos para o experimento são aqueles parâmetros de processos cujos índices de priorização obtiverem os maiores valores e estes são selecionados através da lógica de Pareto, conforme está apresentado na Figura 13.

		Quantidade de produtos no reator	Proporção de DHS ou DHS-S	Temperatura da reação	Tempo de reação	Velocidade do agitador	Tipo de reator
	<b>FA<sub>j</sub></b>	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	0,5
	<b>IR<sub>i</sub></b>	2,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
<b>RDHS ou RDHS-S</b>	2,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
<b>CMD</b>	2,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
<b>DCMD I</b>	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
<b>DCMD II</b>	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
<b>DPM</b>	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0	1,0	1,0
	<b>IP<sub>i</sub></b>	<b>86,0</b>	<b>86,0</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>43,0</b>	<b>21,5</b>

Figura 12 – Matriz de priorização para escolha dos fatores controláveis

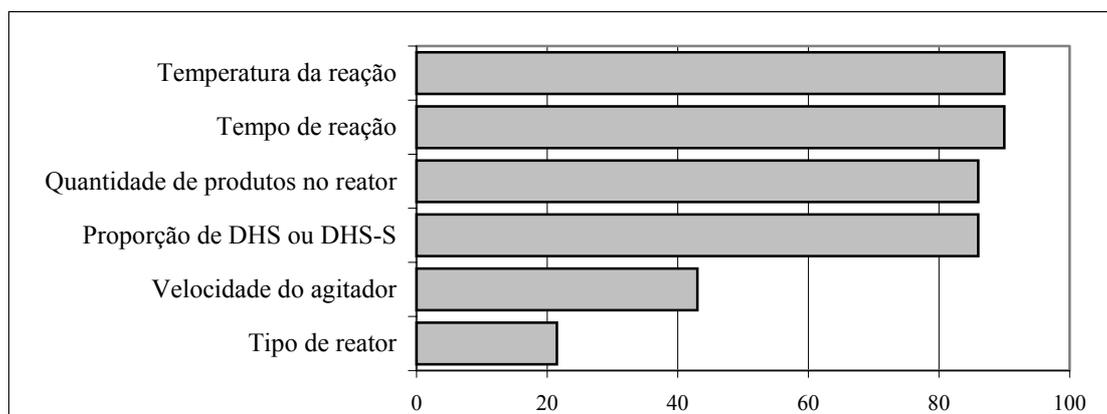


Figura 13 – Pareto de priorização dos parâmetros de processo

A Tabela 4.4 descreve os fatores controláveis com maior índice de priorização selecionados para o experimento. Os fatores controláveis são identificados pelas letras A, B, C e D, e os níveis de cada um destes fatores são representados pela letra de identificação do fator acrescida dos numerais. A Tabela 4.5 lista os fatores mantidos constantes em todos os experimentos.

Tabela 4.4 – Fatores controláveis

Fatores controláveis	Intervalo de pesquisa							
A: Quantidade de produtos no reator	A1: 180kg				A2: 187kg			
B: Proporção de DHS ou DHS-S	B1: 27,2%				B2: 36,5%			
C: Temperatura de reação	C1: 40°C				C2: 56°C			
D: Tempo de reação	D1: 5h	D2: 5,5h	D3: 6h	D4: 6,5h	D5: 7h	D6: 7,5h	D7: 8h	D8: 8,5h

Tabela 4.5 – Fatores mantidos constantes nos experimentos

Fatores mantidos constantes	Ajuste atual
Velocidade do agitador	400 rpm
Tipo de reator	batelada

#### 4.2.1 Escolha do método experimental

O experimento a ser realizado é constituído de 4 fatores controláveis, sendo 3 a 2 níveis e 1 a 8 níveis. Face ao longo tempo necessário para cada experimento e ao custo para aquisição de dados do experimento, foi adotado um projeto fatorial completo, com duas repetições, totalizando  $2 \times 2 \times 2 \times 8 = 64$  tratamentos para cada matéria-prima. Os dados coletados durante o experimento estão apresentados nos apêndices B e C.

#### 4.3 EXECUÇÃO DO EXPERIMENTO

A realização dos experimentos foi aleatória, e os dados foram coletados ao longo de 14 semanas. O experimento foi realizado com duas matérias-primas diferentes, DHS e DHS-S. Para cada um dos 64 tratamentos foram medidas 5 variáveis de resposta: RDHS ou RDHS-S, CMD, DiClorometildihidrosafrol I (DCMD I), DiClorometildihidrosafrol II (DCMD II) e Dipiperonilmetano (DPM).

Primeiramente, é apresentada toda a análise de otimização para a matéria-prima DHS e, logo em seguida, é realizada a análise para a matéria-prima DHS-S.

## 4.4 MATÉRIA-PRIMA DHS

### 4.4.1 Análise individual das variáveis de resposta

A análise dos dados coletados foi realizada de maneira individual para cada variável de resposta. Através de uma análise de regressão, identificaram-se os fatores controláveis que têm efeito significativo sobre a reação. O *software* Excel versão 2000 foi utilizado nesta etapa de análise de dados. Os efeitos com valores de  $p$  inferiores a  $\alpha = 0,05$  foram considerados significativos. Os fatores com efeito significativo sobre a reação química e os respectivos coeficientes e valores- $p$  são apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente, para as variáveis de resposta RDHS, CMD, DCMD I, DCMD II e DPM.

Tabela 4.6 – Efeitos, coeficientes e valores- $p$  para a variável de resposta RDHS

Efeitos	Coeficientes	valor-p
<b>Interseção</b>	3,67	4,05E-123
<b>B</b>	1,41	7,02E-96
<b>C</b>	-3,09	9,85E-136
<b>D</b>	-2,06	1,91E-93
<b>AC</b>	-0,05	2,67E-02
<b>BC</b>	-0,88	1,07E-72
<b>BD</b>	-0,48	1,97E-28
<b>CD</b>	1,18	2,77E-66
<b>D<sup>2</sup></b>	0,71	1,79E-23

Tabela 4.7 – Efeitos, coeficientes e valores- $p$  para a variável de resposta CMD

Efeitos	Coeficientes	valor-p
<b>Interseção</b>	86,38	8,65E-250
<b>A</b>	-0,08	4,87E-02
<b>B</b>	-1,15	2,92E-56
<b>C</b>	2,12	5,60E-85
<b>D</b>	1,61	1,55E-52
<b>AB</b>	0,15	1,51E-04
<b>AC</b>	0,15	2,49E-04
<b>BC</b>	0,99	5,49E-50
<b>BD</b>	0,48	4,79E-13
<b>CD</b>	-1,18	1,23E-39
<b>ABC</b>	-0,08	4,68E-02
<b>D<sup>2</sup></b>	-0,62	1,59E-08

Tabela 4.8 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD I

<b>Efeitos</b>	<b>Coeficientes</b>	<b>valor-p</b>
<b>Interseção</b>	0,49	1,75E-167
<b>A</b>	0,02	5,17E-22
<b>B</b>	-0,16	9,03E-111
<b>C</b>	0,35	2,22E-150
<b>D</b>	0,09	1,20E-63
<b>AB</b>	-0,01	2,14E-05
<b>AC</b>	0,02	8,32E-15
<b>BC</b>	-0,11	8,52E-94
<b>BD</b>	-0,03	1,83E-20
<b>CD</b>	0,06	2,22E-46
<b>ABC</b>	0,00	4,27E-02
<b>BCD</b>	-0,02	1,75E-08

Tabela 4.9 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD II

<b>Efeitos</b>	<b>Coeficientes</b>	<b>valor-p</b>
<b>Interseção</b>	1,86	1,51E-171
<b>A</b>	0,05	1,14E-21
<b>B</b>	-0,20	3,45E-81
<b>C</b>	0,83	7,36E-152
<b>D</b>	0,23	1,88E-67
<b>AB</b>	-0,02	1,08E-08
<b>AC</b>	0,03	2,33E-13
<b>BC</b>	-0,10	8,49E-51
<b>BD</b>	-0,02	3,70E-04
<b>CD</b>	0,08	3,74E-24
<b>ABC</b>	0,01	1,08E-03
<b>D<sup>2</sup></b>	-0,03	3,68E-03

Tabela 4.10 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DPM

<b>Efeitos</b>	<b>Coeficientes</b>	<b>valor-p</b>
<b>Interseção</b>	5,09	6,27E-187
<b>A</b>	-0,06	9,14E-07
<b>B</b>	-0,11	3,79E-15
<b>C</b>	-0,14	3,61E-21
<b>D</b>	0,24	1,83E-23
<b>AB</b>	0,04	4,60E-03
<b>AC</b>	-0,03	9,33E-03
<b>BC</b>	0,18	1,54E-27
<b>BD</b>	0,07	1,81E-04
<b>CD</b>	-0,13	8,72E-10
<b>ABC</b>	-0,05	2,44E-05

Uma vez conhecidos os efeitos significativos apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, foram estabelecidas as equações para geração dos valores previstos para as variáveis de resposta, conforme descrito a seguir:

$$\mathbf{RDHS} = 3,67 + 1,41 \times B - 3,09 \times C - 2,06 \times D - 0,05 \times A \times C - 0,88 \times B \times C - 0,48 \times B \times D + 1,18 \times C \times D + 0,71 \times D^2 \quad (4.1)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.1 é de 0,9964, ou seja, o modelo utilizado explica 99,64% da variabilidade presente nos dados.

$$\mathbf{CMD} = 86,38 - 0,08 \times A - 1,15 \times B + 2,12 \times C + 1,61 \times D + 0,15 \times A \times B + 0,15 \times A \times C + 0,99 \times B \times C + 0,48 \times B \times D - 1,18 \times C \times D - 0,08 \times A \times B \times C - 0,62 \times D^2 \quad (4.2)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.2 é de 0,9807, ou seja, o modelo utilizado explica 98,07% da variabilidade presente nos dados.

$$\mathbf{DCMD I} = 0,49 + 0,02 \times A - 0,16 \times B + 0,35 \times C + 0,09 \times D - 0,01 \times A \times B + 0,02 \times A \times C - 0,11 \times B \times C - 0,03 \times B \times D + 0,06 \times C \times D - 0,02 \times B \times C \times D \quad (4.3)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.3 é de 0,9980, ou seja, o modelo utilizado explica 99,80% da variabilidade presente nos dados.

$$\mathbf{DCMD II} = 1,86 + 0,05 \times A - 0,20 \times B + 0,83 \times C + 0,23 \times D - 0,02 \times A \times B + 0,03 \times A \times C - 0,10 \times B \times C - 0,02 \times B \times D + 0,08 \times C \times D + 0,01 \times A \times B \times C - 0,03 \times D^2 \quad (4.4)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.4 é de 0,9977, ou seja, o modelo utilizado explica 99,77% da variabilidade presente nos dados.

$$\text{DPM} = 5,09 - 0,06 \times A - 0,11 \times B - 0,14 \times C + 0,24 \times D + 0,04 \times A \times B - 0,03 \times A \times C + 0,18 \times B \times C + 0,07 \times B \times D - 0,13 \times C \times D - 0,05 \times A \times B \times C \quad (4.5)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.5 é de 0,8570, ou seja, o modelo utilizado explica 85,70% da variabilidade presente nos dados.

#### 4.4.2 Otimização multivariada da reação química para a matéria-prima DHS

Inicialmente foi realizado um levantamento dos ajustes ótimos individuais para cada variável de resposta, conforme apresentado a seguir. Este ajuste foi estabelecido com auxílio da ferramenta *solver* disponível no *software excel* versão 2000.

