

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**ÁREA GESTÃO E OTIMIZAÇÃO**  
**LINHA GESTÃO DA QUALIDADE E ENGENHARIA ORGANIZACIONAL**

**NOVAS ESTRATÉGIAS PARA A OTIMIZAÇÃO EM  
PROBLEMAS COM MÚLTIPLAS RESPOSTAS: UM ESTUDO  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS**

**Orientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva**

**Co-Orientadores: Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva e  
Prof. Dra. Marcela Aparecida Guerreiro Machado.**

**Doutoranda: Ana Paula Barbosa Rodrigues de Freitas**

**Guaratinguetá**

**2016**

ANA PAULA BARBOSA RODRIGUES DE FREITAS

**NOVAS ESTRATÉGIAS PARA A OTIMIZAÇÃO EM  
PROBLEMAS COM MÚLTIPLAS RESPOSTAS: UM  
ESTUDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
FENÓLICOS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Mecânica na área  
de Gestão e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva

Co-Orientadores: Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva

Prof. Dra. Marcela Aparecida Guerreiro Machado

Guaratinguetá

2016

F866 Freitas, Ana Paula Barbosa Rodrigues de  
n Novas estratégias para a otimização em problemas com múltiplas respostas :  
um estudo no tratamento de efluentes fenólicos / Ana Paula Barbosa Rodrigues  
de Freitas – Guaratinguetá, 2016.  
106 f. : il.

Bibliografia : f. 85-95

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcela  
Aparecida Guerreiro Machado

1. Monte Carlo, Método de 2. Otimização matemática 3. Taguchi, Método  
de (Controle de qualidade) 4. Fenóis I. Título

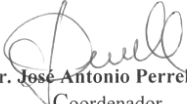
CDU 519.245(043)

*ANA PAULA BARBOSA RODRIGUES DE FREITAS*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: GESTÃO E OTIMIZAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. José Antonio Perrêlla Balestieri  
Coordenador

*BANCA EXAMINADORA:*

  
Prof. Dr. MESSIAS BORGES SILVA  
Orientador/UNESP

  
Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO SILVA MARINS  
UNESP-FEG

  
Prof. Dr. ANTONIO FERNANDO BRANCO COSTA  
UNESP-FEG

  
Prof. Dr. FABRÍCIO MACIEL GOMES  
EEL/USP

  
Prof. Dr<sup>a</sup>. LÍVIA MELO CARNEIRO  
EEL/USP

*Julho de 2016*

## **DADOS CURRICULARES**

### **ANA PAULA BARBOSA RODRIGUES DE FREITAS**

NASCIMENTO	22.02.1985 – Franca – SP – Brasil
FILIAÇÃO	Euripedes Rodrigues Silva Laércia de Lourdes Barbosa Rodrigues
2005/2009	Curso de Graduação em Engenharia Química Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP. Universidade de São Paulo.
2010/2012	Curso de Pós-Graduação em Ciências, nível de Mestrado, na Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP. Universidade de São Paulo.
2010/2011	Curso de Graduação em Licenciatura em Matemática na Universidade de Franca – UNIFRAN/SP.
2012/2016	Curso de Pós-Graduação em Engenharia em Engenharia Mecânica, nível Doutorado, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista – Unesp.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido Leandro e a minha filha Maria Clara, aos meus pais Laércia e Euripedes Rodrigues Silva e ao meu sogro Carlos e sogra Sandra, pelo carinho, apoio e compreensão em todos os momentos e por terem acreditado na realização deste grande desafio e sonho em minha vida.

A todos que amo e que sempre estiveram ao meu lado.  
Obrigada.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço a Deus, pela sua presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva, pela orientação, amizade, ensinamento e aprendizado ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva, pela orientação, sugestões e pela atenção e paciência no esclarecimento de dúvidas no decorrer do trabalho.

A Profa. Dr<sup>a</sup> Marcela Aparecida Guerreiro Machado pela amizade e solicitude em algumas etapas do trabalho.

Aos companheiros, especialmente Carla, Luciano e Mateus pelos auxílios de material e espaço durante o projeto.

A amiga, Msc Carla Cristina Almeida Loures pelos ensinamentos, incentivos e amizade.

Aos membros da banca de qualificação pelas críticas, sugestões que contribuíram para melhorar a apresentação e qualidade da pesquisa.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá pelos ensinamentos, incentivos, solicitude e aprendizado durante as etapas do trabalho.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela utilização do espaço para a realização da parte experimental.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para transformar este trabalho em realidade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Freitas, A. P. B. R. Novas estratégias para a otimização de múltiplas respostas: Um estudo no tratamento de efluentes fenólicos. 2016. 106f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a aplicação de técnicas de otimização envolvendo múltiplas respostas em problemas da área ambiental, mais especificamente no tratamento de efluentes fenólicos. O efluente é oriundo da Brasquip Ambiental, que é uma empresa de engenharia e prestação de serviços. A otimização foi realizada pelos métodos GRG, Desirability, Simulação Monte Carlo Estocástica. Neste trabalho o efluente foi degradado por meio de processos alternativos; os Processos Oxidativos Avançados. No estudo desenvolvido, as variáveis respostas utilizadas foram: % remoção de Carbono Orgânico Total, Demanda Química de Oxigênio e Fenóis Totais. A função Compromise Programming foi aplicada como um método de aglutinação, sendo também, comparada com os resultados obtidos pelos métodos Desirability. As variáveis de decisão, ou variáveis entrada, obtidas na Simulação Monte Carlo Estocástico, nos métodos Desirability e GRG foram validados experimentalmente. Logo, as remoções obtidas para o Arranjo Ortogonal de Taguchi e do Método de Superfície de Resposta (MSR) foram significativas para as variáveis respostas obtidas, mas a remoção de fenóis totais foi a mais significativa. No estudo estocástico, os valores experimentais obtidos do Taguchi e do MSR também apresentaram-se relevantes para a mineralização do efluente fenólico. Os resultados obtidos experimentalmente da Simulação Monte Carlo Estocástica apresentaram próximos dos obtidos pelo software, sendo que o algoritmo utilizado foi o Optquest. A função CP apresentou valores relevantes para a degradação do efluente, sendo que para este trabalho a Simulação Monte Carlo Estocástica e GRG foram mais significativos se comparado com método Desirability.

**PALAVRAS-CHAVE:** Simulação Monte Carlo Estocático, Otimização com Múltiplas Respostas, *Compromise Programming*, *Desirability*, Processos Oxidativos Avançados, Efluente Fenólico, Taguchi, Método de Superfície de Resposta e GRG.



Freitas, A. B. P. R. New strategies for optimizing multiple responses: A study in the treatment of phenolic wastewater. 2016. 106f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - College of Guaratinguetá Campus Engineering, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta, 2016.

## **ABSTRACT**

The objective of this work was the application of multiple optimization techniques involving responses from environmental problems, specifically in the treatment of phenolic wastewater. The effluent comes from the Environmental Brasquip, which is an engineering company and services. The optimization was performed by the methods GRG, Desirability, Monte Carlo Simulation Stochastic. In this work the effluent was degraded by alternative processes; the Advanced Oxidation Processes. In the study, the variables used responses were: % removal of Total Organic Carbon, Chemical Oxygen Demand and Total Phenols. The Compromise Programming function has been applied as an agglutination method, also being compared with the results obtained by Desirability methods. The decision variables, or variables input obtained in Monte Carlo simulation Stochastic in Desirability methods and GRG were validated experimentally. So removals obtained for Orthogonal Arrangement Taguchi and Response Surface Method (RSM) were significant to the variable responses obtained, but the removal of total phenols was the most significant. In stochastic study, the experimental values and the Taguchi MSR also showed themselves relevant for the mineralization of the phenolic effluent. The experimental results of Monte Carlo Simulation of Stochastic presented near obtained by software, whereas the algorithm used was OptQuest. The CP function showed significant values for degradation of effluent, and for this work to Monte Carlo simulation Stochastic and GRG were more significant compared with Desirability method.

**KEY WORDS:** Stochastic Carlo Simulation, Multi Response Optimization, Compromise Programming, Desirability, Advanced Oxidation Process, Phenolic Effluent, Taguchi, Response Surface Methodology and GRG.

## LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1: Fluxograma das etapas da Pesquisa.....	19
FIGURA 2: Estrutura da abordagem quantitativa .....	23
FIGURA 3: Publicações com relação a utilização da Simulação de Monte Carlo por ano .....	26
FIGURA 4: Publicações com relação a utilização da Simulação de Monte Carlo por área.....	26
FIGURA 5: Relações dentro do sistema econômico (Meio Ambiente) .....	29
FIGURA 6: Estrutura química de compostos fenólicos provenientes da indústria de papel celulose .....	30
FIGURA 7: Fluxograma das fases de execução da pesquisa .....	52
FIGURA 8: Efluente <i>in natura</i> .....	53
FIGURA 9: Layout do reator tubular .....	57
FIGURA 10: Foto do reator tubular utilizado .....	57
FIGURA 11: Esquema do procedimento experimental.....	59
FIGURA 12: Esquema interno do pulmão do sistema .....	59
FIGURA 13: Aprimoramento do Taguchi da % de degradação de COT.....	68
FIGURA 14: Aprimoramento do Taguchi da % de degradação de DQO .....	68
FIGURA 15: Aprimoramento do Taguchi da % de degradação de FT .....	68
FIGURA 16: Aprimoramento do MSR da % de degradação de COT .....	69
FIGURA 17: Aprimoramento do MSR da % de degradação de DQO.....	69
FIGURA 18: Aprimoramento do MSR da % de degradação de FT .....	69
FIGURA 19: Tela do solver para a otimização de múltiplas respostas.....	71
FIGURA 20: Tela do solver para a otimização de múltiplas respostas.....	72
FIGURA 21: <i>Desirability</i> do método de Taguchi .....	74
FIGURA 22: <i>Desirability</i> do MSR.....	75
FIGURA 23: Otimização estocástica do método de Taguchi.....	76
FIGURA 24: Otimização estocástica do MSR .....	78

## LISTAS DE TABELAS

TABELA 1: Análise Bibliométrica na base de dados Scopus.....	21
TABELA 2: Potencial de redução de alguns compostos.....	32
TABELA 3: Efluentes passíveis de degradação por processo Foto-Fenton.....	36
TABELA 4: Características da otimização no método de Derringer .....	43
TABELA 5:Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> .....	54
TABELA 6: Arranjo Ortogonal de Taguchi L <sub>16</sub> .....	61
TABELA 7:Método de Superfície de Resposta .....	62
TABELA 8:Fatores de controle e níveis do Arranjo Ortogonal de Taguchi.....	62
TABELA 9: Fatores de controle e níveis para o MSR (Foto-Fenton).....	63
TABELA 10: Codificação e característica das variáveis de decisão (Taguchi).....	65
TABELA 11: Codificação e característica das variáveis de decisão (MSR) .....	66
TABELA 12: Resultados do processo de aprimoramento do Taguchi .....	67
TABELA 13: Resultados do processo de aprimoramento do MSR .....	69
TABELA 14: Ajuste das variáveis de decisão pelo GRG (Taguchi) .....	71
TABELA 15: Ajuste das variáveis de decisão pelo GRG (MSR).....	72
TABELA 16: <i>Desirability</i> do Taguchi: Ajuste das variáveis de decisão para o processo de degradação .....	73
TABELA 17: <i>Desirability</i> do MSR: Ajuste das variáveis de decisão para o processo de degradação .....	75
TABELA 18: Valores da <i>desirability</i> realizados pelo GRG.....	76
TABELA 19 : Otimização estocástica (SMC) para o ajuste das variáveis de decisão.....	77
TABELA 20: Otimização estocástica (SMC) para o ajuste do MSR.....	78
TABELA 21: Deterinação da DPM nas etapas da simulação .....	79
TABELA 22: Determinação da DPM pelo método GRG.....	79
TABELA 23: Valores obtidos experimentalmente nas etapas do processo .....	81

## **LISTA DE QUADROS**

QUADRO 1: Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	32
--	----

## LISTA DE ABREVIATÖES E SÍMBOLOS

ETA	Estações de tratamento de águas
POA's	Processos Oxidativos Avançados
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
Fe <sup>+2</sup>	Íons ferrosos
UV	Raios Ultravioleta/solar
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
MSR	Método de Superfície de Resposta
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FT	Fenóis Totais
DPM	Distância Percentual Média
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
FCP	Função Compromise Programming
PPM	Partes por Milhão
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FO	Função Objetivo
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SMC	Simulação Monte Carlo
W	Watts
T	Temperatura
KI	Iodeto de potássio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiosulfato de sódio
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
Nm	Nanômetros
L h <sup>-1</sup>	Litros por hora

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	17
1.2. PROBLEMAS DA PESQUISA .....	19
1.3. JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA .....	21
1.4. OBJETIVOS .....	22
<b>1.4.1. Objetivo Geral</b> .....	22
<b>1.4.2. Objetivos Específicos</b> .....	22
1.5. MÉTODOS DE PESQUISA .....	22
1.6. DELIMITAÇÕES DO TRABALHO .....	24
1.7. CONTRIBUIÇÕES .....	25
1.8. ESTRUTURA DO TRABALHO .....	27
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	28
2.1. MEIO AMBIENTE .....	28
2.2. EFLUENTE FENÓLICO .....	29
2.3. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO .....	30
<b>2.3.1 Processos oxidativos convencionais</b> .....	31
<b>2.3.2 Processos oxidativos avançados</b> .....	31
<b>2.3.3 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados</b> .....	33
<b>2.3.4 Ozonização Catalítica</b> .....	33
<b>2.3.5 Sistema O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b> .....	34
<b>2.3.6 Processo Foto-Fenton</b> .....	35
2.4 OTIMIZAÇÃO VIA SIMULAÇÃO MONTE CARLO .....	37
<b>2.4.1 Métodos de Simulação</b> .....	37
<b>2.4.2 Simulação Monte Carlo</b> .....	38
2.5 MÉTODOS de AGLUTINAÇÃO .....	40
<b>2.5.1. Função <i>Compromise Programming</i></b> .....	40
<b>2.5.2. <i>Desirability</i></b> .....	41
<b>2.5.3. Distância Percentual Média</b> .....	44
2.6 MÉTODOS E ALGORITMOS .....	44

2.6.1 Algoritmo Optquest.....	
2.6.2 Gradiente Reduzido generalizado (GRG) .....	46
2.6.3 Metaheurísticas.....	48
2.6.3.1 Algoritmo Genético.....	48
2.6.3.2 Recozimento Simulado.....	49
2.6.3.3 Busca Tabu.....	49
2.6.3.4 Busca Dispersa.....	49
3. MÉTODOS.....	51
3.1. ROTEIRO EXPERIMENTAL .....	51
3.2. MATERIAIS LABORATORIAIS .....	53
3.2.1. Amostragem e preservação.....	53
3.3. REAGENTES.....	54
3.3.1 Preparação dos reagentes (DQO).....	54
3.3.2 Aferição da vazão de O <sub>3</sub> do ozonizador.....	55
3.3.3 Procedimento para a determinação de fenóis : Método da antiprina sem extração(0 a %5,0 mg L).....	55
3.3.4 Estimativa da concentração de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio usados na otimização de múltiplas respostas.....	56
3.4. EQUIPAMENTOS .....	56
3.4.1. Processo Oxidativo para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico..	56
3.5.FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS .....	60
3.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
4.1.PRIMEIRA FASE DA PESQUISA .....	64
4.1.1. Modelo matemático do Arranjo ortogonal de Taguchi L <sub>16</sub> .....	64
4.1.2. Modelo matemático do Método de Superfície de Resposta (MSR).....	66
4.1.3 Aprimoramento das variáveis resposta .....	66
4.1.3.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi.....	66
4.1.3.2 Método de Superfície de Resposta .....	68
4.2 SEGUNDA ETAPA:.....	70
4.2.1 Gradiente Reduzido Generalizado.....	70
4.2.1.1. Arranjo ortogonal de Taguchi L <sub>16</sub> .....	70
4.2.1.2. Método de Superfície de Resposta .....	71
4.2.2. <i>Desirability</i> .....	72

<b>4.2.2.1. Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub></b> .....	73
<b>4.2.2.2. Método de Superfície de Resposta</b> .....	74
<b>4.3. TERCEIRA ETAPA: SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO ESTOCÁSTICA</b> .....	76
<b>4.3.1. Arranjo Ortogonal de Taguchi</b> .....	76
<b>4.3.2. Método de Superfície de Resposta</b> .....	77
<b>4.3.3. Simulação da Distância Percentual Média</b> .....	78
<b>4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	79
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	82
<b>5.1. Verificação dos objetivos</b> .....	82
<b>5.2. Contribuições Teóricas da tese</b> .....	83
<b>5.3.Recomendações para trabalhos futuros</b> .....	85
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	85
<b>ANEXOS</b> .....	97
<b>APÊNDICES</b> .....	101



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, um grande número de contaminantes orgânicos podem ser encontradas no meio ambiente. Alguns são classificados como poluentes orgânicos, como por exemplo: pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos clorados. Uma outra denominação é a dos contaminantes emergentes, ou seja, são aqueles encontrados em produtos de cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, de drogas veterinárias, filtros UV, entre outros (MOSCHET et al.; 2014; THOMAIDIS et al., 2015).

Os contaminantes encontrados no meio ambiente são classificados em sólidos, líquidos ou gasosos. Os compostos poluentes descartados de maneira incorreta podem acarretar a poluição das águas superficiais e subterrâneas. Esses resíduos, mais especificamente os líquidos devem ser tratados em estações de tratamento de águas residuais (ETA), enquanto os sólidos nas estações de tratamento de resíduos sólidos (DU et al., 2014, HUERTA et al., 2015).

Segundo Bletsou et al. (2015), pesquisas devem ser desenvolvidas com o intuito de melhorar a qualidade da água, pois a poluição deste líquido pode causar sérios problemas para a saúde.

Os compostos contendo fenóis podem comprometer a qualidade das águas, pois são tóxicos. Um outro fator é que esses compostos contribuem para a alteração da coloração do meio em que se encontram. Esta característica dificulta o tratamento por métodos convencionais, o que representa uma séria problemática ambiental (BERRYMAN et al., 2004).

Um método alternativo aos tratamentos convencionais são os processos oxidativos avançados (POA's), que se caracterizam pela geração de radicais hidroxila que degradam a matéria orgânica. Os tipos de processos de oxidação avançada são: os homogêneos e heterogêneos (OLLER; MALATO; SANCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os homogêneos se caracterizam pelo processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (ZHANG et al., 2016), ( $\text{UV}/\text{HSO}_5^-/\text{Fe}^{2+}$ ) (BRIENZA et al., 2016), Foto-Fenton, Ozonização e  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (GANIYU et al., 2015).

Segundo Brienza et al. (2016), um dos tipos de processos heterogêneos é o UV/TiO<sub>2</sub>. Este processo também pode ser utilizado com a adição de peróxido de hidrogênio (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).

Os POA's são estudos realizados na área ambiental e, que envolvem ferramentas da área química para a sua condução. A área química desperta para o desenvolvimento de instrumentos analíticos para a aquisição de dados de maneira rápida. Logo, é uma área que necessita do uso de ferramentas computacionais (BRERETON, 2009). Atualmente, a associação da química com a modelagem matemática de uma maneira geral é útil (LIU; LIANG; LIU, 2016).

No sentido amplo, a combinação da química com estatística começaram com os trabalhos do químico William Sealy Gosset para o monitoramento de produtos (KOWALSKI, 1975).

Atualmente, uma área de grande prospecção matemática é a da simulação computacional, mais especificamente a Simulação de Monte Carlo. Esta ferramenta trata de uma abordagem que necessita de menos memória, em comparação com outras ferramentas matemáticas (RAMAKRISHNAN, 2016).

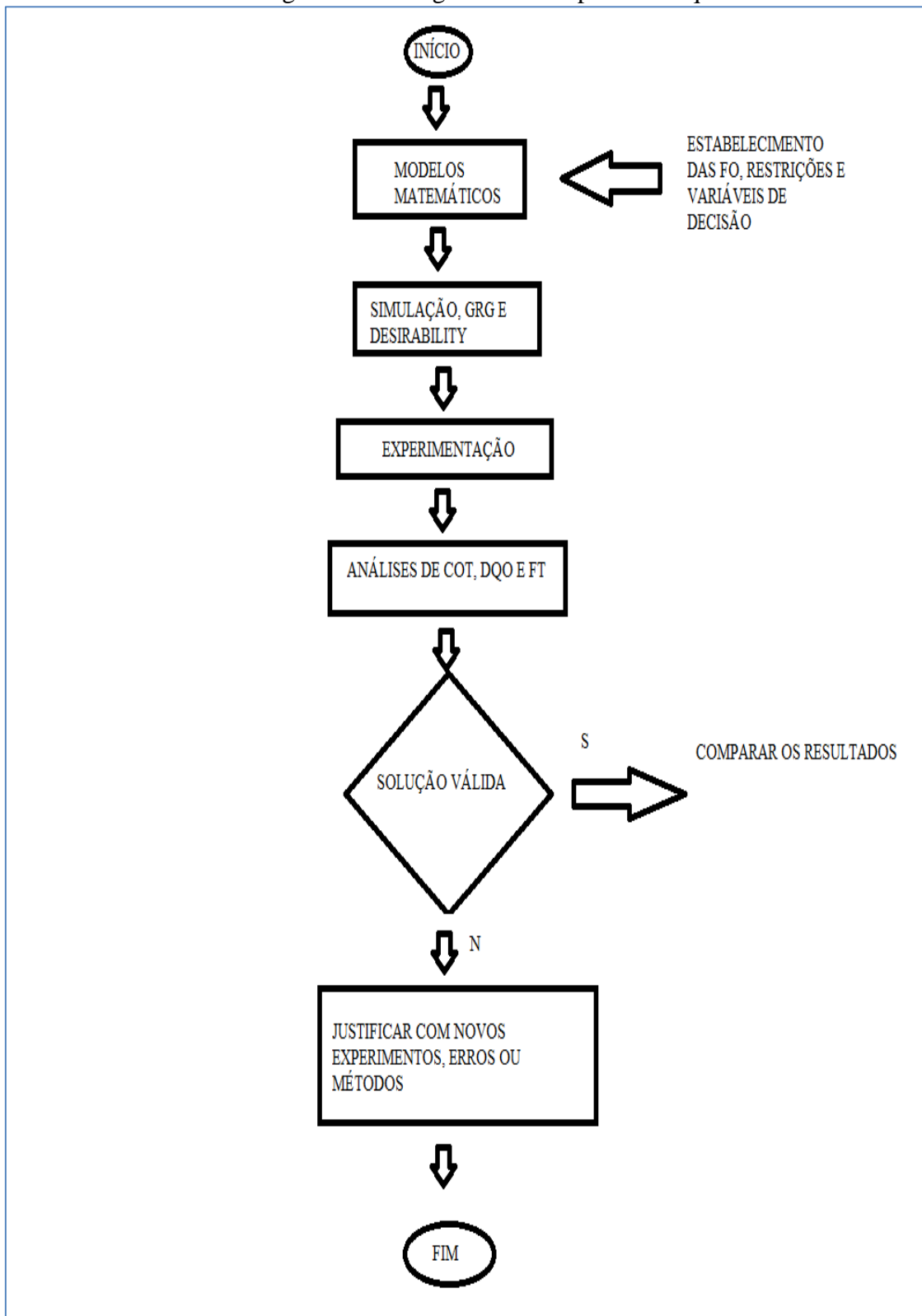
A Simulação Monte Carlo apresentou grandes avanços referentes à precisão dos resultados e o tempo de processamento dos cálculos, por isso a sua importância e eficiência na aplicação em diversos problemas (SALIBY, 1989).

