



AVALIAÇÃO E PROPOSTA DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA DISCIPLINA DE GRADUAÇÃO

Palavras-chave: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS; ENGENHARIA QUÍMICA; EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO

Autores:

AGNES BEATRICE MENDES SILVA, UNICAMP– FEQ

Prof. Dr. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO (co-orientador), UNICAMP– FEQ

Prof. Dr. LEONARDO VASCOLCELOS FREGOLENTE (co-orientador), UNICAMP– FEQ

Profa. Dra. ALINE CARVALHO DA COSTA (orientadora), UNICAMP– FEQ

INTRODUÇÃO:

É de conhecimento geral que um dos papéis da universidade é preparar o aluno para o mercado de trabalho, o qual se configurou de maneiras muito diferentes durante na última década. Pensando nisso, a Faculdade de Engenharia Química da Unicamp estabeleceu um novo currículo obrigatório para ingressantes a partir de 2023, visando qualificar o aluno para a indústria e expandir os seus conhecimentos para as novas exigências da indústria e do mundo acadêmico. Nesse contexto, nasceu a disciplina EQ230 - Método Científico e Planejamento de Experimentos, que através práticas experimentais e teóricas busca capacitar os futuros discentes no planejamento de experimentos.

O planejamento de experimentos é de extrema importância para a vida do engenheiro químico, uma vez que o seu papel é, por meio da matemática e estatística, encontrar as técnicas mais eficazes e otimizadas para um processo utilizando a menor quantidade de tempo e recursos possíveis, ou seja, retira a necessidade de testar, individualmente, as inúmeras variáveis de um processo químico, diminuindo expressivamente a quantidade de ensaios e testes, logo, reduzindo o período de pesquisa e gastos.

Dessa forma, o objetivo desse projeto de iniciação científica é definir qual e como serão os experimentos trabalhados durante a disciplina EQ230, os quais necessitam abordar todas as metodologias presentes na ementa da disciplina, além de ser necessário que as mudanças das variáveis de entrada produzam diferenças visíveis na resposta. Além disso, vale ressaltar que é de extrema importância que o experimento desenvolvido trabalhe com reagentes baratos e comuns, produza poucos resíduos, utilize equipamentos já disponíveis nos laboratórios de Faculdade de Engenharia Química e que seja realizável em um período de uma aula, respeitando as limitações de tempo proposta para uma disciplina de quatro créditos.

METODOLOGIA:

Para a realização do projeto foi necessário que os primeiros seis meses da bolsa fossem utilizados para o treinamento da aluna nas metodologias de planejamento de experimentos, visto que antes da elaboração do novo currículo não havia nenhuma disciplina obrigatória que abrangesse tais assuntos. Dessa maneira, o conteúdo presente na Tabela 1 foi passado para a aluna através de aulas gravadas pela Professora Dra. Aline Carvalho da Costa durante a pandemia do Covid-19 em 2020. Para cada etapa no cronograma foram trabalhados exercícios e tarefas

Conteúdo	
1	Aplicação de modelos básicos de estatística
2	Planejamento completo de dois níveis
3	Metodologia das superfícies de resposta
4	Planejamento fracionário

Tabela 1 – Ementa e programação da disciplina EQ230

com estudos de casos com dados experimentais já existentes, buscando praticar a teoria apresentada em vídeo e a utilização da ferramenta computacional Excel para a resolução de problemas.

Posteriormente ao treinamento teórico da aluna, foi necessária a investigação de experimentos que se encaixassem dentro das exigências da disciplina e limitações físicas dos laboratórios atuais, para tal, precisou-se da ajuda dos co-orientadores Prof. Raphael Soeiro Suppino e do Prof. Leonardo Vasconcelos Fregolente. Como resultado dessa busca, encontrou-se o experimento de adsorção pertencente ao currículo antigo da graduação, ou seja, trabalha com reagentes e equipamentos já existentes dentro da FEQ/UNICAMP, possui variáveis de entrada mensuráveis (temperatura, tempo, massa de adsorvente e agitação) e a variável de saída (resposta) é a concentração após adsorção dividida pela concentração inicial da solução (C/C_0), razão que quantifica quanto o adsorbato foi adsorvido naquele ensaio. O experimento utiliza como adsorbato uma solução de violeta cristal e como adsorvente empregam-se esferas de vidro.