Através da equação 4.1, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta RDHS. A Tabela 4.11 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 14, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta RDHS, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.11 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta RDHS

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187kg	1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	27,2%	-1,00
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	0,99
D: Tempo de reação	8,5 horas	7,6 horas	0,47

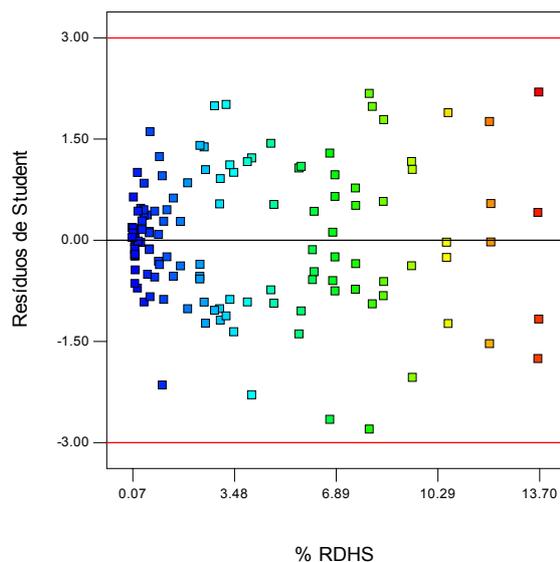


Figura 14 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta RDHS

Através da equação 4.2, identificou-se o ajuste ótimo individual que maximiza a variável de resposta CMD. A Tabela 4.12 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 15, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta CMD, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.12 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta CMD

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo Codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	180kg	-1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	27,2%	-1,00
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	6,7 horas	-0,04

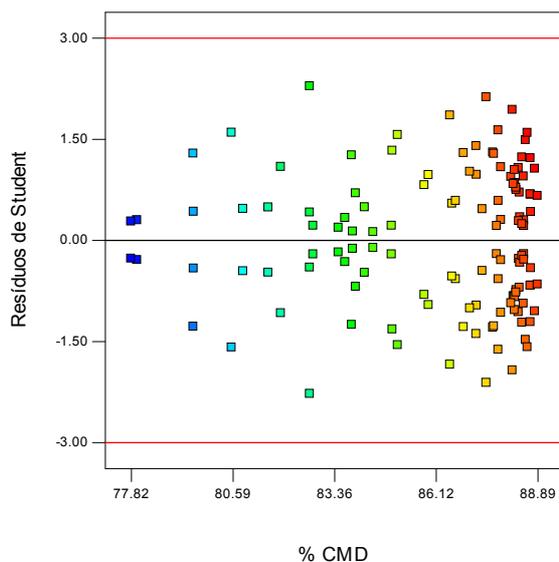


Figura 15 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta CMD

Através da equação 4.3, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DCMD I. A Tabela 4.13 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 16, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.13 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD I

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187kg	1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

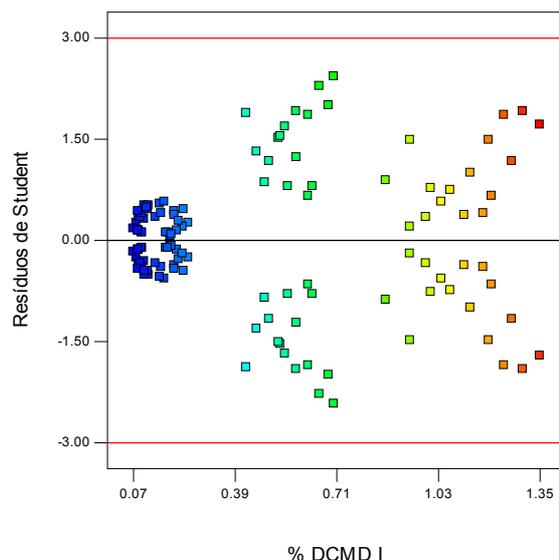


Figura 16 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I

Através da equação 4.4, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DCMD II. A Tabela 4.14 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 17, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.14– Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD II

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187kg	1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

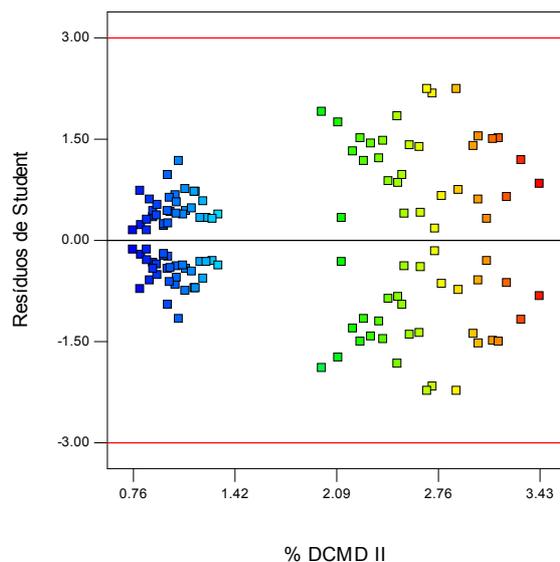


Figura 17 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II

Através da equação 4.5, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DPM. A Tabela 4.15 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 18, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DPM, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.15 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DPM

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	180kg	-1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

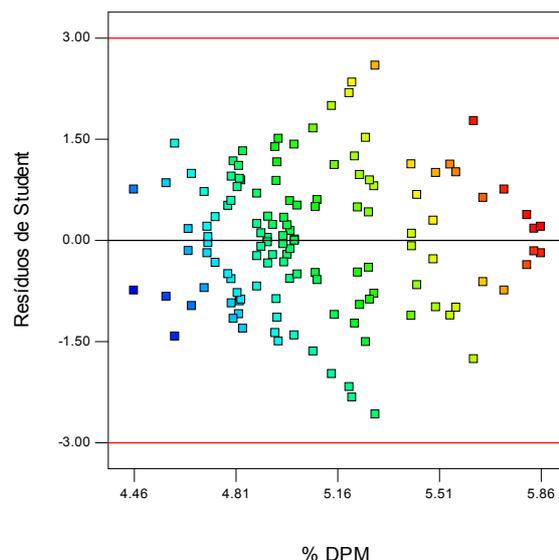


Figura 18 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DPM

Verificou-se que o ajuste ótimo dos fatores controláveis é diferente para cada variável de resposta, o que impossibilita a seleção de um ajuste ótimo através da análise individual das variáveis de resposta. A Tabela 4.16 apresenta um comparativo entre os ajustes ótimos codificados, considerando a otimização individual de cada variável de resposta.

Tabela 4.16 – Comparativo entre os ajustes ótimos codificados dos fatores controláveis para cada variável de resposta

Fatores controláveis	Variáveis de resposta				
	RDHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
A: Quantidade de produtos no reator	1,00	-1,00	1,00	1,00	-1,00
B: Proporção de DHS	-1,00	-1,00	1,00	1,00	1,00
C: Temperatura de reação	0,99	1,00	-1,00	-1,00	-1,00
D: Tempo de reação	0,47	-0,04	-1,00	-1,00	-1,00

Devido à diferença entre os ajustes ótimos individuais, é necessária a aplicação de um modelo de otimização multivariada para a correta determinação do ajuste que leva à otimização multivariada da reação química em estudo.

A função objetivo adotada para esta otimização foi a função de perda multivariada que integra qualidade e custos, conforme a equação 2.6 apresentada no capítulo 2 desta dissertação.

Detalhes do cálculo para otimização do ajuste ótimo global que minimiza a perda multivariada  $Z^*$  são passados a seguir:

Definiu-se que um produto final de alta qualidade, denominado produto classe A, tem um preço de R\$ 44,32/kg e um valor de perda multivariada  $Z_A$  de 2,69, e um produto final de baixa qualidade, denominado produto de classe B, tem um preço de R\$43,91/kg e um valor de perda multivariada  $Z_B$  de 5,14. Através destes valores definiu-se o valor da constante  $p$ , conforme apresentado na equação 4.6.

$$p = \frac{(\$A - \$B)}{(Z_B - Z_A)} = \frac{(44,32 - 43,91)}{(5,14 - 2,69)} = 0,167 \quad (4.6)$$

Uma vez encontrado o valor de  $p$ , modelaram-se os custos envolvidos na fabricação do produto em função dos fatores controláveis, conforme a equação 4.7.

$$C_M = 42,38 - 0,89.B + 1,74.C + 1,26.D + 0,08.AB + 0,08.AC + 0,69BC + 0,34.BD - 0,85.CD - 0,47D^2 \quad (4.7)$$

Com essas informações foi possível calcular a função objetivo  $Z^*$ , que integra qualidade e custos:  $Z^* = (p \times Z) + C_M$

Os valores que representam a função de perda individual para as variáveis de resposta, a função de perda multivariada  $Z$  e a função de perda multivariada que integra qualidade e custos  $Z^*$ , nos intervalos investigados no experimento, são apresentados na Tabela 4.17.

Identificou-se, com auxílio da ferramenta *solver* disponível no *software excel* versão 2000, o ajuste ótimo global que minimiza a perda  $Z^*$ , conforme destacado em negrito na Tabela 4.17. Um comparativo entre os resultados das variáveis de respostas com o ajuste atual e com o ajuste ótimo global é apresentado na Tabela 4.18.

Tabela 4.17 – Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada  $Z$  e da função de perda multivariada  $Z^*$

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					$Z$	$Z^*$
A	B	C	D	RDHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
<b>1,00</b>	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,85</b>	<b>0,41</b>	<b>1,92</b>	<b>0,27</b>	<b>0,36</b>	<b>0,50</b>	<b>3,46</b>	<b>44,61</b>
-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	777,97	4,56	0,00	0,02	0,70	783,26	170,96
-1,00	-1,00	-1,00	-0,71	569,66	3,86	0,00	0,02	0,74	574,28	136,79
-1,00	-1,00	-1,00	-0,43	410,24	3,28	0,00	0,03	0,77	414,32	110,74
-1,00	-1,00	-1,00	-0,14	290,80	2,81	0,00	0,03	0,81	294,45	91,30
-1,00	-1,00	-1,00	0,14	203,42	2,43	0,00	0,03	0,85	206,74	77,16

Tabela 4.17 – Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada Z e da função de perda multivariada  $Z^*$  (continuação)

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					Z	Z*
A	B	C	D	RDHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
-1,00	-1,00	-1,00	0,43	141,23	2,13	0,00	0,04	0,88	144,29	67,15
-1,00	-1,00	-1,00	0,71	98,34	1,90	0,00	0,04	0,92	101,21	60,31
-1,00	-1,00	-1,00	1,00	69,90	1,73	0,00	0,04	0,96	72,65	55,82
-1,00	-1,00	1,00	-1,00	18,43	1,96	0,11	0,20	0,53	21,24	47,33
-1,00	-1,00	1,00	-0,71	7,06	1,82	0,13	0,22	0,54	9,76	45,66
-1,00	-1,00	1,00	-0,43	2,05	1,73	0,15	0,24	0,54	4,71	44,99
-1,00	-1,00	1,00	-0,14	0,38	1,69	0,17	0,26	0,54	3,04	44,80
-1,00	-1,00	1,00	0,14	0,05	1,69	0,19	0,28	0,55	2,75	44,77
-1,00	-1,00	1,00	0,43	0,05	1,75	0,21	0,29	0,55	2,85	44,73
-1,00	-1,00	1,00	0,71	0,42	1,85	0,23	0,31	0,56	3,36	44,68
-1,00	-1,00	1,00	1,00	2,19	2,01	0,25	0,33	0,56	5,34	44,80
-1,00	1,00	-1,00	-1,00	2257,40	9,87	0,00	0,02	0,37	2267,66	414,85
-1,00	1,00	-1,00	-0,71	1808,32	8,54	0,00	0,02	0,41	1817,29	340,57
-1,00	1,00	-1,00	-0,43	1440,05	7,41	0,00	0,02	0,45	1447,94	279,74
-1,00	1,00	-1,00	-0,14	1141,31	6,44	0,00	0,02	0,50	1148,27	230,47
-1,00	1,00	-1,00	0,14	901,80	5,63	0,00	0,03	0,54	908,00	191,05
-1,00	1,00	-1,00	0,43	712,25	4,96	0,00	0,03	0,59	717,82	159,91
-1,00	1,00	-1,00	0,71	564,42	4,40	0,00	0,03	0,64	569,49	135,69
-1,00	1,00	-1,00	1,00	451,08	3,94	0,00	0,03	0,69	455,74	117,16
-1,00	1,00	1,00	-1,00	129,99	2,72	0,02	0,12	0,54	133,40	64,82
-1,00	1,00	1,00	-0,71	77,47	2,40	0,03	0,14	0,56	80,60	56,45
-1,00	1,00	1,00	-0,43	43,74	2,15	0,03	0,15	0,58	46,66	51,15
-1,00	1,00	1,00	-0,14	23,40	1,97	0,04	0,16	0,60	26,17	48,02
-1,00	1,00	1,00	0,14	12,06	1,84	0,04	0,17	0,62	14,74	46,32
-1,00	1,00	1,00	0,43	6,35	1,77	0,05	0,19	0,64	8,99	45,50
-1,00	1,00	1,00	0,71	3,91	1,74	0,05	0,20	0,66	6,56	45,16
-1,00	1,00	1,00	1,00	3,41	1,76	0,06	0,21	0,68	6,12	45,07
1,00	-1,00	-1,00	-1,00	796,93	5,26	0,00	0,03	0,60	802,82	173,90
1,00	-1,00	-1,00	-0,71	585,90	4,51	0,00	0,03	0,64	591,07	139,27
1,00	-1,00	-1,00	-0,43	424,04	3,88	0,00	0,03	0,67	428,63	112,80
1,00	-1,00	-1,00	-0,14	302,43	3,37	0,00	0,04	0,70	306,54	92,99
1,00	-1,00	-1,00	0,14	213,17	2,95	0,00	0,04	0,74	216,91	78,52
1,00	-1,00	-1,00	0,43	149,37	2,62	0,01	0,05	0,77	152,81	68,25
1,00	-1,00	-1,00	0,71	105,15	2,37	0,01	0,05	0,81	108,38	61,18
1,00	-1,00	-1,00	1,00	75,66	2,18	0,01	0,05	0,85	78,75	56,50
1,00	-1,00	1,00	-1,00	15,64	1,96	0,14	0,24	0,48	18,45	46,87
1,00	-1,00	1,00	-0,71	5,38	1,82	0,15	0,26	0,48	8,09	45,38
1,00	-1,00	1,00	-0,43	1,20	1,73	0,17	0,27	0,48	3,86	44,85
1,00	-1,00	1,00	-0,14	0,08	1,69	0,19	0,29	0,49	2,75	44,76
1,00	-1,00	1,00	0,14	0,00	1,70	0,21	0,31	0,49	2,72	44,77
1,00	-1,00	1,00	0,43	0,00	1,75	0,24	0,33	0,50	2,82	44,73
1,00	-1,00	1,00	0,71	0,10	1,86	0,26	0,35	0,50	3,06	44,63
1,00	-1,00	1,00	1,00	1,30	2,01	0,28	0,37	0,50	4,47	44,66
1,00	1,00	-1,00	-1,00	2289,60	9,86	0,00	0,01	0,41	2299,89	420,23
1,00	1,00	-1,00	-0,71	1837,15	8,53	0,00	0,02	0,45	1846,15	345,39
1,00	1,00	-1,00	-0,43	1465,80	7,40	0,00	0,02	0,49	1473,71	284,04

