

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DA
ADSORÇÃO DE CORANTES EM CARVÃO ATIVADO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Roger Gallon

**Santa Maria, RS, Brasil.
2011.**

MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM CARVÃO ATIVADO

por

Roger Gallon

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**

Orientador: Prof. Marcio Schwaab

**Santa Maria, RS, Brasil.
2011.**

**Universidade Federal De Santa Maria
Centro De Tecnologia
Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

**MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DE
CORANTES EM CARVÃO ATIVADO**

elaborada por
Roger Gallon

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

Comissão Examinadora

Marcio Schwaab, Dr.
(Presidente/Orientador)

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

André Luís Alberton, Dr. (PUC-Rio)

Santa Maria, 30 de Setembro de 2011

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM CARVÃO ATIVADO

AUTOR: ROGER GALLON

ORIENTADOR: MARCIO SCHWAAB, Dr.

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de Setembro de 2011.

A adsorção de corantes têm sido extensivamente estudada nas três décadas passadas. Entretanto, muito devido à dificuldade de se implementarem procedimentos numéricos, estes estudos têm sido realizados sem o respaldo estatístico necessário. O objetivo principal desse estudo foi aplicar técnicas avançadas para o planejamento de experimentos e estimação de parâmetros direcionadas para o estudo de adsorção. Como objetivos específicos, pretende-se demonstrar os efeitos causados na qualidade dos parâmetros obtidos e na avaliação da incerteza desses parâmetros, através da região de confiança dos parâmetros quando comparado com técnicas normalmente utilizadas e contribuir, através dos resultados, para desenvolvimento de ferramentas computacionais para o estudo da adsorção de corantes em sólidos. As principais rotinas utilizadas fazem parte do pacote Estima (PEQ/COPPE/UFRJ) que utiliza um método estocástico (Enxame de Partículas) combinado com um método de otimização do tipo Gauss-Newton para a minimização da função objetivo na estimação dos parâmetros. Foram comparadas as incertezas paramétricas obtidas pela aproximação elíptica, por avaliação de diversos pontos obtidos durante a minimização que possuem valor da função objetivo menor ou igual a um certo limite de corte e um método adaptado (SBA) a partir do método do Bootstrap para construção da região de confiança dos parâmetros. Ainda, foi utilizada uma metodologia para discriminação de modelos e estudado os efeitos da linearização de modelos de isotermas de equilíbrio e da correta caracterização do erro experimental. A realização de várias réplicas e a consequente caracterização do erro experimental mostraram-se de extrema importância para o estudo bem como buscar alternativas para obter uma estimativa do erro experimental em condições onde ainda não foi realizado experimento. Foi possível comprovar experimentalmente que os erros na variável quantidade adsorvida realmente não são independentes dos erros na variável concentração de adsorbato no equilíbrio, fato que apesar de conhecido com antecedência até então não foi encontrado na literatura. A comparação entre os modelos lineares e não lineares também demonstrou como o processo de linearização influencia negativamente a correta análise dos dados e a determinação dos parâmetros. Através da análise da distribuição de probabilidades das concentrações de equilíbrio (C_e), foi mostrado que os métodos para construção da região de confiança apresentam melhor desempenho quando a variável dependente é transformada para a distribuição Log-Normal, fazendo a operação logaritmo neperiano de C_e .

Palavras-chave: Modelagem, Otimização, Adsorção.

ABSTRACT

Thesis for the degree of Master of Science
Post-Graduation Program in Process Engineering
Federal University of Santa Maria

MODELING AND PARAMETER ESTIMATION OF DYES ADSORPTION IN ACTIVATED CARBON

AUTHOR: ROGER GALLON

ADVISOR: MARCIO SCHWAAB, Dr.

Date and Local of defense: Santa Maria, September, 30th, of 2011.

The adsorption of dyes on activated carbon has been extensively studied in the past three decades. However, much due to the difficult to implement numerical procedures, these studies have been carried out without the necessary statistical background to make reliable conclusions. The main objective of this work was to perform the early stages of modeling and parameter estimation applied to the process of dyes adsorption on activated carbon, collaborating to the systematization of a computer routines set for the study of such process. The methodology has focused especially on the evaluation of the experimental error influence and linearization of the equilibrium models influence in the values of parameters and its confidence regions. The main routines used are part of a package called ESTIMA (PEQ/COPPE/UFRJ) which uses, basically, a stochastic method (Particle Swarm) together with a Gauss-Newton method in order to minimize the objective function. The parametric uncertainties have been compared by the elliptical approximation, the evaluation of several points obtained during minimization procedure, which are smaller than a determined limit, and an adapted method (SBA) from the Bootstrap method to build the parameters confidence region. Also, a methodology for model discrimination has been used and the effects of model linearization and proper characterization of experimental error have been studied. The realization of several replicates and subsequent error characterization have been shown of extremely importance to the study as the search for an alternative to obtain a more accurate estimate of the error in experimental conditions that have not been performed yet. It has been possible to experimentally show that the error on the amount adsorbed is indeed dependent of the error in the equilibrium concentration of adsorbate solution, a fact that, despite being known a priori, had not been yet demonstrated in other works. The comparison between linear and nonlinear methods also demonstrated how the linearization process negatively influences the correct data analysis and parameter determination. Through de analysis of the probabilities distribution of the equilibrium concentrations of the adsorbate solution (C_e), it has been shown that confidence region methods present a better performance when the dependent variable is transformed to the Log-Normal distribution, using the operation Neperian logarithm of C_e .

Key words: Mathematical modeling, Optimization, Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Fluxograma para discriminação de modelos.....	(28)
Figura 2-1 – Banho térmico com agitação.....	(31)
Figura 3.1 – Q_e do modelo vs. C_e	(42)
Figura 3.2 – Pontos experimentais para alaranjado de metila.....	(50)
Figura 3.3 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável C_e	(51)
Figura 3.4 – Efeito da linearização no alaranjado de metila C_e/Q_e	(52)
Figura 3.5 – Teste de Shapiro-Wilk-Log-Normal.	(53)
Figura 3.6 – Influência do erro no modelo de Langmuir.	(55)
Figura 3.7 – Influência do erro no modelo de Langmuir reparametrizado.....	(55)
Figura 3.8 – Estimação com mínimos quadrados.	(56)
Figura 3.9 – Estimação com mínimos quadrados ponderados.....	(56)
Figura 3.10 – Linearizações, etil-benzeno, 40°C... ..	(57)
Figura 3.11 – Ajuste etil-benzeno 40°C. Langmuir(1) e Freundlich(7).....	(58)
Figura 3.12 – Regiões de confiança - Modelo de Langmuir.....	(61)
Figura 3.13 – Regiões de confiança - Modelo de Langmuir - Log-Normal.	(61)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Experimentos iniciais com ácido acético.....	(32)
Tabela 2.2 – Experimentos iniciais de equilíbrio com alaranjado de metila.	(34)
Tabela 2.3 – Experimentos de equilíbrio com alaranjado de metila - II.....	(35)
Tabela 3.1 – Resultados dos experimentos iniciais com ácido acético.....	(40)
Tabela 3.2 – Resultados dos experimentos planejados.....	(41)
Tabela 3.3 – Evolução da discriminação dos modelos S.P.	(43)
Tabela 3.4 – Com posterior.....	(44)
Tabela 3.5 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 1.	(45)
Tabela 3.6 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 2.	(45)
Tabela 3.7 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 3.	(46)
Tabela 3.8 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 4.	(47)
Tabela 3.9 – Resultados iniciais com alaranjado de metila.	(48)
Tabela 3.10 – Resultados iniciais com alaranjado de metila.	(49)
Tabela 3.11 – Resultados da estimação.....	(50)
Tabela 3.12 – Planejamento para alaranjado de metila.....	(51)
Tabela 3.13 – Fischer	(53)

Tabela 3.14 – χ^2	(53)
Tabela 3.15 – Resultados da estimação (Log-Normal).....	(54)
Tabela 3.16 – Correlação dos parâmetros - Mínimos quadrados.	(56)
Tabela 3.17 – Correlação e Covariância dos parâmetros nas estimações com mínimos quadrados ponderados.....	(57)
Tabela 3.18 – Resultados do ajuste da adsorção do etilbenzeno 40°C.....	(59)
Tabela 3.19 – Etilbenzeno, variação dos parâmetros de Langmuir com a temperatura.....	(59)
Tabela 3.20 – Etilbenzeno, variação dos parâmetros de Freundlich com a temperatura.....	(60)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
LISTA DE TABELAS	VII
SUMÁRIO	IX
INTRODUÇÃO	10
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 Processos de Adsorção	14
1.1.1 Equilíbrio	15
1.2 Estimação de parâmetros e discriminação de modelos	18
1.2.1 Estimação	24
1.2.2 Região de confiança dos parâmetros.....	24
1.2.3 Discriminação de modelos	27
2 MATERIAIS E MÉTODOS	30
2.1 Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros	31
2.1.1 Ácido Acético	32
2.1.2 Alaranjado de Metila	34
2.1.3 Caracterização do erro experimental	35
2.2 Influência dos mínimos quadrados ponderados	36
2.2.1 Comparações das estimações lineares e não linear.....	37
2.3 Propagação dos erros nas regiões de confiança	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros	40
3.1.1 Ácido Acético	40
3.1.2 Alaranjado de Metila	48
3.1.3 Caracterização do erro experimental	51
3.2 Influência dos mínimos quadrados ponderados	54
3.2.1 Comparações das estimações lineares e não linear.....	57
3.3 Propagação do erro nas regiões de confiança	60
CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICE	67

INTRODUÇÃO

O fenômeno de adsorção, seja ela física ou química, é utilizado nos mais diversos ramos da indústria moderna. Sua maior utilização se dá na separação de substâncias, como nos casos de remoção de impurezas de efluentes ou de produtos finais, em linhas de produção (cor, odor ou contaminantes). Ainda, como processo de separação, pode ser citado o seu uso para remoção de parafinas lineares de seus isômeros ramificados e cíclicos.

A adsorção tem grande utilidade também quando promove etapas intermediárias de reações nos processos catalíticos heterogêneos. É com a interação entre adsorbato e adsorvente que ocorre a mudança estrutural do reagente capaz de baixar a energia de ativação de uma determinada reação e fazer com que o catalisador acelere a mesma.

Especialmente no seu uso como equipamento de separação, o projeto de unidades industriais de adsorção rentáveis requer o melhor entendimento possível sobre o comportamento do processo no que diz respeito aos seus dois principais aspectos comportamentais, que são o equilíbrio químico e a cinética química. Os estudos de equilíbrio determinarão a capacidade de uma torre de adsorção, através do potencial químico de adsorção disponível em certo material. Os estudos de cinética servem para determinar comportamentos do processo em relação à resistência à transferência de massa no meio poroso. Isso ajudará a prever o tempo para se atingir a adsorção máxima e se é economicamente rentável esperar até que se atinja esse ponto, por exemplo.

No que se refere ao equilíbrio, existem várias isotermas de adsorção propostas na literatura, sendo a de Langmuir uma das mais utilizadas. Dentre essas isotermas propostas, sabe-se que algumas explicam melhor a adsorção de determinados compostos químicos do que outras, apesar de faltarem muitos estudos e aplicação de critérios estatísticos rigorosos que corroborem tais afirmações.

Vários estudos têm sido realizados sobre casos particulares de adsorção, incluindo a modelagem, ajuste de isotermas com dados experimentais, avaliação de modelos lineares e não lineares. Entretanto, ainda não há metodologias bem

estabelecidas que permitam afirmar, com um nível de confiança escolhido, qual a melhor isoterma para representar um determinado processo de adsorção ou simplesmente afirmar que não há diferença estatística entre as mesmas. Um dos poucos trabalhos conhecidos foi o de Severo (2011), que utilizou análises mais rigorosas para a realização das tarefas de estimação e planejamento, porém, na área de adsorção em colunas cromatográficas.

A falta de estudos mais aprofundados na área de modelagem e estimação de parâmetros dessa reação se deve muito ao fato do grande trabalho matemático e estatístico que deve ser utilizado para obter tais resultados. Aparentemente, há uma resistência ainda causada pela deficiência de algumas décadas passadas em implementar cálculos numéricos computacionais. Associado a isso, existe também a facilidade com que os softwares estatísticos disponíveis comercialmente, apresentam a oportunidade de simplesmente entrar com os dados experimentais e fornecer um resultado para o usuário. Esse resultado é obtido com a utilização ou não de certas hipóteses que passam despercebidas e podem levar a conclusões errôneas.

A escolha dos mínimos quadrados, como função objetivo a ser minimizada nos ajustes da maioria dos trabalhos realizados, pressupõe uma série de considerações sobre experimentos realizados e, conseqüentemente, sobre os dados obtidos, que dificilmente são verificadas antes de se fazer uso dessa ferramenta.

A linearização de modelos, outra prática comum em trabalhos científicos, não somente na área de adsorção, produz mudanças nas variáveis dependentes e independentes que podem modificar os resultados obtidos na estimação dos parâmetros e prejudicar a comparação da eficiência de diferentes modelos.

Somado a isso, ainda temos a determinação do erro experimental e como ele afeta a etapa de estimação, mais especificamente na forma como essa propagação é determinada ou aproximada nos parâmetros estimados. A preocupação com essa etapa final do processo de estimação é ainda pouco difundida. Alguns métodos realizam essa tarefa e produzem uma região de confiança dos parâmetros muito próxima da real, porém necessitam de um esforço computacional bastante grande.

Outros métodos, por utilizarem aproximações da função objetivo podem produzir regiões menores do que a verdadeira e/ou ainda por cima deformadas.

A própria estimação de parâmetros em modelos não lineares, que geralmente é uma tarefa difícil, exige métodos numéricos bastante complexos. As rotinas computacionais necessárias para efetuar esses cálculos já existem, porém encontram-se espalhadas pela internet (quando programadas em linguagem aberta), em softwares de custo elevado, ou ainda, de domínio de poucos pesquisadores. Os softwares fechados mais utilizados nas universidades, por exemplo, mesmo quando realizam regressões não lineares, fazem uso de hipóteses em relação aos dados fornecidos que não são passíveis de serem modificadas e até mesmo visualizadas pelo usuário.

O objetivo principal desse estudo é aplicar técnicas avançadas de planejamento de experimentos, em particular na discriminação de modelos, e de estimação de parâmetros, direcionadas para o estudo de adsorção. Como objetivo específico, pretende-se demonstrar que ocorrem diferenças significativas nos valores e incertezas dos parâmetros decorrentes da utilização de técnicas convencionais, sem rigor estatísticos, comparadas à procedimentos estatísticos mais rigorosos. Desta forma, pretende-se para o desenvolvimento de ferramentas computacionais para o estudo da adsorção de corantes em sólidos.

No primeiro capítulo, é descrita a revisão bibliográfica sobre os aspectos da ciência do processo de adsorção, bem como das metodologias utilizadas para discriminar modelos, planejar experimentos e estimar parâmetros, focando nas realizações das últimas três décadas. Mais especificamente é feita uma apresentação sucinta dos estudos que foram realizados recentemente por outros autores, principalmente no que diz respeito à adequação das diferentes isotermas ao processo de adsorção em carvão ativado. Também aborda os diferentes resultados do tratamento matemático linear e não linear na estimação dos parâmetros dessas isotermas.

No segundo capítulo, MATERIAIS E MÉTODOS, são apresentados os procedimentos efetuados para o levantamento dos dados experimentais. Essa parte encontra-se primeiramente dividida entre ácido acético e alaranjado de metila.

Testes com ácido permitiram avaliar o desempenho do pacote computacional *ESTIMA* para a estimação e planejamento de experimentos. Este capítulo também inclui a definição e preparo dos materiais de consumo utilizados, bem como os métodos de análise e os detalhes computacionais da metodologia usada para a estimação dos parâmetros e discriminação de modelos. Ainda, como estudo de caso, foram utilizados os dados de um trabalho de adsorção da literatura, para analisar a coerência das conclusões obtidas e a avaliação frente à análises estatísticas mais aprofundadas.

No terceiro capítulo, RESULTADOS E DISCUSSÃO, são feitas a descrição e a análise dos resultados obtidos. São detalhados os resultados do planejamento de experimentos para o ácido acético e o alaranjado de metila, das análises de distribuição de probabilidade dos dados experimentais e de suas variâncias. Com o auxílio de gráficos e tabelas, são mostrados e comparados os ajustes de isothermas, variâncias dos parâmetros e as diferentes regiões de confiança obtidas com diferentes metodologias.

No capítulo CONCLUSÕES, são expostos os resultados desse estudo, suas contribuições para o campo de estudo da adsorção e ainda as sugestões para trabalhos futuros que sejam baseados na metodologia proposta aqui.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os adsorventes sólidos mais utilizados podem ser citados a alumina, as zeólitas, a sílica gel e o carvão ativado. A alumina é normalmente utilizada na remoção de água de correntes gasosas. Uma de suas fases mais comumente encontradas nesse tipo de secagem é a γ -alumina pela sua grande área superficial e seus grupos funcionais ativos para moléculas polares, como a água. A sílica gel também é bastante usada para remoção de água por seu forte caráter hidrofílico. É importante ressaltar que pode haver grande especificidade em relação ao adsorventes, adsorbato e condições de operação, impedindo uma conclusão generalizada quanto ao adsorvente que apresenta melhor desempenho.

O carvão ativado é obtido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguida da ativação propriamente dita com a aplicação de vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1000°C) por um determinado período de tempo (RUTHVEN, 1984). Esse tratamento resulta em um material bastante poroso, tipicamente trimodal (micro, meso e macro poros). A superfície das partículas obtidas é essencialmente apolar, o que faz com que esses adsorventes sejam geralmente hidrofóbicos e organofílicos, o que os torna uma boa escolha para a remoção de corantes de soluções aquosas. Observa-se ainda que, dentre os vários tipos de carvão ativado, usam-se aqueles possuidores de poros maiores para fases líquidas, pois possuem menor resistência a transferência de massa.

1.1 Processos de Adsorção

As diferenças mais marcantes entre os processos de adsorção, física e química, estão relacionadas ao número de camadas de adsorbato formadas e a magnitude do calor liberado pela adsorção. O processo físico é o que pressupõe a formação de várias camadas de adsorbato, sendo que, por estarem ligadas por forças fracas, como as de Van de Waals, apresentam um calor de adsorção baixo, comparado, inclusive, com o calor de condensação. Por outro lado, o processo químico, apresenta a formação de apenas uma camada de adsorbato, apresentando essa uma ligação mais forte que a do processo físico, envolvendo trocas de elétrons, o que lhe concede um calor de adsorção relativamente maior que o do primeiro

caso, com uma ordem de grandeza de calores de reação química. Entretanto, deve ficar claro que é possível que o processo físico aconteça sobreposto ao primeiro, depois que uma monocamada de adsorção química ocorra.

Conforme a concentração de adsorbato aumenta, mais camadas são depositadas pelo processo físico e o ponto de equilíbrio fica delimitado pelo tamanho do poro da partícula. Essas etapas de quimissorção e fisissorção juntamente com o seu equilíbrio podem variar bastante na partícula já que as condições não são uniformes em diferentes partes do adsorvente. Ainda, a concentração de adsorbato na superfície externa do material poroso tende a ser maior do que no centro, pelo menos até que o equilíbrio seja atingido. A distribuição dos tamanhos dos poros não é homogênea e dependerá do tipo de material que originou o carvão e das condições de preparo e ativação (RICHARDSON e HARKER, 2002).

As características mencionadas acima vão influenciar diretamente as etapas iniciais da engenharia de processo quando for aplicada para obtenção de um sistema de adsorção, como disponibilidade da matéria-prima, no caso o carvão ativado, tipo de substância que se deseja separar, etc. Dentre elas, entretanto, o equilíbrio é a que interessa mais ao presente estudo.