Por último, partiu-se para os ensaios experimentais. De maneira geral, o procedimento experimental foi colocar o banho na temperatura desejada e pesar a quantidade de esferas de vidro (adsorvente). Em seguida, adicionaram-se 50 ml da solução de violeta cristal em um erlenmeyer junto com as esferas, o qual foi fechado e colocado no banho (*shaker*) na temperatura e agitação pré-definidas. Após um tempo, coletou-se uma amostra da solução, cuja absorvância foi lida no espectrofotômetro. Vale destacar que a absorvância da solução inicial de corante também foi medida, uma vez que a resposta do processo é a relação C/C_0 e a absorvância é diretamente proporcional à concentração da solução.

Dessa maneira, os primeiros experimentos tiveram como objetivo avaliar o menor período em que os ensaios de adsorção poderiam ser feitos e quais eram os fatores significativos. Assim, coletaram-se os valores de C/C_0 nos tempos de 15 e 30 minutos. Para visualizar quais os fatores significativos nesse processo realizou-se um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} , com uma faixa de variação relativamente grande de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), massa de adsorvente (gramas) e agitação do *shaker* (rpm). Após a análise das respostas do planejamento fracionário, realizou-se um planejamento completo 2^2 com os fatores significativos a 95% de confiança em 15 minutos de adsorção, tempo escolhido por

facilitar a implementação da disciplina e variando somente a massa de adsorvente e agitação (fatores significativos) em uma menor faixa de valores. A partir deste ensaio foi proposto um modelo empírico, que foi usado para calcular o caminho de máxima inclinação e, finalmente, foi realizado um planejamento composto central.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Baseando-se nos dados coletados e experiência no treinamento da aluna para o projeto, definiu-se a organização da disciplina EQ230, a qual inicia-se com as aulas teóricas, utilizando exemplos da literatura para exercitar a metodologia e, mais adiante, a parte experimental da disciplina. O experimento proposto será, por meio das técnicas de planejamento de experimento, conduzir um estudo de adsorção de uma solução de corante violeta cristal em esferas de vidro, que tem como objetivo reduzir a concentração inicial de uma solução de corante para um valor menor do que 10% da sua concentração inicial ($C/C_0=0,1$).

1. Planejamento fatorial fracionário 2^{3-1}

Na primeira etapa dos ensaios trabalhou-se com dois tempos diferentes, 15 minutos e 30 minutos, e três fatores: temperatura, massa de adsorvente e agitação. A partir dos resultados, pode-se definir, através de análises a 95% de confiança e a plotagem dos gráficos Pareto, mostrados nas Figuras 1 e 2, para 15 e 30 minutos, respectivamente, quais os fatores têm influência significativa na resposta. A partir da análise dos gráficos, nota-se que para 15 minutos a temperatura não é significativa a 95% de confiança. Dessa maneira, como um dos requisitos do experimento é ser simples e rápido, escolheu-se trabalhar com 15 minutos de adsorção e em temperatura ambiente no próximo planejamento, um planejamento fatorial completo 2^2 .

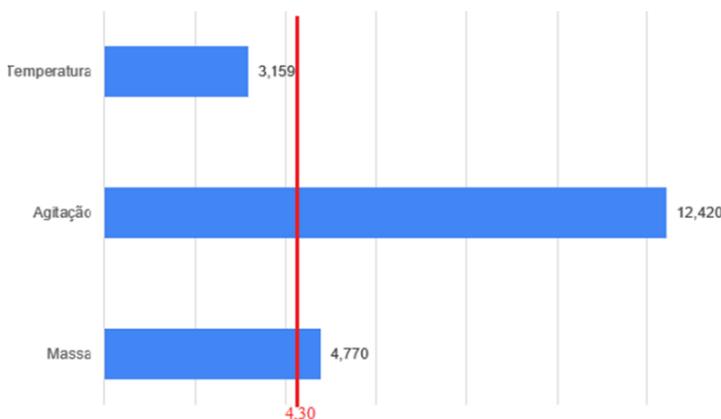


Figura 1 - Gráfico Pareto do planejamento fracionário com 15 minutos de adsorção (análise feita com 95% de confiança).