Tabela 4.17 – Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada Z e da função de perda multivariada Z\* (continuação)

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					Z	Z*
A	B	C	D	RDHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
1,00	1,00	-1,00	-0,14	1164,24	6,43	0,00	0,02	0,54	1171,23	234,31
1,00	1,00	-1,00	0,14	922,19	5,62	0,00	0,02	0,59	928,42	194,46
1,00	1,00	-1,00	0,43	730,39	4,95	0,00	0,03	0,63	736,00	162,95
1,00	1,00	-1,00	0,71	580,58	4,39	0,00	0,03	0,68	585,68	138,39
1,00	1,00	-1,00	1,00	465,54	3,93	0,00	0,03	0,74	470,24	119,58
1,00	1,00	1,00	-1,00	122,40	2,56	0,03	0,14	0,46	125,59	63,85
1,00	1,00	1,00	-0,71	71,64	2,25	0,04	0,16	0,48	74,56	55,77
1,00	1,00	1,00	-0,43	39,39	2,01	0,04	0,17	0,49	42,11	50,72
1,00	1,00	1,00	-0,14	20,25	1,83	0,05	0,18	0,51	22,82	47,79
1,00	1,00	1,00	0,14	9,83	1,71	0,05	0,20	0,53	12,32	46,25
1,00	1,00	1,00	0,43	4,76	1,64	0,06	0,21	0,55	7,21	45,53
1,00	1,00	1,00	0,71	2,69	1,61	0,07	0,22	0,57	5,16	45,25
1,00	1,00	1,00	1,00	2,28	1,63	0,07	0,23	0,59	4,81	45,18

Tabela 4.18 – Comparativo entre os resultados das variáveis de resposta para o ajuste atual e o ajuste ótimo global

Variáveis de Resposta	Alvo	Especificação	IR	Ajuste Atual	Ajuste ótimo global
% de CMD	96,0	Maior que 88,0	2,0	88,38	88,16
% de RDHS	0,00	Menor que 0,4	2,0	0,56	0,18
% de DCMD I	0,05	Menor que 2,5	1,0	0,44	1,33
% de DCMD II	0,1	Menor que 5,5	1,0	1,80	3,33
% de DPM	2,0	Menor que 6,0	1,0	5,10	4,83
<b>Função de perda multivariada Z</b>				<b>6,46</b>	<b>3,46</b>
<b>Função de perda multivariada Z*</b>				<b>45,11</b>	<b>44,61</b>

A Tabela 4.19 apresenta um comparativo entre o ajuste atual e o ajuste ótimo global

Tabela 4.19 – Comparativo entre o ajuste atual e o ajuste ótimo global

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo global	Ajuste ótimo global codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187 kg	1,00
B: Proporção de DHS	29,2%	27,2%	-1,00
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	8,2 horas	0,85
<b>Função de perda multivariada Z*</b>	<b>45,11</b>	<b>44,61</b>	

Após a otimização, a perda multivariada Z\* diminuiu de R\$ 44,61 para R\$ 45,11, representando uma redução no custo de produção de 1,11%.

## 4.5 MATÉRIA-PRIMA DHS-S

### 4.5.1 Análise individual das variáveis de resposta

A análise dos dados coletados foi realizada de maneira individual para cada variável de resposta. Através de uma análise de regressão, identificaram-se os fatores controláveis que têm efeito significativo sobre a reação. O *software* Excel versão 2000 foi utilizado nesta etapa de análise de dados. Os efeitos com valores de  $p$  inferiores a  $\alpha = 0,05$  foram considerados significativos. Os fatores com efeito significativo sobre a reação química e os respectivos coeficientes e valores- $p$  são apresentados nas Tabelas 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, respectivamente, para as variáveis de resposta RDHS-S, CMD, DCMD I, DCMD II e DPM.

Tabela 4.20 – Efeitos, coeficientes e valores- $p$  para a variável de resposta RDHS-S

Efeitos	Coeficientes	valor- $p$
<b>Interseção</b>	3,36	1,54E-83
<b>B</b>	1,10	6,97E-51
<b>C</b>	-3,13	8,31E-101
<b>D</b>	-1,86	3,23E-55
<b>AB</b>	0,20	5,90E-06
<b>BC</b>	-0,81	7,00E-38
<b>BD</b>	-0,27	6,65E-05
<b>CD</b>	1,26	8,40E-39
<b>ABC</b>	-0,18	4,21E-05
<b>D<sup>2</sup></b>	0,60	4,85E-07

Tabela 4.21 – Efeitos, coeficientes e valores- $p$  para a variável de resposta CMD

Efeitos	Coeficientes	valor- $p$
<b>Interseção</b>	87,87	2,70E-246
<b>A</b>	-0,10	1,98E-02
<b>B</b>	-0,79	4,67E-36
<b>C</b>	1,93	3,76E-75
<b>D</b>	1,24	8,94E-37
<b>AB</b>	-0,21	4,32E-06
<b>BC</b>	0,89	2,63E-40
<b>BD</b>	0,31	1,09E-05
<b>CD</b>	-1,24	8,22E-37
<b>ABC</b>	0,11	1,39E-02
<b>D<sup>2</sup></b>	-0,47	9,55E-05

Tabela 4.22 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD I

Efeitos	Coeficientes	valor-p
<b>Interseção</b>	0,48	1,07E-129
<b>B</b>	-0,14	5,85E-68
<b>C</b>	0,33	1,01E-110
<b>D</b>	0,10	1,12E-33
<b>BC</b>	-0,09	1,70E-46
<b>BD</b>	-0,03	3,29E-07
<b>CD</b>	0,06	4,26E-20
<b>ABC</b>	0,01	3,04E-02
<b>BCD</b>	-0,02	4,16E-03

Tabela 4.23 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DCMD II

Efeitos	Coeficientes	valor-p
<b>Interseção</b>	1,51	5,03E-176
<b>A</b>	-0,01	4,17E-03
<b>B</b>	-0,14	1,27E-57
<b>C</b>	0,71	5,64E-137
<b>D</b>	0,20	2,35E-52
<b>BC</b>	-0,05	1,95E-17
<b>BD</b>	-0,03	2,55E-04
<b>CD</b>	0,07	2,27E-16
<b>ABC</b>	0,01	6,43E-03

Tabela 4.24 – Efeitos, coeficientes e valores-p para a variável de resposta DPM

Efeitos	Coeficientes	valor-p
<b>Interseção</b>	5,03	6,13E-188
<b>B</b>	-0,12	2,74E-14
<b>D</b>	0,21	6,04E-18
<b>AB</b>	0,06	1,60E-05
<b>BC</b>	0,08	6,96E-09
<b>CD</b>	-0,14	5,17E-10

Uma vez conhecidos os efeitos significativos apresentados nas Tabelas 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, foram estabelecidas as equações para geração dos valores previstos para as variáveis de resposta, conforme descrito a seguir:

$$\begin{aligned}
 \text{RDHS-S} = & 3,36 + 1,10 \times B - 3,13 \times C - 1,86 \times D + 0,20 \times A \times B - 0,81 \times B \times C \\
 & - 0,27 \times B \times D + 1,26 \times C \times D - 0,18 \times A \times B \times C + 0,60 \times D^2
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.8 é de 0,9852, ou seja, o modelo utilizado explica 98,52% da variabilidade presente nos dados.

$$\text{CMD} = 87,87 - 0,10 \times A - 0,79 \times B + 1,93 \times C + 1,24 \times D - 0,21 \times A \times B + 0,89 \times B \times C + 0,31 \times B \times D - 1,24 \times C \times D + 0,11 \times A \times B \times C - 0,47 \times D^2 \quad (4.9)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.9 é de 0,9676, ou seja, o modelo utilizado explica 96,76% da variabilidade presente nos dados.

$$\text{DCMD I} = 0,48 - 0,14 \times B + 0,33 \times C + 0,10 \times D - 0,09 \times B \times C - 0,03 \times B \times D + 0,06 \times C \times D + 0,01 \times A \times B \times C - 0,02 \times B \times C \times D \quad (4.10)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.10 é de 0,9886, ou seja, o modelo utilizado explica 98,86% da variabilidade presente nos dados.

$$\text{DCMD II} = 1,51 - 0,01 \times A - 0,14 \times B + 0,71 \times C + 0,20 \times D - 0,05 \times B \times C - 0,03 \times B \times D + 0,07 \times C \times D + 0,01 \times A \times B \times C \quad (4.11)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.11 é de 0,9951, ou seja, o modelo utilizado explica 99,51% da variabilidade presente nos dados.

$$\text{DPM} = 5,03 - 0,12 \times B + 0,21 \times D + 0,06 \times A \times B + 0,08 \times B \times C - 0,14 \times C \times D \quad (4.12)$$

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  para o modelo de regressão apresentado na equação 4.12 é de 0,6983, ou seja, o modelo utilizado explica 69,83% da variabilidade presente nos dados.

#### 4.5.2 Otimização multivariada da reação química para a matéria-prima DHS-S

Inicialmente foi realizado um levantamento dos ajustes ótimos individuais para cada variável de resposta, conforme apresentado a seguir. Este ajuste foi estabelecido com auxílio da ferramenta *solver* disponível no *software excel* versão 2000.

Através da equação 4.8, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta RDHS-S. A Tabela 4.25 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 19, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta RDHS-S, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.25 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta RDHS-S

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	181kg	-0,79
B: Proporção de DHS-S	29,2%	27,2%	-1,00
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	7,3 horas	0,32

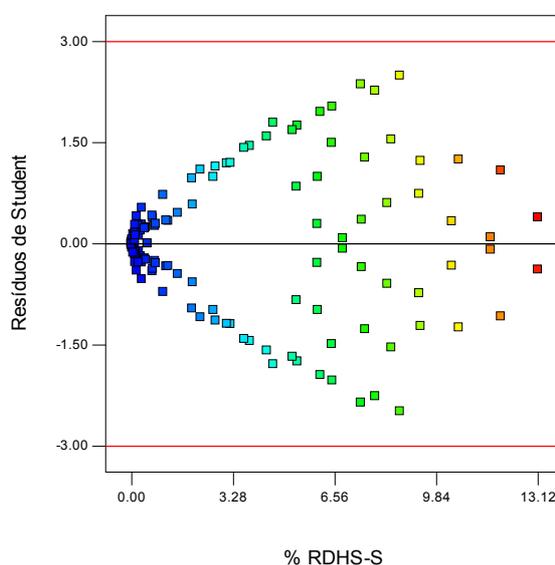


Figura 19 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta RDHS-S

Através da equação 4.9, identificou-se o ajuste ótimo individual que maximiza a variável de resposta CMD. A Tabela 4.26 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 20, é apresentado

a análise de resíduos para a variável de resposta CMD, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.26 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta CMD

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	180kg	-1,00
B: Proporção de DHS-S	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	7,3 horas	0,32