A Simulação Monte Carlo é uma área do conhecimento utilizada para investigar fontes de risco e incerteza, e está sendo aplicada em diversos campos de estudo. A área de modelagem financeira, gestão de projetos e avaliações quantitativas são algumas áreas de grande abordagem desta ferramenta computacional (VOSE, 2008).

Neste trabalho será realizado um estudo do tratamento de efluentes fenólicos via Simulação Monte Carlo, no qual se caracteriza por um problema de otimização de múltiplas respostas. Algumas propostas foram delineadas à partir da estratégia híbrida Simulação Monte Carlo na otimização estocástica no estudo de planejamentos de experimentos sem replicação por meio de modelos utilizando o MSR, e usar técnicas de comparação para as soluções obtidas pelos diferentes métodos de Aglutinação utilizando os modelos do Arranjo Ortogonal de Taguchi e MSR para a degradação do efluente fenólico.

Um fluxograma detalhado das etapas da pesquisa que foram desenvolvidas neste estudo e demonstram o planejamento do projeto, assim como, as etapas posteriores que foram seguidas e trabalhadas. O esquema detalhado está ilustrado conforme a Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma das etapas da Pesquisa



Fonte: O autor

## 1.2. PROBLEMAS DA PESQUISA

A crise ambiental é o resultado de um desequilíbrio da sociedade, que é proveniente de um crescimento populacional desenfreado. A população produz uma grande quantidade de resíduos o que ocasiona o aumento da problemática ambiental (LEFF, 2003).

A preocupação das instituições com a saúde pública aumentou com o decorrer dos anos, devido à presença de micro poluentes na água como, por exemplo: pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, compostos industriais, fragrâncias e agentes tensoativos (PETRIE; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Os poluentes em baixas concentrações podem ocasionar sérios problemas para a saúde, por isso devem ser tratados (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011).

A avaliação da problemática das águas realça uma teoria complexa e permite a condução de um estudo com uma ênfase multidisciplinar. As perspectivas desta questão abrem novos horizontes no meio científico, sendo assim, novas mudanças de percepção e reformulação do pensamento (SANTOS; SANTOS; CHIQUIERI, 2009).

Um exemplo de multidisciplinariedade pode ser verificado na área da simulação de Monte Carlo com a Física, como por exemplo, o estudo quantitativo das colisões elásticas e inelásticas em fluxos granulares, ou seja, em um trabalho desenvolvido na área de problemas que envolvem a dinâmica de fluidos (PAWAR et al., 2014).

A oportunidade de desenvolver este estudo é devido à ausência de trabalhos que utilizem a simulação Monte Carlo na área dos POA's, mais especificamente para o tratamento do efluente fenólico. As ferramentas matemáticas mais utilizadas na área dos processos de oxidação avançada são: o planejamento experimental (DOE) (SALAZAR, 2009; CARNEIRO, 2007), entre outros. Logo, este fato demonstra a importância da ferramenta computacional na área ambiental para auxiliar na tomada de decisões.

Na mesma área do estudo proposto outros trabalhos foram desenvolvidos, como por exemplo: o de Chen, Wiecek e Zhang (1999), que demonstraram o uso dos coeficientes dos modelos matemáticos para se efetuar uma comparação entre os desempenhos da função *Compromise Programming* (CP) e *Desirability*. Outro trabalho, é o de Rajmohan e Palanikumar (2013), que estudaram as funções objetivos e restrições de problemas de DOE com múltiplas respostas.

Nesta tese foi avaliado os métodos de aglutinação em problemas com múltiplas respostas utilizando a otimização de Monte Carlo, GRG e o método *Desirability* para o desenvolvimento da pesquisa proposta.

### 1.3. JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA

A justificativa deste trabalho se dá pela falta de aplicações da Simulação Monte Carlo nos processos de oxidação avançada de efluentes fenólicos.

A Tabela 1 demonstra a originalidade do trabalho por meio de uma análise bibliométrica utilizando a base de dados Scopus. Observa-se que não foram encontradas publicações na área de Simulação Monte Carlo envolvendo os seguintes temas: MSR, *Compromise Programming* e efluente fenólico. Esse fato configura o ineditismo do estudo desenvolvido neste trabalho.

Digite a equação aqui.

Tabela 1 – Análise Bibliométrica na base de dados Scopus

Temas Pesquisados	Número de Publicações (Artigos)
Monte Carlo Simulation and Taguchi	76
Monte Carlo Simulation and Response Surface Methodology (MSR)	0
Monte Carlo Simulation and Advanced Oxidation Process (AOP's)	13
Monte Carlo Simulation and Effluent Phenolic	0
Monte Carlo Simulation and Desirability	27
Monte Carlo Simulation and Compromise Programming	0

Fonte: Site Scopus

O método de otimização proposto apresenta modelos matemáticos que expressam a degradação do efluente em relação aos parâmetros monitorados pelos órgãos ambientais CETESB e CONAMA. As quantidades permitidas dessas variáveis, como a Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e Fenóis Totais (FT); estão descritas no artigo 18 da CETESB e na Resolução CONAMA 357/11, conforme descrito nos Anexos A e B.

## 1.4. OBJETIVOS

### 1.4.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese foi avaliar o desempenho de métodos de aglutinação em problemas com múltiplas respostas utilizando a otimização Monte Carlo.

### 1.4.2. Objetivos Específicos

Os seguintes objetivos específicos foram:

- Propor a estratégia híbrida Simulação Monte Carlo na otimização estocástica no estudo de planejamentos de experimentos sem replicação;
- Validar a proposta por meio de modelos utilizando o Arranjo Ortogonal de Taguchi e MSR;
- Comparar as soluções obtidas pelos diferentes métodos de Aglutinação (*Desirability*, DPM e *Compromise Programming* (CP) utilizando os algoritmos (OptQuest e GRG);
- Comparar o modelo original do MSR (sem réplica) com o *Desirability* do MSR (com réplica) e avaliar se os resultados otimizados foram diferentes.

## 1.5. MÉTODO DE PESQUISA

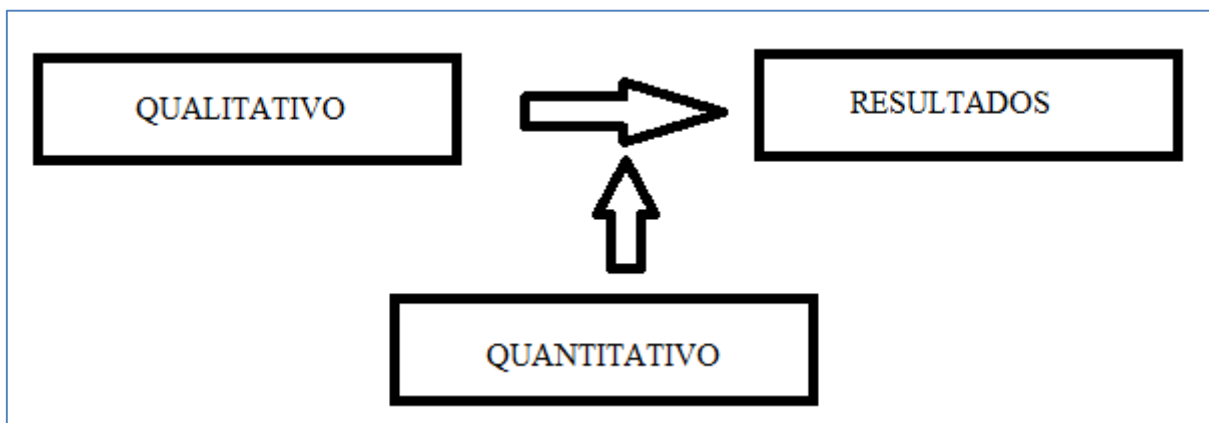
Segundo Miguel et al. (2012), o primeiro passo para o desenvolvimento de uma pesquisa é a avaliação do problema que a norteia. Ao avaliar a problemática, o próximo passo é a construção de um modelo para propor uma organização. O modelo estabelece uma relação com a teoria, e por consequência, apresenta os passos para a solução do problema.

Na pesquisa, as soluções dos problemas podem ser quantificadas, o que demonstra o avanço do conhecimento em direção à ciência. O progresso da ciência mostra a importância da mensurabilidade das variáveis da pesquisa, o que a caracteriza uma abordagem quantitativa. Logo, um dos métodos mais importantes para a solução de problemas quantitativos é a objetividade da pesquisa científica, sendo assim, a matemática é a linguagem responsável por esse caminho. (MIGUEL et al., 2012).

Na abordagem quantitativa, o pesquisador não interfere ou interfere muito pouco nas variáveis da pesquisa. Na Figura 2, está apresentada a estrutura da abordagem quantitativa adotada para esta pesquisa. Os principais problemas da abordagem quantitativa são: a mensurabilidade, a causalidade, a generalização e a replicação (BRYMAN, 1989).

A principal preocupação na abordagem quantitativa é a mensurabilidade, que exerce um papel central no processo de condução da pesquisa. No processo denominado de operacionalização, a dedução das hipóteses e os testes são construídos para a obtenção de seus resultados, ou seja, as variáveis utilizadas são passíveis de ser medidas e suas definições necessitam estar estruturadas (MIGUEL et.al., 2012).

Figura 2 – Estrutura da abordagem quantitativa



Fonte: SANTOS (1999)

Segundo Berto e Nakano (2000), os métodos de pesquisa se dividem em 7 categorias:

- Levantamento tipo survey: uso de instrumentos de coleta de dados único (em geral um questionário).
- Estudo de caso: análise aprofundada de um ou mais objetos, com o uso de múltiplos instrumentos de coleta de dados.
- Modelagem (ou modelamento): uso de técnicas matemáticas para descrever o funcionamento de um sistema.
- Estudo de campo: abordagem qualitativa sem estruturação formal.
- Experimento: estudo da relação causal entre duas variáveis de um sistema.
- Teórico/conceitual: discussões conceituais a partir da literatura.

A modelagem é definida por modelos quantitativos que utilizam linguagens matemáticas e computacionais. Na sua realização utilizam técnicas matemáticas, estatísticas e experimentais (simulação) para calcular os valores das propriedades do sistema (MIGUEL et al.; 2012).

Segundo Bertrand e Fransoo (2002), as pesquisas quantitativas podem ser classificadas em 4 tipos:

- Pesquisa axiomática descritiva: dirigida a modelos de problemas idealizados.
- Pesquisa axiomática normativa: desenvolve normas, políticas, estratégias e ações, a fim de melhorar os resultados disponíveis na literatura e encontrar uma solução ótima para um problema novo ou comparar o desempenho de estratégias que tratam de um mesmo problema.
- Pesquisa empírica descritiva: analisar modelos quantitativos, com o intuito de entender o processo modelado ou explicar suas características.
- Pesquisa empírica normativa: é dirigida por descobertas e medidas empíricas.

Nesta tese, a pesquisa é classificada como experimentação com as seguintes características: natureza aplicada, objetivos axiomáticos/normativos, abordagem quantitativa e o método de pesquisa é a modelagem e simulação.

Segundo Miguel et al., (2010), no método experimental o pesquisador delinea um experimento de forma a testar o relacionamento das variáveis de pesquisa. A fase inicial da pesquisa quantitativa, até a coleta dos dados é uma fase árdua, pois o planejamento experimental e a obtenção dos resultados acontece nesta fase. Após essa etapa é realizada a análise dos dados utilizando os métodos estatísticos propostos.

## 1.6 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO



Os resultados obtidos são válidos apenas para problemas ambientais, mais especificamente na área de efluentes líquidos. Neste trabalho foram utilizados efluentes fenólicos submetidos a um pré-tratamento pela empresa Brasquip Ambiental; empresa que cedeu o efluente para o estudo. No efluente foi realizado um posterior tratamento utilizando a Simulação de Monte Carlo como método de otimização do processo oxidativo avançado ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{O}_3$ ) e ( $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).

## 1.7 CONTRIBUIÇÕES

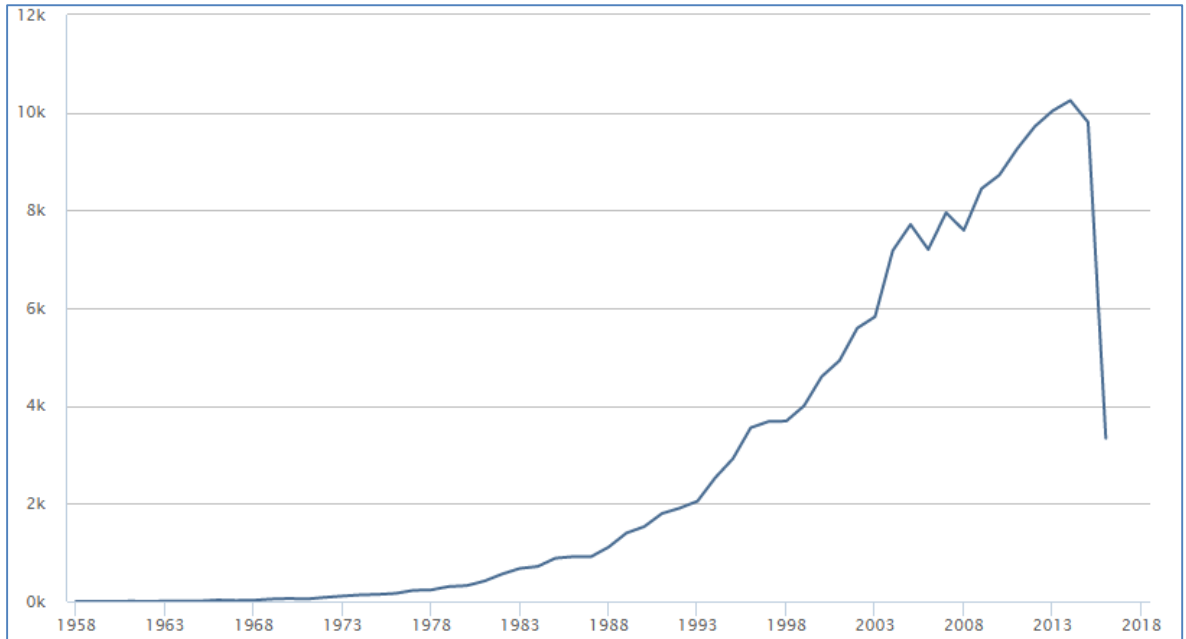
A Simulação Monte Carlo é empregada na avaliação de riscos, pois apresenta a possibilidade de se considerar amplas variáveis de entrada em seu estudo, e podem ser empregadas em diversos tipos de modelos. Estes modelos permitem avaliar as correlações e dependências das variáveis entrada, e podem ter sua precisão melhorada (CULLEY e FREY, 1999).

Nesta tese, a avaliação do problema da pesquisa e a estruturação das referências bibliográficas foram identificadas em trabalhos relacionados com o tema Simulação Monte Carlo. Foram utilizadas as palavras-chaves: Simulação Monte Carlo, Arranjo Ortogonal de Taguchi, Método de Superfície de Resposta, Efluente Fenólico, Processos Oxidativos Avançados.

No ano de 1958 a 2016 foram encontradas a ocorrência de 165335 documentos com o tema Simulação de Monte Carlo, que pode ser verificado conforme a Figura 3. No entanto, as demais palavras-chaves utilizadas quando combinadas com o tema descrito foram encontradas em menor significância ou nulas.

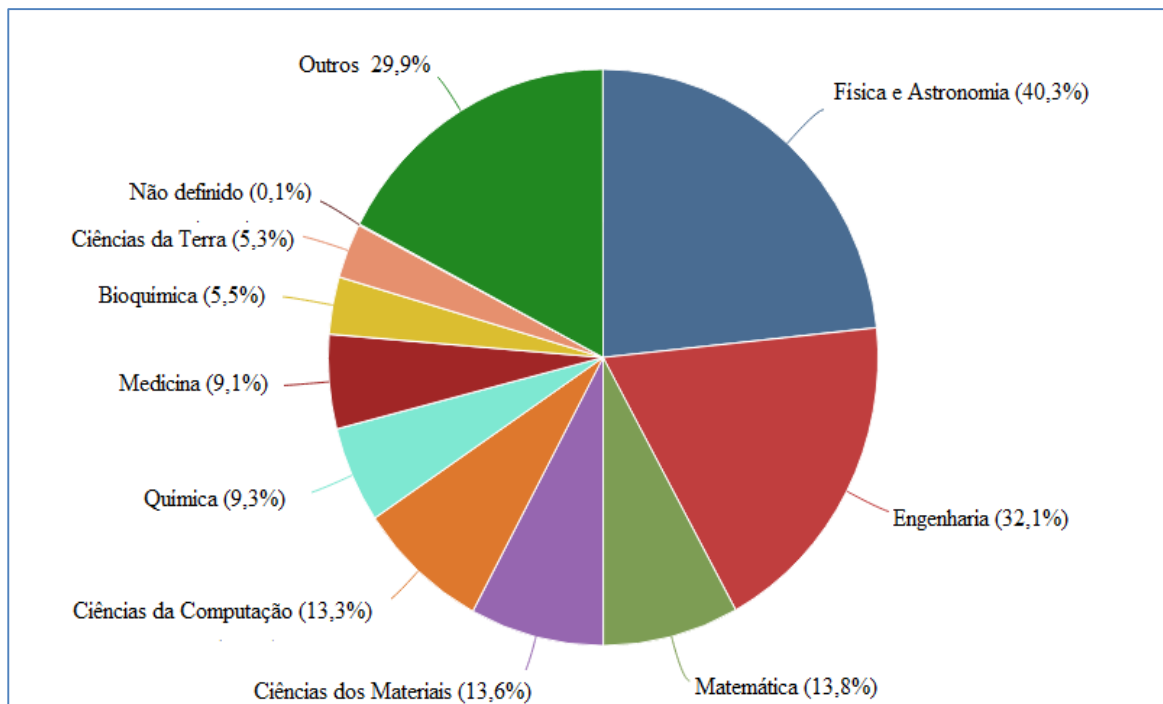
As áreas do conhecimento que mais abordam esse assunto são: Física e Astronomia com 40,3%, Engenharia com 32,1% e outras áreas com 29,9%, como pode ser visto na Figura 4. Na base de dados Scopus um trabalho pode ser classificado em mais de uma área o que proporciona um percentual total superior a 100%. Logo, pode-se verificar sua pequena participação nas áreas envolvendo assuntos ambientais, por isso a relevância do tema em questão.

Figura 3 - Publicações com relação a utilização de Simulação Monte Carlo por ano



Fonte: Site Scopus

Figura 4 - Publicações com relação a utilização da Simulação Monte Carlo por área



Fonte: Site Scopus

## 1.8 ESTRUTURA DO TRABALHO

A Tese foi estruturada em mais 4 Capítulos.

O capítulo 2 é dedicado ao meio ambiente e sua importância na conjectura atual, aos efluentes fenólicos, aos tipos de processos oxidativos avançados, aos métodos de otimização (Simulação de maneira geral e Simulação de Monte Carlo), aos métodos de aglutinação; função *Compromise Programming*, *Desirability* e DPM; e aos algoritmos utilizados; Optquest e Gradiente Reduzido Generalizado (GRG).

O Capítulo 3 é dedicado aos materiais e métodos utilizados, mostrando de maneira detalhada as etapas do processo estudado, os materiais utilizados, um esquema experimental das etapas procedimentais, assim como as ferramentas computacionais utilizadas.

No Capítulo 4 são mostrados os Resultados e Discussões gerados a partir dos dados obtidos da Simulação de Monte Carlo determinística e estocástica, *Desirability*, GRG e DPM aplicados nos coeficientes dos modelos matemáticos obtidos do Arranjo Ortogonal de Taguchi  $L_{16}$  e do Método de Superfície de Resposta.

No Capítulo 5 é apresentada a conclusão sobre o estudo e a sugestão para futuras pesquisas. Ele é seguido das referências bibliográficas citadas no texto, os Apêndice e os Anexos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MEIO AMBIENTE

O pensamento das instituições políticas e econômicas deve ser mudado a fim de diminuir os impactos ambientais, porém em equilíbrio com os desejos humanos e as necessidades dos ecossistemas. As ferramentas microeconômicas utilizadas para avaliar a causa e as consequências da degradação ambiental, assim como, as atitudes para modificá-las são realizadas de uma forma diferenciada, o que podem reduzir os impactos no meio ambiente (FIELD; FIELD, 2014).

O meio ambiente envolve todos os seres encontrados no planeta Terra e, pode ser classificado em: ambiente biótico que é aquele que apresenta vida e abiótico, ou seja, que não há vida, assim como, as suas relações de interdependência (MONTEIRO, 2002).

A palavra ambiente se refere cientificamente ao meio biogeofísico, no qual os homens se relacionam. Logo, o conceito de meio ambiente está relacionado com as ciências naturais, na medida em que se remete os meios bióticos (a biosfera animal e vegetal) e abióticos (a litosfera, geologia, geomorfologia e a atmosfera) (CALDART, 2012).

O art. 3 do inciso I da Lei Federal nº 6938 de 1981 dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente:

“Art. 3º. O conceito de Meio Ambiente é:

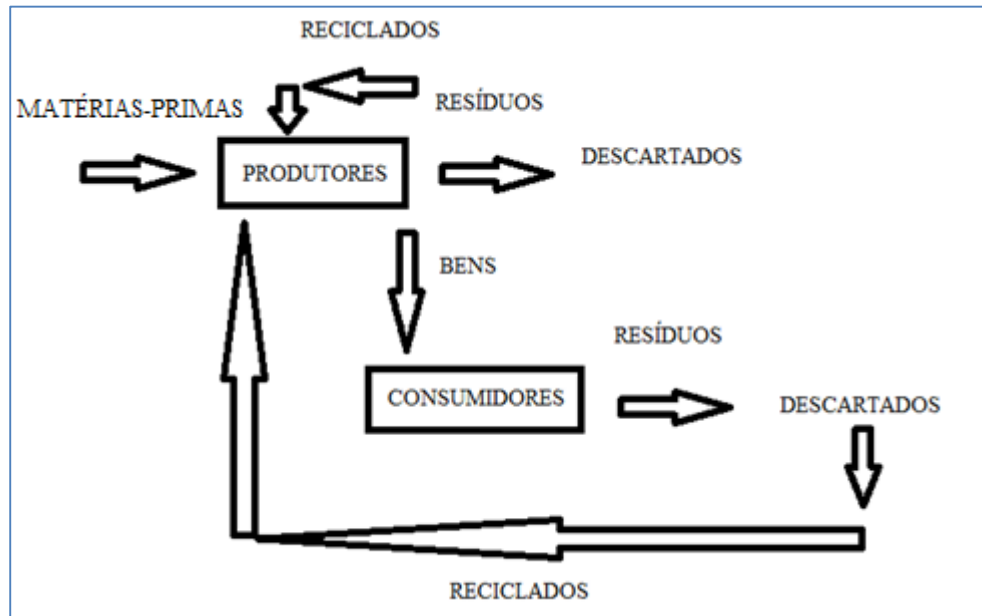
I – meio ambiente, o conjunto de condições, leis, e interações de ordem física, química e biológica que abrigam e regem a vida em todas as suas formas.”

A Figura 5 apresenta as relações entre os elementos e meio ambiente. Neste espaço ocorrem disputas ambientais e a geração de resíduos no ar, água e terra. Em termos econômicos, o planeta Terra é dividido entre produtores e consumidores, sendo que devem estar em harmonia para não ocasionar um desequilíbrio ecológico, ou seja, os resíduos produzidos devem ser descartados de maneira eficiente (FIELD; FIELD, 2014):

- Produtores: empresas que usam os insumos e os convertem em produtos, serviços, transportes, etc.

- Consumidores: família para os quais bens e serviços são distribuídos.

Figura 5 – Relações dentro do sistema econômico (Meio Ambiente)



Fonte: (FIELD; FIELD, 2014).