1.1.1 Equilíbrio

O estudo do equilíbrio no processo de adsorção tem a mesma importância que em qualquer outro processo que seja movido pelo gradiente de potencial químico. É através do conhecimento das equações governantes dessa etapa que se podem efetuar as etapas seguintes necessárias para a modelagem e simulação de equipamentos de adsorção, sejam eles em batelada ou em torres de adsorção contínuas.

As equações mais utilizadas na adsorção são oriundas de derivações matemáticas baseadas também nesses dois aspectos, ora no equilíbrio termodinâmico ora na cinética. Um modelo fenomenológico coerente além de se adaptar a uma extensa faixa experimental, como por exemplo, de baixa a alta concentração de adsorbato, ainda deve ser possível de ser deduzido a partir de

qualquer um dos pontos de partida citados acima, já que no equilíbrio, as cinéticas de adsorção e dessorção se igualam.

Uma das isotermas mais utilizadas é a de Langmuir, um dos pioneiros no estudo da adequação matemática dos dados de adsorção. Essa isoterma pode ser obtida a partir de uma abordagem bem simples, considerando que no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais. Ainda, considera-se que a superfície do adsorbato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção, que as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes. Sua equação, na forma mais clássica, é apresentada abaixo:

$$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{K \times C_e}{1 + K \times C_e} \quad (1.1)$$

Onde Q e Q_{\max} representam a quantidade adsorvida e quantidade máxima adsorvida geralmente por unidade de massa do adsorvente, respectivamente. K é a constante de afinidade e C_e a concentração de equilíbrio.

Outra isoterma clássica em estudos de adsorção, que foi originalmente desenvolvida empiricamente, mas também pode ser derivada termodinamicamente, é a isoterma de Freundlich. Essa isoterma foi bastante utilizada, devido à sua capacidade de ajustar bem dados de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e continua sendo usada por outros pesquisadores até hoje. Sua equação é mostrada abaixo:

$$Q = k \times C_e^{(1/n)} \quad (1.2)$$

Uma característica interessante dessa equação, segundo Do (1998), é a de que o parâmetro “ n ” é geralmente maior que a unidade e, à medida que aumenta indica um aumento da não linearidade da isoterma.

Há também espaço para os modelos empíricos de menor relevância. Apesar de geralmente se restringirem a faixas específicas de atuação, várias equações são utilizadas largamente na literatura como, por exemplo, a isoterma de Sips. A isoterma de Sips, também conhecida por isoterma de Langmuir-Freundlich, pelo fato

de ter características semelhantes a essas duas, possui um limite de saturação para concentrações bem altas, mas ainda têm a mesma desvantagem da equação de Freundlich de não representar bem o processo em baixas concentrações.

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{(b \times C_e)^{1/n}}{1 + (b \times C_e)^{1/n}} \quad (1.3)$$

A isoterma de Toth é conhecida pela sua grande adaptabilidade com vários tipos de adsorventes e adsorbato. Acredita-se que sua versatilidade deva-se ao fato de que ela se adapte as duas limitações extremas de concentração. O parâmetro “b”, em 1.3 e 1.4, é análogo a K em Langmuir.

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{(b \times C_e)}{[1 + (b \times C_e)^t]^{(1/t)}} \quad (1.4)$$

As isotermas de Jovanovich e Temkin, apesar não serem tão importantes, apresentam sua utilidade em determinados casos e são apresentadas respectivamente abaixo:

$$Q_e = Q_{\max} [1 - \exp(-b \times C_e)] \quad (1.5)$$

$$V(C_e) = B \times \ln(b \times C_e) \quad (1.6)$$

Aqui, “B” e “b” são parâmetros a serem estimados. A isoterma de Redlich-Peterson surgiu apresentando resultados interessantes quando aplicada na adsorção em peneiras moleculares. A explicação dada pelos autores (REDLICH e PETERSON, 1959) foi de que a isoterma possui limites opostos das de Freundlich e Langmuir e por isso, se adaptaria melhor a determinados tipos de adsorção, como a do exemplo citado acima.

$$Q = \frac{Q_{\max} \times C_e}{1 + (K \times C_e)^g} \quad (1.7)$$

O terceiro parâmetro “g”, assim como “n” e “t” nas isotermas de Toth e Sips, é uma tentativa de compensar a hipótese da superfície ideal da isoterma de Langmuir.

Quando esses parâmetros se afastam muito da unidade, diz-se que a heterogeneidade do sistema é maior.

Há ainda vários outros tipos de isotermas para outros casos particulares, adsorção em multicamadas, adsorção de vários componentes, entretanto, esse estudo fará uso apenas dos modelos citados acima e de algumas linearizações de alguns deles. A determinação de qual modelo representa melhor os dados experimentais irá influenciar diretamente nas equações de balanço de massa e/ou energia que serão usadas para o estudo cinético. É por isso que a etapa do estudo do equilíbrio deve ser minuciosamente realizada, para que agregue o mínimo de incertezas para a etapa seguinte, a cinética da adsorção.

No estudo da cinética, o foco torna-se a resistência à transferência de massa, mais precisamente os efeitos difusivos. Eles irão influenciar o tempo necessário para que a adsorção ocorra nos poros do material e, dessa forma, definir parâmetros como tempo espacial, tempo de desativação do adsorvente, etc. Essas informações ajudarão também a prever manutenções, como substituição de recheio, entre outras. Deve-se ressaltar que, na indústria, a ordem das grandezas é muito maior que a de laboratório, logo, a determinação desses parâmetros, como a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente, é extremamente importante. Uma diferença percentual de poucas unidades nesse valor pode significar prejuízo de centenas ou milhares de reais para uma empresa no fim do ano, dependendo da sua capacidade de operação. Entretanto, o estudo da etapa cinética não fará parte do presente trabalho.

1.2 Estimação de parâmetros e discriminação de modelos

Há um extenso acervo de trabalhos publicados, dedicados a investigar qual isoterma representa melhor o processo de adsorção em materiais porosos. A necessidade de se definir um modelo matemático que represente dados experimentais é muito fácil de ser suprida, o difícil é dizer o quão bem esse modelo matemático se ajusta aos dados obtidos, e quão boas serão as suas previsões para outros pontos onde não se farão experimentos.

Um dos procedimentos mais comuns na área de adsorção é o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas mais conhecidos. Essas isotermas geralmente trazem como variável independente a concentração final do adsorbato em solução e como variável dependente a concentração de adsorbato na fase sólida, sendo essa obtida por balanço de massa. Apesar de a maioria dos modelos de equilíbrio de adsorção serem não lineares, a popularidade de softwares e rotinas para realizar regressões lineares, além da facilidade da sua utilização, faz com que muitas vezes os pesquisadores recorram à linearização do modelo.

Kinniburgh (1986) apresentou de forma bastante objetiva alguns conceitos e consequências da utilização despreocupada da regressão linear em relação à quantificação dos erros experimentais. O autor demonstrou com exemplos práticos, como a estimação com linearizações pode causar mudanças indesejáveis na estrutura da distribuição dos erros e levar a obtenção de parâmetros muito diferentes e tendenciosos. O autor relatou que uma das causas da utilização dessa metodologia por alguns pesquisadores se devia a dificuldade do acesso à rotinas computacionais específicas para estimação não linear, apesar de já estarem disponíveis em alguns centros de pesquisa. Fornece ainda, uma indicação de como proceder para efetuar uma ponderação eficiente dos desvios dos experimentos e de como proceder quando estes forem variáveis ou constantes para todos os experimentos. Kinniburgh alerta que, apesar das consequências do uso de linearizações da isoterma de Langmuir, por exemplo, serem já conhecidas e bem fundamentadas, vários trabalhos continuavam a aparecer utilizando a regressão linear, violando as premissas impostas na teoria em questão. Quase três décadas passadas, e o panorama parece ser o mesmo.

Berges (1997) escreveu sobre as consequências da manipulação matemática utilizada nas linearizações de modelos. No seu trabalho, ele demonstrou através de um exercício com dois conjuntos dados gerados por computador (conjuntos A e B) de forma aleatória, como uma sequência de dados com aparentemente nenhuma correlação ($r = 0,02$), pode apresentar certa conexão entre as variáveis. Nesse caso, fazendo a modificação dos dados originais A e B, e plotando A/B vs. B, uma relação exponencial aparece. Essa, por fim, ainda consegue ser linearizada aplicando-se o logaritmo natural aos dados e fornece um ajuste razoável a uma reta com $r = 0,67$. Esse tipo de correlação forçada é chamada de correlação espúria. Não é difícil

imaginar que se tal correlação pode ser obtida a partir de dados quase que totalmente não correlacionados, também pode aumentar bastante a correlação de dados que já possuam alguma correlação por natureza, como é o caso da maioria dos problemas de estimação de parâmetros. Esse tipo de mudança de variáveis, razão A/B , é um dos mais frequentes em trabalhos onde se lineariza a equação da isoterma de Langmuir.

De acordo com o modelo atual de pesquisa científica, essas perguntas devem ser respondidas com um nível de confiança determinado previamente. Esse número, quando aplicado à previsão de modelos matemáticos não nos garante absolutamente nada sobre um evento isolado, mas nos garante um resultado esperado enquanto forem realizadas infinitas previsões. Enquanto essa for a condição estipulada pelo modelo vigente de pesquisa, deve-se prezar sempre para que tais exigências sejam cumpridas e satisfeitas matematicamente.

A saída algébrica para determinar a qualidade do ajuste de um modelo é calcular a distância de um ponto experimental até o seu valor correspondente calculado pelo modelo. Para realizar essa tarefa, é de extrema importância que se escolha uma função objetivo que permita a análise matemática e estatística proposta. Feito isso, essa função objetivo poderá ser otimizada e usada para encontrar quais as variáveis, no nosso caso os parâmetros, que trarão os pontos calculados mais perto dos obtidos experimentalmente. É importante ressaltar ainda que, para que tudo isso possa ser realizado com o significado estatístico exigido, é necessário o conhecimento dos erros das variáveis medidas nos testes realizados, pois essas incertezas irão transferir-se para as previsões feitas com o modelo usado. Somente com a quantificação e inserção desses erros no processo de estimação teremos a autonomia para escolher quando eles podem ser desprezados. A utilização da teoria da Máxima Verossimilhança possui as características necessárias para essa tarefa.

Sua construção baseia-se fundamentalmente na hipótese de que os dados obtidos possuem distribuição normal. Essa hipótese facilita bastante o tratamento matemático, pois, segundo Bard (1974), esta distribuição tem as seguintes características:

a) geralmente apresenta um comportamento próximo a muitas medidas experimentais;

b) com o aumento do número de medidas, muitas distribuições aproximam-se da distribuição normal;

c) dadas a média e a variância de um conjunto de medidas e usando os conceitos do cálculo variacional, é possível mostrar que a distribuição normal é a que insere a menor quantidade de informações extras ao problema;

d) facilita o tratamento matemático, que permite a definição das distribuições χ^2 e F, de fundamental importância para o estabelecimento de intervalos de confiança dos parâmetros e para o teste da qualidade do ajuste do modelo aos dados.

Outras hipóteses feitas na função de Máxima Verossimilhança para chegar-se na equação final, que inserem o significado estatístico procurado, incluem:

a) a consideração de um vetor \mathbf{z} que contém as variáveis dependentes e independentes.

b) que uma variável medida \mathbf{z}^e possua um valor real \mathbf{z}^* em torno do qual \mathbf{z}^e flutua e de que, dado uma estimativa do erro de medição, \mathbf{V}_e , por obedecer a uma distribuição de probabilidade conhecida, pode-se estimar o valor correto de \mathbf{z}^e maximizando essa probabilidade, ou seja, $P(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^*, \mathbf{V}_e)$.

c) que o valor de \mathbf{z}^* pode ser considerado igual ao calculado pelo modelo, utilizando a hipótese do modelo perfeito e de que os experimentos são bem feitos.

d) pode ser minimizada, após algumas simplificações e considerar que os experimentos são independentes e não possuem correlação, encontrando o ponto mínimo da equação abaixo:

$$L(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} (z_i^e - z_i^m)^T V_{e_i}^{-1} (z_i^e - z_i^m) \quad (1.8)$$

Verifica-se que a equação 1.8, pode ser explicitada em forma de sua dependência dos parâmetros $\boldsymbol{\theta}$, das variáveis experimentais \mathbf{y}^e e \mathbf{x}^e , das variáveis

modelo, \mathbf{y}^m e \mathbf{x}^m , e das variâncias e covariâncias dos mesmos, apresentando a forma abaixo:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x_i^m, \boldsymbol{\theta}))^T V_{ey_i}^{-1} (y_i^e - y_i^m(x_i^m, \boldsymbol{\theta})) + \sum_{i=1}^{NE} (x_i^e - x_i^m)^T V_{ex_i}^{-1} (x_i^e - x_i^m) \quad (1.9)$$

Nessa forma, a função objetivo mostra claramente como é possível considerar na etapa de estimação tanto os erros na variável dependente como na independente. El-Khaiary (2008) realizou um trabalho onde comparou resultados obtidos com diferentes técnicas de regressão como a linear, não linear e a regressão de distância ortogonal (ODR). Essa última, também conhecida por reconciliação de dados, permite levar em conta o erro da variável independente, e, se for preciso estimar os valores reais das variáveis \mathbf{x} , tratando-as como parâmetros extras no processo de estimação. O autor demonstrou como a ODR leva a valores dos parâmetros muito mais precisos do que a estimação linear e não linear. É importante destacar também, que o autor destaca a importância de não apenas escolher o método de regressão mais adequado, mas também, o modelo correto, para determinar o melhor ajuste dos dados. Essa afirmação pode ser considerada já como uma demonstração de carência de uma metodologia de discriminação de modelos para escolher qual oferece melhor perspectiva de representar melhor os dados experimentais.

Os problemas de resolução numérica efetuados por El-Khayari, foram feitos utilizando o método de Levenberg-Marquardt que combina o método do gradiente com o método de Newton, passando do primeiro para o segundo conforme se aproxima da solução, para contornar nas etapas iniciais, possíveis problemas com o cômputo e inversão de matrizes.

Outra associação bastante eficiente, principalmente em problemas onde o número de parâmetros é bastante grande é a de métodos de busca direta, que não usam derivadas, com alguma variação do método do tipo Gauss-Newton, que utiliza o gradiente e a matriz das derivadas segundas da função objetivo (SCHWAAB e PINTO, 2007). A associação do Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995), por exemplo, junto com um método do tipo Gauss-Newton é vantajosa, pois o primeiro, por possuir um caráter de busca mais global, refina a região dos

parâmetros da solução procurada, para que esta seja então finalmente determinada com o segundo método (SCHWAAB, 2005). Deve-se apontar que apesar do caráter global de exploração, geralmente o enxame sozinho já obtém soluções bastante precisas, exigindo do método de Newton apenas algumas iterações para que haja convergência para a solução final. Se esse método híbrido funciona bem com problemas complexos, deve-se apontar que seu desempenho com problemas mais simples também é excelente e pode ser usado da mesma maneira.

Se as variáveis medidas em laboratório podem ser consideradas com grande precisão, então os erros nas variáveis em \mathbf{x} podem ser considerados nulos e o segundo somatório da equação 1.9 pode ser eliminado. Se ainda considerarmos que as variáveis dependentes não possuem correlação, a equação acima pode ser simplificada para a forma conhecida por mínimos quadrados ponderados:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i^m, \boldsymbol{\theta}))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (1.10)$$

A partir dessa forma, não é difícil ver como, ao considerar a variância constante e igual à unidade e apenas uma variável dependente y , pode se chegar à equação dos mínimos quadrados, representada apenas pela soma dos quadrados dos resíduos.

Timmermann et al. (2001) mostraram o interesse em caracterizar os erros nas variáveis dependentes e independentes, inclusive plotando os valores com os respectivos desvios nos eixos x e y , mas não relataram nenhuma investigação sobre a distribuição de probabilidade dos erros. Ainda, utilizaram o método de regressão linear para determinar os parâmetros dos modelos de duas isotermas sem oferecer um suporte teórico sobre a utilização dessa função objetivo. A meta do trabalho dos autores era “resolver o dilema de qual isoterma representava melhor os dados” já que os dois modelos apresentavam valores contraditórios de dois parâmetros com significados físicos semelhantes. Os autores concluíram que uma das isotermas era o melhor modelo. Porém, não mencionaram nenhum artigo, metodologia que dê suporte para que a simples comparação entre os dois ajustes seja o suficiente para a discriminação dos modelos.

1.2.1 Estimação

Ho (2004) menciona a quantidade de trabalhos realizados utilizando linearizações de isotermas sem a preocupação sobre a alteração na estrutura dos erros, bem como a possibilidade de violar as premissas sobre a normalidade e variância do método dos mínimos quadrados. O autor utilizou o teste de Chi-quadrado para avaliar a qualidade do ajuste e métodos lineares e não lineares para as regressões. A conclusão foi de que o teste de Chi-quadrado combinado com a regressão não linear mostrou melhor desempenho. Deve-se destacar, entretanto, que a equação utilizada no citado teste de Chi-quadrado não segue a rigor a distribuição de probabilidades original de Chi-quadrado.

Kumar e Sivanesan (2005, 2006) compararam diversas isotermas utilizando linearizações dos modelos, apesar de citar, nos próprios trabalhos, referências onde esse procedimento é explicitamente desencorajado. Após comparar o método linear e não linear com vários corantes e adsorventes, parece ter chegado à conclusão de que o método não linear é mesmo o mais indicado. Recentemente, Kumar et al. (2008) realizaram um trabalho mais avançado no que diz respeito à análise dos erros experimentais. Utilizando métodos de estimação não lineares, o autor apresentou uma comparação minimizando diferentes funções objetivo baseadas na diferença entre os valores calculados e experimentais. Para as regressões não lineares, utilizou a minimização do coeficiente de determinação (r^2). Entretanto, a utilização do r^2 para comparar variáveis de estrutura diferentes, como é o caso das linearizações, não é correto. Ainda, um r^2 baixo pode ser consequência apenas de um erro experimental grande, não significando um ajuste ruim.

1.2.2 Região de confiança dos parâmetros

A análise estatística dos resultados obtidos em um processo de estimação de parâmetros é o fechamento de uma busca que foi realizada através de hipóteses matemáticas meticulosamente efetuadas. Seria um grande desperdício de esforço científico não obedecer a esse rigor de ordem e método na sua parte final.

Sendo assim, surge a necessidade de afirmar qual a faixa em que se pode afirmar encontram-se os parâmetros buscados. Essa região é chamada de região de confiança e possui também diferentes métodos e aproximações para ser encontrada.

O método mais comum para se obter uma aproximação da região de confiança dos parâmetros é através da aproximação quadrática da função objetivo, levando a uma região de confiança elíptica. Após encontrar o mínimo, $S(\hat{\theta})$, da Função objetivo, $S(\theta)$, faz-se uma expansão em série de Taylor truncada no termo quadrático, obtendo-se a seguinte equação:

$$S(\theta) = S(\hat{\theta}) + (\theta - \hat{\theta})^T \nabla S_{\hat{\theta}} + (\theta - \hat{\theta})^T \mathbf{H}_{\hat{\theta}}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \quad (1.11)$$

Aqui, θ e $\hat{\theta}$ correspondem ao valor dos parâmetros e valor dos parâmetros no ponto mínimo, respectivamente. Conforme a metodologia descrita por Schwaab e Pinto (2007), se considerarmos que a aproximação de Gauss para o cálculo da matriz Hessiana, \mathbf{H} , é válida e, ainda, sabendo que o gradiente da função objetivo é zero no ponto de mínimo, obtém-se a equação abaixo:

$$S(\theta) - S(\hat{\theta}) = (\theta - \hat{\theta})^T \mathbf{V}_{\hat{\theta}}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \quad (1.12)$$

Utilizando o lado direito da equação acima com o respaldo da distribuição de probabilidade certa, nesse caso a de Fischer, pode-se mostrar que a razão máxima possível entre essa parcela da equação e o mínimo da função objetivo, com um grau de incerteza pré-determinado, encontra-se por:

$$\frac{(\theta - \hat{\theta})^T \mathbf{V}_{\hat{\theta}}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) / GL_1}{S(\hat{\theta}) / GL_2} \leq F(GL_1, GL_2, \alpha) \quad (1.13)$$

Entretanto, deve-se ter mente que a região da elipse, apesar das conveniências geométricas que apresenta na interpretação dos intervalos dos parâmetros, como a simetria em torno do mínimo, é exata apenas para modelos lineares nos parâmetros e obtidos a partir de dados com distribuição normal.