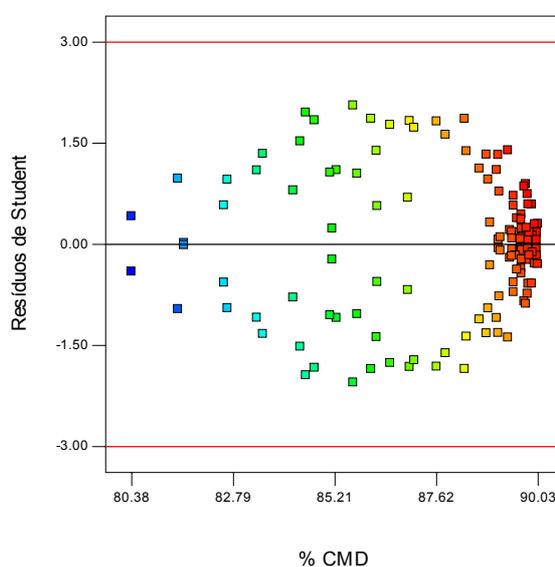


Figura 20 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta CMD

Através da equação 4.10, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DCMD I. A Tabela 4.27 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 21, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.27 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD I

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187kg	1,00
B: Proporção de DHS-S	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

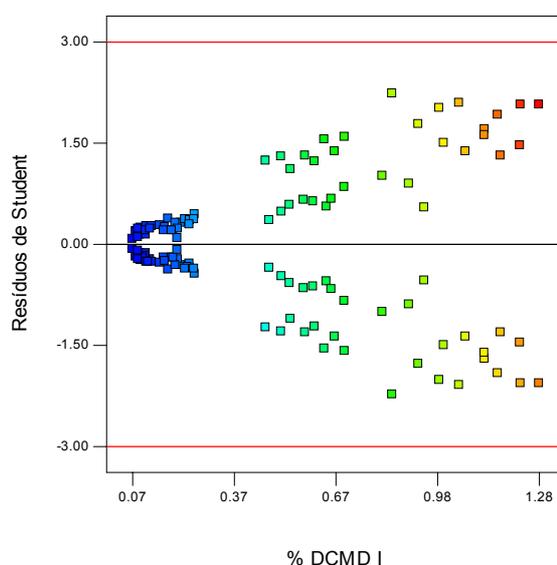


Figura 21 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD I

Através da equação 4.11, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DCMD II. A Tabela 4.28 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 22, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.28– Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DCMD II

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	187kg	1,00
B: Proporção de DHS-S	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

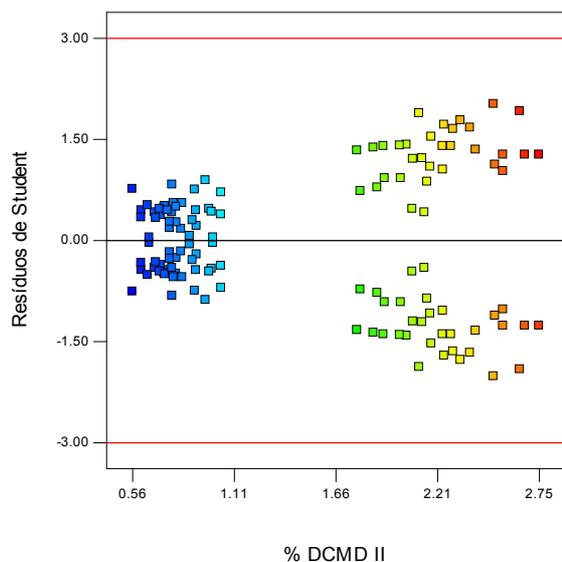


Figura 22 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DCMD II

Através da equação 4.12, identificou-se o ajuste ótimo individual que minimiza a variável de resposta DPM. A Tabela 4.29 apresenta um comparativo entre o ajuste ótimo individual desta variável e o ajuste atual do processo. Na Figura 23, é apresentado a análise de resíduos para a variável de resposta DPM, onde é possível verificar uma natureza aleatória na sua distribuição, confirmando o bom ajuste do modelo obtido na regressão.

Tabela 4.29 – Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta DPM

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo	Ajuste ótimo codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	180kg	-1,00
B: Proporção de DHS-S	29,2%	36,5%	1,00
C: Temperatura de reação	46°C	40°C	-1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	5 horas	-1,00

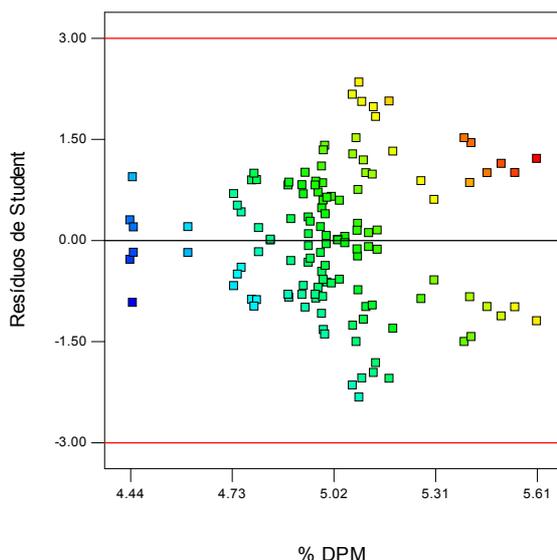


Figura 23 – Gráfico da análise de resíduos para a variável de resposta DPM

Verificou-se que o ajuste ótimo dos fatores controláveis é diferente para cada variável de resposta, o que impossibilita a seleção de um ajuste ótimo através da análise individual das variáveis de resposta. A Tabela 4.30 apresenta um comparativo entre os ajustes ótimos codificados considerando a otimização individual de cada variável de resposta.

Tabela 4.30 – Comparativo entre os ajustes ótimos codificados dos fatores controláveis para cada variável de resposta

Fatores controláveis	Variáveis de resposta				
	RDHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
A: Quantidade de produtos no reator	-0,79	-1,00	1,00	1,00	-1,00
B: Proporção de DHS-S	-1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C: Temperatura de reação	1,00	1,00	-1,00	-1,00	-1,00
D: Tempo de reação	0,32	0,32	-1,00	-1,00	-1,00

Devido à diferença entre os ajustes ótimos individuais, é necessária a aplicação de um modelo de otimização multivariada para a correta determinação do ajuste que leva à otimização multivariada da reação química em estudo.

A função objetivo adotada para esta otimização foi a função de perda multivariada que integra qualidade e custos, conforme a equação 2.6 apresentada no capítulo 2 desta dissertação.

Detalhes do cálculo para otimização do ajuste ótimo global que minimiza a perda multivariada  $Z^*$  são passados a seguir:

Definiu-se que um produto final de alta qualidade, denominado produto classe A, tem um preço de R\$ 44,87/kg e um valor de perda multivariada  $Z_A$  de 2,09, e um produto final de baixa qualidade, denominado produto de classe B, tem um preço de R\$44,36/kg e um valor de perda multivariada  $Z_B$  de 4,63. Através destes valores definiu-se o valor da constante  $p$ , conforme apresentado na equação 4.13.

$$p = \frac{(\$A - \$B)}{(Z_B - Z_A)} = \frac{(44,87 - 44,36)}{(4,63 - 2,09)} = 0,201 \quad (4.13)$$

Uma vez encontrado o valor de  $p$ , modelaram-se os custos envolvidos na fabricação do produto em função dos fatores controláveis, conforme a equação 4.14.

$$C_M = 42,38 - 0,89.B + 1,74.C + 1,26.D + 0,08.AB + 0,69BC + 0,34.BD - 0,85.CD - 0,47D^2 \quad (4.14)$$

Com essas informações foi possível calcular a função objetivo  $Z^*$ , que integra qualidade e custos:  $Z^* = (p \times Z) + C_M$

Os valores que representam a função de perda individual para as variáveis de resposta, a função de perda multivariada  $Z$  e a função de perda multivariada que integra qualidade e custos  $Z^*$ , nos intervalos investigados no experimento, são apresentados na Tabela 4.31.

Identificou-se, com auxílio da ferramenta *solver* disponível no *software excel* versão 2000, o ajuste ótimo global que minimiza a perda  $Z^*$ , conforme destacado em negrito na Tabela 4.31. Um comparativo entre os resultados das variáveis de respostas com o ajuste atual e com o ajuste ótimo global é apresentado na Tabela 4.32.

Tabela 4.31 – Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada  $Z$  e da função de perda multivariada  $Z^*$

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					$Z$	$Z^*$
A	B	C	D	RDHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
<b>-1,00</b>	<b>0,81</b>	<b>1,00</b>	<b>0,45</b>	<b>0,57</b>	<b>1,10</b>	<b>0,07</b>	<b>0,15</b>	<b>0,56</b>	<b>2,44</b>	<b>44,60</b>
-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	884,44	3,95	0,00	0,01	0,54	888,95	218,75
-1,00	-1,00	-1,00	-0,71	666,65	3,38	0,00	0,02	0,58	670,63	175,60
-1,00	-1,00	-1,00	-0,43	494,91	2,90	0,00	0,02	0,62	498,44	141,65
-1,00	-1,00	-1,00	-0,14	361,77	2,49	0,00	0,02	0,66	364,94	115,40

Tabela 4.31– Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada  $Z$  e da função de perda multivariada  $Z^*$  (continuação)

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					$Z$	$Z^*$
A	B	C	D	RDHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
-1,00	-1,00	-1,00	0,14	260,53	2,16	0,00	0,02	0,70	263,41	95,49
-1,00	-1,00	-1,00	0,43	185,19	1,88	0,00	0,03	0,74	187,84	80,73
-1,00	-1,00	-1,00	0,71	130,48	1,66	0,01	0,03	0,78	132,96	70,05
-1,00	-1,00	-1,00	1,00	91,86	1,49	0,01	0,03	0,83	94,21	62,54
-1,00	-1,00	1,00	-1,00	9,86	1,30	0,11	0,14	0,58	11,99	46,27
-1,00	-1,00	1,00	-0,71	3,12	1,24	0,12	0,16	0,59	5,23	45,16
-1,00	-1,00	1,00	-0,43	0,54	1,22	0,14	0,17	0,60	2,67	44,82
-1,00	-1,00	1,00	-0,14	0,00	1,22	0,16	0,18	0,60	2,17	44,81
-1,00	-1,00	1,00	0,14	0,00	1,25	0,18	0,19	0,61	2,24	44,85
-1,00	-1,00	1,00	0,43	0,00	1,32	0,20	0,21	0,62	2,35	44,81
-1,00	-1,00	1,00	0,71	0,01	1,42	0,22	0,22	0,63	2,50	44,70
-1,00	-1,00	1,00	1,00	0,65	1,55	0,25	0,24	0,64	3,31	44,66
-1,00	1,00	-1,00	-1,00	1800,46	6,63	0,00	0,01	0,36	1807,46	399,37
-1,00	1,00	-1,00	-0,71	1441,96	5,74	0,00	0,01	0,39	1448,10	328,06
-1,00	1,00	-1,00	-0,43	1146,59	4,97	0,00	0,01	0,43	1151,99	269,40
-1,00	1,00	-1,00	-0,14	905,79	4,31	0,00	0,01	0,46	910,57	221,65
-1,00	1,00	-1,00	0,14	711,74	3,74	0,00	0,01	0,49	715,99	183,24
-1,00	1,00	-1,00	0,43	557,30	3,27	0,00	0,02	0,53	561,12	152,74
-1,00	1,00	-1,00	0,71	436,10	2,87	0,00	0,02	0,57	439,56	128,85
-1,00	1,00	-1,00	1,00	342,46	2,54	0,00	0,02	0,61	345,63	110,44
-1,00	1,00	1,00	-1,00	48,70	1,39	0,03	0,10	0,51	50,73	52,82
-1,00	1,00	1,00	-0,71	25,66	1,27	0,03	0,11	0,52	27,59	48,62
-1,00	1,00	1,00	-0,43	12,25	1,18	0,04	0,11	0,53	14,10	46,27
-1,00	1,00	1,00	-0,14	5,20	1,11	0,04	0,12	0,53	7,01	45,14
-1,00	1,00	1,00	0,14	1,98	1,08	0,05	0,13	0,54	3,79	44,71
-1,00	1,00	1,00	0,43	0,78	1,08	0,06	0,14	0,55	2,60	44,61
-1,00	1,00	1,00	0,71	0,49	1,10	0,06	0,15	0,56	2,37	44,62
-1,00	1,00	1,00	1,00	0,76	1,16	0,07	0,16	0,56	2,71	44,67
1,00	-1,00	-1,00	-1,00	731,90	3,65	0,00	0,01	0,50	736,06	187,86
1,00	-1,00	-1,00	-0,71	535,16	3,10	0,00	0,02	0,53	538,82	148,94
1,00	-1,00	-1,00	-0,43	382,61	2,64	0,00	0,02	0,57	385,84	118,85
1,00	-1,00	-1,00	-0,14	266,81	2,26	0,00	0,02	0,61	269,70	96,09
1,00	-1,00	-1,00	0,14	181,03	1,94	0,00	0,02	0,65	183,65	79,30
1,00	-1,00	-1,00	0,43	119,30	1,68	0,01	0,03	0,69	121,70	67,27
1,00	-1,00	-1,00	0,71	76,33	1,47	0,01	0,03	0,73	78,57	58,95
1,00	-1,00	-1,00	1,00	47,59	1,31	0,01	0,03	0,77	49,70	53,43
1,00	-1,00	1,00	-1,00	8,96	1,30	0,10	0,14	0,54	11,03	45,92
1,00	-1,00	1,00	-0,71	2,62	1,24	0,12	0,15	0,54	4,67	44,89
1,00	-1,00	1,00	-0,43	0,35	1,22	0,14	0,16	0,55	2,41	44,60
1,00	-1,00	1,00	-0,14	0,00	1,22	0,15	0,17	0,56	2,11	44,64
1,00	-1,00	1,00	0,14	0,00	1,26	0,17	0,18	0,57	2,18	44,67
1,00	-1,00	1,00	0,43	0,00	1,32	0,19	0,20	0,57	2,29	44,63
1,00	-1,00	1,00	0,71	0,00	1,42	0,22	0,21	0,58	2,43	44,53
1,00	-1,00	1,00	1,00	0,43	1,55	0,24	0,23	0,59	3,04	44,44
1,00	1,00	-1,00	-1,00	2035,62	7,42	0,00	0,01	0,40	2043,45	446,96
1,00	1,00	-1,00	-0,71	1653,16	6,47	0,00	0,01	0,43	1660,08	370,84