## 2.2 EFLUENTE FENÓLICO

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) avalia a poluição das águas por compostos fenólicos descartados incorretamente em concentrações inferiores a 1 ppm do efluente tratado (BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2012). A quantidade destes compostos não podem ultrapassar 6900 ppm nos efluentes industriais, sendo que devem ser removidos. A remoção dos compostos fenólicos é uma necessidade para o meio, pois apresenta uma elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (MORTAHEB et al., 2008).

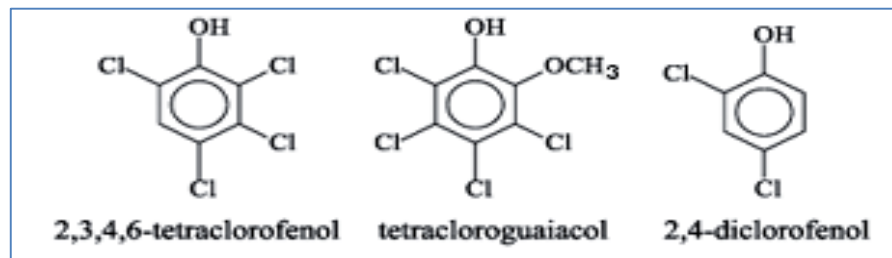
A elevada DBO dos compostos fenólicos é confirmada pela elevada toxicidade (ALVES; FERRARI-LIMA; MARQUES, 2013) e baixa biodegradabilidade dessas substâncias (BORGHEI; HOSSEINI, 2004).

O fenol por ser tóxico e não biodegradável produz muitos efeitos adversos sobre o ecossistema aquático (AGARWAL et al., 2009).

Um outro problema, é que os compostos fenólicos podem ocasionar mutações em células de mamíferos e microorganismos (KAJITVICHYANUKUL; LU; JAMROENSAN, 2008).

O fenol é produzido através de compostos de resinas fenólicas, processos de síntese orgânica, combustão da madeira, produtos petrolíferos e degradação natural de compostos orgânicos, resíduos e compostos contendo benzeno (JIANG et al., 2010). O fenol é encontrado em efluentes provenientes da indústria papelreira (PACHECO; SOARES, 2014), sendo a sua composição química representada conforme a Figura 6 (ALMEIDA et al., 2004).

Figura 6 – Estrutura química de compostos fenólicos provenientes da indústria de papel e celulose.



Fonte: (ALMEIDA et al., 2004).

A degradação dos compostos fenólicos é significativa com o tratamento fotocatalítico, que se caracteriza pela decomposição do fenol e dos compostos fenólicos (ALVES; FERRARI-LIMA; MARQUES, 2013).

O processo fotocatalítico é um dos tipos dos processos de oxidação avançada, que apresentam técnicas altamente competitivas para a remoção dos compostos orgânicos poluentes; os fenóis (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

### 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS

### 2.3.1 Processos oxidativos convencionais

A incineração é um processo oxidativo antigo, conhecido e utilizado no tratamento de resíduos em geral. Este método caracteriza-se pela oxidação dos compostos orgânicos em elevadas temperaturas. No entanto, apresenta desvantagens como: custo e dificuldade de operação em altas temperaturas. Um outro fator é que toda matéria é incinerada, não apenas o contaminado, o que auxilia na formação de outros compostos tóxicos (OPPELT, 1986).

Os processos convencionais empregadas na degradação de compostos fenólicos são: o tratamento biológico, os processos de extração, o tratamento com carvão ativado, os processos térmicos, o arraste com ar ou a osmose reversa (PERA-TITUS et al., 2004).

O tratamento biológico, que é uma tecnologia amplamente utilizada em centrais de tratamento de efluentes industriais (GHOSE, 2002). É uma técnica que apresenta algumas vantagens como: baixo custo, versatilidade na oxidação e possibilita o tratamento *in situ*. As desvantagens estão relacionadas com a quantidade de biomassa gerada, um longo tempo de oxidação da matéria orgânica e baixas faixas de pH (AUGUGLIARO et al., 1991).

### 2.3.2 Processos oxidativos avançados

Os POA's são técnicas para a oxidação de compostos tóxicos, sendo que a sua utilização no meio científico aumentou nas últimas décadas. Os processos de oxidação avançada apresentam características únicas, e por esse motivo os processos fotoquímicos são uma das técnicas mais utilizados para a mineralização de substâncias contaminantes (MOUSSAVI et al., 2016). Alguns processos de oxidação avançada são ilustrados conforme a Quadro 1.

Os processos de oxidação avançada consistem na geração do radical hidroxila ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ), que é um oxidante primário. Esse radical é produzido pelos POA's, métodos eletroquímicos, processos químicos e fotoquímicos (VERLICCHI et. al., 2015). O radical ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ) reage com muitos contaminantes orgânicos em água e os converte em outros compostos menos poluentes (OLIVER; HYUNOOK; PEN-CHI, 2000). O radical hidroxila é a espécie que apresenta maior potencial de oxidação, conforme a Tabela 2 (DOMÈNECH et al., 2001).

Quadro 1– Tipos de processos oxidativos avançados

Processos de Oxidação Avançada	Referências
Fotocatálise	(BAEISSA, 2014; MEHRJOUEI; MULLER; MOLLER, 2015; LOFRANO et al., 2016)
Ozonização Catalítica	(HERNANDEZ-ALONSO et. al., 2007; MOUSAVI et al., 2015)
Reações de Fenton	(JIANG et al., 2011; BUDAEV; BATOEVA; TSYBIKOVA, 2014; SANTOS et al., 2015)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(ZUORRO et al., 2014; MERT et al., 2014)
UV/O <sub>3</sub>	(LIU et al., 2014; MERT et al., 2014)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	(HAMDI EL NAJJAR et al., 2013; MERT et al., 2014)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	(QIN et al., 2015; MERT et al., 2014)

Tabela 2 – Potencial de redução de alguns compostos

Espécie	E <sup>0</sup> Redução (V, 25 °C)
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O <sub>2</sub> )	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Radical perhidroxila (HO <sub>2</sub> •)	1,70
Iodo (I <sub>2</sub> )	0,54

Fonte: FRANCO (2005).

A matéria orgânica (MO) presente no sistema é atacada pelo radical hidroxila no instante em que ele é gerado. Na próxima etapa, o efluente é degradado a outros produtos



intermediários conforme descrito na Equação 1 (KHATAEE; VATANPOUR; AMANI-GHANDIM, 2009).



No tratamento dos efluentes fenólicos, os POA's são altamente aplicados e eficientes (FATTA-KASINOS; VASQUEZ; KÜMMERER, 2011). O objetivo desta técnica de tratamento é aumentar a biodegradabilidade do efluente (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

### 2.3.3 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

As vantagens dos POA's quando comparados aos processos oxidativos convencionais são (DOMÈNECH et al., 2001):

- Assimilam um grande variedade de compostos orgânicos;
- Degradação completa dos poluentes;
- Podem ser empregados a outros processos como pré ou pós tratamento;
- Processo que pode ser utilizado em efluentes com alto grau de toxicidade;
- O tratamento realizado é in situ;
- Os subprodutos intermediários formados da reação podem ser submetidos à um pós tratamento podem ser mineralizados;
- Melhoria nas propriedades organolépticas da água tratada;
- Alto poder oxidante com elevada cinética de reação.

### 2.3.4 Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica é uma importante tecnologia aplicada no tratamento de águas residuárias. O ozônio devido ao seu elevado potencial de oxidação é aplicado como um oxidante

capaz de reduzir e/ou remover inúmeros parâmetros de poluição ambiental, tais como: cor, concentração de fenóis, toxicidade, etc (ASSALIN; DURÀN, 2007).

O processo mais utilizado para a geração de ozônio é o método de descarga por efeito corona, sendo atualmente o mais utilizado em ozonizadores disponíveis comercialmente. Nesse método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV). Isto causa a dissociação do oxigênio (KUNZ, 1999).

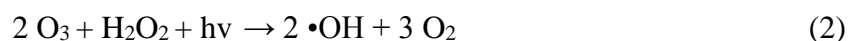
Nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados como os alquenos, alquinos e anéis aromáticos, por exemplo. O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee ou simplesmente ozonólise (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

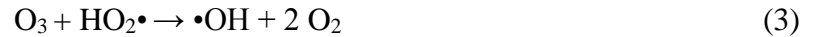
A aplicação do ozônio como um pré-tratamento no processo oxidativo foi realizada, a fim de avaliar a biodegradabilidade dos compostos 4-cresol, 4-nitrofenol e 2-clorofenol (HSU; YANG; CHEN, 2004).

O ozônio é eficiente na degradação de corantes, ou seja, na decomposição de efluentes provenientes da indústria têxtil, de tintas, etc (WU; YANG, 2001). A aplicação do ozônio para a remoção da carga orgânica é menor se comparado com outros processos de oxidação, porém expressiva para a degradação dos compostos fenólicos (SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001).

### 2.3.5 Sistema O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O método O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é o mais efetivo para o tratamento de efluentes altamente tóxicos, pois caracteriza-se por poder levar à completa mineralização de muitos compostos recalcitrantes em um tempo relativamente curto (WU; RUDY; SPARK, 2000). As equações representativas para este tipo de tratamento estão representadas nas Equações 2 e 3.





A decomposição do ozônio; de acordo Mahmoud e Freire (2007); é realizada por uma etapa inicial (iniciação), no qual a reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido  $\text{O}_2^-$  e do radical hidroperoxila  $\text{HO}_2\bullet$ , conforme a Equação 4.



### 2.3.6 Processo Foto Fenton

O processo oxidativo Fenton/UV têm sido investigado no tratamento de águas residuárias. Esse processo mostrou sendo promissor, pois resulta na mineralização dos contaminantes (BIN; SOBERA-MADEJ, 2012; LI et al., 2012).

O processo Foto-Fenton apresenta elevada eficiência para o estudo de efluentes contendo elevada carga orgânica (GERNJAK et al., 2007).

A reação Foto-Fenton é uma tecnologia eficaz para o tratamento de compostos orgânicos em águas residuárias. O interesse nos processos de oxidação tem aumentado recentemente, devido à sua capacidade para destruir uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos. Os principais reagentes, o catalisador de Ferro e o peróxido de hidrogênio, não são onerosos e, principalmente de fácil manuseio (NAVARRO; ICHIKAWA; TATSUMI, 2010).

Segundo Monteagudo et al. (2011) a degradação dos compostos fenólicos pode ser obtida através do sistema Foto-Fenton. A Tabela 3 apresenta alguns exemplos dessas aplicações em diversos segmentos da indústria fenólica.

A oxidação de compostos orgânicos sob a irradiação UV com a adição de íons ferrosos em meio ácido foi verificada na década de 50. Nesta época, foi postulado que a transferência eletrônica produzida pela irradiação produzia os radicais  $\bullet\text{OH}$  (BATES; URI, 1953).

Os radicais hidroxila são gerados no processo Foto-Fenton por meio da reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com os íons de ferro. A luz ultravioleta emite fótons que aumenta a velocidade da reação e

acarreta a mineralização completa dos compostos tóxicos, conforme a Equação 5. (GHISELLI et al, 2004).



Tabela 3 – Efluentes passíveis de degradação por processo Foto-Fenton

Efluente de	Eficiência
	88 % de remoção de COT
Indústria papelreira	90 % de remoção de COT após 15 min de reação
Indústria farmacêutica	Redução de 90 % de DQO após 10 min de experimento
Indústria de tintas	75 % de remoção de COD
	80 % de remoção de COT após 2 h de irradiação
Indústria de pesticidas	Degradação média de 90%
Indústria de cortiça	98 % de remoção de COT e 75 % de fenóis
Indústria química	Redução de 95 % de DQO

Fonte: PUPO NOGUEIRA et. al. (2007).

Segundo Parsons (2005), os processos Fenton e Foto-Fenton são catalisados por íons  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , sendo que estes íons podem ser hidrolisados formando hidróxidos insolúveis. O pH do meio é um aspecto muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente, afeta a velocidade da degradação dos compostos orgânicos.

## 2.4 OTIMIZAÇÃO VIA SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

### 2.4.1 Métodos de Simulação

Os métodos de simulação consistem na construção de modelos matemáticos para as variáveis dependentes, sendo que a tradução é realizada pela linguagem computacional. A introdução do modelo é expressa por meio de funções de probabilidade conhecidas, sendo que são seguidas dos resultados. A complexidade dos problemas existentes, bem como a evolução tecnológica dos recursos computacionais possibilitou um ambiente propício ao desenvolvimento das técnicas de simulação de sistemas (SALIBY, 1989).

Segundo Rao (2008), a simulação permite avaliar os resultados de uma decisão sem que esta necessite ser implementada, o que auxilia na redução de custo e tempo envolvidos no processo. Essas características permitem avaliar a sensibilidade modelada em relação às modificações nas variáveis de entrada, o que auxilia na quantificação do grau de risco de cada decisão. O sistema aleatório de variação faz com que a simulação minimize a manipulação dos dados analisados.

Segundo Rubinstein (1981), um modelo pode ser definido como uma abstração de um sistema real, sendo assim, pode ser utilizada para a previsão e controle de um processo. A finalidade de um modelo é permitir que o analista determine como as modificações do sistema modelado podem afetar o processo de maneira geral.

Segundo Rao (2008) e Saliby (1989), os modelos de simulação podem ser classificados em três categorias:

- Estático ou dinâmico: Os modelos estáticos são aqueles em que o fator tempo não é uma variável determinante para o resultado do modelo, já que nos modelos dinâmicos o fator tempo apresenta relevância significativa.

- Modelos determinísticos: Apresentam como característica o conhecimento das variáveis de entrada, e a certeza sobre seus valores fará a simulação resultar em um conjunto único e determinado de variáveis de saída.
- Modelos probabilísticos: Modelos em que ao menos uma das variáveis contempla a condição de incerteza. O conjunto dos resultados obtidos são categorizados como probabilísticos, pois estão sujeitos a probabilidade das variáveis de entrada. A classificação entre discreto e contínuo é dada em relação como a passagem do tempo afeta o modelo. Caso o sistema não se altere durante a ocorrência de dois eventos contínuos, o sistema será considerado discreto, caso contrário será considerado contínuo.

Uma aplicação das técnicas de simulação foi um estudo que demonstrou os valores da cinética de reação no estudo de um reator LIFUS4, que apresentava água e metais pesados, como por exemplo: lítio, chumbo e bismuto. O estudo consiste em avaliar as interações da água com estes compostos à partir de técnicas de simulação, que demonstrou valores significativos para o desenvolvimento e validação do modelo. A reação apresentou variáveis entrada, como: pressão, temperatura e volume de gás para o início da reação, enquanto que a variável saída avaliada foi a energia cinética da reação (PESETTI; DEL NEVO; FORGIONE, 2015).

#### **2.4.2 Simulação Monte Carlo**

O Método de Simulação Monte Carlo é uma técnica da pesquisa operacional e, está associado a experimentos numéricos com modelos matemáticos lógicos. Esses experimentos utilizam recursos computacionais para avaliar repetitivos volumes de cálculos (SALIBY, 1989). A simulação de Monte Carlo é um método estatístico, ou seja, é uma metodologia que utiliza uma sequência de números randômicos para gerar uma simulação (SOUZA, 2004).

O primeiro autor a ilustrar a aplicabilidade da Simulação de Monte Carlo foi David Hertz e, seu trabalho foi desenvolvido na área financeira com o artigo *Risk Analysis in Capital Investment*, publicado em 1964. Hertz sugeriu a utilização da Simulação Monte Carlo na análise de projetos como forma de mensurar os riscos inerentes a cada variável.

Buratto (2005), apresenta uma definição para os modelos de Monte Carlo:

- O método seleciona aleatoriamente valores de forma independente, que estão de acordo com a distribuição de probabilidade definida, ou seja, o número aleatório utilizado em uma rodada não apresenta influência nos próximos números.

Segundo Vose (2000), o modelo de Monte Carlo é uma técnica válida, assim como, os seus resultados são aceitos no meio científico. O modelo é suficiente para gerar simulações eficientes como parâmetro para a tomada de decisão. As vantagens para o uso do modelo de Monte Carlo para a construção de um modelo de simulação probabilístico são:

- as distribuições das variáveis do modelo não têm de ser aproximadas de forma alguma;
- as correlações e outras interdependências podem ser modeladas;
- o nível de matemática necessário para realizar uma simulação é bastante básico;
- o computador faz todo o trabalho necessário para determinar a distribuição de resultados;
- há softwares disponíveis comercialmente para automatizar as tarefas envolvidas na simulação;
- a matemática complexa pode ser incluída sem grandes dificuldades;
- o comportamento do modelo pode ser investigado;
- alterações no modelo podem ser feitas muito rapidamente e os resultados comparados com os modelos anteriores.

Segundo Moura (2000), de modo geral a simulação de Monte Carlo é realizada em diversas etapas para a sua condução:

1º Etapa: desenvolvimento do modelo, modelar o problema e construir uma planilha que contemple as variáveis e a relação entre elas;

2º Etapa: identificar a incerteza, ou seja, identificar qual a variável ou variáveis possuem características de incerteza e definir a distribuição de probabilidade que melhor se ajusta a esta variável;

3º Etapa: identificar as variáveis de análise, variáveis de saída, que serão o ponto de avaliação do resultado da simulação;

4º Etapa: gerar simulação;

5º Etapa: análise do modelo simulado;

6º Etapa: tomar a decisão com base nas informações obtidas em conjunto com outros aspectos relevantes do projeto.

No trabalho de Ribeiro, Alencastro (2013), foi utilizado a simulação de Monte Carlo (SMC) juntamente com a dinâmica molecular para avaliar a região D178N da proteína do prião

humano. A região D178N apresenta uma composição glicoproteica, e a utilização da simulação Monte Carlo para amostragem do polipeptídeo para estudar a região da proteína que apresenta a tendência de sofrer mutações genéticas. Os resultados das simulações Monte Carlo demonstram de maneira mais rápida o espaço entre as fases, se comparado com outros métodos de simulação para a dinâmica molecular com as mesmas condições iniciais. A deformação desta região é responsável por danos neurológicos, por isso a importância da aplicação desta ferramenta computacional no auxílio de identificar doenças genéticas.

## 2.5. MÉTODOS DE AGLUTINAÇÃO

Segundo Silva e Marins (2013), em problemas de múltiplas respostas são utilizados os métodos de aglutinação, que são combinações entre os vários objetivos envolvidos, ou seja, das diferentes equações matemáticas. A combinação é descrita em um único modelo e para cada objetivo é estabelecido prioridades quanto à sua execução, ou seja, a importância de cada variável resposta para o processo em estudo.

### 2.5.1 Função *Compromise Programming* (FCP)

A função *Compromise Programming* foi desenvolvida por Yu (1985) e Zeleny (1973) e se caracteriza por estudar a otimalidade de um processo, análise, etc. A técnica é conhecida pela sua abordagem na tomada de decisão, no qual avalia vários critérios. A proposta da FCP é a identificação de uma solução ideal como um ponto em cada atributo em questão, sendo assim, a função atinge o seu melhor valor. Zeleny (1973), afirma que as alternativas mais próximas da ideal são preferidas para aqueles que estão mais distantes. Logo, estar tão perto quanto possível do ideal percebido é a lógica da escolha humana.

A característica desta função é a busca de uma solução ótima entre vários objetivos estabelecidos, à partir da tarefa de minimizar as distâncias entre o objetivo ideal e as soluções almejadas (LEE; LI, 1993).

Considerando um problema multiobjectivo (ZELENY, 1978)

$$\text{Min ou Max } z = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_3(x)); \quad (6)$$



As restrições do problema são determinadas por (SILVA; MARINS, 2013):

$$s.a: g(x) \leq b; \quad (7)$$

$$x \in X \quad (8)$$

Onde:

$X$  o espaço de soluções viáveis;

$x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in X$  é o vetor das variáveis de decisão;

$Z$  é a imagem de  $X$ ;

$z = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_p(x)) \in Z$  é o vetor dos objetivos.

A função CP é definida matematicamente conforme a Equação 9:

$$\text{Min } Li = \left\{ \sum_{i=1}^n \alpha_i [Z_i' - Z_i(x)]^s \right\}^{1/s} \quad (9)$$

Sendo que  $Z_i'$  é o valor alvo (*target*) e  $s$  indica a importância do desvio de cada  $i$ -ésima função objetivo em relação ao seu valor ideal  $Z_i(x)$ ,  $\alpha_i$  são pesos não negativos atribuídos a cada função objetivo  $Z_i(x)$ , cujo somatório deve ser igual a um. Adota-se  $s = 2$ , resultando assim, no cálculo da distância euclidiana em relação ao valor de referência (alvo) de cada objetivo.

### 2.5.2 Desirability

Em 1980, Derringer e Suich encontraram uma solução para otimizar várias respostas, desenvolvendo o método *desirability* ou função de conveniência. O intuito da ferramenta é encontrar as condições que garantam a conformidade com os critérios de todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, fornecer o melhor valor na resposta conjunta sendo esse valor o mais desejável.

Segundo Candiotti (2014), a função de conveniência permite que o analista encontre as condições experimentais necessárias para alcançar o valor ideal de todas as variáveis avaliadas, incluindo as prioridades conferidas pelos pesquisadores durante o processo de otimização. As etapas para a descrição da ferramenta são enumeradas a seguir:

- Em uma primeira etapa, uma  $di(\hat{y}_i)$  da função de conveniência individual é estabelecida para cada  $\hat{y}_i(k)$  da variável resposta, que deve ser criado usando os modelos equipados e que estabelece os critérios de otimização.

- O desejo da função é sempre tomar valores entre 0 e 1, onde  $di(\hat{y}_i) = 0$  para uma resposta indesejável e  $di(\hat{y}_i) = 1$  representa um valor completamente desejável, ou seja, a resposta ideal.

- As pontuações de cada *desirability* individual para os valores previstos para cada variável dependente estão combinadas em função de conveniência geral chamada  $D$ , no qual é baseada em uma média ponderada das *desirability* individuais, conforme a Equação 10. Logo, um problema multicritério se transforma em um único critério denominado de  $D$  (GADHE; SONAWANE; VARMA, 2013).

$$D = ((d_1(Y_1) \cdot d_2(Y_2) \cdot d_u(Y_u))^{\frac{1}{u}} \quad (10)$$

Segundo Paiva (2006), quanto mais próximo de 1 estiver  $D$ , mais próximas as respostas originais estarão dos seus respectivos limites de especificação, sendo o ponto de ótimo geral do sistema alcançado pela maximização da média geométrica

Segundo Derringer e Suich (1980), o método utilizado depende da otimização desejada para a resposta; que são a maximização, normalização ou minimização; assim como dos limites dos valores desejados e das importâncias conferidas para cada resposta. As principais características dos diferentes tipos de otimização utilizando-se este método estão descritas conforme a Tabela 4.

As funções de utilidade individuais para respostas do tipo Nominal é Melhor (NTB – Nominal The Better), Maior é Melhor (LTB – Larger The Better) e Menor é Melhor (STB - Smaller The Better) são os cálculos matemáticos utilizados nos métodos de Derringer e Suich (1980). O valor alvo ( $T$ ) de uma resposta ( $\hat{y}(x)$ ) está entre um valor máximo ( $U$ ) e um valor mínimo ( $L$ ), e a correspondente função utilidade  $d(\hat{y}(x))$  ou  $d$ .

Logo, as funções de conveniência para minimizar ou maximizar o estudo são bastante difundidas para os métodos de pesquisa aplicados em problemas de otimização (PASANDIDEH; NIAKI, 2006).

Tabela 4 – Características da otimização no método de Derringer

Objetivo	Características	Representação Esquemática
Minimizar	O valor da função desirability aumenta enquanto que o valor da resposta original se aproxima de um valor alvo mínimo. Abaixo do alvo $d = 1$ ; acima do limite superior, $d = 0$ .	
Normalizar	Quando a resposta se move em direção ao alvo, o valor da função desirability aumenta. Acima ou abaixo dos limites, $d = 0$ ; no alvo $d = 1$ .	
Maximizar	O valor da função desirability aumenta quando o valor da resposta aumenta. Abaixo do limite inferior, $d = 0$ ; acima do alvo $d = 1$ .	