Fugindo dessas condições, ficará dependendo da qualidade da aproximação quadrática.

Se pegarmos, porém, o lado esquerdo da equação 1.12, também com a distribuição de probabilidades adequada, obteremos uma região de confiança que não está limitada à forma elíptica conhecida por região de verossimilhança.

$$S(\boldsymbol{\theta}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \left[1 + \frac{GL_1}{GL_2} F(GL_1, GL_2, \alpha) \right] \quad (1.14)$$

Essa forma de calcular a região de confiança, mesmo quando usada para modelos não lineares nos parâmetros (o que ignora algumas hipóteses da sua construção, como a de que a operação “ $S_{\boldsymbol{\theta}} - S_{\boldsymbol{\theta}_{\min}}$ ” possui distribuição chi-quadrado) terá um erro somente de tamanho, vinculado ao valor da distribuição de Fischer, porém, manterá a forma muito próxima da verdadeira.

Para que fosse possível encontrar uma região de confiança dos parâmetros muito perto da real, Efron e Tibshirani (1993) desenvolveram um método chamado Bootstrap. Esse método consiste em realizar uma regressão com um conjunto inicial de dados, e ao final, de posse do erro de predição, usá-lo para perturbar os dados iniciais com valores aleatórios. Por fim, realizar tantas minimizações quantos forem os novos conjuntos de dados experimentais obtidos com essas perturbações e assim obter um amplo conjunto de parâmetros.

Ao encontro disso, Joshi et al. (2006) fizeram uma extensa análise do erro dos parâmetros, através de diferentes métodos. Também fizeram uso de modelos reparametrizados para diminuir a correlação dos parâmetros obtidos. Pode-se destacar a comparação feita entre os intervalos de confiança obtidos pelos métodos da Matriz de Informação de Fisher, FIM, e o método do Bootstrap. Os autores chegaram à conclusão de que os intervalos construídos com o método do Bootstrap são maiores que os encontrados por métodos tradicionais. Essa conclusão é muito provável, visto que o método do Bootstrap encontra uma distribuição dos parâmetros bem próxima da real, por não realizar nenhuma aproximação das funções utilizadas nos seus cálculos. A única hipótese do método que deve ser satisfeita é de que as variáveis tenham distribuição normal. Entretanto, os autores utilizaram uma função

objetivo de mínimos quadrados, com erro relativo constante, sem apresentar análises que corroborassem essa hipótese.

O método do Bootstrap possui um inconveniente de necessitar de muitas minimizações de dados que podem possuir vários experimentos e modelos com vários parâmetros. Entretanto, o aspecto mais questionável desse método diz respeito ao erro de predição. Esse erro é aproximado por um valor constante (igual ao valor da função objetivo dividida pelos graus de liberdade), o qual é usado como medida do desvio padrão no valor da variável de saída para gerar os novos conjuntos de dados e seus respectivos parâmetros.

Talvez o estudo da parte que trata da incerteza e da determinação das faixas de confiança dos parâmetros só perca, em carência de exemplos na literatura, para outro problema já citado durante essa revisão, o de discriminar entre uma série de modelos possíveis, definindo qual o que representa melhor os dados experimentais.

1.2.3 Discriminação de modelos

A partir desse processo de discriminação entre modelos faz surgir a necessidade de se realizarem experimentos que tenham como finalidade fornecer o desempenho dos vários possíveis modelos na região experimental de interesse. Da mesma forma que a etapa de estimação, espera-se que o planejamento desses experimentos seja realizado de uma forma que possa ser respaldado pelos fundamentos estatísticos e que não ofereça nenhum tipo de tendência nos resultados.

Apesar de existirem mais metodologias de planejamento que visam outros objetivos, o foco desse trabalho será o planejamento para discriminação de modelos. O planejamento fatorial, por exemplo, que possui bastante uso no chamado estudo de superfície de resposta, sabe-se que apenas demonstra relações lineares entre as variáveis. Para obter relações de grau maior entre as variáveis, geralmente, o planejamento leva a números de experimentos que não são praticáveis. Ainda, sua versão modificada para demonstrar relações quadráticas e realizar menos experimentos, o método delineamento central composto, fica de uso limitado nas situações onde há relações não lineares entre as variáveis.

De acordo com Schwaab et al. (2008), as etapas para a discriminação de modelos podem ser resumidas de acordo com o fluxograma da figura 1.1. No seu trabalho, são apresentadas as evoluções mais significativas da metodologia de discriminação de parâmetros desde os trabalhos iniciais de Hunter e Reiner (1965), passando pelos trabalhos de outros pesquisadores como Froment (1975), Box e Hill (1967) até as próprias contribuições do grupo de trabalho de Schwaab que são mostradas a seguir.

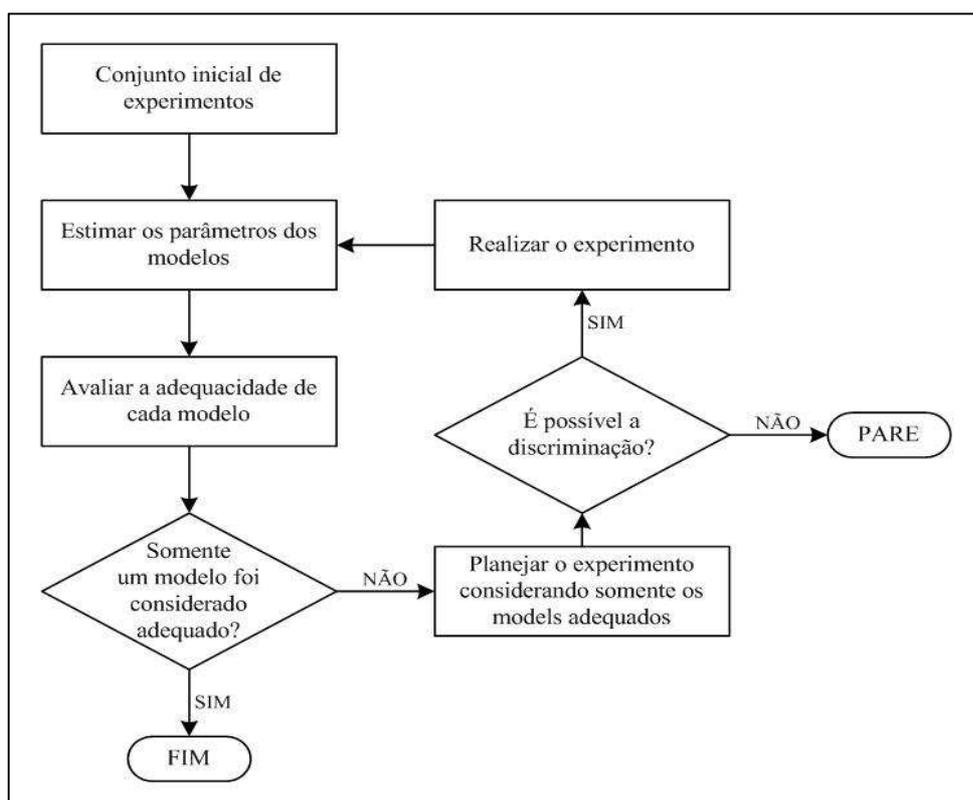


Figura 1.1 – Fluxograma para discriminação de modelos.

Os autores propõem um algoritmo que tem como objetivo a maximização de um discriminante D tal que:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z [Y_m - Y_n]^T \times \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} \times [Y_m - Y_n] \quad (1.15)$$

A matriz $\hat{\mathbf{V}}_{m,n}$ é chamada de matriz de covariância posterior das diferenças entre os modelos. P representa a probabilidade relativa de cada modelo, calculada a partir da distribuição Chi-quadrado aplicado à soma dos quadrados dos resíduos da estimação dos parâmetros do modelo. Esse valor é ponderado por Z que pode ser

usado pelo usuário para aumentar ou diminuir a sua confiança nos resultados dos modelos e de como eles afetarão a discriminação. Altos valores de Z , para Z maior do que um, aumentam o valor do discriminante geralmente levando a um número menor de experimentos necessários para encontrar o melhor modelo e vice-versa, para Z menor do que um (SCHWAAB et al., 2006).

Um ponto interessante dessa metodologia diz respeito à matriz $\hat{V}_{m,n}$. É essa matriz que carrega consigo as informações referentes às variâncias experimentais e às variâncias de predição de cada modelo. O cálculo da matriz de covariância de predição pode ser efetuado tanto levando em consideração o erro de predição que se espera encontrar na nova condição experimental planejada como não. No trabalho de Schwaab et al. (2008), foi demonstrado como a consideração da diminuição no erro de predição da nova condição experimental, que ocorre pela realização de um novo experimento, faz com que o discriminante entre os modelos seja maior e facilita o processo.

Essa metodologia foi desenvolvida também por Donkels et al. (2009), a partir de uma abordagem um pouco diferente. Em seu trabalho, os autores fazem uso da Matriz de Informação de Fisher e mencionam, inclusive, que essa matriz é obtida também em determinadas aproximações da matriz de covariância dos parâmetros. A utilização das informações dos experimentos já feitos para prever a diminuição da incerteza na predição do experimento planejado é referida pelos autores como *Anticipatory Design*. Independente das terminologias, tanto o estudo desses autores quanto de Schwaab et al. (2008), demonstraram um desempenho bastante satisfatório na utilização dessa metodologia para a discriminação de modelos.

Esse discriminante procura uma condição experimental nova, dentro da região de busca determinada pelo usuário, onde a divergência entre a resposta dos modelos m e n será a maior possível e é calculado a partir de todas as combinações de pares de modelos rivais.

Como se configura assim um problema de otimização, ele pode ser resolvido com o auxílio das mesmas rotinas computacionais utilizadas para estimação, porém adaptadas para a situação proposta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se nos experimentos, erlenmeyers de 250mL, tubos de ensaio de 30 e 40mL e pipetadores automáticos de 20-200 μ L e 500-5000 μ L. Para todas as pesagens, foi utilizada uma balança analítica SHIMADZU modelo AY220. As análises de concentração destes experimentos foram realizadas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800.

Todos os experimentos com ácido acético foram realizados em um Banho Dubnoff Microprocessado modelo DI 950M, com agitação suficiente para assegurar uma boa homogeneização no seio do líquido e com set point de temperatura em 27,5 °C.

Quanto ao material de consumo, foram utilizados água deionizada, alaranjado de metila P.A. da marca Vetec, carvão ativado Vetec, com granulometria 60/32 mesh e ácido acético glacial PA, pureza 99,7% (vetec).

Obtiveram-se as soluções de ácido acético através de dissolução do ácido acético glacial em um erlenmeyer contendo a quantidade de água necessária, visto que a variação de volume é pequena. Depois de adicionar o carvão ativado na quantidade necessária, agitava-se um pouco para liberar ar preso nos poros e colocava-se o erlenmeyer no banho térmico pelo tempo de uma hora. Depois de atingido o equilíbrio, retirava-se uma amostra de 10 mL e titulava-se com hidróxido de sódio.

Para a segunda parte do estudo, usando corante alaranjado de metila, foi utilizado o mesmo banho, porém com o *set point* da temperatura em 30 °C. No procedimento das análises da concentração de equilíbrio, foram feitas algumas mudanças. Na tentativa de diminuir ao máximo o erro experimental causado por pesagens, pipetações e manuseio do operador, prosseguiu-se da seguinte forma: - quando eram retiradas amostras, essas não eram medidas por volume, mas sim por massa. As quantidades de água usadas para diluição antes de colocar no espectrofotômetro também eram pesadas. Quando necessário, era feito uma correção da densidade da solução com a temperatura da mesma, considerando a densidade da solução como sendo igual a da água (hipótese testada previamente).

Primeiro fez-se uma solução mãe de concentração elevada, 1000 mg/L, que era utilizada nas diluições. Feito isso, uma curva de calibração foi elaborada no espectrômetro (Apêndice A). Sempre que uma solução mãe era feita novamente, uma nova curva de calibração era realizada. Fez-se primeiramente uma varredura do espectro de 200 nm até 800 nm para determinar qual o comprimento de onda de máxima absorção. Realizaram-se experimentos também para verificar se a solução mãe e, conseqüentemente, amostras, sofreriam degradação comprometendo assim os valores de concentração se medidas no espectrômetro muito tempo após serem armazenadas ou removidas do banho, o que ficou claro que não acontecia.

Os experimentos, realizados no banho térmico Dubnoff, mostrado na Figura 2.1, possuíam equilíbrio térmico variando em no máximo $\pm 1^\circ\text{C}$. Para melhorar a agitação proporcionada por esse sistema, que é longitudinal, os tubos de ensaio foram colocados submersos e alinhados na mesma direção do movimento, proporcionando melhor homogeneização da solução com o adsorvente. Os tubos de ensaio eram vedados com fita veda-rosca e não permitiam a entrada de água do banho térmico.



Figura 2-1 – Banho térmico com agitação. Em destaque, tubos de ensaio e um erlenmeyer, na posição em que eram submetidos ao banho térmico agitado.

2.1 Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros

Para essa tarefa, foi utilizado o *ESTIMA - Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos (PEQ/COPPE/UFRJ)*, programado em linguagem Fortran 90.

Os parâmetros da rotina de estimação utilizada foram: número máximo de iterações, 500, número de partículas, 50, C_1 e C_2 , 1.5 e 1.5, W_o e W_f , 0.95 e 0.75, restrição do passo, 1.5, parâmetro de Bailey, 0.25, tolerância para função objetivo, 10^{-6} , tolerância do passo, 10^{-10} , nível de confiança, 0.95.

Os parâmetros da rotina de planejamento foram: número máximo de iterações, 1000, número de partículas, 100, C_1 e C_2 , 1.5 e 1.5, W_o e W_f , 1.0 e 0.75, restrição do passo, 1.5 parâmetro de Bailey, 0.25, tolerância para função objetivo, 10^{-6} , tolerância do passo, 10^{-10} , nível de confiança, 0.95.

2.1.1 Ácido Acético

Foram feitos 9 experimentos, caracterizando três condições experimentais diferentes em triplicata, conforme a tabela 2.1. As condições iniciais para realizar os experimentos foram retiradas do manual do módulo didático do qual o banho Dubnoff faz parte. Foram preparadas três massas diferentes de carvão e manteve-se constante a concentração inicial do ácido acético bem como o volume da solução inicial.

Tabela 2.1 – Experimentos iniciais com ácido acético.

Experimentos	m (g)	C_0 (mol/L)	V (L)
1,2,3	3,0	0,2	0,1
4,5,6	6,0	0,2	0,1
7,8,9	9,0	0,2	0,1

No cabeçalho, m identifica a massa de carvão ativado, C_0 corresponde à concentração inicial da solução de adsorvente, V é o volume da solução de adsorvente.

Para os experimentos iniciais, após estar de posse dos resultados, foi feita a estimação dos parâmetros dos sete modelos apresentados nas equações 1.1 a 1.7.

Porém, como já foi discutido, um dos grandes inconvenientes da forma como são normalmente realizadas as regressões está no fato de que a variável que deveria ser independente, Q_e , quantidade adsorvida no equilíbrio, é na verdade calculada a partir de C_e , concentração de adsorbato no equilíbrio. Nesse trabalho,

para evitar esse inconveniente, C_e foi tratada implicitamente como a variável de saída, encontrada através do método de Newton-Raphson. Depois de encontrado o valor de C_e , automaticamente foi obtido o valor de Q_e para fins de análise dos resultados.

O balanço de massa feito para determinar a quantidade adsorvida, Q_e , é mostrado na equação 2.1.

$$C_0 \times V + Q_0 \times m = C_e \times V + Q_e \times m \quad (2.1)$$

Sendo Q_0 igual a zero, quando o carvão é novo, m , V e C_0 , massa de carvão, volume de solução do adsorbato e concentração inicial de adsorbato, respectivamente.

No caso da equação referente ao modelo 1, isoterma de Langmuir, a equação foi manipulada conforme demonstrado abaixo. Os modelos 2 a 7, referentes às equações 1.2 a 1.7, não serão demonstrados, mas seguem o mesmo raciocínio.

$$f = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) - \frac{Q_m \times C_e}{(K + C_e)} \quad (2.2)$$

Com a primeira derivada escrita na forma a seguir:

$$\frac{df}{dC_e} = -\frac{V}{m} - \frac{Q_m \times C_e}{(K + C_e)^2} \quad (2.3)$$

E por fim, a reforma recursiva do método de Newton-Raphson:

$$C_e^* = C_e - \frac{f}{df/dC_e} \quad (2.4)$$

Para a estimação de parâmetros, a função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados (Equação 1.10).

Executou-se o planejamento para discriminação de modelos sempre considerando duas hipóteses em paralelo. Primeiro, considerando a discriminação com o uso da matriz de covariância posterior, e segundo, sem considerar a matriz de covariância posterior.

Com isso, outro conjunto de rotinas do ESTIMA fornece a melhor posição experimental que deve ser executada para discriminar os modelos restantes. Para os dois primeiros planejamentos, experimentos 10 e 11, variou-se apenas a concentração (0 a 1 N), mantendo a massa de carvão (10 g) e o volume inicial de adsorbato (0,25 L) constantes. Como o poder de discriminação dos modelos estava baixo, a partir do planejamento 12, foi variada também a massa do carvão na faixa de 0 a 10 g.

2.1.2 Alaranjado de Metila

Como ficou constatada uma grande necessidade do conhecimento do erro experimental nos estudos realizados com ácido acético, primeiramente resolveu-se efetuar experimentos em réplicas para constatar melhor o erro experimental da adsorção de alaranjado de metila em carvão ativado. Para tal, fez-se um levantamento na literatura das condições geralmente utilizadas por pesquisadores da área (Kumar e Sivanesan, 2005, 2006). Baseado nesses trabalhos e nos materiais disponíveis no laboratório, efetuaram-se os experimentos da tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Experimentos iniciais de equilíbrio com alaranjado de metila.

Experimentos	m (mg)	C ₀ (mg/L)	V (L)
1-5	100,0	50	0,250
6-10	100,0	125	0,250
11-15	100,0	200	0,250

No cabeçalho, m identifica a massa de carvão ativado, C₀ corresponde à concentração inicial da solução de adsorbente, V é o volume da solução de adsorbente.

Após realizarem-se os experimentos iniciais, constatou-se a existência de um grande erro experimental nas condições escolhidas. Para dar mais credibilidade, foram repetidos os ensaios da tabela 2.2

Prosseguindo-se com o estudo, fez-se outro conjunto de experimentos com massa de carvão diferente do primeiro visando obter pontos na região final da isoterma de equilíbrio, conforme a tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Experimentos de equilíbrio com alaranjado de metila - II.

Experimentos	m (mg)	C ₀ (mg/L)	V (L)
31-35	10,0	50	0,250
36-40	10,0	125	0,250
41-45	10,0	200	0,250

No cabeçalho, m identifica a massa de carvão ativado, C₀ corresponde à concentração inicial da solução de adsorvente, V é o volume da solução de adsorvente.