Tabela 4.31 – Valores da função de perda individual, da função de perda multivariada Z e da função de perda multivariada Z\* (continuação)

Fatores Controláveis Codificados				Função de perda individual					Z	Z*
A	B	C	D	RDHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM		
1,00	1,00	-1,00	-0,43	1335,71	5,65	0,00	0,01	0,47	1341,84	307,72
1,00	1,00	-1,00	-0,14	1074,69	4,95	0,00	0,01	0,50	1080,15	255,90
1,00	1,00	-1,00	0,14	862,27	4,34	0,00	0,01	0,54	867,16	213,79
1,00	1,00	-1,00	0,43	691,34	3,83	0,00	0,01	0,58	695,76	179,96
1,00	1,00	-1,00	0,71	555,50	3,40	0,00	0,01	0,61	559,53	153,13
1,00	1,00	-1,00	1,00	449,09	3,04	0,00	0,02	0,65	452,80	132,15
1,00	1,00	1,00	-1,00	50,76	1,57	0,03	0,10	0,56	53,02	53,45
1,00	1,00	1,00	-0,71	27,16	1,44	0,04	0,11	0,56	29,30	49,13
1,00	1,00	1,00	-0,43	13,29	1,34	0,04	0,11	0,57	15,35	46,69
1,00	1,00	1,00	-0,14	5,89	1,27	0,05	0,12	0,58	7,91	45,48
1,00	1,00	1,00	0,14	2,41	1,24	0,05	0,13	0,59	4,42	45,00
1,00	1,00	1,00	0,43	1,06	1,23	0,06	0,14	0,59	3,09	44,87
1,00	1,00	1,00	0,71	0,72	1,26	0,07	0,15	0,60	2,80	44,87
1,00	1,00	1,00	1,00	1,04	1,32	0,07	0,16	0,61	3,19	44,94

Tabela 4.32 – Comparativo entre os resultados das variáveis de resposta para o ajuste atual e o ajuste ótimo global

Variáveis de Resposta	Alvo	Especificação	IR	Ajuste Atual	Ajuste ótimo global
% de CMD	96,0	Maior que 88,0	2,0	89,68	90,06
% de RDHS-S	0,00	Menor que 0,4	2,0	0,99	0,21
% de DCMD I	0,05	Menor que 2,5	1,0	0,41	0,68
% de DCMD II	0,1	Menor que 5,5	1,0	1,48	2,17
% de DPM	2,0	Menor que 6,0	1,0	5,49	4,98
<b>Função de perda multivariada Z</b>				<b>14,35</b>	<b>2,44</b>
<b>Função de perda multivariada Z*</b>				<b>47,00</b>	<b>44,60</b>

A Tabela 4.33 apresenta um comparativo entre o ajuste atual e o ajuste ótimo global.

Tabela 4.33 – Comparativo entre o ajuste atual e o ajuste ótimo global

Fatores controláveis	Ajuste atual	Ajuste ótimo global	Ajuste ótimo global codificado
A: Quantidade de produtos no reator	177kg	180 kg	-1,00
B: Proporção de DHS-S	29,2%	35,6%	0,81
C: Temperatura de reação	46°C	56°C	1,00
D: Tempo de reação	8,5 horas	7,5 horas	0,45
<b>Função de perda multivariada Z*</b>	<b>47,00</b>	<b>44,60</b>	

Após a otimização, a perda multivariada Z\* diminuiu de R\$ 44,60 para R\$ 47,00, representando uma redução no custo de produção de 5,11%.

#### 4.6 - ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE AS MATÉRIAS-PRIMAS DHS E DHS-S

Após a otimização a perda multivariada  $Z^*$  para a matéria-prima DHS foi reduzida de R\$47,00 para R\$44,6, representando uma melhoria de 1,11% e para a matéria-prima DHS-S foi reduzida de R\$45,11 para R\$ 44,6, o que representou uma melhoria de 5,11%.

A produtividade diária do processo químico de clorometilação é medida através da quantidade de DHS ou DHS-S utilizada no processo. Esta quantidade é obtida através dos resultados encontrados para os fatores controláveis A (quantidade de produtos no reator) e B (proporção de DHS ou DHS-S). No ajuste ótimo identificado para a matéria-prima DHS obteve-se quantidade de produtos no reator 187kg (40kg DHS + 147 kg ácido) e proporção de DHS 27,2%  $\left( \frac{40\text{kg}_{-}\text{DHS}}{147\text{kg}_{-}\text{ácido}} \right)$ , representando uma quantidade de DHS no processo de 40kg, e no ajuste ótimo identificado para a matéria-prima DHS-S, obteve-se quantidade de produtos no reator 180kg (47,3kg DHS-S + 132,7 kg ácido) e proporção de DHS-S 35,6%  $\left( \frac{47,3\text{kg}_{-}\text{DHS-S}}{132,7\text{kg}_{-}\text{ácido}} \right)$ , representando uma quantidade de DHS-S no processo de 47,3kg.

Na Tabela 4.34 é apresentado um comparativo entre o ajuste ótimo global para DHS e DHS-S em que se verifica o seguinte: (i) a produtividade diária em quatro reatores para a matéria-prima DHS-S é de 189,2kg (47,3kg x 4) e para a matéria-prima DHS é de 160kg (40kg x 4), representando uma produtividade 18,25% maior para a matéria-prima DHS-S em comparação com a matéria-prima DHS; (ii) o fator controlável C (temperatura de reação) tem o mesmo valor (56°C) para ambas as matérias-primas, DHS e DHS-S; (iii) o fator controlável D (tempo de reação) identificado para a matéria-prima DHS-S (7,5 horas) é maior se comparado com o ajuste ótimo global identificado para a matéria-prima DHS (8,2 horas).

Tabela 4.34 – Comparativo entre o ajuste ótimo global para DHS e DHS-S

Fatores controláveis	Ajuste ótimo global para a matéria-prima DHS	Ajuste ótimo global para a matéria-prima DHS-S
A: Quantidade de produtos no reator	187 kg	180 kg
B: Proporção de DHS ou DHS-S	27,2%	35,6%
C: Temperatura de reação	56°C	56°C
D: Tempo de reação	8,2 horas	7,5 horas

Tabela 4.35 apresenta um comparativo entre as variáveis de resposta obtidas com o ajuste ótimo global para as duas matérias-primas, DHS e DHS-S. Verifica-se que os valores de todas as variáveis de resposta para ambas as matérias-primas ficaram dentro dos limites de especificação. No entanto, a pureza percentual da variável de resposta CMD, que representa a quantidade da matéria-prima DHS ou DHS-S, que foi convertida em CMD, é 88,16% para DHS e 90,06% para DHS-S, ou seja, é 2,16% melhor para a matéria-prima DHS-S em comparação com a matéria-prima DHS.

Tabela 4.35 – Comparativo entre os resultados obtidos com o ajuste ótimo global para as duas matérias-primas, DHS e DHS-S

Variáveis de Resposta	DHS	DHS-S	Alvo	Especificação	IR
% de CMD	88,16	90,06	96,0	Maior que 88,0%	2,0
% de RDHS ou RDHS-S	0,18	0,21	0,00	Menor que 0,4%	2,0
% de DCMD I	1,33	0,68	0,05	Menor que 2,5%	1,0
% de DCMD II	3,33	2,17	0,1	Menor que 5,5%	1,0
% de DPM	4,83	4,98	2,0	Menor que 6,0%	1,0

O ajuste ótimo identificado na otimização realizada neste trabalho manteve a produtividade para a matéria-prima DHS no mesmo patamar atual, porém para a matéria-prima DHS-S a produtividade diária aumentou em 18,25%, passando dos atuais 40kg/reator para 47,3kg/reator.

A qualidade para ambas as matérias-primas melhorou, pois após a otimização as variáveis de resposta RDHS e RDHS-S ficaram dentro das especificações do produto.

## 5 COMENTÁRIOS FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

O tema deste trabalho abordou uma reação química de clorometilação e a otimização de processos com diversas variáveis de respostas. O objetivo principal foi a otimização de uma reação química de clorometilação, que é intermediária à obtenção do produto Butóxido de Piperonila, considerando dois tipos de matérias-primas e múltiplas variáveis de respostas.

Esta dissertação apresentou um referencial teórico focado em otimização de processos e projetos de experimentos. A seção de otimização de processos procurou colocar sob diferentes óticas a importância e os caminhos utilizados na otimização de processos. Apresentou-se uma seção específica sobre otimização de processos químicos, que contribuiu para enfatizar a importância da aplicação de corretas técnicas de pesquisa em otimizações químicas. Já a seção sobre projetos de experimentos apresentou as técnicas que envolvem esta aplicação. Foi realizado um levantamento teórico das principais aplicações dos projetos experimentais, bem como as vantagens que estas técnicas trazem na identificação dos ajustes ótimos dos fatores controláveis. A Função de Perda também foi comentada, buscando esclarecer a perda decorrente da má qualidade em produtos e processos.

A otimização foi realizada para duas matérias-primas, DHS e DHS-S, pois é a partir dessas duas matérias-primas que o produto Butóxido de Piperonila é obtido, e a origem dessas matérias-primas, seus níveis de impurezas e seus preços são diferentes.

O estudo foi realizado baseado na teoria de projeto de experimentos. Foi utilizado um projeto fatorial completo, em que foram controlados quatro fatores de processo: (i) quantidade de produtos no reator; (ii) proporção de DHS ou DHS-S; (iii) temperatura da reação; (iv) e tempo da reação. Um total de 64 tratamentos foram realizados para cada uma das duas matérias-primas, DHS e DHS-S, e seus resultados submetidos à análise estatística.

Inicialmente, utilizaram-se equações de regressão para modelar as variáveis de resposta em função dos fatores controláveis. Com auxílio da ferramenta *solver*

disponível no *software excel*, versão 2000, encontrou-se o ajuste ótimo individual das variáveis de resposta. Verificou-se que o ajuste ótimo dos fatores controláveis foi diferente para cada variável de resposta, o que impossibilitou a seleção de um ajuste ótimo através da análise individual, logo a aplicação de um método de otimização multivariada foi essencial para a definição do ajuste ótimo global dos fatores controláveis. A otimização multivariada foi realizada calculando-se a função de perda quadrática que integra qualidade e custos.

O ajuste ótimo global dos parâmetros de processo identificado para a matéria-prima DHS-S é 180 quilogramas de produtos no reator, quantidade de DHS-S proporcional 35,6%, temperatura de reação 56°C e tempo de reação, 7,5 horas. E para a matéria-prima DHS é 187 quilogramas de produtos no reator, quantidade de DHS proporcional 27,2%, temperatura de reação 56°C e tempo de reação, 8,2 horas.

Foi atingido o objetivo específico que buscava aumentar a produtividade, uma vez que a produtividade do processo de clorometilação, medida através da quantidade DHS-S consumida pelo processo, aumentou 18,25% para a matéria-prima DHS-S.

O objetivo específico que buscava melhorar a qualidade do processo de clorometilação também foi atingido, uma vez que as variáveis de resposta RDHS e RDHS-S ficaram dentro dos limites de especificação, após a otimização.