Fonte: Paiva (2006)

O método *Desirability* apresenta algumas desvantagens, como por exemplo (MAIA, 2013):

- Não considerar as estimativas das incertezas dos parâmetros do modelo;
- O aumento da D (não linearidade) na proporção em que se avalia um maior número de respostas, que pode conduzir a ótimos locais.

### 2.5.3 Distância Percentual Média

A Distância Percentual Média (DPM), é uma função simples e muito utilizada em problemas de otimização com o intuito de aprimorar os resultados (PAWAR et al., 2014). O cálculo avalia a proximidade da variável resposta simulada ou real em relação ao alvo almejado no processo em estudo (FREITAS et al., 2011). A equação 11 apresenta a configuração do DPM descrita por PENTEADO (2015):

$$DPM = \frac{\sum_{i=1}^p \frac{|\hat{y}_i - T_i|}{T_i}}{p} \cdot 100\% \quad (11)$$

Onde:

$\hat{y}_i$  - variável resposta  $i$ ;

$T_i$  - valor alvo da variável resposta  $i$ ;

$p$  - número de respostas contidas no problema.

## 2.6 MÉTODOS E ALGORITMOS

### 2.6.1 Algoritmo Optquest

Ao longo dos anos, a otimização de sistemas complexos tem sido limitada devido a formulação de problemas por meio modelos de programação matemática. O desenvolvimento da pesquisa possibilitou para a área das metaheurísticas uma evolução, que é a construção de um otimizador. Logo, foi desenvolvida a implementação e a funcionalidade do Optquest; que é um otimizador de uso geral. As funcionalidades do sistema serão aplicações em problemas estocásticos, não-lineares e de otimização combinatória (LAGUNA,1997).

No nível básico, o processo de otimização do OptQuest funciona da seguinte forma: seleciona um valor para cada variável de decisão e, entra com esses valores em sua planilha,

sendo assim, executa uma simulação de Monte Carlo na planilha, registra os resultados, e repete o processo. Esta análise com o aumento do número de variáveis de decisão se torna de difícil manuseio devido ao grande número de combinações das variáveis. Logo, por esse motivo é necessário um trabalho com um nível avançado, por isso o Optquest faz um trabalho muito melhor em encontrar as melhores soluções. O Optquest supera as limitações do algoritmo genético e utiliza outros otimizadores, pois usa múltiplas metodologias de pesquisa, como por exemplo: busca tabu, busca dispersa, para auxiliar na busca das melhores soluções globais. Na execução das soluções, o Optquest também verifica a conformidade com as restrições e os requisitos (OPTQUEST, 2000).

O Optquest incorpora as metaheurísticas para encontrar as melhores soluções. Outro algoritmo utilizado neste programa é o recozimento simulado (RAJAGOPALAN et al., 2007). Além disso, Optquest aplica tecnologias adaptativas e de rede neural para ajudá-lo a aprender com as otimizações do passado, no qual o software pode conseguir melhores resultados em menos tempo.

O Optquest está disponível como uma ferramenta do software Crystal Ball, (KELTON; SADAWSKI; STURROCK, 2004), e trata o modelo de simulação como uma caixa preta; ou seja, observa somente a entrada / saída do processo em estudo (RAJAGOPALAN et al., 2007).

No Optquest ocorre a exploração das melhores respostas para o processo em estudo. Nessa ferramenta, tem-se as especificações dos limites e as saídas da simulação que são aleatorizadas. O Optquest requer a especificação de valores (máximo, mínimo) a serem utilizados, pois esta escolha afeta a eficiência e eficácia da pesquisa. Na prática, os analistas de simulação podem basear a sua escolha em uma solução atual, se o processo já tenha sido utilizado na prática (KLEIJNEN; WAN, 2007).

O Optquest usa a estatística de Student para testar a hipótese nula, ou seja de que a solução atual é pior do que a melhor solução encontrada até o momento simulado. Outro fator importante é que permite que seus usuários selecionem uma precisão relativa; isto é, o Optquest seleciona o número de repetições de tal modo que a meia largura do intervalo de confiança de 95% para a média de saída está dentro de uma percentagem selecionada pelo utilizador da média verdadeira (LAW, KELTON, 2000).

Uma outra característica são os critérios de parada, por exemplo: quando se utiliza Optquest, este especifica que a busca da melhor solução deve ser realizada em um período de tempo para cada processo (VAN BEERS; KLEIJNEN, 2006).

## 2.6.2 Algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado

O Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) é um algoritmo aplicado em problemas de otimização e foi desenvolvido por Leon Lasdon e Allan Waren Cleveland (NASH ; SOFER, 1996).

Segundo Sacoman (2012), a otimização por meio do algoritmo GRG pode ser utilizado pelo Solver do Microsoft Excel. O algoritmo do GRG pode ser considerado como uma extensão dos métodos de otimização linear para programação não-linear (SANCIBRIAN, 2011).

Segundo Lasdon et al. (1978), Nash e Sofer (1996), o GRG é um algoritmo aplicado a problemas de otimização do tipo (Equações 12, 13, 14 e 15):

$$\text{Minimizar } F_{m+1}(X) \quad (12)$$

$$\text{s.a: } h_I(X)=0 ; i=1, \text{ neq}, \quad (13)$$

$$0 \leq h_i(X) \leq ub(n+i), i=\text{neq}+1, m, \quad (14)$$

$$lb(i) \leq X_i \leq ub(i), i=1, n, \quad (15)$$

Sendo X um vetor de n variáveis. O número de restrições de igualdade (neq) pode ser zero. As funções são consideradas diferenciáveis. As equações na forma (14 e 15) são convertidas em restrições de igualdade adicionando-se as variáveis de folga,  $X_{n+1}, \dots, X_{n+m}$  tal as Equações 16, 17 e 18:

$$\text{Minimizar } F_{m+1}(X) \quad (16)$$

$$\text{s.a: } h_i(X)-X_{n+1}=0; i=1, m \quad (17)$$

$$lb(i) \leq X_i \leq ub(i), i=1, n+m \quad (18)$$

$$lb(i)=ub(i)=0; i=n+1, n+\text{neq} \quad (19)$$

$$lb(i)=0; i=n+\text{neq}, n+m \quad (20)$$

As últimas Equações 19 e 20 são os limites para as variáveis de folga. A expressão “gradiente reduzido” significa que o algoritmo GRG é inicializado com a substituição das restrições na função objetivo, reduzindo assim o número de variáveis e, conseqüentemente de gradientes presentes. Dado um vetor viável X, então, fazendo-se a partição das variáveis básicas e não-básicas, pode-se escrever que:

$$X = \begin{matrix} Z \\ Y \end{matrix} \quad (21)$$

As variáveis independentes ou não-básicas (gradiente reduzido na configuração irrestrita) é representada por Z, e Y pelas variáveis dependentes ou básicas (aquelas escritas usando Z). Reescrevendo as funções objetivos (FO) e as restrições em termos das variáveis-básicas e não básicas:

$$F(X) = F(Z, Y) \quad (22)$$

A Equação 22 está representando que usando a expressão da série de Taylor e derivando-se a FO e as restrições tem-se:

$$dF(X) = dF(X)^T dz + dF(Y)^T dy \quad (23)$$

$$dh_j(X) = dh_j(X)^T dz + dh_j(X)^T dy \quad (24)$$

As condições ótimas para serem atendidas são essenciais para que  $dh_j(X) = 0$ , ou seja, as restrições viáveis permanecem neste estado. As derivadas parciais iguais a zero apresentam muitos pontos ótimos locais.

A função das células inicial será representada por um gráfico, que nesse caso deve mostrar muitos máximos e mínimos de características diferentes. Um determinado conjunto de valores de células serão solucionados, e os métodos utilizados pelo Microsoft Excel Solver® irão convergir para um ponto, que muitas vezes não será o ótimo global, mas um ponto ótimo local. Uma maneira de encontrar o ótimo global é aplicar os conhecimentos externos por meio da experimentação (PIMENTA, 2014).

A formulação para o Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) é baseado em uma aproximação linear, conforme a Equação 25. A direção de busca pode ser escrita pela Equação 26:

$$G_r = dF(x)/dz \quad (25)$$

$$S_x = (S_z/S_y), \text{ com } S_z = -G_r \text{ e } S_y = dy \quad (26)$$

Avaliando as interações (Equação 26) é realizado a verificação em cada passo, se  $X_{k+1}$  é viável e se  $h(X_k)=0$ . Pode-se resolver  $F(X)$  escrito em termos de Lagrange  $\alpha$ . Logo, deve-se utilizar algum algoritmo unidimensional de busca, assim como, o método de Newton:

$$X_{k+1} = X_k + \alpha S_{k+1} \quad (27)$$

### 2.6.3 Metaheurísticas

As meta-heurísticas são métodos conhecidos para a otimização de problemas matemáticos e de engenharia (KAVEH; KHAYATAZAD, 2012). A aplicação das metaheurísticas nesta área é devido à capacidade de procura de soluções viáveis, podendo até convergir para uma solução próxima da solução ótima (PHOLDEE e BUREERAT, 2014).

As metaheurísticas existentes são: algoritmos genéticos, recozimento simulado, busca tabu e colônia de formigas, no qual têm se mostrado significativas em problemas de otimização com múltiplas respostas (MOGHADDAM et al., 2015).

Kaveh e Khayatazad (2012), relatam que as metaheurísticas não garantem uma solução ótima, no entanto podem levar a soluções viáveis.

#### 2.6.3.1 Algoritmo Genético

A metaheurística algoritmo genético ou algoritmos evolutivos surgiram nos anos de 1960 e 1970 (RECHENBERG, 1973).

O Algoritmo Genético (AG) tornou-se uma ferramenta de otimização prática na área científica, devido à sua utilização para encontrar soluções viáveis em problemas de múltiplas respostas (FAGHIHI; REINSCHMIDT e KANG, 2014).

O AG tem que encontrar um valor ideal, se possível a melhor solução possível, ao longo de muitas gerações (evolução). O problema é representado por uma função objetivo, denominada como função aptidão, sendo que essa função tem como intuito ser otimizada (CACHÓN e VÁZQUEZ, 2015).



A evolução da população é realizada através de operadores genéticos (KONZEN et al., 2003):

- Crossover: a partir de um determinado número de cruzamentos entre os cromossomos, selecionados aleatoriamente a partir das melhores respostas experimentais, estes combinam-se formando novos indivíduo;
- Mutação: os componentes de uma população podem sofrer perturbações em seus genes.

### **2.6.3.2 Recozimento Simulado**

O recozimento simulado (*Simulated Annealing* - SA) é uma metaheurística muito utilizada para resolver problemas complexos, onde pode ser encontrado um grande espaço de soluções e pode levar a resultados próximo do valor ótimo global (HARIDASS et al., 2014).

Segundo Askarzadeh (2013), os SAs são expressos na forma de um vetor de soluções inteiros e reais. O algoritmo é iniciado com uma solução inicial  $x \in \Phi$ , sendo  $\Phi$  o espaço de possíveis soluções, previamente selecionadas, com um valor suficientemente grande de  $T$ , que caminha por uma ampla região do espaço de busca a procura de uma estabilidade térmica, conseguida após  $n$  iterações. Em cada iteração, uma nova solução é gerada pela aplicação de uma variação aleatória a anterior.

### **2.6.3.3 Busca Tabu**

Os princípios básicos da metaheurística Busca Tabu (BT) é a sua utilização de diferentes maneiras e com diversos nomes há aproximadamente 20 anos. A BT é aplicada a diversos tipos de problemas como por exemplo: balanceamento de canais de comunicação e análise de agrupamentos. Atualmente, passou a ser aplicada ao problema do caixeiro-viajante, coloração de grafos, projetos de circuitos integrados, roteamento de veículos, dentre outros (GLAZAR, 2000).

### **2.6.3.4 Busca Dispersa**

A metaheurística *Busca Dispersa* (BD) é uma metodologia com base em populações e, tem demonstrado ser muito efetiva na solução de problemas de otimização discreta. A *Busca Dispersa* apresenta algumas semelhanças com os *Algoritmos Genéticos* (AG), sendo que a diferença está em princípios fundamentais, tais como: o uso de estratégias determinísticas no lugar de estratégias aleatórias. Um aspecto importante da BD é a relação entre a capacidade do método de dirigir a busca a regiões promissoras e sua eficiência na exploração dessas regiões (SOSA; GALVÃO; GANDELMAN, 2007).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se as etapas procedimentais para o tratamento do efluente fenólico, assim como as ferramentas computacionais desenvolvidas neste estudo de degradação dos parâmetros controlados pelos órgãos ambientais.

#### 3.1. ROTEIRO EXPERIMENTAL

Inicialmente foi realizado um estudo dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes fenólicos. Nesta etapa foi desenvolvido um arranjo ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub> como um estudo exploratório dos fatores mais significativos do processo de degradação e, em seguida com os fatores mais influentes foi realizado uma otimização do processo de degradação por meio do Método de Superfície de Resposta.

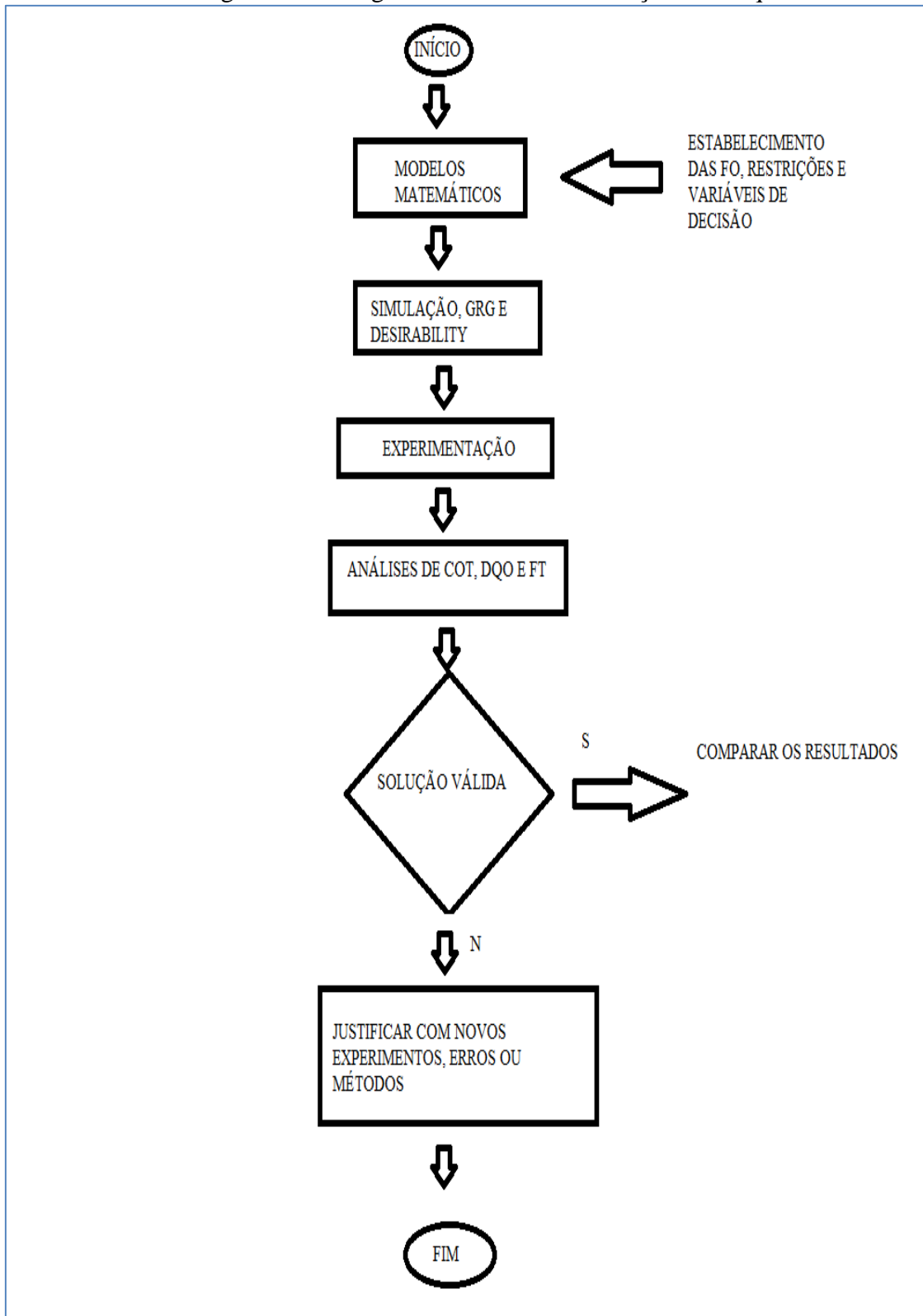
As variáveis de saída estudadas foram: % de remoção de Carbono Orgânico Total, % de remoção de Demanda Química de Oxigênio e % de remoção de Fenóis Totais, que são parâmetros fiscalizados pelos órgãos ambientais. Nestes valores e nas características do processo de degradação foram determinadas as funções objetivos, as restrições e as variáveis de decisão.

A simulação Monte Carlo e os métodos GRG e *Desirability* foram realizados nos modelos, sendo assim, os ajustes obtidos para as variáveis entrada ou variáveis de decisão foram realizados experimentalmente. Em seguida foram realizadas as análises de COT, DQO e FT, e os resultados obtidos foram avaliados e comparados. Os valores obtidos apresentaram-se significativos quanto ao estudo proposto.

Os detalhes enumerados podem ser verificados sucintamente na Figura 7. No início do fluxograma tem-se o efluente fenólico e seus modelos matemáticos provenientes dos processos oxidativos à partir do método de Taguchi e do MSR. À partir dos modelos foram determinados as funções objetivos, as variáveis de decisão e as restrições para o processo de degradação. Após essa etapa foram realizadas as simulação estocástica, GRG e *Desirability* para a obtenção dos ajustes das variáveis entrada do processo de otimização. Em seguida, a experimentação com os respectivos ajustes de cada método foi realizada e, em um próximo passo foram

realizadas as análises de DQO, COT e FT. Avaliou-se a validade dos dados e comparou-se os resultados obtidos.

Figura 7 - Fluxograma das fases de execução da Pesquisa



Fonte: O autor

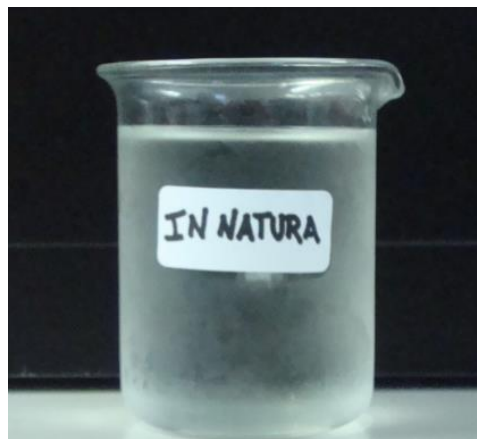
## 3.2 MATERIAIS LABORATORIAIS

### 3.2.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado é oriundo da Brasquip Ambiental; uma empresa de engenharia e prestação de serviços; localizada na região de Suzano-SP. Foram recolhidos 200 L do efluente (amostragem única), armazenados em recipientes plásticos (bombonas de 20 L) e estocados em uma câmara fria a 4 °C.

O efluente cedido pela empresa para tratamento caracteriza-se por uma mistura de emulsões oleosas e águas de lavagens industriais, de usinagem, de processos de pintura e biodiesel. O maior problema deste efluente para a empresa está associada à alta Demanda Química de Oxigênio presente. O produto *in natura* é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Efluente *in natura*



Fonte: O autor

Os valores encontrados na Tabela 5 mostram que o efluente fenólico apresenta elevados valores de pH, DQO, COT e fenóis totais, sendo que estes valores estão acima do limite permitido pela Legislação Ambiental. O efluente apresenta um aspecto incolor, ou seja, já foi submetido a um pré-tratamento para a retirada da coloração. O pH obtido do efluente *in natura* foi igual a 9,7 e os valores iniciais foram: DQO= 2531,78 mg, COT= 682,30 e FT= 18,54. Os padrões de lançamento aceito pelo órgãos ambientes, como por exemplo Cetesb e Conama estão descritos nos padrões de lançamento na Tabela 5.

Tabela 5 – Características físico-químicas do efluente *in natura*

Parâmetros	Característica	Padrões de Lançamentos*
Aspecto	Incolor	-
pH	9,7	5 – 9
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2571,38	8
COT (mg L <sup>-1</sup> )	682,70	-
Fenóis (mg L <sup>-1</sup> )	18,54	0,5

Fonte: O autor

### 3.3 REAGENTES

Os reagentes químicos utilizados no processo Foto-Fenton e de ozonização catalítica estão especificados nos itens a seguir:

#### 3.3.1 Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

- Soluções padrão de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a 0,1 eq L<sup>-1</sup> e 1,0 eq L<sup>-1</sup>: primeiramente, secou-se o sal a 105 °C por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a 1,0 eq L<sup>-1</sup> e 0,1 eq L<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de

1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada. A preparação do reagente para a DQO no tubo digestor está descrito conforme o Apêndice A.

### **3.3.2 Aferição da efetiva vazão de O<sub>3</sub> do ozonizador**

Primeiramente, fez-se a aferição da solução padrão de tiosulfato de sódio com uma solução padrão primário de dicromato de potássio 0,1 eq L<sup>-1</sup>. Neste procedimento, adicionou-se uma alíquota de 25,0 mL do padrão primário em um erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 50 mL de solução de iodeto de potássio a 6 % m/v, 50 mL de solução de bicarbonato de sódio a 4 % m/v e 4 mL de ácido clorídrico concentrado. Tampou-se o erlenmeyer com vidro de relógio e deixou-se reagir em ambiente escuro por 10 min. Logo em seguida, titulou-se o triiodeto resultante contra a solução de tiosulfato de sódio a 0,025 eq L<sup>-1</sup>, utilizando como indicador uma solução de goma de amido a 1 % m/v. A reação de ozonização catalítica está descrita conforme o Apêndice B.

### **3.3.3 Procedimento para a determinação de fenóis - Método da Antipirina sem extração (0 a % 5,0 mg L<sup>-1</sup>)**

A amostra foi condicionada a temperatura ambiente, e em seguida medir cerca de 300 mL da amostra e transferi-la com uma proveta graduada de 500 ml para um erlenmeyer de 1000 mL com boca esmerilhada. O pH foi ajustado entre 3,5 a 4,5 com solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(1:3 v/v), adicionar 6 mL de solução de sulfato de cobre a 10% m/v, medido com pipeta graduada de 10 mL. Em seguida adicionou-se cerca de 10 esferas de vidro e conectar o sistema a destilação. A amostra foi destilada e coletada em um béquer de 500 mL. No final da destilação esperar o sistema esfriar, e em seguida coletou-se 50 ml da amostra e colocá-la em um béquer de 100 mL medido com pipeta volumétrica. Em seguida, adicionou-se 1,35 mL de solução de NH<sub>4</sub>OH 0,5 eq L<sup>-1</sup> e imediatamente ajustar o pH para 7,9 com solução buffer de fosfato. Adicionou-se 0,5 mL da solução 4-aminoantipirina, medido com pipeta graduada de 1 mL, e agitar a solução. Imediatamente adicionou-se 0,5 mL da solução de ferrocianeto de potássio, medido com pipeta graduada de 1 mL, e agitar a solução. Esperou-se reagir por 15 min, e após a formação do

composto colorido ler a a mostra no espectrofotômetro com comprimento de onda igual a 500 nm.