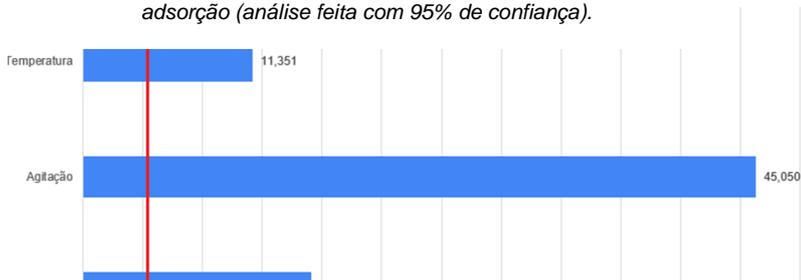


Figura 2 - Gráfico Pareto do planejamento fracionário com 30 minutos de adsorção (análise feita com 95% de confiança).

2. Planejamento fatorial completo 2^2

Colocando em prática as técnicas que serão ensinadas em EQ230, fez-se um planejamento fatorial completo 2^2 com os valores de massa de adsorvente e agitação e os resultados coletados de C/C_0 .

A análise estatística a 95% de confiança destes resultados é mostrada por meio do gráfico Pareto presente na Figura 3, que mostra que o efeito de interação entre os dois fatores principais não é significativo. Além disso, para descrever a resposta C/C_0 no tempo de 15 minutos foi proposto um modelo somente em função dos fatores

significativos, massa de adsorvente (x_1) e agitação (x_2), em valores codificados, mostrado através da Equação 1.

$$C/C_0 = 0,814 - 0,057x_1 - 0,065x_2 \quad (\text{Equação 1})$$

A partir da tabela ANOVA, ou Análise de Variância, e pelos testes F para a Regressão e para a Falta de ajuste, constatou-se que o modelo é significativo a 95% de confiança, mas apresenta falta de ajuste. Todavia, ainda é possível usar o modelo para indicar a direção de máxima inclinação. Como o objetivo é obter a maior adsorção do corante possível, deve-se aumentar a massa de adsorvente e a agitação para diminuir C/C_0 .

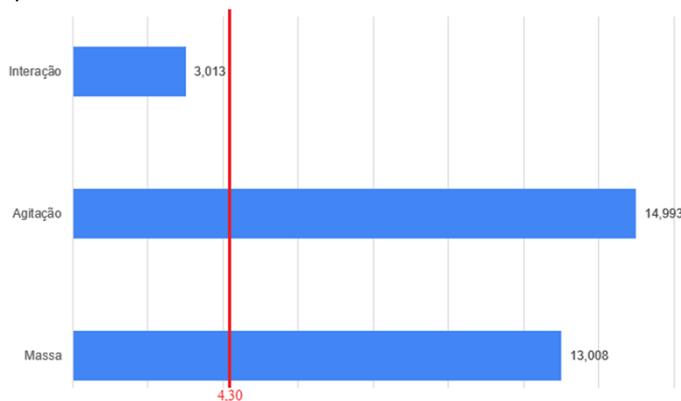


Figura 3 - Gráfico Pareto do planejamento completo (análise feita com 95% de confiança).

3. Caminho de máxima inclinação

Para encontrar o caminho de máxima inclinação, escolheu-se o maior coeficiente em módulo, que é o da agitação, para aumentar uma unidade de escala codificada, pois deseja-se obter $C/C_0 < 0,1$. Para a massa de adsorvente calculou-se a variação correspondente (Barros Neto et al., 2003).

Segundo os C/C_0 coletados, percebeu-se que a partir com 25,4g de adsorvente e 30 rpm, foi alcançado o objetivo estipulado pela disciplina: a concentração final é menor do que 10% da inicial. No entanto, para conhecer a superfície de resposta em torno deste ponto e determinar os valores mínimos de massa de adsorvente e agitação que podem ser usados, realizou-se um planejamento composto central.

4. Planejamento composto central

Na busca de um modelo mais apropriado para a faixa de valores estudados, plotou-se o gráfico Pareto mostrado na Figura 4. Nota-se, com base no gráfico acima que, a 95% de confiança, o efeito da agitação (linear e quadrático) não é significativo, e nem a interação entre os fatores. Consequentemente, pode-se partir para um modelo, Equação 2, com somente com os efeitos quadrático e linear da massa de adsorvente.

