



Daniel Teixeira Marcos

# Otimização da lavagem alcalina do mononitrobenzeno

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pela Doutora Dulce Cristina Martins da Silva e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA





# UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Daniel Teixeira Marcos

## Otimização da lavagem alcalina do mononitrobenzeno

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pela Doutora Dulce Cristina Martins da Silva e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

setembro 2015

Coimbra



# AGRADECIMENTOS

---

Terminada esta etapa é também tempo de agradecer aqueles que contribuíram para este trabalho e para o seu sucesso.

Agradeço às minhas orientadoras por todo o apoio prestado ao longo deste trabalho e pela forma como o acompanharam, sendo boas referências para o meu futuro profissional. À Professora Doutora Cristina Gaudêncio por toda a motivação e entusiasmo que me foram dados desde o primeiro momento em que decidi abraçar este projeto, por todas as críticas e sugestões e pela disponibilidade sempre demonstrada. À Doutora Dulce Silva pelo constante acompanhamento, pelos ensinamentos e ajuda na progressão deste trabalho e também pelas críticas e sugestões que o permitiram melhorar.

A todo o departamento de desenvolvimento da CUF-QI agradeço o acolhimento, em particular ao Doutor Alejandro Ribeiro com quem muito aprendi, pelo acompanhamento nas amostragens e no trabalho laboratorial.

À CUF-QI pela oportunidade de executar este trabalho nas suas instalações em contexto industrial.

Ao Professor Doutor Marco Seabra agradeço os esclarecimentos iniciais em modelação estatística e a disponibilidade demonstrada.

Agradeço à SAS<sup>®</sup>, na pessoa do Jos Van Der Velden, pela disponibilização da licença do *software* que muito ajudou à elaboração do trabalho.

Agradeço ainda à família do Palacete (moradores ou não) que contribuiu para que a estadia em Estarreja fosse melhor passada. Obrigado pelos bons momentos e pelo companheirismo: Tiago Couchinho, Joana Duarte, Clara Sá Couto, Lourenço Azevedo Coutinho, João Silva, Mariana Cardoso, Adriana Fernandes, Juliana Soares, João Martins, Joana Sousa, Sérgio Terras e Anabela Nogueira. Aos que partilharam o espaço da CUF-QI comigo, obrigado também pelos ensinamentos e sugestões.

À Joana Azevedo, agradeço toda a amizade, o carinho e acompanhamento também nesta experiência na CUF. Ao Pedro, à Rita, à Margarida e à Joana Matos, companheiros de todo este percurso, obrigado pela amizade.

À Universidade de Coimbra, a Coimbra, à Academia e à Académica, às pessoas que encontrei, por me terem tornado o que hoje sou.

Às minhas irmãs e aos meus pais, o agradecimento e reconhecimento por todos os sacrifícios e todo o carinho.

Por último, a Deus, fonte de tranquilidade e coragem.

# RESUMO

---

O desenvolvimento de modelos estatísticos de previsão da extração de nitrofenóis na lavagem alcalina do processo de produção de mononitrobenzeno (MNB) na fábrica da CUF-QI em Estarreja foi o objetivo deste trabalho.

Na maioria das empresas o MNB é obtido por nitração adiabática do benzeno. Reações secundárias levam à formação dos subprodutos dinitrofenol (DNF) e trinitrofenol (TNF). Estes, bem como matérias-primas não convertidas, devem ser removidos para garantir que as especificações do MNB são cumpridas. Para tal, várias separações são utilizadas com extrações líquido-líquido que tomam o nome de lavagem. Esta dá-se em dois passos: uma extração ácida, que remove ácidos minerais, seguida de uma extração reativa alcalina, onde os NF são eliminados. Esta extração alcalina foi o foco deste trabalho.

Um levantamento da tecnologia disponível atualmente para a purificação do MNB, bem como o equipamento e as técnicas de tratamento de efluentes com DNF e TNF é aqui apresentado.

Os modelos estatísticos construídos para a lavagem alcalina do MNB foram baseados em dados experimentais recolhidos previamente por Cardoso (2013) e Fuentes (2014). Ambos estudaram a influência das variáveis de entrada e das condições operatórias na extração do dinitrofenol e do trinitrofenol do MNB nos lavadores alcalinos na fábrica da CUF-QI.

Os dados disponíveis foram utilizados para construir modelos distintos, um para cada subproduto. O processo de extração foi traduzido por meio de modelos estatísticos para os coeficientes de partição entre duas fases líquidas. Ferramentas de análise exploratória de dados para processamento de dados permitiram, numa primeira etapa, retirar informações e evidenciar tendências e regressores de entre as condições de operação da lavagem alcalina. Posteriormente, diferentes modelos foram construídos recorrendo ao método dos mínimos quadrados com seleção de variáveis por *stepwise* e através do método dos mínimos quadrados parciais (PLS).

O modelo para o coeficiente de partição do DNF mostrou que  $T^*$ ,  $NH_3^*$ ,  $(T \cdot NH_3)^*$  e  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$  são os regressores mais influentes. Para o coeficiente de partição do TNF foram selecionados dois modelos designados B e C. No modelo B os regressores que mais influenciam a operação são  $DNF_{FO}^*$ ,  $DNF_{FA}^*$ ,  $(T \cdot DNF_{FA})^*$  e  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ . Quanto ao modelo C, que prevê o inverso do coeficiente de partição do TNF, os regressores mais expressivos são  $NH_3^*$  e o seu quadrado e  $(NH_4)_2CO_3^*$  e a sua raiz quadrada.

A validação externa dos modelos com dados recolhidos nos lavadores da fábrica confirmou a capacidade de previsão dos modelos. Sugere-se que esta validação seja complementada com um conjunto de amostras que também inclua a operação do primeiro lavador.

Uma análise de sensibilidade aos modelos validou informação dos estudos anteriores. Verificou-se que para a previsão do coeficiente de partição do DNF em determinadas regiões da gama de aplicabilidade da razão água/MNB e fração de agente alcalino ( $NH_3$ ) o modelo exhibe um comportamento diferente da restante gama.

**Palavras-chave:** Mononitrobenzeno, DNF, TNF, lavagem alcalina, extração reativa, modelo estatístico.

**Nota:** Por motivos de confidencialidade, as variáveis do processo foram normalizadas. As variáveis normalizadas são diferentes das variáveis autoescaloadas.

# ABSTRACT

---

This work consisted on the development of statistical models for the alkaline washing step of the nitrobenzene (MNB) process at CUF-QI plant, in Estarreja.

MNB is produced by benzene adiabatic nitration. Side reactions lead to the by-products dinitrophenol (DNP) and trinitrophenol (TNP). These chemicals, as well as unreacted raw materials, should be removed to ensure that MNB specifications are met. For this purpose several separation processes are used starting with liquid-liquid extractions that are called washing. The washing is carried out in two steps: an acid extraction, to remove traces of nitric and sulphuric acid, followed by a reactive alkaline extraction, where the nitrophenols are eliminated. The alkaline extraction was the subject of this work.

A survey of the available technologies for purifying MNB was carried out, as well as of the equipment and technologies for treatment of wastewater with DNP and TNP.

The regression models built in this work for the alkaline washing of nitrobenzene were based on experimental data collected in previous studies by Cardoso (2013) and Fuentes (2014). They both investigated the influence of the inlet process variables and operating conditions upon the extraction of both dinitrophenol and trinitrophenol from nitrobenzene in the alkaline washers in CUF-QI.

The data available were used to build distinct models, one for each by-product. The extraction process was assessed by means of regression models for the partition coefficients between the two liquid phases. Exploratory data analysis tools were firstly used to process data, find out the information they could give and highlight trends and regressors from the operational conditions of the alkaline wash. Then different regression models were built using least squares with variable selection by stepwise and partial least squares (PLS) regression.

The models for DNP showed that  $T^*$ ,  $NH_3^*$ ,  $(T \cdot NH_3)^*$  and  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$  are influent regressors. For TNP two models were made called B and C. For the model B the influent operating conditions were  $DNF_{FA}^*$ ,  $(T \cdot DNF_{FA})^*$  and  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ . For the model C that predicts the inverse of the partition coefficient,  $NH_3^*$  and her square and  $(NH_4)_2CO_3^*$  and her square root are influent regressors.

External validation of the models was carried out with data collected in the plant washers and confirmed the predictive capacity of the models. This validation should be complemented with samples from the first washer.

The information from the previous studies was validated by the sensitivity analysis. For the model of the DNP partition coefficient there are some ratio water/MNB and alkali agent concentration ranges ( $NH_3$ ) that make the model behavior different of the overall range.

**Key-words:** Mononitrobenzeno, DNP, TNP, alkaline washing, reactive extraction, statistical model.

**Note:** Due to confidentiality reasons, the process variables were normalized. Normalized variables are different from autoscaled variables.

# ÍNDICE

---

Índice.....	vi
Índice de figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	x
Símbolos e Abreviaturas.....	xi
I. Introdução.....	1
2. A CUF.....	2
<b>SECÇÃO I: ESTADO DA ARTE</b>	
3. MNB: Produto e Processos.....	4
3.1. O Mononitrobenzeno.....	4
3.2. O Mercado do MNB.....	4
3.3. Processo de produção.....	5
3.3.1. Lavagem do MNB.....	7
3.4. Estado da arte da lavagem do MNB.....	9
3.4.1. Purificação do MNB.....	9
3.4.2. Tratamento dos efluentes com nitrofenóis.....	12
4. Extração líquido-líquido.....	15
4.1. Equilíbrio de fases.....	15
4.1.1. Coeficiente de partição.....	16
4.2. Equipamento.....	17
4.3. Extração reativa.....	19
5. Análise Estatística.....	20
5.1. Análise Exploratória de Dados.....	21
5.2. Regressão Estatística.....	22
5.2.1. Regressão linear múltipla (RLM).....	23
5.2.2. Testes de hipóteses em RLM e intervalos de confiança.....	24
5.2.3. Seleção de variáveis.....	25
5.2.4. Regressão PLS.....	26
5.2.5. Adequação do modelo.....	27
5.2.6. Validação do modelo.....	28
<b>SECÇÃO II: RESULTADOS E CONCLUSÕES</b>	
6. Modelos Estatísticos.....	30
6.1. Caracterização das variáveis e dos dados.....	30
6.2. EDA.....	33
6.3. Desenvolvimento de modelos.....	36
6.3.1. Modelo de previsão da extração de DNF (modelo B).....	37
6.3.2. Modelo de previsão da extração de TNF (modelo B).....	40



6.3.3. Modelo de previsão da extração de TNF (modelo C).....	42
6.4. Validação dos modelos.....	44
6.5. Análise de sensibilidade.....	49
<b>7. Conclusões e perspectivas futuras.....</b>	<b>55</b>
7.1. Trabalho futuro.....	57
<b>Bibliografia .....</b>	<b>58</b>
<b>SECÇÃO III: ANEXOS</b>	
<b>Anexo I: Procedimento para aquisição de dados .....</b>	<b>64</b>
I.1. Reagentes.....	64
I.2. Procedimento de preparação de amostras.....	64
I.3. Procedimento de análise .....	65
I.3.1. Teor em amónia.....	65
I.3.2. Teor em carbonato de amónio .....	65
I.3.3. Análise dos nitrofenóis por HPLC .....	65
I.4. Procedimento de recolha de amostras para validação do modelo.....	66
<b>Anexo II: Dados obtidos por Cardoso e Fuentes.....</b>	<b>67</b>
<b>Anexo III: Análises às correntes da fábrica .....</b>	<b>70</b>
<b>Anexo IV: Resumo e comparação de modelos.....</b>	<b>72</b>
IV.1. Modelos $K_{DNF}$ .....	72
IV.1.1. Modelo A.....	72
IV.1.2. Modelo C .....	72
IV.2. Modelos $K_{TNF}$ .....	73
IV.2.1. Modelo A.....	73
IV.3. Comparação dos modelos .....	73
<b>Anexo V: Parâmetros dos modelos .....</b>	<b>75</b>
<b>Anexo VI: Validação dos sistemas de medição .....</b>	<b>76</b>
VI.1. Estudo da incerteza de medição .....	76
<b>VI.2. Estudo R&amp;R.....</b>	<b>77</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> - Etapas reacionais e transferência de compostos entre fases segundo o mecanismo proposto por Guenkel et al. ....	6
<b>Figura 2</b> - Mecanismo de formação do DNF e do TNF.....	6
<b>Figura 3</b> - Diagrama simplificado do processo de produção de MNB na CUF-QI.....	7
<b>Figura 4</b> - Diagrama de lavagem do MNB bruto.....	8
<b>Figura 5</b> - Diagramas ternários a 25°C dos sistemas a) acetona-MIK-água e b) anilina-n-heptano-MCH.....	16
<b>Figura 6</b> - Configurações de extratores do tipo misturador-decantador.....	18
<b>Figura 7</b> - Diagrama simplificado de um lavador com indicação das variáveis envolvidas.....	31
<b>Figura 8</b> - Análise da distribuição de variáveis a) $DNF_{FO}$ b) $TNF_{FO}$ c) $DNF_{FA}$ d) $TNF_{FA}$ .....	32
<b>Figura 9</b> - Gráfico de dispersão com 131 observações autoescaloadas.....	33
<b>Figura 10</b> - Análise de outliers. Representação da estatística $T^2$ de Hotelling.....	34
<b>Figura 11</b> - Gráfico de dispersão com 128 observações autoescaloadas.....	35
<b>Figura 12</b> - Representação dos coeficientes de partição do DNF e TNF autoescaloados, $K_{DNF}^*$ e $K_{TNF}^*$ , em função de variáveis autoescaloadas: a) temperatura de lavagem, $T^*$ , b) fração de amônia na água de lavagem, $NH_3^*$ , c) fração de carbonato de amônio na água de lavagem, $(NH_4)_2CO_3^*$ .....	36
<b>Figura 13</b> - Representação dos coeficientes de partição em função do NF a que dizem respeito. a) DNF, b) TNF. ....	36
<b>Figura 14</b> - Seleção do número de fatores a usar no modelo PLS para o $K_{DNF}$ .....	37
<b>Figura 15</b> - Relação gráfica autoescaloadada entre os regressores com maior magnitude e a variável de saída $K_{DNF}^*$ a) $T^*$ , b) $NH_3^*$ , c) $(T \cdot NH_3)^*$ d) $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$ .....	39
<b>Figura 16</b> - Análise dos resíduos do ajuste para o $K_{DNF}$ , modelo B.....	39
<b>Figura 17</b> - Seleção do número de fatores a usar no modelo PLS B para o $K_{TNF}$ .....	40
<b>Figura 18</b> - Relação gráfica autoescaloadada entre os regressores com maior magnitude e a variável de saída $K_{TNF}^*$ - modelo B. a) $DNF_{FO}^*$ , b) $DNF_{FA}^*$ , c) $(T \cdot DNF_{FA})^*$ , d) $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ .....	41
<b>Figura 19</b> - Análise dos resíduos do ajuste para o modelo B do $K_{TNF}$ .....	42
<b>Figura 20</b> - Seleção do número de fatores a usar no modelo PLS C do $K_{TNF}$ .....	42
<b>Figura 21</b> - Análise dos resíduos para o modelo C de previsão de $1/K_{TNF}$ .....	43
<b>Figura 22</b> - Pontos de amostragem na fábrica.....	44
<b>Figura 23</b> - Concentração de DNF e TNF no MNB à entrada do 2º lavador, após mistura de fases e à saída do decantador. ....	46
<b>Figura 24</b> - Distribuição dos resíduos normalizados dos modelos para o $K_{TNF}$ a) modelo B, b) modelo C.....	47
<b>Figura 25</b> - Comparação dos dados experimentais com os previstos pelos modelos considerando todo o conjunto teste. a) $K_{DNF}$ , b) $K_{TNF}$ modelo B, c) $K_{TNF}$ modelo C.....	47
<b>Figura 26</b> - Comparação dos dados experimentais com os obtidos pelos modelos considerando o conjunto teste reduzido. a) $K_{DNF}$ modelo B, b) $K_{TNF}$ modelo B, c) $K_{TNF}$ modelo C.....	48
<b>Figura 27</b> - Sensibilidade do $K_{DNF}$ e $K_{TNF}$ à variação das condições operatórias no 1º lavador e no 2º lavador. a) Modelo B - $K_{DNF}$ , b) Modelo B - $K_{TNF}$ , c) Modelo C - $K_{TNF}$ .....	50
<b>Figura VI.1</b> - Estudo da incerteza de medição da concentração de NF. ....	76
<b>Figura VI.2</b> - Estudo da incerteza de medição do teor de amônia e carbonato de amônio. ....	77
<b>Figura VI.3</b> - Validação do método analítico de medição de concentrações de NF em amostras recolhidas na fábrica.....	79

**Figura VI.4** - Cartas de controlo  $\bar{X}$  e R..... **81**

# ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-químicas do MNB.....	4
<b>Tabela 2</b> - Patentes relativas à lavagem de MNB.....	11
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros do efluente após tratamento.....	14
<b>Tabela 4</b> - Comparação entre diferente equipamento de extração líquido-líquido.....	18
<b>Tabela 5</b> - Comparação entre diferentes abordagens estatísticas.....	21
<b>Tabela 6</b> - Decomposição dos resíduos envolvidos na regressão.....	23
<b>Tabela 7</b> - Tabela ANOVA de análise da variância.....	24
<b>Tabela 8</b> - Variáveis do processo em análise.....	30
<b>Tabela 9</b> - Limites de análise, estatísticas e parâmetros das variáveis normalizadas.....	32
<b>Tabela 10</b> - Tabela ANOVA para o modelo preditivo para o $K_{DNF}$ .....	38
<b>Tabela 11</b> - Tabela ANOVA para o modelo B do $K_{TNF}$ .....	40
<b>Tabela 12</b> - Tabela ANOVA para o modelo C do $K_{TNF}$ .....	43
<b>Tabela 13</b> - Comparação dos coeficientes de partição do DNF e TNF fabris experimentais com os valores previstos pelos modelos.....	45
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros da qualidade de previsão dos modelos, obtidos por validação externa, com a totalidade do conjunto teste.....	47
<b>Tabela 15</b> - Parâmetros da qualidade de previsão dos modelos, obtidos por validação externa, ensaios E10-E16.....	48
<b>Tabela 16</b> - Valores padrão (normalizados) e limites da análise de sensibilidade para cada lavador.....	49
<b>Tabela 17</b> - Análise de sensibilidade do modelo B do $K_{DNF}$ (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.....	52
<b>Tabela 18</b> - Análise de sensibilidade do modelo B do $K_{TNF}$ (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.....	53
<b>Tabela 19</b> - Análise de sensibilidade do modelo C do $K_{TNF}$ (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.....	53
<b>Tabela I.1</b> – Compostos a analisar em cada corrente.....	66
<b>Tabela II.1</b> - Dados normalizados recolhidos por Cardoso e Fuentes... ..	67
<b>Tabela III.1</b> - Resultados das análises às correntes da fábrica.....	70
<b>Tabela IV.1</b> - Coeficientes de regressão do modelo A de $\sqrt{K_{DNF}}$ obtido com seleção de variáveis por <i>stepwise</i> .....	72
<b>Tabela IV.2</b> - Coeficientes de regressão do modelo C para o $K_{DNF}$ recorrendo ao método PLS.....	73
<b>Tabela IV.3</b> - Coeficientes de regressão do modelo A do $K_{TNF}$ obtido através de seleção de variáveis por <i>stepwise</i> .....	73
<b>Tabela IV.4</b> – Comparação das previsões dos modelos obtidos com os valores experimentais.....	74
<b>Tabela V.1</b> - Coeficientes de regressão e estatísticas de autoescalamento dos regressores dos modelos preditivos do $K_{DNF}$ e do $K_{TNF}$ .....	75
<b>Tabela VI.1</b> - Desvio-padrão e coeficiente de variação das medições efetuadas.....	77
<b>Tabela VI.2</b> - Percentagem de variância para avaliação do método.....	78
<b>Tabela VI.3</b> - Fração da contribuição total de cada componente da variância.....	78
<b>Tabela VI.4</b> - Relatório R&R.....	79
<b>Tabela VI.5</b> – Valores de percentagem de variação R&R para avaliação do método.....	80

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

---

b	Estimador do coeficiente de regressão $\beta$
c	Número de componentes principais
$C_{jj}$	Elemento diagonal de $(X^T X)^{-1}$
CV	Coefficiente de variação
CQO	Carência Química de Oxigênio
CUF-QI	CUF - Químicos Industriais S.A.
DNF	2,4-dinitrofenol
dp	Desvio padrão do estimador do coeficiente de regressão
EDA	Análise Exploratória dos Dados
$F_0$	Estatística F
GL	Grau de liberdade
k	Número de variáveis de entrada
K	Coefficiente de partição
Kow	Coefficiente de partição num sistema octanol-água
L	<i>Loadings</i>
MDI	Metileno difenil isocianato
MNB	Mononitrobenzeno
MSR	Média quadrática da regressão
MSE	Média quadrática do erro
n	Número de observações
$n_t$	Número de observações do conjunto teste
ndc	Número de categorias distintas
NF	Nitrofenóis
NRMSEP	RMSEP Normalizado
p	Número de variáveis de saída
PCA	Análise aos componentes principais
PCR	Regressão aos componentes principais
PLS	Mínimos quadrados parciais
PRESS	Soma dos quadrados dos resíduos previstos
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R^2_{adj}$	Coefficiente de determinação de ajuste
$R^2_{prev}$	Coefficiente de determinação de previsão
R&R	Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade
RLM	Regressão linear múltipla
RMSEP	Raiz do erro quadrado médio de previsão

## Símbolos e Abreviaturas

$s^2$	Variância do estimador do coeficiente de regressão	
SSE	Soma dos quadrados dos resíduos	
SSR	Soma dos quadrados da regressão	
SST	Soma total dos quadrados dos desvios	
T	<i>Scores</i>	
$T^2$	Estatística $T^2$ de Hotelling	
TNF	2,4,6-trinitrofenol	
VIF	Fator de inflação da variância	
VIP	Importância da variável para a projeção	
X	Variável de entrada	
x	Valor da variável de entrada X	
$\bar{x}$	Valor da média da variável X	
$X^*$	Conjunto de todas as variáveis dependentes e independentes	
Y	Variável de saída	
y	Valor da variável de saída Y	
$\bar{y}$	Valor da média da variável Y	
$\hat{y}$	Valor estimado para a variável de saída Y	
$Z^*$	Conjunto de todas as variáveis recolhidas autoescalonado	
R	Razão mássica água/MNB	$[\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{MNB}}]$
T	Temperatura da lavagem	$[\text{°C}]$
$\text{DNF}_{\text{FO}}$	Concentração de DNF presente no MNB antes da lavagem	[ppm]
$\text{TNF}_{\text{FO}}$	Concentração de TNF presente no MNB antes da lavagem	[ppm]
$\text{DNF}_{\text{FA}}$	Concentração de DNF presente na água de lavagem	[ppm]
$\text{TNF}_{\text{FA}}$	Concentração de TNF presente na água de lavagem	[ppm]
$\text{NH}_3$	Fração de $\text{NH}_3$ presente na água de lavagem	$[\% \text{ m/m}]$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Fração de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ presente na água de lavagem	$[\% \text{ m/m}]$
DNF	Concentração de DNF no MNB após a lavagem	[ppm]
TNF	Concentração de TNF no MNB após a lavagem	[ppm]
NFtot	Concentração total de nitrofenóis (DNF+TNF) após a lavagem	[ppm]
$K_{\text{DNF}}$	Coefficiente de partição do DNF	$[\text{ppm}_{\text{FA}}/\text{ppm}_{\text{FO}}]$
$K_{\text{TNF}}$	Coefficiente de partição do TNF	$[\text{ppm}_{\text{FA}}/\text{ppm}_{\text{FO}}]$
$\alpha$	Nível de significância	
$\beta$	Fator de separação do solvente	
	Coefficiente de regressão	
$\epsilon$	Erro de aproximação do modelo	

$\sigma^2$

Variância





# I. INTRODUÇÃO

---

Os processos de nitração de compostos aromáticos têm sido alvo de estudo ao longo de várias décadas devido à elevada produção de nitrobenzeno e nitrotolueno, a título de exemplo. O composto de interesse neste trabalho é o mononitrobenzeno.

Dado o historial da produção destes compostos existem procedimentos e tecnologias que se encontram amplamente enraizados. Contudo, existe ainda espaço para o estudo, otimização, desenvolvimento e para a inovação nesta área.

Dentro da área dos processos de nitração de compostos aromáticos tem existido um grande esforço no estudo da reação. Neste domínio são exemplos os trabalhos realizados por Santos (2005) e Nogueira (2015) em que se procura otimizar a reação através da diminuição da formação de subprodutos. Na reação de nitração do benzeno ocorre a formação de produtos secundários como dinitrobenzeno, dinitrofenol e trinitrofenol. Estes compostos são removidos do produto final em etapas de lavagem que consistem num processo de extração reativa líquido-líquido. Esta técnica de extração, apesar de bem enraizada na indústria, foi ainda pouco estudada para este processo de produção.

Na fábrica da CUF-QI, alvo de estudo deste trabalho, o mononitrobenzeno produzido tem que corresponder às especificações da fábrica e dos seus clientes e o processo de extração em estudo contribui para esse objetivo. A lavagem do mononitrobenzeno efetua-se em duas etapas: uma ácida e outra alcalina. Na lavagem ácida pretende-se remover os ácidos inorgânicos do processo ainda presentes no mononitrobenzeno, como o  $H_2SO_4$  e o  $HNO_3$ , enquanto na lavagem alcalina o objetivo é remover os ácidos orgânicos, nomeadamente o dinitrofenol e o trinitrofenol. A etapa em estudo neste trabalho é a lavagem alcalina.

Neste trabalho pretende-se construir modelos estatísticos que descrevam a extração dos subprodutos orgânicos do mononitrobenzeno na lavagem alcalina. A construção dos modelos tem por base dados experimentais de Cardoso (2013) e de Fuentes (2014) obtidos no âmbito do estudo do efeito das variáveis operatórias na lavagem alcalina do mononitrobenzeno.

O objetivo deste trabalho é, ainda, determinar as condições ótimas de operação dos lavadores alcalinos, sendo estas condições determinadas pelo equipamento e configuração existentes na unidade de produção da CUF-QI.

## 2. A CUF

---

Em 1865 é fundada em Lisboa a Companhia União Fabril – CUF. Nesta data a CUF obtém o licenciamento para a produção de sabões, estearina e óleos vegetais. A partir de 1898 inicia a produção de adubos em grande escala (CUF, 2014b).

A história da CUF entrecruza-se com a própria história do país e com a evolução da sua indústria química. Nos anos 30 do século XX, Alfredo da Silva, Presidente da CUF, afirmava que “O que o País não tem... a CUF cria”. Nesta época a CUF apresenta cinco áreas de produção: a Química Orgânica, a Química Inorgânica, a Metalurgia, a Metalomecânica e os Têxteis. No início da década de 70 a CUF torna-se o maior grupo económico na história do país, sendo esta época a época auge da CUF (CUF, 2014b).

Após o fim do Estado Novo, em 1975 a CUF é nacionalizada e extinta. Em 1997 o Grupo José de Mello adquire a Quimigal situada no Quimiparque em Estarreja e o nome CUF volta a ser utilizado (CUF, 2014b).

Em 2006 iniciam-se as ampliações da capacidade de produção da CUF no Polo Químico de Estarreja, na produção de cloro, anilina e seus precursores (como o mononitrobenzeno). O projeto de expansão é concluído em 2009 tendo a produção de anilina aumentado para 200 kt/ano, sendo 60% da produção consumidas no Polo Químico de Estarreja pela Dow Chemical Company (CUF, 2014b).

Em 2012 a CUF inaugura em Coimbra a primeira fábrica de nanomateriais do território nacional.

Atualmente a CUF atua nas áreas dos químicos e dos nanomateriais. A produção e comercialização de produtos químicos são desenvolvidas pelas seguintes empresas: CUF-QI (químicos industriais - orgânicos e inorgânicos), AQP (sais de alumínio), ELNOSA (cloro e derivados) e RENOESTE (sal) (CUF, 2014d).

A CUF é o principal grupo privado português do setor químico e tem como metas “construir uma presença sustentada na indústria química mundial”, “ser o 1º operador não integrado de anilina a nível mundial em 2020 e ser líder global na produção de óxidos metálicos manométricos em 2020” (CUF, 2014a). A inovação contínua é parte integrante da estratégia da CUF.

# SECÇÃO 1

ESTADO DA ARTE

---

## 3. MNB: PRODUTO E PROCESSOS

---

A importância comercial do mononitrobenzeno (MNB) prende-se com o facto de ser o maior precursor para a produção de anilina e, desta forma, o mercado do MNB encontra-se associado ao mercado do metileno difenil isocianato (MDI) (Maxwell, 2005). O MDI é utilizado para produzir espumas de poliuretanos para a construção e para a indústria automóvel (Nexant, 2012). Desde os anos 80, este composto é a força motriz para a produção de anilina e, consequentemente, para a produção de MNB (Maxwell, 2005).

### 3.1. O Mononitrobenzeno

O mononitrobenzeno é também denominado por óleo de mirbano ou nitrobenzeno. Nas condições ambiente é um líquido oleoso translúcido de cor amarela clara e com um odor semelhante a amêndoas amargas, sendo insolúvel em água (Maxwell, 2005; CUF, 2014c).

De fórmula química  $C_6H_5NO_2$  e número CAS 98-95-3, o MNB foi sintetizado pela primeira vez em 1834 por E. Mitscherlich através da reação entre benzeno e ácido nítrico fumegante (Maxwell, 2005).

A Tabela 1 condensa algumas propriedades físico-químicas do MNB.

**Tabela 1** - Propriedades físico-químicas do MNB (EPA, 1995).

<b>Propriedade</b>	
<b>Estado físico</b> ( $T_{\text{ambiente}}$ )	líquido
<b>Peso molecular</b>	123,06 g/mol
<b>Ponto de fusão</b> (1 atm)	5,85°C
<b>Ponto de ebulição</b> (1 atm)	210,9°C
<b>Ponto flash</b>	88°C
<b>Solubilidade em água</b> (25°C)	2,1 g/L
<b>Massa volúmica</b> (24°C)	1199 g/L
<b>Densidade do vapor</b> ( $\alpha_r=1$ )	4,1
<b>log Kow</b>	1,85
<b>Pressão de vapor</b> (25°C)	0,27 mmHg
<b>Inflamabilidade</b>	inflamável
<b>Constante de Henry</b> (25°C)	$2,3 \times 10^{-5}$ atm.m <sup>3</sup> /mol
<b>Limiar de deteção de odor</b>	3,6 ppb

### 3.2. O Mercado do MNB

O processo de produção de MNB é relativamente simples e a tecnologia de produção é já madura.

A reação de formação de MNB consiste na substituição de um hidrogénio do anel benzénico pelo ião nitrónio ( $NO_2^+$ ), conhecida por nitração. Industrialmente o processo de produção realiza-se pela via adiabática onde não existem trocas de calor, ou pela via isotérmica em que a reação é conduzida a temperatura constante envolvendo transferência de calor.

As primeiras fábricas de MNB operavam em modo isotérmico, tendo a primeira fábrica a utilizar um processo adiabático surgido nos Estados Unidos em 1979, no estado de Luisiana. Nessa altura a produção mundial anual era inferior a um milhão de toneladas (MicroMarketMonitor, 2015). Atualmente predominam os processos adiabáticos.

As tecnologias disponíveis no mercado pertencem às empresas NORAM, Chematur, Meissner e Dupont, sendo a NORAM a empresa líder no que diz respeito ao licenciamento (Nexant, 2012).

Na verdade, praticamente todo o MNB produzido (97%) é consumido na produção de anilina e cerca de 80% desta é utilizada na produção de MDI (Nexant, 2012). A fração restante da produção de MNB é utilizada para explosivos, corantes e pigmentos, pesticidas, medicamentos ou solvente (Nexant, 2012). No ano de 2012 o consumo de MNB foi de cerca de 5,95 milhões de toneladas e espera-se uma procura de 7,03 milhões de toneladas em 2018, crescendo a procura a uma taxa anual de 3,7% desde 2013 a 2018 (MicroMarketMonitor, 2015).

Foram construídas sete novas fábricas de produção de MNB por processos adiabáticos em 2003, tendo a maior fábrica a capacidade de 227 kt/ano (Maxwell, 2005). É ainda esperada a construção de novas fábricas de MNB entre 2012 e 2016 (Nexant, 2012). O maior crescimento de produção acontecerá na China onde pelo menos sete grandes projetos se encontram em diferentes estágios de execução. Acredita-se que a produção na China atinja metade da produção mundial (Guenkel, 2013).

A capacidade de produção de MNB na fábrica da CUF-QI de Estarreja é de 300 kt/ano.

### 3.3. Processo de produção

A tecnologia de nitração de compostos aromáticos é bem conhecida (Guenkel et al., 1994). Ao longo dos anos foram introduzidas várias alterações nos processos de produção de MNB como forma de aumentar o seu rendimento e diminuir a quantidade de subprodutos formados na etapa de reação.

A reação ocorre na presença de um agente nitrante, uma substância capaz de gerar iões nitrónio que constituem as espécies ativas para a nitração, sendo mais comumente utilizado o ácido nítrico. É ainda necessária a presença de ácido sulfúrico.

A reação de nitração do benzeno é uma reação de substituição eletrofílica na qual um átomo de hidrogénio do anel aromático é irreversivelmente substituído por um grupo nitrónio ( $\text{NO}_2^+$ ). As reações de nitração são fortemente exotérmicas, apresentando a reação de nitração do benzeno um calor de reação  $\Delta H = -145 \text{ kJ/mol}$  (Burns e Ramshaw, 1999).

Para além do benzeno, o reator é alimentado com uma solução denominada de ácido misto. O ácido misto é constituído por ácido nítrico e ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico atua como catalisador da reação permitindo a formação do ião nitrónio de acordo com a Equação 1 (Carey, 2000) e também atua como agente desidratante, absorvendo a água formada durante a reação de nitração (McCall, 1976; Lynch e Ryan, 2012).

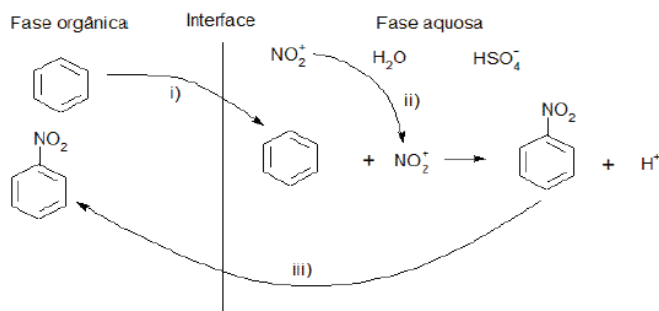


O ácido misto pode apresentar diferentes composições. Normalmente, em processos adiabáticos, a composição mássica em ácido sulfúrico situa-se entre 55% e 80% e com menos que 3% de ácido nítrico (Berretta, 2011). Nos processos isotérmicos, a composição mássica típica do ácido misto é definida nas seguintes percentagens de ácido sulfúrico, ácido nítrico e água, respetivamente: 60%, 20% e 20% (Booth, 2012).

A reação de nitração é uma reação heterogénea dado que o benzeno e o ácido misto formam duas fases líquidas imiscíveis. Assim, a reação não só é controlada pela cinética química, mas também pela transferência de massa. A fim de minimizar a resistência à transferência de massa é pois necessária uma agitação eficiente de modo a que o contacto entre as fases seja maximizado (Nogueira, 2015).

A reação tem lugar na interface entre a fase orgânica e a fase inorgânica, estando as gotículas de benzeno dispersas na fase aquosa. Quando o benzeno se transfere para a fase aquosa ocorre rapidamente a reação com o ião  $\text{NO}_2^+$ , levando à formação de MNB. A Figura 1 ilustra as reações ocorridas com a indicação das fases em que os compostos se encontram. Este mecanismo foi proposto por Guenkel et al. (1996).

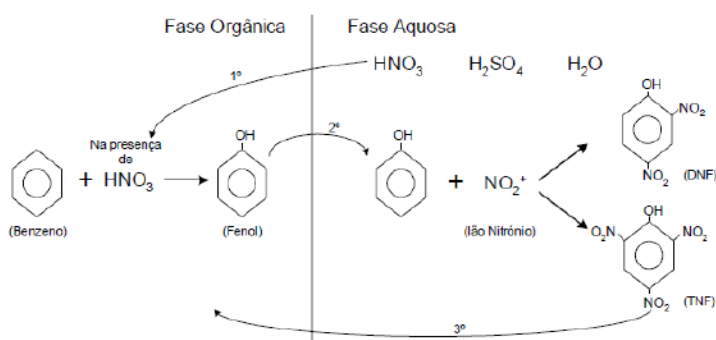
### 3. MNB: Produto e Processos



**Figura 1** - Etapas reacionais e transferência de compostos entre fases segundo o mecanismo proposto por Guenkel et al. (1996), de Nogueira (2015) adaptado de Santos (2005).

Normalmente a reação ocorre com um excesso de benzeno (1,1 mol de benzeno por mol de  $\text{HNO}_3$ ). Tal permite que o consumo do ácido nítrico seja completo, levando à diminuição de reações paralelas e formação de subprodutos (Booth, 2012). Os principais subprodutos formados são o dinitrobenzeno e os nitrofenóis.

Os nitrofenóis são compostos fenólicos que devido à função oxidante do ácido nítrico foram produzidos. Os dois compostos secundários formados com maior relevo são o 2,4-dinitrofenol (DNF) e o 2,4,6-trinitrofenol (TNF), designados em conjunto por nitrofenóis (NF). Estes nitrofenóis apresentam elevada afinidade com a fase orgânica pelo que se transferem para esta fase. O mecanismo mais consensual proposto para a formação dos nitrofenóis compreende a migração de ácido nítrico não dissociado para a fase orgânica. Devido ao seu poder oxidante, o ácido nítrico oxida o benzeno na fase orgânica a fenol (Guenkel et al., 1994; Santos, 2005). O fenol, migrando para a fase aquosa, é nitrado. A Figura 2 ilustra o mecanismo de formação do DNF e do TNF onde se identificam as fases nas quais os compostos se encontram.