O primeiro passo foi tentar identificar valores que podiam ser considerados *outliers*, ou seja, valores que por algum motivo desconhecido apresentaram valores muito diferentes do conjunto de dados.

Assim, deu-se prosseguimento ao processo de estimação considerando a variância de cada réplica como sendo a variância individual de cada ponto experimental, na função objetivo de mínimos quadrados ponderados.

2.1.3 Caracterização do erro experimental

Com o resultado negativo do processo de discriminação, antes de continuar com a análise da influência de considerar a variância constante ou não na função objetivo, foi feito um estudo da distribuição de probabilidades dos dados obtidos, bem como de comparação de variâncias entre as diferentes condições experimentais.

Como vários pontos experimentais encontravam-se em uma região perto da origem, onde pelo impedimento físico de não poder haver concentração menor que zero, geralmente os dados não apresentam uma distribuição normal, foi feito um teste de normalidade para verificar tal suposição. Fez-se então, um teste de Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk, 1965) para ver se os erros possuíam distribuição normal.

Quanto à variância, se puder ser dito com um nível de confiança escolhido, que as variâncias de experimentos diferentes não são diferentes, ela pode ser considerada constante em toda etapa de estimação e o procedimento de mínimos quadrados ponderados se torna o de mínimos quadrados tradicional. O procedimento para a construção do intervalo de confiança das variâncias foi

realizado calculando-se a variância de cada conjunto de réplicas, juntamente com o respectivo limite superior e inferior para um nível de confiança de noventa e cinco por cento conforme Schwaab e Pinto (2008). Depois de obtidos os intervalos os seis intervalos de confiança foram comparados todos entre si para verificar se eram diferentes.

Os valores utilizados para comparar as variâncias com diferentes graus de liberdade e utilizando duas distribuições de probabilidade diferentes, Fischer e Chi-quadrado, encontram-se, respectivamente, nos apêndices K e L. As análises foram feitas em cima da variável C_e , bem como das possíveis transformações obtidas com linearizações. Isso incluiu todas as transformações possíveis como Q_e/C_e , $1/C_e$.

2.2 Influência dos mínimos quadrados ponderados

Na primeira parte, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, que equivale a considerar um erro experimental constante e igual a um. Na segunda etapa, utilizaram-se mínimos quadrados ponderados, onde cada conjunto de dados insere no processo de estimação a sua variância experimental medida através das réplicas.

Para tal, utilizaram-se os quarenta e quatro pontos disponíveis com as respectivas variâncias de cada quintuplicata.

Os modelos utilizados nessa etapa foram apenas os de Langmuir e Freundlich, conforme as equações 1.1 e 1.2. Para efeito de observação da variação da correlação dos parâmetros, ao reparametrizar o modelo, ainda foi utilizado o modelo de Langmuir na forma reparametrizada, conforme abaixo:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C_e}{(K + C_e)} \quad (2.3)$$

Os procedimentos de manipulação algébrica para resolução do modelo e minimização utilizados aqui foram os mesmos da primeira etapa de estimação feita com os sete modelos.

2.2.1 Comparações das estimações lineares e não linear

A não obediência das hipóteses intrínsecas aos métodos de regressão pode prejudicar bastante a obtenção de parâmetros confiáveis. Outra operação que deve ser evitada ao máximo, conforme foi exposto durante a revisão bibliográfica, é a linearização.

Para uma comparação mais efetiva das conclusões equivocadas que podem ser feitas a partir do uso das linearizações de modelos, fez-se uma análise do trabalho realizado por Neves (1995). O seu trabalho envolveu uma minuciosa avaliação da adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado.

Para essa comparação, utilizaram-se os dados do seu trabalho, para reproduzir os resultados obtidos por Neves com a linearização dos modelos e, também, efetuar regressões com modelos não lineares para identificar se as mesmas conclusões podem ser feitas com as duas metodologias.

Os oito modelos utilizados nessa etapa correspondem às isotermas de Langmuir, na sua forma não reparametrizada, Freundlich e as possíveis formas linearizadas dos mesmos:

$$Q = \frac{Q_m \times K \times C_e}{(1 + K \times C_e)} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{(Q_m \times K)} \times \frac{1}{C_e} \quad (2.5)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(Q_m \times K)} \times \frac{1}{Q_m} C_e \quad (2.6)$$

$$Q_e = Q_m - \frac{1}{K} \times \frac{Q_e}{C_e} \quad (2.7)$$

$$\frac{Q_e}{C_e} = Q_m \times K - K Q_e \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{C_e} = \frac{Q_m \times K}{Q_e} - K \quad (2.9)$$

$$Q = k \times C_e^n \quad (2.10)$$

$$\ln Q = \ln k + n \times \ln C_e \quad (2.11)$$

Para a resolução desses modelos, procurou-se representar as mesmas hipóteses utilizadas por Neves, ou seja, o modelo onde $Q_e = f(C_e)$, e a função objetivo é a de mínimos quadrados. A única diferença é de que ao calcular os erros dos parâmetros, foi utilizada uma estimativa de erro experimental igual ao valor da função objetivo dividida pelos graus de liberdade. Esse procedimento é utilizado em muitos casos quando não se possui uma estimativa experimental da variância real dos experimentos.

O foco principal dessa parte do estudo foi identificar a qualidade dos ajustes obtidos pelas duas técnicas de regressão, verificar se os parâmetros possuem variação com a temperatura de acordo com o que se sabe da literatura e, ainda, determinar se os parâmetros encontrados por diferentes linearizações podem ser considerados realmente iguais com um nível de significância de noventa e cinco por cento.

No estudo do processo de adsorção de corantes, também foram avaliados os efeitos das linearizações. Porém, a influência da variância experimental foi caracterizada, as consequências da linearização ficaram muito bem explicitadas, inclusive com a comparação com trabalhos de outro autor. Com isso, foi possível partir para o fechamento do estudo, a propagação do erro experimental na determinação da região de confiança dos parâmetros. Entretanto, com a definição de que os dados não possuíam distribuição normal, várias hipóteses e aproximações utilizadas na obtenção da região de confiança dos parâmetros ficam seriamente prejudicadas. Na tentativa de amenizar essa influência, resolveu-se transformar a variável medida C_e para logaritmo neperiano de C_e , $\ln(C_e)$, e então, verificar se essa variável transformada possuía distribuição normal.

Para verificar essa hipótese, foi realizado novamente testes de Shapiro-Wilk em todas as réplicas transformadas para a distribuição Log-Normal.

De posse dos resultados, ainda para fins de comparação, foi realizada a obtenção das regiões de confiança com os dados tanto na forma Normal, quanto na forma transformada para a distribuição Log-Normal.

2.3 Propagação dos erros nas regiões de confiança

Para a construção da região de confiança dos parâmetros, foram usadas três técnicas diferentes. Foram comparadas as aproximações pelo método da elipse e pela região de máxima verossimilhança. Ainda, conforme já mencionado, o método do Bootstrap, que é uma boa alternativa para se estudar como o erro experimental se manifesta no intervalo de confiança dos parâmetros, foi realizado com uma pequena diferença, sendo doravante chamado de *Samples-based Bootstrap Approximation* (SBA).

De posse de uma amostra do erro experimental para os pontos experimentais, que foram obtidos através das réplicas, foi usado esse erro como uma expectativa do desvio padrão dos dados experimentais. Através de um algoritmo anexado ao Estima, fez-se variarem esses dados experimentais originais dentro da faixa definida pelo desvio padrão obtido. Para cada novo conjunto de dados criado, o Estima realizou uma nova estimação e obteve novos parâmetros e guarda esses valores para formar a região de confiança dos parâmetros. Essa variação dos dados experimentais é mais coerente, pois é feita com base no erro medido através das réplicas e aplicado direto na variável que contém o erro, a variável experimental.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros

3.1.1 Ácido Acético

Conforme mencionado previamente, efetuou-se uma série de experimentos iniciais de adsorção de ácido acético com carvão ativado para uma primeira análise do comportamento do erro experimental. Com a realização de três experimentos em triplicata, foram obtidos os resultados demonstrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados dos experimentos iniciais com ácido acético.

Experimento Nº	Volume (L)	Massa (g)	C_0 (mol/L)	$C_e \times 10^2$ (mol/L)	$Q_e \times 10^3$ (mol/g)
1	0,1	9,0	1,0	9,4	11,8
2	0,1	9,0	1,0	9,7	11,4
3	0,1	9,0	1,0	9,4	11,8
4	0,1	6,0	1,0	11,6	14,0
5	0,1	6,0	1,0	11,6	14,0
6	0,1	6,0	1,0	11,8	13,7
7	0,1	3,0	1,0	15,4	15,3
8	0,1	3,0	1,0	15,4	15,3
9	0,1	3,0	1,0	15,4	15,3

C_0 corresponde à concentração inicial de ácido acético, C_e , concentração de equilíbrio, Q_e , quantidade adsorvida experimental por unidade de massa.

Ao analisar a variável resposta medida (C_e), notou-se uma pequena variabilidade das medidas. Esse fato deve-se provavelmente à técnica utilizada para determinação da concentração de equilíbrio, a titulação com hidróxido de sódio. Essa titulação depende bastante da interpretação visual do operador, bem como da concentração do hidróxido utilizado, onde após acontecer a viragem do indicador, não há como dizer com certeza se a última gota adicionada passou pouco ou bastante da concentração procurada. Essa dificuldade muitas vezes resulta em réplicas com desvio muito baixo, como foi o caso desse estudo.

Alimentando o Estima com os dados iniciais exibidos acima, obteve-se o planejamento sequencial de experimentos demonstrado na tabela 3.2. A tabela também oferece a oportunidade de acompanhar a variação no discriminante dos modelos, conforme são adicionados mais experimentos ao conjunto de dados utilizados para as etapas de estimação e planejamento.

Para o décimo experimento, foi constatado que o discriminante calculado levando em conta a influência do novo ponto na incerteza de predição (Equação 1.15), conforme proposto por Schwaab et al. (2008) é consideravelmente maior que o discriminante obtido no planejamento sem levar em conta a matriz posterior. Isto indica como o procedimento proposto por Scwaab et al. (2008) aumenta o potencial de discriminação dos modelos. (Essa comparação já não é possível de se fazer a partir de NE igual a 10, pois os conjuntos de dados experimentais já não são os mesmos).

Tabela 3.2 – Resultados dos experimentos planejados.

Cond.Exp.	NE	10	11	12	13	14	15	16	17
S.	Massa (g)	10,00	10,00	9,47	10,00	8,47	10,00	10,00	10,00
	C_0 (mol/L)	0,88	0,52	1,00	0,49	1,00	2,00	2,00	0,01
P.	C_e (mol/L)	0,66	0,32	0,76	0,30	0,80	1,69	1,69*	----
	$Q_e \times 10^{-3}$ (mol/g)	2,28	2,02	2,57	1,94	2,41	3,15	3,15	----
	D	150,72	1,32	1,97	0,91	1,09	12,6	1,61	0,88
C.	Massa (g)	10,00	8,63	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	C_0 (mol/L)	1,00	1,00	0,52	0,51	0,50	2,00	2,00	2,00
P.	C_e (mol/L)	0,75	0,80	0,32	0,32	0,29	1,69*	1,69*	----
	$Q_e \times 10^{-3}$ (mol/g)	2,52	2,32	2,06	1,94	2,08	3,15	3,15	----
	D	463,68	1,00	1,41	1,13	0,94	16,62	1,56	0,84

SP sem considerar a matriz de covariância posterior. CP considerando a matriz de covariância posterior. (*) experimentos que não foram repetidos na prática, porém tiveram seu resultado considerado como igual ao experimento 15 SP.

Após a estimação com nove experimentos, o valor do discriminante para o décimo experimento é de 150,72. Porém, ao adicionar o resultado, o valor do discriminante para a realização do próximo experimento planejado baixou para 1,32.

Isso demonstrou, ainda nas primeiras etapas, uma grande dificuldade de obter uma condição favorável para discriminação nas condições estabelecidas.

Essa dificuldade pode ser observada também pelo fato de o planejamento começar a convergir para condições experimentais que se aproximam do limite imposto pelo usuário na rotina computacional ($m = 10$ g e $C_0 = 1,00$ mol/L), conforme são adicionados mais experimentos.

Com a realização de apenas quatro experimentos, o valor do discriminante ficou abaixo do valor mínimo sugerido na literatura (BUZZI-FERRARIS et al., 1983, 1984, 1990) para continuar o planejamento ($D < 1,00$) conseguindo descartar apenas dois modelos, 2 e 6. Para tentar melhorar a capacidade de discriminação, apesar de entrar em uma região onde o erro não era conhecido, liberou-se a região de busca da concentração para o valor de 2,00 mol/L, o que não surtiu efeitos significativos. Após a realização de outros três experimentos, o limite para discriminação foi atingido novamente e decidiu-se então encerrar essa etapa, conseguindo-se o descarte de apenas mais um modelo, o modelo 1. A divergência dos modelos descartados em relação aos pontos experimentais pode ser mais bem visualizada na figura 3.1.

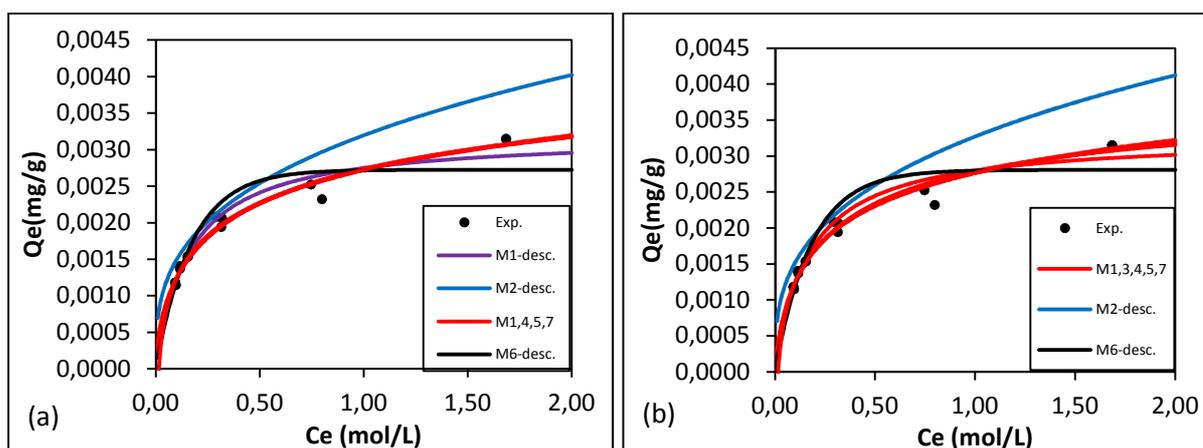


Figura 3.1 – Q_e do modelo vs. C_e . (a) SP, (b) CP.

Na tabela 3.3 são apresentados os dados das estimações sequenciais realizadas, com a progressão após a adição de um novo experimento, para os sete modelos propostos. É possível observar como a probabilidade relativa “P” decresce, como é o caso do modelo 6 e do modelo 1, quando ele está se aproximando de ser descartado.

Tabela 3.3 – Evolução da discriminação dos modelos S.P.

Mod	NE	9	10	11	12	13	14	15	16
1	F	4,900	6,631	6,663	6,737	6,776	6,785	24,370	Desc.
	P	0,126	0,151	0,157	0,175	0,181	0,182	0,029	
2	F	5,809	Descartado						
	P	0,106							
3	F	1,733	4,143	4,160	5,055	5,387	5,457	18,190	19,28
	P	0,177	0,199	0,197	0,193	0,191	0,189	0,117	0,121
4	F	2,715	4,587	4,765	5,709	6,034	6,081	14,800	15,63
	P	0,159	0,185	0,183	0,179	0,180	0,181	0,269	0,285
5	F	2,497	4,375	4,424	5,317	5,660	5,721	17,010	18,02
	P	0,163	0,192	0,191	0,188	0,186	0,186	0,159	0,165
6	F	4,587	4,645	4,931	6,578	7,774	8,226	Descartado	
	P	0,133	0,207	0,197	0,178	0,162	0,160		
7	F	4,477	10,200	10,350	10,820	10,890	11,540	13,670	14,61
	P	0,136	0,066	0,075	0,087	0,100	0,101	0,424	0,429

F corresponde ao valor da função objetivo para a estimação com NE experimentos. P corresponde ao valor da probabilidade relativa de cada modelo.

Ao adicionar o décimo quinto experimento, a função objetivo de quase todos os modelos aumentou muito. É perfeitamente normal já que estão sendo adicionados termos na soma da função objetivo que ela aumente. Entretanto, o aumento anormal apresentado em NE igual a 15 pode ser explicado pelo fato da região de busca da concentração ter sido aumentada de 0 a 1N para 0 a 2N.

Ainda há a possibilidade do planejamento ter determinado uma condição experimental ruim, onde o erro experimental é muito grande ou pela obtenção de algum dado experimental que não ajusta bem ao modelo. Para ajustar o modelo a um ponto ruim, é necessário que o ajuste dos outros pontos seja prejudicado, isso faz com que as parcelas da função objetivo ($Y-Y_m$) aumentem e, conseqüentemente, a função objetivo.

Ficou claro ao compararem-se as tabelas 3.3 e 3.4, que o planejamento com a matriz posterior, para esse estudo, não conseguiu oferecer uma discriminação melhor do que o planejamento sem a matriz posterior. Isso não significa que o procedimento não deva ser encorajado. Uma explicação possível é de que, para as

condições experimentais realizadas, simplesmente, não seja possível tal discriminação de modelos, indicando que mais de uma equação pode representar com fidelidade os dados em questão.

Tabela 3.4 – Com posterior

NE \ Mod.	9	10	11	12	13	14	15	16	
1	F. obj.	4,900	5,340	7,933	8,002	8,483	9,236	21,29	25,68
	Prob.	0,126	0,177	0,168	0,174	0,193	0,185	0,078	0,030
2	F. obj.	5,809	Descartado						
	Prob.	0,106							
3	F. obj.	1,733	4,536	6,312	6,353	7,468	7,776	18,05	19,07
	Prob.	0,177	0,176	0,190	0,195	0,196	0,199	0,133	0,131
4	F. obj.	2,715	4,741	6,512	6,684	7,906	8,208	15,55	16,15
	Prob.	0,159	0,170	0,183	0,185	0,184	0,188	0,248	0,261
5	F. obj.	2,497	4,647	6,454	6,525	7,677	7,983	17,20	18,03
	Prob.	0,163	0,172	0,185	0,190	0,190	0,194	0,162	0,170
6	F. obj.	4,587	5,286	6,786	7,510	10,350	10,350	Descartado	
	Prob.	0,133	0,178	0,205	0,187	0,144	0,159		
7	F. obj.	4,477	7,172	11,840	12,510	12,540	14,320	14,81	15,00
	Prob.	0,136	0,127	0,069	0,070	0,093	0,076	0,373	0,409

F corresponde ao valor da função objetivo para a estimação com NE experimentos. P corresponde ao valor da probabilidade relativa de cada modelo.

Apesar do resultado não apreciável, de não se conseguir chegar a um único modelo válido, conseguiu-se demonstrar, nas tabelas 3.5 a 3.11, uma das características positivas dessa metodologia, que é a diminuição da incerteza dos parâmetros estimados.

Como exemplo, pode-se citar o parâmetro 2 do modelo 1, na tabela 3.5, que após 5 experimentos realizados, tem seu desvio padrão modificado de 0,575 para menos de 0,1.

Tabela 3.5 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 1.