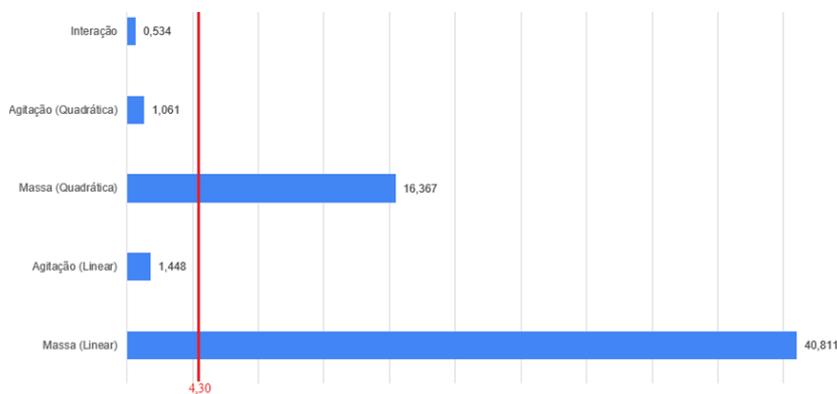


Figura 4 - Gráfico Pareto do planejamento composto central (análise a 95% de confiança).

$$C/C_0 = 0,076x_1^2 - 0,162x_1 + 0,157 \quad (\text{Equação 5})$$

Para validar esse novo modelo, fez-se novamente a tabela ANOVA e os testes F para a Regressão e para Falta de ajuste, os quais comprovaram que o modelo é significativo a 95% de confiança e não apresenta falta de ajuste. Por último, foi possível traçar a superfície de resposta mostrada na Figura 5.

Com base na Figura 5, estimou-se que a partir de 25g de adsorvente já é possível obter uma concentração final menor do que 10% da concentração inicial. Desta forma, utilizou-se o modelo para encontrar o valor previsto de C/C_0 operando com 25g de adsorvente ($x_1=0,5$), obtendo uma resposta de $C/C_0=0,095$ e, para confirmar se o modelo é apropriado, foi realizado um último ensaio em triplicata com 25 g de adsorvente e 16 rpm (mínima

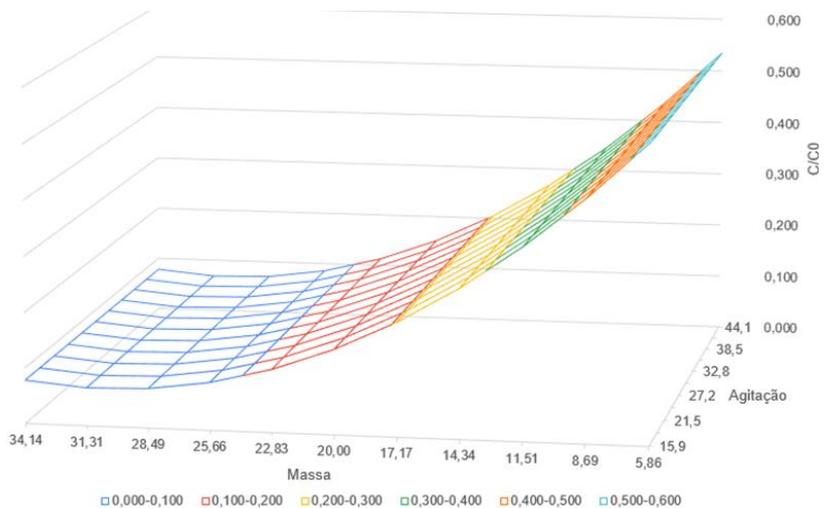


Figura 5 - Superfície de resposta do novo modelo.

agitação usada no planejamento composto central). Como resultado desse ensaio, coletaram-se os valores 0,086; 0,085; 0,08 de C/C_0 e calculou-se o seu intervalo de confiança a 95% de confiança. Apesar do valor calculado pelo modelo não estar dentro do intervalo de confiança dos valores experimentais, $0,075 < C/C_0 < 0,091$, pode-se considerar o problema como resolvido, visto que estão bem próximos e dentro das especificações exigidas ($C/C_0 < 0,1$).

CONCLUSÕES:

Na disciplina, os alunos terão que seguir a mesma trajetória apresentada nesse projeto de iniciação científica, ou seja, primeiramente o aprendizado da teoria e, depois, partir para os planejamentos experimentais do processo de adsorção. Dessa forma, pode-se afirmar que, devido aos testes experimentais feitos pela aluna, encontrou-se um experimento que abrangesse toda a ementa de EQ230, que estivesse dentro das limitações de tempo e recursos exigidos e como ele será administrado.

BIBLIOGRAFIA

BARROS NETO, B.; SCARMINO; I. S. BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 2.ed. Editora da Unicamp. Campinas, 2003.