**Figura 2** - Mecanismo de formação do DNF e do TNF (Santos, 2005).

Nogueira (2015) condensa a informação de várias patentes relativamente a diferentes reatores usados na nitração do benzeno, bem como as respetivas configurações. Castner (1941) sugere a utilização de quatro reatores agitados em paralelo em condições adiabáticas. Shinichiro e Tadashi (1964) propõem um processo isotérmico em que o reator de nitração é um reator tubular composto por várias secções agitadas. Evans (1990) considera a utilização de um reator tubular adiabático com atomizador do tipo *nozzle*. Outros exemplos de reatores tubulares adiabáticos são propostos por Chrisochoou et al. (2003) com um reator tubular dividido em câmaras por pratos perfurados, e por Guillis et al. (2003) com um reator tubular com misturadores estáticos e com zonas de coalescência. Existem ainda propostas de utilização de microreatores na nitração do benzeno (Harston et al., 2003).

Após a reação, a mistura reacional é separada por diferença de densidade. A fase aquosa é constituída essencialmente por ácido sulfúrico diluído e a fase orgânica é predominantemente MNB. Após separação, o ácido sulfúrico diluído é enviado para uma unidade de concentração de ácido sulfúrico (SAC) para ser novamente utilizado no processo.

A Figura 3 mostra um diagrama simplificado do processo de produção de MNB na CUF-QI.

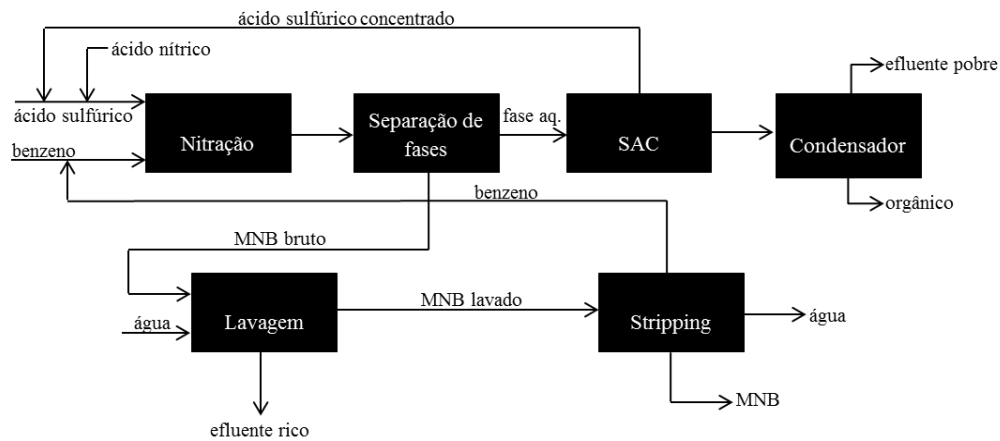


Figura 3 - Diagrama simplificado do processo de produção de MNB na CUF-QI.

### 3.3.1. Lavagem do MNB

A fase orgânica, após separação de fases (Figura 3), é enviada para a lavagem. Esta tem como principal finalidade remover os ácidos inorgânicos e os nitrofenóis, subprodutos da reação.

A necessidade de remoção dos nitrofenóis prende-se com o facto de, na sua maioria, o MNB servir como matéria-prima para a produção de anilina. Os nitrofenóis são responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores da hidrogenação do MNB para a produção de anilina (Berretta, 2011). Apesar dos esforços bem sucedidos para minimizar a formação de nitrofenóis na etapa de nitração, a sua total eliminação não é alcançada.

Os ácidos inorgânicos são extraídos no lavador ácido, primeira etapa da lavagem, enquanto os nitrofenóis presentes na fase orgânica são extraídos na lavagem alcalina. A lavagem consiste num processo de extração líquido-líquido entre duas fases imiscíveis, sendo a lavagem alcalina uma extração reativa. Cada unidade de extração, também designada por lavador, é constituída por duas secções: uma secção de mistura, onde através de um misturador estático (Knauf et al., 2008), de um tanque agitado (Baerns et al., 2006) ou de bombas centrífugas (Brogden et al., 1965) se promove a mistura das duas fases, e outra de separação, um decantador onde por diferença de densidades ocorre a separação das fases. Na CUF-QI a sequência de lavagem do MNB consiste num lavador ácido seguido de dois lavadores alcalinos em série e em contra-corrente. A Figura 4 indica um diagrama de processo simplificado referente às etapas de lavagem.

No lavador ácido são removidos os ácidos minerais (ácido sulfúrico e ácido nítrico), sendo parte da corrente da fase aquosa ácida recirculada no processo (Silva et al., 2014). O pH da água de lavagem é mantido em condições ácidas, num valor de pH inferior a 5 (Knauf et al., 2007a). Na Figura 4 MNBa designa o MNB após a lavagem ácida. Na lavagem alcalina promove-se a remoção dos nitrofenóis num meio com  $\text{pH} > 9$ . A água de lavagem resultante do segundo lavador alcalino é utilizada na primeira lavagem alcalina. A purga efetuada permite controlar o caudal de água de lavagem e a concentração de NF na água de lavagem.

Para que ocorra a lavagem do MNB em condições alcalinas é necessária a adição de agentes de extração alcalinos. Dois agentes mais comuns são a amónia e a soda cáustica (NaOH) (Boyd et al., 2001). A amónia, apesar de ser uma base mais fraca que a soda cáustica, é mais utilizada quando os efluentes da lavagem são incinerados, uma vez que os sais inorgânicos formados pela amónia não produzem cinzas durante a combustão. Quando o agente de lavagem é a soda cáustica a eficiência da extração de NF por estágio é maior. Quando se usa amónia, para obter maior eficiência, deve haver uma quantidade de amónia em excesso (0,2 a 1%) que é queimada na incineração, sendo o consumo molar de amónia maior, comparativamente ao consumo molar de soda (Boyd et al., 2001). A desvantagem da utilização da amónia prende-se com a possibilidade de formação de compostos instáveis como nitrito de amónio ou nitrato de diamónio que requer o projeto cuidadoso de um sistema de ventos que assegure a segurança da fábrica (Buchi et al., 2013).

### 3. MNB: Produto e Processos

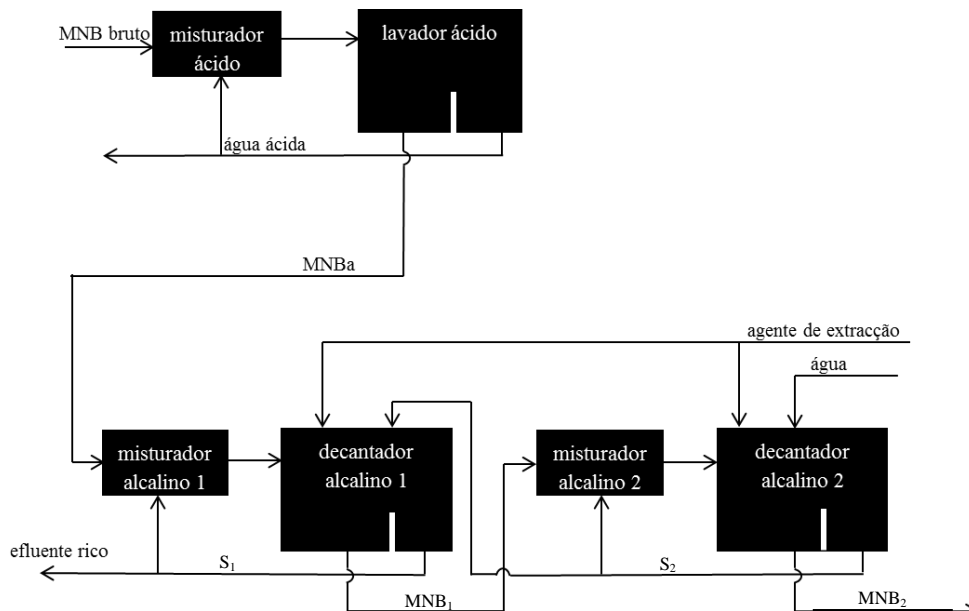
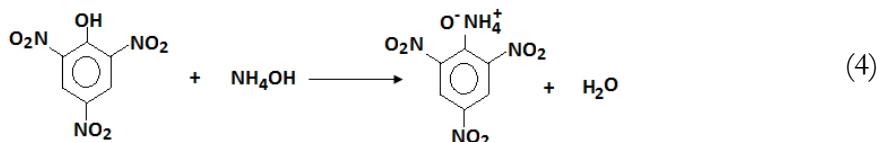
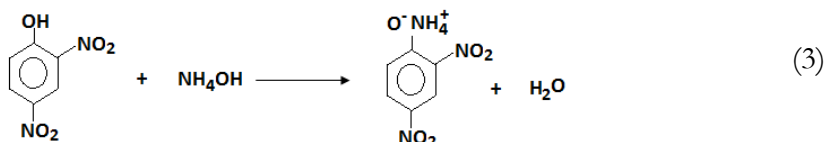


Figura 4 - Diagrama de lavagem do MNB bruto.

A extração dos NF dá-se não só pela migração destes compostos para a fase aquosa mas também devido à formação de sais que se solubilizam na fase aquosa (Boyd et al., 2001), pelo que a extração é denominada de extração reativa. A amónia, em água, transforma-se no catião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), agente reativo com os NF que permite a formação de nitrofenolatos de amónio. As Equações 2, 3 e 4 representam a formação dos sais formados a partir do DNF e do TNF (Cardoso, 2013). Estes sais têm elevada solubilidade na fase aquosa, pelo que esta etapa de reação é determinante para a remoção dos NF do MNB.



Os sais formados com a amónia apresentam uma solubilidade em água inferior à dos sais de sódio. Para aumentar a solubilidade dos sais de amónia, a temperatura de operação deve ser na gama 50-80°C, superior àquela que se usaria caso se operasse com soda (Boyd et al., 2001).

Como referido anteriormente, quando se utiliza amónia, esta deve ser introduzida com algum excesso. Um efeito negativo deste excesso consiste na reação da amónia com o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$  é proveniente da oxidação de compostos orgânicos durante a nitratação, presente na água de lavagem levando à formação de carbonato de amónio. A existência de carbonato de amónio interfere com a eficiência da lavagem devido ao efeito de ião comum entre o carbonato de amónio e os nitrofenolatos de amónio (Fuentes, 2014). Na fase aquosa, o carbonato de amónio dissocia-se facilmente nos iões  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , dando-se um aumento da concentração de iões  $\text{NH}_4^+$  em solução. Aplicando o princípio de Le Chatelier, das Equações 3 e 4 conclui-se que o sistema tenderá para o equilíbrio no sentido inverso. Tal conduz à precipitação dos sais de DNF e TNF não permitindo que ocorra mais solubilização, reduzindo desta forma a extração dos NF da fase orgânica (Cardoso, 2013; Fuentes, 2014).



Em algumas fábricas existe uma terceira etapa de lavagem, uma lavagem neutra. A lavagem com água sem qualquer agente pretende aumentar a remoção das impurezas presentes no MNB e remover os vestígios de base utilizada como agente alcalino na lavagem alcalina (Pohlmann et al., 2014).

No final da lavagem alcalina o MNB lavado é enviado para a etapa de purificação onde se remove a água e o benzeno introduzido em excesso na reação, sendo este reutilizado.

### 3.4. Estado da arte da lavagem do MNB

Nos processos químicos muito do esforço de projeto, uma grande percentagem de custos operacionais (como a energia) e mesmo até muito do equipamento, são relativos às etapas de separação e purificação do produto final.

Para além da necessidade de obter produtos com elevado grau de pureza, nas últimas décadas tem sido dado relevo aos processos com reduzido impacto ambiental. Numa primeira frente tenta-se que as reações e as separações sejam o mais eficientes possível e com a utilização de reagentes ou solventes ambientalmente inofensivos. A etapa seguinte compreende o tratamento de efluentes (sólidos, líquidos ou gasosos) para que a sua emissão não prejudique o meio ambiente.

A importância do MNB como matéria-prima para outros produtos e o seu crescente aumento de produção são a força-motriz para o interesse pelo desenvolvimento e pela pesquisa no campo da produção e purificação do MNB e também no tratamento de efluentes deste tipo de indústria química. Tal interesse traduz-se no elevado número de trabalhos desenvolvidos e patentes registadas ao longo do tempo.

#### 3.4.1. Purificação do MNB

Um primeiro contributo para a obtenção de MNB de elevada pureza consiste na utilização de processos que conduzem a uma menor produção de produtos secundários na etapa de nitração. Contudo, não sendo possível a sua completa eliminação, são necessárias etapas de purificação do MNB bruto. Esta subsecção apresenta a evolução da tecnologia utilizada neste domínio.

Mares e Groves (1945) propuseram um método de mono-nitração de hidrocarbonetos aromáticos no qual referiram também a purificação do MNB. Decorrida a separação das duas fases após a reação, o MNB é lavado duas vezes com água que contém carbonato de sódio a fim de manter a água de lavagem em condições alcalinas. Após esta etapa efetua-se outra lavagem com água neutra.

Teeters et al. (1948), num processo em que previam a produção de NF, sugeriram que estes fossem removidos da fase orgânica de benzeno e MNB para posterior recuperação recorrendo a lavagens com NaOH. Apesar do objetivo aqui expresso ser diferente daquele que se pretende aprofundar neste trabalho, os fenómenos envolvidos são comuns dizendo respeito à remoção de NF de uma fase orgânica.

Nilsson (1956), numa patente relativa à produção de compostos orgânicos nitrados, indicou que a lavagem devia ocorrer em três unidades de lavagem dispostas em série, podendo este número ser ajustado de acordo com a quantidade de impurezas a remover e com o grau de pureza pretendido. Cada lavador é constituído por um injetor e por um separador de fases. Relativamente à água de lavagem, a esta pode ser adicionada ou não uma base fraca, como amónia, soda ou carbonato de sódio. A eficiência da lavagem aumenta com a injeção de ar.

Explorando a potencialidade do processo contínuo de produção de MNB, Dubois et al. (1956) fizeram também considerações relativamente à purificação do MNB bruto. Os autores referiram que o MNB bruto deve ser misturado com água fresca e que após a agitação a mistura deve ser encaminhada para um tanque de decantação a fim de separar as fases.

### 3. MNB: Produto e Processos

No processo de nitração azeotrópica do benzeno, McCall (1976) referiu dois estágios de lavagem do MNB com água em contra-corrente, seguidos de mais dois estágios de lavagem com amônia numa concentração inferior a 5%.

Alexanderson et al. (1977) indicaram que a remoção de DNF é conseguida com uma lavagem alcalina, enquanto a remoção de outros subprodutos, como o dinitrobenzeno, não é bem sucedida por este processo.

Noutro trabalho, estes mesmos autores (Alexanderson et al., 1978) consideraram uma lavagem em contra-corrente para remover os compostos ácidos como o ácido sulfúrico, o DNF e o TNF. A lavagem é efetuada com uma solução de carbonato de sódio.

Ainda numa patente de Alexanderson (1980) o autor referiu que o MNB bruto deve ser alimentado a lavadores com vários estágios em contra-corrente. No primeiro estágio remove-se o ácido sulfúrico e os NF, sendo a lavagem feita na razão volumétrica de MNB/água de 1:0,4, devendo a água de lavagem conter 1% em massa de um agente alcalino. Após a separação das fases o MNB é novamente lavado com água para remover os resíduos alcalinos. As águas de lavagem resultantes são misturadas com benzeno para recuperar o MNB presente na água de lavagem. Como o benzeno não extrai os NF pode ser reintroduzido no processo de produção. Com este método consegue-se recuperar cerca de 97% do MNB presente na água de lavagem. O MNB lavado é enviado para uma unidade de *stripping* para remover o benzeno em excesso.

No processo em que utilizaram um reator tubular para a nitração do benzeno, Hermann e Gebauer (1998) indicaram que após a separação do MNB do ácido, o MNB passa por uma etapa de lavagem em que se pretende remover os vestígios de ácido nítrico, os  $\text{NO}_x$  e os NF.

Boyd et al. (2001) sugeriram a introdução de uma lavagem ácida para remover ácidos minerais antes da lavagem alcalina.

Knauf et al. (2007b) propuseram a seguinte sequência de purificação: lavagem ácida, lavagem alcalina, lavagem neutra e destilação. Na lavagem neutra utiliza-se também uma unidade de eletroforese na qual se promove uma emulsão de MNB disperso em ácido sulfúrico residual por um processo descontínuo de agitação ou recirculação, seguindo-se a desagregação da emulsão devido à passagem de um campo de corrente contínua numa câmara de eletroforese.

Silva et al. (2014) sugeriram a inclusão de um equipamento adicional, um coalescedor, após a remoção dos ácidos minerais no lavador ácido. Tal é motivado pelo arrastamento da água de lavagem ácida que contém  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para a lavagem alcalina. A inclusão de um coalescedor antes da lavagem alcalina promove a coalescência da água ácida dispersa na fase orgânica, impedindo a passagem de água ácida para o incinerador, responsável pelas emissões de  $\text{SO}_2$ .

Deckert et al. (2014) consideraram a utilização de um agente químico que acelera a formação de duas fases desfazendo a emulsão, num processo de lavagem que compreende uma lavagem alcalina e outra neutra. O agente químico deve ter uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo adicionado à água de lavagem numa concentração de 2 a 60 ppm. O agente pode ser usado numa ou nas duas etapas de lavagem. A lavagem alcalina realiza-se a pH entre 9.5 e 11 e a lavagem neutra a pH entre 6 e 9. As duas etapas podem ser realizadas em vários ciclos repetidos.

Pohlmann et al. (2014) desenvolveram um processo de lavagem com recurso a um lavador tubular, equipamento alternativo relativamente aos normalmente utilizados, designadamente os misturadores estáticos, bombas centrífugas e tanques agitados. Antes da entrada no lavador é criada uma emulsão de MNB bruto na água de lavagem. A emulsão é conseguida por uma bomba centrífuga ou por um misturador de jato, sendo alimentada a um lavador tubular onde as impurezas são transferidas para o meio aquoso ou neutralizadas. O lavador deve conter elementos de mistura como pratos metálicos, orifícios ou misturadores estáticos. A utilização de um agente dispersante permite que a remoção de impurezas se dê apenas com uma passagem pelo lavador. De entre as condições operatórias consideram-se uma velocidade de escoamento entre 0,5 e 10 m/s, um tempo de residência entre 1 e 30 s, uma razão MNB bruto/água de

lavagem entre 5:1 e 1:1, operando a temperatura superior a 25°C e à pressão atmosférica. A eficiência da lavagem aumenta com a adição de uma base entre 0,02 e 0,2 mol/L. Após a passagem pelo lavador tubular promove-se a decantação da mistura sendo que a adição de surfactantes permite acelerar a separação de fases.

A informação anterior é condensada na Tabela 2.

**Tabela 2** - Patentes relativas à lavagem de MNB.

Patente	Lavadores	Agente de Extração	Observações
<b>Mares e Groves</b> (1945)	2 lavadores em série + 1 lavador neutro	Carbonato de Sódio	-
<b>Teeters et al.</b> (1948)	ND	NaOH	-
<b>Nilsson</b> (1956)	3 lavadores em série. Cada lavador tem um injetor e um separador	NaOH, Carbonato de sódio ou Amónia	A eficiente da lavagem melhora com a injeção de ar.
<b>Dubois et al.</b> (1956)	Agitador + decantador	Água fresca	-
<b>McCall</b> (1976)	2 lavadores neutros em contra-corrente + 2 lavadores alcalinos	Amónia	Concentração de amónia < 5%.
<b>Alexanderson et al.</b> (1977)	lavador alcalino	ND	Remoção do DNF.
<b>Alexanderson et al.</b> (1978)	Lavadores em contra-corrente	Carbonato de sódio	Remoção de ácido sulfúrico, DNF e TNF.
<b>Alexanderson</b> (1980)	lavador alcalino + lavador neutro	ND	MNB/água (v/v) = 1:0,4. Concentração mássica de agente alcalino: 1%.
<b>Hermann e Gebauer</b> (1998)	ND	ND	Remoção de ácido nítrico, NO <sub>x</sub> e NF.
<b>Boyd et al.</b> (2001)	lavador ácido antes dos lavadores alcalinos	ND	Remoção de ácidos minerais.
<b>Knauf et al.</b> (2007b)	lavador ácido + lavador alcalino + lavador neutro	ND	Unidade de eletroforese promove a emulsão de MNB em ácido sulfúrico residual.
<b>Silva et al.</b> (2014)	lavador ácido + lavador alcalino	ND	Coalescedor de água entre as lavagens.
<b>Deckert et al.</b> (2014)	Lavador alcalino + lavador neutro	NaOH, Amónia	Adição de 2-60 ppm de agente químico desagregador de emulsão. Lavagem alcalina: 9,5 < pH < 11. Lavagem neutra: 6 < pH < 9.
<b>Pohlmann et al.</b> (2014)	bomba centrífuga/ misturador jato + lavador tubular + decantador	NaOH	Adição de agente dispersante. Vel. escoamento: 0,5-10 m/s. Tempo residência: 1-30 s. MNB/água: 1-5:1. T > 25°C (P <sub>atm</sub> ). Concentração de NaOH: 0,02-0,2 mol/L.

ND: "Não definido"

### 3.4.2. Tratamento dos efluentes com nitrofenóis

O efluente resultante da lavagem do MNB bruto, designado por efluente forte ou por águas vermelhas, tem que ser tratado (Buchi et al., 2013). Não só é importante retirar os NF do MNB para obter um produto mais purificado como também obter o mínimo possível de efluente, evitando custos. Para reduzir a quantidade de efluente pode efetuar-se a lavagem em contracorrente, utilizando a água resultante da lavagem neutra para outras etapas adicionando-lhe um agente de extração ou efetuar a lavagem ácida com a quantidade mínima de água e utilizar a solução ácida concentrada na nitratação (Pohlmann et al., 2014).

A perigosidade dos nitrofenóis para os ecossistemas, nomeadamente para a vida aquática, constitui a principal motivação para o estudo do tratamento de correntes de efluentes com estes compostos. Os NF são tóxicos para os microrganismos utilizados nos tratamentos biológicos, mesmo em baixa concentração. Uma possibilidade para tratar o efluente da lavagem por processos biológicos seria diluir o efluente com um grande volume de água o que se torna impraticável. Assim, o tratamento biológico é geralmente utilizado após um tratamento preliminar (Guenkel, 2013).

Boyd et al. (2001) fizeram um levantamento dos tratamentos existentes à data para os efluentes da lavagem alcalina do MNB, indicando que não há um tratamento que seja amplamente adotado pela indústria de nitratação. Os tratamentos mais frequentes são:

- Incineração: quando o efluente é incinerado, o agente alcalino a usar deve ser a amónia pois não se formam cinzas na combustão. O inconveniente da incineração prende-se com o facto de ser necessária uma grande quantidade de combustível para, primeiro evaporar o efluente, e depois elevar a temperatura de combustão. Para além disso a imagem pública da incineração é negativa;
- Destruição térmica: este tipo de tratamento inclui a oxidação com ar húmido, o tratamento térmico pressurizado sem adição de um oxidante e o tratamento térmico com a adição de um oxidante como o ácido nítrico ou o oxigénio. Após estas etapas, que conseguem remover a carga tóxica do efluente, deve ser feito um tratamento biológico. Estes processos exotérmicos decorrem em reatores de alta pressão levando a algumas preocupações de segurança;
- Destilação alcalina a temperatura elevada: os compostos orgânicos são convertidos em compostos menos tóxicos permitindo que o efluente resultante seja posteriormente neutralizado e possa ser submetido a um tratamento biológico;
- Tratamento biológico: quando se misturam as águas vermelhas com uma grande quantidade de água, a toxicidade pode ser reduzida para níveis baixos. Contudo, continua a haver possibilidade de a carga tóxica ser incompatível com um tratamento biológico. Este tipo de tratamento apresenta uma baixa eficiência de remoção de NF, sendo normalmente usado como uma segunda etapa de purificação do efluente;
- Precipitação ácida, extração e incineração: os NF podem precipitar em meio ácido, permitindo que o precipitado seja extraído da fase aquosa para uma fase orgânica para posterior incineração. Após este processo o efluente deve ser ainda sujeito a tratamento biológico;
- Oxidação química: utilização de ozono, peróxido de hidrogénio ou reagentes fenton para promover a oxidação dos NF. Com estes tratamentos não se consegue alcançar os requisitos de descarga e os reagentes apresentam custos elevados;
- Carvão ativado: este tratamento é tecnicamente viável mas economicamente inviável.

Larbig (1980) desenvolveu um método de tratamento de NF no qual o efluente, sob pressão, é aquecido entre 200 e 350°C, na ausência de ar ou oxigénio. Os NF são, então, decompostos em ácidos carboxílicos. Este método permite obter efluentes com menos de 20 ppm de NF, podendo esta corrente ser alimentada a um tratamento biológico.

Associado ao tratamento de efluentes encontra-se o conceito de valorização de resíduos. Nesse sentido Adams et al. (1991) desenvolveram um processo capaz de valorizar os NF presentes nos efluentes das águas de lavagem. Este processo tem por base o tratamento que já era efetuado à data em lagoas nas quais o pH é ajustado para aproximadamente 1,5 causando a precipitação dos

NF não permitindo, contudo, a sua seleção e valorização. Antes de se promover a extração dos NF o efluente deve ser tratado para remover o MNB. A recuperação consegue-se pela extração dos NF com recurso a um solvente e em pH controlado. Para controlar o pH do efluente é adicionado um ácido, por exemplo ácido sulfúrico, sendo que a extração dos NF ocorre por ordem decrescente de  $pK_a$  ( $pK_a(\text{DNF}) > pK_a(\text{TNF})$ ). Por adição de um solvente, a alteração do pH altera o coeficiente de partição e, com isso, permite a extração dos NF do efluente. Para a extração do DNF o valor do pH do meio deve estar entre 2 e 3 e para o TNF o valor do pH deve estar compreendido entre 0.8 e 1.2. A razão efluente/solvente deve ser de 5:1, utilizando-se como solvente hidrocarbonetos aromáticos ou não aromáticos sendo o etilbenzeno uma boa escolha pois a água é pouco solúvel nele e tem um baixo custo. A recuperação do DNF e do TNF é feita em dois passos: no primeiro passo acontece o primeiro abaixamento do pH que permite a extração do DNF; após a separação do solvente do efluente promove-se novo abaixamento do pH que permita a extração do TNF. Os NF são recuperados do solvente orgânico por evaporação. Este processo permite obter compostos com apenas 5% de impurezas (base seca) sem necessitarem de uma etapa de purificação adicional, possibilitando a sua comercialização.

Baur et al. (1993) sugeriram um processo com vista ao *cracking* dos contaminantes das águas vermelhas. Na presença de ácido nítrico o efluente é colocado sob pressão entre 40 e 250 bar e a elevada temperatura (180°C a 350°C). De seguida é arrefecido e despressurizado. Este processo permite obter um efluente com menos de 10 ppm de NF.

Sawicki et al. (1993) desenvolveram um processo de oxidação dos compostos orgânicos. Para este processo a concentração mássica de compostos orgânicos deve estar compreendida entre 0,5 e 2%. Num reator tubular promove-se o contacto do efluente com uma fonte de oxigénio durante o tempo suficiente para que ocorra a oxidação dos compostos orgânicos. A temperatura de operação situa-se entre 325 e 370°C e a pressão entre 220 e 345 bar.

Boyd et al. (2001) descreveram um tratamento para as águas vermelhas resultantes da lavagem alcalina que tem por base a oxidação com água supercrítica. Antes do tratamento o efluente deve ser concentrado para retirar alguma água que pode ser usada novamente na lavagem e para remover compostos voláteis. O concentrado é posteriormente tratado na presença de uma fonte de oxigénio em condições em que a água se encontre no seu estado supercrítico permitindo a oxidação dos compostos orgânicos, tipicamente de 500 a 600°C a 250 bar. A água resultante deste tratamento pode ser reutilizada no processo ou descarregada no meio ambiente. Os inventores referem ainda que para além dos compostos orgânicos é importante o tratamento dos compostos inorgânicos como o enxofre que, quando incinerado, produz dióxido de enxofre.

Knauf et al. (2005) propuseram um processo de decomposição térmica sob pressão. O efluente a tratar deve, em primeiro lugar, encontrar-se livre de benzeno e MNB não dissolvidos, podendo ser separados por decantação ou *stripping*. O tratamento é conseguido aquecendo os NF e os seus sais entre 270 e 290°C sob pressão e na ausência de oxigénio. Este processo permite reduzir a concentração de NF no efluente desde 12000 ppm até 5 ppm.

Deckert et al. (2014) sugeriram um processo de tratamento em 4 etapas. Primeiro removem-se os compostos orgânicos, como o benzeno e o MNB, por *stripping* com vapor. Posteriormente removem-se os componentes orgânicos por degradação térmica (sem oxigénio a 250-300°C) ou química (degradação oxidativa na presença de ozono a 20-100°C, 1,5-10 bar e pH entre 3 e 12) numa série de reatores em cascata e em contra-corrente. De seguida efetua-se a destilação com fim à depleção da amónia em condições entre 80 e 140°C e 0,1 e 10 bar. Por último o efluente pode ser sujeito a tratamento biológico.

Os resultados esperados através de cada tipo de tratamento resumem-se na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros do efluente após tratamento (Buchi et al., 2013).

	Degradação térmica	Oxidação	Extração com solvente	Ozonólise	Incineração
<b>Compostos aromáticos (ppm)</b>	<10	<10	600	<1	N/A
<b>Azoto total (ppm)</b>	9000	9000	200	9000	N/A
<b>Sulfatos (ppm)</b>	100	100	100	100	N/A
<b>CQO (ppm)</b>	9300	2400	1700	baixo	N/A

N/A: Não aplicável

Por análise da Tabela 3 verifica-se que a degradação térmica apenas remove a toxicidade biológica, apresentando os outros tratamentos valores inferiores de CQO. Este tratamento destrói os NF (incluídos nos compostos aromáticos), reduzindo a toxicidade, não permitindo, contudo, obter um efluente adequado para enviar para o exterior diretamente, podendo ser sujeito a tratamento biológico. A extração com solvente é a única técnica onde os compostos azotados são removidos.

Os tratamentos, por ordem crescente de custos de operação, que incluem custos com vapor, água, energia, gás natural e agentes químicos, são: degradação térmica, oxidação, extração com solvente, ozonólise, incineração com concentração de NF e incineração. É importante salientar que os custos de operação relativos à incineração dependem fortemente da região geográfica onde se faz o tratamento devido aos preços do gás natural (Buchi et al., 2013).

Relativamente aos custos de instalação, que incluem equipamento, os tratamentos mais baratos são a incineração com concentração de NF e a extração com solvente, seguidos da incineração. Os tratamentos com custos de instalação mais elevados são a destruição térmica, a ozonólise e a oxidação (Buchi et al., 2013). Considerando ainda a instalação e três anos de operação, os tratamentos são ordenados por ordem crescente de custos da seguinte forma: destruição térmica, extração com solvente, incineração com concentração de NF, oxidação, incineração e ozonólise (Buchi et al., 2013).

## 4. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

---

A operação de extração é uma operação unitária de separação comum no tratamento de minérios, na indústria alimentar e farmacêutica, na produção de óleos e no tratamento de efluentes para remover contaminantes tóxicos (LabVirtual, 2007).

A separação é conseguida pela adição de um líquido que se denomina de solvente, podendo-se usar diferentes solventes se estiver em causa a remoção de diferentes solutos (Azevedo e Alves, 2009).

Tipicamente esta operação realiza-se quando a destilação não é praticável, por exemplo, quando o soluto é sensível à temperatura, quando este está presente em baixa concentração ou quando há restrições termodinâmicas (Blackadder e Nedderman, 1971).

A finalidade da operação consiste em purificar a mistura ou na recuperação do soluto. Quando a corrente é líquida a operação designa-se por extração líquido-líquido, sendo designada de lixiviação ou *leaching* quando a alimentação é sólida.

Preferencialmente o soluto transfere-se para o solvente adicionado, pelo que é desejável que o solvente e o diluente do soluto sejam o mais imiscíveis possível (LabVirtual, 2007).

Na extração líquido-líquido a corrente a tratar contacta com o solvente. As duas fases devem ter um bom contacto para permitir a transferência de massa do soluto de uma fase para a outra e assim remover os compostos (McCabe et al., 2005). Após o contacto, as fases em repouso separam-se passando a ser designadas por extrato e refinado. O extrato consiste no solvente e no soluto extraído e o refinado é o diluente ao qual foi removido o soluto (McCabe et al., 2005).

No caso em estudo da lavagem alcalina do MNB o MNB é o diluente, o solvente é a água de lavagem, os solutos são o DNF e o TNF, o extrato a água de lavagem concentrada em NF e o refinado o MNB lavado (Figura 4).

A escolha do solvente é crítica para o desempenho da extração. Segundo Azevedo e Alves (2009) alguns requisitos para a sua seleção são:

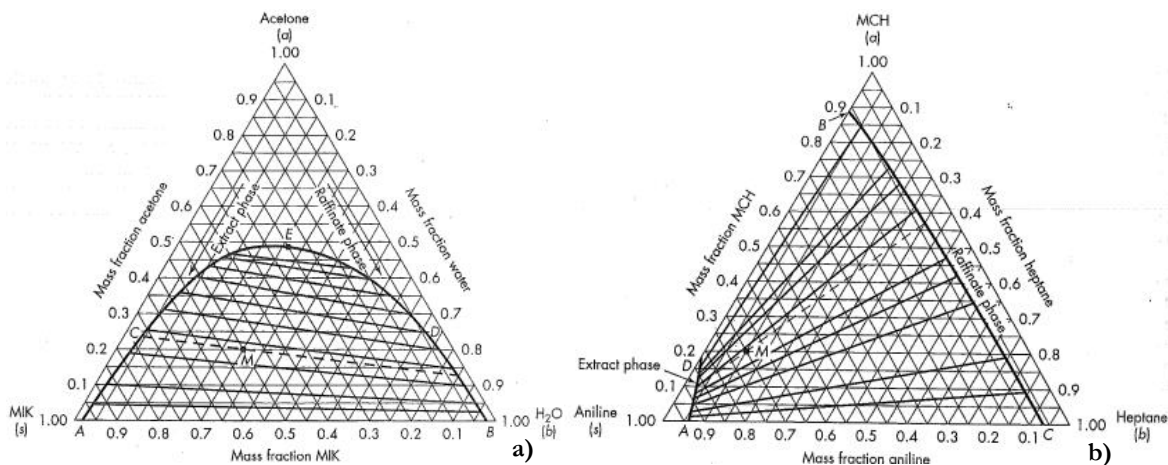
- Baixa solubilidade no diluente.
- Maior afinidade entre o soluto e o solvente que entre o soluto e o diluente.
- Grande diferença de densidade entre o solvente e o diluente, para permitir uma boa separação de fases após a extração.
- Volatilidade diferente da do soluto nos casos em que a recuperação do soluto acontece por destilação.
- Não corrosivo, baixa toxicidade, não inflamável, pouco dispendioso, com pouco impacto ambiental.

A maioria dos processos de extração realizam-se em contra-corrente e colocam em contacto duas fases com propriedades termodinâmicas diferentes. Alguns dos fundamentos da absorção gasosa e da destilação são também aplicados à extração líquido-líquido. O princípio subjacente à extração é o de equilíbrio líquido-líquido entre fases.

### 4.1. Equilíbrio de fases

Na extração, as relações de equilíbrio são mais complexas que noutros tipos de separação, pois existem três ou mais componentes e cada um deles está presente em cada fase em diferentes concentrações. A representação das relações de equilíbrio recorre frequentemente a diagramas ternários onde se representam as composições das várias fases em equilíbrio (McCabe et al., 2005). A Figura 5 ilustra exemplos de diagramas de equilíbrio ternários.

#### 4. Extração líquido-líquido



**Figura 5** - Diagramas ternários a 25°C dos sistemas **a)** acetona-MIK-água e **b)** anilina-n-heptano-MCH. (McCabe et al., 2005)

No diagrama ternário os vértices representam os compostos puros e as arestas misturas binárias dos compostos representados nos respectivos vértices. Um ponto no interior do diagrama corresponde à composição de uma mistura ternária sujeita à restrição da soma das frações ser igual a 1. Os diagramas traduzem a composição do sistema ternário para uma dada pressão e temperatura (Azevedo e Alves, 2009).

Podem-se considerar 2 tipos de sistemas:

- Tipo I: O solvente é parcialmente miscível com o diluente e completamente miscível com o soluto.
- Tipo II: O solvente é parcialmente miscível com os outros dois componentes.

Estes dois tipos de sistemas são ilustrados nos diagramas da Figura 5 onde se representam os sistemas acetona-MIK-água (tipo I) e anilina-n-heptano-MCH<sup>1</sup> (tipo II).

Na Figura 5.a) o solvente (MIK) é adicionado à mistura acetona/água. A composição da mistura encontra-se na linha que une o vértice do solvente puro e o ponto correspondente à mistura binária inicial. Quando a composição da mistura ternária se encontra abaixo da curva em forma de cúpula a mistura separa-se em duas fases. As retas representadas (*tie-lines*) fornecem a indicação da composição das fases em equilíbrio. A curva ACE indica a composição do extrato e a curva BDE a composição do refinado rico em água. Quando a concentração de acetona aumenta a composição das duas fases aproxima-se uma da outra para o ponto E – ponto de enlace. Verifica-se que a concentração de acetona no extrato é maior que no refinado. Tal sugere que a acetona pode ser removida da água com uma quantidade moderada de solvente. Na Figura 5.b), pelo contrário, tem que ser utilizado mais solvente para que o extrato tenha menor quantidade do produto em causa (neste caso MCH). Nela, a região ADBC corresponde à zona de duas fases.