NE	Modelo 1 SP		Modelo 1 CP	
	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10$
9	3,407±0,674	1,783±0,575	3,407±0,674	1,783±0,575
10	2,778±0,166	1,252±0,147	3,045±0,169	1,477±0,151
11	2,791±0,151	1,262±0,135	2,879±0,123	1,337±0,112
12	2,818±0,113	1,285±0,105	2,889±0,117	1,345±0,109
13	2,812±0,109	1,281±0,103	2,867±0,112	1,328±0,105
14	2,807±0,095	1,276±0,092	2,891±0,109	1,346±0,104
15	3,069±0,081	1,512±0,084	3,15±0,089	1,58±0,090
16	Descartado		3,270±0,075	1,687±0,081
17	Plan. parado		Plan. parado	

Tabela 3.6 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 2.

NE	Modelo 2 SP		Modelo 2 CP	
	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10$
9	1,330±0,018	6,071±0,766	1,330±0,018	6,071±0,766
10-16	descartado		descartado	
17	Plan. parado		Plan. parado	

Observou-se que ao final da etapa de planejamento, para alguns modelos como é mostrado na tabela 3.7, a estimação resultou em parâmetros bem maiores, em valor absoluto, dos quais vinham sendo obtidos. Apesar disso, o desvio padrão aumentou também, fazendo com que estatisticamente não se possa dizer que os valores dos parâmetros são diferentes dos anteriores.

Tabela 3.7 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 3.

NE	Modelo 3 SP			Modelo 3 CP		
	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10^3$	$(P_3 \pm \sigma_3)$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10^3$	$(P_3 \pm \sigma_3)$
9	1,607±0,13	0,016±0,08	4,269±2,10	1,607±0,13	0,016±0,080	4,269±2,10
10	2,421±0,18	37,474±28,61	1,417±0,28	2,800±0,24	80,872±53,88	1,203±0,23
11	2,416±0,18	37,689±28,79	1,413±0,27	2,628±0,16	59,298±37,59	1,287±0,23
12	2,550±0,16	54,885±35,20	1,295±0,23	2,631±0,17	61,477±37,36	1,272±0,22
13	2,560±0,17	60,237±37,63	1,258±0,22	2,649±0,18	72,384±43,08	1,206±0,21
14	2,584±0,15	63,972±37,46	1,239±0,21	2,639±0,17	67,117±38,60	1,236±0,20
15	4,043±0,64	494,49±231,7	0,662±0,10	3,676±0,38	335,23±133,4	0,771±0,10
16	4,579±0,81	673,19±304,4	0,603±0,09	3,961±0,42	421,20±154,7	0,719±0,09
17	Plan. parado			Plan. parado		

Tabela 3.8 – Evolução da faixa dos parâmetros para o modelo 4.

NE	Modelo 4 SP			Modelo 4 CP		
	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^4$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10^2$	$(P_3 \pm \sigma_3)$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^4$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10^2$	$(P_3 \pm \sigma_3)$
9	0,039±0,24	0,032±0,19	5,000±3,37	0,039±0,24	0,032±0,19	5,000±3,37
10	25,955±2,11	15,383±2,07	1,234±0,18	30,000±1,79	16,984±3,08	1,123±0,17
11	25,998±0,20	14,876±1,75	1,198±0,15	28,431±0,12	16,606±2,68	1,177±0,17
12	27,551±1,31	14,926±2,14	1,123±0,13	28,408±0,12	15,933±2,21	1,139±0,13
13	27,561±0,12	14,404±2,02	1,095±0,11	28,319±0,12	14,756±2,14	1,080±0,11
14	27,720±0,10	14,374±2,05	1,086±0,11	28,356±0,12	15,204±1,87	1,101±0,10
15	29,425±0,09	9,309±2,49	0,839±0,05	30,508±1,01	11,38±2,38	0,875±0,05
16	29,539±0,97	8,635±2,46	0,816±0,04	30,65±1,02	10,91±2,37	0,856±0,04
17	Plan. parado			Plan. parado		

Outro fator, observado na tabela 3.8, que pode ser apontado como grande obstáculo na discriminação dos modelos foi a ocorrência dos chamados “modelos

dentro de modelos”. No modelo 4, sabe-se *à priori* que se o valor de P_3 se tornar próximo de 1,00 o modelo recai no modelo 1. Como pode ser observado, isso realmente acontece nessas condições analisadas. Entretanto, o planejamento sem posterior descartou o modelo 1 com os 16 experimentos mesmo com o valor de P_3 ficando bem próximo de 1,00.

Ao ser feita uma análise geral do desempenho do planejamento SP e CP, nota-se que o desempenho ruim dos dois para discriminar modelos se manifesta também na análise qualitativa dos parâmetros e suas variâncias. A explicação para esse comportamento é a mesma. A componente de predição posterior em $X_{(N+1)}$ se torna muito pequena em relação ao valor em $X_{(N)}$ levando a um desempenho similar nos dois planejamentos.

Após executar os experimentos planejados pela rotina computacional, não se conseguiu a discriminação dos sete modelos propostos, descartando-se apenas os modelos 2 e 6 na etapa CP e os modelos 1, 2 e 6 na etapa SP.

Ficou clara, durante a realização do procedimento de planejamento de experimentos, a importância da avaliação absoluta do erro experimental e da influência relativa do erro de predição adicionado. Constatou-se, também, a dificuldade de se fazer conclusões sobre resultados obtidos em uma região experimental inexplorada, onde não há conhecimento do comportamento do erro com a mudança das variáveis medidas. Para discriminar modelos, procura-se sempre uma região onde a diferença entre o valor do modelo e o valor experimental seja a maior possível. Quando se adicionou a matriz posterior, diminuiu-se bastante a variação dos parâmetros e, conseqüentemente, o erro de predição. Apesar de não se tratar de uma metodologia conjunta de planejamento e obtenção de parâmetros precisos, como relataram Schwaab et al. (2008), ela proporcionou uma melhor identificação dessa região de melhor discriminação sugerindo que as duas etapas devem caminhar juntas.

3.1.2 Alaranjado de Metila

Tabela 3.9 – Resultados iniciais com alaranjado de metila.

Experimento N ^o	Volume (mL)	Massa (mg)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
1	25	100	50	0,11	12,58
2	25	100	50	0,13	12,58
3	25	100	50	0,12	12,58
4	25	100	50	4,21	11,55
5	25	100	50	0,23	12,55
6	25	100	125	3,86	27,79
7	25	100	125	8,74	26,57
8	25	100	125	2,08	28,24
9	25	100	125	0,14	28,72
10	25	100	125	0,18	28,71
11	25	100	200	9,73	48,68
12	25	100	200	7,32	49,28
13	25	100	200	2,00	50,62
14	25	100	200	0,39	51,02
15	25	100	200	0,24	51,05

C₀ corresponde à concentração inicial de alaranjado de metila, C_e, concentração de equilíbrio, Q_e, quantidade adsorvida experimental por unidade de massa.

Os resultados iniciais com alaranjado de metila estão na tabela 3.9, uma segunda série de experimentos foi realizada para as mesmas condições, porém, a dimensão do erro encontrada foi da mesma grandeza (Apêndice B).

Por outro lado, para condições de baixa C_e e Q_e, o erro apresentou-se ligeiramente menor, tanto na primeira série quanto na segunda. Os resultados encontrados para a parte final da isoterma, tabela 3.10, mostraram um erro experimental bastante grande também.

Tabela 3.10 – Resultados iniciais com alaranjado de metila.

Experimento N°	Volume (mL)	Massa (mg)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
16	25	10	50	14,05	87,42
17	25	10	50	7,14	104,71
18	25	10	50	19,07	74,89
19	25	10	50	19,44	73,96
20	25	10	50	18,90	75,31
21	25	10	125	70,67	130,71
22	25	10	125	82,31	101,61
23	25	10	125	74,73	120,58
24	25	10	125	78,19	111,93
25	25	10	125	79,22	109,36
26	25	10	200	155,59	108,75
27	25	10	200	153,82	113,19
28	25	10	200	148,31	126,96
29	25	10	200	151,77	118,30
30	25	10	200	154,62	111,19

C₀ corresponde à concentração inicial de alaranjado de metila, C_e, concentração de equilíbrio, Q_e, quantidade adsorvida experimental por unidade de massa.

Observou-se, na Figura 3.2, que os erros das variáveis Q_e e C_e não são independentes. Ao olhar a equação 2.2 isso se torna óbvio, pois a variável dependente das condições experimentais é C_e, e Q_e é calculada a partir da anterior. O primeiro termo do lado direito da equação 2.2 corresponde a Q_e e sua derivada é:

$$\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} = -\frac{m}{V}$$

Entretanto, apesar dessa obviedade, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que mostrasse isso experimentalmente. As retas que contém os erros podem ser deduzidas teoricamente e possuem a inclinação referente à razão massa por volume, cruzando o eixo x no valor igual à concentração inicial.

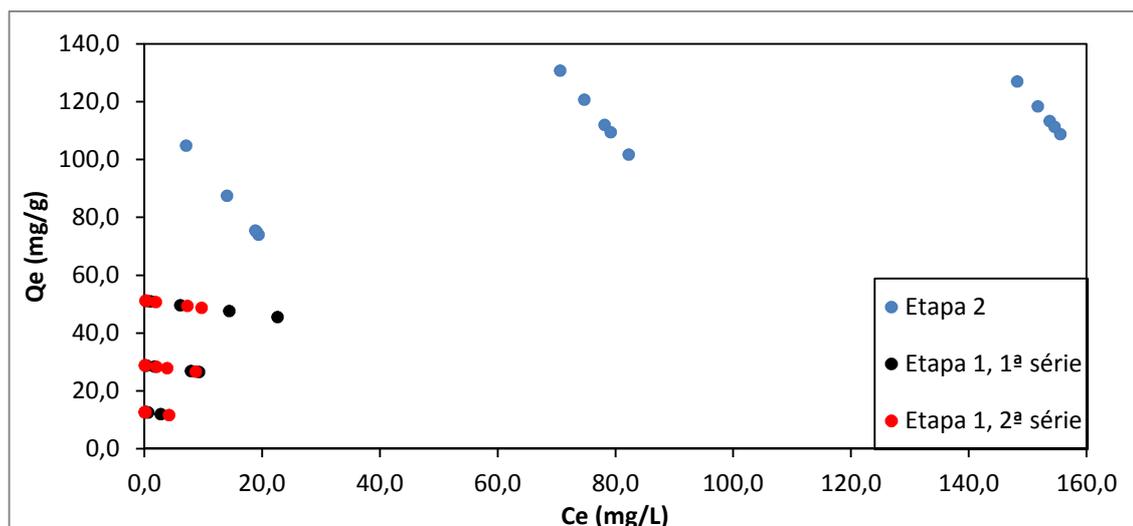


Figura 3.2 – Pontos experimentais para alaranjado de metila. Inclui pontos da segunda série para massa de carvão 100 mg.

A simples remoção de pontos muito afastados das réplicas na tentativa de diminuir a variância experimental resultou na eliminação de apenas um ponto, experimento número 15, da segunda série de dados localizados no apêndice B.

Tabela 3.11 – Resultados da estimação.

Modelo	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^2$	$(P_2 \pm \sigma_2) \times 10^2$	$(P_3 \pm \sigma_3)$	F.obj.	P. relativa
1	12,60±0,37	0,78±0,18	não possui	40,15	0,1781
2	17,97±1,37	20,39±3,29	não possui	60,97	0,0094
3	12,40±0,36	0,47±0,15	1,08±0,00	39,65	0,1712
4	10,17±1,75	0,81±0,15	1,11±0,08	38,58	0,1867
5	12,06±0,48	9650,57±2911,98	1,47±0,65	39,18	0,1779
6	11,84±0,27	9715,25±1750,01	não possui	39,03	0,1942
7	2,10±0,16	224770,00±86984,50	não possui	47,58	0,0825

Nenhum modelo foi excluído, como pode ser visto na tabela 3.11, e os experimentos planejados foram os mostrados na tabela 3.12. Apesar de apresentar um valor de discriminante razoável quando considerada a matriz de covariância posterior, as condições planejadas foram obtidas na fronteira da região de busca,

saindo da região de erro estudada. Como no caso do ácido acético, resolveu-se parar o planejamento.

Tabela 3.12 – Planejamento para alaranjado de metila.

Exp. 46	SP	CP
Massa (mg)	36,6	37,0
C_0 (mg/L)	200,0	200,0
D	11,67	15,23

SP, sem matriz de covariância posterior. CP, com posterior. D, discriminante.

Novamente, o desconhecimento do erro em regiões experimentais não avaliadas se tornou inconveniente. Uma saída para esse problema pode ser encontrada através do trabalho de Alberton et al. (2009), onde através de uma aproximação por série de Taylor, o erro experimental pode ser aproximado em condições diferentes, as quais seriam os novos pontos experimentais. Essa metodologia pode ser uma alternativa para ser testada em trabalhos futuros.

3.1.3 Caracterização do erro experimental

Os testes de normalidade indicaram que os dados obtidos nos experimentos iniciais para algumas condições não possuem distribuição normal, enquanto que em outras condições não se pode garantir que não possuam distribuição normal como pode ser observado na figura abaixo.

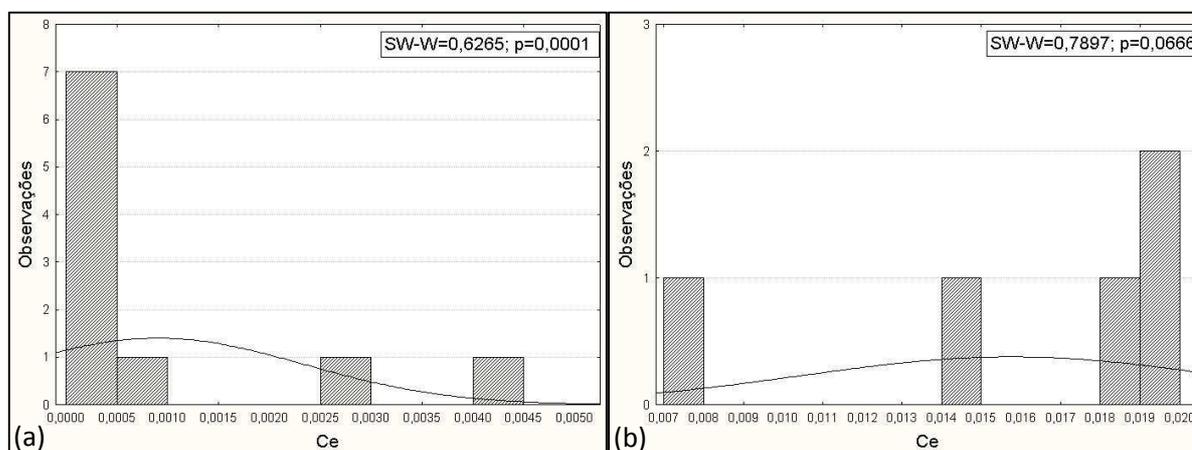


Figura 3.3 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável C_e . (a) $C_0=50\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=50\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

Entretanto, deve-se considerar que apesar de a literatura indicar que o teste de Shapiro-Wilk possa ser utilizado em amostras a partir de três elementos, não é coerente supor que o seu poder de discriminação seja o mesmo em tais circunstâncias. Os resultados do teste para as outras condições experimentais encontram-se no apêndice G e H.

Na construção dos intervalos de confiança da variância, em todos os casos analisados, somente um obteve variâncias iguais ao comparar todas as réplicas entre si (Figura 3.4), nas linearizações onde há a transformação da variável em C_e/Q_e . Porém foi possível mostrar como a estrutura dos desvios fica seriamente prejudicada.

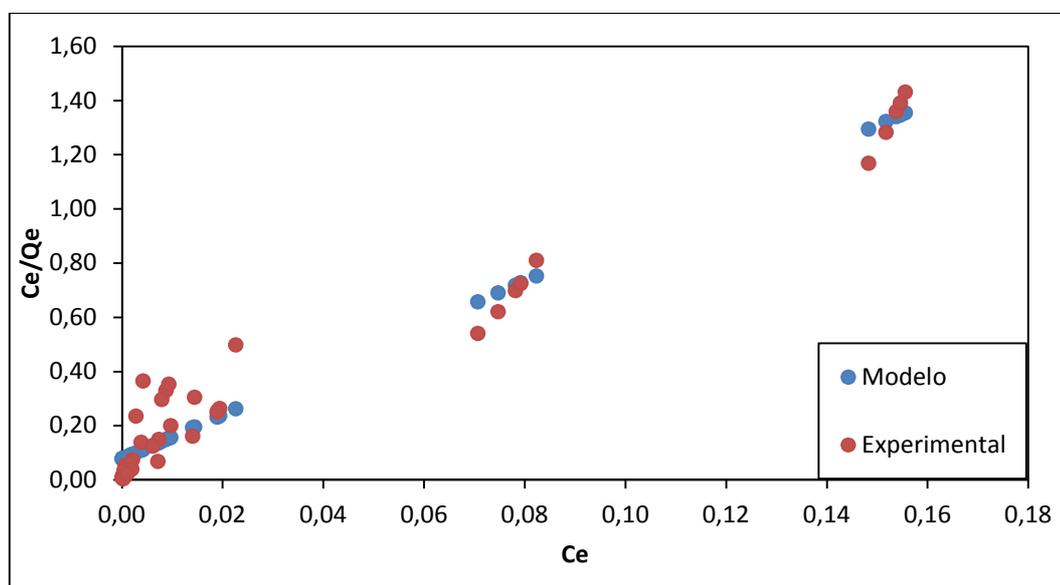


Figura 3.4 – Efeito da linearização no alaranjado de metila C_e/Q_e .

Quando plota-se os pontos experimentais e do modelo obtidos com a regressão não linear, os pontos ficam bem distribuídos conforme será mostrado na etapa de estudos seguinte.

Nos outros casos, o resultado foi semelhante ao demonstrado nas tabelas 3.13 e 3.14, ou seja, há sempre duas ou mais condições experimentais que possuam variância diferente, o que invalidaria a hipótese necessária para a utilização de qualquer valor constante como estimativa do erro experimental para todas condições.

Tabela 3.13 – Fischer

Variâncias	Exp. 11-20	Exp. 21-30	Exp. 31-35	Exp. 36-40	Exp. 41-45
Exp. 1-10	0,141	0,037	0,073	0,102	0,243
Exp. 11-20		0,259	0,514	0,719	1,719
Exp. 21-30			1,986	2,778	6,639
Exp. 31-35				1,399	3,343
Exp. 36-40					2,390

Células marcadas em cinza representam variâncias diferentes.

Tabela 3.14 – Chi²

Variâncias	Exp. 11-20	Exp. 21-30	Exp. 31-35	Exp. 36-40	Exp. 41-45
Exp. 1-10	≠	≠	≠	≠	=
Exp. 11-20		=	=	=	=
Exp. 21-30			=	=	=
Exp. 31-35				=	=
Exp. 36-40					=

Células marcadas em cinza representam variâncias diferentes.

Com a variável medida sendo transformada para logaritmo natural de x , os testes de normalidade foram novamente inconclusivos, visto que em alguns dados foi possível rejeitar a hipótese nula de que os dados vieram de uma distribuição normal. Os testes mostrados na figura 3.5 foram os dois únicos das seis séries, que após serem transformados para Log-Normal obtiveram rejeição da hipótese nula no teste de normalidade. Os resultados do teste para as outras condições experimentais encontram-se nos apêndices I e J.