Atingiu-se também o objetivo específico que buscava comparar as duas matérias-primas, DHS e DHS-S, e concluiu-se através desta comparação que a matéria-prima DHS-S é melhor, pois: (i) a produtividade rodando o processo com a matéria-prima DHS-S é 18,25% maior em comparação com a matéria-prima DHS; (iii) a pureza da variável de resposta CMD é 2,16% melhor quando é utilizado no processo a matéria-prima DHS-S em comparação com a matéria-prima DHS.

Houve também uma redução no custo de produção do processo, avaliado através da diferença entre o custo de produção atual e o custo após a otimização, em 1,11% utilizando-se a matéria-prima DHS e em 5,11% utilizando-se DHS-S.

Devido ao fato de o método de otimização realizado ter apresentado uma melhoria significativa na reação química de clorometilação, recomenda-se que a empresa, onde foi realizado o estudo, realize a implantação dos ajustes ótimos no processo tanto no uso da matéria-prima DHS, quanto para a matéria-prima DHS-S.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho aplicou, através de técnicas de projetos de experimentos, um método de otimização para uma reação química. Inicialmente esta necessidade surgiu porque a empresa passou a utilizar na reação química de clorometilação um reagente de qualidade inferior (ácido com concentração de 32,7%) e este não proporcionava um bom rendimento no processo.

Recentemente, após a finalização do trabalho, voltou a ser produzido nacionalmente o reagente ácido em concentração de 37%. Devido a esta matéria-prima estar novamente disponível no mercado, sugere-se a realização de um novo estudo de otimização que considere como um novo fator controlável a concentração do ácido. Selecionando-se o intervalo de pesquisa nível baixo de 32,7% e nível alto de 37%, para o fator controlável concentração de ácido.

Outra sugestão seria a realização de novos experimentos nos quais o intervalo de pesquisa para o fator controlável “tempo de reação” fosse alterado para um nível baixo de uma hora e um nível alto de oito horas. Pois a variável de resposta DPM apresentou pouca variação nos períodos de tempo selecionados para o experimento e é provável que uma amostragem nas primeiras horas de reação identifique melhor o comportamento desta variável de resposta.

Como última recomendação, não menos importante, sugere-se a realização de novos experimentos com outros lotes de óleos vegetais, pois a variação de determinadas impurezas nestes óleos pode levar a resultados diferentes dos encontrados na pesquisa apresentada nesta dissertação.

## REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, V. K.; STAUBITZ, A. C.; OWEN, M. *Optimization of the Mizoroki-Heck Reaction Using Design of Experiment (DoE)*. Organic Process Research & Development, v. 10, n. 1, p. 64-69, 2006.
- ALIMARDANOV, A. R.; BARRILA, M. T.; BUSCH, F.R.; CAREY, J. J.; COUTURIER, M. A.; CUI, C. *Use of DOE for Rapid Development of a Red-Al Reduction Process for the Synthesis of 3,4-Isopropylidenedioxypyrrolidine Hydrotosylate*. Organic Process Research & Development, v. 8, n. 6, p. 834-837, 2004.
- ANTONY, J. *Some Key Things Industrial Engineers Should Know About Experiments Design*. Logistics Information Management, v. 11, n. 6, p. 386-392, 1998.
- ANTONY, J.; HUGHES, M.; KAYE, M. *Integrated Manufacturing Systems*. Bradford, v. 10, n. 3, p. 162, 1999.
- ANTONY, J. *Simultaneous Optimisation of Multiple Quality Characteristics in Manufacturing Processes Using Taguchi's Quality Loss Function*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 17, p. 134-138, 2001.
- BARBETTA, P. A.; LEHRER, C. *O Uso da Metodologia de Superfície de Resposta para Adequar os Parâmetros de Entrada de Um Algoritmo Genético*. XXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção, out./2001, Salvador/BA.
- BARBETTA, P. A.; RIBEIRO, J. L. D., SAMOHYL, R. W. *Variance Regression Models in Experiments With Few Replications*. Quality and Reliability Engineering International, v. 16, p. 397-404, 2000.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003.
- BEN-DAYA, M.; DUFFUAA, S. O. *Integration of Taguchi's Loss Function Approach in the Economic Design of x-chart*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 20, n. 5, p. 607-619, 2003.
- BERGET, I.; NAES, T. *Sorting of Raw Materials With Focus on Multiple End-Product Properties*. Journal of Chemometrics, v. 16, p. 263-273, 2002.
- BOX, G. E. P.; COLEMAN, D. E.; BAXLEY Jr, R.V. *A Comparison of Statistical Process Control and Engineering Process Control*. Journal of Quality Technology, v. 29, n. 2, p. 128-130, 1997.

BRISSET, S.; GILLON, F.; VIVIER S.; BROCHET, P. *Optimization with Experimental Design: An Approach Using Taguchi's Methodology and Finite Element Simulations*. IEEE Transactions on Magnetics, v. 37, n. 5, p. 3530-3533, September 2001.

CAMPOS, V. F. *Quality Movement Helps Brazil's Economy*. Quality Progress, v. 34, n. 2, p. 90-91, February 2001.

CARLSON, R.; CARLSON, J. E. *Principal Properties and Designs for Discrete Variations*. Organic Process Research & Development, n. 9, p. 680-689, 2005.

CARLSON, R.; CARLSON, J. E.; GRENNBERG, A. *A Novel Approach for Screening Discrete Variations in Organic Synthesis*. Journal of Chemometrics, v. 15, p. 455-474, 2001.

CASIDA, J. E. *Mixed-Function Oxidase Involvement in the Biochemistry of Insecticide Synergists*. Journal Agricultural and Food Chemistry, v. 18, n. 5, p. 753-772, 1970.

CATEN, C. S. *Método de Otimização de Produtos e Processos Medidos por Múltiplas Características de Qualidade*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção – 154f – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

CHAN, W. M.; IBRAHIM, R. N.; LOCHERT, P. B. *Economic Production Quantity and Process Quality: A Multivariate Approach*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 22, n. 6, p. 591-606, 2005.

CHEN, C.H.; CHOU, C.Y.; HUANG, K.W. *Determining the Optimum Process Mean for a Poor Process*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 20, p. 754-757, 2002.

CHO, B. R. *Optimum Process Target for Two Quality Characteristics Using Regression Analysis*. Quality Engineering, v. 15, n. 1, p. 37-47, 2002.

DEMING, S. N.; PALASOTA, J. A.; PALASOTA, J. M. *Experimental Design in Chemometrics*. Journal of Chemometrics, v. 5, p. 181-192, 1991.

ECHEVESTE, M. E. S. *Planejamento da Otimização Experimental de Processos Industriais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção – 166f – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1997.

ELSAYED, E. A.; CHEN, A. *Optimal Levels of Process Parameters for Products with Multiple characteristics*. International Journal of Production Research, v. 31, n. 5, p. 1117-1132, 1993.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Editora LTC S.A., 1982.

GABRIELSSON, J.; LINDBERG, N.-O.; LUNDSTEDT, T. *Multivariate Methods in Pharmaceutical Applications*. Journal of Chemometrics, v. 16, p. 141-160, 2002.

GAVIN, D. J.; MOJICA, C. A. *Optimization of an Imidate Hydrolysis Reaction: Use of DOE and Mathematical Modeling to Deliver Yield and Productivity Improvements*. Organic Process Research & Development, v. 5, n. 6, p. 659-664, 2001.

GELADI, P.; MANLEY, M.; LESTANDER, T. *Scatter Plotting in Multivariate Data Analysis*. Journal of Chemometrics, v. 17, p. 503-511, 2003.

GOH, T.N. *Operating Frameworks for Statistical Quality Engineering*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 17, n. 2, p. 180-188, 2000.

GOODING, O. W.; VO, L.; BHATTACHARYYA, S.; LABADIE, J. W. *Use of Statistical Design of Experiments in the Optimization of Amide Synthesis Utilizing Polystyrene-Supported N-Hydroxybenzotriazole Resin*. Journal of Combinatorial Chemistry, v. 4, n. 6, p. 576-583, 2002.

JONES, G. D. G. *The Use of Piperonyl Butoxide to Increase the Susceptibility of Insects Which have Become Resistant to Pyrethroids and Other Insecticides*. International Pest Control, January/February 1993.

JOSEPH, V. R. *Quality Loss Function for Nonnegative Variables and Their Applications*. Journal of Quality Technology, v. 36, n. 2, p. 129-138, April 2004.

JUNG, C. F. *Metodologia para Pesquisa & Desenvolvimento*. Rio de Janeiro: Editora Axcel Books, 2004.

JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M. *Controle de Qualidade – Métodos Especiais de Apoio a Qualidade, volume 7*. São Paulo: Editora Makron, 1993.

KESERÜ, G. M.; KOLOSSVÁRY, I.; BERTÓK, B. *Piperonyl Butoxide – Mediated Inhibition of Cytochrome P450 – Catalysed Insecticide Metabolism: A Rational Approach*. Pesticide Science, v. 55, p. 1004-1006, 1999.

KIM, J. Y.; CHO, B. R. *Economic Considerations on Parameter Design*. Quality and Reliability Engineering International, v. 16, p. 501-514, 2000.

KO, Y.-H.; KIM, K.-J.; JUN, C.-H. *A New Loss Function-Based Method for Multiresponse Optimization*. Journal of Quality Technology, v. 37, n. 1, p. 50-59, January 2005.

KÖKSAL, G. *Selecting Quality Improvement Projects and Product Mix Together in Manufacturing: An Improvement of a Theory of Constrains-Based Approach by Incorporating Quality loss*. International Journal of Production Research, v. 42, n. 23, p. 5009-5029, December 2004.

KUMAR, P.; BARUA, P. B.; GAINDHAR, J. L. *Quality Optimization (Multi-Characteristics) Through Taguchi's Technique and Utility Concept*. Quality and Reliability Engineering International, v. 16, p. 475-485, 2000.

LAIRD, T. *Design of Experiments (DoE)*. Organic Process Research & Development, v. 6, n. 4, p. 6, 2002.

LENDREM, D.; OWEN, M.; GODBERT, S. *DOE (Design of Experiments) in Development Chemistry: Potential Obstacles*. Organic Process Research & Development, v. 5, n. 3, p. 324-327, 2001.

LI, A. Y.; PRUETT, J. H.; DAVEY, R. B.; GEORGE, J. E. *Toxicological and Biochemical Characterization of Coumaphos Resistance in the San Roman Strain of Boophilus microplus (Acari: Ixodidae)*. Pesticide Biochemistry and Physiology, v. 81, p. 145-153, 2005.

LIRA, C.; ALARCON, O. E. *Seleção de Esmaltes Cerâmicos Utilizando um Delineamento Experimental Segundo Taguchi*. Cerâmica, n. 50, p. 308-317, 2004.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. *Experimental Design and Optimization*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, n. 42, p. 3-40, 1998.

MACKE, J. *Desenvolvimento de um Modelo de Intervenção Baseado no Sistema Toyota de Produção e na Teoria das Restrições: A Utilização da Pesquisa-Ação em uma Indústria de Cerâmica Vermelha de Pequeno Porte da Região Metropolitana de Porto Alegre*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1999.

MALHOTRA, N. *Pesquisa de Marketing: Uma Orientação Aplicada*. Porto Alegre: Editora Bookman, 1999.

MAIA, J. G., GREEN, C. L., MILCHARD, M. J. *New Sources of Natural Safrole*. Perfumer & Flavorist, v. 18, 19-18, March/April 1993.

MCCASKEY, S. D.; TSUI, K.-L. *Analysis of Dynamic Robust Design Experiments*. International Journal of Production Research, v. 35, n. 6, p. 1561-1574, 1997.

MIGUEL, P. A. C. *Quality Movement Continues Growth in Brazil*. Quality Progress, p. 70-73, February 2002.

MONTGOMERY, D. C. *Experimental Design for Product and Process Design and Development*. The Statistician, 48, part 2, p. 159-177, 1999.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. Arizona State University – Fifth Edition – 2001.

NICOLAI, R. P.; DEKKER, R.; PIERSMA, N.; OORTMARSSSEN, G. J. *Automated Response Surface Methodology for Stochastic Optimization Models with Unknown Variance*. Proceedings of the 2004 Winter Simulation Conference.

O'BRIEN, R. (1998) *An Overview of Methodological Approach of Action Research*. <http://www.web.net/~robrien/papers/ar%20final2.html>, acessado em 12/06/2005.