### **3.3.4 Estimativa das concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio usados na otimização de múltiplas respostas**

Recomenda-se as relações mássicas de 1 Fe<sup>2+</sup>: 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento Foto-Fenton (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001). Nas etapas operacionais da reação fotocatalítica, ambos os reagentes foram utilizados em volumes das soluções de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As concentrações do reagente Fenton utilizadas para a simulação Monte Carlo do método de Taguchi foram: no nível alto 38,7g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1,55g Fe<sup>2+</sup> (1Fe<sup>2+</sup>: 24,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> m/m) e no nível baixo 38,7g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1,26g Fe<sup>2+</sup> (1Fe<sup>2+</sup>: 30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> m/m). Nas simulações do MSR as relações utilizadas foram: no nível alto 38,7g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2,6 g 1Fe<sup>2+</sup> (1 Fe<sup>2+</sup>: 14,88 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> m/m), no nível intermediário 42,6 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5,95g Fe<sup>2+</sup> (1Fe<sup>2+</sup>: 7,16 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> m/m) e no nível alto 46,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 9,3 g Fe<sup>2+</sup> (1Fe<sup>2+</sup>: 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> m/m). Essas concentrações são correspondentes a adição da solução de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O a 0,82 mol L<sup>-1</sup> (Apêndice D).

## **3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

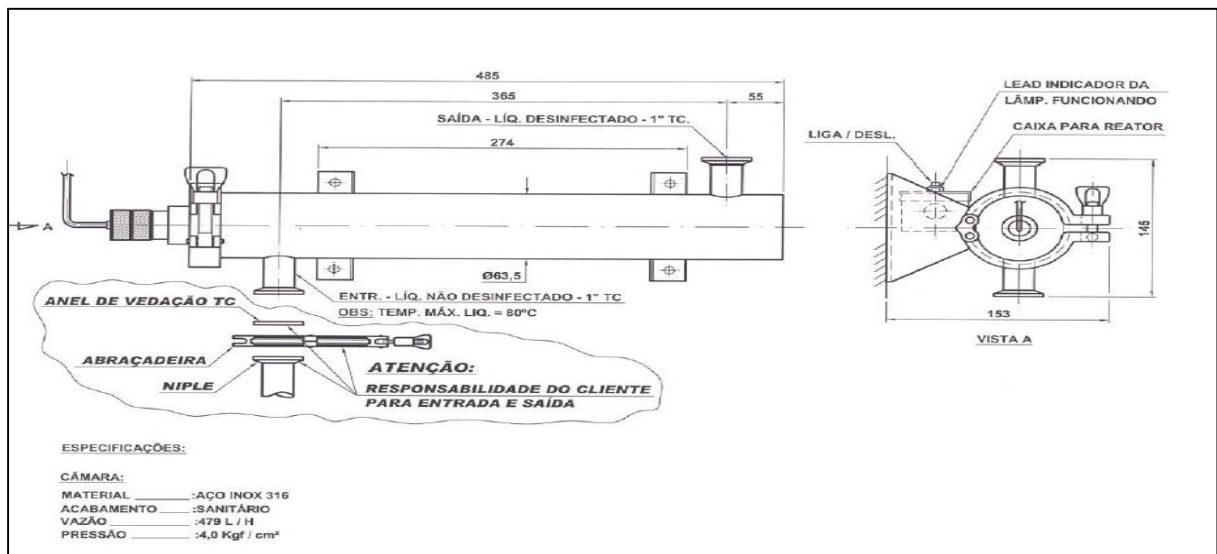
Utilizou-se uma balança analítica marca ADA, modelo 210/L; um espectrofotômetro UV-Vis modelo Bel Photonics; uma placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. O forno digestor de DQO foi utilizado na análise da Demanda Química de Oxigênio e as determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Apêndice C), sendo que as análises de fenóis totais foram realizados por meio de metodologias analíticas.

### **3.4.1 Processo oxidativo para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico**



Os experimentos de otimização foi realizado em um reator tubular Germetec (modelo GPJ-463/1), com volume nominal de aproximadamente 1 L e que recebe a irradiação de lâmpada de mercúrio de baixa pressão do tipo GPH-463T5L, emitindo radiação UV em 254 nm e com potência de 16 W e 28 W, protegida por um tubo de quartzo. O reator foi cedido pelo fabricante, e o layout e foto são mostrados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 –Esquema do reator tubular utilizado



Fonte: Foto cedida pelo Fabricante (GERMETEC)

Figura 10 – Foto do reator tubular utilizado



Fonte: Autor

Os ajustes experimentais obtidos pelos métodos Monte Carlo, GRG e *Desirability* foram utilizados para a realização experimental. Nos processos oxidativos ( $O_3$ /UV/Fenton e Foto-Fenton), as etapas procedimentais realizadas: foram utilizados 3,0 litros do efluente *in natura*, previamente condicionado a temperatura ambiente e homogeneizado. Em seguida, para cada experimento adicionou-se o volume da solução de ferro ( $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ ) durante os primeiros 30 minutos do início da reação, e o volume de  $H_2O_2$  (30 % m/v) foi adicionado durante 50 minutos do tempo total de 1 h de reação. A introdução da mistura gasosa ( $O_2$  e  $O_3$ ) no interior do reator químico foi realizada por uma câmara de distribuição do ozônio. A temperatura do meio reacional durante todo o período do processo fotocatalítico foi controlada por meio de um banho termostático UNITEMP (Mod. 112D Fanem). A medida do pH reacional foi realizado através de um eletrodo combinado de vidro, adaptado ao reservatório, sendo o mesmo conectado ao potenciostato digital da Digimed. A circulação do efluente entre o reator tubular e o tanque de armazenagem foi realizada por meio de uma bomba centrífuga.

O tratamento fotoquímico apresentou as seguintes etapas:

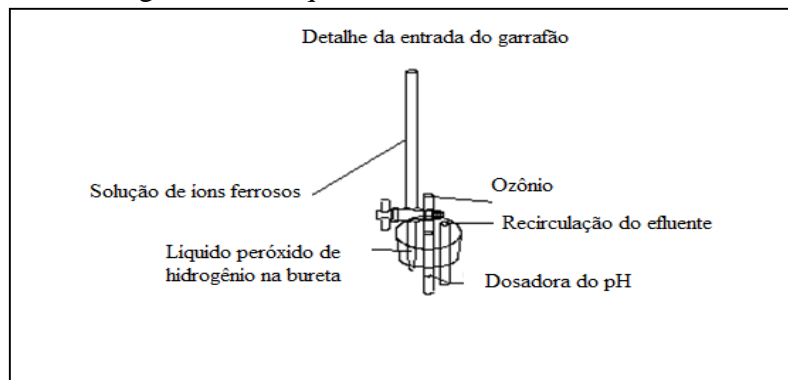
- 1° Foram utilizados 3 L do efluente fenólico, condicionados à temperatura ambiente. O mesmo foi homogeneizado e transferido para o interior do sistema (Figura 11);
- 2° O banho termostático e a bomba de recirculação foram ligados;
- 3° O pH foi ajustado conforme planilha de experimentos (Tabelas 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21);
- 4° A amostra foi coletada no tempo igual a zero (50 ml), ligou-se o ozonizador (Item 1 da Figura 11) para a introdução da mistura gasosa ( $O_2$  e  $O_3$ ) no sistema e, em seguida, o reator para dar início a emissão da radiação UV (Item 5 da Figura 11);
- 5° Concomitantemente, iniciou-se a adição da solução de ferro ( $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ ) no tempo inicial da reação,  $H_2O_2$  (30 % m/v) durante 50 min do tempo total de 1 h;
- 6° Após o ajuste de todos os parâmetros, foi iniciada a contagem do tempo de 1 hora. Durante todo o período reacional, o pH foi controlado com a solução de NaOH a  $5 \text{ eq L}^{-1}$  e  $H_2SO_4$  a  $5 \text{ eq L}^{-1}$ ;
- 7° Procedeu-se a retirada de alíquotas de 50 mL a cada 10 minutos.

8° Estas alíquotas foram submetidas a um processo de decantação para a retirada do excesso dos íons de ferro do sistema;

9° Após a decantação, as alíquotas foram ajustadas a uma faixa de pH entre 8,0 e 9,0, para a precipitação do íons de ferro e, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo para a retirada do  $\text{Fe}^{+2}$  do sistema. Posteriormente, cada alíquota foi submetida a análises de DQO, COT e FT. O procedimento para a análise de COT está descrita conforme o Apêndice C.

A Figura 11 e a Figura 12 apresenta o esquema detalhado para o tratamento com POA, mostrando o procedimento experimental e o detalhe interno do processo, respectivamente. O cálculo estequiométrico para a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizado e de íons ferrosos estão descritos nos Apêndices C e D.

Figura 11 – Esquema interno do Pulmão do sistema



Fonte: Autor

Figura 12 – Esquema do procedimento experimental



Fonte: Autor

### 3.5 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

O trabalho desenvolvido é um estudo da otimização de múltiplas respostas para a melhoria no tratamento de efluentes fenólicos por processos oxidativos avançados; que são processos alternativos em relação aos processos convencionais de tratamento; utilizando a ferramenta matemática denominada de Simulação de Monte Carlo (SMC). As variáveis a serem otimizadas neste trabalho foram a porcentagem de remoção de Carbono Orgânico Total (COT), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e os Fenóis Totais (FT). Neste Trabalho, o método experimental utilizado foi o uso dos modelos matemáticos obtidos do Arranjo Ortogonal de Taguchi  $L_{16}$  e do Método de Superfície de Resposta (MSR) do tratamento do efluente fenólico via POA's. Os métodos de otimização utilizados nestes modelos descritos foram a Simulação de Monte Carlo e o Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) como um outro algoritmo utilizado. Os métodos de aglutinação usados para a otimização, foram: Desirability, Distância Percentual Média (DPM) e Função Compromisse Programming (FCP); que apresentam a otimização multiobjectivo para a degradação do efluente fenólico.

Na otimização de múltiplas respostas, foram utilizadas as seguintes ferramentas para a condução dos resultados: Metaheurística Híbrida do Optquest (*software CrystalBall* versão 2010), software Minitab 14 Portable e Solver da Microsoft Excel versão 2010.

### 3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A simulação de Monte Carlo, GRG e Desirability foram realizadas nos modelos matemáticos obtidos do Arranjo Ortogonal de Taguchi  $L_{16}$  (Processo Foto-Fenton e Ozônio) e Método de Superfície de Resposta (Processo Foto-Fenton) desenvolvidos por Freitas (2012), conforme as Tabelas 6 e 7, respectivamente. Na Tabela 7 estão descritas a média aritmética dos experimentos realizados (1º Medição e 2ª Medição – duplicata) para o processo de degradação do efluente fenólico (MSR Foto-Fenton), e que foram utilizadas neste trabalho.

Neste trabalho, foram utilizados os coeficientes dos modelos matemáticos produzidos nestas experimentações. Nas simulações realizadas, também foram necessárias a utilização das variáveis reduzidas; que são denominadas de codificadas; ao invés dos valores reais dos fatores

investigados. A redução foi realizada segundo Montgomery e Runger (2003), conforme a Equação 28.

$$B = \frac{\alpha - \mu}{R/2} \quad (28)$$

Na planilha do Arranjo Ortogonal de Taguchi e do MSR Foto-Fenton, os ajustes dos parâmetros do processo estão descritos nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 6– Arranjo ortogonal L<sub>16</sub> de Taguchi

	A	B	AB	C	AC	BC	*	E	AE	F	AF	D	AD	*	*	% COT	%DQO	% FT
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH	Fe <sup>2+</sup> / pH	7	Temp	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Temp	UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	14	15			
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	18,28	29,06	100
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	23,82	44,12	100
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	9,83	17,7	100
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	15,74	59,11	98,72
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	23,72	38,11	100
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	22,48	33,73	100
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	15,89	49,37	100
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	15,55	23,33	100
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	25,71	64,29	96,91
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	23,74	32,07	68,43
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	22,88	57,21	97,51
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	21,07	44,61	93,56
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	29,07	60,41	99,32
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	26,78	40,17	85,08
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	28,68	82,02	69,82
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	21,82	30,79	91,89

\*As variáveis 7, 14 e 15 são colunas vazias

Tabela 7 – Método de Superfície de Resposta

Exp	Fe <sup>+2</sup> (A)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (B)	% DQO (média)	% COT (média)	% Fenóis Totais (média)
1	-1	-1	49,42	12,60	58,72
2	1	-1	31,23	15,74	71,38
3	-1	1	60,98	33,12	94,49
4	1	1	68,28	42,20	97,64
5	0	0	75,80	49,25	80,96
6	0	0	75,86	50,86	76,98
7	0	0	76,59	52,20	79,54
8	- $\sqrt{2}$	0	74,14	47,85	24,79
9	0	$\sqrt{2}$	72,20	44,58	34,33
10	$\sqrt{2}$	0	78,86	1,34	98,57
11	0	- $\sqrt{2}$	13,62	13,10	9,36

Tabela 8 – Fatores de controle dos níveis do arranjo ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub>

Fator	Simbolo	Nível 1	Nível 2
*Peróxido de Hidrogênio (g)	A	38,7	46,5
*Íons Ferrosos (g)	B	1,26	1,55
pH	C	3	5
Ozônio (L h <sup>-1</sup> )	D	3	5
Temperatura (°C)	E	30	35
Potência da lâmpada (W)	F	16	28

\* Reagente Fenton

Tabela 9 – Fatores de controle e níveis para o MSR (Foto-Fenton)

Fator	Simbologia	Nível 1	Nível 2	Nível 3
*Íons ferrosos (g)	A	2,6	5,95	9,3
*Peróxido de Hidrogênio (g)	B	38,7	42,6	46,5

\* Reagente Fenton

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRIMEIRA FASE DA PESQUISA

Na primeira etapa deste trabalho foram utilizados os coeficientes dos modelos matemáticos gerados pelo Arranjo Ortogonal de Taguchi  $L_{16}$  e do Método de Superfície de Resposta.

Para a realização das simulações é necessário a escolha de uma distribuição para os coeficientes do modelo matemático em estudo, sendo assim, cada tipo de processo apresenta um tipo de distribuição de probabilidade.

Segundo Liang, e Wang (1993), a distribuição triangular é uma avaliação clássica utilizada em modelos matemáticos que envolvem a confiabilidade humana. A confiabilidade está relacionada com aspectos comportamentais ou de manuseio, como por exemplo: erros de operação ou de manutenção. O experimentador ao realizar as tarefas pode provocar falhas na experimentação devido ao stress, fadiga, problemas pessoais e excesso de confiança, entre outros fatores. A confiabilidade humana é relativa à distribuição triangular, pois trabalha com parâmetros que apresentam um valor otimista, pessimista e o valor alvo. Logo neste trabalho, foram utilizados a distribuição triangular nos coeficientes do modelo para a realização das simulações, pois trata-se um estudo químico.

No estudo da distribuição de probabilidade triangular; os coeficientes do modelo matemático foram simulados para ajustes de 10%, 15% e 20% com 95% de confiança. Os coeficientes com o ajuste de 20% apresentaram uma maior robustez na condução das simulações.

#### 4.1.1 Modelo Matemático do Arranjo Ortogonal de Taguchi $L_{16}$

Os coeficientes descritos pelas funções objetivos estão apresentadas nas Equações 29, 30 e 31, que representam as porcentagens de remoção de Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Total e Fenóis Totais, respectivamente.



$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Carbono Orgânico Total} = & 21,56 + 3,40 X_A + 1,432 X_B - 0,186 X_A X_B - \\ & 2,634 X_C - 1,277 X_A X_C - 0,12 X_B X_C - 0,191 X_E + 1,425 X_A X_E + 1,15 X_F + 0,4790 X_A X_F \\ & + 0,1960 X_D - 0,355 X_A X_D \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Demanda Química de Oxigênio} = & 44,131 + 7,315 X_A + 0,61 X_B - 1,291 \\ & X_A X_B + 1,386 X_C - 0,825 X_A X_C - 0,25 X_B X_C - 5,64 X_E + 8,896 X_A X_E + 7,096 X_F + 3,765 \\ & X_A X_F + 0,417 X_D - 1,004 X_A X_D \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Fenóis Totais} = & 93,828 - 6,012 X_A - 0,564 X_B + 0,724 X_A X_B + 0,11 X_C - \\ & 0,27 X_A X_C + 2,946 X_B X_C - 1,617 X_E + 1,457 X_A X_E - 2,58 X_F + 2,436 X_A X_F - 3,722 X_D - \\ & 3,883 X_A X_D \end{aligned} \quad (31)$$

As variáveis de decisão ou fatores de entrada da simulação do processo de degradação do efluente fenólico, assim como, as codificações utilizadas neste trabalho estão na Tabela 10.

As restrições utilizadas na modelagem matemática das simulação Monte Carlo, dos métodos do Gradiente Reduzido Generalizado e *Desirability* foram:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de COT} & \leq 100 \\ \text{s.a : } \% \text{ Remoção de DQO} & \leq 100 \\ \% \text{ Remoção de FT} & \leq 100 \\ X_1 + X_2 + X_3 & = 1 \quad (\alpha = 0,333) \end{aligned}$$

Tabela 10 – Codificação e características das variáveis de decisão (Taguchi)

Variáveis de Decisão	Características
$X_A$	$H_2O_2$
$X_B$	$Fe^{+2}$
$X_C$	pH
$X_D$	$O_3$
$X_E$	Temperatura
$X_F$	Luz ultravioleta

#### 4.1.2 Modelo matemático do Método de Superfície de Resposta (MSR)

No MSR, os coeficientes do modelo matemático da primeira corrida de experimentos estão descritos pelas funções objetivos; que são descritas pela porcentagem de remoção de COT, DQO e FT; representadas nas Equações 32, 33 e 34. Esses modelos foram utilizados para a simulação Monte Carlo. As variáveis de decisão ou fatores de entrada utilizadas na simulação do processo de degradação do efluente fenólico e suas codificações estão apresentadas na Tabela 11.

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Carbono Orgânico Total} = & 51,77 + 2,7303 X_A + 13,6911 X_B - 2,8196 X_A X_A \\ & - 16,8971 X_B X_B + 1,3875 X_A X_B \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Demanda Química de Oxigênio} = & 76,2800 - 0,6033 X_A + 16,4252 X_B - \\ & 1,7569 X_A X_A - 18,2644 X_B X_B + 6,3875 X_A X_B \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção de Fenóis Totais} = & 78,83 + 14,8243 X_A + 11,9973 X_B + 0,9694 X_A X_A - \\ & 18,6081 X_B X_B - 2,49 X_A X_B \end{aligned} \quad (34)$$

Tabela 11 – Codificação e características das variáveis de decisão (MSR)

Variáveis de Decisão	Características
$X_A$	$\text{Fe}^{+2}$
$X_B$	$\text{H}_2\text{O}_2$

#### 4.1.3 Aprimoramento das variáveis resposta

##### 4.1.3.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub>

As variáveis respostas; que foram utilizadas neste trabalho; que são as variáveis alvo do processo de otimização foram aprimoradas separadamente no Optquest do software Crystal

Ball. Na Tabela 12, são mostrados os tempos das simulações, as % de aprimoramento e os valores iniciais e finais. As % de aprimoramento obtidas na simulação Monte Carlo utilizando os dados experimentais do método de Taguchi foram: COT= 54,26%, DQO= 53,28% e FT= 6,58%. Os tempos das simulações para alcançar a melhoria das variáveis resposta foram: 1 minuto e 54 segundos para COT, 1 minuto e 18 segundos para DQO e 1 minuto e 47 segundos para FT. As porcentagens de melhoria das variáveis respostas foram calculadas por meio dos valores obtidos nas simulações em relação ao coeficiente (bo) do modelo matemático de degradação do efluente para cada parâmetro ambiental, como por exemplo: o aprimoramento da % COT foi de 21,57 para 33,27, % DQO de 44,13 passou para 67,64 e % FT de 93,83 alcançou 100.

No início, as simulações foram realizadas para até 2 horas, mas neste trabalho o objetivo almejado ocorre em tempos infinitamente menores.

Nas Figuras 13, 14 e 15, após 5000 simulações estão apresentadas a melhoria das variáveis respostas.

A melhoria das variáveis respostas foram utilizadas por meio das Equações 29, 30 e 31 citadas anteriormente. O aprimoramento foi realizado individualmente para cada resposta e, sendo assim utilizadas como alvo para estudos posteriores.

Tabela 12 – Resultados do processo de aprimoramento do Taguchi

Variáveis Respostas	Parâmetros			
	Tempo da Simulação do Software	% de aprimoramento	Valores Iniciais	Valores Finais
COT	1' e 4''	54,26	21,57	33,27
DQO	1' e 18''	53,28	44,13	67,64
FT	1' e 47''	6,58	93,83	100

Figura 13 – Aprimoramento do Taguchi da % de degradação do COT

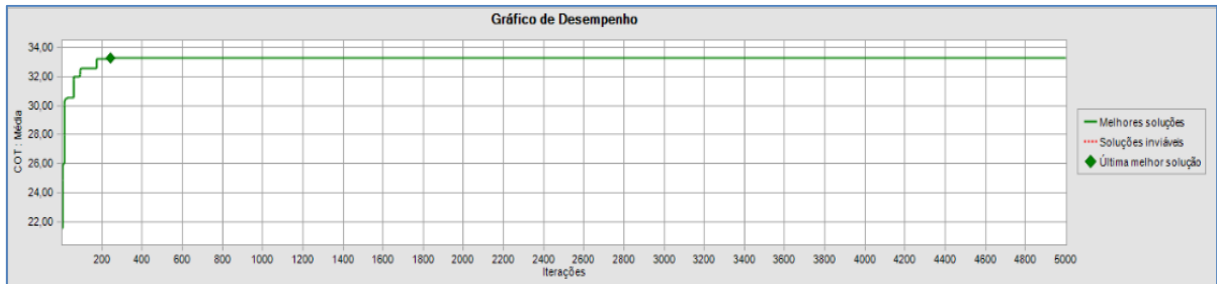


Figura 14 – Aprimoramento do Taguchi da % de degradação da DQO

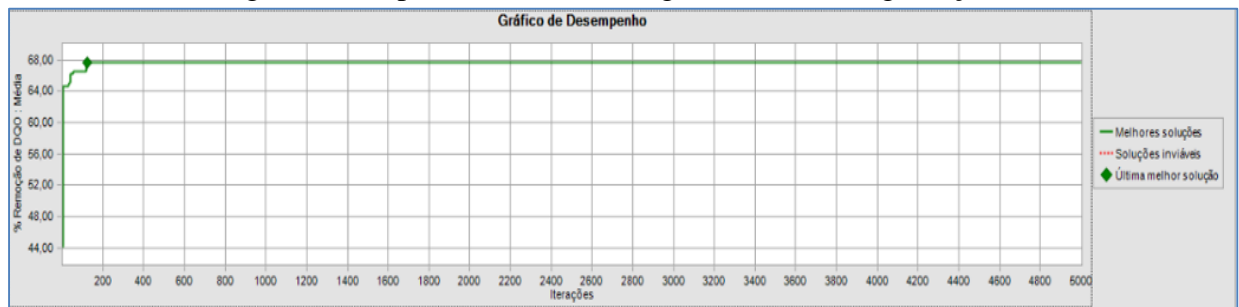
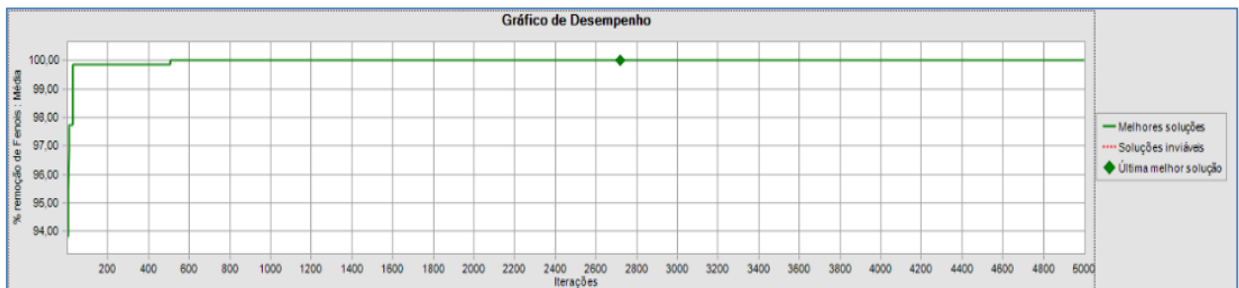


Figura 15 – Aprimoramento do Taguchi da % de degradação de FT



#### 4.1.3.2 Método de Superfície de Resposta

Na Tabela 13, as porcentagens de aprimoramento resultantes da simulação Monte Carlo utilizando os dados experimentais do MSR foram: COT= 7,32%, DQO= 6,37% e FT= 26,86%. Os tempos das simulações foram: 59 segundos para COT, 1 minuto e 45 segundos para DQO e 2 minutos e 51 segundos para FT. As porcentagens de melhoria das variáveis respostas obtidas foram: a % COT foi aumentada de 51,18 para 54,92, % DQO de 76,28 para 81,14 e % FT de 78,83 alcançou o valor igual a 100.