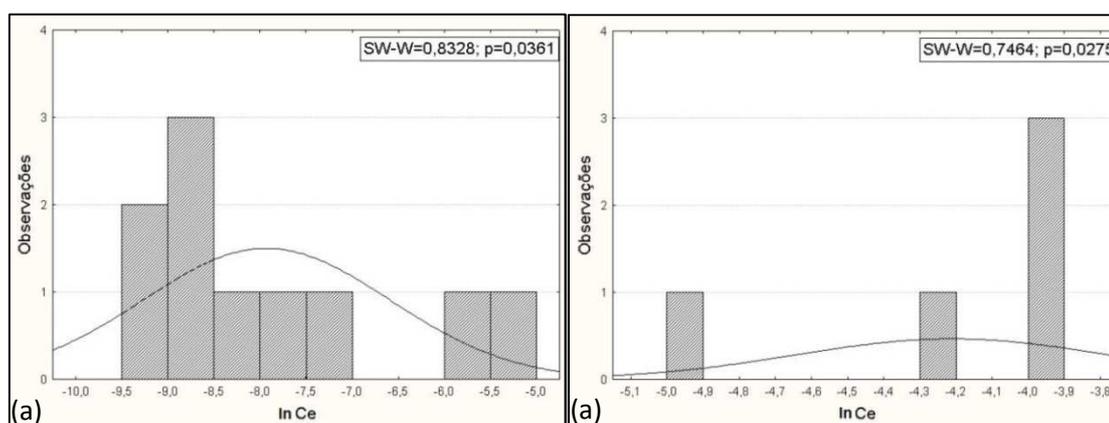


Figura 3.5 – Teste de Shapiro-Wilk-Log-Normal. (a) $C_0=50\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=50\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

Apesar disso, o p-valor, dos testes que excluíram a hipótese nula na primeira etapa, aumentou após a transformação da variável. E o p-valor dos testes que reportavam normalidade não sofreu grandes mudanças. Isso mostra que apesar de não se poder garantir que os dados possuem distribuição normal, nem log-normal, a transformação se mostra melhor em um número maior de testes de normalidade, quatro de seis, do que quando feitos os testes com a variável normal.

Os resultados da estimação com a variável modificada para distribuição Log-Normal estão na tabela 3.15. O planejamento para experimentos com a variável na forma $\ln(C_e)$ exigiria adaptações na rotina Estima, devido às implicações matemáticas da transformação na variável C_e , e, portanto, não foi realizado.

Tabela 3.15 – Resultados da estimação (Log-Normal)

Modelo	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^2$	$(P_2 \pm \sigma_2)$	$(P_3 \pm \sigma_3)$	F.obj.	P.relative
1	12,19±0,31	259,44±68,47	não possui	40,60	0,1921
3	12,44±0,63	0,007±0,009	0,89±0,17	40,24	0,1830
4	12,46±1,55	0,003±0,001	0,98±0,06	40,57	0,1780
5	12,50±0,84	311,44±142,09	0,83±0,29	40,32	0,1818
6	11,80±0,27	169,66±37,65	não possui	44,74	0,1331
7	1,79±0,11	5867,82±2130,45	não possui	44,81	0,1320

O modelo 2 não é apresentado aqui, pois foi descartado na primeira etapa de estimação.

3.2 Influência dos mínimos quadrados ponderados

Na comparação entre as regressões utilizando mínimos quadrados, que equivale a considerar um erro experimental constante, e mínimos quadrados ponderados, observou-se que nessa última, a curva do modelo passa mais perto da região onde a concentração de pontos experimentais é maior, como era esperado (Figura 3.6). Entretanto, deve-se salientar que o impacto maior da utilização dos mínimos quadrados ponderados aparece nos valores dos parâmetros e no seu intervalo de confiança.

A distribuição dos desvios experimentais e dos próprios pontos experimentais foi mais homogênea e bem efetuada em contraste com o que aconteceu no exemplo de linearização mostrado na figura 3.4.

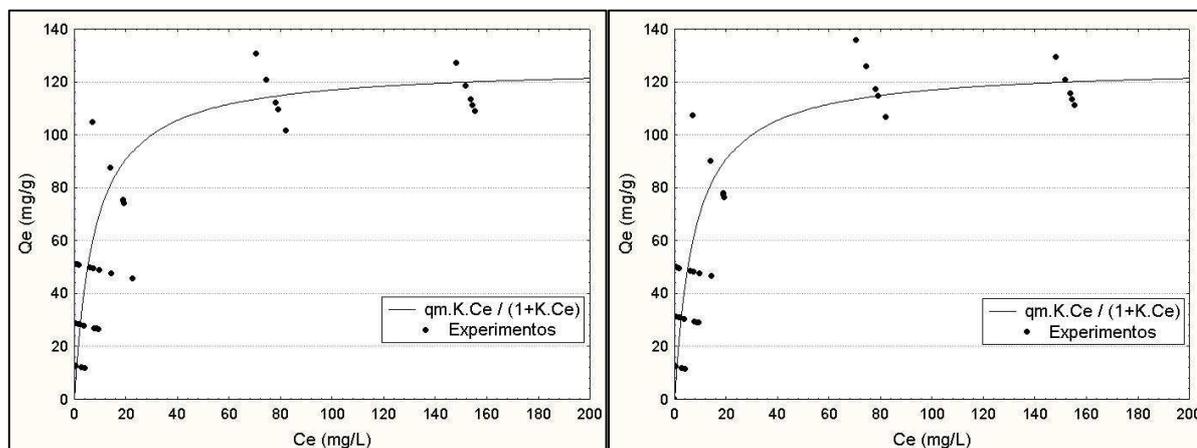


Figura 3.6 – Influência do erro no modelo de Langmuir. (a) Mínimos quadrados. (b) Mínimos quadrados ponderados.

Quando usado o modelo de Langmuir reparametrizado para ser avaliado em relação ao uso da variância experimental (Figura 3.7), o resultado foi o mesmo que para o modelo de Langmuir clássico, melhor ajuste do método ponderado.

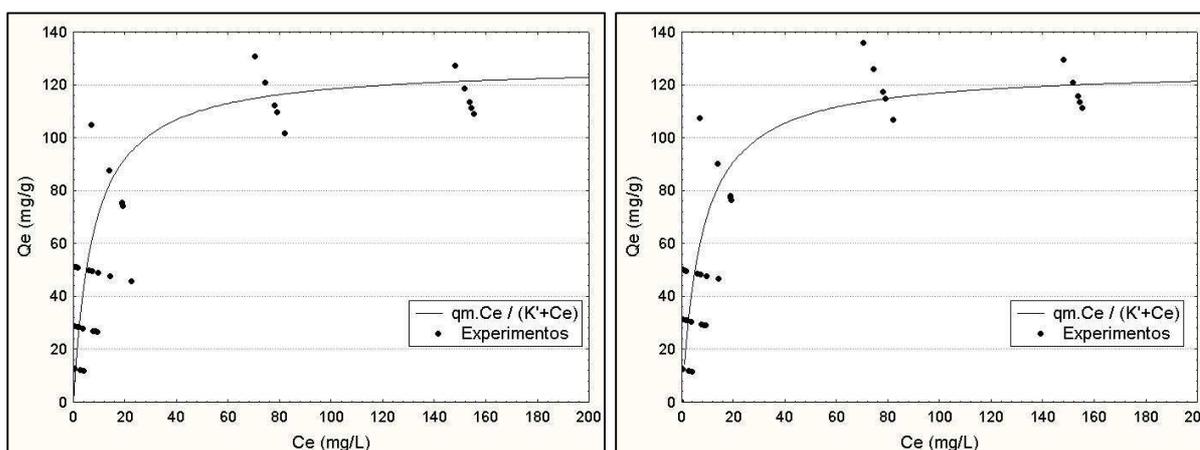


Figura 3.7– Influência do erro no modelo de Langmuir reparametrizado. (a) Mínimos quadrados. (b) Mínimos quadrados ponderados.

As estimações dos dois modelos de Langmuir, com mínimos quadrados apresentaram o mesmo resultado na estimação, como pode ser visto na figura 3.8. Esse resultado é o esperado, já que a reparametrização não pode alterar o valor mínimo da função objetivo, apenas as correlações dos parâmetros.

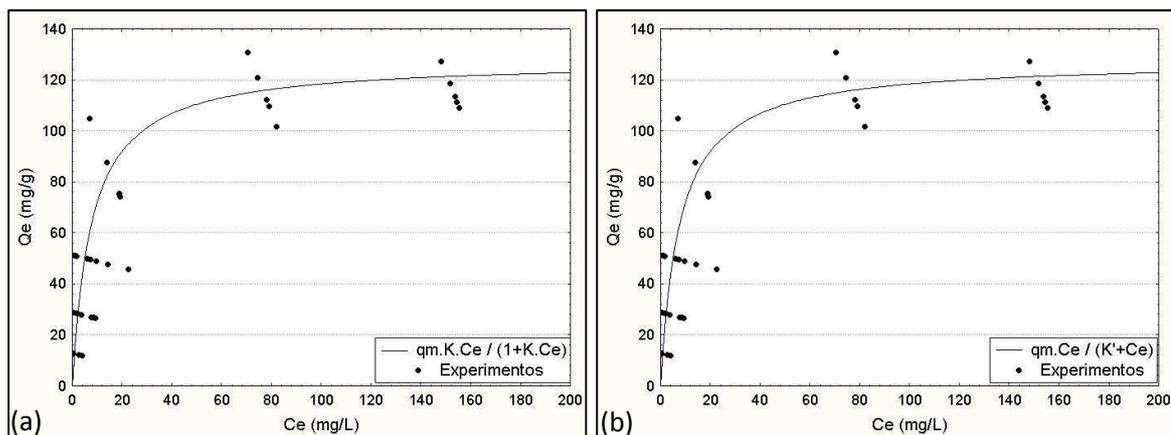


Figura 3.8 – Estimação com mínimos quadrados. (a) Langmuir. (b) Langmuir reparametrizado, K' corresponde a $1/K$.

A análise da correlação revelou que não houve diminuição da mesma com a reparametrização com essa técnica de regressão, conforme a tabela 3.16. A única diferença ocorreu no sinal da correlação devido ao fato de que P_2 em um modelo é o inverso de P_2 no outro.

Tabela 3.16 – Correlação dos parâmetros - Mínimos quadrados.

		1,000	-0,670		1,000	0,670	
(a)		-0,670	1,000		0,670	1,000	
		a) Langmuir. b) Langmuir reparametrizado.					

Na comparação seguinte (Figura 3.9), agora usando mínimos quadrados ponderados, o processo de estimação encontrou o mesmo resultado para as duas formas do modelo de Langmuir, da mesma maneira que a regressão não ponderada.

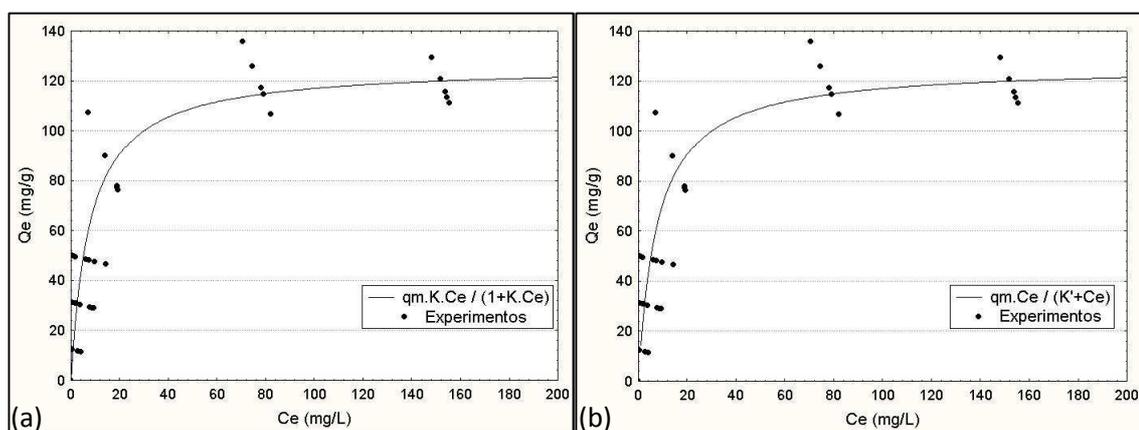


Figura 3.9 – Estimação com mínimos quadrados ponderados. a) Langmuir. b) Langmuir reparametrizado, K' corresponde a $1/K$.

A análise das correlações e matrizes de covariâncias, mostradas na tabela 3.17, mostrou que a correlação entre os parâmetros novamente não sofreu alteração.

Tabela 3.17 – Correlação e Covariância dos parâmetros nas estimações com mínimos quadrados ponderados.

(a)	$\begin{vmatrix} 1,00 & -0,64 \\ -0,64 & 1,00 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1,40E-05 & -7,28E-02 \\ -7,28E-02 & 9,20E+02 \end{vmatrix}$	(b)	$\begin{vmatrix} 1,00 & 0,64 \\ 0,64 & 1,00 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1,40E-05 & 4,45E-06 \\ 4,45E-06 & 3,44E-06 \end{vmatrix}$

A variância do parâmetro P1 permaneceu inalterada. Quanto ao parâmetro P2, devido à transformação da reparametrização, utilizou-se o erro relativo para compará-lo. O erro relativo, que é a divisão entre a variância do parâmetro pelo seu valor ao quadrado, foi idêntico nos dois casos.

3.2.1 Comparações das estimações lineares e não linear

Os resultados das linearizações dos oito modelos mostraram claramente, como pode ser visto nos modelos linearizados Langmuir(2) e Langmuir(3) na figura 3.10, o efeito dessa operação na estrutura dos erros da estimação. Ocorreram acumulações de pontos experimentais na região inicial do eixo das coordenadas, juntamente com uma distribuição assimétrica entorno da reta do modelo.

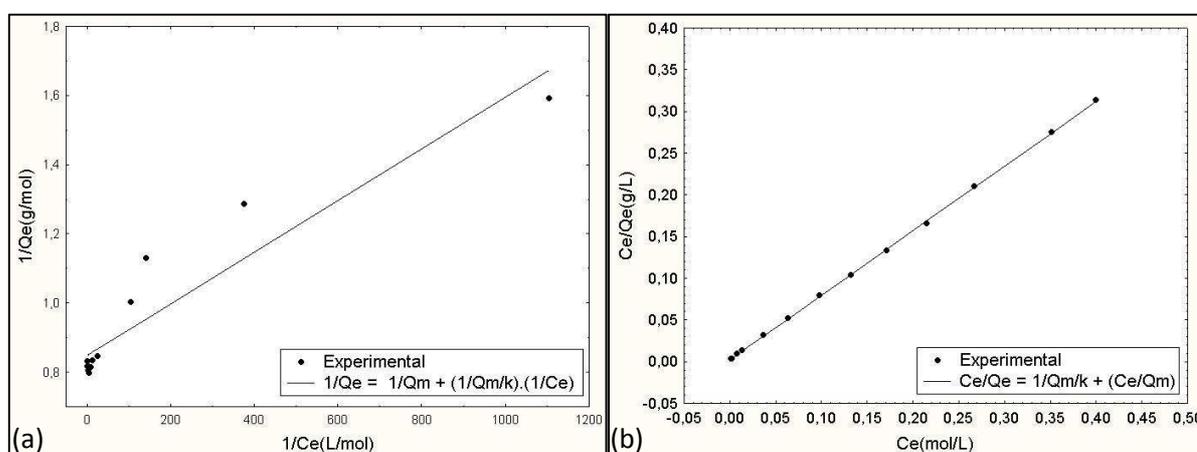


Figura 3.10 – Linearizações, etil-benzeno, 40°C. (a) Langmuir(2). (b) Langmuir(3).

A linearização Langmuir(3) foi a única que apresentou um bom comportamento em relação a este aspecto. Os gráficos referentes aos modelos restantes encontram-se nos apêndices O e P.

Por outro lado, observou-se nas regressões não lineares (Figura 3.11) que, para os dois casos, houve uma distribuição homogênea dos desvios em relação ao modelo em toda a faixa experimental, com a isoterma de Freundlich se mostrando de qualidade inferior.

A isoterma de Langmuir quando construída com os parâmetros obtidos na linearização apresenta um comportamento inferior em relação à regressão não linear, como pode ser visto na figura 3.11.

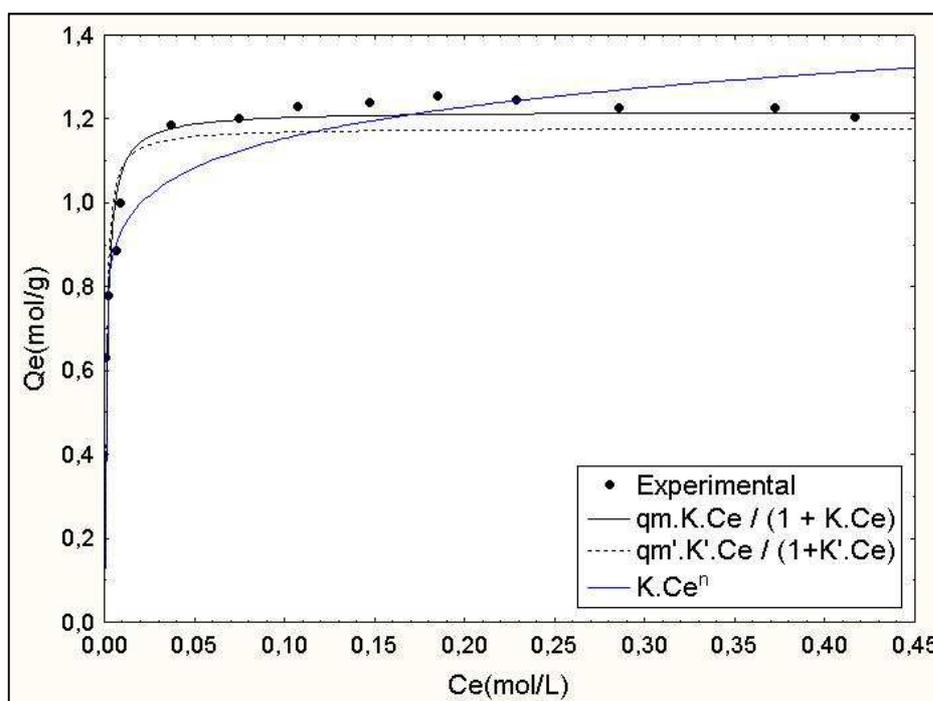


Figura 3.11 – Ajuste etil-benzeno 40°C. Langmuir(1) e Freundlich(7). O modelo de Langmuir pontilhado utilizou os parâmetros obtidos da linearização.

Com a análise dos parâmetros encontrados nas estimações, tabela 3.18, verificou-se que os valores de Q_m não podem ser considerados diferentes para os modelos 1 a 6, que corresponde a isoterma de Langmuir. Os valores do parâmetro K , para a mesma isoterma, não pode ser dito diferente com exceção do modelo 3. Para o modelo de Freundlich, os dois parâmetros não puderam ser determinados como diferentes tanto na forma não linear, como na linearizada.

Tabela 3.18 – Resultados do ajuste da adsorção do etilbenzeno 40°C

Mod.	$Q_m-2\sigma$	Q_m	$Q_m+2\sigma$	σQ_m	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK
1	1,175	1,219	1,264	0,022	506,737	750,865	994,993	122,064
2	1,107	1,179	1,252	0,036	856,994	1136,410	1415,826	139,708
3	1,209	1,224	1,239	0,008	-10326,080	2254,540	14835,160	6290,310
4	1,141	1,197	1,253	0,028	754,022	1034,320	1314,618	140,149
5	1,154	1,217	1,279	0,031	627,326	860,526	1093,726	116,600
6	1,117	1,198	1,278	0,040	745,363	994,481	1243,599	124,559
Mod.	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK	$n-2\sigma$	n	$n+2\sigma$	σn
7	1,321	1,422	1,524	0,051	0,066	0,091	0,115	0,012
8	1,347	1,465	1,583	0,059	0,080	0,103	0,126	0,011

Modelo de Langmuir e suas linearizações de 1 a 6. Modelo de Freundlich e sua linearização, 7 e 8.

Ao fazer a análise da variação com a temperatura, tabela 3.19 e 3.20, o valor de Q_m se mostrou igual nos modelos 2, 4, 5 e 6. Nos modelos 1 e 3, quando comparados em algumas temperaturas, não se pôde dizer que são iguais com o nível de confiança escolhido. Para o parâmetro K , os valores puderam ser considerados iguais nos modelos 3 e 1, e diferentes nos modelos 2, 4, 5 e 6.