##### 4.1.1. Coeficiente de partição

A afinidade que o soluto apresenta com as diferentes fases é extremamente importante pois o princípio da extração líquido-líquido é a separação do soluto através de transferência de massa seletiva (Blackadder e Nedderman, 1971).

Para traduzir a maior ou menor afinidade de um composto *i* relativamente a duas fases (A e B) utiliza-se o coeficiente de partição  $K_i$  determinado de acordo com a Equação 5. Nela,  $C_{i,A}$  e  $C_{i,B}$  designam a concentração do soluto na fase A e na fase B, respetivamente. A razão de concentrações pode ser mássica ou molar.

<sup>1</sup> MIK – metil-isobutil-cetona  
MCH – metil-ciclo-hexano



$$K_i = \frac{C_{i,A}}{C_{i,B}} \quad (5)$$

A fase A refere-se tipicamente ao extrato e a fase B ao refinado (Azevedo e Alves, 2009). De acordo com as normas da IUPAC quando o sistema é constituído por uma fase aquosa e outra orgânica, a fase A corresponde à fase orgânica e a fase B à fase aquosa. Todavia, a expressão de  $K$  como a razão entre a concentração na fase aquosa e a concentração na fase orgânica é possível, nomeadamente quando a alimentação é orgânica (IUPAC, 1993). No presente trabalho os coeficiente de partição do DNF,  $K_{\text{DNF}}$ , e do TNF,  $K_{\text{TNF}}$ , são calculados de acordo com a Equação 6.

$$K_i = \frac{C_{i, \text{aq}}}{C_{i, \text{MNB}}} \quad (6)$$

Para facilitar a extração, a seleção do solvente deverá conduzir a valores de  $K$  distantes da unidade, sendo sinal da grandeza da afinidade do soluto com uma das fases em detrimento da outra (LabVirtual, 2007).

Nos casos em que existe mais que um soluto (A e B), pode ainda definir-se o fator de separação ou seletividade,  $\beta$ , do solvente como a razão entre os coeficientes de partição dos diferentes solutos. A seletividade determina-se de acordo com a Equação 7 de forma a que  $\beta > 1$  (Enghdahl et al, 2010).

$$\beta = \frac{K_A}{K_B} \quad (7)$$

Para soluções diluídas  $K$  é constante. Contudo, para soluções concentradas,  $K$  passa a ser uma função de vários parâmetros, entre os quais a concentração do soluto e a temperatura, podendo  $K$  apresentar um máximo (Wankat, 2007).

Para além da concentração e da temperatura, o coeficiente de partição é também dependente do pH do meio e da presença de outros compostos químicos (Wankat, 2007). Tomando como exemplo a extração de proteínas, a alteração do teor do sal tampão interfere uma ordem de grandeza no valor de  $K$  e alterando o valor de pH,  $K$  varia algumas ordens de grandeza (Wankat, 2007).

## 4.2. Equipamento

Como referido, na extração importa promover o contacto entre a alimentação e o solvente para permitir uma transferência de massa eficiente. Tal consegue-se com uma elevada área específica de transferência de massa, ou seja, com a formação de gotículas de uma fase na outra (Azevedo e Alves, 2009). Todavia um diâmetro de gotículas muito reduzido pode dificultar a separação das duas fases (Geankoplis, 2003).

A extração líquido-líquido é, em geral, um processo contínuo com sucessivos estágios, representando cada estágio um andar de equilíbrio (McCabe et al., 2005). Os equipamentos de extração estão agrupados em três grandes grupos: misturadores-decantadores, colunas (agitadas ou não) e extratores centrífugos (Azevedo e Alves, 2009). Na Tabela 4 apresentam-se algumas características de vários equipamentos de extração líquido-líquido. Verifica-se que os extratores do tipo misturador-decantador e as torres agitadas são os equipamentos que permitem boas eficiências por estágio de separação.

Na fábrica da CUF-QI os extratores utilizados são do tipo misturador-decantador (Figura 4). Nestes, o misturador pode ser um pequeno tanque agitado com várias entradas e chicanas para evitar curto-circuitos, ou um misturador estático ou ainda outro tipo de misturador de correntes. O decantador é um decantador gravítico contínuo (McCabe et al., 2005). Na unidade industrial em estudo utilizam-se misturadores estáticos.

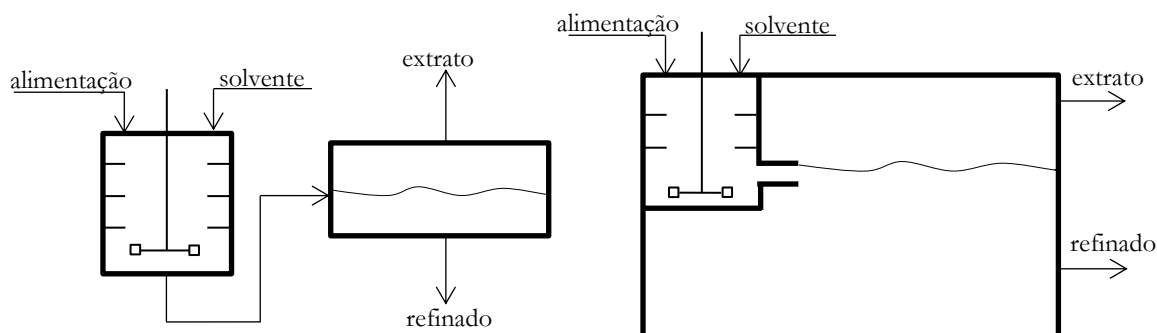
#### 4. Extração líquido-líquido

**Tabela 4** - Comparação entre diferente equipamento de extração líquido-líquido (McCabe et al., 2005).

	Capacidade das correntes combinadas ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	HTU (m)	Eficiência do prato ou do estágio (%)	Espaço entre pratos ou estágios (cm)	Aplicações típicas
Misturador-decantador	-	-	75-100	-	Processo de produção <i>duo-sol</i> de óleo lubrificante
Coluna de enchimento	6-45	1,5-6	-	-	Recuperação de fenol
Coluna de pratos	3-60	0,3-6	6-24	76-180	Processo de produção <i>furfural</i> de óleo lubrificante
Coluna com chicanas	18-32	1,2-1,8	5-10	10-15	Recuperação de ácido acético
Torre agitada	15-30	0,3-0,6	80-100	30-60	Farmacêutica e químicos orgânicos

HTU: altura de uma unidade de transferência

Quando o processo recorre a mais que um extrator do tipo misturador-decantador, estes podem operar em co-corrente e em contra-corrente. A operação em contra-corrente é mais eficiente e nesta o refinado torna-se a alimentação do misturador seguinte, onde contacta com extrato intermédio ou com solvente fresco (McCabe et al., 2005). Na Figura 6 representam-se duas configurações distintas para extratores do tipo misturador-decantador.



**Figura 6** - Configurações de extratores do tipo misturador-decantador. Adaptado de Geankoplis (2003)

Nestas configurações a velocidade de extração é proporcional ao coeficiente de transferência de massa, à fração volumétrica da fase dispersa (*hold-up*) no misturador e à área interfacial. Os misturadores-decantadores permitem o tratamento de elevados caudais com grande eficiência de extração, com a desvantagem de apresentarem grandes volumes e envolvem elevados custos de investimento e de operação (Azevedo e Alves, 2009).

Sendo a extração uma etapa de purificação o solvente deve ser posteriormente removido do extrato ou do refinado ou de ambos. Assim, outros equipamentos auxiliares são necessários, como colunas de destilação, evaporadores, permutadores ou condensadores que por vezes são mais dispendiosos que o equipamento de extração em si (McCabe et al., 2005). Para além do custo do equipamento, num processo de extração típico apenas 3% dos custos de operação são relativos ao extrator, sendo a restante fração respeitante às operações de separação adicionais (Azevedo e Alves, 2009).

### 4.3. Extração reativa

A extração pode ser apenas um processo físico mas também um processo químico. A extração reativa é um processo de separação que envolve a reação do soluto e posterior dissolução no solvente.

No passado recente a extração reativa, em conjunto com outros métodos de intensificação de processos, tem ganho importância como operação de recuperação devido a razões económicas, ambientais e de segurança. A junção das operações unitárias de reação e separação é mais eficiente face às operações isoladas: a reação melhora a separação devido ao aumento da taxa de transferência de massa e/ou a separação leva a maiores conversões na reação. (Wasewar, 2012).

A extração reativa compreende vários passos: reação química e transferência de massa. A reação entre o agente extrativo presente no solvente e o soluto forma um composto intermédio, sendo este extraído para o solvente. O solvente é selecionado de modo a que o composto intermédio tenha maior afinidade com este do que com o diluente (Datta et al., 2015). De realçar que a extração reativa depende de vários fatores que afetam tanto a reação como a extração. Esses fatores são a composição da alimentação, a composição do solvente e suas propriedades, o tipo de compostos formados, a temperatura e o pH (Datta et al., 2015).

No Capítulo 3, subsecção 3.3.1., foram apresentadas as reações do DNF e do TNF (Equações 3 e 4) que ocorrem no processo de extração reativa em estudo.

## 5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

---

Na indústria ou nos laboratórios, por meio de um plano de amostragem e experiências com recurso a equipamento analítico, obtém-se informação bruta sobre os processos que deve ser alvo de tratamento e estudo. O conjunto de dados obtidos deve ser cuidadosamente analisado para compreender todos os aspetos que os dados possam revelar e extrair o máximo de informação destes.

A informação recolhida sobre as variáveis em análise é muitas vezes tratada por meio de modelos estatísticos. Um modelo estatístico é uma forma simples de descrever um estado ou um processo, não é uma hipótese nem uma teoria, não sendo, como uma hipótese científica, possível de verificar diretamente numa experiência. Não existem modelos falsos ou verdadeiros, mas sim aqueles que conseguem gerar boas hipóteses verificáveis que são relevantes para um determinado problema ou não (Yan e Su, 2009).

A regressão, principalmente a regressão linear, apresenta-se como um método conceptualmente simples para definir as relações funcionais entre as variáveis (Chatterjee e Hadi, 2006). Esta é uma das ferramentas estatísticas mais utilizadas devido ao facto de ser acessível. A sua utilização acontece num leque alargado de áreas do saber com aplicações diversas, como a medicina, a biologia, a agricultura, a economia, a engenharia ou mesmo a sociologia (Yan e Su, 2009).

Um aspeto interessante a examinar é o efeito de algumas variáveis noutras. Em alguns casos as relações entre as variáveis não são complexas. Contudo, frequentemente as relações entre as variáveis são dificilmente descritas em termos simples, aproximando as relações entre as variáveis com funções matemáticas, como polinómios (Draper e Smith, 1998).

A regressão permite avaliar a importância individual de uma variável num determinado processo, analisar o efeito da alteração das variáveis de entrada ou prever o valor da variável de saída tendo em conta determinados valores para as variáveis de entrada. Podem considerar-se os seguintes passos na utilização de ferramentas de regressão (Chatterjee e Hadi, 2006):

- **Definição do problema:** etapa de formulação do problema. Orientará as etapas seguintes e o desenvolvimento do trabalho, devendo estabelecer-se problemas e objetivos claros e concretos que motivam o estudo.
- **Seleção de variáveis potencialmente relevante:** de acordo com o problema enunciado procede-se à avaliação *à priori* das variáveis que podem estar envolvidas no processo.
- **Aquisição de dados:** a obtenção de dados deve ser planificada, utilizando as técnicas mais adequadas à aquisição de dados, tendo em conta as suas características.
- **Especificação do modelo:** o perfil do modelo que relaciona a variável de saída com um conjunto de variáveis de entrada pode ser definido inicialmente por peritos da área de estudos através daquilo que é o conhecimento já existente ou por outros juízos subjetivos. Esta especificação apenas diz respeito ao tipo de equação usada para ajustar os dados, podendo ser confirmada ou refutada posteriormente. Genericamente podem-se adotar dois tipos de modelos: lineares e não lineares.
- **Escolha do método de ajuste:** definido o tipo de modelo a etapa seguinte diz respeito à seleção do método para a determinação dos parâmetros intrínsecos a esse modelo com base nos dados recolhidos. Existem vários métodos de estimação de parâmetros: o método dos componentes principais, o método dos mínimos quadrados e o método de máxima verosimilhança.
- **Ajuste do modelo:** o ajuste consiste na determinação dos melhores coeficientes do modelo selecionado que permitem ajustar o modelo aos dados recolhidos.
- **Validação do modelo e crítica:** deve-se verificar se o modelo obtido satisfaz os pressupostos estabelecidos e o propósito para o qual foi desenvolvido.
- **Utilização do modelo:** utiliza-se o modelo para solução do problema definido.

## 5.1. Análise Exploratória de Dados

A análise exploratória de dados (*Exploratory Data Analysis* – EDA) é uma ferramenta amplamente utilizada e tem como finalidade estudar os dados recolhidos antes de aplicar uma técnica de regressão. O resultado desta análise é o entendimento dos dados e a compreensão de relações e padrões existentes entre as variáveis. A ferramenta de estatística descritiva é utilizada na EDA para condensar a informação recolhida. A EDA promove o desenvolvimento de hipóteses de relação entre variáveis antes de gerar modelos (Behrens, 1997).

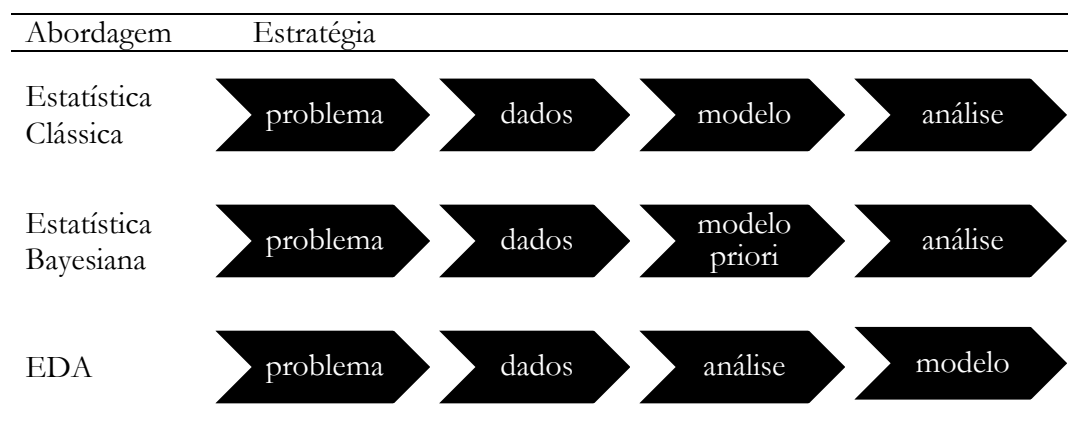
A EDA ganhou relevância e popularizou-se por permitir detetar erros, verificar pressupostos, seleccionar preliminarmente modelos apropriados, determinar relações entre as variáveis explicativas e avaliar se as relações entre as variáveis explicativas e variáveis dependentes são direta ou inversamente proporcionais e quão forte é essa relação (Seltman, 2014).

Ao aplicar a EDA podem considerar-se as seguintes etapas (Paiva e Lauretto, 2011):

1. Preparação dos dados para posterior análise estatística.
2. Representação da distribuição de cada variável individualmente.
3. Representação gráfica das variáveis para encontrar relações entre as variáveis e quantificar o seu grau de inter-relação.
4. Identificação de *outliers*, caso existam.
5. Avaliação da ausência de dados que permitiriam uma melhor análise, caso falem.
6. Avaliação, caso necessário, de pressupostos, como linearidade.

Na comparação desta técnica com a estatística clássica e com a estatística Bayesiana, como mostra a Tabela 5, a EDA pode ser capaz de conduzir ao desenvolvimento de um melhor modelo através da análise prévia dos dados, não sendo imposto um modelo (Paiva e Lauretto, 2011).

**Tabela 5** - Comparação entre diferentes abordagens estatísticas (Paiva e Lauretto, 2011).



Na EDA as técnicas gráficas apresentam um papel importante na identificação de tendências e pressupostos. Os gráficos conseguem representar simultaneamente os valores que as várias variáveis assumem e permitem a identificação de padrões, contrariamente a expressões algébricas que condensam atributos e deixam de transmitir esses mesmos padrões.

A análise não gráfica envolve o cálculo de estatísticas das variáveis. De seguida indicam-se algumas estatísticas e parâmetros comumente utilizados no tratamento estatístico (Guimarães e Cabral, 1997).

- **Valor mínimo e máximo:** correspondem ao menor e maior valor que a variável assume. Não indica apenas a amplitude do intervalo considerado, mas também a gama utilizada.
- **Média ( $\bar{x}$ ):** medida de localização, traduz a tendência central e relaciona-se com os valores típicos da distribuição.
- **Variância amostral ( $s^2$ ):** medida de dispersão, traduz a distância dos pontos relativamente a um valor central (a média).

## 5. Análise estatística

• **Desvio-padrão (s):** corresponde à raiz quadrada da variância. Numa distribuição normal cerca de 95% dos valores encontram-se no intervalo compreendido entre  $\bar{x}-2s$  e  $\bar{x}+2s$ .

• **Coefficiente de variação (CV):** também considerado uma medida de dispersão. O CV fornece a informação da grandeza do desvio padrão comparativamente à média. É definido pela razão entre o desvio padrão e a média. Por ser um valor adimensional é útil na comparação de variáveis quando a média é diferente. Quanto maior o CV maior a dispersão dos dados.

A construção de modelos deve ser feita com base em pressupostos teóricos e hipóteses a testar. Contudo, existindo informação prévia sobre o sistema, a análise dessa informação permite aumentar a compreensão do problema. O recurso a gráficos como ferramenta exploratória permite inferir relações e sugerir modelos, sendo por isso utilizados previamente à construção de modelos (Chatterjee e Hadi, 2006).

Quando se analisam dados correspondentes a várias variáveis, a representação ideal seria aquela que possuísse tantas dimensões quantas as variáveis a analisar (Chatterjee e Hadi, 2006). Todavia, tal só se torna possível quando o número de variáveis é reduzido. A representação gráfica funcional consiste na representação de pares de variáveis em gráficos de dispersão. Através da representação de cada par de variáveis é possível explorar as relações existentes entre estas e identificar padrões e tendências.

De forma a melhor identificar as relações existentes entre as variáveis, os dados são muitas vezes reduzidos à mesma escala. Esta conversão dos dados é conhecida por *autoscaling* e elimina a influência das unidades em que as variáveis estão expressas na identificação de padrões. O *autoscaling* é efetuado dividindo a diferença entre cada valor que a variável toma e a média dos valores dessa variável pelo desvio padrão dessa mesma variável. Desta forma as variáveis apresentam uma distribuição normal, de média nula e desvio padrão unitário.

A representação gráfica dos dados, para além de permitir a identificação de tendências permite também a identificação de *outliers*. Pode definir-se o *outlier* como uma observação ou subconjunto de observações que parece ser inconsistente com o restante conjunto de dados (Behrens, 1997).. Os *outliers* podem dever-se a pontos recolhidos erradamente, pontos que não traduzem a realidade em estudo ou podem corresponder a pontos bem recolhidos que não seguem a tendência dos restantes. No caso de ajustes, os *outliers* exercem uma influência indevida nestes. No caso de eliminação do ponto, o ajuste altera-se significativamente. Os pontos identificados como *outliers* podem ou não ser retirados, não correspondendo necessariamente a más observações mas sim pontos que podem acrescentar informação adicional aos dados sugerindo, por exemplo, que os dados não vêm de uma população normal ou que o modelo é não linear (Chatterjee e Hadi, 2006).

A análise exploratória de dados permite também compreender se os pontos experimentais obtidos são suficientes ou se é necessário recolher mais pontos antes de prosseguir a análise dos dados. Tal pode justificar-se quando, por exemplo, existem zonas pouco claras das quais não se consegue extrair nenhuma conclusão concreta ou zonas do espectro que não foram analisadas.

### 5.2. Regressão Estatística

Do conjunto de variáveis em estudo é necessário estabelecer dois grupos: as variáveis de entrada ou independentes, que atuam como regressoras, e as variáveis de saída ou dependentes, que traduzem a resposta do sistema em estudo. Interessa, pois, perceber como variáveis de entrada afetam as variáveis de saída. A definição das variáveis depende do estudo efetuado, dos objetivos e daquilo que se pretende traduzir (Draper e Smith, 1998). As variáveis de entrada designam-se genericamente por X e as variáveis de saída por Y <sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Utiliza-se letra maiúscula (X) para designar a variável e letra minúscula (x) para designar o valor que a variável toma em determinada observação.

Quando a equação da regressão apenas apresenta uma variável de entrada esta é denominada por equação de regressão simples. Havendo mais que uma variável toma a designação de equação de regressão múltipla. Em certos casos a variável de resposta pode corresponder a um conjunto de variáveis ( $Y_1, Y_2, \dots, Y_p$ ) que se encontram relacionadas com o mesmo conjunto de regressores ( $X_1, X_2, \dots, X_k$ ). Quando a regressão consiste em apenas uma variável de saída tem a designação de regressão univariável. Havendo duas ou mais variáveis de saída a regressão denomina-se de regressão multivariada (Chatterjee e Hadi, 2006).

A resposta  $Y$  pode ser relacionada com um conjunto  $k$  de variáveis de entrada segundo um modelo de regressão  $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \epsilon$ , em que a função  $f(X_1, X_2, \dots, X_k)$  descreve a relação entre as variáveis e  $\epsilon$  corresponde ao erro que se comete pela aproximação efetuada no modelo (Chatterjee e Hadi, 2006).

### 5.2.1. Regressão linear múltipla (RLM)

Se a relação entre as variáveis de saída e  $Y$  for linear obtém-se um modelo de regressão linear como indicado na Equação 8 onde  $\beta_k$  corresponde aos coeficientes de regressão associados a cada regressor (Chatterjee e Hadi, 2006).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon \quad (8)$$

Modelos do tipo  $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2^2 + \epsilon$  ou  $Y = \beta_0 + \beta_1 \ln(X_1) + \epsilon$  são modelos lineares apesar das relações entre  $X$  e  $Y$  não se traduzirem em funções lineares (Chatterjee e Hadi, 2006). O modelo linear pode ser escrito na sua forma matricial conforme a Equação 9 onde  $Y$  é o vetor das variáveis dependentes ( $n \times 1$ ),  $X$  é a matriz das variáveis independentes ( $n \times (k+1)$ ) e  $\beta$  ( $(k+1) \times 1$ ) e  $\epsilon$  ( $n \times 1$ ) os vetores dos coeficientes e dos erros, respetivamente.

$$Y = X\beta + \epsilon \quad (9)$$

A resposta estimada através de uma equação de regressão é indicada pela Equação 10 onde  $\hat{y}_i$  é o valor previsto pelo modelo para a variável de saída  $Y$ . Note-se que cada coeficiente de regressão  $\beta_k$  é estimado por  $b_k$  a partir dos dados (Walpole et al., 2012).

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_{1i} + b_2 x_{2i} + \dots + b_k x_{ki} \quad (10)$$

Numa regressão consideram-se três tipos de resíduos conforme descrito na Tabela 6 onde  $y_i$  é o valor da observação  $i$  da variável de saída e  $\bar{y}$  o valor da média da variável  $Y$ . Os erros relacionam-se através da Equação 11.

$$SST = SSR + SSE \quad (11)$$

**Tabela 6** - Decomposição dos resíduos envolvidos na regressão.

	Designação	Expressão	Grau de liberdade (GL)
SST	soma total dos quadrados dos desvios <i>total sum of squared deviations</i>	$SST = \sum (y_i - \bar{y})^2$	n-1
SSR	soma dos quadrados da regressão <i>sum of squares due to regression</i>	$SSR = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	k
SSE	soma dos quadrados dos resíduos <i>sum of squares of the residuals (errors)</i>	$SSE = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-k-1

A regressão consiste em determinar os coeficientes de regressão  $\beta_k$  que melhor ajustam os dados a uma expressão matemática. No caso do método dos mínimos quadrados pretende-se minimizar a soma dos quadrados dos resíduos SSE (Walpole et al., 2012). Pela introdução da expressão matricial na expressão do SSE, obtém-se a Equação 12.

$$SSE = (y - Xb)^T (y - Xb) \quad (12)$$

A minimização de SSE traduz-se em determinar o valor que torna nula a primeira derivada de SSE em ordem a  $\beta$ , conduzindo à Equação 13.

$$(X^T X)b = X^T y \Leftrightarrow b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (13)$$

### 5.2.2. Testes de hipóteses em RLM e intervalos de confiança

Os testes de hipóteses aos modelos RLM permitem verificar a utilidade do modelo construído. Os testes de hipótese efetuados baseiam-se nos três seguintes pressupostos sobre os erros  $\epsilon_i$ : ser independente, seguir uma distribuição normal e ter média nula e variância  $\sigma^2$  constante (Montgomery, 2005).

As variâncias dos estimadores  $b_k$ , estimadores dos coeficientes de regressão  $\beta_k$ , são obtidas a partir de uma estimativa para a variância destes ( $s^2$ ) dada pelo SSE de acordo com a Equação 14 que representa a razão entre o SSE e o seu grau de liberdade.

$$s^2 = \text{SSE} / (n - k - 1) \quad (14)$$

A análise da variância permite avaliar se a relação entre variáveis dependentes e independentes é casual ou explicada pelo modelo. Para tal faz-se o teste de hipóteses à hipótese nula  $H_0$ :  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_k = 0$  que significa que não há relação entre qualquer  $X_k$  e  $Y$ . A rejeição de  $H_0$  significa que a equação que relaciona as variáveis não é uma constante. A análise da variância envolve o teste-F e pode condensar-se na Tabela 7 (Walpole et al., 2012).

**Tabela 7** - Tabela ANOVA de análise da variância.

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F</b>
Regressão	SSR	k	MSR = SSR/k	$F_0 = \text{MSR}/\text{MSE}$
Erro	SSE	$n - (k+1)$	MSE = SSE/[ $n - (k+1)$ ]	
Total	SST	$n - 1$		

O SSR pode ser utilizado para indicar se o modelo é adequado para explicar a situação real através do teste de hipótese  $H_0$  verificando se a regressão é ou não significativa através do teste-F de acordo com a Equação 15.

$$F_0 = \frac{\text{SSR}/k}{\text{SSE}/(n - k - 1)} = \frac{\text{SSR}/k}{s^2} \quad (15)$$

A hipótese  $H_0$  é rejeitada para um nível de significância  $\alpha$  quando  $F_0 > F_{\alpha(k, n-k-1)}$ . O valor-p da estatística F é uma medida da probabilidade da hipótese nula ser verdadeira, pelo que o modelo é significativo quanto mais baixo for esse valor, preferencialmente nulo. O modelo apresenta significado estatístico se o valor-p for inferior ao grau de confiança que se estabelece (Montgomery, 2005).

Um critério que é amplamente utilizado para ilustrar a qualidade do ajuste do modelo de regressão é o coeficiente de determinação  $R^2$  dado pela Equação 16 (Walpole et al., 2012).

$$R^2 = \frac{\text{SSR}}{\text{SST}} = 1 - \frac{\text{SSE}}{\text{SST}} \quad (16)$$

$R^2$  pode ser interpretado como a fração da variação de  $Y$  que é explicada pelas variáveis regressoras do modelo.  $R^2$  encontra-se compreendido entre 0 e 1. Se  $R^2$  é próximo de 1, então as variáveis regressoras explicam a grande variação de  $Y$  gerando um bom ajuste. Note-se que um ajuste com  $R^2 = 1$  significa que o ajuste é perfeito, não significando necessariamente que o modelo prevê bem os resultados. Quando se adicionam variáveis, ou seja, quando  $n-k-1$  diminui,  $R^2$  não diminui. Assim, associado ao  $R^2$  encontra-se o coeficiente de determinação de ajuste,  $R^2_{\text{adj}}$ , que tem em conta o número de regressores. O  $R^2_{\text{adj}}$  obtém-se pela Equação 17 (Walpole et al., 2012).



$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - \frac{\text{SSE}/(n - k - 1)}{\text{SST}/(n - 1)} \quad (17)$$

Tipicamente, a adição de variáveis ao modelo tem um efeito contrário no  $R^2$  e no  $R_{\text{adj}}^2$ , aumentando o primeiro e diminuindo o segundo indicador. O  $R_{\text{adj}}^2$  previne a seleção de modelos sobreajustados (Walpole et al., 2012). A adição de variáveis pode fazer aumentar o valor de  $R^2$  sem que tal contribua com significância estatística para o modelo (Montgomery, 2005). Quando  $R^2$  e  $R_{\text{adj}}^2$  diferem substancialmente pode indicar que existem termos do modelo que não apresentam significância estatística.

Efetuar teste de hipóteses aos coeficientes de regressão individualmente permite verificar se a variável à qual ele está associado contribui com significância estatística para o modelo. A hipótese nula  $H_0: \beta_j=0$  ( $j=1,2,\dots,k$ ), não sendo rejeitada, indica que a variável  $X_j$  pode ser removida do modelo (Montgomery, 2005).

A estatística  $t$ , Equação 18, permite testar a hipótese e construir intervalos de confiança para  $\beta_j$ , onde  $C_{jj}$  é o elemento diagonal de  $(X^T X)^{-1}$  correspondente ao estimador  $b_j$ . A hipótese nula é rejeitada se  $|t_0| > t_{\alpha/2, n-k-1}$ . O denominador da equação anterior é chamado de desvio padrão (dp) do estimador do coeficiente de regressão  $b_j$  (Montgomery, 2005).  $t_{\alpha/2, n-k-1}$  corresponde ao valor da distribuição- $t$  com  $n-k-1$  graus de liberdade.

$$t_0 = \frac{b_j}{\sqrt{s^2 C_{jj}}} = \frac{b_j}{\text{dp}(b_j)} \quad (18)$$

Na análise aos coeficientes de regressão interessa também construir intervalos de confiança. Tal acontece no pressuposto enunciado anteriormente em que os erros têm média nula e variância  $\sigma^2$  constante. Para um grau de confiança de  $100(1-\alpha)\%$  o intervalo de confiança para o coeficiente de regressão  $\beta_j$  é definido pela Equação 19. Para a resposta do modelo  $y_0$ , o seu intervalo de confiança é definido pela Equação 20 a partir do conjunto de valores da observação  $x_0^T = [1, x_{1,0}, x_{2,0}, \dots, x_{k,0}]$  (Montgomery, 2005).

$$b_j - t_{\alpha/2, n-k-1} \sqrt{s^2 C_{jj}} \leq \beta_j \leq b_j + t_{\alpha/2, n-k-1} \sqrt{s^2 C_{jj}} \quad (19)$$

$$\widehat{y}_0 - t_{\alpha/2, n-k-1} \sqrt{s^2 (1 + x_0' (X'X)^{-1} x_0')} \leq y_0 \leq \widehat{y}_0 + t_{\alpha/2, n-k-1} \sqrt{s^2 (1 + x_0' (X'X)^{-1} x_0')} \quad (20)$$

### 5.2.3. Seleção de variáveis

Conforme referido anteriormente, a adição de variáveis a um modelo nem sempre contribui para a melhoria do ajuste dos dados. Referiu-se também existirem variáveis cujo coeficiente de regressão tem significado estatístico, enquanto noutros casos não tem. Importa, pois, definir métodos e estratégias para selecionar variáveis que integrem um modelo estatístico.

Os métodos mais utilizados são o método exaustivo (*best subset*), o método progressivo (*forward addition*), o método regressivo (*backward elimination*) e os métodos de regressão passo a passo (*stepwise*) (Guimarães e Cabral, 1997).

O método exaustivo caracteriza-se pela construção de modelos de acordo com todas as combinações possíveis. A seleção do modelo efetua-se de acordo com um critério definido relativamente ao erro, ao  $R^2$  ou à significância dos coeficientes de regressão. Deve evitar-se este método para casos em que há um número de potenciais regressores elevado (para 10 regressores implica construir 1023 modelos). O método progressivo e o método regressivo consistem na adição ou remoção de regressores, respetivamente, efetuando em cada passo o cálculo da estatística-F. Quando um regressor apresenta coeficiente de regressão com significância estatística esse regressor é incluído, caso contrário é excluído do modelo. Os métodos passo a passo são semelhantes aos progressivo e regressivo com a diferença que um regressor removido pode ser

posteriormente incorporado ou um incorporado pode ser posteriormente removido, situações que não acontecem nos métodos anteriores.

A seleção de variáveis apresenta elevada importância para casos em que há colinearidade. A colinearidade designa a existência de elevada correlação entre dois ou mais regressores (Guimarães e Cabral, 1997). Tal acontece quando a proporção da variação total da variável de saída que é explicada por um regressor é semelhante à que é explicada por outro ou quando um dos regressores já se encontra no modelo e a inclusão do segundo não conduz ao aumento da explicação sobre a variação da variável de saída. Quando se verifica colinearidade a estatística-F é significativa mas os coeficientes individuais podem não o ser. Na presença de colinearidade o modelo não prevê bons resultados mesmo que o ajuste seja bom. A análise da colinearidade pode ser feita pela análise do valor de  $C_{jj}$  também designado como fator de inflação da variância (VIF – *variance inflation factor*). Quando  $VIF < 5$  a colinearidade não é um problema, ao passo que quando  $VIF > 10$  a colinearidade é um problema.

Uma forma de evitar a colinearidade é construir o modelo estatístico onde os coeficientes de regressão  $\beta_k$  não são determinados pelo método dos mínimos quadrados mas através do método dos mínimos quadrados parciais (PLS – *partial least squares*). A análise da variância descrita anteriormente aplica-se também a modelos deste tipo.

#### 5.2.4. Regressão PLS

Para melhor compreensão da regressão PLS é necessário abordar a análise aos componentes principais (PCA – *principal component analysis*) e a regressão aos componentes principais (PCR – *principal component regression*). Os métodos PCR e PLS derivam da análise PCA.

A motivação para utilizar o método PCA é encontrar um conjunto de variáveis de menor dimensão capazes de estabelecer as relações presentes nos dados. Este é o objetivo da análise fatorial: reduzir a dimensão dos dados, reduzindo a complexidade da interação entre variáveis. De acordo com Johnson e Wichern (2007), os métodos dos componentes principais e o da máxima verosimilhança são os mais utilizados na análise fatorial para a determinação do número e carga dos fatores, sendo os componentes principais uma aproximação dos fatores.

Nos métodos anteriores introduz-se o conceito de componente principal. A capacidade explicativa da variabilidade presente nos dados através de um conjunto reduzido é conseguida pelo número de componentes principais independentes entre si. Nestes métodos as variáveis a utilizar devem ser autoescaladas para melhor retirar dos dados a variabilidade existente sem interferência das unidades em que as variáveis se encontram expressas (Chatterjee e Hadi, 2006).

Considerando o conjunto  $X^*$  que condensa todas as variáveis (dependentes ou independentes), obtém-se o conjunto de variáveis  $Z^*$  autoescalado.

A relação existente entre as variáveis patente na forma matricial na Equação 21 é uma combinação linear com pesos atribuídos a cada variável que se obtém pelos coeficientes do vetor próprio da matriz de variâncias-covariâncias: os *loadings* ( $L$ ). A relação introduz o conceito de *score* ( $T$ ) que traduz informação sobre as variáveis. Os *scores* são as projeções ortogonais de cada observação nos eixos definidos pelos *loadings* de cada componente principal. Na expressão o índice  $c$  designa o componente principal  $c$ ,  $L_c$  é o vetor dos *loadings* ( $l \times 1$ ),  $T_c$  é o vetor dos *scores* ( $n \times 1$ ) e  $Z$  é a matriz ( $n \times l$ ) em que cada variável adimensionalizada corresponde a uma coluna.

$$T_c = Z * L_c \quad (21)$$

A análise PCA permite tirar conclusões dos dados não gerando uma expressão matemática que relaciona variáveis. A regressão PCR utiliza os princípios do PCA para determinar as relações existentes entre variáveis por meio da aplicação dos princípios da regressão linear. A relação matricial entre as variáveis é, então,  $Y = T\beta + E$  cuja solução vem expressa na Equação 22 (Geladi e Kowalski, 1986).

$$\beta = (T^T T)^{-1} T^T Y \quad (22)$$

Na regressão PLS, para além de se explicar a variabilidade presente nas variáveis de entrada, procura-se explicar a variabilidade em Y, modificando o modelo de modo a maximizar a covariância entre os *scores* de Z e Y. Um aspeto importante neste método prende-se com a escolha do número de componentes principais a utilizar. É possível remover aqueles cuja variância seja muito pequena, não sendo desejável remover aqueles que apresentam elevada correlação com Y (Jolliffe, 2002).

O número de componentes principais é uma propriedade muito importante num modelo PLS. Um dos métodos utilizados para identificar esse valor é a validação cruzada. A validação cruzada calcula o parâmetro PRESS (soma dos quadrados dos resíduos previstos – *predicted residual sums of squares*) (Geladi e Kowalski, 1986).

A validação cruzada consiste em dividir o conjunto de dados em k subconjuntos, utiliza k-1 conjuntos para avaliar o modelo, testando os resultados com o conjunto não utilizado. O PRESS apresenta-se como um indicador da qualidade de previsão definido na Equação 23 onde  $\hat{y}_i$  é o valor estimado pela validação cruzada para a observação i (Yan e Su, 2009).

$$\text{PRESS} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (23)$$

O PRESS pode relacionar-se com uma aproximação de  $R^2$ , o coeficiente de determinação de previsão,  $R^2_{\text{pred}}$  de acordo com a Equação 24 (Montgomery, 2005).

$$R^2_{\text{prev}} = 1 - \frac{\text{PRESS}}{\text{SST}} \quad (24)$$

O número de componentes a adotar é aquele que torna menor o valor de PRESS, ou seja, o que torna maior o valor de  $R^2_{\text{prev}}$  (Geladi e Kowalski, 1986).

De entre todos os regressores existem aqueles que são mais úteis na explicação da variação em X que os restantes. A contribuição dos regressores pode ser avaliada através da importância da variável para a projeção – *Variable Importance for the Projection* –, o VIP. Com base no valor desta estatística é possível selecionar regressores e, com isso, diminuir o conjunto de regressores a utilizar (Cox e Gaudard, 2013).