PIZZOLATO, M. *Método de Otimização Experimental da Qualidade e Durabilidade de Produtos: Um Estudo de Caso em Produto Fabricado por Injeção de Plástico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

RAPPAPORT, K. D.; KETTANEH, N.; WOLD, S. *Perspectives on Implementing Statistical Modeling and Design (SMD) in an Industrial/Chemical Environment*. The American Statistician, v. 52, n. 2, p. 152-159, May 1998.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S. *Projeto de Experimentos: Série Monográfica Qualidade*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

RIBEIRO, J. L. D.; FOGLIATTO, F. S.; CATEN, C. S. *Steps for Multiresponse Optimization in Product Development*. VI International Conference on Industrial Engineering and Operations Management, 2000, São Paulo/SP.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S. *Controle Estatístico do Processo: Série Monográfica Qualidade*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

RIBEIRO, J. L. D.; ELSAYED, E. A. *A Case Study on Process Optimization Using the Gradient Loss Function*. International Journal of Production Research, v. 33, n. 12, p. 3233-3248, 1995.

RIBEIRO, J. L. D.; ECHEVESTE, M. E.; DANILEVICZ, A. M. F. *A Utilização do QFD na Otimização de Produtos, Processos e Serviços: Série Monográfica Qualidade*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

ROBINSON, T. J.; BORROR, C. M.; MYERS, R. H. *Robust Parameter Design: A Review*. Quality and Reliability Engineering International, v. 20, p. 81-101, 2004.

ROWLANDS, H.; ANTONY, J.; KNOWLES, G. *An Application of Experimental Design for Process Optimization*. The TQM Magazine, v. 12, n. 2, p. 78-83, 2000.

SESTREN, M. H.; FIOD NETO, M. *The Application of Process Management for Reliability Enhancement of the Taguchi Method*. J. Braz. Soc. Mech. Sci., v. 23, n. 2, p. 139-145, 2001.

SHANG, J. S.; LI, S.; TADIKAMALLA, P. *Operational Design of a Supply Chain system Using the Taguchi Method, Response Surface Methodology, Simulation, and Optimization*. International Journal of Production Research, v. 42, n. 18, p. 3823-3849, 2004.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. *Indústria de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1997.

SIM, K. L.; CURATOLA, A. P. *Time-Based Competition*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 16, n. 7, p. 659-674, 1999.

SIMPSON, T. W.; PEPLINSKI, J. D.; KOCH, P. N.; ALLEN, J. K. *On the Use of Statistics in Design and The Implications for Deterministic Computer Experiments*. ASME Design Engineering Technical Conferences September 14-17, 1997, Sacramento, California.

SJÖVALL, S.; HANSEN, L.; GRANQUIST, B. *Using DOE to Achieve Reliable Drug Administration: A Case Study*. Organic Process Research & Development, v. 8, n. 5, p. 802-807, 2004.

SOMMER, R.; AMICK, T. *Pesquisa – Ação: Ligando Pesquisa à Mudança Organizacional*. Série: Planejamento de Pesquisa nas Ciências Sociais, n. 4, Brasília, DF: UnB, Laboratório de Psicologia Ambiental, 2003.

SUBRA, P.; JESTIN, P. *Screening Design of Experiment (DOE) Applied to Supercritical Antisolvent Process*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, n. 11, p. 4178-4184, 2000.

SYNORADZKI, L.; JANCZEWSKI, D.; WLOSTOWSKI, M. *Optimisation of Ethyl(2-phthalimidoethoxy)acetate Synthesis with the Aid of DOE*. Organic Process Research & Development, v. 9, n. 1, p. 18-22, 2005.

TEKIN, E.; SABUNCUOGLU, I. *Simulation Optimization: A Comprehensive Review on Theory and Applications*. IIE Transactions, v. 36, p. 1067-1081, 2004.

TONG, L.-I.; SU, C.-T. *The Optimization of Multiresponse Problems in the Taguchi Method*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 14, n. 4, p. 367-380, 1997.

TSAO, H.-S. J.; WIBOWO, I. *A Method for Identifying a Minimal Set of Test Conditions in 2<sup>k</sup> Experimental Design*. Computers & Industrial Engineering, v. 48, p. 141-151, 2005.

UGOLINI, L.; NOCE, I. D.; TRINCIA, P.; BORZATTA, V.; PALMIERI, S. *Benzodioxole Derivatives as Negative Effectors of Plant Proteases*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, n. 9, p. 7494-7501, 2005.

VO, L.; CIULA, J.; GOODING, O. W. *Chemical Development on the Chiral Auxiliary (S)-4-(Phenylmethyl)-2-oxazolidinone Utilizing Automated Synthesis and DoE*. Organic Process Research & Development, v. 7, n. 4, p. 514-520, 2003.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. *Análise de Regressão: Como Entender o Relacionamento Entre Variáveis de um Processo*. Belo Horizonte, MG: Fundação Cristiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, v. 7, 311p. (a)

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. *Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhoria*. Belo Horizonte, MG: Fundação Cristiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, v. 9, 331p. (b)

WILSON, T. D.; STREATFIELD, D. R. *Action Research and User's Needs*. The 4th International Research Forum in Information Science, p. 51-70, 1982.

WOLD, S.; BERGLUND, A.; KETTANEH, N. *New and Old Trends in Chemometrics. How to Deal with the Increasing Data Volumes in R&D&P (Research, Development and Production) – with Examples from Pharmaceutical Research and Process Modeling*. Journal of Chemometrics, v. 16, p. 377-386, 2002.

WU, F.-C. *Optimisation of Multiple Quality Characteristics Based on Percentage Reduction of Taguchi's Quality Loss*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 20, p. 749-753, 2002.

WU, F.-C. *Optimization of Correlated Multiple Quality Characteristics Using Desirability Function*. Quality Engineering, 17, p. 119-126, 2005.

WU, F.-C.; CHYU, C.-C. *Optimization of Robust Design for Multiple Quality Characteristics*. International Journal of Production Research, v. 42, n. 2, p. 337-354, 2004.

YUSUF, Y. Y.; SARHADI, M.; GUNASEKARAN, A. *Agile Manufacturing: The Drivers, Concepts and Attributes*. International Journal of Production Economics, v. 62, p. 33-43, 1999.

ZHANG, Q. *Quality Dimensions, Perspectives and Practices – A Mapping Analysis*. International Journal of Quality & Reliability Management, v. 18, n. 7, p. 708-721, 2001.

## **APÊNDICE A**

Este apêndice apresenta a metodologia de análise de cromatografia utilizada na obtenção dos dados

---

DOCUMENTO Nº.	029	DATA	REVISÃO	FOLHA
<b>METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE CLOROMETILADO</b>		09/06/2006	00	1 de 2
			SETOR RESPONSÁVEL	
			Laboratório	

### I - OBJETIVOS

Verificar através da análise por cromatografia gasosa a pureza do Clorometilado (CMD), identificando a quantidade presente de DHS, DCMD1, DCMD2 e DPM, apresentando o resultado em % p/p.

### II - APARELHOS UTILIZADOS

- 1 - Cromatógrafo a gás marca Perkin Elmer modelo Auto System XL, com detector de ionização de chama e injetor para coluna empacotada;
- 2 - Software de interface Perkin Elmer modelo Turbochron Navigator versão 4.1;

### III - DESCRIÇÃO DA COLUNA

- \* Coluna empacotada - conforme especificação interna MD-52/87;
- \* Dimensões: 1,8 m x 2 mm;
- \* Temperatura máxima de trabalho = 350 ° C.

### IV - REAGENTES UTILIZADOS

Hexano P.A.;  
Bicarbonato de sódio.

### V - METODOLOGIA UTILIZADA

#### Preparação das amostras :

- 1 - Coletar a amostra de clorometilado e deixar decantando por mais ou menos 10 minutos para separar Fase orgânica e inorgânica;
- 2 - Tratar a amostra com Bicarbonato de Sódio para neutralizar totalmente o ácido e filtrar (com papel filtro) em seguida;
- 3 - Pesar em uma balança analítica 0,500 g (mais ou menos 0,050 g) do produto filtrado em um balão volumétrico de 10 mL;
- 4 - Avolumar com Hexano P.A. e homogeneizar;
- 5 - Injetar um microlitro para análise.

---

DOCUMENTO Nº.	029	DATA	REVISÃO	FOLHA
<b>METODOLOGIA PARA ANÁLISE</b>		09/06/2006	01	2 de 2
<b>DE CLOROMETILADO</b>			SETOR RESPONSÁVEL	
			Laboratório	

---

## VI - CONDIÇÕES PARA CROMATOGRAFIA

Temperatura do forno	80°C por 2 minutos 13°C / min. até 305°C 305°C por 7 minutos
Temperatura do detector	330 ° C
Temperatura do injetor	310 ° C
Vazão de hidrogênio	45 mL / minuto
Vazão de gás de arraste	30 mL / minuto
Vazão de ar sintético	420 mL / minuto
Atenuação	-3
Range	20
BF	3
NT	7
AT	37

---

## **APÊNDICE B**

Este apêndice apresenta a tabela com os dados coletados para o experimento referentes à matéria-prima DHS.

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
1	17	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	7,43	84,18	0,11	0,84	5,22
2	41	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	8,48	83,70	0,13	0,89	5,32
3	81	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,63	89,09	0,85	2,53	4,91
4	65	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	1,28	88,05	0,88	2,56	4,97
5	9	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	14,16	77,73	0,09	0,83	4,37
6	105	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	13,46	77,92	0,08	0,78	4,56
7	73	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	2,99	86,87	0,46	2,07	4,67
8	33	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	3,65	86,46	0,40	1,93	5,00
9	1	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	7,92	83,50	0,17	1,02	5,01
10	25	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	8,53	81,89	0,15	0,95	5,29
11	57	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,92	87,86	0,95	2,81	4,62
12	49	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	1,25	87,71	0,94	2,64	4,80
13	121	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	13,76	78,09	0,08	0,76	4,43
14	97	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	13,31	77,89	0,07	0,75	4,78
15	113	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	2,79	87,71	0,47	2,12	4,69
16	89	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	3,12	86,73	0,50	2,14	4,74
17	18	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	6,14	85,63	0,14	0,95	5,43
18	42	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	6,97	84,54	0,15	0,97	5,41
19	82	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,50	88,89	0,92	2,63	4,80
20	66	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	1,01	87,53	0,97	2,66	4,97
21	10	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	12,42	79,07	0,10	0,86	4,47
22	106	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	11,73	79,97	0,08	0,84	4,68
23	74	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	2,29	87,57	0,48	2,17	4,78
24	34	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	2,78	86,89	0,44	2,04	5,12
25	2	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	6,82	84,28	0,18	1,07	5,02
26	26	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	7,07	83,39	0,17	1,02	5,17
27	58	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,62	88,56	1,00	2,76	4,72
28	50	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,68	88,39	1,02	2,81	4,85
29	122	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	12,21	79,38	0,08	0,80	4,54
30	98	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	12,09	79,68	0,09	0,82	4,79
31	114	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	2,23	88,03	0,51	2,19	4,71
32	90	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	2,22	87,62	0,56	2,31	4,72
33	19	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	5,37	86,10	0,15	0,97	5,53
34	43	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	5,89	85,53	0,17	1,02	5,46
35	83	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,28	88,90	0,99	2,75	4,81
36	67	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,65	88,04	1,00	2,74	5,10
37	11	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	11,06	80,00	0,10	0,91	4,63
38	107	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	10,41	81,12	0,09	0,87	4,67
39	75	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	1,72	88,14	0,52	2,25	4,87
40	35	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	2,11	87,22	0,48	2,15	5,29
41	3	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	5,52	85,41	0,19	1,12	5,07
42	27	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	5,97	84,48	0,19	1,09	5,38
43	59	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,35	88,94	1,06	2,87	4,73
44	51	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,46	88,46	1,09	2,93	4,87
45	123	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	10,61	80,71	0,09	0,84	4,66
46	99	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	10,56	81,04	0,08	0,85	4,95
47	115	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	1,61	88,00	0,52	2,27	4,92
48	91	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	1,75	87,79	0,58	2,38	4,86
49	20	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	4,57	86,76	0,16	1,01	5,59