Tabela 3.19 – Etilbenzeno, variação dos parâmetros de Langmuir com a temperatura

T(°C)	$Q_m-2\sigma$	Q_m	$Q_m+2\sigma$	σQ_m	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK
40	1,175	1,219	1,264	0,022	506,737	750,865	994,993	122,064
60	1,232	1,275	1,318	0,021	310,502	419,328	528,154	54,413
80	1,157	1,187	1,218	0,015	195,684	247,005	298,326	25,661

Para os modelos 7 e 8, que correspondem à isoterma de Freundlich, tanto Q_m como K se mostraram estatisticamente iguais. Apesar de ser evidente uma mudança nas inclinações das retas quando foram comparadas as linearizações nas três temperaturas para os vários casos, estatisticamente não foi possível comprovar essa

tendência. Isso pode ter ocorrido simplesmente pelo fato de não ser possível essa detecção com uma variação de temperatura tão pequena.

Tabela 3.20 – Etilbenzeno, variação dos parâmetros de Freundlich com a temperatura

Mod.	K-2 σ	K	K+2 σ	σK	n-2 σ	n	n+2 σ	σn
7-40°C	1,321	1,422	1,524	0,051	0,066	0,091	0,115	0,012
7-60°C	1,415	1,530	1,644	0,057	0,084	0,111	0,138	0,013
7-80°C	1,319	1,404	1,489	0,042	0,091	0,115	0,139	0,012
8-40°C	1,347	1,465	1,583	0,059	0,080	0,103	0,126	0,011
8-60°C	1,449	1,583	1,717	0,067	0,101	0,125	0,150	0,012
8-80°C	1,343	1,447	1,551	0,052	0,105	0,129	0,152	0,012

Os dados completos dos parâmetros para 60°C e 80°C, encontram-se nos Apêndices Q e R.

3.3 Propagação do erro nas regiões de confiança

A região de confiança da elipse proporcionou uma identificação da alta correlação dos parâmetros por não possuir seus eixos alinhados com os eixos ortogonais do plano cartesiano. Ainda, foi possível observar que para o caso onde foi calculada a elipse com a variável C_e , não houve uma boa sobreposição das regiões obtidas com diferentes métodos, como mostra a figura 3.12.

Foi observado também, que os métodos da região de máxima verossimilhança, realizado pelo enxame de partículas, e SBA obtiveram regiões com formas diferentes da aproximação elíptica. O ponto mínimo da função objetivo no método do enxame se mostrou um pouco mais centrado na região de confiança do que pelo método SBA.

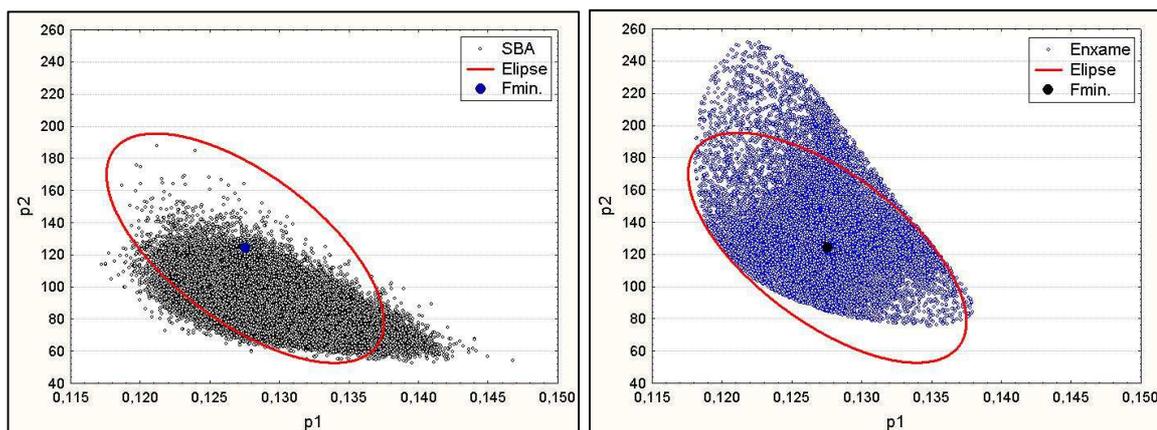


Figura 3.12 – Regiões de confiança - Modelo de Langmuir. O ponto em destaque representa o mínimo da função objetivo.

O método SBA apresenta uma região de confiança não tão definida quanto a do enxame. Isso provavelmente ocorra devido a natureza do método, que é baseado em um método aleatório, Monte Carlo. Esse caráter aleatório demanda que sejam feitas muitas iterações para que se consigam pontos suficientes para delimitar a periferia da região de confiança.

Com a transformação da variável C_e para $\ln(C_e)$, como mostra a figura 3.13, observou-se uma coerência muito maior dos três métodos. O método SBA obteve uma sobreposição quase completa com o método da elipse, enquanto que o método do enxame teve a sobreposição um pouco menor. Observou-se também, que as formas das regiões do enxame e SBA obtidas são mais semelhantes entre si com a variável $\ln(C_e)$ do que na situação anterior e o valor mínimo da função objetivo também ficou mais centralizado nos três métodos

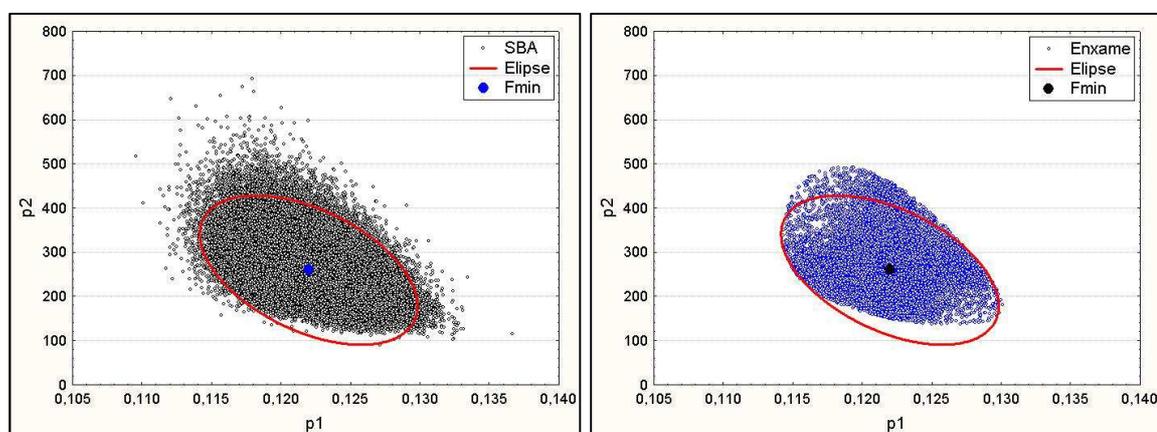


Figura 3.13 – Regiões de confiança - Modelo de Langmuir-Log-Normal. Parâmetros obtidos a partir da variável $\ln(C_e)$.

CONCLUSÕES

Esse estudo investigou o processo de adsorção dando uma profunda ênfase no correto tratamento das fases iniciais da modelagem e estimação de parâmetros, realização de experimentos, análise dos parâmetros de equilíbrio e propagação dos erros experimentais na determinação da região de confiança desses parâmetros. Ainda, foram aplicadas técnicas avançadas de estimação e planejamento de experimentos para discriminação de modelos como ferramentas computacionais que visam a melhor identificação de qual isoterma representa melhor os dados experimentais.

Com a realização minuciosa dos experimentos de equilíbrio, foi possível demonstrar de forma bastante clara o fato de que o erro nas variáveis Q_e e C_e não são independentes, como de fato é verificado já na sua análise matemática. Q_e é calculado a partir de C_e e, portanto, está intimamente relacionado com as mesmas variáveis medidas, massa, volume e concentração inicial de maneira semelhante a C_e . Os experimentos mostraram como o erro da variável Q_e , devido a sua dependência com C_e , não se apresenta de forma ortogonal, mas sim com inclinações bem definidas pela relação massa sobre volume.

O algoritmo de discriminação, apesar de não ter conseguido chegar a um único modelo como se esperaria, eliminando apenas 2 modelos no planejamento com a matriz posterior dos parâmetros e 3 modelos no planejamento sem a matriz posterior, mostrou sua eficiência na diminuição do erro dos parâmetros. Houve o surgimento da dificuldade de se avaliar o erro experimental na nova condição planejada, quando a rotina joga essa condição para regiões ainda não avaliadas experimentalmente. Sugeriu-se como alternativa o trabalho de Alberton et al. (2009) para contornar essa dificuldade.

Com uma análise bem feita dos intervalos de confiança das variâncias experimentais, foi possível mostrar como é difícil encontrar situações onde o erro experimental pode ser considerado constante e, assim, a regressão linear de mínimos quadrados possa ser utilizada. A comparação desse método com o de mínimos quadrados ponderados mostrou como a modificação nas variáveis altera

bruscamente a estrutura do erro e faz com que os pontos experimentais não se distribuam de forma coerente ao modelo ajustado. Quando se usa a estimação não linear é possível comparar todos os modelos utilizando a mesma variável com a mesma estrutura. O uso da variância experimental na função objetivo demonstrou um ajuste ligeiramente superior do que quando não se leva este erro em consideração.

A investigação da distribuição de probabilidades das réplicas realizadas, apontou para a possibilidade de que os dados possuíssem distribuição Log-Normal. Mesmo com o teste de Shapiro-Wilk não sendo muito confiável com poucos elementos disponíveis, efetuou-se a transformação da variável C_e para $\ln(C_e)$ e a estimação e planejamento foram tentados novamente. Porém, outra vez o planejamento fracassou, levando as condições planejadas para fora da região de busca estudada.

A análise dos dados de Neves (1995) comprovou novamente, que de posse da análise estatística rigorosa do erro dos parâmetros, mesmo ao usar como estimativa do erro experimental o valor da função objetivo dividido pelos graus de liberdade, fornece uma segurança muito maior para a definição da igualdade entre parâmetros de modelos diferentes e até mesmo quanto a sua variação com a temperatura.

Na avaliação da propagação dos erros experimentais nas regiões de confiança dos parâmetros, foram testados os métodos da elipse, da região de máxima verossimilhança e SBA. Quando aplicados com a variável C_e , mostraram resultados divergentes, e o método SBA, baseado no método do Bootstrap, que deveria dar uma região de confiança muito parecida com a real, se mostrou deslocado do mínimo da função objetivo. Quando aplicados com a variável transformada para $\ln(C_e)$, os três métodos se sobrepuseram nas regiões de confiança, com o mínimo da função objetivo mais centralizado nas regiões. Isso pode ser um indício de que mesmo não tendo se chegado a uma conclusão final sobre a distribuição de probabilidades real dos dados experimentais, a transformação da variável para Log-Normal, melhorou o desempenho dos métodos utilizados.

A aplicação das técnicas propostas ao estudo de adsorção se mostrou de grande eficiência na tarefa de avaliar a incerteza dos mecanismos utilizados nesse processo. A metodologia experimental, de análise de dados, estimação e discriminação de modelos aplicada aqui comprovou sua aplicabilidade quando se necessita de corroboração estatística para o desenvolvimento de um processo industrial e certamente cobriu com louvores os objetivos do presente estudo.

Ficam de sugestões para os trabalhos futuros:

- * Realizar as próximas etapas do processo de adsorção, batelada, levantamento cinético, estudando os efeitos da propagação dos erros nos seus parâmetros;
- * Agregar e testar a eficiência da metodologia de Alberton et al. (2009) para a estimativa do erro experimental na discriminação de modelos;
- * Testar a aplicabilidade dessa metodologia em outros processos.
- * Estudar o funcionamento do método SBA em outros processos, com modelos lineares, por exemplo, onde a aproximação da elipse é exata, para verificar se o seu comportamento se mantém similar.

REFERÊNCIAS

- ALBERTON et al. **Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I—Analysis of first-order reactions.** Chem. Eng. Journal, 155, pg. 816-823, 2009.
- BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation.** New York, Academic Press, 1974.
- BERGES, J.A. **Ratios, regressions, statistics and “spurious” correlation.** Comment to American Soc. Lim. and Ocean. 42(5), pg. 1006-1007, 1997.
- BOX, G.E.P.; Hill, W.J.. **Discrimination among mechanistic models.** Technometrics 9, pg. 57–71, 1967.
- Buzzi-Ferraris, G., Forzatti, P. **A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models.** Chemical Engineering Science 38, 225–232, 1983.
- Buzzi-Ferraris et al. **Sequential experimental design for model discriminating in the case of multiresponse models.** Chemical Engineering Science 39, 81–85. 1984.
- Buzzi-Ferraris, G., Forzatti, P., Canu, P. **An improved version of a sequential design criterion for discriminating among rival multiresponse models.** Chemical Engineering Science 45, 477–481. 1990.
- DO, D.D.; **Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics.** Vol. 2. London: Imperial College Press, 1998.
- DONCKELS et al. **An anticipatory approach to optimal experimental design for model discrimination.** Chem. Intel. Lab. Sys.95, pg. 53-63, 2009.
- EFRON, B.; TIBSHIRANI, R.J..**An Introduction to the Bootstrap.** Chapman and Hall, CRC Press, London, Boca Raton, 1993.
- EL-KHAIARY, M. **Least squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options.** J. Haz. Mat. 158, pg. 73-87, 2008.
- FROMENT, G. **Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis.** A.I.Ch.E. Journal 21, pg. 1041–1057, 1975.
- HO, Y. **Selection of optimum sorption isotherm.** Letters to the editor, Carbon 42, 2113-2130, 2004.
- HUNTER, W.G.; REINER, A.M. **Designs for discriminating between two rival models.** Technometrics 7, pg. 307–323, 1965.
- JOSHI, M.; KREMLING, A.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. **Model based statistical analysis of adsorption equilibrium data.** Chem. Eng. Sci. 61, 7805-7818, 2006.

KENNEDY, J., EBERHART, R., **Particle Swarm Optimization**. In: Proc. IEEE, International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, pp. 1942-1948, 1995.

KINNIBURGH, D.G. **General purpose isotherms**. Environm.Sci. Technol. 20, pg. 895-904, 1986.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. **Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm...**J. Haz. Mat. B123, pg. 288-292, 2005.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. **Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method**. J. Haz. Mat. B129, pg. 147-150, 2006.

KUMAR, K.V.; PORKODI K.; ROCHA, F. **Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear...**Short Communication to J. Haz. Mat. 150, pg. 158-165, 2008.

NEVES, B.S. Adsorção líquido-sólido. **Estudo experimental e modelagem de uma coluna de leito fixo**. 151f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade da Bahia, Salvador, 1995.

REDLICH, O.; PETERSON, D.L. **A useful adsorption isotherm**. J. Phys. Chem. 63, pg.1024, 1959.

RICHARDSON, J.F.; HARKER, J.H. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. 5th ed. Woburn: Elsevier Science, 2002.

RUTHVEN, D.M.; **Principles of adsorption and adsorption processes**. Canada: Wiley-Interscience, 1984.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetro**. 156f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB et al. **A new approach for sequential experimental design for model discrimination**. Chem. Eng. Sci. 61, pg. 5791-5806, 2006.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de dados experimentais I – Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. Ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2007.

SCHWAAB, M.; MONTEIRO, J.M.; PINTO, J.C. **Sequential experimental design for model discrimination...** Chem. Eng. Sci. 63, pg. 2408-2419, 2008.

SEVERO, J.B. **Avaliação de Técnicas de Planejamento de Experimentos...** 289f. Tese (Doutorado em Eng. Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SHAPIRO, S.S.; WILK, M.B. **An analysis of variance test for normality (complete samples)**. Biometrika, 52, 1965.

TIMMERMANN, E.O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. **Water sorption isotherms of foods and foodstuffs...**J. Food. Eng. 48, pg. 19-31, 2001.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Exemplo de curva de calibração realizada.

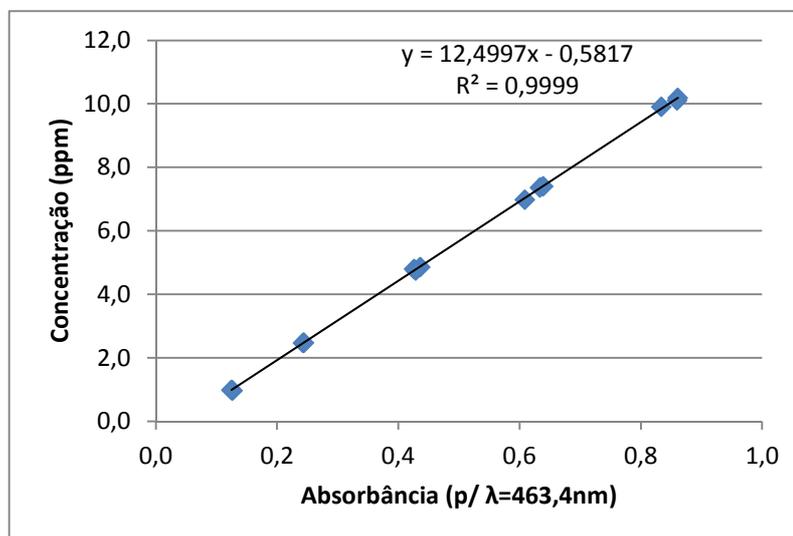


Figura 3.1.1-1 – Curva de calibração para alaranjado de metila.

APÊNDICE B – Resultados iniciais com alaranjado de metila, segunda série.

Experimento N°	Volume (L)	Massa (mg)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)
1	25	100	50	0,64	12,45
2	25	100	50	2,81	11,91
3	25	100	50	0,16	12,57
4	25	100	50	0,17	12,57
5	25	100	50	0,44	12,50
6	25	100	125	0,20	28,71
7	25	100	125	0,39	28,66
8	25	100	125	1,74	28,32
9	25	100	125	9,31	26,43
10	25	100	125	7,95	26,77
11	25	100	200	0,30	51,04
12	25	100	200	1,11	50,84
13	25	100	200	6,15	49,58
14	25	100	200	14,47	47,50
15	25	100	200	22,62	45,46

C_0 corresponde à concentração inicial de alaranjado de metila, C_e , concentração de equilíbrio, Q_e , quantidade adsorvida experimental por unidade de massa.

Apêndice C – Evolução do planejamento: modelo 5.

NE	Modelo 5 SP			Modelo 5 CP		
	n°	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2)$	$(P_3 \pm \sigma_3)$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2)$
9	1,663±0,26	7,751±0,70	5,000±4,96	1,663±0,26	7,751±0,70	5,000±4,96
10	2,385±0,18	6,453±0,79	1,696±0,54	2,760±0,28	6,011±0,85	1,341±0,45
11	2,381±0,18	6,533±0,73	1,668±0,51	2,586±0,18	6,177±0,82	1,489±0,46
12	2,522±0,18	6,527±0,82	1,456±0,42	2,595±0,18	6,284±0,76	1,440±0,40
13	2,542±0,19	6,723±0,85	1,375±0,38	2,634±0,21	6,651±0,87	1,297±0,35
14	2,566±0,18	6,736±0,87	1,346±0,36	2,616±0,19	6,489±0,73	1,356±0,34
15	4,554±1,18	12,858±5,95	0,486±0,15	3,942±0,63	8,978±2,47	0,626±0,16
16	5,285±1,58	15,00±8,18	0,42±0,13	4,322±0,74	9,720±3,04	0,559±0,14
17	Plan. Parado			Plan. Parado		

Apêndice D – Evolução do planejamento: modelo 6.