Regressores que simultaneamente apresentem baixos valores de VIP e de coeficiente de regressão (em módulo) podem ser removidos do modelo. Existem autores que consideram a linha de corte em  $\text{VIP}=0,8$  e outros em  $\text{VIP}=1,0$  (Cox e Gaudard, 2013). No presente trabalho foram excluídos os regressores cujo  $\text{VIP}<0,8$ .

### 5.2.5. Adequação do modelo

Construído um modelo é necessário verificar se é possível utilizar o resultado obtido na previsão de novos valores e se os pressupostos utilizados na construção do modelo se verificam: relação linear entre cada um dos regressores e Y, erro com média nula e variância constante e erro com distribuição normal.

Tais pressupostos verificam-se quando (Montgomery et al., 2007):

- Num gráfico de resíduos normalizados em função de cada uma das variáveis a distribuição é aleatória numa banda horizontal em zero.
- Num gráfico de resíduos em função de Y a distribuição é também aleatória e centrada em zero. A verificação da variância faz-se num gráfico de resíduos por ordem da observação que os gerou, distribuídos aleatoriamente em torno de zero.
- O histograma dos resíduos se assemelha a uma distribuição normal ou quando a distribuição de resíduos em função da percentagem cumulativa é semelhante à reta da distribuição normal.

### 5.2.6. Validação do modelo

A validação do modelo, que antecipa a sua aplicabilidade futura, pode ser realizada de acordo com duas vias:

- Validação cruzada: utiliza o conjunto de dados originais distribuídos em grupos, de acordo com referido anteriormente.
- Validação externa: pressupõe a utilização de um novo conjunto de dados (conjunto teste) diferente do conjunto de dados que originou a construção do modelo (conjunto treino).

Com a utilização da validação cruzada é possível calcular parâmetros relativos à qualidade de previsão do modelo, à semelhança do que acontece com o ajuste.

Um desses parâmetros relativos à qualidade de previsão é a raiz do erro quadrado médio de previsão – RMSEP (*Root Mean Squared Error of Prediction*) – que relaciona o valor observado para a variável de saída do conjunto teste e o valor previsto pelo modelo utilizando os dados do conjunto teste, de acordo com a Equação 25 (Esbensen et al., 2002).

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum(\hat{y}_i - y_i)^2}{n_t}} \quad (25)$$

A utilização do RMSEP permite comparar diferentes modelos independentemente de como foram obtidos, das variáveis que foram selecionadas ou de quantos componentes foram selecionados. Note-se que quando acontece uma transformação da variável de saída, por exemplo  $\ln(Y)$ , o RMSEP expressa-se nas unidades do logaritmo de  $Y$ , sendo  $\text{RMSEP}(Y)$  diferente da exponencial de  $\text{RMSEP}(\ln Y)$ , pelo que uma conversão prévia de unidades é necessária (Esbensen et al., 2002).

É, ainda, possível expressar o RMSEP na forma normalizada – NRMSEP – de acordo com a Equação 26. Tal permite comparar modelos com diferentes escalas (Martin et al., 2014).

$$\text{NRMSEP} = \frac{\text{RMSEP}}{\max(y_i) - \min(y_i)} \quad (26)$$

# SECÇÃO 11

RESULTADOS E CONCLUSÕES

---

## 6. MODELOS ESTATÍSTICOS

As etapas de análise estatística foram enunciadas no Capítulo 5. A primeira consiste na definição do problema. Nesta fase é importante identificar os parâmetros que influenciam a lavagem alcalina do MNB, para posterior otimização das condições operatórias.

O estudo é efetuado após terem sido concluídas as etapas de seleção de variáveis e aquisição de dados. Os dados recolhidos vão aqui ser estudados para deles extrair a máximo de informação que, numa fase posterior, permitirá obter modelos estatísticos que espelhem a realidade deste processo.

Os valores apresentados nesta secção são valores normalizados. Quando se utilizam variáveis e valores autoescalados, estes são referenciados com o símbolo \*.

### 6.1. Caracterização das variáveis e dos dados

Os dados analisados foram obtidos laboratorialmente por Cardoso (2013) e Fuentes (2014). Os procedimentos laboratoriais usados encontram-se no Anexo I e os dados obtidos no Anexo II.

Nos ensaios efetuados testaram-se diferentes condições de operação na extração de NF do MNB, sendo determinada a concentração de NF no final da extração. Assim, testou-se a influência da temperatura, da razão mássica entre a água de lavagem e a fase orgânica, das concentrações de NF presentes na água de lavagem e da concentração de amónia [NH<sub>3</sub>] e de carbonato de amónio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] na água de lavagem.

A Tabela 8 condensa as variáveis utilizadas no estudo de Cardoso (2013) e Fuentes (2014) que se relacionam no diagrama simplificado do processo (Figura 7).

**Tabela 8** - Variáveis do processo em análise.

	Variável	Unidades
R	Razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar	kg <sub>água</sub> /kg <sub>MNB</sub>
T	Temperatura da lavagem	°C
DNF <sub>FO</sub>	Concentração de DNF no MNB antes da lavagem	ppm
TNF <sub>FO</sub>	Concentração de TNF no MNB antes da lavagem	ppm
DNF <sub>FA</sub>	Concentração de DNF na água de lavagem	ppm
TNF <sub>FA</sub>	Concentração de TNF na água de lavagem	ppm
NH <sub>3</sub>	Fração mássica de NH <sub>3</sub> na água de lavagem	% m/m
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fração mássica de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> na água de lavagem	% m/m
DNF	Concentração de DNF no MNB após a lavagem	ppm
TNF	Concentração de TNF no MNB após a lavagem	ppm
NF <sub>tot</sub>	Concentração total de NF no MNB após a lavagem	ppm
K <sub>DNF</sub>	Coefficiente de partição do DNF	ppm <sub>FA</sub> /ppm <sub>FO</sub>
K <sub>TNF</sub>	Coefficiente de partição do TNF	ppm <sub>FA</sub> /ppm <sub>FO</sub>

Após recolha dos dados, Cardoso (2013) e Fuentes (2014) verificaram que existiam algumas relações entre variáveis e de que forma estas afetam a lavagem do MNB.

Cardoso (2013) retirou as seguintes conclusões:

- O aumento da concentração de amónia na água de lavagem melhora a extração do DNF, piorando a extração do TNF.
- No cenário de baixa concentração de amónia na água de lavagem, o aumento da fração de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reduz a eficiência da lavagem.
- O aumento da fração de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reduz a remoção de NF, sendo esta tendência mais acentuada para o TNF.

- Para uma fração de cerca de 0,60 de  $\text{NH}_3$  um aumento da fração de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  não prejudica a remoção de DNF mas piora a remoção de TNF.
- O aumento da fração de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  melhora a remoção do DNF e prejudica a remoção do TNF. Globalmente, o aumento da eficiência de remoção do DNF não compensa a perda de eficiência da remoção do TNF.
- Para valores baixos de concentração de  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a eficiência da remoção do DNF é baixa, ao passo que a eficiência da remoção do TNF é elevada.
- A eficiência na lavagem do DNF é maior do que a eficiência da lavagem do TNF.

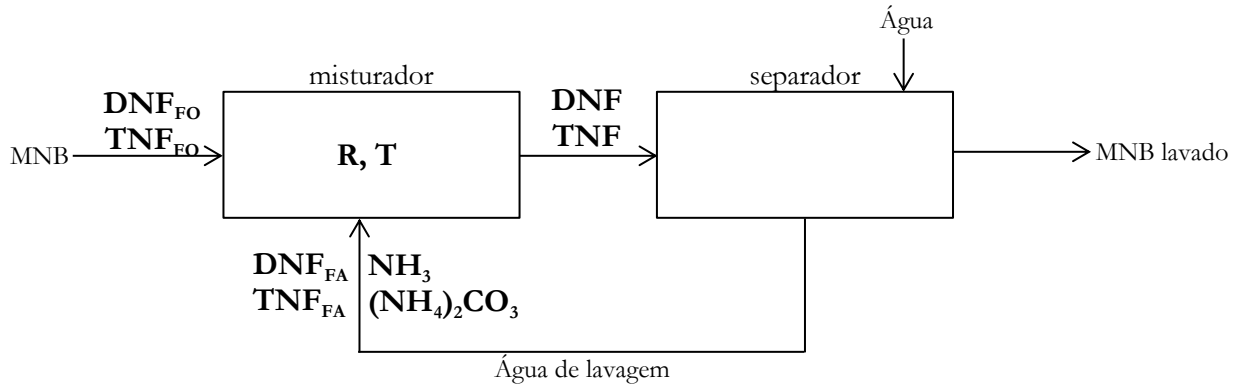


Figura 7 - Diagrama simplificado de um lavador com indicação das variáveis envolvidas.

Fuentes (2014) concluiu que:

- A diminuição da temperatura de operação aumenta a eficiência da remoção de NF. Como diminui a solubilidade da água no MNB facilita a remoção da água após a lavagem.
- A extração do DNF é mais sensível à temperatura que a extração do TNF.
- A eficiência da lavagem do MNB diminui para valores de R inferiores a 0,2; para valores superiores não há alterações significativas.
- A diminuição de R, na gama testada no primeiro lavador, não afeta a lavagem.
- Uma baixa concentração de amônia piora a extração do DNF e melhora a extração do TNF.
- Para uma concentração de amônia de cerca de 0,2 o aumento da fração de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  reduz a remoção de NF.
- Na ausência de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  o aumento da fração de  $\text{NH}_3$  aumenta a eficiência de remoção de DNF, mas piora a remoção do TNF.
- Efetuando a lavagem com água com baixa concentração de NF aumenta a eficiência da lavagem.

Relativamente ao tamanho da amostra existiam 60 observações do trabalho de Cardoso (2013) relativas ao primeiro lavador (ver Figura 4) e 72 observações de Fuentes (2014) das quais duas se referem ao primeiro lavador e as restantes ao segundo lavador (ver Figura 4), perfazendo um total de 132 observações. Estes dados foram tratados em conjunto obtendo-se as estatísticas e parâmetros que constam na Tabela 9, após a remoção de 4 pontos identificados como *outliers* como se descreve de seguida.

Dado que o estudo tem como finalidade a construção de um modelo estatístico referente à remoção de NF nos lavadores da CUF-QI, a identificação dos limites em que as variáveis foram analisadas é de particular importância. Estes são os limites de validade para os modelos, tendo a sua utilização fora dos intervalos considerados maior incerteza e erros desconhecidos.

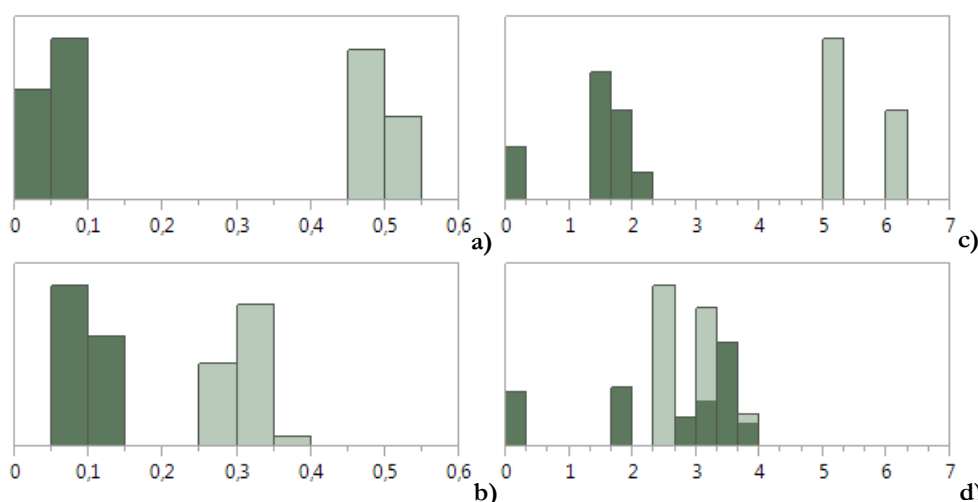
Relativamente à concentração de DNF e TNF na água de lavagem e no MNB verifica-se pela análise da variância ( $s^2$ ) que existe bastante dispersão dos dados principalmente na água de lavagem.

## 6. Modelos estatísticos

**Tabela 9** - Limites de análise, estatísticas e parâmetros das variáveis normalizadas.

Variável	Min	Max	$\bar{x}$	$s$	$s^2$	CV (%)
$R$	0,019	1,317	0,780	0,329	0,108	42,17
$T$	0,500	1,167	0,928	0,126	0,016	13,62
$DNF_{FO}$	0,028	0,502	0,256	0,218	0,048	85,04
$TNF_{FO}$	0,062	0,368	0,192	0,110	0,012	57,38
$DNF_{FA}$	0,000	6,051	3,262	2,065	4,263	63,30
$TNF_{FA}$	0,000	3,893	2,660	0,926	0,858	34,82
$NH_3$	0,000	2,850	0,767	0,775	0,601	101,00
$(NH_4)_2CO_3$	0,000	1,920	0,525	0,478	0,228	91,06
$DNF$	0,001	0,117	0,030	0,022	0,001	75,08
$TNF$	0,001	0,142	0,066	0,028	0,001	42,36
$Nftot$	0,003	0,249	0,098	0,044	0,002	45,43
$K_{DNF}$	0,031	1,224	0,487	0,252	0,064	51,80
$K_{TNF}$	0,376	4,101	0,970	0,695	0,483	71,64

A Figura 8 comprova esta conclusão uma vez que se verifica que estas variáveis se distribuem em dois conjuntos, um relativo ao primeiro lavador e outro ao segundo lavador da fábrica. No primeiro lavador existe maior concentração de DNF e TNF na fase orgânica, visto que o MNB ainda não sofreu a lavagem. A água de lavagem neste lavador é resultante do segundo lavador, pelo que contém concentrações de NF mais elevadas. No segundo lavador as variáveis caracterizam-se por baixos valores de NF quer na fase orgânica ( $DNF_{FO}$  e  $TNF_{FO}$ ), quer na fase aquosa ( $DNF_{FA}$  e  $TNF_{FA}$ ).



**Figura 8** - Análise da distribuição de variáveis a)  $DNF_{FO}$  b)  $TNF_{FO}$  c)  $DNF_{FA}$  d)  $TNF_{FA}$ . As barras mais escuras correspondem a valores do segundo lavador alcalino.

Como os dados se distribuem em dois grupos distintos, Figura 8, a distância entre estes e um valor médio é maior que numa situação em que os pontos se distribuem uniformemente em torno de um valor médio. Tal explica a elevada dispersão dos pontos considerados, logo, um elevado valor para o desvio padrão.

A maioria das variáveis apresenta um elevado desvio padrão,  $s$ , comparativamente à média,  $\bar{x}$ , o que se traduz em elevados valores do coeficiente de variação, CV. No caso da fração de  $NH_3$ , o desvio padrão e a média têm uma relação unitária. Situação semelhante dá-se com a fração de  $(NH_4)_2CO_3$ . Tal deve-se ao facto de se rastrear um conjunto de resultados experimentais de pequena amplitude e que assume valores baixos. Assim, o valor da média é reduzido e o valor do desvio padrão também e de dimensão semelhante. Já no caso da temperatura, a média é próxima da temperatura nominal de operação, tendo sido rastreada uma

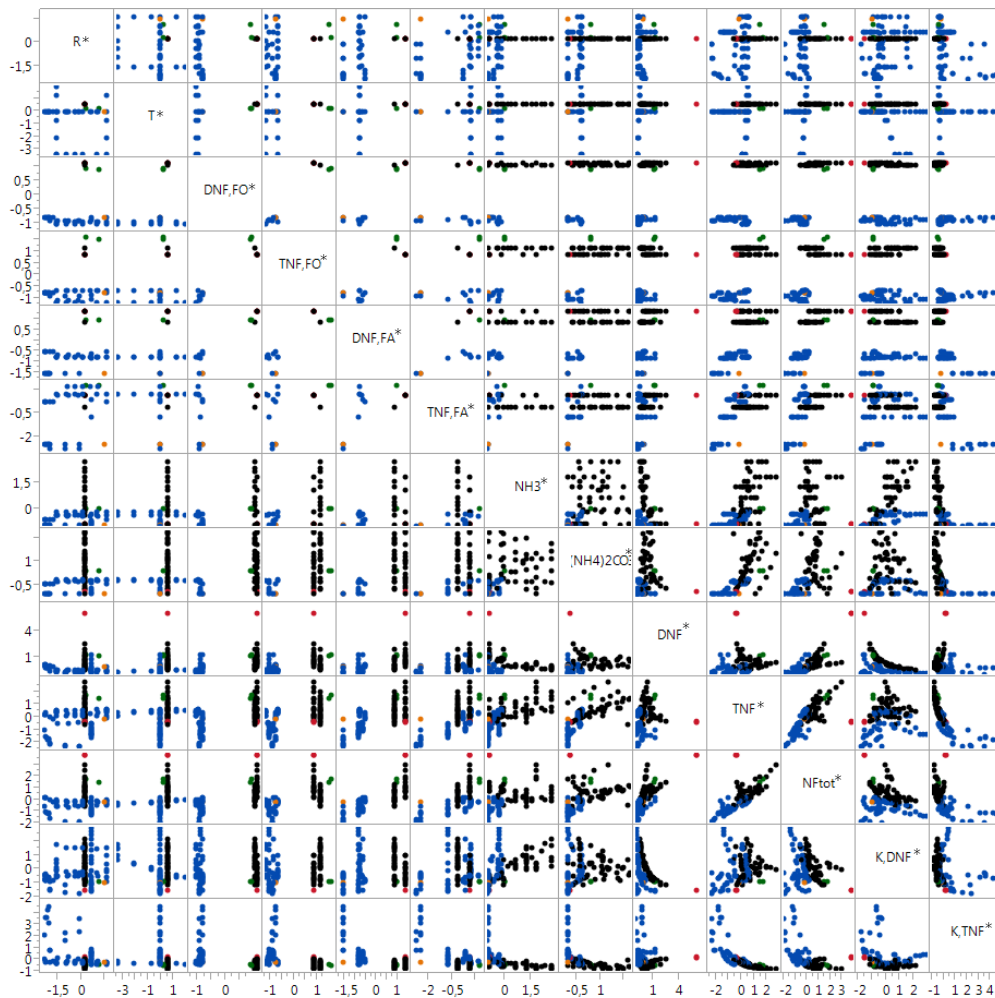


gama reduzida de valores, conduzindo a um coeficiente de variação, CV, baixo, sendo este determinado na Tabela 9.

## 6.2. EDA

As ferramentas gráficas permitem uma boa avaliação dos dados. Os gráficos de dispersão admitem a representação das várias observações em pares de variáveis.

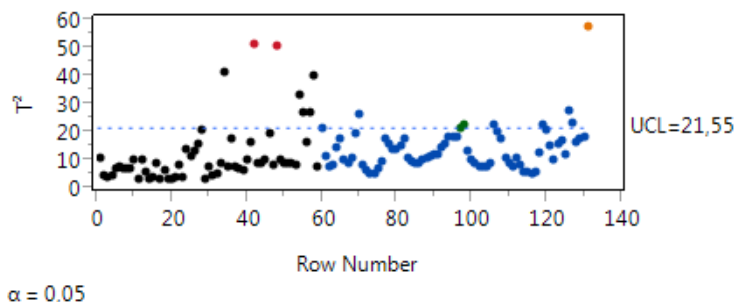
Os gráficos de dispersão são construídos após *autoscaling* das variáveis, que, como indicado no Capítulo 5, remove a influência das unidades em que as variáveis se encontram expressas. Após a construção dos gráficos de dispersão com as 132 observações, identificou-se visualmente a existência de um *outlier* com nenhuma relação com os restantes dados e afastado do conjunto global de pontos. Assim, esta observação foi excluída e os restantes 132 pontos estão representados em gráficos de dispersão na Figura 9.



**Figura 9** - Gráfico de dispersão com 131 observações autoescaladas. A cada cor corresponde um par analista/equipamento – preto: Cardoso/1º lavador, verde: Fuentes/1º lavador, azul: Fuentes/2º lavador. A vermelho e laranja representam-se três novos pontos *outliers*.

Visualmente, identificam-se ainda dois pontos representados a cor vermelha, cujos resultados, aparentemente, não apresentam justificação, afastando-se do conjunto de pontos. Adicionalmente efetuou-se a representação da carta de controlo da estatística  $T^2$  de Hotelling na Figura 10. A estatística  $T^2$  corresponde ao quadrado da distância de Mehalanobis entre o vetor da observação e o vetor das médias das variáveis. A distância de Mehalanobis tem em conta a correlação entre o conjunto de dados ao contrário da distância euclidiana. Na carta de controlo é indicado o limite superior de controlo (UCL). A carta sugere que os valores acima deste limite possam ser *outliers*.

## 6. Modelos estatísticos



**Figura 10** - Análise de *outliers*. Representação da estatística  $T^2$  de Hotelling. A cada cor corresponde um par analista/equipamento – preto: Cardoso/1º lavador, verde: Fuentes/1º lavador, azul: Fuentes/2º lavador.

Este método de deteção de *outliers* não é robusto uma vez que a presença dos mesmos distorce as estimativas da covariância e da média (SAS, 2013).

Através da representação na Figura 10 confirma-se a identificação dos dois pontos anteriores, representados a cor vermelha, como *outliers* e também a existência de outro ponto, representado a cor laranja, com  $T^2$  superior ao dos pontos anteriores. Atendendo a que a identificação de *outliers* não corresponde necessariamente a pontos incorretos, como referido no capítulo 5, e à pouca robustez deste método, considerou-se apenas a eliminação destas 3 observações.

Retirando estas observações agora identificadas, o conjunto de pontos remanescente tem uma dimensão de 128 observações. Efetua-se por fim a representação desse conjunto de pontos nos gráficos de dispersão na Figura 11. Analisando estes gráficos procura-se verificar as relações e tendências entre variáveis, nomeadamente de que forma as diferentes variáveis se relacionam com os coeficientes de partição do DNF,  $K_{DNF}$ , e do TNF,  $K_{TNF}$ .

Relativamente à concentração de DNF e TNF na fase orgânica, verifica-se que os dados com maior concentração destes compostos correspondem também aos de maior concentração inicial de DNF e TNF na fase aquosa. Estas observações são respeitantes ao 1º lavador. Tal está de acordo com o facto do MNB ainda não ter sido lavado e a água de lavagem ser proveniente do 2º lavador.

Como as concentrações de  $NH_3$  e  $(NH_4)_2CO_3$  na água de lavagem desempenham um papel importante na extração, é útil verificar a distribuição das experiências ao longo do intervalo considerado no estudo. Certifica-se que os dados estão distribuídos ao longo de toda a gama de estudo, apesar de haver uma concentração de dados nos valores mais baixos. Existe ainda uma boa dispersão dos pontos no gráfico  $NH_3/(NH_4)_2CO_3$ , apesar de mais de metade das observações corresponderem à zona de baixos valores de  $NH_3$  e  $(NH_4)_2CO_3$ .

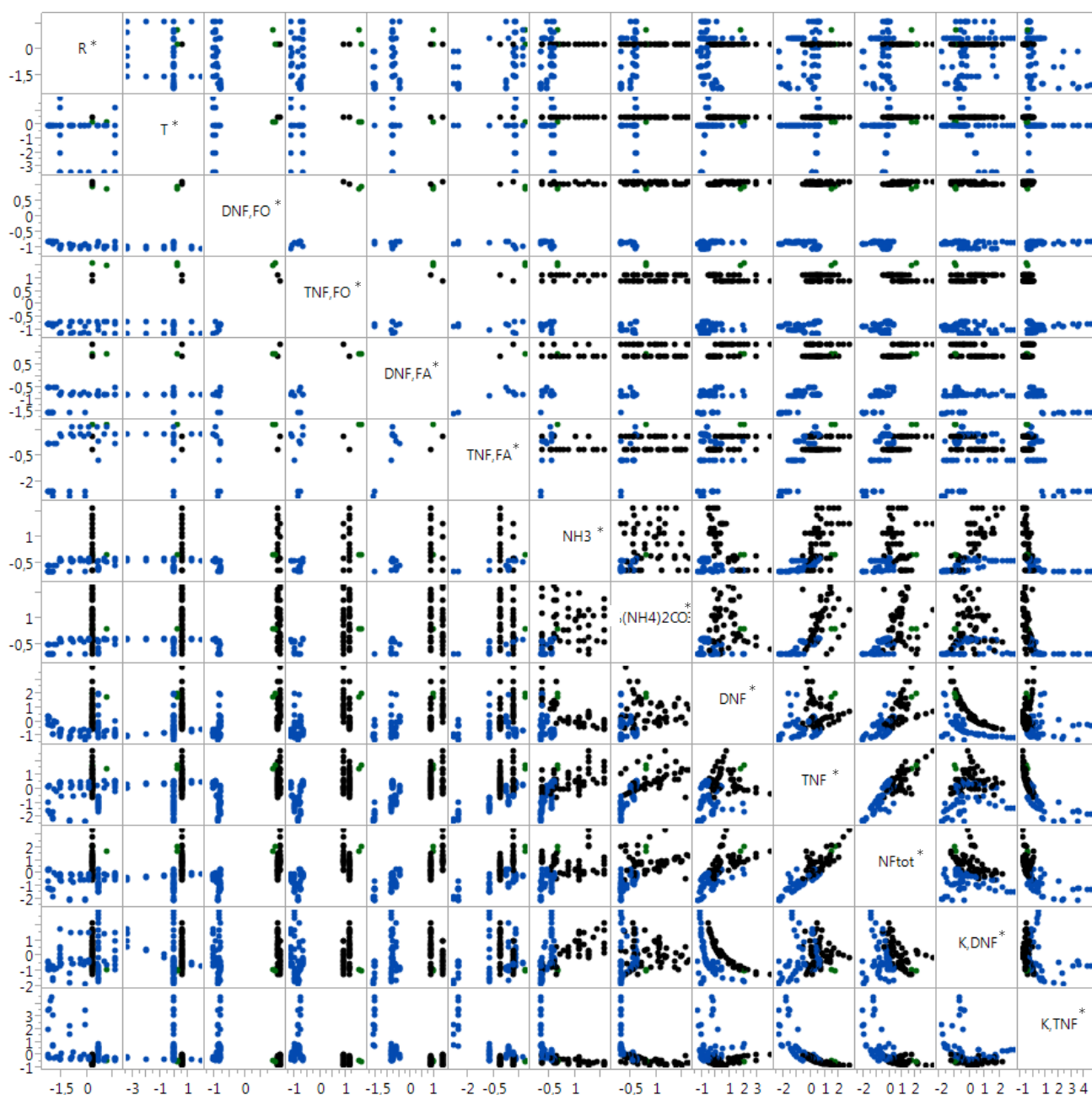
Avaliando na Figura 11 a contribuição da razão água/MNB, R, no estabelecimento de tendências conclui-se que esta variável não tem uma relação clara nem com a remoção do DNF nem com a remoção do TNF. Esta conclusão já tinha sido mencionada por Fuentes (2014).

Pela análise da Figura 11, constata-se que as concentrações de DNF e TNF na água de lavagem,  $DNF_{FA}$  e  $TNF_{FA}$ , e no MNB antes da extração,  $DNF_{FO}$  e  $TNF_{FO}$ , não influenciam fortemente o coeficiente de partição do DNF,  $K_{DNF}$ , verificando-se alguma relação do  $DNF_{FA}$  e  $TNF_{FA}$  com o coeficiente de partição do TNF,  $K_{TNF}$ .

Para melhor interpretar algumas relações existentes procedeu-se à representação de alguns gráficos de dispersão isoladamente com mais detalhe. Esses gráficos encontram-se na Figura 12.

Quanto à influência da temperatura, os gráficos de dispersão na Figura 12.a) mostram que há uma tendência para a diminuição do coeficiente de partição com o aumento da temperatura. A extração do TNF não é tão sensível à temperatura de operação.

Inferindo acerca da influência da amónia na água de lavagem,  $NH_3^*$ , a observação dos gráficos de dispersão na Figura 12.b) sustenta o que já foi enunciado em Cardoso (2013). No caso do DNF o coeficiente de partição aumenta com um aumento da percentagem de amónia. No caso do TNF a relação é inversa, diminuindo o valor do coeficiente de partição com o aumento da amónia na água de lavagem.

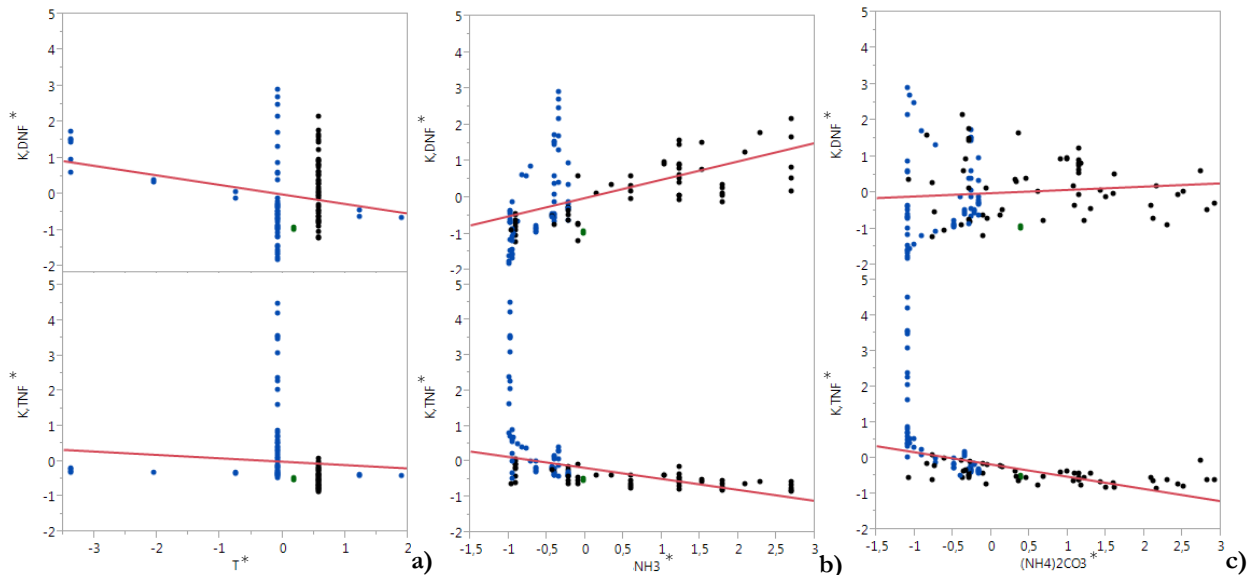


**Figura 11** - Gráfico de dispersão com 128 observações autoescaladas. A cada cor corresponde um par analista/equipamento – preto: Cardoso/1º lavador, verde: Fuentes/1º lavador, azul: Fuentes/2º lavador.

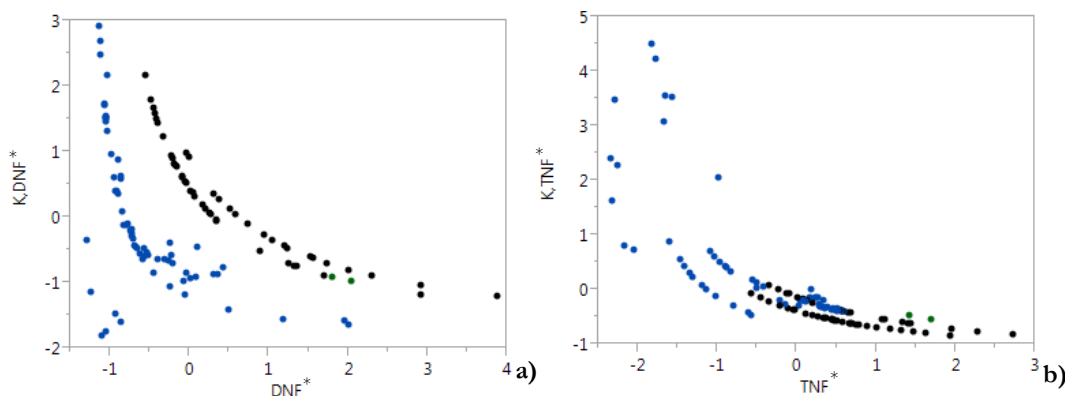
Quanto à presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  as tendências verificadas nos gráficos de dispersão Figura 12.c) vão de encontro ao que também foi verificado em Cardoso (2013), confirmando-se, para o TNF, uma tendência da diminuição do coeficiente de partição,  $K_{\text{TNF}}$ , com o aumento da concentração de carbonatos na água de lavagem. Observa-se ainda a existência de um pico de valores elevados do coeficiente de partição para valores baixos de carbonatos na água de lavagem. Para o DNF não se verifica uma relação explícita entre a sua extração e a presença de carbonatos.

Verifica-se que a concentração de cada subproduto no MNB após lavagem e o coeficiente de partição respetivo são inversamente proporcionais. Esta tendência é concordante com a própria definição do coeficiente de partição (Equação 6). Tal é patente nos gráficos de dispersão da Figura 13. No caso do DNF, Figura 13.a), verifica-se que existem curvas diferentes do tipo  $k/x$  consoante a concentração de DNF no MNB após a lavagem. Tal sugere que a relação do equilíbrio não depende apenas da concentração do DNF mas também de outros fatores. Note-se que os dois pontos obtidos em Fuentes (2014) relativos ao primeiro lavador se situam na região do estudo de Cardoso (2013) neste lavador.

## 6. Modelos estatísticos



**Figura 12** - Representação dos coeficientes de partição do DNF e TNF autoescalados,  $K_{DNF}^*$  e  $K_{TNF}^*$ , em função de variáveis autoescaladas: **a)** temperatura de lavagem,  $T^*$ , **b)** fração de amónia na água de lavagem,  $NH_3^*$ , **c)** fração de carbonato de amónio na água de lavagem,  $(NH_4)_2CO_3^*$ .



**Figura 13** - Representação dos coeficientes de partição em função do NF a que dizem respeito. **a)** DNF, **b)** TNF.

A análise exploratória de dados permite também compreender se os dados experimentais obtidos são suficientes ou se é necessário efetuar mais experiências antes de prosseguir a análise dos dados. Tal pode justificar-se quando, por exemplo, existem zonas pouco claras ou zonas do espectro que não foram analisadas. De acordo com a análise já efetuada concluiu-se não ser necessário recolher mais valores, pelo que a análise prosseguiu com os ensaios efetuados nos trabalhos de Cardoso (2013) e Fuentes (2014).

Os modelos estatísticos a gerar têm por base as 128 observações remanescentes após a análise exploratória de dados efetuada. Tendo em conta a informação extraída dos dados nesta etapa torna-se mais fácil interpretar os modelos que vão ser gerados.

### 6.3. Desenvolvimento de modelos

De acordo com as etapas de construção de modelos enunciadas no Capítulo 5 seguem-se agora as etapas de especificação do modelo, escolha do método de ajuste e o ajuste do modelo.

Selecionaram-se como variáveis dependentes os coeficientes de partição,  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$ , visto serem as variáveis cujo comportamento interessa estudar. Como possíveis regressores selecionaram-se as variáveis  $R$ ,  $T$ ,  $DNF_{FO}$ ,  $TNF_{FO}$ ,  $DNF_{FA}$ ,  $TNF_{FA}$ ,  $NH_3$  e  $(NH_4)_2CO_3$ . Consideraram-se também como possíveis regressores produtos entre as variáveis anteriormente indicadas e operações matemáticas como logaritmos ou raízes quadradas. Assim, podem-se definir as funções  $f_i$  ( $i=DNF, TNF$ ) genéricas que traduzem a relação matemática linear entre os possíveis regressores e os coeficientes de partição do DNF e do TNF segundo a Equação 27.

$$K_i = f_i(R, T, DNF_{FO}, TNF_{FO}, DNF_{FA}, TNF_{FA}, NH_3, (NH_4)_2CO_3) + \varepsilon_i \quad (27)$$

Consideraram-se dois métodos de ajuste: o método dos mínimos quadrados com seleção de variáveis por *stepwise* e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Para cada um dos compostos que se pretende remover do MNB selecionaram-se os 3 modelos que apresentavam a melhor qualidade de ajuste, designados por A, B e C:

- A: metodologia de seleção de variáveis por *stepwise*
- B e C: método PLS

Em cada modelo os regressores são aqueles que apresentam importância no mesmo, sendo tal verificado pela significância estatística do regressor, no caso dos modelos construídos pelo método dos mínimos quadrados, e pela estatística VIP, no caso dos modelos construídos pelo método PLS.

Os resultados apresentados nesta secção correspondem aos modelos PLS. Estes foram selecionados tendo por base a colinearidade existente e a qualidade do ajuste, verificada pelo  $R^2$ , pela variabilidade de Y explicada pelo modelo e pelo PRESS. A informação sobre o ajuste dos restantes modelos apresenta-se no Anexo III.

Os modelos foram construídos com recurso ao *software* JMP® (Cox e Gaudard, 2013).

### 6.3.1. Modelo de previsão da extração de DNF (modelo B)

O modelo desenvolvido através do método PLS tem por base 105 das 128 observações. A rejeição de observações prende-se com o facto de certas variáveis autoescaladas assumirem valores que não permitem aplicar alguns operadores matemáticos, como por exemplo logaritmos de zero.

Conforme descrito na secção 5.2.4, nos modelos PLS um parâmetro importante é o número de fatores que minimiza o valor de PRESS. Para efeitos de validação cruzada utiliza-se  $k=7$ , valor por defeito aplicado pelo *software*. Pela observação da Figura 14 verifica-se que o número de fatores que cumpre esse objetivo é 15. Com 15 fatores  $PRESS=0,5581$  e o modelo explica quase a totalidade (99,97%) da variabilidade dos dados em X e 83,42% da variabilidade dos dados em Y.