Tabela 13 – Resultados do processo de aprimoramento MSR

Variáveis Respostas	Tempo de Simulação do Software	Parâmetros		
		% de aprimoramento	Valores Iniciais	Valores Finais
COT	59''	7,32	51,18	54,92
DQO	1' e 45''	6,37	76,28	81,14
FT	2' e 51''	26,86	78,83	100

Nas Figuras 16, 17 e 18, após 5000 simulações estão apresentadas o aprimoramento das variáveis respostas.

Figura 16 – Aprimoramento MSR da % de degradação do COT

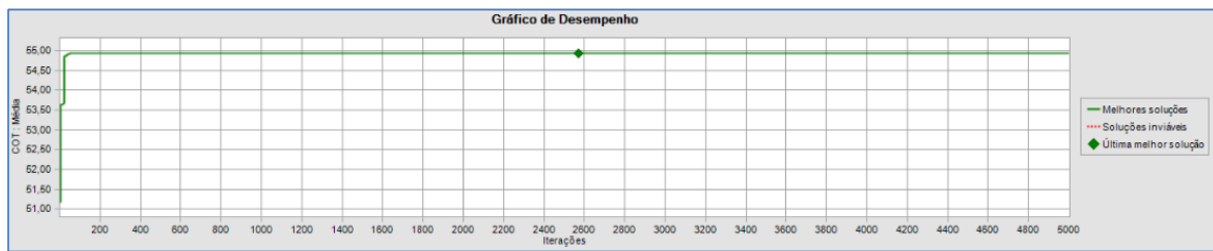


Figura 17 – Aprimoramento MSR da % de degradação da DQO

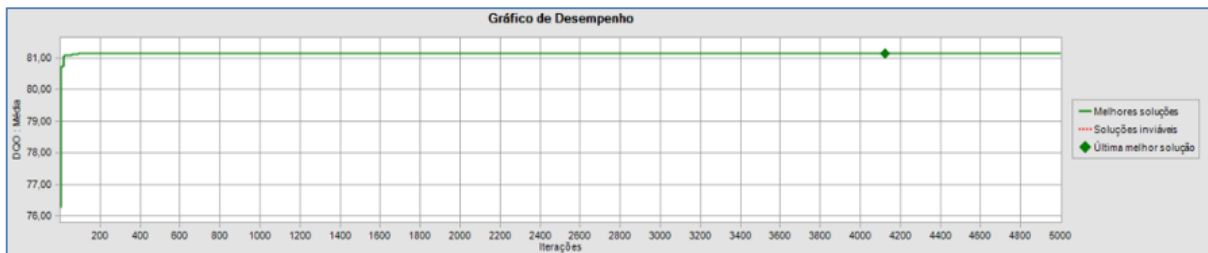
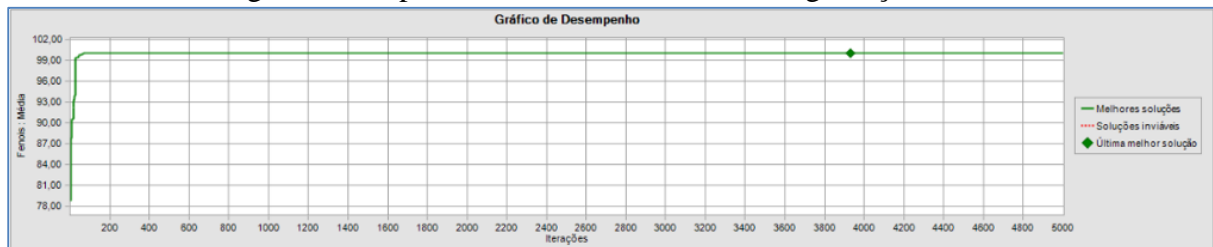


Figura 18 – Aprimoramento MSR da % de degradação de FT



No Método de Superfície de Resposta, a melhoria das variáveis respostas foram utilizadas por meio das Equações 32, 33 e 34. O aprimoramento foi realizado igualmente ao Método de Taguchi, no qual a sua utilização se prossegue na etapas subsequentes.

## 4.2 SEGUNDA ETAPA:

### 4.2.1 Gradiente Reduzido Generalizado

#### 4.2.1.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub>

Nesta etapa, buscou-se a otimização do processo por meio da aplicação do método Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), utilizando o Solver contida no software Excel, versão 2010.

A função CP foi minimizada de 8,94 para 5,90 (Equação 35) em um tempo de 5 minutos e 1 segundo, o que ocasionou em 34,02% de redução.

$$FCP = (((33,27-30,46)^2 \times 0,33) + (((67,64-65,76)^2 \times 0,33) + (((100-90,35)^2 \times 0,33)))^{1/2} \quad (35)$$

Para a aplicação deste método foi utilizado a mesma definição da otimização da simulação Monte Carlo, porém com uma variação:

- Função Objetivo: A função objetivo utilizada foi a função CP, que otimiza de maneira simultânea as variáveis do processo em estudo (COT, DQO, FT), ou seja, é um método de aglutinação de múltiplas respostas.

Neste caso, a função objetivo é minimizar a média das distâncias entre o objetivo ideal e as soluções reais.

- Restrições: Foram utilizadas especificações do processo em estudo.

- Variáveis de decisão: neste caso, refere-se aos valores dos ajustes dos fatores, para que se alcance a melhor condição de atendimento das legislações ambientais.

O valor da função CP está descrito na tela do software, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Tela do Solver para a otimização de múltiplas respostas.

Microsoft Excel 15.0 Relatório de Respostas			
Planilha: [Ana PAula 28 grg.xls]Plan1			
Relatório Criado: 26/03/2015 16:39:43			
Resultado: O Solver encontrou uma solução. Todas as Restrições e condições de adequação foram satisfeitas.			
<b>Mecanismo do Solver</b>			
Mecanismo: GRG Não Linear			
Tempo da Solução: 0,032 Segundos.			
Iterações: 0 Subproblemas: 0			
<b>Opções do Solver</b>			
Tempo Máx. Ilimitado, Iterações Ilimitado, Precision 0,000001			
Convergência 0,0001, Tamanho da População 100, Propagação Aleatória 0, Central de Derivativos			
Subproblemas Máx. Ilimitado, Soluç. Máx. Núm. Inteiro Ilimitado, Tolerância de Número Inteiro 1%			
Célula do Objetivo (Min.)			
<u>Célula</u>	<u>Nome</u>	<u>Valor Original</u>	<u>Valor Final</u>
\$B\$9	FCP X1	5,90	5,90

O ajuste dos parâmetros da otimização obtida, assim como, as suas quantidade utilizadas na experimentação estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 –Ajuste das variáveis de decisão pelo GRG (Taguchi)

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Péroxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	1	38,7	38,7	46,5
Íons Ferrosos Fe <sup>+2</sup> (g)	-1	1,55	1,26	1,55
Ozônio (O <sub>3</sub> )	-0,552	3,5	3	5
pH (L h <sup>-1</sup> )	-1	3	3	5
Temperatura (°C)	1	35	30	35
Potência da Lâmpada UV (W)	1	28	16	28

#### 4.2.1.2 Método de Superfície de Resposta

O método GRG foi aplicado nos modelos matemáticos do MSR. Na otimização, os ajustes das variáveis de decisão obtidas estão descritas conforme a Tabela 15. Os valores otimizados das variáveis de decisão e função CP foram iguais ao da simulação determinística, conforme a Figura 20.

A função CP foi minimizada de 4,74 para 0,44 em um tempo de 5 minutos e 1 segundo (Equação 36), o que ocasionou em 90,64% de redução.

$$FCP = (((54,9-54,28)^2 \times 0,33) + ((81,14-80,74)^2 \times 0,33) + ((95,8-95,71)^2 \times 0,33))^{1/2} \quad (36)$$

Figura 20 – Tela do Solver para a otimização de múltiplas respostas

Microsoft Excel 15.0 Relatório de Respostas  
 Planilha: [Cópia de Ana PAula 28 verdadeira.xls]Plan1  
 Relatório Criado: 06/10/2015 14:28:10  
 Resultado: O Solver encontrou uma solução. Todas as Restrições e condições de adequação foram satisfeitas.  
**Mecanismo do Solver**  
 Mecanismo: GRG Não Linear  
 Tempo da Solução: 0,11 Segundos.  
 Iterações: 7 Subproblemas: 0  
**Opções do Solver**  
 Tempo Máx. Ilimitado, Iterações Ilimitado, Precisão 0,000001  
 Convergência 0,0001, Tamanho da População 100, Propagação Aleatória 0, Central de Derivativos  
 Subproblemas Máx. Ilimitado, Soluç. Máx. Núm. Inteiro Ilimitado, Tolerância de Número Inteiro 1%  
**Célula do Objetivo (Min.)**

Célula	Nome	Valor Original	Valor Final
SB\$9	FCP X1	10,44	0,44

Tabela 15 –Ajuste das variáveis de decisão pelo GRG (MSR)

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (1)	Nível Médio (2)	Nível Alto (3)
Íons Ferrosos (Fe <sup>+2</sup> ) (g)	1,06	7,72	2,6	5,95	9,3
Péroxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	0,49	43,56	38,7	42,6	46,5

#### 4.2.2 Desirability



#### 4.2.2.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub>

O índice D é calculado pela combinação de cada uma das variáveis respostas transformadas por uma média geométrica, sendo que esse valor é responsável por indicar a melhor condição para a otimização multiobjetivo. Neste trabalho, as variáveis reduzidas utilizadas foram [-1 a 1] para o Taguchi.

A Figura 21 apresenta o gráfico *Desirability* do Taguchi L<sub>16</sub> com as condições de níveis codificadas, que consiste em um método para a otimização de modelos de múltiplas respostas, e que permite a determinação do conjunto de condições mais desejáveis para as propriedades avaliadas. Analisando o *desirability*, foi possível constatar que os melhores ajuste dos fatores são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Desirability do Taguchi: Ajuste das variáveis de decisão do processo de degradação.

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	-1	38,7	38,7	46,5
Íons Ferrosos Fe <sup>+2</sup> (g)	-1	1,26	1,26	1,55
Vazão de Ozônio (O <sub>3</sub> )	1	5	3	5
pH	1	5	3	5
Temperatura (°C)	-1	30	30	35
Potência da Lâmpada UV (Watts)	1	28	16	28

Na Figura 21 é possível avaliar que para o aumento de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=46,5 g), íons ferrosos (Fe<sup>+2</sup>=1,55g) e temperatura (T=35°C) provocam a diminuição dos valores

das variáveis respostas, sendo que a % de remoção de fenóis totais aumenta para a terceira variável de decisão descrita. Uma diminuição de ozônio ( $O_3 = 3L/h$ ), luz UV (Potência= 16 watts) e pH( igual a 3) produz uma redução das variáveis respostas COT e DQO, mas para FT apresentam um aumento da remoção com a redução do pH. O valor de  $D = 15\%$  foi obtido para as seguintes porcentagens de remoção: COT = 30,87%, DQO = 79,70% e FT = 90,59%.

Figura 21 – *Desirability* do método de Taguchi

Optimal D 0,15429	Hi Cur Lo	A 1,0 [-1,0] -1,0	B 1,0 [-1,0] -1,0	C 1,0 [1,0] -1,0	D 1,0 [1,0] -1,0	E 1,0 [-1,0] -1,0	F 1,0 [1,0] -1,0
COT Maximum $y = 30,8750$ $d = 0,14769$							
DQO Maximum $y = 79,7025$ $d = 1,0000$							
Fenóis Maximum $y = 90,5900$ $d = 0,02487$							

#### 4.2.2.2 Método de Superfície de Resposta

O *desirability* do MSR obtido com as condições de níveis codificados está apresentado na Figura 22. Analisando o *desirability*, foi possível constatar que os melhores ajustes dos fatores são apresentados na Tabela 17. Este método foi realizado em relação aos resultados obtidos da réplica do modelo matemático do método de Superfície de Resposta.

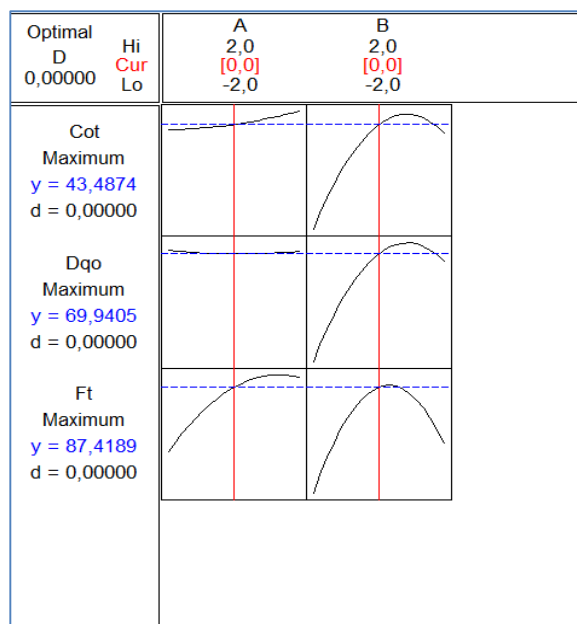
O índice D global obtido pelo método *Desirability* foi igual a zero, ou seja, o método não conseguiu alcançar a especificação necessária mediante o atendimento das três funções objetivo (COT, DQO e FT). Logo, os valores das *desirability* individuais foram iguais a zero para que esse fenômeno ocorresse. As respostas obtidas foram significativas de maneira isolada,

sendo COT = 43,48%, DQO = 69,94% e FT = 87,41%. O comportamento descrito demonstra a não utilização das respostas em suas melhores condições de ajustes dos fatores. Na Figura 22, o aumento de peróxido de hidrogênio igual a 46,5 g ocasiona um aumento nas porcentagem de remoção de COT, DQO e FT, enquanto que um incremento da concentração de íons ferrosos para 9,3 g provoca o aumento de todas as variáveis respostas envolvidas até a curvatura do modelo quadrático, já que o próximo passo é o declínio para o processo em estudo.

Tabela 17 – Desirability do MSR: Ajuste das variáveis de decisão do processo de degradação.

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (1)	Nível Médio (2)	Nível Alto (3)
A - Íons Ferrosos (Fe <sup>+2</sup> ) (g)	0	5,95	2,6	5,95	9,3
B - Péróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	0	42,6	38,7	42,6	46,5

Figura 22 – Desirability do MSR



Os resultados obtidos no método *Desirability* foram comparados pelo método GRG não linear do solver do Excel. Os valores obtidos para as *desirability* individuais e a *desirability* global estão descritos conforme a Tabela 18. Os resultados obtidos demonstraram um D global igual a 0,1445 pelo método GRG, enquanto pelo MINITAB foi igual a zero, por isso pode-se concluir que as respostas obtidas foram próximas em termos de sua significância para a degradação do efluente fenólico. Esse fato foi observado inclusive com aglutinações diferentes sendo utilizadas.

Tabela 18 – Valores do método *Desirability* realizados pelo GRG

<i>Desirability</i> Individuais	Valores
d <sub>COT</sub>	0,5383
d <sub>DQO</sub>	0,8055
d <sub>FT</sub>	1
D <sub>global</sub>	0,1445

#### 4.3 TERCEIRA ETAPA: SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO ESTOCÁSTICA

##### 4.3.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi

No Optquest estocástico, as variáveis respostas do processo de degradação do efluente fenólico do Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>16</sub> foram aglutinadas na função CP. A função CP foi minimizada de 10,01 para 8,63 e está descrita conforme a Equação 37, ou seja apresentou uma redução de 13,75% (Figura 23).

$$FCP = (((33,27-31,14)^2 \times 0,33) + (((67,64-66,29)^2 \times 0,33) + (((100-68,25)^2 \times 0,33)))^{1/2} \quad (37)$$

O tempo necessário para a simulação foi 5 minutos e 1 segundo. A Tabela 19 apresenta as variáveis de decisão resultantes da otimização estocástica.

Figura 23 – Otimização estocástica do método de Taguchi

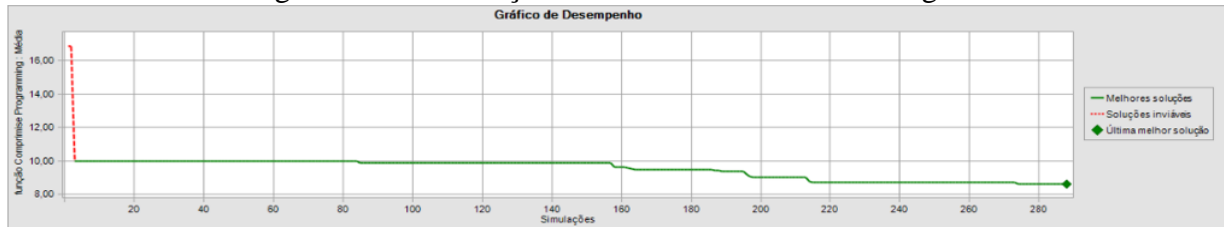


Tabela 19 – Otimização estocástica (SMC) para o ajuste das variáveis de decisão

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Péroxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	-1	38,7	38,7	46,5
Íons Ferrosos (Fe <sup>+2</sup> ) (g)	1	1,55	1,26	1,55
Vazão de Ozônio (O <sub>3</sub> )	-0,96	3,04	3	5
pH (L h <sup>-1</sup> )	-1	3	3	5
Temperatura (°C)	1	35	30	35
Potência da Lâmpada UV (W)	1	28	16	28

#### 4.3.2 Método de Superfície de Resposta Estocástico

A otimização estocástica foi aplicada no modelo matemático produzido pelo MSR. A função CP foi minimizada de 12,32 para 10,04, ou seja apresentou uma redução de 13,32%, conforme a Equação 38. O tempo necessário para a simulação foi 5 minutos e 1 segundo para minimizar a função CP e, sendo assim otimizar as variáveis respostas de maneira conjunta, conforme a Figura 24. As variáveis que devem ser ajustadas para a condução do processo de degradação por meio da otimização estocásticas estão descritas na Tabela 20.

$$FCP = (((54,9-62,44)^2 \times 0,33) + (((81,14-81,71)^2 \times 0,33) + (((95,8-94,71)^2 \times 0,33))^{1/2} \quad (38)$$

Figura 24 – Otimização estocástica do MSR

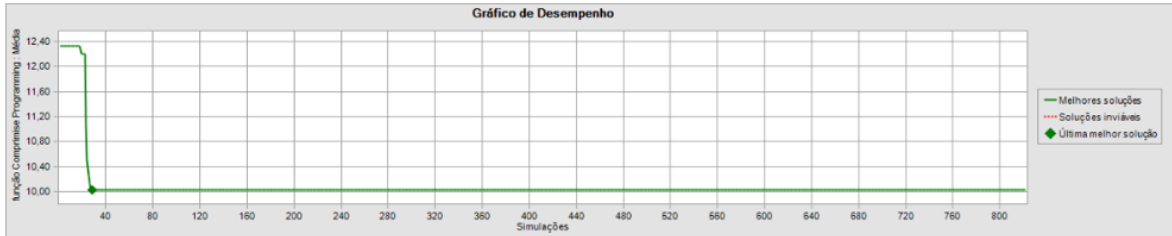


Tabela 20 – Otimização estocástica (SMC) para o ajuste do MSR.

Variáveis de Decisão	Codificação	Quantidades	Nível Baixo (1)	Nível Médio (2)	Nível Alto (3)
Íons Ferrosos (Fe <sup>+2</sup> ) (g)	0,34	6,52	2,6	5,95	9,3
Péroxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (g)	0,05	42,69	38,7	42,6	46,5

Os modelos estocásticos produzidos pelo modelo matemático do planejamento experimental de Taguchi e MSR foram descritos e estudados. Esse fato demonstra que a todo modelo estocástico tem-se uma incerteza ou erro associado ao modelo matemático descrito. No caso do MSR em estudo, este erro está associado à realização de réplicas experimentais. Os resultados produzidos neste modelo matemático utilizando a simulação Monte Carlo estocástica foi comparado com o método *Desirability*. Este método foi executado sobre a réplica (duplicata) do modelo matemático do MSR. Logo, pode-se concluir neste trabalho que as réplicas não são necessárias na experimentação, pois o modelo estocástico auxilia na previsão de incertezas experimentais. Essa conclusão está associada aos resultados experimentais obtidas com o ajuste do processo e, os valores das *desirabilitys* individuais.

#### 4.3.3. SIMULAÇÃO DA DISTÂNCIA PERCENTUAL MÉDIA

A Distância Percentual Média (DPM), que é a média da distância das previsões das variáveis respostas, ou seja, para cada resposta predita pelo modelo foi subtraído o “alvo”. Logo, tem-se o erro entre a predita e a simulada. Neste caso, DPM foi minimizado para reduzir a média dos erros, com o intuito de conduzir a uma condição experimental significativa. A DPM também fez parte da simulação de Monte Carlo e foi minimizada juntamente como uma função objetivo. Os erros obtidos em cada etapa da otimização estão descritos conforme a Tabela 21.

Tabela 21 – Determinação da DPM nas etapas da simulação.

DPM (%)	Taguchi		MSR	
	GRG (SMC)	SMC Estocástico	GRG (SMC)	SMC Estocástico
	6,97%	0,756%	0,601%	1,130%

O cálculo da distância média percentual foi realizado utilizando um outro método, pois a DPM realizado na simulação fica atrelada aos valores obtidos pelo software. O cálculo da DPM utilizando o método GRG (Tabela 22), está associado aos coeficientes do modelo matemático, sendo assim, foi aplicado o método GRG não linear para fins comparativos. Os valores obtidos pelos métodos foram diferentes entre si, porém significativos para processos químicos. A variabilidade em processos químicos é bastante expressiva, logo os valores encontrados são admissíveis. No caso da simulação os valores obtidos para o DPM foram mais expressivos, sendo mais relevante para o estudo realizado.

Tabela 22 – Determinação da DPM pela método GRG

DPM	Método Taguchi	Método de Superfície de Resposta
	39,58%	21,8684%

#### 4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos na otimização foram validados experimentalmente em laboratório químico para a confirmação das respostas obtidas. Os métodos de aglutinação

utilizados em problemas de múltiplas respostas apresentaram-se significativos por meio da otimização via Simulação Monte Carlo estocástica, pelo método GRG (SOLVER do excel). Os valores obtidos para a degradação do efluente fenólico foram muito significativos para a remoção de Fenóis Totais (%). O GRG apresentaram os ajustes para as variáveis de decisão, nos quais foram : 46,5 g de peróxido de hidrogênio, 1,26 g de íons ferrosos, vazão de 3,5 L h<sup>-1</sup> de ozônio, potencial hidrogeniônico igual a 3, 35°C de temperatura e 28 watts de potência ultravioleta para o método de Taguchi com remoções iguais a 32,56 de COT, 67,59 de DQO e 97,89 de FT. Enquanto o MSR apresentaram porcentagens de remoção iguais a COT=50,19%, DQO= 69,02 e FT= 90,12 para um ajuste de 7,72 g de íons ferrosos e 43,56 g de peróxido de hidrogênio.