NE	Modelo 6 SP		Modelo 6 CP	
	n°	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2)$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$
9	2,213±0,317	8,065±1,886	2,213±0,317	8,065±1,886
10	2,287±0,102	7,647±0,571	2,519±0,104	6,596±0,433
11	2,263±0,090	7,773±0,536	2,436±0,078	6,938±0,372
12	2,344±0,070	7,346±0,384	2,415±0,074	7,018±0,368
13	2,323±0,067	7,431±0,384	2,378±0,070	7,159±0,371
14	2,346±0,059	7,315±0,338	2,378±0,067	7,162±0,364
15-16	Descartado		Descartado	
17	Plan. Parado		Plan. Parado	

Apêndice E – Evolução do planejamento: modelo 7.

NE	Modelo 7 SP		Modelo 7 CP	
	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2)$	$(P_1 \pm \sigma_1) \times 10^3$	$(P_2 \pm \sigma_2)$
9	0,828±0,108	43,798±9,047	0,828±0,108	43,798±9,047
10	0,629±0,051	71,249±12,382	0,685±0,049	60,542±8,608
11	0,638±0,047	69,437±10,872	0,622±0,038	72,958±9,923
12	0,618±0,036	74,051±9,745	0,632±0,036	70,774±8,999
13	0,620±0,035	73,476±9,340	0,630±0,035	71,191±8,804
14	0,607±0,031	76,755±9,116	0,642±0,034	68,678±8,029
15	0,635±0,024	69,848±6,331	0,654±0,026	65,44±5,833
16	0,647±0,021	67,149±5,242	0,663±0,022	64,24±4,945
17	Plan. Parado		Plan. Parado	

APÊNDICE F – Matriz de correlação dos parâmetros, modelo 3, NE=16.

1,000000	0,995653	-0,975579
0,995653	1,000000	-0,990262
-0,975579	-0,990262	1,000000

APÊNDICE G – Shapiro-Wilk para a variável Ce, Exp. 6-10 e 11-20.

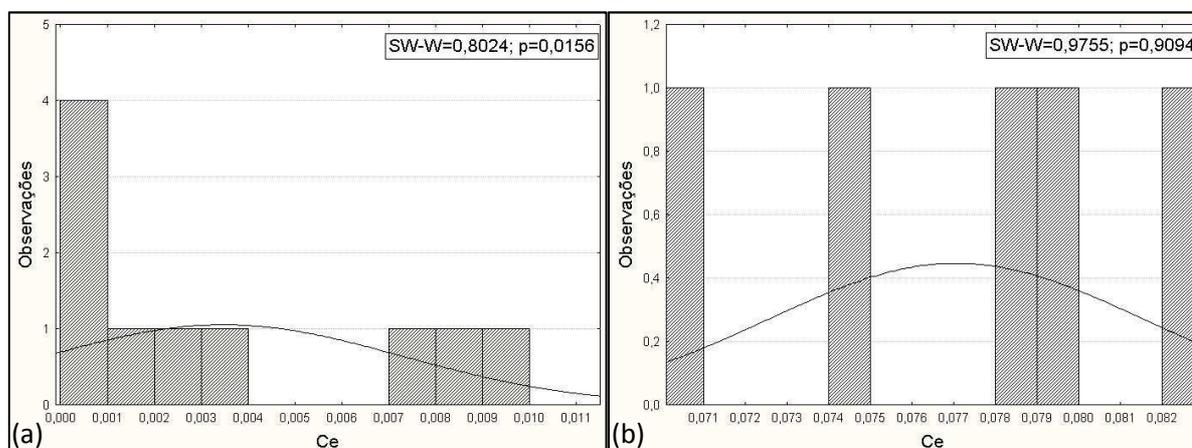


Figura 3.2.1-1 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável Ce, Exp. 6-10 e 11-20. (a) $C_0=125\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=125\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

APÊNDICE H – Shapiro-Wilk para a variável Ce.

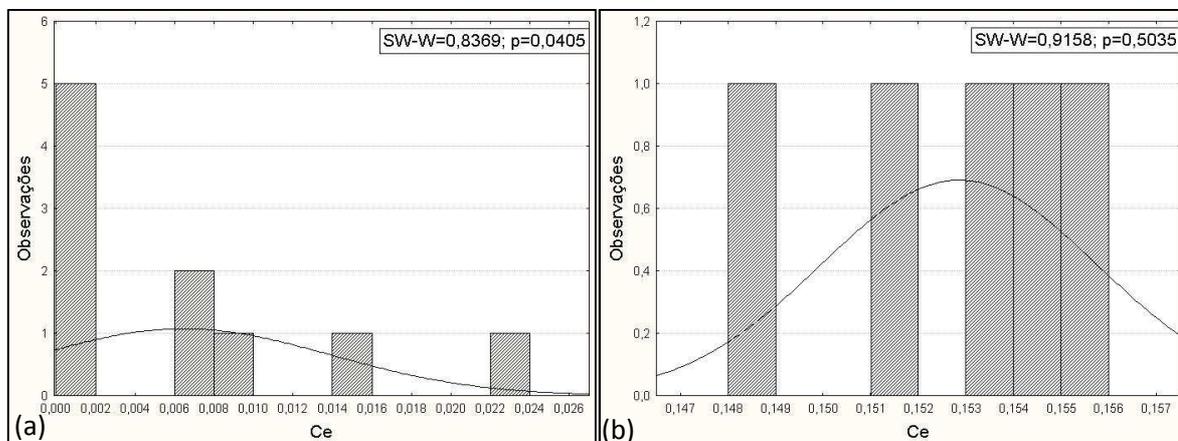


Figura 3.2.1-1 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável Ce.(a) $C_0=200\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=200\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

APÊNDICE I – Shapiro-Wilk para a variável Ln(Ce).

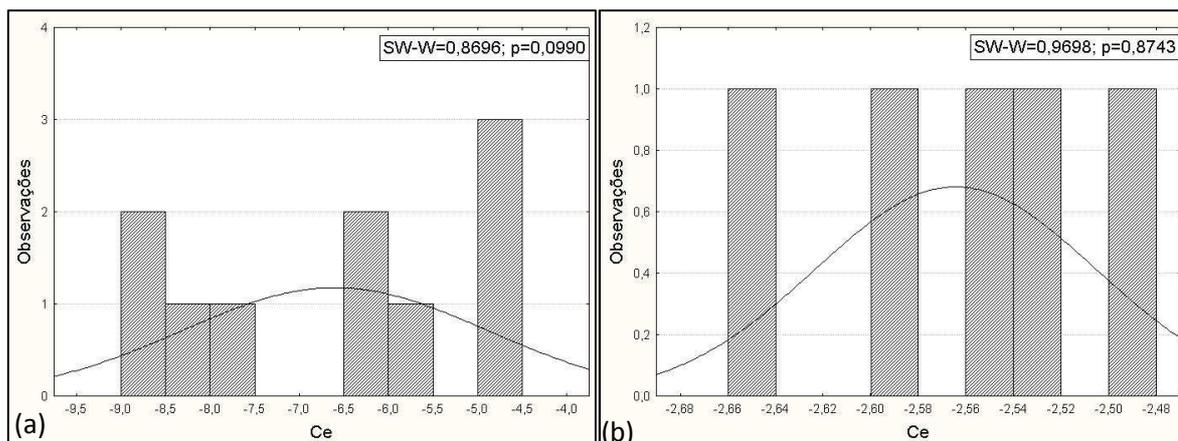


Figura 3.2.1-1 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável Ln(Ce).(a) $C_0=125\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=125\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

APÊNDICE J – Shapiro-Wilk para a variável Ln(Ce).

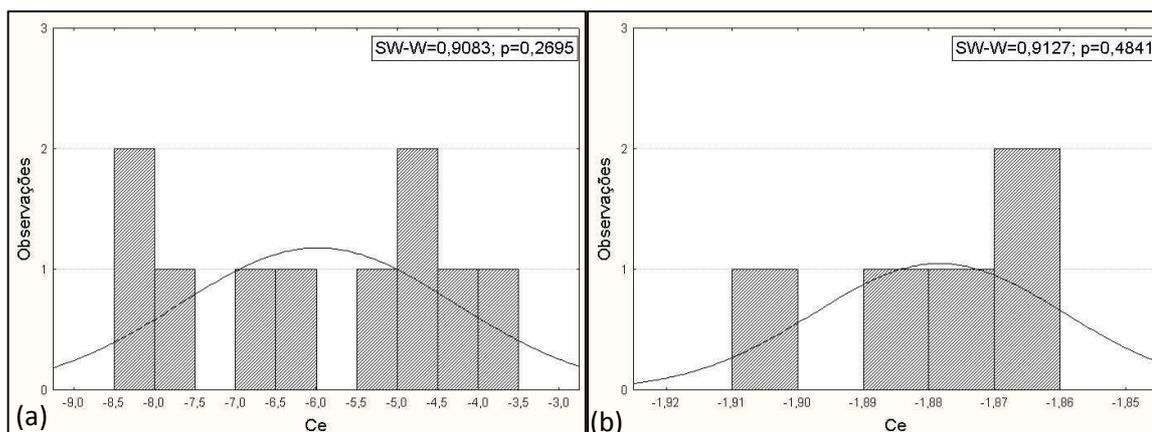


Figura 3.2.1-1 – Teste de Shapiro-Wilk para a variável Ln(Ce). (a) $C_0=200\text{ppm}$, $M=100\text{mg}$. (b) $C_0=200\text{ppm}$, $M=10\text{mg}$.

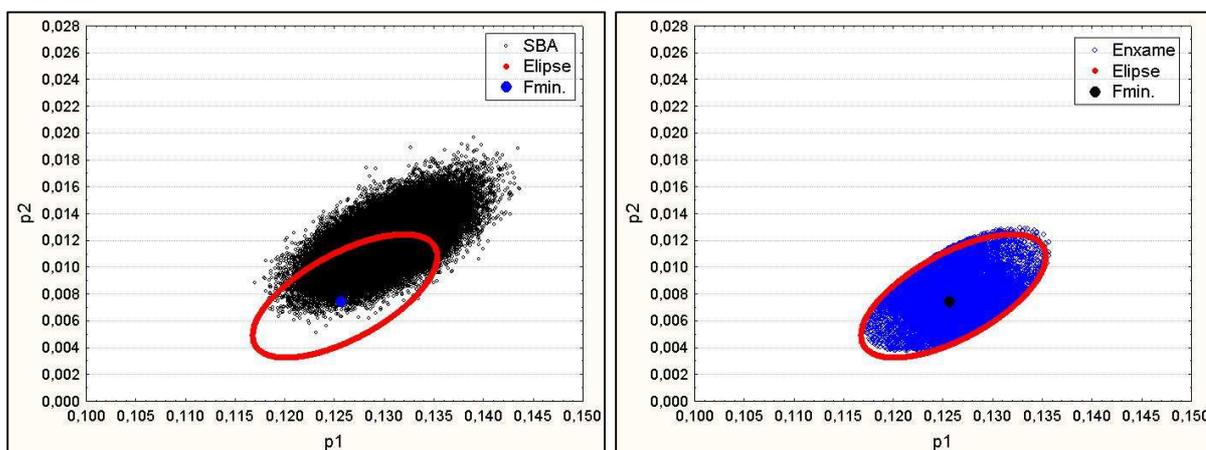
APÊNDICE K – Valores de χ^2 usados na discriminação de variâncias.

4 graus de liberdade		9 graus de liberdade	
Lim.Inf. ($\alpha=0,025$)	Lim.Sup. ($\alpha=0,975$)	Lim.Inf. ($\alpha=0,025$)	Lim.Sup. ($\alpha=0,975$)
0,4844	11,1432	2,7004	19,0228

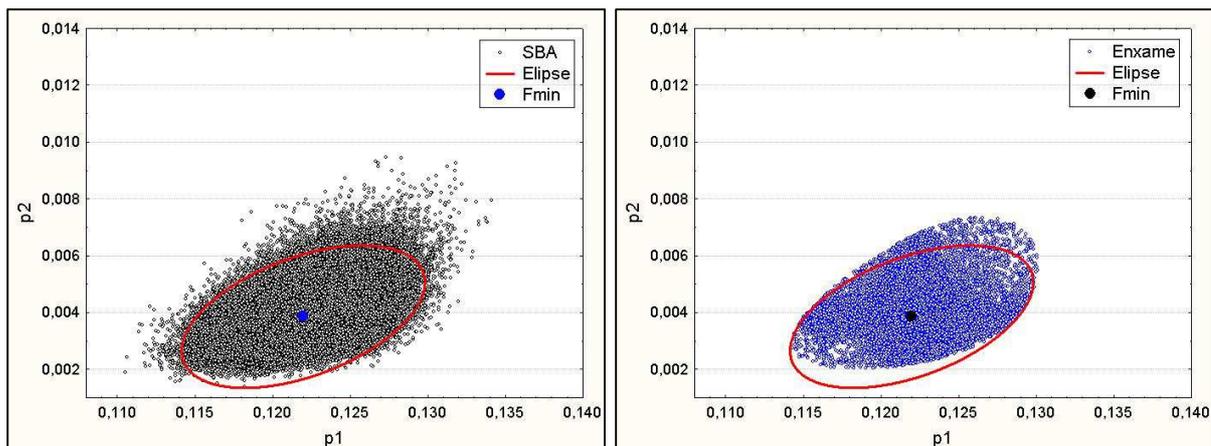
APÊNDICE L – Valores de Fischer para discriminação de variâncias.

graus de liberdade					
9/9		9/4		4/4	
$\alpha=0,025$	$\alpha=0,975$	$\alpha=0,025$	$\alpha=0,975$	$\alpha=0,025$	$\alpha=0,975$
0,2483	4,025	0,211	8,904	0,104	9,604

APÊNDICE M – Regiões de confiança. Modelo de Langmuir reparametrizado.

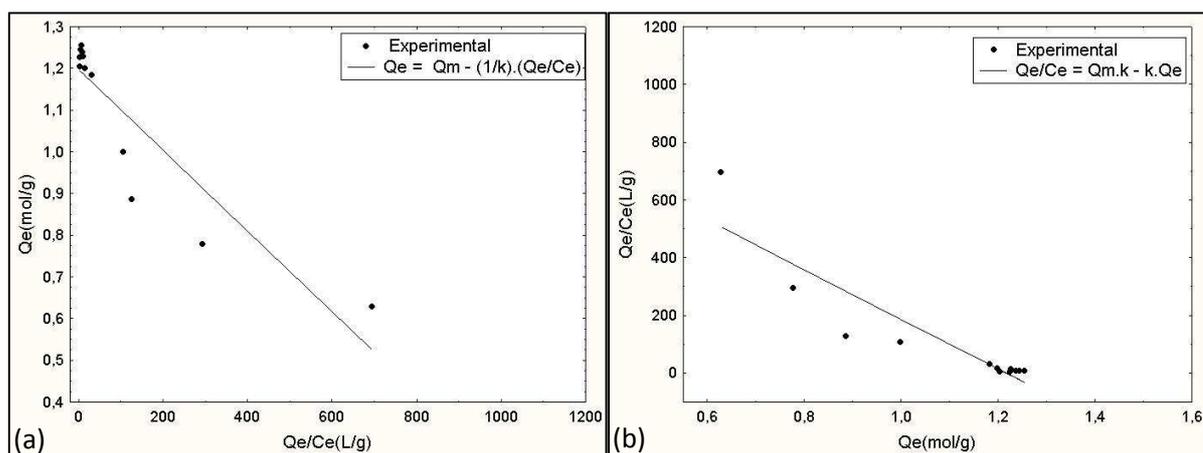


APÊNDICE N – Regiões de confiança. Modelo de Langmuir reparametrizado.



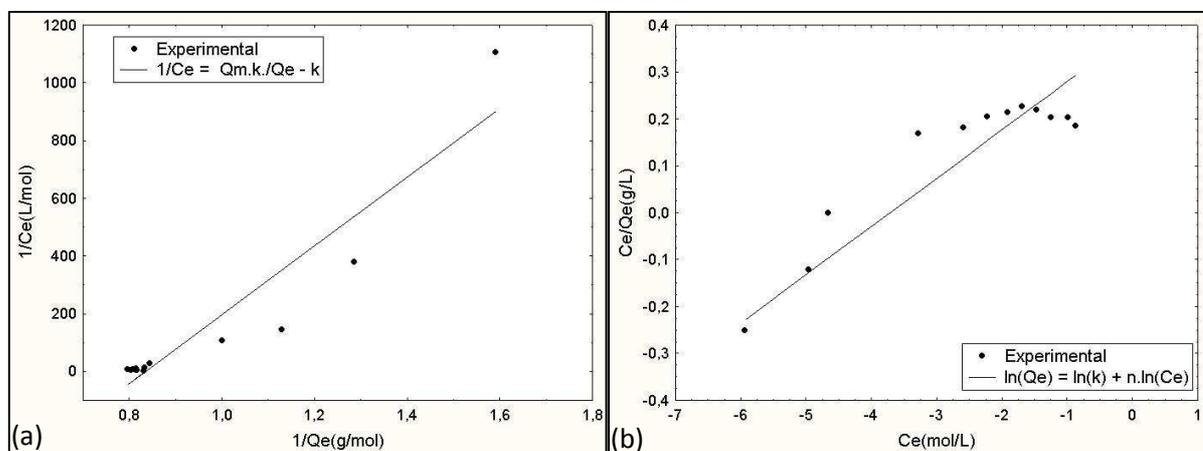
Parâmetros obtidos a partir da variável $\ln(Ce)$.

APÊNDICE O – Linearizações, et-b, 40°C.



(a) Modelo 4. (b) Modelo 5

APÊNDICE P – Linearizações, et-b, 40°C.



a) Modelo 6. b) Modelo 8

Apêndice Q – Resultados do ajuste da adsorção de etilbenzeno a 60°C

Mod.	$Q_m-2\sigma$	Q_m	$Q_m+2\sigma$	σQ_m	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK
1	1,232	1,275	1,318	0,021	310,502	419,328	528,154	54,413
2	1,179	1,245	1,311	0,033	430,096	526,815	623,534	48,360
3	1,283	1,293	1,303	0,005	168,588	371,418	574,248	101,415
4	1,208	1,259	1,310	0,026	397,437	497,906	598,375	50,235
5	1,220	1,274	1,329	0,027	357,417	447,769	538,121	45,176
6	1,189	1,259	1,328	0,035	398,928	490,069	581,210	45,571
Mod.	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK	$n-2\sigma$	n	$n+2\sigma$	σn
7	1,415	1,530	1,644	0,057	0,084	0,111	0,138	0,013
8	1,449	1,583	1,717	0,067	0,101	0,125	0,150	0,012

Modelo de Langmuir e suas linearizações de 1 a 6. Modelo de Freundlich e sua linearização, 7 e 8.

Apêndice R – Resultados do ajuste da adsorção de etilbenzeno a 80°C.

Mod.	$Q_m-2\sigma$	Q_m	$Q_m+2\sigma$	σQ_m	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK
1	1,157	1,187	1,218	0,015	195,684	247,005	298,326	25,661
2	1,099	1,152	1,205	0,026	277,159	338,837	400,515	30,839
3	1,200	1,213	1,225	0,006	111,545	173,938	236,331	31,197
4	1,126	1,167	1,207	0,020	249,829	310,272	370,715	30,222
5	1,136	1,180	1,223	0,022	224,294	278,559	332,824	27,133
6	1,107	1,164	1,220	0,028	255,060	312,664	370,268	28,802
Mod.	$K-2\sigma$	K	$K+2\sigma$	σK	$n-2\sigma$	n	$n+2\sigma$	σn
7	1,319	1,404	1,489	0,042	0,091	0,115	0,139	0,012
8	1,343	1,447	1,551	0,052	0,105	0,129	0,152	0,012

Modelo de Langmuir e suas linearizações de 1 a 6. Modelo de Freundlich e sua linearização, 7 e 8.