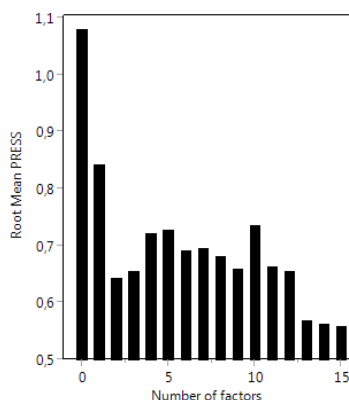


Figura 14 - Seleção do número de fatores a usar no modelo PLS para o  $K_{DNF}$ .

O método PLS não efetua a regressão com os dados originais mas sim após *autoscaling*. Na expressão do modelo obtido o símbolo \* representa a razão entre a diferença do valor da variável e o valor da média do conjunto de dados e o desvio padrão do mesmo conjunto [ $x^* = (x - \bar{x})/s$ ]. A Equação 28 traduz a relação entre o coeficiente de partição do DNF e o conjunto de variáveis regressoras. Os valores pelos quais se efetua o *autoscaling* das variáveis encontram-se no Anexo IV.



## 6. Modelos estatísticos

$$\begin{aligned}
 K_{DNF} = 0,4886 & -0,4962T^* & +0,6124NH_3^* & +0,2932T^2 * \\
 & -0,2632NH_3^2 * & +0,0028(R \cdot NH_3)^* & +0,0650(T \cdot TNF_{FA})^* \\
 & +0,5761(T \cdot NH_3)^* & +0,1912(DNF_{FO} \cdot NH_3)^* & -0,3387(TNF_{FO} \cdot NH_3)^* \\
 & -0,0322(DNF_{FA} \cdot NH_3)^* & -0,4284(TNF_{FA} \cdot NH_3)^* & -0,0723(NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3)^* \\
 & +0,0015(\ln[R^2])^* & +0,0052(\ln[TNF_{FO}^2])^* & -0,1469(\ln[NH_3^2])^* \\
 & -0,0034(1/\ln[R^2])^* & +0,0033(1/\ln[TNF_{FO}^2])^* & +0,0046(1/\ln[NH_3^2])^*; \quad (28)
 \end{aligned}$$

A análise da Tabela 10 onde se registam os resultados da análise ANOVA, permite confirmar a significância estatística do modelo obtido.

**Tabela 10** - Tabela ANOVA para o modelo preditivo para o  $K_{DNF}$ .

	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F <sub>0</sub>
Regressão	3,7634	18	0,2091	24,0396
Erro	0,7480	86	0,0087	
Total	4,5114	104		

Um valor importante analisar é o valor da estatística-F e compará-lo com o valor tabelado para a distribuição F. Para um nível de significância de 2,5%, tendo como graus de liberdade 18 e 86,  $F_{2,5\%(18,86)} \approx 1,91$  (Guimarães e Cabral, 1997). O valor da estatística-F na Tabela 10 é muito superior, pelo que o modelo dado pela Equação 26 apresenta significância estatística.

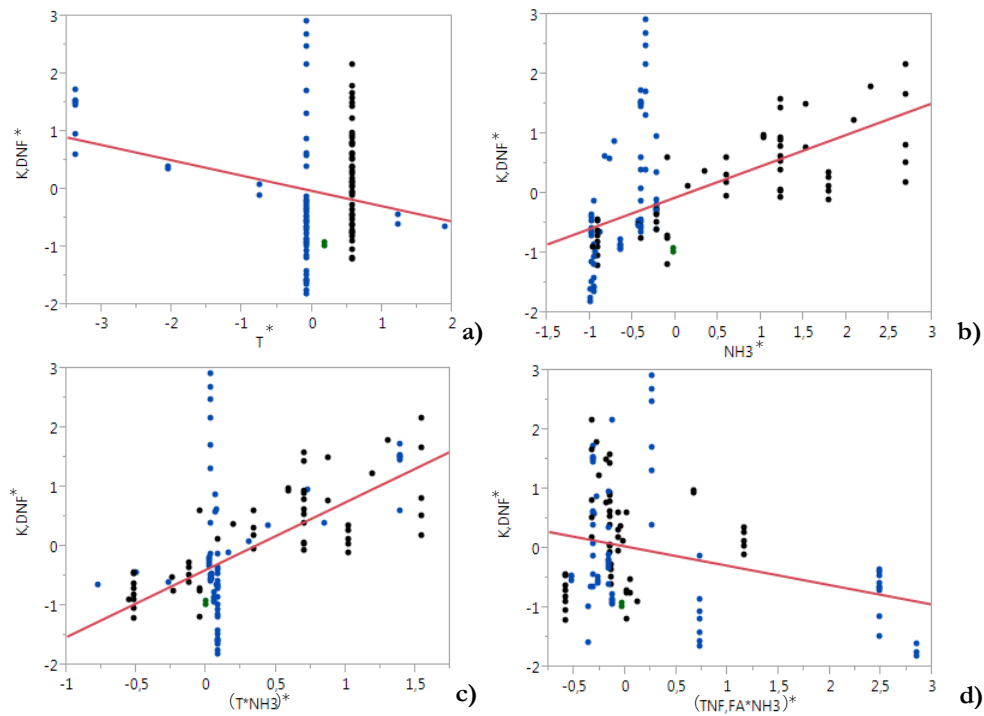
Verifica-se na Equação 28 que a temperatura como termo isolado ( $T^*$ ) apresenta uma contribuição negativa para o coeficiente de partição do DNF. Todavia, o quadrado da temperatura contribui positivamente para a lavagem com magnitude inferior à do termo  $T^*$ . Esta análise não permite inferir acerca da consequência da alteração da temperatura, uma vez que esta se encontra associada a outras variáveis. Pela EDA esperava-se uma contribuição positiva da presença de amónia como termo isolado ( $NH_3^*$ ) que se confirma na expressão matemática. Por outro lado o quadrado da fração de amónia contribui negativamente, numa magnitude inferior. A fração de amónia aparece ainda na função matemática sob a forma de outros operadores como logaritmo e inverso de logaritmo.

Um facto aqui realçado pela Equação 28, não identificado com clareza na EDA, é que os NF presentes na água de lavagem e no MNB influenciam o coeficiente de partição do DNF.

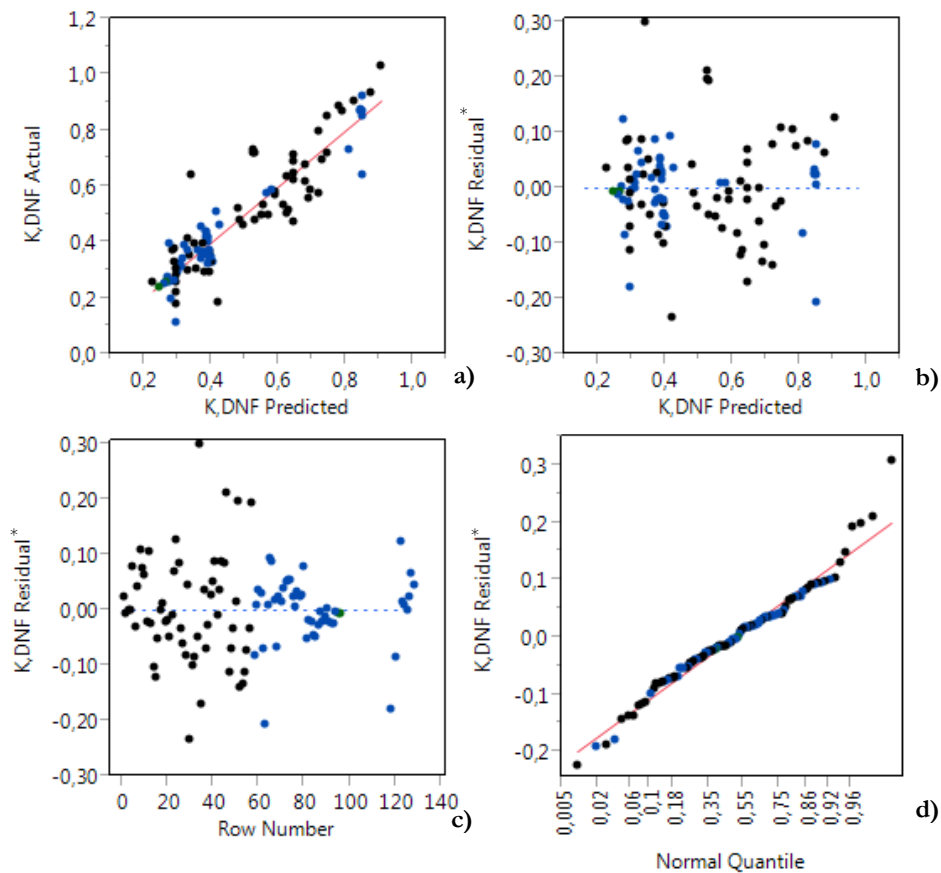
Os regressores com coeficientes de regressão mais elevados são:  $T^*$ ,  $NH_3^*$ ,  $(T \cdot NH_3)^*$  e  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$ . Pode avaliar-se a contribuição individual de cada um dos regressores com recurso à representação do coeficiente de partição do DNF em função destes na Figura 15. Pela análise da Figura 15 a relação entre os regressores  $T^*$  e  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$  com o  $K_{DNF}$  é negativa sendo as relações entre os outros dois regressores ( $NH_3^*$  e  $(T \cdot NH_3)^*$ ) positivas. Comparando as tendências expressas na Figura 15 com o sinal do coeficiente de regressão dos regressores da Equação 28, verifica-se que há concordância entre a tendência gráfica e o sinal algébrico. Deve salientar-se que a amónia contribui para o  $K_{DNF}$  através de três termos de maior magnitude.

Uma vez construído o modelo deve confirmar-se se os pressupostos base que levam à geração do modelo estatístico se verificam. Tal é feito pela análise dos resíduos do modelo e nos valores previstos pelo modelo representados na Figura 16.

Na Figura 16.a) representa-se o valor utilizado na regressão em função do valor previsto pelo modelo. Num ajuste ideal o valor previsto e o valor real são coincidentes, traduzindo-se numa reta de declive unitário representada a vermelho. O facto de o modelo apenas explicar 83,42% da variabilidade de Y faz com que os valores não se posicionem sobre a reta, embora se disponham em torno desta. Na Figura 16.b) observa-se que os resíduos se distribuem aleatoriamente quando ordenados cronologicamente, sugerindo variância constante.



**Figura 15** - Relação gráfica autoescalada entre os regressores com maior magnitude e a variável de saída  $K_{DNF}^*$   
 a)  $T^*$ , b)  $NH_3^*$ , c)  $(T \cdot NH_3)^*$ , d)  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$



**Figura 16** - Análise dos resíduos do ajuste para o  $K_{DNF}$ , modelo B.

Na Figura 16.c) relaciona-se o resíduo do modelo com o valor previsto pelo mesmo. Verifica-se que os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno do valor zero. Tal sugere a média nula dos resíduos. Por último analisa-se a Figura 16.d) onde se representa os erros do modelo em função

## 6. Modelos estatísticos

da percentagem cumulativa. Uma distribuição normal é caracterizada por uma reta que relaciona a variável com a fração cumulativa da mesma. Observa-se que os resíduos do modelo obtido seguem a reta da distribuição normal. Esta análise permite concluir que os pressupostos considerados para a construção dos modelos se verificam.

### 6.3.2. Modelo de previsão da extração de TNF (modelo B)

O desenvolvimento do modelo estatístico para o coeficiente de partição do TNF utilizou a totalidade das 128 observações remanescentes após eliminação dos *outliers*.

A determinação do número de fatores para o modelo PLS, por validação cruzada com  $k=7$  e recorrendo ao *software* JMP<sup>®</sup> é dada pelo valor de PRESS mínimo. Apesar de não ser claro na Figura 17, o número de fatores obtidos é 14, com PRESS=0,3815 e o modelo B consegue explicar a totalidade da variabilidade dos dados em X (99,98%) e 90,24% da variabilidade existente em Y.

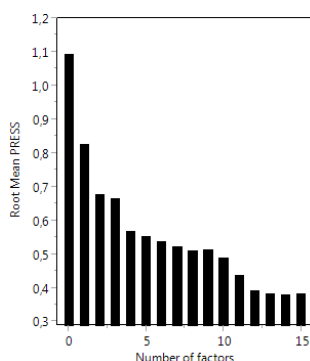


Figura 17 - Seleção do número de fatores a usar no modelo B para o  $K_{TNF}$ .

O ajuste permite obter uma expressão matemática, Equação 29, que relaciona o coeficiente de partição do TNF,  $K_{TNF}$ , com as condições operatórias da lavagem alcalina. Os regressores desta equação estão autoescalados, sendo assinalados com o símbolo \*.

$$\begin{aligned}
 K_{TNF} = 0,9703 & +3,8637DNF_{FO}^* & +1,4906TNF_{FO}^* & -3,4888DNF_{FA}^* \\
 & +1,9547TNF_{FA}^* & -0,8259NH_3^* & -1,0592(NH_4)_2CO_3^* \\
 & +0,7924(R \cdot NH_3)^* & -0,7103(R \cdot (NH_4)_2CO_3)^* & +2,4062(T \cdot DNF_{FO})^* \\
 & -0,0206(T \cdot TNF_{FO})^* & -4,2014(T \cdot DNF_{FA})^* & +0,3796(T \cdot TNF_{FA})^* \\
 & +1,3986(T \cdot (NH_4)_2CO_3)^* & -0,5613(TNF_{FO} \cdot TNF_{FA})^* & +4,0522(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^* \\
 & -0,0769(TNF_{FA} \cdot NH_3)^* & +0,2491(TNF_{FA} \cdot (NH_4)_2CO_3)^* & +0,0593(NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3)^* \\
 & -2,5915TNF_{FO}^2 & -1,4910DNF_{FA}^2 & -1,9972TNF_{FA}^2; \quad (29)
 \end{aligned}$$

O resultado da análise ANOVA, apresentada na Tabela 11, leva à exclusão da hipótese nula devido à comparação da estatística-F com o valor de  $F_{2,5\%(21,106)} \approx 1,85$ , valor inferior ao determinado, pelo que o modelo apresenta significância estatística.

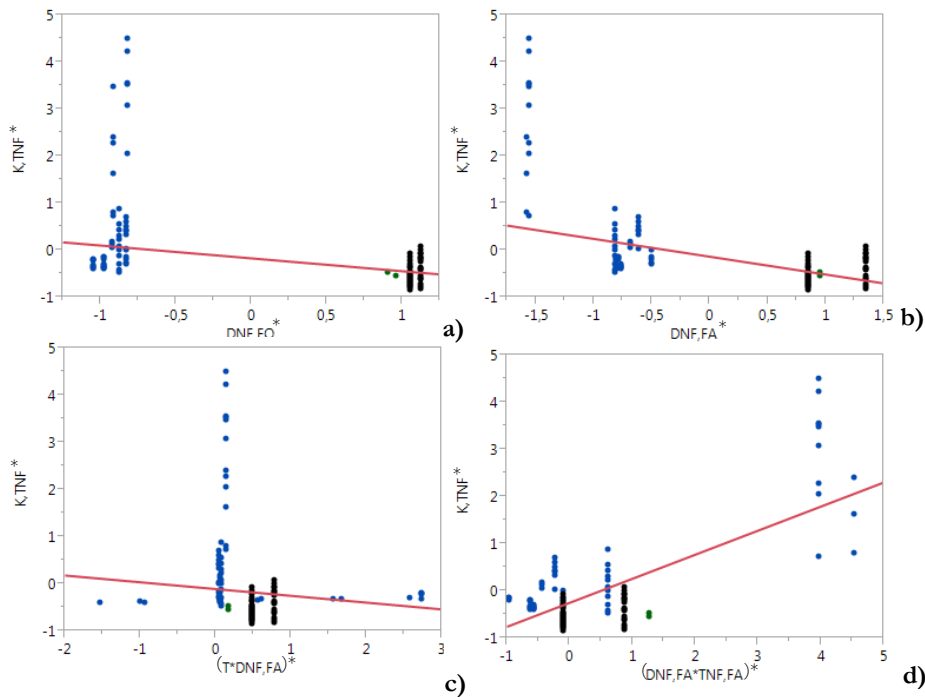
Analisando a Equação 29 constata-se que a concentração de NF nas fases orgânica e aquosa antes da lavagem influenciam o coeficiente de partição do TNF,  $K_{TNF}$ , aparecendo na equação também na forma de produtos com outras variáveis operatórias. A temperatura não aparece isoladamente na Equação 29, tendo uma fraca influência no  $K_{TNF}$ . Ao contrário do que se registou no modelo do  $K_{DNF}$ , neste modelo surge isoladamente a concentração de carbonatos na água de lavagem. O sinal do coeficiente de regressão é negativo, o que é concordante com a EDA.

Tabela 11 - Tabela ANOVA para o modelo B do  $K_{TNF}$ .

	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	$F_0$
Regressão	55,3779	21	2,6370	46,6281
Erro	5,9948	106	0,0566	
Total	61,3727	127		



Os regressores que mais contribuem para o coeficiente de partição do TNF,  $K_{TNF}$ , são:  $DNF_{FO}^*$ ,  $DNF_{FA}^*$ ,  $(T \cdot DNF_{FA})^*$  e  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ . A fim de avaliar o contributo individual de cada regressor procede-se à representação de  $K_{TNF}$  em função de cada variável conforme a Figura 18.



**Figura 18** - Relação gráfica autoescalorada entre os regressores com maior magnitude e a variável de saída  $K_{TNF}^*$  - modelo B. **a)**  $DNF_{FO}^*$ , **b)**  $DNF_{FA}^*$ , **c)**  $(T \cdot DNF_{FA})^*$ , **d)**  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ .

Analisando o sinal algébrico destes regressores verifica-se que o  $DNF_{FO}^*$  e o  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$  têm uma relação positiva com o  $K_{TNF}$ . Os dois outros regressores contribuem negativamente para  $K_{TNF}$ . A análise da Figura 18 corrobora a avaliação feita ao sinal algébrico para os regressores, exceto para o  $DNF_{FO}^*$ , para o qual o gráfico da Figura 18.a) sugere uma relação negativa. Esta última análise apenas diz respeito ao efeito do  $DNF_{FO}^*$  isoladamente e não ao efeito da variação da variável processual no  $K_{TNF}$ .

Pela análise dos modelos do  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$  constata-se que a concentração do DNF no MNB a lavar,  $DNF_{FO}$ , e sobretudo na água de lavagem,  $DNF_{FA}$ , têm impacto no coeficientes de partição do TNF, e que o TNF também é importante na previsão do  $K_{DNF}$ .

A Figura 19 representa os gráficos que permitem avaliar a adequabilidade do modelo de acordo com os pressupostos assumidos. Num ajuste ideal os pontos  $K_{TNF}$  real- $K_{TNF}$  previsto apareceriam sobre a reta representada na Figura 19.a). A globalidade dos pontos concentra-se junto da reta, pelo que se comprova o bom ajuste obtido para a explicação de 90,24% da variabilidade em Y. Verifica-se, contudo, que os pontos correspondentes a valores mais elevados de  $K_{TNF}$  apresentam maior afastamento relativamente à reta de declive unitário.

A Figura 19.b) e a Figura 19.c) mostram que os erros do modelo, quer representados em função do valor de  $K_{TNF}$  previsto quer por ordem cronológica das observações, estão aleatoriamente dispersos em torno do valor zero. Todavia, quando  $K_{TNF}$  tende para valores superiores a dispersão é maior. Tal desvio nos erros afeta as caudas da curva da distribuição normal que se reflete na adequação à reta dos erros do modelo em função da frequência cumulativa como sugere a Figura 19.d).

A análise prévia ao erro entre o valor previsto pelos modelos B e C e o valor experimental obtido recorrendo aos dados recolhidos na fábrica (Anexo IV), evidencia que, apesar de uma pior qualidade de ajuste, o modelo C apresenta um RMSEP menor, pelo que interessa estudá-lo também com algum pormenor.

## 6. Modelos estatísticos

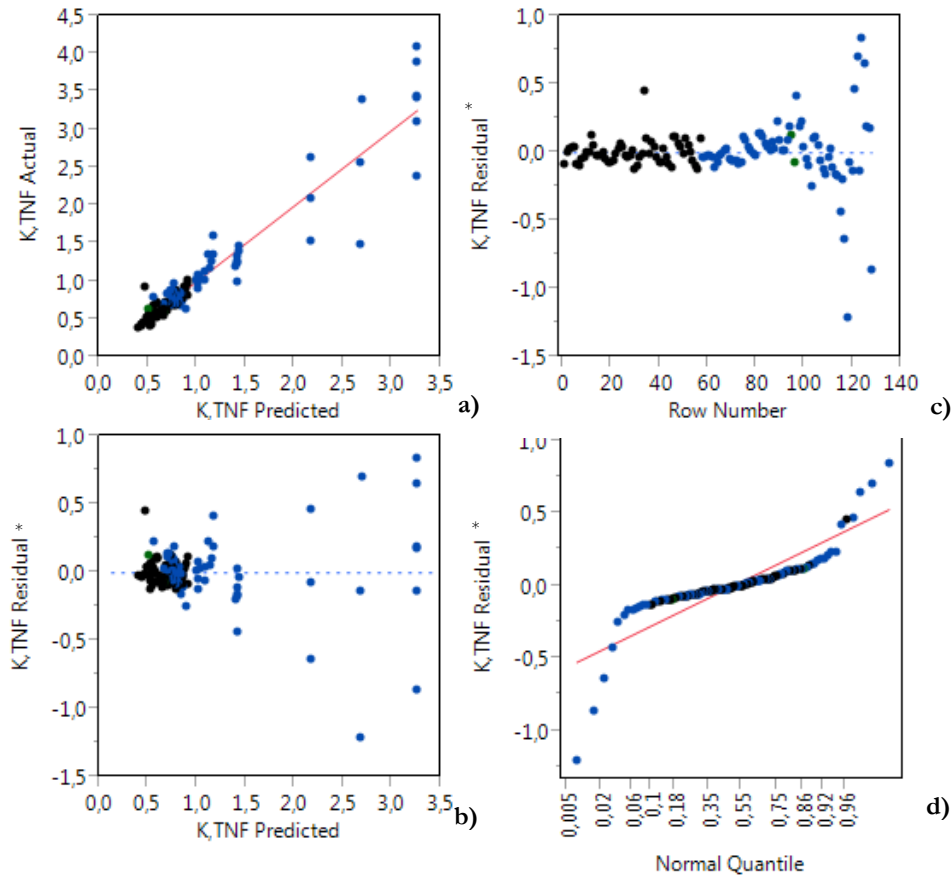


Figura 19 - Análise dos resíduos do ajuste para o modelo B do  $K_{TNF}$ .

### 6.3.3. Modelo de previsão da extração de TNF (modelo C)

Este novo modelo estatístico foi desenvolvido para o inverso do coeficiente de partição do TNF utilizando 107 das 128 observações. Não foram consideradas as observações com concentração de carbonatos nula.

Este modelo é também construído através do método dos mínimos quadrados parciais. Por validação cruzada com  $k=7$  e recorrendo ao *software* JMP<sup>®</sup>, obteve-se o valor mínimo de PRESS de 0,5544, que corresponde à utilização de 4 fatores, como se verifica na Figura 20. O modelo C para  $1/K_{TNF}$ , através da Equação 30, consegue explicar 97,70% da variabilidade dos dados em X e 76,90% da variabilidade existente em Y.

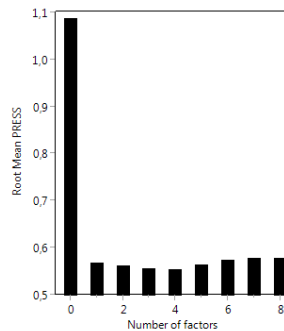


Figura 20 - Seleção do número de fatores a usar no modelo PLS C do  $K_{TNF}$ .

$$\begin{aligned}
 1/K_{TNF} = 1,4590 &+ 0,0805NH_3^* &+ 0,0852(NH_4)_2CO_3^* &+ 0,0415\sqrt{NH_3}^* \\
 &+ 0,0783\sqrt{(NH_4)_2CO_3}^* &- 0,0258\ln(NH_3)^* &+ 0,0458\ln((NH_4)_2CO_3)^* \\
 &+ 0,0037T^2^* &+ 0,1143NH_3^2^*; &
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

Este modelo apresenta menos regressores que o modelo B na secção 6.3.2.

O resultado da análise ANOVA, apresentada na Tabela 12 exclui a hipótese nula devido à comparação da estatística-F com o valor de  $F_{2,5\%(8,98)} \approx 2,32$ . Assim, o modelo apresenta significância estatística.

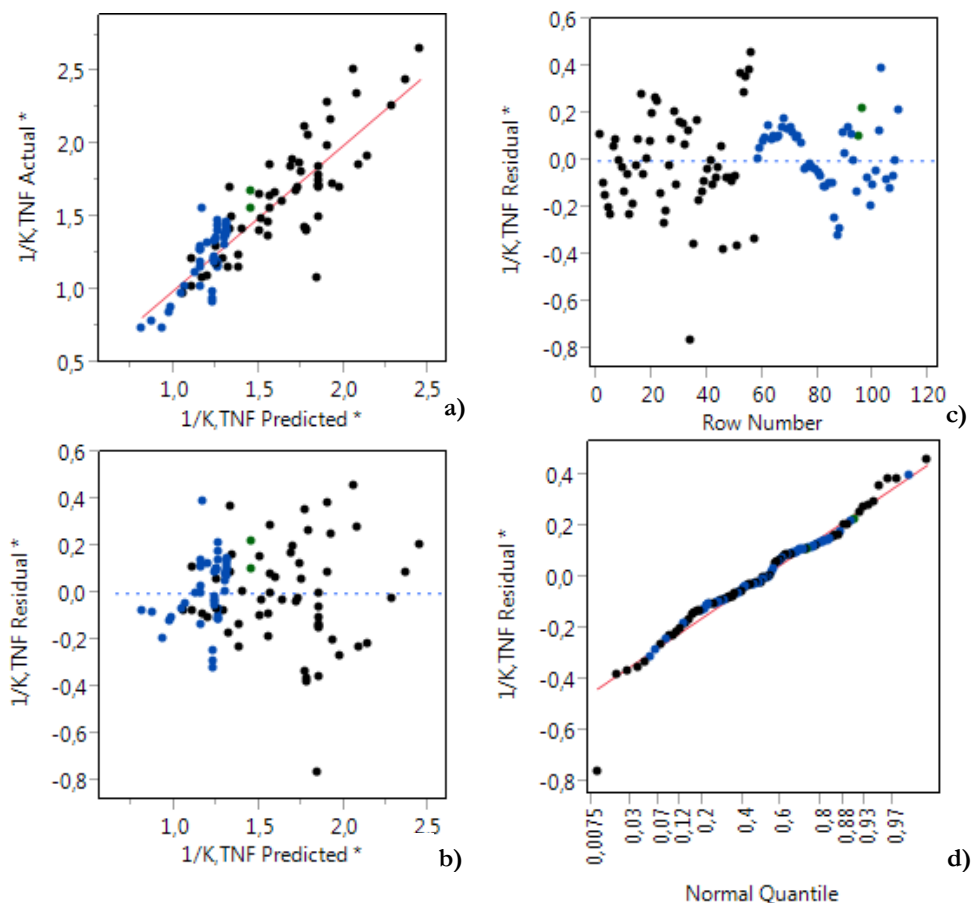
**Tabela 12** - Tabela ANOVA para o modelo C do  $K_{TNF}$ .

	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	$F_0$
Regressão	12,1467	8	1,5183	40,7743
Erro	3,6493	98	0,0372	
Total	15,7960	106		

Analisando a Equação 30 constata-se que R e a concentração de NF na água de lavagem e no MNB não são incluídas no modelo de previsão do inverso do coeficiente de partição do TNF,  $1/K_{TNF}$ . Já a fração de amónia e carbonatos presentes na água de lavagem surgem no modelo aplicando-lhes diferentes operadores matemáticos.

Os regressores que mais contribuem para o inverso do coeficiente de partição do TNF, são a fração de amónia e o respetivo quadrado e a fração de carbonatos e a sua raiz quadrada. À exceção do logaritmo da fração de amónia, todos estes regressores contribuem de forma positiva. Tal significa que o aumento do valor nestes regressores contribui para a diminuição do coeficiente de partição do TNF.

Na Figura 21 representam-se os gráficos que confirmam a adequabilidade do modelo de acordo com os pressupostos assumidos. Na figura Figura 21.a) verifica-se que os pontos ( $1/K_{TNF}$  real- $1/K_{TNF}$  previsto) se encontram em torno da reta de regressão. Os erros do modelo, representados em função do inverso de  $K_{TNF}$  previsto ou por ordem cronológica das observações, estão aleatoriamente dispersos em torno do valor zero, como se pode verificar na Figura 21.b) e na Figura 21.c). Verifica-se ainda na Figura 21.d) que os resíduos seguem uma distribuição normal pois aproximam-se da reta de frequência cumulativa.



**Figura 21** - Análise dos resíduos para o modelo C de previsão de  $1/K_{TNF}$ .



**Tabela 13** - Comparação dos coeficientes de partição do DNF e TNF fabris experimentais com os valores previstos pelos modelos.

Ensaio	R	T	DNF <sub>FO</sub>	TNF <sub>FO</sub>	DNF <sub>FA</sub>	TNF <sub>FA</sub>	NH <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>DNF</sub>		K <sub>TNF</sub>		K <sub>TNF</sub>
									K <sub>DNF</sub> exp	modelo B	K <sub>TNF</sub> exp	modelo B	modelo C
E01	*1,8920	1,0147	0,0411	*0,0381	0,9717	2,0118	0,5738	0,3609	2,0179	0,4774	2,2456	1,7269	0,7824
E02	*1,8362	0,9905	0,0433	*0,0485	0,6239	1,4193	0,6570	0,2698	#	0,5759	1,1672	2,3293	0,7932
E03	*1,8417	1,0020	0,0000	0,0000	0,6131	1,6147	0,6255	0,3122	#	#	1,1962	0,8772	0,7871
E04	*1,8833	0,9625	0,0472	*0,0489	0,7745	1,5665	0,7188	0,3640	#	0,6181	1,3799	2,0789	0,7651
E05	*1,7415	1,0137	0,0589	0,0627	1,2360	1,7531	0,3582	0,4257	0,4503	0,3189	0,8804	1,0072	0,7926
E06	*2,7381	1,0465	0,0367	*0,0418	0,6038	1,1756	0,4722	0,3016	0,8708	0,4136	1,2096	1,6175	0,8074
E07	*2,4454	1,0853	0,0507	*0,0049	0,6235	0,9024	0,3828	0,3384	0,4815	0,3234	61,3244	0,8824	0,8080
E08	*2,2144	1,0715	0,0564	*0,0015	0,6746	0,9419	0,3742	0,3479	1,3820	0,3116	#	0,9015	0,8071
E09	1,1921	0,9943	0,5298	*0,0153	1,8576	2,0231	0,7165	0,2700	0,0110	0,7438	0,7398	13,2628	0,7853
E10	1,0913	0,9772	0,0419	0,0822	1,9794	2,3739	0,3247	0,2199	0,4670	0,3088	0,9374	-0,2507	0,8474
E11	1,1207	0,9613	0,0433	0,0805	1,9575	2,3696	0,4222	0,3055	0,3972	0,3661	0,7331	-0,1915	0,8142
E12	1,1127	0,9745	0,0550	0,0987	1,9215	2,3595	0,5380	0,2295	0,4056	0,4180	0,9112	0,2538	0,8187
E13	1,0990	0,9773	0,0893	0,1618	1,9079	2,3422	0,4100	0,3077	0,3818	0,3218	0,9054	0,8059	0,8148
E14	1,1083	0,9722	0,0320	0,0665	1,9075	2,4812	0,3468	0,2821	0,4468	0,3260	0,9348	-0,2831	0,8285
E15	1,0716	0,9772	0,0317	0,0760	1,4151	2,2672	0,4632	0,3446	0,7878	0,3804	0,9053	0,6636	0,7999
E16	1,0853	0,9860	0,0082	0,0264	1,4615	2,4175	0,4505	0,3902	0,8708	0,3827	0,9037	-0,1932	0,7909

\* - valores fora da gama de aplicação dos modelos desenvolvidos

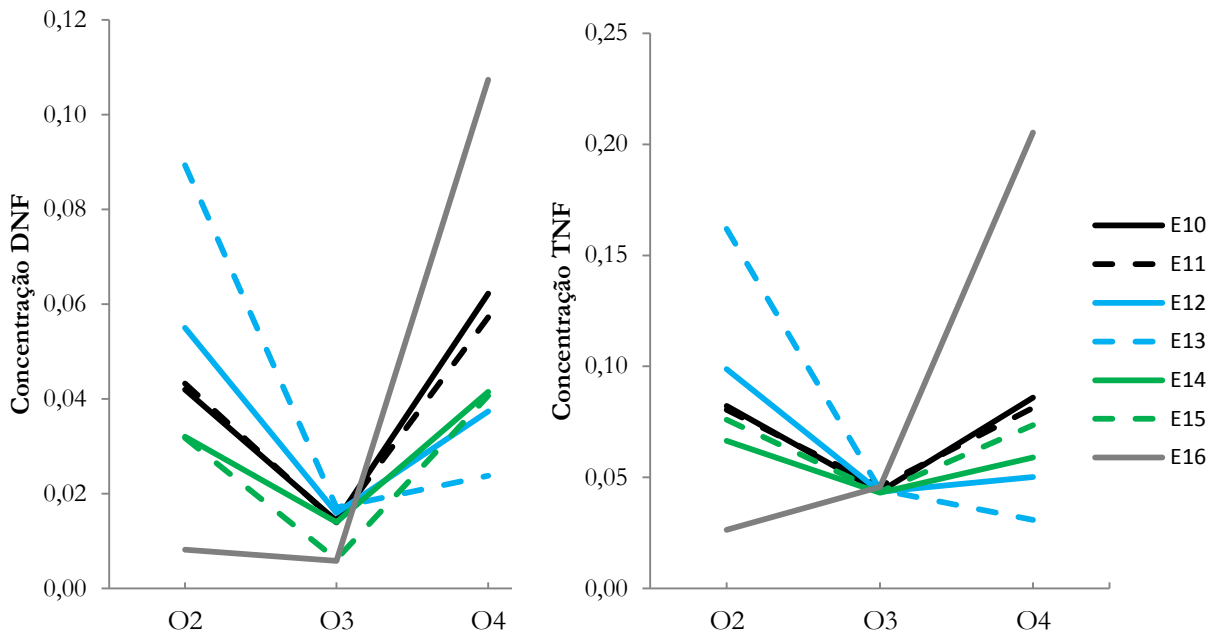
# - valor não calculável

■ - valores inesperados (por exemplo fora da gama de operação normal do processo)

## 6. Modelos estatísticos

Nas análises efetuadas, as concentrações de DNF e TNF no MNB à saída do 2º decantador (O4-Figura 22) respeitantes ao 2º conjunto de recolha são superiores às concentrações medidas no MNB em equilíbrio após a mistura de fases (O3) como ilustrado na Figura 23. Tal constatação sugere que o MNB mais purificado não se encontra à saída do 2º lavador, mas sim após a mistura. Este facto pode ter duas explicações:

- Arrastamento de água com NF na corrente de MNB (O4).
- A separação de fases que ocorre na amostragem é mais eficiente do que a separação no 2º lavador.



**Figura 23** - Concentração de DNF e TNF no MNB à entrada do 2º lavador (O2), após mistura de fases (O3) e à saída do decantador (O4).

Como referido anteriormente, a validação externa dos modelos desenvolvidos para previsão dos coeficientes de partição recorreu às análises feitas no segundo lavador da fábrica e aos seus dados processuais (Tabela 13). É importante reforçar que nos ensaios E01 a E09 existem condições de operação fora da gama de aplicação dos modelos de regressão. Contudo, nestes ensaios, os erros quadráticos  $((\hat{y}_i - y_i)^2)$  têm valores semelhantes aos valores dentro da gama de operação, pelo que foram incluídos numa primeira análise para que a dimensão do conjunto teste fosse maior (Anexo IV).

Os valores estimados pelo modelo para o  $K_{DNF}$  são próximos dos experimentais, com exceção dos ensaios E01-E09. Relativamente à previsão do  $K_{TNF}$  verifica-se que o modelo B conduz a valores mais dispersos, alguns sem significado físico, enquanto o modelo C prevê coeficientes de partição pouco diferentes dos experimentais. Os valores previstos pelos modelos enquadram-se dentro da gama dos valores experimentais (0,3-0,9 para o  $K_{DNF}$  e 0,7 e 2 para o  $K_{TNF}$ ).

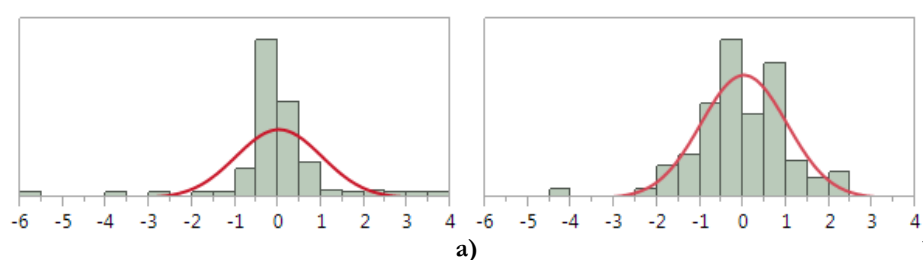
Os parâmetros da qualidade de previsão dos modelos, RMSEP e NRMSEP (Equações 25 e 26), encontram-se na Tabela 14. No cálculo destes parâmetros para o modelo do  $K_{DNF}$  não foram contabilizados os ensaios E01 a E04 e E09 por o  $K_{DNF}$  experimental estar fora da gama prevista ou não ter sido possível calculá-lo. Na análise da previsão do  $K_{TNF}$ , modelos B e C, não foram contabilizados os ensaios E07 e E08, devido a problemas de análise química. No modelo B também foi excluído o ensaio E09 pois o valor experimental é muito diferente dos previstos pelo modelo, pelo que a sua inclusão afetaria bastante os valores dos parâmetros de qualidade de previsão (RMSEP tomaria o valor de 3,4296).