A Tabela 23 apresenta as porcentagens de remoção de COT, DQO e FT obtidas experimentalmente, assim como os ajustes das variáveis de decisão e os padrões de lançamento pelos órgãos ambientais (CETESB E CONAMA) e o valor que as % obtidas após o tratamento alcançaram. Nesta tabela está expresso os valores encontrados apresentaram-se significativos para a remoção dos poluentes do efluente fenólico. O *desirability* do Taguchi apresentou resultados pouco significativos para a resolução do problema e o ajuste das variáveis de decisão foram: 46,5g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,26 g de Fe<sup>+2</sup>, pH=5, vazão de O<sub>3</sub>= 5 L h<sup>-1</sup>, T= 30°C e potência UV= 28. Os valores obtidos para a mineralização do efluente foram , respectivamente COT=11,8%, DQO=21,5% e FT= 92,67%.

O *desirability* do MSR demonstra que não é necessário a realização de réplicas em projetos experimentais, já que a simulação estocástica apresenta um modelo matemático que avalia as incertezas inerentes à experimentação. Os ajustes deste processo foram: íons ferrosos iguai a 5,95 e peróxido de hidrogênio igual a 42,6 g para COT= 51,07%, DQO= 76,02% e FT= 78,80%.

A simulação estocástica para o método de Taguchi apresentou o seguinte ajuste das variáveis de decisão: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=38,7g, Fe<sup>+2</sup>= 1,55 g, O<sub>3</sub>=3,04 Lh<sup>-1</sup>, pH=3, T=35°C e UV=28 W para remoções iguais a 33,17 para COT, 69,05 de DQO e 75,83 de FT. No MSR estocástico os ajustes foram: 6,52 g de íons ferroso e 42,69 g de peróxido de hidrogênio, no qual as porcentagens de remoção obtidas para COT= 55,13, DQO= 78,39 e DQO=81,05.

Logo, para este trabalho o método *desirability* não foi um método de aglutinação eficaz para o processo de degradação do efluente fenólico no arranjo ortogonal de Taguchi.e no MSR. Os métodos de aglutinação que melhor descrevem este estudo foram: a Função Compromise Programming e a Distância Percentual Média realizado. O método GRG realizado pelo Solver



do excel foi outro método significativo para a remoção dos poluentes orgânicos quando aplicados na função CP.

Tabela 23 –Valores obtidos experimentalmente nas etapas do processo.

Taguchi	GRG	<i>Desirability</i>	SMC Estocástico
Ajuste das Variáveis de Decisão	46,5g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1,26 g de Fe <sup>+2</sup> + 3,5 L/h de O <sub>3</sub> + pH=3+ T= 35°C+Uv= 28W	38,7g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1,26 g de Fe <sup>+2</sup> + 5 L/h de O <sub>3</sub> + pH=5+ T= 30°C+Uv= 28W	38,7,g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1,55 g de Fe <sup>+2</sup> + 3,04 L/h de O <sub>3</sub> + pH=3 + T= 35°C+Uv= 28W
% COT	32,56	11,8	33,17
%DQO	67,59	21,5	69,05
%Fenol	97,89	92,67	75,83
MSR	GRG	Desirability	SMC Estocástico
Ajuste das Variáveis de Decisão	43,56 g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 7,72 g de Fe <sup>+2</sup>	42,6g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 5,95 g de Fe <sup>+2</sup>	42,69 g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 6,52 g de Fe <sup>+2</sup>
% COT	50,19	51,07	55,13
%DQO	69,02	76,02	78,39
%Fenol	90,12	78,80	81,05
	Legislação	Após POA's (Taguchi estocático)	Após POA's (MSR estocástico)
DQO (mg/L)	8	795	555,67
FT (mg/L)	0,5	24,45	3,5
COT (mg/L)	-	456,25	306,33

## 5. CONCLUSÃO

### 5.1 VERIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS

Nesta tese foram aplicados métodos de aglutinação, como por exemplo: função CP, o *Desirability* e DPM. Conclui-se que os métodos de aglutinação mais significativos para a degradação do efluente fenólico foram a função CP e DPM. Os valores obtidos experimentalmente foram significativos na remoção da % de Fenóis Totais em ambos métodos, ou seja em torno de 90%-100%. Os ajustes foram: 46,5 g de peróxido de hidrogênio, 1,26 g de íons ferrosos, vazão de 3,5 L h<sup>-1</sup> de ozônio, potencial hidrogeniônico igual a 3, 35°C de temperatura e 28 watts de potência ultravioleta para o método de Taguchi, enquanto o MSR apresentou um ajuste de 7,72 g de íons ferrosos e 43,56 g de peróxido de hidrogênio.

No modelo matemático proveniente do método de Taguchi foi realizado a simulação estocástica, no qual os resultados obtidos experimentalmente foram significativos. As % de remoção obtidas de COT foram iguais a 33,17, de DQO = 69,05 e 75,83 de fenóis totais, sendo os ajuste dos fatores iguais a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=38,7g, Fe<sup>+2</sup>= 1,55 g, O<sub>3</sub>=3,04 Lh<sup>-1</sup>, pH=3, T=35°C e UV=28 W para remoções iguais a 33,17 para COT, 69,05 de DQO e 75,83 de FT. No MSR estocástico os ajustes foram: 6,52 g de íons ferroso e 42,69 g de peróxido de hidrogênio, no qual as porcentagens de remoção obtidas para COT= 55,13, DQO= 78,39 e DQO=81,05.

Esse fato comprova de maneira significativa o trabalho desenvolvido na área de tratamento de efluentes fenólicos por processos de oxidação avançada.

O método *desirability* aplicado ao Arranjo ortogonal de Taguchi não apresentou bons resultados experimentais, tornando-o um método de aglutinação não significativo para o processo. O método *desirability* (MINITAB e GRG) do MSR também não foram significativos, pois apresentaram D com valores irrelevantes.

A otimização de múltiplas respostas realizadas pela SMC estocástica no modelo matemático do MSR obteve os seguintes resultados de degradação: COT = 55,13%; DQO = 78,39%; FT= 81,05%. Os valores obtidos apresentaram-se próximos do método *desirability*, que foi realizado com o modelo matemático da réplica. Isso traduz que a simulação estocástica pode ser utilizada na previsão de incertezas em projetos experimentais, devido à proximidade dos resultados. Logo, conclui-se a não necessidade de realizar experimentos com diversas réplicas, o que acarreta em economia de tempo, reagentes e custos.

Conclui-se que os métodos de aglutinação de múltiplas respostas mais significativos para a degradação do efluente fenólico utilizadas neste trabalho foram: a função Compromise Programming e DPM utilizando os métodos da Simulação Monte Carlo estocástica e o GRG, que foi realizado o estudo dos dados utilizando a Simulação Monte Carlo determinística e o Solver do Excel.

## 5.2 Contribuições Teóricas da Tese

A contribuição prática deste trabalho está associada a uma economia de reagentes e tempo da experimentação. Essa característica contribui para a importância do trabalho em questão. Algumas publicações foram realizadas sobre os assuntos abordados, como por exemplo: processos oxidativos avançados, planejamento de experimentos, método de Taguchi, MSR e ferramentas de otimização de múltiplas respostas. As publicações referentes aos temas descritos dos últimos 4 anos são:

- Capítulos de livros internacionais publicados:

1) Freitas, A. P. B. R.; de Freitas, Leandro Valim; SAMANAMUD, G. L.; LOURES, C. C. A.; Reis, M. R.; Santos, H. T. L.; Amaral, M. S.; Ricardo, G.; Marins, Fernando Augusto Silva; Silva, M. B. Taguchi Method Applied to Environmental Engineering. In: Messias Borges Silva (Org.). Design of Experiments- Applications. 1ed.: , 2013, v.1.

2) Freitas, A. P. B. R.; de Freitas, Leandro Valim; SAMANAMUD, G. L.; Marins, F. A. S.; LOURES, C.C. A.; SALMAN, F.; Hilton Santos; Silva, M. B. Application of Multivariate Analysis in Advanced Oxidation Process. In: Leandro Valim de Freitas, Ana Paula B. R. de Freitas(Org.). Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences.1ed.: , 2013, v. 1, p. 63-80.

3) SANTOS, H.T.L.; OLIVEIRA, A. M.; MELO, P. G.; FREITAS, W.; **FREITAS, A. P. B. R.** Chemometrics: Theory and Application. Book Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences, 1 ed ., 2013, v.1 , p. 121-132.

4) Freitas, Leandro Valim; Marins, Fernando Augusto Silva; **Freitas, A. P. B. R.**; Estéfano Vizconde Veraszto ; CAMARGO, J. T. F. ; DAVIM, J. P. ; Silva, M. B. Contributions of Multivariate Statistics in the oil and gas industry. In: Leandro Valim de Freitas, Ana Paula B. R. de Freitas. (Org.). Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences. 1ed.; 2013, v. 1, p. 3-14.

- Livros publicados/organizados ou edições:

1) de Freitas, Leandro Valim; **Freitas, A. P. B. R.** Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences. 1. ed. Rijeka-Croatia: InTech, 2013.

2) **Freitas, A.P.B.R.**, Freitas, L.V., Silva, M.B. Statistical Engineering. 1. ed. American Journal of Theoretical and Applied Statistics, 2014.

- Artigos publicados em Revista Internacional:

1) **Freitas, A. P. B. R.** ; Freitas, Leandro Valim de ; Carla ; GONÇALVES, L. G. ; SILVA, M. B. . Response Surface Method and Taguchi Orthogonal Array applied to phenolic wastewater by Advanced Oxidation Process (AOP). American Journal of Theoretical and Applied Statistics, v. 3, p. 35-41, 2014.

2) LOURES, C. C. A. ; SAMANAMUD, G. L. ; **Freitas, A. P. B. R.** ; Ivy ; Freitas, Leandro Valim de ; ALMEIDA, C. R. O. . The use of advanced oxidation processes (AOPs) in dairy effluent treatment. American Journal of Theoretical and Applied Statistics, v. 3, p. 42-46, 2014.

3) Freitas , A.P.B.R. ; Freitas, L.V.; Silva, A.F.; Gonçalves, L.G.; Silva, M.B. Taguchi orthogonal array combined with Monte Carlo Simulation in the optimization of wastewater treatment. American Journal of Theoretical and Applies Statistics, v. 3, p. 19-22, 2014.

4) SAMANAMUD, G. L. ; Izário Filho, Hélcio José ; LOURES, C. C. A. ; OLIVEIRA, I. S. ; Souza, A. L. ; **Freitas, A. P. B. R.** ; Ruoting Pei . Application of Surface Response Methodology in the Solar/UV Induced Degradation of Dairy Wastewater using immobilized ZnO as semiconductor. International Journal of Chemical Engineering, v. 2013, p. 1-5, 2013.

5) FREITAS, L. V. ; **Freitas, A. P. B. R.** ; VERASZTO, E. V. ; MARINS, F. A. S. ; Silva, M. B. . Decision-Making with multiple criteria using AHP and MAUT: An industrial application. European International Journal of Science and Technology, v. 2, p. 93-100, 2013.

6) FREITAS, L. V. ; **Freitas, A. P. B. R.** ; VERASZTO, E. V. ; MARINS, F. A. S. ; Silva, M. B. . Partial Least Squares for predicting the physicochemical properties in petroleum products. European International Journal of Science and Technology, v. 2, p. 87-92, 2013.

7) **Freitas, A. P. B. R.** ; FREITAS, L. V. ; Izário Filho, Hélcio José ; Silva, M. B. . Phenol removal via advanced oxidative processes (O<sub>3</sub>/photo-Fenton) and chemometrics. American Journal of Theoretical and Applied Statistics, v. 2, p. 243-247, 2013.

### 5.3 RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Para trabalhos futuros, agora que se conhece o processo de tratamento de efluentes fenólicos e os fenômenos que interferem na sua eficiência, será interessante aplicar a Metodologia de Superfície de Resposta no processo O<sub>3</sub>/UV; que se trata de um outro processo oxidativo utilizado no Taguchi L<sub>16</sub>. Realizar o estudo multiobjectivo via Simulação de Monte Carlo determinístico e estocástico e, em seguida confirmar experimentalmente e avaliar os possíveis resultados.

Nos resultados podem ser aplicados diferentes metaheurísticas, e sendo assim comparar com os resultados obtidos pelo software utilizado.

Uma outra proposta é aplicar um pós tratamento, como por exemplo um tratamento biológico para uma maior degradação do efluente fenólico. Esta ideia está associada ao cumprimento das legislações ambientais e, sendo assim um possível descarte.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENSO-DIAZ, B.; LAGUNA, M. Fine-tuning of algorithms using fractional experimental designs and local search, **Operations Research**, v. 54, p.99–114, 2006.
- AGARWAL, S.; FERREIRA, A. E.; REIS, M. T. A.; ISMAEL, M. R. C.; FERREIRA, L. M.; MACHADO, R. M.; CARVALHO, J. M.R. A study on a combined process for the treatment of phenolic resin plant effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.659–666, 2009.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, 2004.
- ALVES, G.C.; FERRARI-LIMA, A.M.; MARQUES, R.G. Avaliação da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio em efluente de celulose e papel. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, p. 309-320, 2013.
- ASKARZADEH, ALIREZA. **A discrete chaotic harmony search-based simulated annealing algorithm for optimum design of PV/wind hybrid system**. 2013. *Solar Energy*, v. 97, pg.93-101, 2013.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, 2007.
- AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, M.; SCHIAVELLO, M.; SCLAFANI, A. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. **Applied Catalysis**, v. 69, p. 323-340, 1991.
- BAEISSA, E. S. Photocatalytic removal of cyanide by cobalt metal doped on TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> nanoparticles by photo-assisted deposition and impregnation methods, **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3761–3766, 2014.
- BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing ionic liquid [BMIM]<sup>+</sup>[PF 6]<sup>-</sup> in tributyl phosphate. **Desalination**, v. 279, p. 24–34, 2012.
- BATES, H. G. C. ;URI,N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. **Journal American Chemistry Society**, v.75, p. 2754-2759, 1953.
- BERRYMAN, F.; HOUDE, C.; DE BLOIS, M.; O'SHEA, M. Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life. **Chemosphere**, v. 56, p. 247-255, 2004.
- BERTO, R.M.V.S.; NAKANO, D.N.A. A produção científica nos Anais do Encontro Nacional de Engenharia de Produção: um levantamento de métodos e tipos de pesquisa. **Produção**, v.9, n.2,p. 65-76, 2000.

BERTRAND, J. W. M.; FRANSOO, J. C.; Modelling and simulation - operations management research methodologies using quantitative modeling. 2002. **International Journal of Operations & Production Management**. V. 22, n.3, 241-264, 2002.

BLETSSOU, A.A., JEON, J., HOLLENDER, J., ARCHONTAKI, E., THOMAIDIS, N.S. Targeted and nontargeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 32–44, 2015.

BORGHEI, S. M.; HOSSEINI, S. H. The treatment of phenolic wastewater using amoving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1177, 2004.

BRERETON, R. G. **Chemometrics for Pattern Recognition**1. 1<sup>a</sup> ed. Jonh Wiley Sons: Chichester, 2009, 522 p.

BIN, A.K.; SOBERA-MADEJ, S. Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment. **Ozone Science & Engineering**, v. 34, p. 136–139, 2012.

BRASIL Lei Federal no 6.938, de 31 de agosto de 1981.

BRIENZA, M.; AHMED, M. M.; ESCANDE, A.; PLANTAD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S.; BUFO, S. A.; GOETZ, V. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148,p. 473-480, 2016.

BRYMAN, A. **Research methods and organization studies**. Routledge, 1989.

BUDAEV, S. L.; BATOEVA, A. A.; TSYBIKOVA, B.A. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2 , p. 1907–1911, 2014.

BURATTO, M. V. **Quantificação, Construção e Avaliação de um Modelo de Monte Carlo para Analisar a Capacidade de Pagamento das Empresas em Financiamentos de Longo Prazo**. 2005. 133f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação em Administração, Mestrado Acadêmico em Contabilidade e Finanças, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CACHÓN, ALEISTER; VÁZQUEZ, ROBERTO A.. **Tuning the parameters of an Integrate and fire neuron via a genetic algorithm for solving pattern recognition problems**. 2015. *Neuro computing*. V.148, pg.187–197, 2015.

CALDART, R. S.; I. B. P.; ALENTEJANO, P.; FRIGOTTO, G. **Dicionário da Educação do Campo**. São Paulo: Expressão popular, 2012.

CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CÂMARA, M. S. GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CARNEIRO, L. M. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2007, 118 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2007.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHEN, W.; WIECEK, M. M.; ZHANG, J. Quality Utility—A Compromise Programming Approach to Robust Design. **Journal of Mechanical Design**, v.121, p. 179-187, 1999.

CULLEN, A.C.; FREY, C. **Probabilistic Techniques in Exposure Assessment: A Handbook for Dealing with Variability and Uncertainty in Models**. SPRINGER, 1999, 355p.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. 1980. **Journal of Quality Technology** 12, pp. 214–219, 1980.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes. In: Eliminacion de Contaminantes**. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1.

DU, B., PRICE, A.E., SCOTT, W.C., KRISTOFKO, L.A., RAMIREZ, A.J., CHAMBLISS, C.K., YELDERMAN, J.C., BROOKS, B.W. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 976–984, 2014.

DU, M.; ZHAO, C.; ZHOU, B.; HAO, Y. A modified DSMC method for simulating gas–particle two-phase impinging streams, **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 4922–4931, 2011.

FAGHIHI, VAHID; REINSCHMIDT, KENNETH F.; KANG, JULIAN H. **Construction scheduling using Genetic Algorithm based on Building Information Model**. 2014. *Expert Systems with Applications*, v.41, pg.7565–7578. 2014.

FATTA-KASINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface Waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation process – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency: **Review. Chemosphere**, v. 85, p. 693-709, 2011.

FIELD, B. C.; FIELD, M.K. **Environmental Economics: Na Introduction**. 6 ed. McGraw-Hil Education: New York, 2014.

FRANCO, D.V. **Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com ozônio gerado eletroquimicamente**. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia.

FREITAS, A.J.; SILVA, D.D.; PRUSKI, F.F.; PINTO, F.A.; PEREIRA, S.B.; GOMES FILHO, R.R.; TEIXEIRA, A.F.; BAENA, L.G.N.; MELLO, L.T.A.; NOVAES, L.F. **Equações de**



**chuvas intensas no Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: Companhia de Saneamento de Minas Gerais; Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. 65p.

FREITAS, A.; P.; B.; R. **Aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo dos processos oxidativos avançados ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ ) no pré-tratamento de efluentes fenólicos.** 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena.

GADHE, A.; SONAWANE, S. S.; VARMA, M. N. Optimization of conditions for hydrogen production from complex dairy wastewater by anaerobic sludge using desirability function approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p.6607-6617, 2013.

GANIYU, S. O.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 891–914, 2015.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; BAUER, R. Photo-Fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined Fenton/flocculation pretreatment. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, p. 53–59, 2007.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. **Journal Photochemistry Photobiological**, v. 167, p. 59–67, 2004.

GHOSE, M. K. Complete physic-chemical treatment for coke plant effluents. **Water Research**, v. 36, p. 1127- 1134, 2002.

GLAZAR, E. J. N. **Análise de diferentes estratégias na aplicação da busca tabu ao problema de roteamento de veículos.** 2000. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

HAMDY EL NAJJAR, N., TOUFFET, A., DEBORDE, M., JOURNAL, R., LEITNER, N.K.V. Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: kinetic study, transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 93, p. 604–611, 2013.

HARIDASS, KARUNAKARAN; VALENZUELA, JORGE; YUCEKAYA, AHMET D. ; MCDONALD, TIM. **Scheduling a log transport system using simulated annealing.** 2014. *Information Sciences*, v.264, pg.302–316, 2014.

HERNANDEZ-ALONSO, M.D.; CORONADO, J.M.; SORIAL, J.; CONESA, J.C.; LODDO, V.; ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V. EPR and kinetic investigation of free cyanide oxidation by photocatalysis and ozonation. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, p. 205–224, 2007.

HERTZ, D. B. **Risk analysis in capital investment.** *Harvard Business Review*, v. 57, n. 5, p. 169-181, 1964.

HUERTA, B., RODRÍGUEZ-MOZAZ, S., NANNOU, C., RUHÍ, A., ACUÑA, V., SABATER, S., BARCELÓ, D. Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a wastewater treatment plant-impacted river. **Science of the Total Environment**, v.540, p. 241–249, 2015.

HUERTA-FONTELA, M. T.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v. 45 p. 1432–1442, 2011.

HSU, Y.; YANG, H. CHEN, J. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. **Chemosphere**, v. 56, p. 149-158, 2004.

JIANG, C.; PANG, S.; OUYANG, F.; MA, J.; JIANG, J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.813–817, 2010.

JIANG, W.-X.; ZHANG, W.; LI, B.-J.; DUAN, J.; LV, Y.; LIU, W.-D.; YING, W.-C. Combined Fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent, **Journal Hazardous of Materials**, v. 189, p. 308–314, 2011.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; JAMROENSAN, A. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal Environmental Management**, v. 86, p. 545–553, 2008.

KAVEH, A.; KHAYATAZAD, M. **A new meta-heuristic method: Ray Optimization**. (2012) Computers and Structures, v.112-113, pg.283-294, 2012.

KELTON, W. D.; SADOWSKI, R. P.; STURROCK, D. T. Simulation With Arena. 3° ed., McGraw-Hill, Boston, 2004.

KHATAEE, A. R.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. R. A. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, P. 1225–1233, 2009.

KLEIJNEN, J. P. C.; WAN, J. Optimization of simulated systems: OptQuest and alternatives. **Simulation Modelling Practice and Theory**, v. 15, p. 354–362, 2007.

KONZEN, P. H. A.; FURTADO, J. C.; CARVALHO, C.W.; FERRÃO, M. F.; MOLZ, R. F.; BASSANI, I. A.; HUNING, S. L. Otimização de métodos de controle de qualidade de fármacos usando algoritmo genético e busca tabu. **Pesquisa Operacional**, v. 23, p. 189-207, 2003.

KOWALSKI, B. R. Chemometrics: Views and Propositions. **Journal of Chemical Information and Computer Science**, v. 15, p. 201-203, 1975.

KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (P. Chrysosporium)**. 2004. 130 f. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

LAGUNA, M. **Optimization of Complex Systems with OptQuest**. Latest. 1997.

LANOUILLE, K. H. Treatment of phenolic wastes. **Chemical Engineering**, v. 84, p. 99–106, 1977.

LASDON, L.; WARREN, A.; JAIN, A.; RATNER, M. Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v.4, p.34-50, 1978.

LAW, A.M.; KETTON, W.D. **Simulation Modeling and Analysis**, 3<sup>o</sup> ed., McGraw-Hill, Boston, 2000.

LEE, E.S.; LI, R.J. Fuzzy multiple objective programming and compromise programming with Pareto optimum. **Fuzzy Sets and Systems**, v. 53, p.275-288, 1993.

LEFF, E.A. **Complexidade ambiental**. Tradução de Eliete Wolf. – São Paulo: Cortez, 2003.

LIANG, G-S.; WANG, M-J. Evaluating human reliability using fuzzy relation. **Microelectronics Reliability**, v. 33, p. 63-80, 1993.