## Continuação

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
50	44	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	5,02	86,38	0,18	1,10	5,74
51	84	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,10	88,63	1,05	2,97	4,94
52	68	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,46	88,42	1,03	2,80	5,02
53	12	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,68	81,73	0,11	0,94	4,79
54	108	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,04	81,39	0,09	0,90	4,70
55	76	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	1,34	88,28	0,56	2,32	4,89
56	36	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	1,59	87,52	0,50	2,23	5,39
57	4	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	4,63	86,27	0,21	1,19	5,35
58	28	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	4,94	85,59	0,20	1,13	5,52
59	60	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,03	89,19	1,12	2,97	4,72
60	52	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,19	88,45	1,15	3,09	4,92
61	124	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,68	81,52	0,09	0,88	4,84
62	100	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,36	82,28	0,09	0,90	5,06
63	116	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	1,19	88,59	0,55	2,34	4,91
64	92	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	1,33	88,04	0,62	2,46	4,89
65	21	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	3,75	87,55	0,18	1,07	5,64
66	45	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	4,18	87,23	0,18	1,13	5,83
67	85	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,13	88,55	1,12	3,05	4,93
68	69	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,25	87,97	1,11	2,94	5,07
69	13	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,61	82,71	0,12	1,00	4,96
70	109	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,32	82,86	0,10	0,97	5,09
71	77	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,94	88,53	0,57	2,42	4,93
72	37	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	1,19	87,94	0,55	2,33	5,48
73	5	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	3,60	87,16	0,21	1,21	5,38
74	29	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	4,34	85,86	0,21	1,19	5,63
75	61	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,11	88,84	1,17	3,06	4,71
76	53	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,07	88,18	1,22	3,18	4,94
77	125	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,88	82,55	0,09	0,90	4,84
78	101	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,38	82,84	0,09	0,93	5,19
79	117	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,97	88,49	0,59	2,42	4,92
80	93	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,89	88,29	0,66	2,57	4,93
81	22	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,16	88,40	0,19	1,13	5,77
82	46	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,58	87,25	0,19	1,16	5,86
83	86	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,13	88,63	1,17	3,05	4,88
84	70	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,17	87,90	1,18	3,00	4,97
85	14	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,72	83,41	0,12	1,02	5,03
86	110	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,40	83,54	0,10	0,99	5,15
87	78	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,71	88,75	0,61	2,47	4,92
88	38	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,92	88,00	0,57	2,40	5,51
89	6	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,20	87,34	0,23	1,25	5,45
90	30	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,69	86,43	0,22	1,23	5,70
91	62	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,14	88,58	1,21	3,19	4,68
92	54	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,12	87,98	1,27	3,24	4,92
93	126	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,67	83,77	0,10	0,95	5,12
94	102	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,49	83,54	0,10	0,97	5,36
95	118	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,67	88,47	0,62	2,52	4,98

## Continuação

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
96	94	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,62	88,95	0,70	2,63	5,02
97	23	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	2,62	88,24	0,19	1,14	5,82
98	47	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	3,25	86,75	0,21	1,20	5,86
99	87	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,15	88,65	1,21	3,07	4,77
100	71	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,11	88,16	1,19	3,10	5,15
101	15	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,82	84,02	0,12	1,06	5,17
102	111	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,67	84,36	0,11	1,03	5,29
103	79	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,48	89,13	0,64	2,53	5,07
104	39	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,66	88,27	0,61	2,47	5,45
105	7	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	2,78	87,41	0,24	1,29	5,41
106	31	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	3,22	86,70	0,22	1,27	5,69
107	63	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,14	88,58	1,27	3,26	4,72
108	55	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,11	88,05	1,33	3,35	4,94
109	127	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	7,00	83,82	0,10	0,98	5,19
110	103	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,71	83,91	0,10	1,00	5,39
111	119	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,56	88,60	0,65	2,59	4,97
112	95	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,54	88,45	0,72	2,69	4,98
113	24	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,27	89,18	0,21	1,20	5,84
114	48	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,64	88,06	0,22	1,24	5,89
115	88	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,08	88,54	1,29	3,22	4,96
116	72	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,13	88,30	1,25	3,10	5,02
117	16	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	6,09	84,84	0,13	1,10	5,16
118	112	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	5,99	84,99	0,11	1,07	5,39
119	80	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,46	88,86	0,65	2,56	4,97
120	40	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,44	88,57	0,62	2,49	5,62
121	8	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,27	88,16	0,25	1,33	5,41
122	32	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,75	87,26	0,24	1,30	5,85
123	64	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,19	88,50	1,32	3,40	4,69
124	56	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,12	87,84	1,38	3,46	4,96
125	128	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	6,26	84,38	0,10	1,01	5,28
126	104	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	6,08	84,46	0,11	1,06	5,56
127	120	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,27	89,12	0,66	2,60	5,02
128	96	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,36	88,66	0,75	2,78	5,02

## **APÊNDICE C**

Este apêndice apresenta a tabela com os dados coletados para o experimento referentes à matéria-prima DHS-S.

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
1	17	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	7,58	85,39	0,16	0,81	4,95
2	41	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	9,75	83,65	0,14	0,74	4,86
3	81	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,53	89,63	0,93	2,20	4,80
4	65	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,86	90,15	0,75	2,02	5,20
5	9	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	11,45	81,92	0,09	0,62	4,32
6	105	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	12,40	81,05	0,07	0,59	4,58
7	73	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	1,54	89,78	0,51	1,84	4,66
8	33	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	2,38	89,14	0,42	1,71	4,94
9	1	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	6,88	85,55	0,17	0,75	4,78
10	25	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	8,86	83,91	0,15	0,78	5,01
11	57	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,88	89,45	0,77	1,97	5,00
12	49	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	0,65	89,84	0,85	2,11	4,91
13	121	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	13,29	80,19	0,07	0,52	4,48
14	97	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D1: 5,0 h	12,95	80,56	0,06	0,57	4,43
15	113	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	1,73	89,28	0,49	1,83	4,84
16	89	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D1: 5,0 h	2,24	88,43	0,46	1,76	5,03
17	18	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	6,38	86,57	0,17	0,77	5,02
18	42	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	8,44	84,73	0,15	0,73	4,96
19	82	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,34	89,66	0,99	2,29	4,82
20	66	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,53	89,88	0,85	2,19	5,39
21	10	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	10,02	83,09	0,10	0,67	4,48
22	106	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	11,11	82,24	0,08	0,62	4,40
23	74	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	1,05	89,73	0,56	1,93	4,68
24	34	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	1,34	89,76	0,46	1,80	4,93
25	2	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	5,60	86,90	0,19	0,81	4,88
26	26	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	7,37	85,24	0,16	0,76	5,11
27	58	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,57	89,35	0,86	2,12	5,00
28	50	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	0,11	90,15	0,93	2,22	4,92
29	122	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	11,56	81,62	0,08	0,63	4,64
30	98	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D2: 5,5 h	11,64	81,63	0,07	0,59	4,58
31	114	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	1,30	89,47	0,53	1,92	4,95
32	90	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D2: 5,5 h	1,70	88,77	0,49	1,85	5,06
33	19	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	5,25	87,32	0,19	0,92	5,17
34	43	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	6,95	85,74	0,18	0,88	5,13
35	83	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,20	89,65	1,06	2,37	4,78
36	67	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,30	89,60	0,90	2,21	5,38
37	11	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	8,80	84,10	0,11	0,70	4,64
38	107	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	9,87	82,91	0,09	0,67	4,84
39	75	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,72	90,07	0,58	1,98	4,67
40	35	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	1,34	89,55	0,50	1,85	4,92
41	3	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	4,59	87,81	0,20	0,83	4,93
42	27	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	6,12	86,18	0,18	0,82	5,11
43	59	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,35	89,33	0,92	2,21	5,08
44	51	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,00	90,09	0,96	2,35	4,91
45	123	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	10,20	82,83	0,09	0,65	4,68
46	99	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D3: 6,0 h	10,49	82,32	0,08	0,65	4,82
47	115	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	0,98	89,71	0,56	1,97	4,88
48	91	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D3: 6,0 h	1,28	89,20	0,51	1,88	5,08

## Continuação

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
49	20	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	4,47	87,87	0,20	0,86	5,23
50	44	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	5,94	86,33	0,20	0,93	5,40
51	84	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,10	89,59	1,13	2,46	4,77
52	68	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,13	89,65	0,96	2,30	5,43
53	12	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	7,72	85,07	0,11	0,73	4,70
54	108	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,06	83,71	0,10	0,69	4,82
55	76	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,50	89,96	0,63	2,07	4,78
56	36	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,86	89,85	0,53	1,94	5,02
57	4	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	3,80	88,44	0,21	0,87	5,00
58	28	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	5,37	86,82	0,18	0,87	5,27
59	60	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,24	89,55	0,94	2,25	5,01
60	52	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,00	89,75	1,06	2,41	5,00
61	124	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	8,97	83,85	0,09	0,70	4,85
62	100	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D4: 6,5 h	9,61	82,87	0,08	0,66	4,84
63	116	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,66	89,71	0,60	2,05	4,99
64	92	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D4: 6,5 h	0,92	89,37	0,55	1,97	5,20
65	21	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	3,68	88,57	0,21	0,90	5,30
66	45	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	5,07	87,12	0,19	0,87	5,53
67	85	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,06	89,58	1,19	2,57	4,90
68	69	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,08	89,43	1,05	2,46	5,26
69	13	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	6,99	85,57	0,12	0,76	4,79
70	109	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,10	84,63	0,10	0,71	4,84
71	77	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,37	90,17	0,66	2,13	4,80
72	37	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,58	89,90	0,56	2,02	5,08
73	5	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	3,19	89,13	0,22	0,92	4,90
74	29	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	4,46	87,47	0,20	0,90	5,47
75	61	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,12	89,48	1,01	2,35	5,05
76	53	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,00	89,80	1,12	2,48	4,82
77	125	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,00	84,58	0,10	0,73	5,06
78	101	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D5: 7,0 h	8,52	83,87	0,09	0,70	5,13
79	117	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,52	89,96	0,63	2,09	4,98
80	93	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D5: 7,0 h	0,52	89,61	0,58	2,05	5,26
81	22	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,02	88,95	0,24	1,00	5,35
82	46	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	4,26	87,72	0,21	0,91	5,66
83	86	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,02	89,46	1,23	2,61	4,88
84	70	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,02	89,39	1,08	2,51	5,30
85	14	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	5,82	86,21	0,12	0,79	4,92
86	110	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,12	85,28	0,10	0,76	5,09
87	78	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,22	90,08	0,70	2,18	4,81
88	38	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,39	89,93	0,58	2,07	5,18
89	6	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	2,68	89,15	0,24	1,00	5,19
90	30	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	3,73	88,15	0,22	0,95	5,61
91	62	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,05	89,50	1,05	2,41	5,04
92	54	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,00	89,34	1,18	2,60	5,04
93	126	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,28	85,25	0,10	0,76	5,06
94	102	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D6: 7,5 h	7,59	85,05	0,09	0,71	4,93
95	118	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,21	90,12	0,67	2,16	4,95
96	94	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D6: 7,5 h	0,46	89,46	0,62	2,12	5,28

## Continuação

Ordem padrão	Ordem de execução	Fatores controláveis				Variáveis de Resposta				
						DHS-S	CMD	DCMD I	DCMD II	DPM
97	23	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	2,57	89,41	0,25	1,00	5,40
98	47	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	3,61	88,22	0,23	0,99	5,68
99	87	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,01	89,13	1,31	2,74	4,89
100	71	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,00	89,07	1,14	2,62	5,40
101	15	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	5,59	86,82	0,13	0,82	4,94
102	111	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,45	85,58	0,11	0,77	4,97
103	79	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,11	90,09	0,73	2,25	4,84
104	39	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,36	89,83	0,62	2,10	5,14
105	7	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	2,22	89,68	0,25	1,01	5,22
106	31	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	3,22	88,50	0,22	0,97	5,62
107	63	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,02	89,28	1,11	2,50	5,10
108	55	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,00	89,46	1,22	2,62	4,85
109	127	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,80	85,74	0,11	0,77	5,01
110	103	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D7: 8,0 h	6,86	84,76	0,10	0,75	5,38
111	119	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,10	89,83	0,69	2,19	4,96
112	95	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D7: 8,0 h	0,34	89,77	0,63	2,11	5,12
113	24	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,22	89,55	0,27	1,06	5,44
114	48	A1: 180kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	3,08	88,57	0,24	1,02	5,77
115	88	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,01	89,04	1,36	2,81	4,86
116	72	A1: 180kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,00	88,76	1,20	2,69	5,42
117	16	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	4,96	87,25	0,13	0,86	5,11
118	112	A1: 180kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	5,70	86,64	0,11	0,80	5,07
119	80	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,08	89,98	0,76	2,32	4,86
120	40	A1: 180kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,19	90,03	0,64	2,16	5,09
121	8	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	1,75	89,95	0,27	1,07	5,33
122	32	A2: 187kg	B1: 27,2%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	2,71	88,70	0,24	1,01	5,60
123	64	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,01	89,19	1,17	2,56	5,06
124	56	A2: 187kg	B1: 27,2%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,00	89,10	1,28	2,74	5,05
125	128	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	5,88	86,47	0,11	0,81	5,15
126	104	A2: 187kg	B2: 36,5%	C1: 40°C	D8: 8,5 h	6,13	85,97	0,10	0,79	5,40
127	120	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,05	89,76	0,73	2,30	5,11
128	96	A2: 187kg	B2: 36,5%	C2: 56°C	D8: 8,5 h	0,19	89,91	0,67	2,17	5,14