**Tabela 14** - Parâmetros de qualidade de previsão dos modelos, obtidos por validação externa, com a totalidade do conjunto teste.

	$K_{DNF}$ (modelo B)	$K_{TNF}$ (modelo B)	$K_{TNF}$ (modelo C)
RMSEP	0,4096	0,7769	0,4678
NRMSEP	0,4095	0,5136	0,3093

De entre os modelos de previsão do coeficiente de partição do  $K_{TNF}$ , o RMSEP obtido para o modelo B é superior ao do modelo C, o que leva a concluir que este conduz a melhores previsões. A análise ao RMSEP conclui que o modelo do  $K_{DNF}$  é aquele que, de entre os três, apresenta um erro de previsão menor. A análise do NRMSEP permite verificar que o modelo C ( $K_{TNF}$ ) apresenta globalmente menores erros de previsão que o modelo do  $K_{DNF}$ .

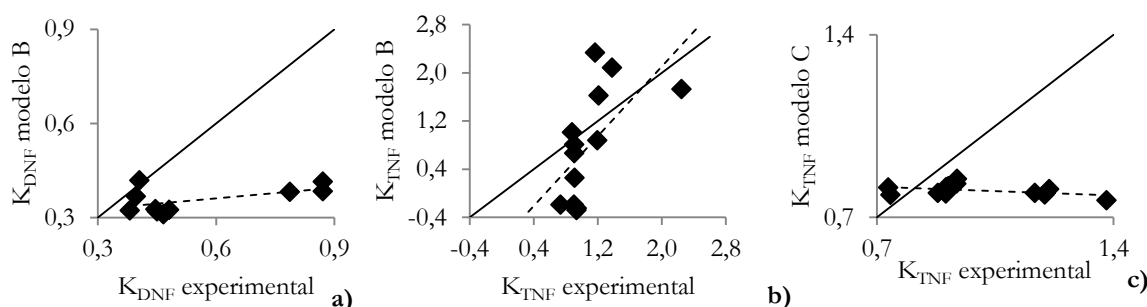
Sendo um dos pressupostos da construção dos modelos a distribuição normal dos resíduos normalizados, procedeu-se também à sua análise nos modelos B e C para o  $K_{TNF}$ , obtendo-se a Figura 24.



**Figura 24** - Distribuição dos resíduos normalizados dos modelos para o  $K_{TNF}$  a) modelo B, b) modelo C.

Nesta figura verifica-se que este pressuposto é melhor atingido pelo modelo C. Apesar de o modelo B apresentar uma maior capacidade explicativa da variabilidade existente nos dados (90,24%) relativamente ao modelo C (76,90%) e de o modelo C apresentar um valor de PRESS superior, o modelo B apresenta pior qualidade de previsão confirmada pelo valor de RMSEP. Verificou-se ainda que o modelo B conduz a resultados sem significado físico ( $K_{TNK} < 0$ ) (Tabela 13).

Para os três modelos considerados, na Figura 25, procedeu-se à representação dos pontos experimental-previsto ermitindo a comparação dos três modelos. Na figura a reta de declive unitário representa a coincidência da previsão e do valor experimental e a recta tracejada é a regressão dos pontos representados. Como referido, esta análise inclui as observações com valores fora da gama de aplicabilidade do modelo.



**Figura 25** – Comparação dos dados experimentais com os previstos pelos modelos considerando todo o conjunto teste. a)  $K_{DNF}$ , b)  $K_{TNF}$  modelo B, c)  $K_{TNF}$  modelo C.

Relativamente ao modelo do  $K_{DNF}$ , Figura 25.a), observa-se que os valores previstos em função dos experimentais afastam-se da reta de declive unitário, apesar de apresentarem uma relação linear de declive positivo. Na Figura 25.b) os pontos correspondentes ao par valor experimental-valor previsto pelo modelo B ( $K_{TNF}$ ) seguem a tendência da reta representada apesar de estimar



## 6. Modelos estatísticos

valores de  $K_{TNF}$  negativos. O resultado obtido com o modelo C (Figura 25.c)) são praticamente constantes e não seguem a tendência da reta representada a cheio.

Através da análise dos resíduos quadráticos que contribuem para o RMSEP (Anexo VI – Tabela VI.4), observa-se que a maior contribuição advém da previsão de coeficientes de partição do TNF negativos. Assim, explica-se que globalmente a capacidade de previsão do modelo B seja pior. Mais adiante verifica-se que a obtenção de valores negativos pelo modelo B se prende com o facto de existirem zonas do modelo com maior sensibilidade.

A utilização de modelos fora das gamas de construção destes não é uma prática recomendada uma vez que os modelos não contemplam o comportamento das variáveis fora dessa região. Assim, procedeu-se a nova validação dos modelos utilizando apenas os ensaios E10 a E16, apesar do reduzido número de observações, 7, no conjunto teste. Os novos parâmetros da qualidade de previsão encontram-se na Tabela 15.

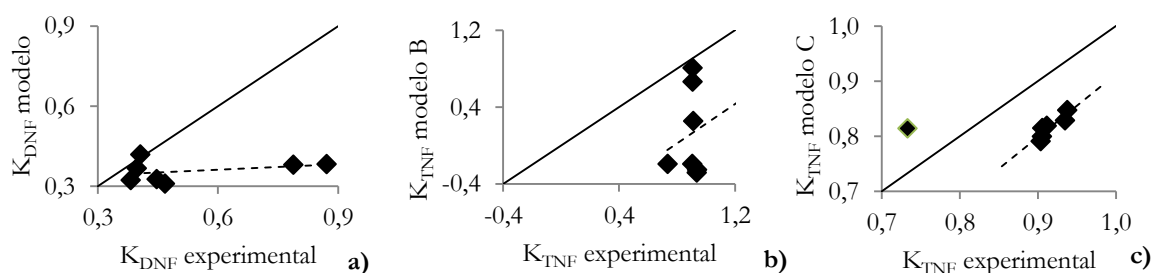
**Tabela 15** - Parâmetros da qualidade de previsão dos modelos, obtidos por validação externa, ensaios E10-E16.

	$K_{DNF}$ (modelo B)	$K_{TNF}$ (modelo B)	$K_{TNF}$ (modelo C)
RMSEP	0,2531	0,8826	0,0975
NRMSEP	0,5177	4,3211	0,4774

De uma forma geral, a exclusão dos valores fora da gama de aplicabilidade dos modelos melhora a sua previsão, à exceção do que se verifica para o modelo B do  $K_{TNF}$ .

Comparando os resultados (Tabela 14 e Tabela 15) verifica-se que o RMSEP obtido para o modelo do  $K_{DNF}$  com os ensaios E10-E16 é menor, apesar de o NRMSEP ser superior em uma décima. Na Tabela 15 a diferença entre o RMSEP dos modelos B e C de previsão do  $K_{TNF}$  é superior à determinada com o conjunto teste completo, uma vez que a qualidade de previsão de B piora e a de C melhora relativamente ao registado na Tabela 14, apesar de o NRMSEP do modelo C do  $K_{TNF}$  ter aumentado. O aumento dos parâmetros da qualidade de previsão do modelo B ( $K_{TNF}$ ) deve-se à maior contribuição dos resultados com  $K_{TNF} < 0$  devido à diminuição da dimensão do conjunto teste.

A comparação entre os pontos experimentais e os previstos pelos ensaios dentro das gamas de aplicabilidade dos modelos é feita na Figura 26.



**Figura 26** - Comparação dos dados experimentais com os obtidos pelos modelos considerando o conjunto teste reduzido. a)  $K_{DNF}$ , b)  $K_{TNF}$  modelo B, c)  $K_{TNF}$  modelo C.

A previsão para o modelo do  $K_{DNF}$  exibe um comportamento semelhante nas figuras Figura 25.a) e na Figura 26.a). No caso do modelo B do  $K_{TNF}$ , Figura 26.b), os pontos de valor previsto positivo encontram-se perto da bisetriz do gráfico, ao contrário dos pontos cujo  $K_{TNF}$  experimental é negativo. Para o modelo C do  $K_{TNF}$ , representando apenas as observações dentro da gama do modelo, Figura 26.c), os pontos distribuem-se muito próximo da bisetriz. Note-se que a regressão dos pontos da Figura 26.c) não inclui o ponto à esquerda da bisetriz.



Reforça-se que a recolha de mais amostras do 2º lavador e também amostras do 1º lavador permitiria uma validação mais sustentada. Como tal, a seleção entre o modelo B e C de previsão do  $K_{TNF}$  é desaconselhada atendendo à informação disponível de momento.

Para completar a análise dos valores experimentais e previstos pelos modelos procedeu-se à validação dos sistemas de medição de forma a ter noção da precisão dos valores obtidos. Esta incluiu a verificação da incerteza da medição e um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R), apresentados no Anexo VI. Relativamente à incerteza das medições é o teor de amónia que apresenta maior variação, sendo a incerteza da medição do teor de carbonatos reduzida. Concluiu-se que os sistemas de medição de NF são aceitáveis, porém com oportunidades de melhoria.

## 6.5. Análise de sensibilidade

Com o estudo de análise de sensibilidade dos modelos desenvolvidos pretende-se conhecer a forma como as variáveis de entrada influenciam a variável de saída, mais precisamente, como é que a incerteza e variação de uma variável condiciona os resultados previstos pelo modelo (Saltelli et al., 2008).

A análise de sensibilidade pode ser usada para determinar (Hamby, 1994):

- As variáveis que requerem pesquisa adicional, perceber o seu contributo no modelo, reduzindo assim a incerteza das variáveis de saída.
- As variáveis com contributo reduzido e que podem ser eliminadas.
- As variáveis de entrada que mais contribuem para a variabilidade na variável de saída.
- As variáveis mais altamente correlacionadas com a variável de saída.
- A consequência da alteração de uma variável.

No caso concreto da otimização de condições operatórias, a análise de sensibilidade permite verificar como a condição ótima pode ser perturbada pela alteração das condições de operação (Hamby, 1994).

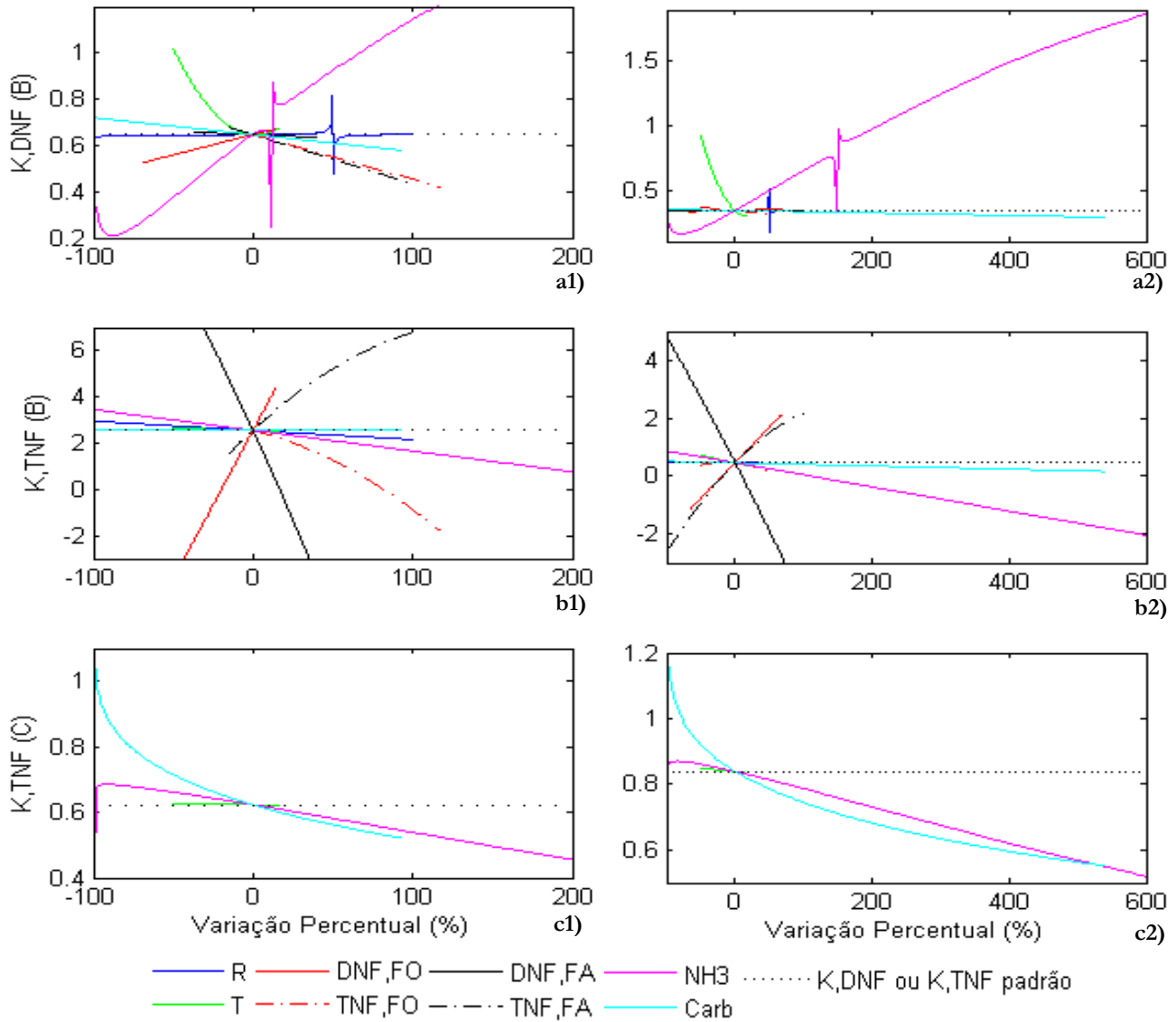
A análise de sensibilidade foi efetuada tendo em consideração as condições operatórias típicas de cada um dos lavadores alcalinos. De acordo com a gama de aplicabilidade dos modelos construídos procedeu-se à identificação dos limites do estudo de sensibilidade do modelo. Os limites e os valores padrão de cada variável operatória estão registados na Tabela 16.

Na Figura 27 representam-se as curvas de sensibilidade do  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$  no 1º e 2º lavador face à variação das condições operatórias ( $R$ ,  $T$ ,  $DNF_{FO}$ ,  $TNF_{FO}$ ,  $DNF_{FA}$ ,  $TNF_{FA}$ ,  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ). Em cada gráfico representa-se o valor que o coeficiente de partição toma nas condições padrão.

**Tabela 16** - Valores padrão (normalizados) e limites de análise de sensibilidade para cada lavador.

	1º lavador			2º lavador		
	Limite mínimo	Valor padrão	Limite máximo	Limite mínimo	Valor padrão	Limite máximo
$R$	0,00	0,67	1,33	0,00	0,67	1,33
$T$	0,50	1,00	1,17	0,50	1,00	1,17
$DNF_{FO}$	0,14	0,45	0,51	0,03	0,09	0,14
$TNF_{FO}$	0,17	0,17	0,37	0,06	0,11	0,17
$DNF_{FA}$	2,86	4,50	6,29	0,00	1,43	2,86
$TNF_{FA}$	1,71	2,00	4,00	0,00	1,14	2,29
$NH_3$	0,00	0,90	2,83	0,00	0,40	2,83
$(NH_4)_2CO_3$	0,00	1,00	1,92	0,00	0,30	1,92

## 6. Modelos estatísticos



**Figura 27** – Sensibilidade do  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$  à variação das condições operatórias no 1º lavador e no 2º lavador. **a)** Modelo B -  $K_{DNF}$ , **b)** Modelo B -  $K_{TNF}$ , **c)** Modelo C -  $K_{TNF}$ . (1) 1º lavador; (2) 2º lavador à direita.

A maioria das variáveis operatórias regista um impacto considerável sobre o coeficiente de partição do DNF como ilustrado na Figura 27.a1) e na Figura 27.a2). A concentração de NF na fase orgânica e na fase aquosa e a fração de carbonatos na água de lavagem exibem uma relação linear com  $K_{DNF}$ , ao contrário da temperatura, da razão R e da fração de amónia. A presença de termos matemáticos no modelo como  $1/\ln(R^2)$  e  $1/\ln(NH_3^2)$  conduz a descontinuidades quando estas variáveis tomam o valor de 1. A descontinuidade é próxima do valor de operação padrão da fração de amónia no caso do 1º lavador. Verifica-se que a curva correspondente à temperatura tem o aspeto típico de uma função quadrática exibindo um mínimo em  $T \approx 0,95$ , devido ao termo  $T^2$  no modelo.

As variáveis que evidenciam maior sensibilidade no modelo do  $K_{DNF}$  são a temperatura, a concentração de NF na fase orgânica, a concentração de TNF na fase aquosa e a fração de amónia da água de lavagem ( $T$ ,  $DNF_{FO}$ ,  $TNF_{FO}$ ,  $TNF_{FA}$ ,  $NH_3$ ).

Na Tabela 17 apresentam-se conclusões relativas à análise de sensibilidade do modelo de previsão do  $K_{DNF}$ .

Segundo o modelo B de previsão do  $K_{TNF}$  (Figura 27.b1) e Figura 27.b2)) verifica-se que a maioria das variáveis analisadas apresenta um impacto linear no  $K_{TNF}$  independentemente do lavador considerado. Contudo, a concentração do TNF na água de lavagem e no MNB ( $TNF_{FA}$  e  $TNF_{FO}$ ) afasta-se da linearidade no extremo superior de avaliação. Estas variáveis surgem no modelo (Equação 29) com termos quadráticos, o que justifica o comportamento apresentado. No

caso do  $TNF_{FA}$ , na análise de sensibilidade feita ao 2º lavador alcalino é perceptível a existência de um máximo para  $TNF_{FO} \approx 0,10$ . Apesar de o quadrado do  $DNF_{FA}$  também surgir no modelo B tal não é evidenciado na gama da análise de sensibilidade. Neste modelo é possível observar que pequenas alterações percentuais da concentração de NF quer na água de lavagem, quer no MNB, conduzem o modelo para valores negativos de  $K_{TNF}$ . Tal é também verificável com a fração de  $NH_3$ , contudo, para variações superiores às referidas anteriormente.

As variáveis a que o modelo B do  $K_{TNF}$  exhibe maior sensibilidade são a concentração de NF nas fases orgânica e aquosa ( $DNF_{FO}$ ,  $TNF_{FO}$ ,  $DNF_{FA}$  e  $TNF_{FA}$ ). A Tabela 18 apresenta as principais conclusões relativas à análise de sensibilidade do modelo B para o  $K_{TNF}$  às principais condições de operação.

O impacto da alteração das principais variáveis operatórias no  $K_{TNF}$  segundo o modelo C, é apresentado na Figura 27.c1) e na Figura 27.c2). Observa-se que as três variáveis do modelo ( $T$ ,  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ) exibem uma relação aproximadamente linear no  $K_{TNF}$  na região de estudo, verificando-se um desvio da linearidade nos valores inferiores da fração de  $NH_3$  e carbonatos, mais acentuado para estas variáveis. A relação entre as variáveis e o  $K_{TNF}$  é aproximadamente linear apesar da Equação 30 incluir funções quadráticas, logarítmicas e raízes quadradas. O declive acentuado para baixa concentração de carbonatos pode dever-se a esses termos.

O modelo C do  $K_{TNF}$  é à fração de  $NH_3$  e à de carbonatos, sendo pouco perceptível a variação do  $K_{TNF}$  com a temperatura. As conclusões da análise de sensibilidade a este modelo estão resumidas na Tabela 19.

No modelo do  $K_{DNF}$  e no modelo B do  $K_{TNF}$  verifica-se que a concentração de DNF na fase orgânica,  $DNF_{FO}$ , e a concentração de TNF nas duas fases se relacionam fortemente com os coeficientes de partição do DNF e TNF.

Comparando os modelos de previsão do  $K_{TNF}$  observa-se que para o primeiro lavador estes conduzem a valores de diferentes. Tomando como exemplo as condições padrão, o modelo B prevê  $K_{TNF}$  superior a 2 e o modelo C prevê  $K_{TNF}$  de cerca de 0,6. A amostragem de pontos relativos às fases em equilíbrio após a mistura no primeiro lavador iriam permitir concluir cerca do valor mais correto.

Na análise exploratória efetuada antes da construção do modelo concluíam-se que a razão R não tinha uma relação clara com  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$ , confirmado por Fuentes (2014) e que foi agora validado. Na análise de sensibilidade verifica-se que R, fora da região da descontinuidade registada, não altera significativamente o valor de  $K_{DNF}$  no 1º e 2º lavador. Regista-se ainda, de acordo com o modelo B, que um aumento de R provoca uma ligeira diminuição do  $K_{TNF}$ .

Quanto à influência da temperatura, a análise exploratória de dados e as conclusões de Fuentes (2014) indicavam que havia uma tendência para a diminuição de  $K_{DNF}$  com o aumento da temperatura, não sendo a extração do TNF tão sensível à temperatura de operação. Na análise de sensibilidade aos modelos B verifica-se:  $K_{DNF}$  - a relação inversa entre a temperatura de operação e  $K_{DNF}$ ;  $K_{TNF}$  - a temperatura não assume uma influência notável. Para o modelo C a relação verificada entre a temperatura e o  $K_{TNF}$  é concordante com a EDA.

Relativamente à presença de NF na água de lavagem e no MNB, tinha-se constatado que a sua concentração não influenciava fortemente o  $K_{DNF}$ , mas que apresentava algum impacto no  $K_{TNF}$ . No estudo de sensibilidade regista-se que a concentração dos NF nas duas fases tem impacto no  $K_{DNF}$ , à exceção do  $DNF_{FA}$ , ao contrário do esperado, e no  $K_{TNF}$  de acordo com o modelo B.

Dos trabalhos anteriores constata-se que a presença do agente de extração ( $NH_3$ ) na água de lavagem é facilitadora da extração do DNF e inibidora da extração do TNF. Na análise de sensibilidade agora efetuada essas tendências são confirmadas.

6. Modelos estatísticos

**Tabela 17** - Análise de sensibilidade do modelo B do  $K_{DNF}$  (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.

Regressores	Variável	Tendência da função	Observações
$R \cdot NH_3, \ln[R^2], 1/\ln[R^2]$	R	Aproximadamente constante	Descontinuidade provocada pelo regressor $1/\ln[R^2]$ . Região de descontinuidade: $0,87 < R < 1,13$ . Fraca sensibilidade fora da região de descontinuidade.
$T, T^2, T \cdot TNF_{FA}, T \cdot NH_3$	T	Valor mínimo.	Mínimo: $T \approx 0,95$ .
$DNF_{FO} \cdot NH_3$	$DNF_{FO}$	Crescente	Baixo impacto no $K_{DNF}$ no 2º lavador e médio no 1º lavador.
$TNF_{FO} \cdot NH_3, \ln[TNF_{FO}^2], 1/\ln[TNF_{FO}^2]$	$TNF_{FO}$	Decrescente	Pequeno impacto no $K_{DNF}$ no 2º lavador e médio no 1º lavador.
$DNF_{FA} \cdot NH_3$	$DNF_{FA}$	Decrescente	Fraca sensibilidade.
$T \cdot TNF_{FA}, TNF_{FA} \cdot NH_3$	$TNF_{FA}$	Decrescente	Baixa sensibilidade no 2º lavador e média no 1º lavador.
$NH_3, NH_3^2, R \cdot NH_3, T \cdot NH_3, DNF_{FO} \cdot NH_3, TNF_{FO} \cdot NH_3, DNF_{FA} \cdot NH_3, TNF_{FA} \cdot NH_3, NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3, \ln[NH_3^2], 1/\ln[NH_3^2]$	$NH_3$	Crescente	Descontinuidade provocada pelo regressor $1/\ln[NH_3^2]$ para $NH_3 \approx 1$ . Região não linear: $NH_3 < 0,12$ e $0,87 < NH_3 < 1,28$ . Para lá da região de descontinuidade exibe elevada sensibilidade com comportamento linear.
$NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2CO_3$	Decrescente	Baixo impacto.

**Tabela 18** - Análise de sensibilidade do modelo B do  $K_{TNF}$  (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.

Regressores	Variável	Tendência da função	Observações
$R \cdot NH_3, R \cdot (NH_4)_2CO_3$	R	Decrescente	Fraca sensibilidade.
$T \cdot DNF_{FO}, T \cdot TNF_{FO}, T \cdot DNF_{FA}, T \cdot TNF_{FA}, T \cdot (NH_4)_2CO_3$	T	Decrescente	Baixa sensibilidade.
$DNF_{FO}, T \cdot DNF_{FO}$	$DNF_{FO}$	Crescente	Impacto elevado no 1º lavador e moderado no 2º lavador.
$TNF_{FO}, T \cdot TNF_{FO}, TNF_{FO} \cdot TNF_{FA}, TNF_{FO}^2$	$TNF_{FO}$	Crescente (1º lavador) Apresenta um máximo (2º lavador)	Baixa sensibilidade no 2º lavador e média no 1º lavador. Máximo: $TNF_{FO} \approx 0,10$ no 2º lavador. Na gama de operação do 1º lavador não se identifica o máximo.
$DNF_{FA}, T \cdot DNF_{FA}, DNF_{FA} \cdot TNF_{FA}, DNF_{FA}^2$	$DNF_{FA}$	Decrescente	Elevada sensibilidade no 1º lavador e média no 2º lavador.
$TNF_{FA}, T \cdot TNF_{FA}, TNF_{FO} \cdot TNF_{FA}, DNF_{FA} \cdot TNF_{FA}, TNF_{FA} \cdot NH_3, TNF_{FA} \cdot (NH_4)_2CO_3, TNF_{FA}^2$	$TNF_{FA}$	Crescente	Sensibilidade elevada.
$NH_3, R \cdot NH_3, TNF_{FA} \cdot NH_3, NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	$NH_3$	Decrescente	Sensibilidade média.
$(NH_4)_2CO_3, R \cdot (NH_4)_2CO_3, T \cdot (NH_4)_2CO_3, TNF_{FA} \cdot (NH_4)_2CO_3, NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2CO_3$	Decrescente	Fraca sensibilidade.

**Tabela 19** - Análise de sensibilidade do modelo C do  $K_{TNF}$  (modelo PLS) às condições de operação consideradas variáveis de entrada.

Regressores*	Variável	Tendência da função	Observações
$T^2$	T	Decrescente	Fraca sensibilidade.
$NH_3, \sqrt{NH_3}, \ln(NH_3), NH_3^2$	$NH_3$	Decrescente	Sensibilidade média.
$(NH_4)_2CO_3, \ln((NH_4)_2CO_3), \sqrt{(NH_4)_2CO_3}$	$(NH_4)_2CO_3$	Decrescente	Sensibilidade média. Desvio à linearidade para valores inferiores a 0,72.

\* Para o inverso do  $K_{TNF}$ .

## 6. Modelos estatísticos

A tendência verificada na EDA e por Cardoso (2013) relativamente à presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foi a de uma diminuição do  $K_{\text{TNF}}$  com o aumento da concentração de carbonatos na água de lavagem e que não havia uma relação explícita entre a presença de carbonatos e a extração do DNF. De acordo com os modelos construídos a presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  atua no sentido da diminuição do valor do coeficiente de partição dos dois compostos, o que não era previsto.

Esta análise de sensibilidade permitiu verificar que, de uma forma geral, os modelos obtidos contemplam as conclusões retiradas por Cardoso (2013) e Fuentes (2014) e observadas na análise exploratória de dados, sendo um bom indicador das capacidades de ajuste e de previsão dos modelos.

## 7. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

---

A eliminação de produtos secundários formados durante a nitração do benzeno e a avaliação de influência das condições operatórias sobre a sua extração foram estudadas neste trabalho. Os subprodutos, essencialmente DNF e TNF, são removidos do MNB por meio de extração reativa alcalina que se segue à etapa de lavagem ácida de remoção de ácidos minerais.

A lavagem do MNB tem sido alvo de estudo industrial através do qual se tem adquirido conhecimento e, com este, desenvolvido tecnologia que permite maior eficiência na extração dos NF. Entre os processos de lavagem em meio alcalino existem configurações em série com lavagem ácida (como acontece na fábrica da CUF-QI), mas também com etapas de lavagem neutra. Para além do agente alcalino, que geralmente é soda caustica ou amónia, pode-se considerar a adição de agentes químicos que facilitem a remoção de compostos ou melhorem a separação de fases (dispersantes ou desagregadores de emulsão), e também a inclusão de equipamento adicional como unidades de eletroforese.

Num contexto em que se defende cada vez mais a sustentabilidade e o ambiente, o aumento da eficiência da remoção de NF do MNB contribui com a geração de menor volume de efluentes. Também no tratamento das águas resultantes da lavagem do MNB se tem desenvolvido tecnologia e procedimentos. A incineração é um método que permite o aproveitamento energético dos NF. Os tratamentos biológicos, não diretamente aplicáveis às águas de lavagem devido à sua elevada carga tóxica, podem, contudo, ser utilizados como um tratamento complementar após degradação térmica, oxidação, extração com solvente ou ozonólise.

O estudo do processo de lavagem alcalina na CUF-QI passou pelo desenvolvimento de modelos estatísticos que descrevem a influência das várias condições operatórias neste processo. Antes da construção dos modelos a análise exploratória dos dados permitiu estabelecer conclusões prévias concordantes com o estudo desenvolvido por Cardoso (2013) e Fuentes (2014), nomeadamente:

- A razão água de lavagem/MNB não tem uma relação clara com a remoção do DNF nem com a remoção do TNF.
- As concentrações iniciais de DNF e TNF na água de lavagem e no MNB não influenciam fortemente o coeficiente de partição do DNF, verificando-se alguma relação das concentrações dos dois NF na água de lavagem com o coeficiente de partição do TNF.
- O aumento da temperatura conduz a uma diminuição do coeficiente de partição, não sendo a extração do TNF tão sensível à temperatura de operação.
- O coeficiente de partição do DNF aumenta com um aumento da fração de amónia na água de lavagem. No caso do TNF a relação é inversa, diminuindo o valor do coeficiente de partição com o aumento da amónia na água de lavagem.
- Para o TNF há uma tendência da diminuição do coeficiente de partição com o aumento da concentração de carbonatos na água de lavagem. Com o DNF não se verifica uma relação explícita entre sua extração e a presença de carbonatos.

Estas conclusões permitem afirmar que as extrações do DNF e do TNF exibem comportamentos diferentes face a diferentes condições operatórias.

Foram construídos modelos através do método dos mínimos quadrados com selecção de variáveis por *stepwise* e por PLS. Os modelos seleccionados são modelos PLS devido ao facto de os modelos dos mínimos quadrados apresentarem colinearidade que afecta a previsão do modelo apesar do bom ajuste. Os modelos construídos apresentam significância estatística e a análise aos resíduos demonstra que os pressupostos base são cumpridos.

O modelo PLS seleccionado para descrever a extração do DNF explica quase a totalidade da variabilidade dos dados em X e 83,42% da variabilidade dos dados em Y com PRESS=0,5581. De entre os 18 regressores do modelo, os que têm coeficientes de regressão mais elevados são:  $T^*$ ,  $NH_3^*$ ,  $(T \cdot NH_3)^*$  e  $(TNF_{FA} \cdot NH_3)^*$ .

## 7. Conclusões e perspectivas futuras

Para expressar o coeficiente de partição do TNF, o modelo B é capaz de explicar a totalidade da variabilidade existente em X e 90,24% da variabilidade em Y com PRESS=0,3815. Dos 21 regressores selecionados, os que mais contribuem para o modelo são:  $DNF_{FO}^*$ ,  $DNF_{FA}^*$ ,  $(T \cdot DNF_{FA})^*$  e  $(DNF_{FA} \cdot TNF_{FA})^*$ . No caso do modelo C que prevê o inverso do coeficiente de partição do TNF, este explica cerca de 98% da variabilidade em X e cerca de 77% daquela que existe em Y, com PRESS=0,5544. Os regressores com maior peso no modelo são a fração de amónia e o respetivo quadrado e a fração de carbonatos e a sua raiz quadrada.

Concluiu-se que a concentração do DNF no MNB a lavar e sobretudo na água de lavagem têm impacto na previsão do valor do coeficiente de partição do TNF pelo modelo B, e a concentração de TNF no MNB a lavar e na água de lavagem são importantes na previsão do  $K_{DNF}$ .

A recolha da dados para validação externa conduziu a valores de variáveis fora das gamas de aplicabilidade dos modelos construídos. Contudo, foi considerada a totalidade dos dados do conjunto teste recolhidos no 2º lavador alcalino já que a dimensão do conjunto teste é relevante. Os sistemas de medição foram analisados tendo-se validado o procedimento de medição da concentração de NF. A medida que apresenta maior dispersão e com isso incerteza, é o teor de amónia, com um desvio relativamente à média de 29%.

Por validação externa determinou-se o parâmetro de qualidade da previsão RMSEP, obtendo os valores 0,4096; 0,7769 e 0,4678 (Tabela 14) para o modelo do  $K_{DNF}$  e B e C do  $K_{TNF}$ , respetivamente. O seu valor normalizado, NRMSEP, é de 0,4095; 0,5136 e 0,3093. Os modelos do  $K_{TNF}$  apresentam pior qualidade de previsão que o modelo do  $K_{DNF}$ , sendo o modelo C o que evidencia melhor qualidade de previsão uma vez que o modelo B conduz a algumas previsões de  $K_{TNF} < 0$ . As previsões negativas do modelo B condicionam o erro global de previsão expresso no RMSEP. Os restantes valores previstos acompanham melhor a tendência dos valores experimentais para o modelo B que para o modelo C.

Considerando apenas as observações do conjunto teste cujas variáveis assumem valores nas gamas de aplicabilidade dos modelos, o valor de RMSEP para os modelos B do  $K_{DNF}$  e B e C do  $K_{TNF}$  é: 0,2531; 0,8826 e 0,0975. Nesta análise a diferença entre o RMSEP para o modelo B e C do  $K_{TNF}$  é maior devido ao maior peso do erro originado pelas previsões de  $K_{TNF} < 0$  modelo B. O conjunto teste utilizado neste trabalho não permite identificar qual o melhor modelo para expressar a extração do TNF do MNB na lavagem alcalina.

A análise de sensibilidade permitiu avaliar o comportamento dos modelos, ou seja, dos coeficientes de partição do DNF e TNF (variáveis de saída) relativamente à alteração dos valores das variáveis de entrada.

À exceção da temperatura, da razão R e da fração de amónia, as variáveis de entrada apresentam uma relação linear com  $K_{DNF}$ . Devido à inclusão de termos de inverso de logarítmicos, a razão água/MNB e a fração de  $NH_3$  originam zonas de descontinuidade que condicionam o modelo em  $0,87 < R < 1,13$ . e  $0,87 < NH_3 < 1,28$ . A relação gráfica entre a temperatura e  $K_{DNF}$  é quadrática, exibindo um mínimo para  $T \approx 0,95$ . As variáveis com maior sensibilidade no modelo do  $K_{DNF}$  são a temperatura, a concentração de NF na fase orgânica, a concentração de TNF na fase aquosa e a fração de amónia da água de lavagem. A dependência de  $K_{DNF}$  com as variáveis varia ligeiramente com a gama de operação seleccionada e com o lavador da fábrica em estudo.

Relativamente ao modelo B para o  $K_{TNF}$  a maioria das variáveis analisadas apresenta uma relação linear com este, à exceção das concentrações do TNF na água de lavagem e no MNB cujas representações se afastam da linearidade no extremo de avaliação. O valor de  $K_{TNF}$  é máximo para  $TNF_{FO} \approx 0,10$ . As variáveis a que o  $K_{TNF}$  apresenta maior sensibilidade são a concentração dos dois nitrofenóis nas fases orgânica e aquosa.

Utilizando o modelo C de previsão do  $K_{TNF}$ , as únicas variáveis que exercem influência são a temperatura e as frações de amónia e de carbonatos.



A análise de sensibilidade permitiu comprovar que os modelos confirmam as principais conclusões da análise exploratória dos dados no caso dos parâmetros de operação temperatura, razão água/MNB e frações de amónia e de carbonatos.

Havia-se constatado que as suas concentrações de NF na água de lavagem e no MNB não influenciam fortemente o coeficiente de partição do DNF. Na análise de sensibilidade verifica-se que o modelo relaciona a concentração destes compostos com o  $K_{DNF}$ . O modelo B do  $K_{TNF}$  também considera uma forte relação com a concentração dos dois NF nas duas fases, quando se previa que estas apenas se registassem para a concentração de NF na água de lavagem.

A compreensão do processo no que respeita à influência das variáveis operatórias é, assim, melhorada.

## 7.1. Trabalho futuro

A técnica utilizada para obter os modelos estatísticos teve por base um método de tentativa-erro em que se testaram diferentes combinações de variáveis como regressores. Outras operações aplicadas às variáveis podem conduzir a outros modelos. Seria vantajoso construir modelos de expressões matemáticas mais simples e com menos termos que os foram obtidos neste trabalho. Modelos que não apresentem as descontinuidades registadas no modelo do  $K_{DNF}$  são preferidos por serem mais estáveis.

A validação dos modelos foi efetuada com dados relativos ao 2º lavador alcalino. Para além da dimensão do conjunto de teste ser reduzida, apenas incidiu num dos lavadores e não nos dois na origem da construção dos modelos. Assim, deve-se validar os modelos também com dados do 1º lavador alcalino e aumentar a dimensão da amostra do 2º lavador. Tal permitirá uma validação mais efetiva dos modelos desenvolvidos.

Uma tarefa fundamental de futuro corresponde à optimização do processo de lavagem alcalina. Com os modelos obtidos torna-se possível determinar as condições operatórias que minimizem a concentração de DNF e TNF na corrente final do processo de lavagem alcalina, ou seja, a maximização das funções dos modelos matemáticos. A optimização das condições operatórias encontra-se sujeita às restrições de equipamento e configuração existente na fábrica da CUF-QI.

É aconselhável estudar a variabilidade das condições operatórias do processo por meio de cartas de controlo ou outro tipo de ferramentas de análise da variabilidade. Tal permitirá compreender quão controlado o processo se encontra actualmente para avaliar a estabilidade da solução futura, através da variabilidade natural do processo podendo, contudo, esta ser alterada com a implementação de uma nova solução.