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; YANG, F.; ZHANG, J. Removal of trace antibiotics from wastewater: a systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 211–220, 2014.

LIU, S.; LIANG, YI-ZENG.; LIU, HAI-TAO . Chemometrics applied to quality control and metabolomics for traditional Chinese medicines. **Journal of Chromatography B** , v. 1015–1016, p. 82–91, 2016.

LI, W., NANABOINA, V., ZHOU, Q.X., KORSHIN, G.V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v.46, p. 403–412, 2012.

LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; ADINOLFI, R.; SICILIANO, A.; IANNECE, P.; GUIDA, M.; GIUGNI, M.; VOLPI GHIRARDINI, A.; CAROTENUTO, M. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.123, p. 65–71, 2016.

LOURES, C. C.A. **Estudo da aplicação UV/Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no tratamento de efluentes de laticínios**. 2011. 229f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena, 2011.

MAIA, P.P. **Método do vetor gradiente multivariado**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

MERT, B.K.; Mert, Glu, O. S.; YONAR, T.; ÖZİÇİFTÇİ, S. Treatment of jewelry manufacturing effluent containing cyanide using ozone-based photochemical advanced oxidation processes. **Ozone Science Engineering**, v. 36, p. 196–205, 2014.

MIGUEL, P.A.C.; FLEURY, A.; MELLO, C.H.P.; NAKANO, D.N.; LIMA, E.P.; TURRIONI, J.B.; HO, L.L.; MORABITO, R.; MARTINS, R.A.; SOUSA, R.; COSTA, S.E.G.; PUREZA, V. **Metodologia de Pesquisa em Engenharia de Produção e Gestão de Operações**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier LTDA: Abepro, 2012, 260 p.

MIGUEL, P.A.C.; FLEURY, A.; MELLO, C.H.P.; NAKANO, D.N.; LIMA, E.P.; TURRIONI, J.B.; HO, L.L.; MORABITO, R.; MARTINS, R.A.; SOUSA, R.; COSTA, S.E.G.; PUREZA, V. **Metodologia de Pesquisa em Engenharia de Produção e Gestão de Operações**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier LTDA, 2010, 280 p.

MOGHADDAMA, ATEFEH, YALAOUIA, FAROUK, AMODEO, LIONEL. **Efficient meta-heuristics based on various dominance criteria for a single-machine bi-criteria scheduling problem with rejection**. 2015, Journal of Manufacturing Systems, vol. 34, pg.12–22, 2015.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTIN, S.; CARNICER, A. Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 242–249, 2011.

MONTEIRO, R. S. (2002). **Educação Ambiental em Mato Grosso**. Coleção Centro Oeste de Estudos e Pesquisas: UFMT, 2002.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4. Ed. New York:LTC , 2009, 463 p.

MORTAHEB, H.R.; AMINI, M.H.; SADEGHIAN, F.; MOKHTARANI, B.; DANESHYAR, H. Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 582–588, 2008.

MOURA, A. D. **Análise de Projetos Sob Condições de Risco – Simulação de Monte Carlo**. 2000.

MOSCHET, C., WITTMER, I., SIMOVIC, J., JUNGHANS, M., PIAZZOLI, A., SINGER, H., STAMM, C., LEU, C., HOLLENDER, J. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. **Environmental Science Technology**, v. 48, p. 5423–5432, 2014.

MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A.; YAGHMAEIAN, K. Investigating the potential of carbon activated with NH<sub>4</sub>Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 97, 91–99, 2015a.

MOUSSAVI, G.; POURAKBAR, M.; AGHAYANI, E.; MAHDAVIANPOUR, M.; SHEKOOHYIAN, S. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.294, 273–280, 2016.

NASH, S. G.; SOFER, A. **A Review of: “Linear and Nonlinear Programming**. McGraw Hill, New York, 1996, 692 pp.

NAVARRO, R.R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v. 80, p. 404–409, 2010.

OLIVER, J. H.; HYUNOOK, K.; PEN-CHI, C. Decolorization of wastewater, *Crit. Rev Environmental Science Technology*, v. 30 , n.4, p. 499–505, 2000.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

OPPELT, E. T. Hazardous waste destruction. Thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. **Environmental Science Technology**, v. 20, p. 312-318, 1986.

OPTQUEST. **Optquest for Crystal Ball : User Manual**. Decison Iering, Denver, 2000.

PACHECO, S. M. V.; SOARES, C. H. L. Imobilização e caracterização de lacase e seu uso na biodegradação de efluentes de indústrias papeleiras. **Química Nova**, v. 37, p. 209-214, 2014.

PAIVA, A. P. **Metodologia de Superfície de Resposta Multivariada – Uma proposta de otimização para processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas**. 2006. 279f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2<sup>nd</sup> ed. United Kingdom, 2005.

PAWAR, S.K.; PADDING, J.T.; DEEN, N.G.; JONGSMA, A.; INNINGS, F.; KUIPERS, J.A.M. Lagrangian modelling of dilute granular flow-modified stochastic DSMC versus deterministic DPM. **Chemical Engineering Science**, v. 105, p. 132–142, 2014.

PENTEADO, R. B. **Utilização de técnicas do planejamento de experimentos na otimização de um processo de torneamento da superliga nimonc 80 A**. 2015. 88 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2015.

PERA TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PESETTI, A.; DEL NEVO, A.; FORGIONE, N. Experimental investigation and SIMMER-III code modelling of LBE–water interaction in LIFUS5/Mod2 facility **Nuclear Engineering and Design**, v. 290, p. 119–126, 2015.

PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015.

PHOLDEE, NANTIWAT; BUREERAT, SUJIN. **Comparative performance of meta-heuristic algorithms for mass minimisation of trusses with dynamic constraints**. 2014. *Advances in Engineering Software*, v.75, pg.1-13, 2014.

PIMENTA, C.D. **Modelagem e Otimização por Metodologia de Superfície de Resposta: Um estudo em arames de ao SAE 9254 para molas automobilísticas**. 2014. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2014.

PUPO NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400 - 408, 2007.

QIN, W.; SONG, Y.; DAI, Y.; QIU, G.; REN, M.; ZENG, P. Treatment of berberine hydrochloride pharmaceutical wastewater by O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Environmental Earth Science**, v. 73, p. 4939–4946, 2015.

RAJAGOPALAN, H. K.; VERGARA, F. E.; SAYDAM, C.; XIAO, J. Developing effective meta-heuristics for a probabilistic location model via experimental design **European Journal of Operational Research**, v. 177, p. 83–101, 2007.

RAJMOHAN, T.; PALANIKUMAR, K. **Application of the central composite design in optimization of machining parameters in drilling hybrid metal matrix composites**, v. 46, p. 1470-1481, 2013.

RAMAKRISHNAN, M. Unavailability estimation of shutdown system of a fast reactor by Monte Carlo simulation. **Annals of Nuclear Energy**, v. 90, p. 264–274, 2016.

RAO, C. S. P. **An overview of Simulation, modeling and analysis of manufacturing systems**. NIT Warangal. 2008. Disponível em : <<http://www.scribd.com/doc/4020494/SIMULATION->>Acesso em 21 fev. 2016.

RECHENBERG, I. **Evolutionsstrategie: optimizer ung technisch ersyste menachprinzipien der biologischen evolution**. Stuttgart, 1973.

RIBEIRO, A. S. T.; ALENCASTRO, R. B. Mixed Monte Carlo/Molecular Dynamics simulations of the prion protein. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 42, p. 1–6, 2013.

RUBINSTEIN, R. Y. **Simulation and the Monte Carlo method**. Wiley series in probability and mathematical statistics. John Wiley & Sons, Inc. 1981.

SACOMAN, M. A. R. **Otimização de projetos utilizando GRG, Solver e Excel**. In: **Congresso Brasileiro de Educação e Engenharia**, 1. Ed, 2012, Belém-Brasil, 2012. Impres. 1-12 p.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. 210 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2009.

SALIBY, E. **Representando a simulação – A amostragem descritiva**. Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, São Paulo: Editora Atlas S/A, 1989.

SANCIBRIAN, R. **Improved GRG method for the optimal synthesis of linkages in function generation problems**. 2011. *Mechanism and Machine Theory*, vol.46, 1350–1375, 2011.

SANTOS, S. R. Métodos quantitativos e qualitativos na pesquisa biomédica. **Jornal da Pediatria**, v.76, p. 401-406,1999.

SANTOS, A.; SANTOS, A. C. S.; CHIQUIERI, ANA MARIA CREPALDI. **A dialógica de Edgar Morin e o Terceiro Incluído de Basarab Nicolescu: Uma nova maneira de olhar e interar com o mundo**. In: ALMEIDA, Cleide; PETRAGLIA, Izabel. (Org.). *Revista Estudos de Complexidade*. São Paulo: Xamã Editora, v. 3, p. 81-98, 2009.

SANTOS, L.VD.S.; MEIRELES, A.M.; LANGE, L.C. Degradation of antibiotics nor- floxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Management**, v.154, p. 8–12, 2015.

SILVA, A. F.; Silva, A.S.M. Aplicação da técnica da programação por compromisso (compromise programming) em problemas de projeto e análise de experimentos com múltiplas respostas. **Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional**, 2013.

SIQUEIRA, A. J.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZARIO FILHO, H. J.; GIORDANI, D. S.; OLIVEIRA, I. S.; AQUINO, H. O. Q.; SILVA, M. B. Modeling the Photocatalytic Process of Variation in Chemical Oxygen Demand *via* Stochastic Differential Equations. **The Open Chemical Engineering Journal**, v. 7, p. 1-8, 2013.

SOUZA, M. C. M. **Quantificação das incertezas na avaliação de projetos: o modelo utilizado na Agência de Fomento do Estado da Bahia**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pósgraduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SOSA, N. G. M.; GALVÃO, R.D.; GANDELMAN, D. A. Algoritmo de busca dispersa aplicado ao problema clássico de roteamento de veículos. **Pesquisa Operacional**, v.27, p.293-310, 2007.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOKINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n° 9, p. 2129-2136, 2001.

THOMAIDI, V.S., STASINAKIS, A.S., BOROVA, V.L., THOMAIDIS, N.S. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. **Journal of Hazardous Materials**,v. 283, 740–747, 2015.

VAN BEERS, W. C. M.; J.P.C. KLEIJNEN, **Customized sequential designs for random simulation experiments: Kriging metamodeling and bootstrapping**, Working Paper, Tilburg University, Tilburg, Netherlands, 2006.

VAN GYSEGHEM, E., JIMIDAR, M., SNEYERS, R., REDLICH, D., VERHOEVEN, E., MASSART, D.L., VANDER HEIDEN, Y. Selection of reversed-phase liquid chromatographic columns with diverse selectivity towards the potential separation of impurities in drugs. **Journal of Chromatography A**, N. 1042, P. 69-80, 2004.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? —an overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p.1353-1358, 2008.

VOSE, D. **Risk analysis: a quantitative guide**. 2. ed. Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2000.

VOSE, D. **Risk analysis: A quantitative guide** 3<sup>a</sup> ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2008.

WU, C. F. Optimization of correlated multiple quality characteristic using desirability function. **Quality Engineering**, v. 17, p. 119-126 , 2005.

WU, J.; RUDY, K.; SAPRK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*, v. 4, p. 339-346, 2000.

WU, J.; WANG, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1093-1099, 2001.

YU, P.L. **Multiple-Criteria Decision Making: Concepts, Techniques and Extensions**. Plenum Press, New York e Londres, 1985.

ZELNY, M. **Compromise programming**. In: Cochrane, J.L., Zeleny, M. (Eds.), *Multiple Criteria Decision Making*. University of South Carolina, Columbia, SC, p. 262–301, 1973.

ZELNY, M. **Multiple Criteria Decision Making** .McGraw-Hill, New York, 1982.

ZHANG, Y.; ZHUANG, Y.; GENG, J.; REN, H.; XU, K.; DING, L. Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 550, p. 184–191, 2016.

ZUORRO, A.; FIDALEO, M.; FIDALEO, M.; LAVECCHIA, R. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Environmental Management**, v.133, p. 302–308, 2014.



## ANEXOS

### ANEXO A - ARTIGO 18 CETESB

#### Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo

**Artigo 18** — Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

- I — pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);
- II — temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);
- III — materiais sedimentáveis até 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um mililitro por litro) em teste de uma hora em “cone imhoff”;
- IV — substâncias solúveis em hexano até 100 mL L<sup>-1</sup> (cem miligramas por litro);
- V — DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL L<sup>-1</sup> (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20 °C do despejo em no mínimo 80 % (oitenta por cento) e DQO igual a 8 mg/L;
- VI — concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
  - a) Arsênio — 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro);
  - b) Bário — 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - c) Boro — 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - d) Cádmio — 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro);
  - e) Chumbo — 0,5 mL L<sup>-1</sup> (cinco décimos de miligrama por litro);
  - f) Cianeto — 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro);
  - g) Cobre — 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um miligrama por litro);
  - h) Cromo hexavalente — 0,1 mL L<sup>-1</sup> (um décimo de miligrama por litro);
  - i) Cromo total — 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - j) Estanho — 4,0 mL L<sup>-1</sup> (quatro miligramas por litro);
  - k) Fenol — 0,5 mL L<sup>-1</sup> (cinco décimos de miligrama por litro);
  - l) Ferro Solúvel (Fe<sup>2+</sup>) — 15,0 mL L<sup>-1</sup> (quinze miligramas por litro)

- m) Fluoretos — 10,0 mL L<sup>-1</sup> (dez miligramas por litro)
- n) Manganês solúvel (Mn<sup>2+</sup>) — 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um miligrama por litro);
- o) Mercúrio — 0,01 mL L<sup>-1</sup> (um centésimo de miligrama por litro);
- p) Níquel — 2,0 mL L<sup>-1</sup> (dois miligramas por litro);
- q) Prata — 0,02 mL L<sup>-1</sup> (dois centésimos de miligrama por litro);
- r) Selênio — 0,02 mL L<sup>-1</sup> (dois centésimos de miligrama por litro);
- s) Zinco — 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);

VII — outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII — regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50 % (97G97culo97a por cento) da vazão horária média.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

**ANEXO B - RESOLUÇÃO CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011**

Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1º Os critérios de ecotoxicidade previstos no capítulo deste artigo devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I — pH entre 5 a 9;

II — temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura;

III — materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV — regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V — óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>;
2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>; e

VI — ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas B 1 e B2.

**Tabela B 1** – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Orgânicos.

Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Dicloroetano	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg L <sup>-1</sup>
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Tricloroetano	1,0 mg L <sup>-1</sup>

**Tabela B 2** — Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg L <sup>-1</sup> As
Bário total	5,0 mg L <sup>-1</sup> Ba
Boro total	5,0 mg L <sup>-1</sup> B

## APÊNDICES

### APÊNDICE A:

#### Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é 40 mg de  $\text{HgSO}_4$ , 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (0,67% m/v), 0,5 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1,0 eq.L<sup>-1</sup>, 0,3 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  (deionizada) e 2 mL de amostra/padrão que representam o esquema sequencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Em frascos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio PA, 2,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata, 0,5 mL da solução de dicromato de potássio, 0,3 mL de água deionizada e 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas da absorvância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

A concentração de  $\text{O}_2$  da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 mg L<sup>-1</sup>. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg L<sup>-1</sup>, as amostras foram diluídas com água deionizada.

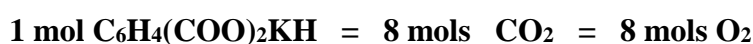
Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L<sup>-1</sup>, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg  $\text{O}_2$  L<sup>-1</sup>. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de biftalato de potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 mg L<sup>-1</sup> tem a seguinte proporção:

$$850 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = 1,70 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



$$204,22 \text{ g mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad 8 \times 32 \text{ g mol}^{-1}$$

1,70 mg                      →                      2,1312 mg

Então, a concentração de O<sub>2</sub> expresso em 101G/L será:

$$C_{O_2} = \frac{m_{O_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

## APÊNDICE B:

### Reação de ozonização catalítica

O ozônio foi gerado pela conversão de  $O_2$  em  $O_3$  por meio do equipamento marca AUJE, Modelo MV 01, pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 220 V, potência máxima de 100 W e pressão de trabalho abaixo de 2 bar. A alimentação do gerador de ozônio foi feita por oxigênio através de cilindro com válvula controladora de pressão, marca AGA, com pureza nominal de 99,8 % (B1)

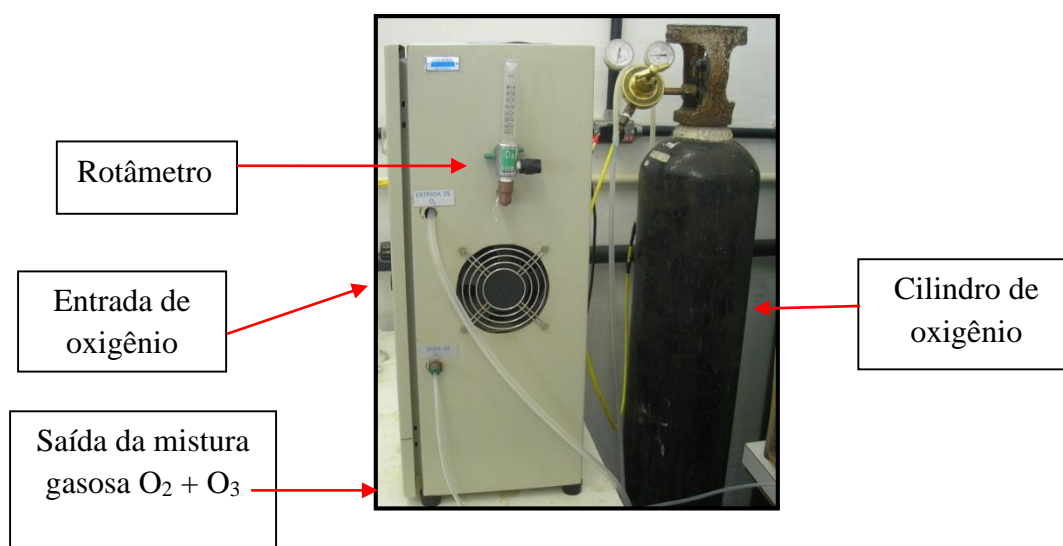


Figura B 1 - Gerador de  $O_3$ , vazão medida por rotâmetro, cilindro de oxigênio introduzindo o gás pela mangueira superior, saída da mistura gasosa  $O_2 + O_3$  pela mangueira na parte inferior

#### - Aferição do ozonizador

A variação de temperatura e a voltagem aplicada ao fluxo de gás podem influenciar na quantidade e concentração de ozônio gerada pelo ozonizador, sendo o fluxo de oxigênio uma variável determinante para controle da produção de ozônio.

A aferição do ozonizador é realizada para avaliar a conversão de oxigênio em ozônio e a estabilidade da corrente de  $O_2$  alimentada ao gerador. No sistema foram montados duas provetas: uma de 2000 mL e outra de 1000 mL, conforme a Figura 9. Na proveta de 2000 mL colocou-se 90 g de KI, 100 mL de  $H_2SO_4$  a 10 % v/v, e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL.

O mesmo procedimento foi realizado para a proveta de 1000 mL, porém usando-se a metade dos reagentes utilizados na proveta de 2000 mL. Em seguida, realizou-se a adaptação dos tubos de polipropileno (mangueiras) e vedação das provetas e iniciou-se às medidas.

Inicialmente, ajustou-se a vazão de entrada de oxigênio pelo rotâmetro e durante um determinado período, borbulhou-se na solução de KI a mistura gasosa  $O_2 + O_3$ , verificando que a solução de KI era oxidada, ou seja, sua coloração mudava continuamente, sendo inicialmente de amarelo para castanho, e à medida que a oxidação se processava, a coloração castanha se intensificava.

As duas provetas foram utilizadas para garantir a medida quantitativa do processo, ou seja, caso a solução de KI da primeira saturasse, o ozônio passaria para a segunda proveta (1000 mL), conforme Figura B2. As alíquotas coletadas foram de 100 mL a cada 30 min do processo de oxidação-redução (tempo estipulado para cada medida), sendo em seguida, tituladas com uma solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a  $0,025 \text{ eq L}^{-1}$ . O método de titulação empregado foi a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981). A vazão da corrente de  $O_2$  alimentada ao gerador foi variada em  $3 \text{ L h}^{-1}$  e  $5 \text{ L h}^{-1}$  para a potência do ozonizador de 100W. A metodologia para a medida da efetiva vazão de  $O_3$  do ozonizador se encontra no Anexo I.



Figura B 2 — Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de oxigênio de entrada e da potência do ozonizador



## APÊNDICE C:

### Procedimento para a análise de Carbono Orgânico Total

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura C1), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 — 500 mg L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L<sup>-1</sup>. O limite de detecção do método é de 2 mg L<sup>-1</sup> e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.



Figura C1 – Aparelho de medição de COT

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (porosidade de 0,45 μ) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO<sub>2</sub> foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (\text{C1})$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

## APÊNDICE D:

### Cálculo estequiométrico do volume da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (LOURES, 2011)

Para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, é necessário saber o total da carga orgânica do efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor de COT.

Sabendo que a média da concentração inicial de carbono orgânico total é igual a  $COT_{0(\text{médio})} = 683 \text{ mg L}^{-1}$ , e que o volume do efluente no reator é de  $V_{\text{efluente}} = 3\text{L}$ , multiplicou-se essa concentração inicial pelo volume total de efluente usado no experimento (Equação G1). O valor calculado é a massa de carbono teórica (CT) contida no reator. A massa de carbono (CT) encontrada é convertida para número de mols, e baseado na relação estequiométrica da Equação G2. Calculou-se o número de mols de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estequiométrico, através da equivalência química (Equação G3), capaz de degradar a quantidade de carbono presente no efluente.

$$M = [COT]_{(\text{inicial})} \times V_{(\text{EFLUENTE})} \quad (\text{D1})$$



$$2(n)_C = n_{\text{H}_2\text{O}_2} \Rightarrow 2 \times (m/\text{mol})_C = (m/\text{mol})_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{D3})$$

Com o número de mols estequiométrico do peróxido calculado, converteu-o em massa de peróxido de hidrogênio. Através da densidade que é relacionada ao grau de pureza (30 % m/m), cujo valor corresponde é  $d = 1,1121 \text{ g mL}^{-1}$ . Determinou-se o volume da solução a ser utilizada no reator, conforme cálculo da Equação D5.

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mL}) = [m (\text{g})/d (\text{g mL}^{-1})] \quad (\text{D5})$$

Substituindo os valores de massa e de densidade de peróxido tem-se:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mL}) = (38,703 \text{ g})/(1,1121 \text{ g mL}^{-1}) = 34,805 \text{ mL}$$

Este volume de solução de peróxido de hidrogênio (30 % m/m) corresponde a quantidade necessária para oxidar os 3 L do efluente fenólico com  $682,7 \text{ mg C L}^{-1}$ .

A partir da determinação da massa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, igual a 38,7 g é possível estimar, teoricamente, a massa de ferro, proveniente da solução de sulfato ferroso em função de uma relação entre as massas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>.

**APÊNDICE E:****Calculo da concentração da solução de Ferro (II)**

A concentração utilizada na solução de  $\text{Fe}^{+2}$  foi de  $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ , obtido pelo cálculo da Equação 45, utilizando-se o volume da solução ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) de 220 mL.

$$[\text{Fe}] = ((m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}) \times (\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}))/(\text{mol}_{\text{Fe}}) \times (V_{\text{solução final}}) \quad (\text{E1})$$

Substituindo os valores de massa e mol de sulfato ferroso heptaidratado, mol de ferro e volume da solução final, tem-se a concentração da solução de ferro:

$$[\text{Fe}] = (50 \times (56/278))/ (56 \times 0,22) = 0,82 \text{ mol Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$$