## BIBLIOGRAFIA

---

- Adams, E. G., Bayer, A. C., Farmer, A. D., e Hook, B. J. (1991). Selective recovery of a nitrophenolic by-product from nitration waste water by extraction. Patente US 4,986,917.
- A.I.A.G. - Automotive Industry Action Group (Chrysler Group LLC, Ford Motor Company e General Motors Corporation) (2010). Measurement Systems Analysis - Reference Manual, 4ª edição. Distribuído por A.I.A.G, Michigan-USA.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1977). Adiabatic process for nitration of nitrable aromatic compounds. Patente US 4,021,498.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B., Vanderwaart, C. M. e Ridge, B. (1978). Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. Patente US 4,091,042.
- Alexanderson, V. (1980). Recovery of nitrated aromatic compounds from nitration wash liquors. Patente US 4,241,229.
- Azevedo, E. G., e Alves, A. M. (2009). Engenharia de Processos de Separação. IST Press, Lisboa.
- Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U. e Renken, A. (2006). Technische Chemie. Verlag Wiley-VCH, Alemanha.
- Baur, K. G., Dockner, T., Kanne, U., e Papkalla, T. (1993). Breakdown of waste waters containing aromatic nitro compounds. Patente US 5,232,605.
- Behrens, J. T. (1997). Principles and Procedures of Exploratory Data Analysis. Psychological Methods, vol. 2, 131-160.
- Berretta, S. (2011). Adiabatic process for making mononitrobenzene. Patente US 2011/0245547 A1.
- Blackadder, D. A., e Nedderman, R. M. (1971). A handbook of unit operations. Academic Press, New York.
- Booth, G. (2012). Nitro Compounds, Aromatic, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 24. Wiley-VCH, Weinheim-Alemanha.
- Borrer, C. M. (2009). The Certified Quality Engineer Handbook, 3ª edição. American Society for Quality Press, Milwaukee-USA.
- Box, G. (1979). Robustness in the strategy of scientific model building, in: Launer, R. L. e Wilkinson, G. N., Robustness in Statistics. Academic Press, New York.
- Boyd, D. A., Gairns, S. A. e Guenkel, A. A. (2001). Integrated effluent treatment process for nitroaromatic manufacture. Patente europeia EP 1 132 347 A2.
- Brogden, M. E., Milnes, G. e Pinkerton, H. (1965). Purification process for crude dinitrotoluenes. Patente US 3,221,064.
- Buchi, S., Berretta, S. e Boyd, T. (2013). Advances in water treatment of effluents from mononitrobenzene production facilities, in: Guggenheim, L., Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. American Chemical Society, Washington.
- Burns, J. e Ramshaw, C. (1999). Development of a Microreactor for Chemical Production. Trans IChemE, vol. 77.
- Cardoso, M. I. A. (2013). Estudo laboratorial da lavagem alcalina do mononitrobenzeno. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Carey, F. A. (2000). Organic Chemistry, 4ª edição. McGraw-Hill, Boston-USA.
- Castner, J. B. (1941). Nitration of organic compounds. Patente US 2,256,999.

- Chatterjee, S. e Hadi, A. S. (2006). *Regression Analysis by Example*, 4ª edição. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Chrisochou, A., DeMuth, R., Linn, T., Wagner, P. e Werner, K. (2003). Tubular reactor for adiabatic nitration. Patente US 2003/0055300 A1.
- Costa, T., Nogueira, A., Silva, D., Ribeiro, A. e Baptista, C. (2013). Nitrophenolic By-Products Quantification in the Continuous Benzene Nitration Process, in Guggenheim, L., *Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry*. American Chemical Society, Washington.
- Cox, I. e Gaudard, M. (2013). *Discovering Partial Least Squares with JMP (R)*. SAS Institute, Inc, Cary-USA.
- CUF (2014a). Estratégia da CUF (acesso em 07/05/2015). CUF: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf>
- CUF (2014b). História da CUF (acesso em 24/02/2015). CUF: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/historia>
- CUF (2014c). Nitrobenzeno (acesso em 24/02/2015). CUF: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/produtos-Quimicos/nitrobenzeno>
- CUF (2014d). Química no ADN da CUF (acesso em 24/02/2015). CUF: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/negocios>
- Datta, D., Kumar, S. e Uslu, H. (2015). Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation. *Journal of Chemistry*, vol. 2015.
- Deckert, P., Denissen, L., Voorde, B. V., Leschinski, J., Deibel, S. R., Fankhaenel, M. e Neto, S. (2014). Process for purifying wastewaters from the workup of crude aromatic nitro compounds. Patente US 8,697,921 B2.
- Draper, N. R. e Smith, H. (1998). *Applied Regression Analysis*, 3ª edição. John Wiley & Sons, Canadá.
- Dubois, L. O., Gartside, R. N., Johnson, W. B. e Schneider, E. W. (1956). Continuous manufacture of nitrobenzene. Patente US 2,773,911.
- Enghdahl, E. L., Aneheim, E., Ekberg, C., Foreman, M. e Skamemark, G. (2010). Diluent effects in solvent extraction. *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal, 31 March – 2 April 2010*.
- EPA (1995). Nitrobenzene Fact Sheet: Support Document (Acesso em 04/05/2015). United States Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/chemfact/nitro-sd.pdf>
- Esbensen, K. H., Guyot, D., Westad, F. e Houmoller, L. P. (2002). *Multivariate Data Analysis - in Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*. Camo, Dinamarca.
- Evans, C. M. (1990). Manufacture of organic nitro compounds. Patente US 4,973,770.
- Fuentes, J. J. (2014). Optimization study of the alkaline washing of mononitrobenzene. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Geankoplis, C. J. (2003). *Transport Processes & Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*, 4ª edição. Prentice Hall, New Jersey.
- Geladi, P. e Kowalski, B. R. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1-17.
- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). Nitration process. Patente US 5,313,009.

## Bibliografia

- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1996). Nitration process. Patente europeia 0436443 B1.
- Guenkel, A. (2013). The Adiabatic Mononitrobenzene Process from the Bench Scale in 1974 to a Total World Capacity Approaching 10 Million MTPY in 2012, in Guggenheim, L., Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. American Chemical Society, Washington.
- Guillis, P. A., Braun, H., Schmidt, J., Verwijs, J. W., Velten, H. e Platkowski, K. (2003). Process for ring nitrating aromatic compounds in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones. Patente US 6,506,949 B2.
- Guimarães, R. C. e Cabral, J. A. (1997). Estatística. McGraw-Hill, Lisboa.
- Hamby, D. M. (1994). A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135-154.
- Harston, P., Burns, J. e Ramshaw, C. (2003). Reactions of aromatic compounds. Patente US 6,515,189.
- Hermann, H. e Gebauer, J. (1998). Process for the nitration of aromatic compounds. Patente US 5,763,697.
- IUPAC (1993). Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction).
- Johnson, R.A. e Wichern, D. W. (2007). *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 6ª edição. Prentice-Hall, Inc, New Jersey.
- Jolliffe, I. T. (2002). *Principal Component Analysis*, 2ª edição. Springer, New York.
- Knauf, T., Gehlen, F. U., Dohmen, W. e Schmiedler, J. (2005). Process for the working-up of waste waters containing aromatic nitro compounds. Patente US 2005/0224424 A1.
- Knauf, T., Gehlen, F. U., Schmiedler, J., Pilarczyk, K. e Drinda, P. (2007a). Process for the production of nitrobenzene. Patente US 2007/0249873 A1.
- Knauf, T., Gehlen, F. U., Schmiedler, J., Pilarczyk, K. e Drinda, P. (2007b). Processo para a preparação de nitrobenzeno. Patente PT 1816117 E.
- Knauf, T., Gehlen, F. U., Schmiedler, J., Pilarczyk, K. e Drinda, P. (2008). Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol. Patente europeia 1816117 B1.
- LabVirtual (2007). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (Acesso em 25/05/2015). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos: <http://labvirtual.eq.uc.pt>
- Larbig, W. (1980). Process for working up effluents containing nitro-hidroxy-aromatic compounds. Patente US 4,230,567.
- Lynch, M. K. e Ryan, L. P. (2012). Nitrobenzene/Aniline/MDI. Nexant, USA.
- Mares, J. R. e Groves, W. (1945). Nitration of aromatic compounds. Patente US 2,370,558.
- Martin, M. Z., Labbe, N. e Wagner, R. J. (2014). Applications of High Resolution Laser: Induced Breakdown Spectroscopy for Environmental and Biological Samples, in Musazzi, S. e Perini, U., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Theory and Applications*. Springer, Berlin.
- Maxwell, G. R. (2005). *Synthetic Nitrogen Products - A Practical Guide to the Products and Processes*. Springer, New York.
- McCabe, W. L., Smith, J. e Harriott, P. (2005). *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7ª edição. McGraw-Hill, New York.
- McCall, R. (1976). Azeotropic nitration of benzene. Patente US 3,981,935.

- MicroMarketMonitor (2015). Global Nitrobenzene Market by Application (Aniline and Others), by Geography - Analysis and Forecast to 2019 (Acesso em 26/02/2015). MicroMarketMonitor: <http://www.micromarketmonitor.com/market-report/nitrobenzene-reports-8145703588.html>
- Minitab. (2015a). Avaliação da variação do sistema de medição (Acesso em 20/07/2015). Minitab: <http://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/sample-materials/FuelInjectorNozzles-PT.pdf>
- Minitab. (2015b). What is a gage R&R study? (Acesso em 20/07/2015). Minitab: <http://support.minitab.com/en-us/minitab/17/topic-library/quality-tools/measurement-system-analysis/gage-r-r-analyses/what-is-a-gage-r-r-study/>
- Montgomery, D. C. (2005). Design and Analysis of Experiments, 6ª edição. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A. e Vining, G. G. (2007). Introduction to Linear Regression Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Nexant (2012). ChemSystems - Nitrobenzene/Aniline/MDI (Acesso em 25/02/2015). Nexant: [http://thinking.nexant.com/sites/default/files/report/field\\_attachment\\_abstract/201205/2011\\_4\\_abs.pdf](http://thinking.nexant.com/sites/default/files/report/field_attachment_abstract/201205/2011_4_abs.pdf)
- Nilsson, N. A. (1956). Method for manufacturing organic nitro compounds. Patente US 2,737,522.
- Nogueira, A. G. (2015). Optimização da Nitração de Aromáticos. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Paiva, H. e Lauretto, M. (2011). Análise Exploratória de Dados (Acesso em 02/04/2015). Escola de Artes, Ciências e Humanidades - Universidade de São Paulo: [http://www.each.usp.br/lauretto/SIN5008\\_2011/aula01/aula1.pdf](http://www.each.usp.br/lauretto/SIN5008_2011/aula01/aula1.pdf)
- Pohlmann, J., Hermann, H., Handel, M. e Gebauer, J. (2014). Method and apparatus for purifying nitration products. Patente US 2014/0221703 A1.
- Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D. e Tarantola, S. (2008). Global Sensitivity Analysis - the primer. John Wiley & Sons, Chichester-England.
- Santos, P. Q. (2005). Nitração de Compostos Aromáticos: Transferência de Massa e Reação Química. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- SAS (2013). JMP(R) 11 Multivariate Methods. SAS Institute, Inc, Cary-USA.
- SAS (2015). Variability Gauge Platform Options (Acesso em 20/07/2015). JMP: [http://www.jmp.com/support/help/Variability\\_Gauge\\_Platform\\_Options.shtml](http://www.jmp.com/support/help/Variability_Gauge_Platform_Options.shtml)
- Sawicki, J. E., Casas, B., Huang, C., Killilea, W. R. e Hong, G. T. (1993). Wet oxidation of aqueous streams. Patente US 5,250,193.
- Seltman, H. J. (2014). Experimental Design and Analysis. Carnegie Mellon University, Pittsburgh-USA.
- Shinichiro, T. e Tadashi, H. (1964). Emulsion process of producing aromatic nitro compounds. Patente US 3,160,669.
- Silva, D. C., Ribeiro, A. F., Terras, S. M. e Mendes, F. P. (2014). Processo e equipamento para remoção de impurezas de compostos aromáticos nitrados. Patente PT 106909 A.
- Teeters, W. O., Edge, R., Mueller, M. B. e Dumont, N. J. (1948). Oxynitration of aromatic compounds. Patente US 2,455,322.

## Bibliografia

- Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L. e Ye, K. (2012). Probability & Statistics for Engineers & Scientists, 9ª edição. Prentice Hall, New Jersey.
- Wankat, P. C. (2007). Separation Process Engineering, 2ª edição. Prentice Hall, New Jersey.
- Wasewar, K. L. (2012). Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation. International Journal of Chemical Engineering and Applications.
- Yan, X. e Su, X. G. (2009). Linear Regression Analysis - Theory and Computing. World Scientific Publishing Co., Singapore.

# SECÇÃO III

ANEXOS

---

# ANEXO I: PROCEDIMENTO PARA AQUISIÇÃO DE DADOS

---

Os dados tratados neste trabalho foram obtidos por Cardoso (2013) e Fuentes (2014) através de ensaios laboratoriais em diferentes condições e posterior análise. Os métodos de análise dos NF foram desenvolvidos por Costa et al. (2013).

Cardoso (2013) utilizou amostras de MNB e água de lavagem do 1º lavador alcalino e Fuentes (2014) do 2º lavador alcalino da fábrica de MNB. Em cada ensaio foram utilizados seis tubos/amostras garantindo iguais condições de temperatura, agitação e tempo de decantação, sendo um dos tubos o “tubo branco” referente às condições da fábrica. A cada tubo foram adicionados 10 mL de MNB e 15 mL de água de lavagem da fábrica, representando a extração de nitrofenóis que tem lugar no lavador alcalino.

No trabalho aqui apresentado foram também recolhidas amostras na fábrica a fim de validar os modelos desenvolvidos.

## 1.1. Reagentes (Cardoso, 2013; Fuentes, 2014)

- MNB da fábrica
- Água de lavagem da fábrica
- Carbonato de amónio, Merck
- Amónia a 25% (m/m), Fluka
- Hidróxido de sódio 1N, Merck
- Ácido clorídrico 20 N, Merck
- Cloreto de cálcio (solução), Merck, >99,5%
- Acetonitrilo, Merck, >99,9%
- Dihidrogenofosfato de potássio, Merck, >99,5%
- Água desmineralizada

## 1.2. Procedimento de preparação de amostras (Cardoso, 2013)

### 1. Preparação da água de lavagem.

- Dissolução dos nitrofenóis no volume de água de lavagem disponível por aquecimento em banho térmico à temperatura do ensaio, durante 30 a 60 min.
- Transferência de 100 mL da água de lavagem para um balão de Erlenmeyer.
- Transferência de 15 mL da água de lavagem para o tubo branco.
- Redução do teor de amónia e de carbonato de amónio no volume de água restante e posterior quantificação destes compostos.
- Transferência de 20 mL da água de lavagem para cada um dos outros tubos, exceto o tubo branco.
- Adição de amónia/carbonato de amónio à água em cada tudo de acordo com a concentração pretendida.
- Análise da composição final da água em cada um dos tubos.
- Remoção do excesso de água até que o volume em cada tubo seja 15 mL.

### 2. Pré-aquecimento do MNB no banho térmico e adição de 10 mL de MNB a cada um dos tubos.

### 3. Lavagem alcalina a temperatura constante. Mistura das fases orgânica e aquosa mediante agitação manual durante 1 min. e posterior separação de fases por repouso dos tubos durante 5 min.



4. Recolha e preparação de uma amostra da fase orgânica para análise por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC - *high pressure liquid chromatography*).
  - Adição de soda cáustica 1 N para extração dos nitrofenóis, mediante agitação vigorosa.
  - Adição de água para diluição da mistura obtida no passo anterior (1:5).
  - Separação das duas fases por centrifugação durante 1 minuto.
5. Recolha de uma amostra da fase aquosa resultante do processo de centrifugação para análise por HPLC.

### 1.3. Procedimento de análise

Na água de lavagem os compostos químicos a quantificar são os agentes de lavagem em estudo: a amónia e o carbonato de amónio. Na água de lavagem e também na fase orgânica é ainda necessário quantificar o DNF e o TNF presentes.

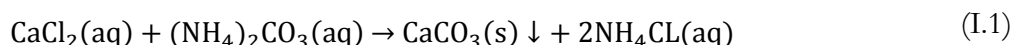
#### 1.3.1. Teor em amónia

A quantificação do teor em amónia na água de lavagem faz-se por titulação utilizando um titulador automático da Metrohm, modelo 751 GPD Titrino. Este aparelho tem um método específico calibrado para soluções ricas em amónia.

Para a análise do teor em amónia pesa-se num copo 0,5 a 2 g da água de lavagem e dilui-se com água desmineralizada. Como agente titulante é utilizado ácido clorídrico 20 N. Automaticamente o equipamento indica a percentagem de amónia presente na água de lavagem.

#### 1.3.2. Teor em carbonato de amónio

O teor em carbonato de amónio na água de lavagem é determinado por gravimetria. Inicialmente mistura-se um excesso de solução de cloreto de cálcio a 20% (m/m) ( $\text{CaCl}_2$ ) com 3 a 5 g de água de lavagem e dilui-se com água desmineralizada. Com o excesso de cloreto de cálcio deve garantir-se que a totalidade de carbonato precipita na forma de um precipitado branco de carbonato de cálcio, muito pouco solúvel em água. A reação de precipitação é traduzida pela Equação I.1.



A solução remanescente é filtrada sob vácuo sendo o filtro com o carbonato de cálcio seco numa placa de aquecimento e pesado posteriormente.

#### 1.3.3. Análise dos nitrofenóis por HPLC

O cromatógrafo disponível é da marca Hitachi Elite LaChrom. A coluna utilizada é do tipo fase reversa *LICHROART 125-4 PUROSPHER STAR RP-18* com empacotamento de sílica (18,5  $\mu\text{m}$ , 250 mm x 4 mm) e é operada a um caudal de 1 mL/min por método analítico isocrático, estando o forno à temperatura de 30°C. O eluente é constituído por uma mistura de acetonitrilo e de dihidrogenofosfato de potássio. Cada análise tem uma duração de 13 min, no final da qual todos os compostos de interesse foram detetados no cromatograma obtido.

A fase orgânica não pode ser diretamente analisada por HPLC devido à polaridade das fases estacionária e móvel pelo que os nitrofenóis devem ser extraídos para uma solução aquosa. A extração é feita com soda cáustica concentrada por apresentar elevada eficiência na remoção de nitrofenóis. Uma vez extraídos dilui-se a solução com água, até se atingir a gama de calibração do aparelho Costa et al. (2013).

A análise dos nitrofenóis presentes na fase aquosa realiza-se apenas a diluição.

#### 1.4. Procedimento de recolha de amostras para validação do modelo

Na etapa de validação dos modelos estatísticos efetuaram-se análises laboratoriais às amostras de correntes da fábrica a fim de verificar a capacidade preditiva dos mesmos. Houve preocupação em reproduzir os procedimentos de Cardoso (2013) e Fuentes (2014) nas novas amostragens.

A amostragem foi feita nos pontos assinalados na Figura 22, correspondentes às correntes de alimentação do MNB e da água de lavagem aos misturadores, às correntes de MNB à saída dos decantadores e às fases orgânica e aquosa em equilíbrio à saída do 2º misturador.

Para efetuar a validação dos modelos definiu-se o tipo de análises a efetuar a cada corrente da fábrica de acordo com o indicado na Tabela I.1.

**Tabela I.1** – Compostos a analisar em cada corrente.

Corrente	[DNF]	[TNF]	NH <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
A1	✓	✓	✓	✓
A2	✓	✓	✓	✓
A3	✓	✓		
O1	✓	✓		
O2	✓	✓		
O3	✓	✓		
O4	✓	✓		

O procedimento de amostragem seguido foi o seguinte:

1. Pesagem prévia dos frascos de recolha de amostras de A1 e A3 e dos tubos de recolha das fases orgânicas. Torna-se necessário pesar o frasco A1 devido à rápida precipitação dos NF com o abaixamento da temperatura; dada a baixa concentração de NF em A2 tal não acontece.
2. Amostragem de O1, O2 e O4 para os tubos de recolha.
3. Amostragem de amostras das correntes A1 e A2 para frascos não pesados em quantidade suficiente para as análises seguintes. Introdução de algumas gotas de A1 no frasco previamente tarado.
4. Amostragem da mistura A3+O3 para um balão de decantação. Decorrida a separação das fases coloca-se uma pequena quantidade de O3 no tubo de recolha e umas gotas de A3 no frasco tarado.

## ANEXO II: DADOS OBTIDOS POR CARDOSO (2013) E FUENTES (2014)

**Tabela II.1** - Dados normalizados recolhidos por Cardoso (2013) e Fuentes (2014). Os últimos quatro conjuntos de dados correspondem a *outliers* identificados.

#	R	T	DNF <sub>FO</sub>	TNF <sub>FO</sub>	DNF <sub>FA</sub>	TNF <sub>FA</sub>	NH <sub>3</sub>	Carb	DNF	TNF	NF <sub>tot</sub>	K <sub>DNF</sub>	K <sub>TNF</sub>
001	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,4333	0,1711	0,0500	0,0558	0,1059	0,3559	0,8203
002	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,0333	0,6719	0,0308	0,0645	0,0954	0,5798	0,7083
003	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0277	0,0777	0,1054	0,6454	0,5862
004	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,9500	1,0705	0,0263	0,0789	0,1052	0,6797	0,5776
005	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,3833	1,0705	0,0224	0,0846	0,1070	0,7999	0,5374
006	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,4500	0,3846	0,0594	0,0597	0,1191	0,2994	0,7666
007	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,8833	0,3846	0,0343	0,0649	0,0992	0,5199	0,7039
008	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	0,3846	0,0210	0,0711	0,0921	0,8528	0,6415
009	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,9500	0,3846	0,0206	0,0733	0,0939	0,8683	0,6216
010	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,5333	0,3846	0,0191	0,0784	0,0975	0,9377	0,5805
011	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0287	0,0817	0,1104	0,6232	0,5573
012	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	0,1242	0,0202	0,0530	0,0732	0,8868	0,8641
013	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	0,3685	0,0248	0,0628	0,0876	0,7222	0,7279
014	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	0,7403	0,0303	0,0775	0,1079	0,5894	0,5873
015	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,2083	0,0355	0,0904	0,1259	0,5033	0,5023
016	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,7211	0,0359	0,1065	0,1424	0,4984	0,4247
017	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0278	0,0816	0,1094	0,6442	0,5578
018	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,2333	0,3523	0,0280	0,0646	0,0926	0,6374	0,7075
019	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,2333	0,6801	0,0314	0,0750	0,1065	0,5683	0,6075
020	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,2333	1,0369	0,0335	0,0865	0,1199	0,5342	0,5257
021	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,2333	1,2852	0,0373	0,0935	0,1308	0,4794	0,4852
022	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,2333	1,6899	0,0374	0,0986	0,1361	0,4776	0,4595
023	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0251	0,0781	0,1032	0,7127	0,5831
024	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,8500	0,3471	0,0173	0,0777	0,0951	1,0328	0,5859
025	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,8500	0,6956	0,0197	0,0872	0,1070	0,9072	0,5208
026	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,8500	1,0827	0,0258	0,1025	0,1282	0,6951	0,4415
027	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,8500	1,2945	0,0289	0,1107	0,1396	0,6189	0,4080
028	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	2,8500	1,5583	0,0335	0,1197	0,1532	0,5337	0,3765
029	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0259	0,0796	0,1056	0,6898	0,5718
030	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,7000	0,4706	0,0953	0,0685	0,1638	0,1858	0,6660
031	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,7000	0,8527	0,0602	0,0756	0,1358	0,2957	0,6034
032	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,7000	1,1071	0,0603	0,0760	0,1363	0,2955	0,5996
033	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,7000	1,5326	0,0581	0,0850	0,1431	0,3065	0,5348
034	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,7000	1,8328	0,0280	0,0498	0,0778	0,6390	0,9239
035	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	1,7167	1,0705	0,0377	0,0686	0,1063	0,4740	0,6660
036	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,0167	1,6208	0,0681	0,0841	0,1522	0,2610	0,5400
037	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,6000	0,4712	0,0640	0,0660	0,1300	0,3324	0,8669
038	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,6000	0,5962	0,0577	0,0711	0,1289	0,3689	0,8033
039	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,6000	1,0417	0,0534	0,0837	0,1371	0,3987	0,6807
040	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,6000	1,5224	0,0534	0,0957	0,1491	0,3987	0,5937

#	R	T	DNF <sub>FO</sub>	TNF <sub>FO</sub>	DNF <sub>FA</sub>	TNF <sub>FA</sub>	NH <sub>3</sub>	Carb	DNF	TNF	NFtot	K <sub>DNF</sub>	K <sub>TNF</sub>
041	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,6000	1,9199	0,0511	0,1049	0,1560	0,4167	0,5409
042	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,3930	0,0748	0,0629	0,1378	0,2839	0,9101
043	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,5827	0,0649	0,0694	0,1344	0,3275	0,8235
044	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	1,1477	0,0567	0,0846	0,1413	0,3758	0,6732
045	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	1,8701	0,0577	0,1029	0,1606	0,3691	0,5512
046	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	1,5667	0,9994	0,0291	0,0800	0,1091	0,7342	0,7131
047	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,1597	0,1170	0,0561	0,1730	0,1807	1,0228
048	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,2291	0,0953	0,0591	0,1544	0,2224	0,9699
049	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,3357	0,0815	0,0621	0,1436	0,2606	0,9219
050	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,4970	0,0689	0,0678	0,1368	0,3084	0,8429
051	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	1,5667	0,9994	0,0296	0,0808	0,1104	0,7208	0,7059
052	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	2,1500	0,0080	0,0369	0,0967	0,1899	0,5778	0,5877
053	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	2,1500	0,1594	0,0383	0,1055	0,1964	0,5573	0,5375
054	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	2,1500	0,4964	0,0413	0,1200	0,1957	0,5167	0,4709
055	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	2,1500	0,8135	0,0428	0,1290	0,2256	0,4983	0,4372
056	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	2,1500	1,2385	0,0464	0,1417	0,2492	0,4599	0,3969
057	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	1,5667	0,9551	0,0296	0,0817	0,1124	0,7223	0,6978
058	1,3167	0,5000	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0078	0,0737	0,0815	0,7291	0,7657
059	1,3167	0,6667	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0099	0,0765	0,0864	0,5742	0,7379
060	1,3167	0,8333	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0124	0,0783	0,0907	0,4601	0,7204
061	1,3167	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0135	0,0791	0,0926	0,4213	0,7134
062	1,3167	1,0833	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0171	0,0824	0,0995	0,3327	0,6841
063	0,2667	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0085	0,0742	0,0828	0,6409	0,7490
064	0,2667	0,6667	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0093	0,0749	0,0842	0,5869	0,7416
065	0,2667	0,8333	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0107	0,0747	0,0855	0,5074	0,7439
066	0,2667	0,9167	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0119	0,0755	0,0874	0,4581	0,7355
067	0,2667	1,0833	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0145	0,0777	0,0922	0,3748	0,7134
068	0,2667	1,1667	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0168	0,0798	0,0966	0,3220	0,6934
069	1,3167	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0137	0,0811	0,0948	0,4141	0,6954
070	1,1192	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0141	0,0818	0,0960	0,4030	0,6896
071	0,8163	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0135	0,0805	0,0940	0,4228	0,7028
072	0,6583	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0132	0,0796	0,0928	0,4350	0,7120
073	0,4608	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0133	0,0804	0,0936	0,4363	0,7087
074	0,2633	0,9167	0,0438	0,1158	1,6922	3,3647	0,6000	0,4487	0,0135	0,0796	0,0931	0,4383	0,7236
075	1,3167	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0061	0,0679	0,0740	0,8717	0,8262
076	1,1192	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0063	0,0681	0,0744	0,8544	0,8229
077	0,8163	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0061	0,0686	0,0748	0,8750	0,8161
078	0,6583	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0062	0,0680	0,0742	0,8684	0,8237
079	0,4608	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0062	0,0677	0,0739	0,8725	0,8275
080	0,2633	0,5000	0,0282	0,0623	1,5900	3,3669	0,4500	0,4006	0,0059	0,0669	0,0728	0,9251	0,8363
081	1,1497	0,9167	0,0443	0,1157	1,6370	3,7915	0,4333	0,4175	0,0159	0,0750	0,0909	0,3462	0,8389
082	0,9855	0,9167	0,0443	0,1157	1,6370	3,7915	0,4333	0,4175	0,0151	0,0725	0,0876	0,3645	0,8682
083	0,8212	0,9167	0,0443	0,1157	1,6370	3,7915	0,4333	0,4175	0,0148	0,0722	0,0871	0,3715	0,8712
084	0,6570	0,9167	0,0443	0,1157	1,6370	3,7915	0,4333	0,4175	0,0158	0,0733	0,0891	0,3485	0,8579
085	0,4927	0,9167	0,0443	0,1157	1,6370	3,7915	0,4333	0,4175	0,0158	0,0732	0,0891	0,3481	0,8590
086	0,7160	0,9167	0,0559	0,0686	1,8523	3,2606	0,4500	0,3558	0,0183	0,0538	0,0720	0,3418	1,0133
087	0,5114	0,9167	0,0559	0,0686	1,8523	3,2606	0,4500	0,3558	0,0171	0,0500	0,0671	0,3653	1,0907

#	R	T	DNF <sub>FO</sub>	TNF <sub>FO</sub>	DNF <sub>FA</sub>	TNF <sub>FA</sub>	NH <sub>3</sub>	Carb	DNF	TNF	NFtot	K <sub>DNF</sub>	K <sub>TNF</sub>
088	0,2915	0,9167	0,0559	0,0686	1,8523	3,2606	0,4500	0,3558	0,0177	0,0515	0,0692	0,3523	1,0578
089	1,3167	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0303	0,0618	0,0921	0,2495	0,7807
090	0,2000	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0290	0,0599	0,0889	0,2739	0,8390
091	0,1333	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0319	0,0662	0,0982	0,2552	0,7699
092	0,0400	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0367	0,0736	0,1102	0,2652	0,7854
093	0,0333	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0378	0,0703	0,1081	0,2658	0,8617
094	0,0200	0,9167	0,0758	0,1083	2,2228	2,8477	0,2667	0,2885	0,0393	0,0708	0,1102	0,2934	0,9699
095	1,1667	0,9500	0,4534	0,3603	5,2305	3,8929	0,7500	0,7099	0,0705	0,1052	0,1757	0,2572	0,6395
096	0,8889	0,9500	0,4661	0,3680	5,2305	3,8929	0,7500	0,7099	0,0759	0,1128	0,1887	0,2391	0,5961
097	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,0000	0,0752	0,0210	0,0961	0,0696	1,5865
098	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,0145	0,0566	0,0245	0,0812	0,0931	1,3534
099	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,0456	0,0410	0,0246	0,0656	0,1296	1,3482
100	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,0869	0,0286	0,0293	0,0579	0,1866	1,1313
101	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,1776	0,0245	0,0341	0,0586	0,2180	0,9702
102	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,3837	0,0196	0,0437	0,0633	0,2725	0,7553
103	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,0300	0,3300	0,0115	0,0499	0,0614	0,4556	0,6399
104	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,0000	0,0044	0,0263	0,0307	1,2239	1,2614
105	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,0130	0,0046	0,0263	0,0309	1,1679	1,2628
106	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,0446	0,0048	0,0281	0,0330	1,1138	1,1796
107	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,0885	0,0059	0,0324	0,0382	0,9172	1,0237
108	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,1790	0,0066	0,0372	0,0437	0,8203	0,8898
109	1,0000	0,9167	0,0656	0,0779	1,5752	1,9562	0,5000	0,3889	0,0091	0,0485	0,0577	0,5895	0,6785
110	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,0307	0,0000	0,0737	0,0366	0,1104	0,0900	1,3945
111	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,0417	0,0000	0,0283	0,0351	0,0634	0,2379	1,4541
112	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,0833	0,0000	0,0210	0,0387	0,0597	0,3217	1,3187
113	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,1250	0,0000	0,0105	0,0406	0,0511	0,6432	1,2572
114	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,1667	0,0000	0,0107	0,0410	0,0517	0,6343	1,2436
115	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,2167	0,0000	0,0096	0,0517	0,0613	0,7058	0,9839
116	1,0000	0,9167	0,0762	0,0994	1,9893	3,0201	0,5000	0,0000	0,0066	0,0425	0,0491	1,0351	1,1985
117	0,1235	0,9167	0,0578	0,0941	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0107	0,0053	0,0160	0,0812	1,5308
118	0,1235	0,9167	0,0578	0,0941	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0088	0,0087	0,0175	0,1162	1,4753
119	0,4444	0,9167	0,0578	0,0941	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0061	0,0011	0,0072	0,0432	2,1014
120	0,4444	0,9167	0,0578	0,0941	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0021	0,0028	0,0049	0,1968	2,5538
121	0,7407	0,9167	0,0578	0,0941	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0051	0,0005	0,0057	0,0315	2,6349
122	0,7407	0,9167	0,0578	0,0941	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0007	0,0019	0,0026	0,3977	3,3873
123	0,1111	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0229	0,0189	0,0418	0,3223	3,1148
124	0,0926	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0239	0,0149	0,0388	0,3167	4,1013
125	0,0741	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0253	0,0163	0,0416	0,3110	3,9024
126	0,0556	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0248	0,0196	0,0444	0,3394	3,4442
127	0,0370	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0246	0,0220	0,0466	0,3876	3,4258
128	0,0185	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0320	0,0380	0,0700	0,3718	2,3921
129	0,8760	1,0000	0,4860	0,3180	5,0121	2,5471	0,0167	0,0039	1,2674	0,0460	1,3135	0,0116	1,0011
130	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,0522	0,2355	0,0526	0,2880	0,0885	1,0923
131	0,8760	1,0000	0,5016	0,2900	6,0514	3,2637	0,0667	0,0522	0,2353	0,0555	0,2908	0,0886	1,0341
132	1,2778	0,9167	0,0780	0,1049	0,0400	0,3000	0,0100	0,0000	0,0270	0,0609	0,0879	0,2304	0,8111

## ANEXO III: ANÁLISES ÀS CORRENTES DA FÁBRICA

As amostras foram recolhidas entre os dias 27 de abril e 11 de maio de 2015 e entre os dias 24 e 29 de junho de 2015 de acordo com o procedimento indicado no Anexo I.

**Tabela III.1** - Resultados das análises às correntes da fábrica.

<b>Amostragem</b>	<b>Corrente</b>	<b>DNF</b>	<b>TNF</b>	<b>NH3</b>	<b>Carb</b>
<b>E01</b>	A1	-	-	1,4873	1,3636
27-abr-2015	A2	0,9717	2,0118	0,5738	0,3609
14h00	A3	0,7738	1,7715		
	O1	0,4493	0,1011		
	O2	0,0411	0,0381		
	O3	0,0013	0,0131		
	O4	0,0238	0,0438		
<b>E02</b>	A1	3,9308	2,1075	1,4772	1,0031
29-abr-2015	A2	0,6239	1,4193	0,6570	0,2698
10h00	A3	0,6524	1,4202		
	O1	0,4754	0,1541		
	O2	0,0433	0,0485		
	O3	#	0,0203		
	O4	0,0019	0,0300		
<b>E03</b>	A1	4,1865	2,1778	1,4923	1,1666
29-abr-2015	A2	0,6131	1,6147	0,6255	0,3122
16h00	A3	0,7544	1,5004		
	O1	0,4819	0,1345		
	O2	#	#		
	O3	#	0,0209		
	O4	0,0048	0,0330		
<b>E04</b>	A1	4,8187	2,4387	1,5812	1,0647
30-abr-2015	A2	0,7745	1,5665	0,7188	0,3640
14h30	A3	0,8404	1,6372		
	O1	0,5059	0,1801		
	O2	0,0472	0,0489		
	O3	#	0,0198		
	O4	0,0059	0,0305		
<b>E05</b>	A1	5,2150	2,5924	0,8687	0,8430
5-mai-2015	A2	1,2360	1,7531	0,3582	0,4257
11h00	A3	1,2267	1,7352		
	O1	0,4801	0,1932		
	O2	0,0589	0,0627		
	O3	0,0091	0,0328		
	O4	0,0104	0,0291		
<b>E06</b>	A1	2,9234	1,4156	0,9417	0,6958
6-mai-2015	A2	0,6038	1,1756	0,4722	0,3016
10h15	A3	0,6562	1,2783		
	O1	0,4862	0,1156		
	O2	0,0367	0,0418		
	O3	0,0025	0,0176		
	O4	0,0043	0,0261		
<b>E07</b>	A1	3,4258	1,6494	0,8037	0,6389
7-mai-2015	A2	0,6235	0,9024	0,3828	0,3384
10h30	A3	0,6255	0,9445		
	O1	0,5177	0,0430		
	O2	0,0507	0,0049		
	O3	0,0043	0,0003		
	O4	0,0077	0,0009		

<b>Amostragem</b>	<b>Corrente</b>	<b>DNF</b>	<b>TNF</b>	<b>NH3</b>	<b>Carb</b>
<b>E08</b> 7-mai-2015 15h00	A1	3,7539	1,9207	0,7393	0,7385
	A2	0,6746	0,9419	0,3742	0,3479
	A3	0,6617	0,9376		
	O1	0,4852	0,0741		
	O2	0,0564	0,0015		
	O3	0,0016	#		
	O4	0,0050	#		
<b>E09</b> 11-mai-2015 10h15	A1	6,7205	3,7555	0,5877	0,5325
	A2	1,8576	2,0231	0,7165	0,2700
	A3	0,3534	0,4030		
	O1	0,5149	0,0508		
	O2	0,5298	0,0153		
	O3	0,1073	0,0091		
	O4	0,0303	0,0005		
<b>E10</b> 24-jun-2015 10h00	A2	1,9794	2,3739	0,3247	0,2199
	A3	1,9931	2,4514		
	O2	0,0419	0,0822		
	O3	0,0142	0,0436		
	O4	0,0622	0,0859		
<b>E11</b> 24-jun-2015 15h00	A2	1,9575	2,3696	0,4222	0,3055
	A3	1,6583	2,0265		
	O2	0,0433	0,0805		
	O3	0,0139	0,0461		
	O4	0,0572	0,0813		
<b>E12</b> 25-jun-2015 11h00	A2	1,9215	2,3595	0,5380	0,2295
	A3	1,9400	2,3797		
	O2	0,0550	0,0987		
	O3	0,0159	0,0435		
	O4	0,0373	0,0503		
<b>E13</b> 25-jun-2015 15h00	A2	1,9079	2,3422	0,4100	0,3077
	A3	1,9565	2,4148		
	O2	0,0893	0,1618		
	O3	0,0171	0,0445		
	O4	0,0238	0,0309		
<b>E14</b> 26-jun-2015 09h30	A2	1,9075	2,4812	0,3468	0,2821
	A3	1,8702	2,4157		
	O2	0,0320	0,0665		
	O3	0,0140	0,0431		
	O4	0,0415	0,0590		
<b>E15</b> 29-jun-2015 10h00	A2	1,4151	2,2672	0,4632	0,3446
	A3	1,4577	2,3639		
	O2	0,0317	0,0760		
	O3	0,0062	0,0435		
	O4	0,0406	0,0736		
<b>E16</b> 29-jun-2015 16h00	A2	1,4615	2,4175	0,4505	0,3902
	A3	1,5234	2,4762		
	O2	0,0082	0,0264		
	O3	0,0058	0,0457		
	O4	0,1074	0,2052		

- : Não foi quantificado

# : Quantidades não determinadas pelo equipamento analítico

# ANEXO IV: RESUMO E COMPARAÇÃO DE MODELOS

Para cada NF consideraram-se três modelos:

- A: metodologia de seleção de variáveis por *stepwise*
- B: método PLS
- C: método PLS com outros regressores

O resultado do ajuste apresentado neste anexo corresponde aos modelos A e C.

## IV.1. Modelos $K_{DNF}$

### IV.1.1. Modelo A

Com este método de regressão para o modelo de previsão do  $K_{DNF}$ , expresso na forma de raiz quadrada ( $\sqrt{K_{DNF}}$ ), obteve-se  $R^2 = 0,6971$  e  $R^2_{adj} = 0,6612$ , evidenciando um bom ajuste dos dados.

A expressão matemática que define o modelo A de previsão do  $K_{DNF}$  é apresentada na Equação IV.1 e os valores dos respectivos coeficientes de regressão obtidos estão registados na Tabela IV.1.

$$\sqrt{K_{DNF}} = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (IV.1)$$

**Tabela IV.1** - Coeficientes de regressão do modelo A de  $\sqrt{K_{DNF}}$  obtido com seleção de variáveis por *stepwise*.

Regressor	Coefficiente de regressão	$ t_0  > t_{\alpha/2, n-k-1}$	VIF
ordenada na origem	0,850564	✓	---
$NH_3$	1,878729	✓	265,85
$TNF_{FA}^2$	0,061986	✓	49,66
$NH_3^2$	-0,05102	✓	18,82
$R \cdot TNF_{FO}$	-0,23584	✓	8,47
$TNF_{FO} \cdot NH_3$	-2,42513	✓	135,90
$DNF_{FA} \cdot TNF_{FA}$	0,01215	✓	7,29
$TNF_{FA} \cdot NH_3$	-0,27578	✓	95,61
$TNF_{FA} \cdot (NH_4)_2CO_3$	0,03534	✓	3,34
$NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	-0,10805	✓	7,07
$\ln[TNF_{FA}]$	-1,0562	✓	45,99
$1/\ln[(NH_4)_2CO_3]$	-0,0012	✓	1,39

Verifica-se que apesar de os regressores apresentarem significância estatística para alguns  $VIF > 10$ , o que sugere colinearidade (Capítulo 5). A colinearidade afeta a capacidade de previsão do modelo mesmo que este resulte num ajuste dos dados com alguma qualidade, como é o caso.

### IV.1.2. Modelo C

Com o método PLS, utilizando na validação cruzada  $k=7$ , a regressão é feita com  $PRESS=0,63794$  e 10 fatores. A percentagem da variação explicada em X é 100% e em Y é 70,98%.

A expressão matemática que define o modelo C do  $K_{DNF}$  é apresentada na Equação IV.2 e os valores dos respectivos coeficientes de regressão obtidos estão registados na Tabela IV.2.

$$K_{DNF} = \beta_0 + \sum \left( \beta_i \frac{X_i - \bar{X}_i}{\mu_i} \right) \quad (IV.2)$$



**Tabela IV.2** - Coeficientes de regressão do modelo C para o  $K_{DNF}$  recorrendo ao método PLS.

Regressor	Coeficiente de regressão	Regressor	Coeficiente de regressão
ordenada na origem	0,4874	$T \cdot NH_3$	0,6932
$T$	-0,2448	$DNF_{FO} \cdot NH_3$	0,0822
$NH_3$	0,8318	$TNF_{FO} \cdot NH_3$	-0,9871
$T^2$	0,0895	$DNF_{FA} \cdot NH_3$	0,4923
$NH_3^2$	-0,1466	$TNF_{FA} \cdot NH_3$	-0,9634
$R \cdot NH_3$	0,2058	$NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	-0,0856
$T \cdot TNF_{FA}$	0,0306		

## IV.2. Modelos $K_{TNF}$

### IV.2.1. Modelo A

O modelo A recorre ao método de seleção de variáveis por *stepwise*. Este modelo do  $K_{TNF}$ , expresso na forma do inverso do coeficiente ( $1/K_{TNF}$ ), tem um  $R^2 = 0,8828$  e  $R^2_{adj} = 0,8770$ , evidenciando um bom ajuste dos dados.

Os coeficientes de regressão obtidos estão registados na Tabela IV.3 e a expressão matemática do modelo é dada pela Equação IV.3.

$$\frac{1}{K_{TNF}} = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (IV.3)$$

**Tabela IV.3** - Coeficientes de regressão do modelo A do  $K_{TNF}$  obtido através de seleção de variáveis por *stepwise*.

Regressor	Coeficiente de regressão	$ t_0  > t_{\alpha/2, n-k-1}$	VIF
ordenada na origem	0,3185	✓	---
$TNF_{FA}$	0,3715	✓	15,22
$(NH_4)_2CO_3$	1,3657	✓	31,23
$TNF_{FA}^2$	-0,0956	✓	15,95
$DNF_{FO} \cdot (NH_4)_2CO_3$	-1,9513	✓	42,54
$TNF_{FO} \cdot TNF_{FA}$	0,4194	✓	6,37
$TNF_{FA} \cdot NH_3$	0,0987	✓	1,70

À semelhança do modelo A para o  $K_{DNF}$  também este modelo A é afetado pela colinearidade, apesar de evidenciar um bom ajuste dos dados.

## IV.3. Comparação dos modelos

Utilizaram-se dados fabris (Anexo III) para avaliar o erro associado à utilização de cada um dos modelos de previsão dos coeficientes de partição do DNF e TNF desenvolvidos anteriormente. Os valores obtidos encontram-se compilados na Tabela IV.4.

No caso da previsão do coeficiente de partição do DNF, o modelo A conduz a erros quadráticos elevados, devido à colinearidade, não sendo representativos da realidade. Os erros quadráticos obtidos pelo modelo B e C do  $K_{DNF}$  são semelhantes e inferiores aos obtidos com o modelo A, refletindo-se no valor de RMSEP, sendo no entanto este valor inferior para o modelo B.

No caso da previsão do  $K_{TNF}$  o modelo A conduz a erros baixos, mas a sua utilização deve ser ponderada devido a potenciais problemas de colinearidade. Relativamente aos dois modelos construídos pelo método PLS, o modelo C apresenta um valor do parâmetro de qualidade de previsão RMSEP mais baixo. Estes dois modelos foram estudados e comparados em maior detalhe no Capítulo 6.

**Tabela IV.4** – Comparação das previsões dos modelos obtidos com os valores experimentais.

	$K_{DNF}$							$K_{TNF}$						
	Valor exp.	Modelo A	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ A	Modelo B	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ B	Modelo C	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ C	Valor exp.	Modelo A	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ A	Modelo B	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ B	Modelo C	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ C
E01	2,02	1,13	0,7837	0,48	2,3732	1,03	0,9856	2,25	0,78	2,1603	1,73	0,2691	0,78	2,1410
E02	#	2,16	#	0,58	#	1,26	#	1,17	0,89	0,0752	2,33	1,3504	0,79	0,1399
E03	#	1,94	#	#	#	1,26	#	1,20	0,84	0,1293	0,88	0,1017	0,79	0,1673
E04	#	2,08	#	0,62	#	1,34	#	1,38	0,79	0,3530	2,08	0,4887	0,77	0,3779
E05	0,45	0,81	0,1278	0,32	0,0173	0,70	0,0636	0,88	0,76	0,0146	1,01	0,0161	0,79	0,0077
E06	0,87	2,02	1,3114	0,41	0,2090	1,11	0,0549	1,21	0,92	0,0848	1,62	0,1664	0,81	0,1618
E07	0,48	2,64	4,6394	0,32	0,0250	0,95	0,2240	61,32	0,96	3644	0,88	3653	0,81	3662
E08	1,38	2,47	1,1837	0,31	1,1459	0,92	0,2142	#	0,95	#	0,90	#	0,81	#
E09	0,01	1,68	2,7701	0,74	0,5371	1,30	1,6490	0,74	1,08	0,1168	13,26	157	0,79	0,0021
E10	0,47	0,44	0,0009	0,31	0,0250	0,55	0,0073	0,94	0,91	0,0009	-0,25	1,4115	0,85	0,0081
E11	0,40	0,58	0,0330	0,37	0,0010	0,66	0,0706	0,73	0,81	0,0061	-0,19	0,8550	0,81	0,0066
E12	0,41	0,71	0,0919	0,42	0,0002	0,74	0,1101	0,91	0,85	0,0036	0,25	0,4321	0,82	0,0086
E13	0,38	0,43	0,0020	0,32	0,0036	0,52	0,0185	0,91	0,78	0,0161	0,81	0,0099	0,81	0,0082
E14	0,45	0,46	0,0002	0,33	0,0146	0,58	0,0181	0,93	0,85	0,0068	-0,28	1,4832	0,83	0,0113
E15	0,79	0,67	0,0132	0,38	0,1659	0,68	0,0110	0,91	0,77	0,0176	0,66	0,0584	0,80	0,0111
E16	0,87	0,70	0,0278	0,38	0,2383	0,72	0,0216	0,90	0,76	0,0212	-0,19	1,2031	0,79	0,0127
		RMSEP	<b>0,9220</b>		<b>0,4096</b>		<b>0,4530</b>		RMSEP	<b>0,4634</b>		<b>0,7769</b>		<b>0,4678</b>
		NRMSEP	<b>0,6725</b>		<b>0,4095</b>		<b>0,3304</b>		NRMSEP	<b>0,3064</b>		<b>0,5136</b>		<b>0,3093</b>

# - valor não calculável

■ - valores inesperados

## ANEXO V: PARÂMETROS DOS MODELOS

Na Tabela V.I indicam-se os coeficientes de regressão e parâmetros a utilizar no autoescalonamento dos regressores dos modelos preditivos do  $K_{DNF}$  e  $K_{TNF}$  que constam nas Equações 28, 29 e 30. Note-se que para o mesmo regressor o valor da média e desvio a usar são diferentes devido ao diferente número de observações usadas na construção dos modelos.

**Tabela V.1** - Coeficientes de regressão e estatísticas de autoescalonamento dos regressores dos modelos preditivos do  $K_{DNF}$  e do  $K_{TNF}$ .

$K_{DNF}$ (Equação 28)				$K_{TNF}$ (Equação 29)				$1/K_{TNF}$ (Equação 30)			
Regressor	Coef. reg.	$\bar{x}$	s	Regressor	Coef. reg.	$\bar{x}$	s	Regressor	Coef. reg.	$\bar{x}$	s
ordenada na origem	0,488600	---	---	ordenada na origem	0,970295	---	---	ordenada na origem	1,458951	---	---
$T$	-0,496227	0,930000	0,139547	$DNF_{FO}$	3,863720	0,256342	0,217981	$NH_3$	0,080464	0,901215	0,777780
$NH_3$	0,612364	0,893714	0,796066	$TNF_{FO}$	1,490593	0,192370	0,110374	$(NH_4)_2CO_3$	0,085222	0,627944	0,456256
$T^2$	0,293179	0,884188	0,216978	$DNF_{EA}$	-3,488772	3,261813	2,064673	$\sqrt{NH_3}$	0,041536	0,855580	0,413273
$NH_3^2$	-0,263208	1,426413	2,116453	$TNF_{EA}$	1,954673	2,660396	0,926461	$\sqrt{(NH_4)_2CO_3}$	0,078311	0,739905	0,285034
$R \cdot NH_3$	0,002826	0,760377	0,725908	$NH_3$	-0,825903	0,767297	0,774954	$\ln(NH_3)$	-0,025233	-0,612463	1,215464
$T \cdot TNF_{EA}$	0,064989	2,586402	0,863658	$(NH_4)_2CO_3$	-1,059193	0,524922	0,477757	$\ln((NH_4)_2CO_3)$	0,045830	-0,792522	0,981984
$T \cdot NH_3$	0,576125	0,863868	0,813993	$R \cdot NH_3$	0,792356	0,657919	0,698484	$T^2$	0,003706	0,883367	0,215004
$DNF_{FO} \cdot NH_3$	0,191217	0,364180	0,438056	$R \cdot (NH_4)_2CO_3$	-0,710344	0,443337	0,437748	$NH_3^2$	0,114335	1,411476	2,098144
$TNF_{FO} \cdot NH_3$	-0,338702	0,243162	0,271370	$T \cdot DNF_{FO}$	2,406180	0,252644	0,220802				
$DNF_{EA} \cdot NH_3$	-0,032170	4,128702	4,558134	$T \cdot TNF_{FO}$	-0,020579	0,186040	0,115850				
$TNF_{EA} \cdot NH_3$	-0,428439	2,556207	2,129026	$T \cdot DNF_{EA}$	-4,201352	3,150017	2,151515				
$NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	-0,072284	0,696681	0,889126	$T \cdot TNF_{EA}$	0,379628	2,455179	0,904274				
$\ln[R^2]$	0,001529	-1,078583	1,871049	$T \cdot (NH_4)_2CO_3$	1,398575	0,502628	0,486191				
$\ln[TNF_{FO}^2]$	0,005180	-3,411001	1,262072	$TNF_{FO} \cdot TNF_{EA}$	-0,561312	0,529211	0,348403				
$\ln[NH_3^2]$	-0,146932	-1,570951	3,079988	$DNF_{EA} \cdot TNF_{EA}$	4,052156	9,463134	6,302151				
$1/\ln[R^2]$	-0,003441	-2,349723	3,846285	$TNF_{EA} \cdot NH_3$	-0,076888	2,173412	2,103273				
$1/\ln[TNF_{FO}^2]$	0,003310	-0,332644	0,109194	$TNF_{EA} \cdot (NH_4)_2CO_3$	0,249063	1,528097	1,354222				
$1/\ln[NH_3^2]$	0,004557	0,011892	1,800234	$NH_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$	0,059268	0,574529	0,846381				
				$TNF_{FO}^2$	-2,591487	0,049093	0,044329				
				$DNF_{EA}^2$	-1,490966	14,868993	13,932069				
				$TNF_{EA}^2$	-1,997182	7,929328	3,765849				

## ANEXO VI: VALIDAÇÃO DOS SISTEMAS DE MEDIÇÃO

Os sistemas de medição compreendem mais que os métodos analíticos em si mesmos. O sistema de medição é o conjunto das operações de recolha e tratamento de amostras, instrumentação, *software* utilizado, cálculos efetuados e operadores envolvidos, que resulta num valor final que toma o nome de medição (A.I.A.G, 2010).

Interessa estudar a precisão das medições e a variação que incluem que pode ter várias origens.

### VI.1. Estudo da incerteza de medição

Para o estudo da incerteza de medição procedeu-se à recolha, no mesmo dia/hora, de 3 amostras em de cada um dos seguintes pontos (Figura 22):

- Fase aquosa após o misturador do 2º lavador (A3)
- Fase orgânica após o misturador do 2º lavador (O3)
- Água de lavagem do 2º lavador (A2)

Selecionaram-se as fases orgânica e aquosa (O3 e A3) porque estão em equilíbrio à saída do segundo misturador e sofrem decantação na amostragem, podendo assim aumentar a incerteza na determinação da concentração de DNF e TNF, relativamente a outras correntes. As amostras de água de lavagem do 2º lavador (A2) permitem avaliar a incerteza das medições do teor de amónia e carbonatos.

Relativamente às 3 amostras de O3 e de A3 foram feitas 3 diluições de cada uma delas, sendo cada uma injetada 3 vezes no equipamento analítico. Obtiveram-se 26 leituras da concentração de DNF e TNF em cada uma das fases (não foi possível efetuar a leitura de uma das injeções). Cada uma das 3 amostras da água de lavagem foi analisada três vezes para determinação de cada um dos parâmetros pretendidos, obtendo-se 9 leituras por parâmetro.

Na Figura VI.1 representam-se as várias medições da concentração do DNF e do TNF na fase orgânica e aquosa, indicando-se a média do conjunto de medições. Verifica-se que em cada diluição as medições são consistentes, aumentando a dispersão quando se muda de amostra mas mantendo alguma consistência.

As medições do teor de amónia e carbonato de amónio na água de lavagem do 2º lavador encontram-se na Figura VI.2, verificando-se que as análises de cada amostra apresentam alguma consistência.

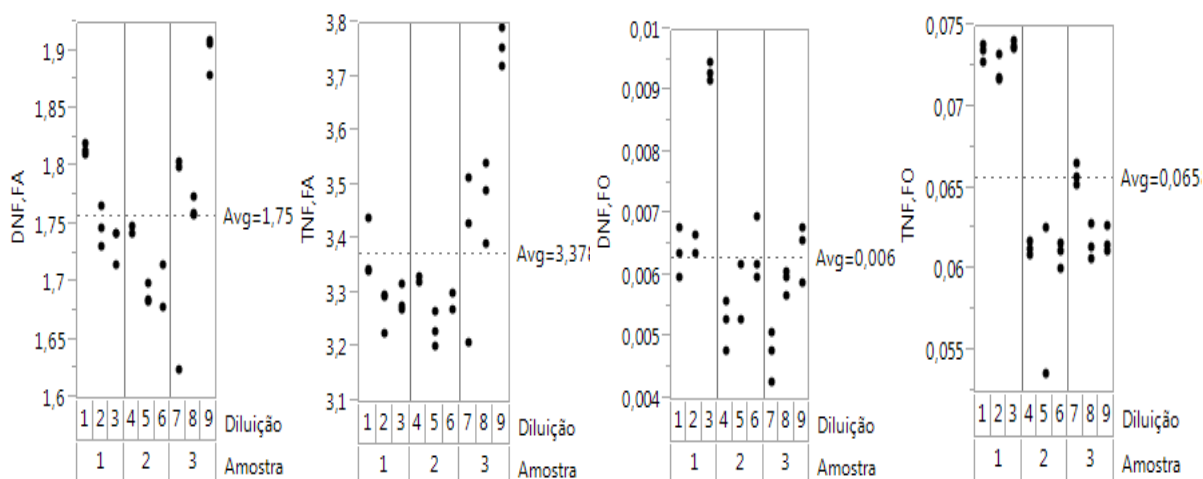
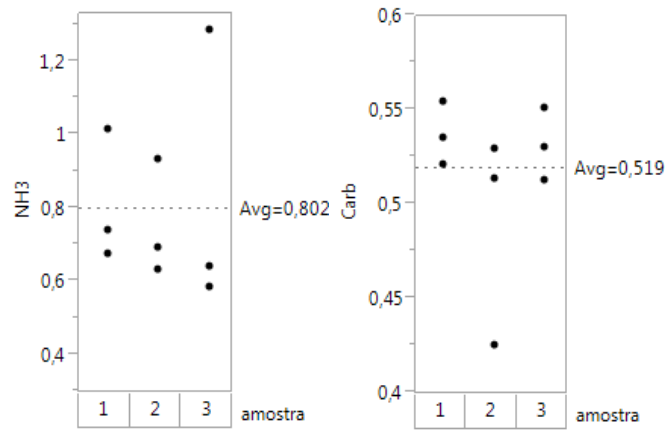


Figura VI.1 - Estudo da incerteza de medição da concentração de NF.



**Figura VI.2** - Estudo da incerteza de medição do teor de amónia e carbonato de amónio.

A análise da dispersão das medições é efetuada calculando o valor do desvio-padrão, compilados na Tabela VI.1.

Verifica-se que a incerteza associada à determinação de NF presentes na fase orgânica é menor que na determinação de NF na fase aquosa.

**Tabela VI.1** - Desvio-padrão e coeficiente de variação das medições efetuadas.

		Desvio-padrão	CV (%)
Fase aquosa	$DNF_{FA}$	0,0690	03,92
	$TNF_{FA}$	0,1631	04,83
Fase orgânica	$DNF_{FO}$	0,0013	20,63
	$TNF_{FO}$	0,0056	08,51
Teor de	Amónia	0,2324	28,94
	Carbonato	0,0381	07,33

No laboratório de desenvolvimento da CUF-QI é conhecido que a incerteza associada ao equipamento analítico é de 10%, portanto, a incerteza da medição como valor absoluto é tanto maior quanto maior for a concentração do composto em análise. Tal verifica-se nos dados recolhidos. O  $TNF_{FA}$  apresenta maior valor médio (3,37) e o maior desvio-padrão (0,1631). Contudo, analisando o CV que compara o valor do desvio com o da média, verifica-se que as medições de DNF na fase orgânica se encontram mais dispersas relativamente ao valor médio, apesar do baixo valor do desvio-padrão.

Relativamente à determinação do teor de amónia na água de lavagem observa-se que a incerteza determinada é elevada, sendo o CV de cerca de 30%, o que significa que o desvio é elevado tendo em conta a gama de valores que o teor de amónia apresenta.

Por fim, a determinação de carbonato de amónia revela baixos desvio-padrão e CV, sendo indicativo de reduzida incerteza.

## VI.2. Estudo R&R

Num estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) estuda-se quanto da variação é devida ao sistema de medição. O estudo R&R apresenta duas componentes que descrevem a variação total medição (A.I.A.G, 2010; Minitab, 2015a):

- **Repetibilidade:** Indica a variação existente nas medidas em condições idênticas: mesma peça/amostra, um instrumento de medição e um operador. Reflete a variação introduzida pelo dispositivo de medição e pelas leituras do operador no mesmo dispositivo.

- **Reprodutibilidade:** Indica a variação quando as condições são diferentes. Considera a variação introduzida pelo operador quando se utiliza o mesmo instrumento de medição com o mesmo procedimento.

O estudo R&R incidirá no sistema de medição da concentração de NF na fase aquosa e orgânica por ser aquele que apresenta mais etapas de manipulação das amostras. Este estudo foi realizado através do *software* JMP<sup>®</sup>. Dado que as análises foram feitas por um único operador o estudo foi do tipo *nested* em que os vários fatores que induzem variabilidade estão agrupados num único (a diluição) e, portanto, estes não são cruzados com os outros fatores (Minitab, 2015b).

Para efetuar o estudo utilizou-se o procedimento descrito em VI.1, utilizando neste estudo 9 recolhas de amostras na fábrica. Cada medição é respeitante a um conjunto amostra-diluição-injeção. Na Figura VI.3 estão registadas as várias medições efetuadas. Pode observar-se que as medições de cada conjunto Amostra-Diluição são consistentes, sobrepondo-se os vários pontos, principalmente na determinação dos NF na fase orgânica. Verifica-se ainda que as amostras com maiores concentrações de NF são as que conduzem a maiores amplitudes de medições dentro da mesma amostra.

Uma forma de avaliar a fração da variação do erro de medição que contribui para a variação total é através da variância. Os critérios de aceitação para a variância dos componentes encontram-se na Tabela VI.2.

**Tabela VI.2** – Percentagem de variância para avaliação do método (Minitab, 2015b).

< 1%	Aceitável
1% - 9%	Aceitável dependendo da aplicação, custo de reparação, entre outros.
> 9%	Não aceitável e deve ser melhorado.

O resultado da análise à variância encontra-se na Tabela VI.3. Os componentes de repetibilidade e reprodutibilidade registam uma percentagem de contribuição para a variância menor que 9% e esta, no caso da componente de repetibilidade na medição da concentração de NF na fase orgânica, é menor que 1%. Assim, pode considerar-se que o sistema de medição é aceitável.

**Tabela VI.3** - Fração da contribuição total de cada componente da variância.

Fonte	% Contribuição			
	DNF <sub>FA</sub>	TNF <sub>FA</sub>	DNF <sub>FO</sub>	TNF <sub>FO</sub>
<b>R&amp;R</b>	7,60	7,95	5,41	5,43
<b>Repetibilidade</b>	2,32	2,63	0,13	0,04
<b>Reprodutibilidade</b>	5,28	5,32	5,28	5,39
<b>Amostra-Amostra</b>	92,40	92,05	94,59	94,57

De notar que para a análise aos NF, independente da fase em que se encontram, o componente que contribui mais para a variância é a diferença entre amostra. Tal é concordante com aquilo que se espera para um sistema ideal, em que esta contribuição deve ser responsável pela maior parte da variância (Minitab, 2015a).

A Tabela VI.4 fornece o relatório do estudo R&R. Esta análise é feita tendo em conta os critérios de Barrentine dispostos na Tabela VI.5 (SAS, 2015).

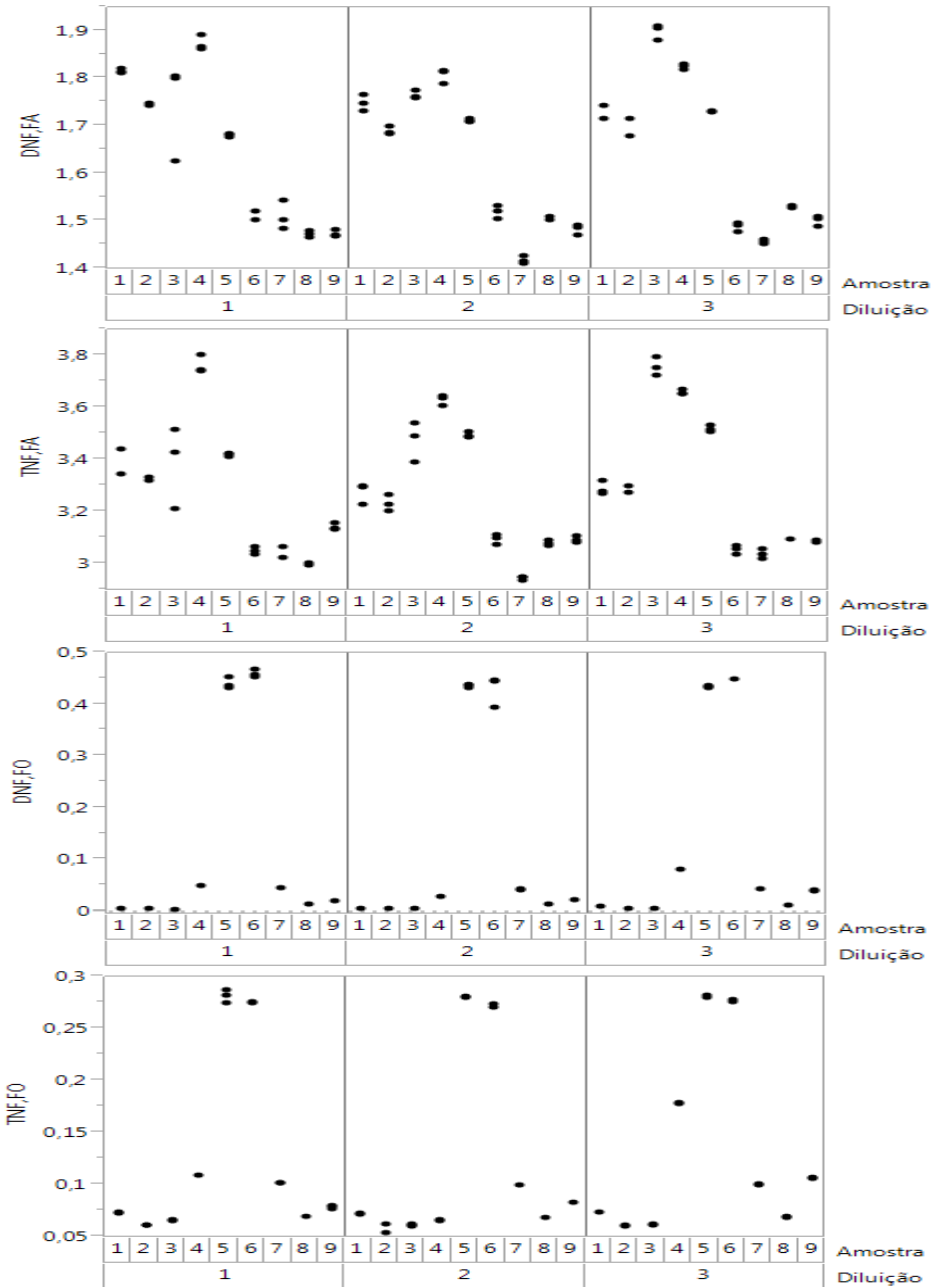


Figura VI.3 – Validação do método analítico de medição de concentrações de NF em amostras recolhidas na fábrica.

Tabela VI.4 - Relatório R&R

Fonte		DNF <sub>FA</sub>		TNF <sub>FA</sub>		DNF <sub>FO</sub>		TNF <sub>FO</sub>	
		Desvio padrão	% variação total	Desvio padrão	% variação total	Desvio padrão	% variação total	Desvio padrão	% variação total
<b>Repetibilidade</b>	(EV)	0,0226	15,2	0,0391	16,2	0,0063	3,5	0,0016	1,9
<b>Reprodutibilidade</b>	(AV)	0,0340	23,0	0,0555	23,1	0,0406	23,0	0,0199	23,2
<b>Diluição</b>		0,0340	23,0	0,0555	23,1	0,0406	23,0	0,0199	23,2
<b>R&amp;R Total</b>	(RR)	0,0408	27,6	0,0679	28,2	0,0411	23,3	0,0199	23,3
<b>Varição da amostra</b>	(PV)	0,1424	96,1	0,2310	95,9	0,1719	97,3	0,0832	97,2
<b>Varição total</b>	(TV)	0,1481	100,0	0,2407	100,0	0,1768	100,0	0,0855	100,0
<b>ndc</b>			4		4		5		5

**Tabela VI.5** – Valores da percentagem de variação R&R para avaliação do método.

< 10%	Excelente
11% - 20%	Adequado
21% - 30%	Parcialmente aceitável
> 30%	Inaceitável

Comparando os valores da percentagem de variação R&R total obtidos com os critérios definidos conclui-se que todos os métodos analíticos são parcialmente aceitáveis. Tal significa que estes devem sofrer modificações que permitam melhorar as medições efetuadas. Estas melhorias podem ser feitas ao nível de uma amostragem mais sistemática de A3 e O3 nomeadamente através do controlo do tempo de decantação, ou efetuando diluições das amostras que conduzam a concentrações de NF baixas, diminuindo assim a incerteza associada ao equipamento.

De notar que a reprodutibilidade apresenta uma variação da percentagem total maior que a repetibilidade, e que é a preparação da amostra a maior fonte de erro e não o equipamento analítico. No caso das variações dos compostos presentes na fase orgânica estas apresentam uma percentagem de variação inferior a 5%. A percentagem de variação total da amostra, independente do NF e da fase em análise, é superior a 95%, sendo um bom indicador.

O parâmetro número de categorias distintas (ndc) permite também avaliar a variabilidade do sistema de medição. Este está relacionado com variação de um valor e a sua deteção pelo sistema de medição de forma confiável. Não sendo possível analisar toda a gama de valores para cada composto, as medições semelhantes são agrupadas em categorias de dados, sendo o ndc o número de conjuntos. Se  $ndc=1$  o sistema de medição não consegue distinguir amostras e, como tal, é inaceitável; se  $2 \leq ndc \leq 4$ , o sistema de medição é geralmente aceitável; se  $ndc \geq 5$ , o sistema de medição é recomendado (A.I.A.G, 2010). Na determinação da concentração de NF na fase aquosa e na fase orgânica obteve-se ndc igual a 4 e 5, respetivamente (Tabela VI.4). Estes resultados corroboram os resultados obtidos para a variação total.

Adicionalmente, na Figura VI.4, são apresentadas as cartas de controlo Xbar (médias das medições) e R (amplitude das medições). Os pontos nestas cartas correspondem respetivamente à média e à amplitude das medições de cada conjunto Amostra-Diluição.

Com a carta Xbar compara-se a variação entre amostras com o componente de repetibilidade, permitindo verificar a capacidade de diferenciar amostras. Nesta carta representam-se as médias das medições de cada conjunto através de pontos, a linha da média de todas as medições e as linhas correspondentes aos limites superior de controlo (UCL) e inferior de controlo (LCL). Na carta R avalia-se a consistência do operador sendo representadas as amplitudes de cada conjunto de medições, a linha da média das amplitudes e o limite superior de controlo (UCL) (o limite inferior é zero) (Minitab, 2015a).

Verifica-se pela análise das cartas Xbar, particularmente no caso da concentração de NF na fase orgânica (Figura VI.4.e) e Figura VI.4.g)), que os pontos são representados fora dos limites de controlo. Tal é pretendido ao contrário daquilo que seria intuitivo, pois sugere que o método é capaz de distinguir diferentes amostras. É desejável que a variação esperada pela repetibilidade seja inferior à variação existente entre médias de diferentes amostras (Borror, 2009; Minitab, 2015a). Relativamente à análise das cartas R, Figura VI.4 coluna da direita, verifica-se que é muito reduzido o número de pontos que ultrapassa o limite superior de controlo (UCL). As medições abaixo do limite de controlo sugerem que o operador analisa as amostras de forma consistente (Minitab, 2015a).



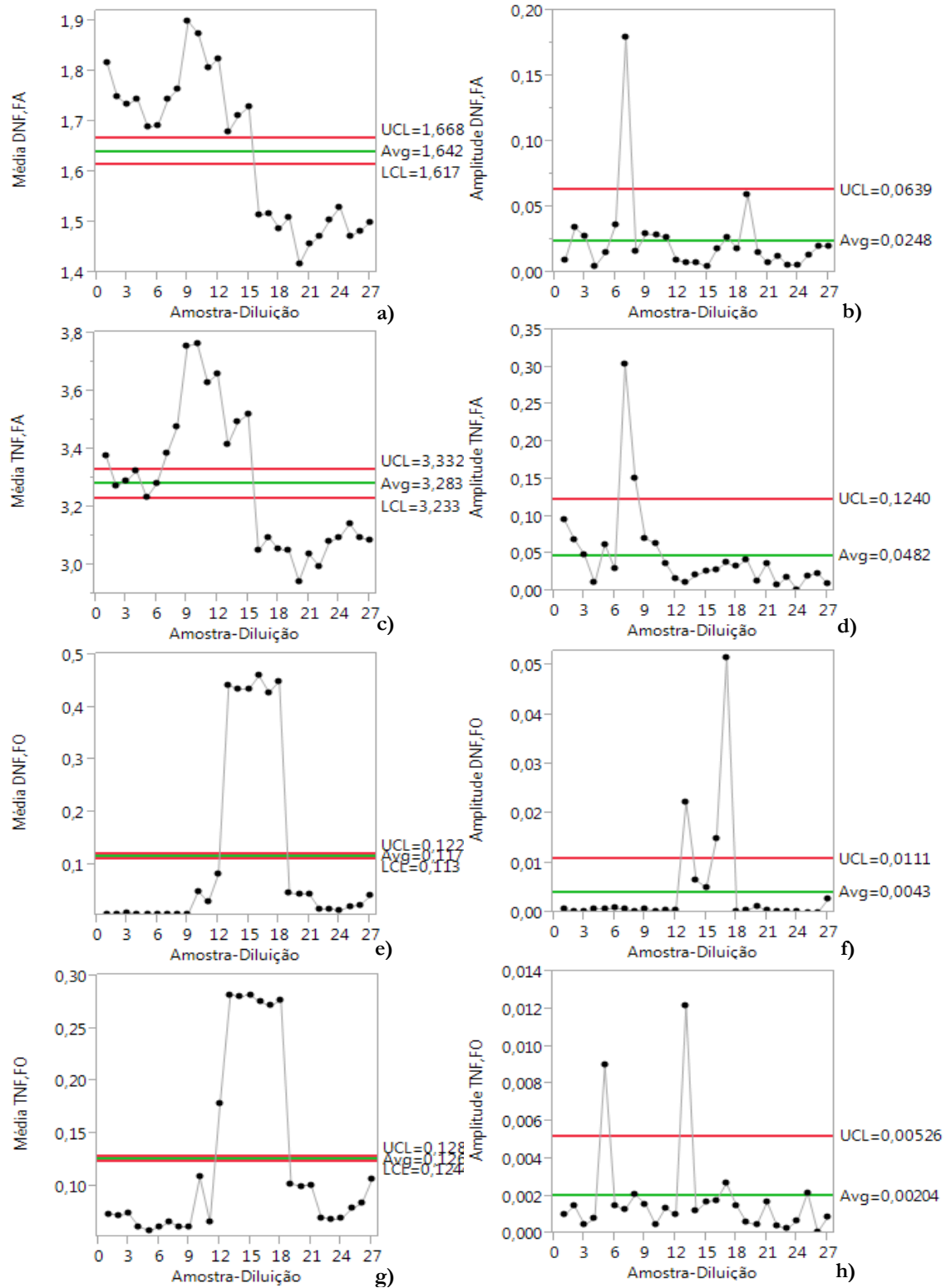


Figura VI.4 - Cartas de controlo Xbar (a), (c), (e), (g)) e R (b), (d), (f), (h)).