



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Avaliação da distribuição de erros experimentais na adsorção de corantes

Autor: Natália Basso Tolazzi

Orientador: Marcio Schwaab

Coorientador: Roger Kober

Porto Alegre, dezembro de 18

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Modelos de Isoterma de Adsorção	3
2.1.1 Isoterma de Langmuir	3
2.1.2 Isoterma de Freundlich	4
2.1.3 Isoterma de Sips	4
2.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson	4
2.2 Processos de estimação de parâmetros	5
2.3 Planejamento de experimentos sequenciais	7
2.4 Caracterização dos erros experimentais	8
2.4.1 Método de aproximação linear por Série de Taylor	9
2.4.1 Método aleatório de Monte Carlo	9
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Dados Experimentais	10
3.2 Propagação dos Erros Experimentais	11
3.2.1 Método de aproximação linear por Série de Taylor	11
3.2.2 Método Aleatório de Monte Carlo	13
4 Discussão e Resultados	13
4.1 Validação da propagação de erros por Série de Taylor	14
4.1.1 Influência da variância da concentração inicial C_0 na variância de C_e	14
4.1.2 Influência da variância do volume V na variância de C_e	15
4.1.3 Influência da variância da massa M na variância de C_e	17
4.2 Análise da distribuição do erro dos dados experimentais	19
4.2.1 Avaliação da distribuição do erro	19
4.2.2 Processo de estimação dos parâmetros	21
4.3 Ajuste do modelo de erro aos dados experimentais	23
4.3.1 Ajuste do modelo de Série de Taylor aos dados experimentais	24
4.3.1 Ajuste do modelo de Monte Carlo aos dados experimentais	27
Conclusões e Trabalhos futuros	30
Referências	32

Agradecimentos

Inicialmente, os agradecimentos vão à minha família que me deram suporte e incentivo desde o início desse ciclo universitário até o final dele no Trabalho de Conclusão de Curso e que permitiram que o sonho de me tornar engenheira possa ser realizado. Agradeço, também, aos meus amigos, principalmente aos que dividiram comigo o convívio diário durante estes anos de Engenharia Química e que compartilharam cada obstáculo na graduação.

Ainda, agradeço ao Tacape Lab por me ceder o espaço para a realização dos experimentos deste TCC. Agradeço ao professor Marcio Schwaab pela ótima orientação durante a realização deste trabalho, auxílio no desenvolvimento das rotinas e por todo o conhecimento compartilhado durante os anos de iniciação científica. Em especial, agradeço ao mestrando Roger Kober pelo apoio na realização dos experimentos e pela atenção e disponibilização para sanar as dúvidas geradas durante o decorrer da pesquisa.

Por fim, agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por dividirem conhecimento e formarem profissionais capacitados e competentes para contribuir e melhorar as áreas de atuação desta profissão e a sociedade em que estamos inseridos.

Resumo

A adsorção é um fenômeno físico-químico que vem sendo empregado em vários ramos de estudo. Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é geralmente governada por transferência de massa externa, difusão intrapartícula ou ambas. Planejar experimentos sequenciais em adsorção tem como objetivo principal determinar condições ótimas para alcançar um determinado objetivo, como discriminação de modelos ou estimação precisa dos parâmetros, com o menor número possível de experimentos. Para tal, faz-se necessário conhecer o erro experimental na região de interesse para que a nova condição planejada tenha um erro experimental baixo ou menor possível. Como realizar réplicas experimentais em diversas condições exigem alto investimento de tempo e dinheiro, este trabalho tem como objetivo propor modelos estatísticos que possam prever a variância experimental sem que seja necessário a realização de réplicas. Para isto dois modelos são propostos: método de aproximação linear de Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo. Experimentos de adsorção de tartrazina em óxido de magnésio em 5 condições experimentais com 18 réplicas foram realizados para testar o ajuste dos modelos aos dados experimentais. Os resultados mostram que o método de Série de Taylor conduz a resultados satisfatórios para altas concentrações de C_e quando os erros das variáveis independentes são estimados. É claro que para baixas concentrações de C_e não é possível desprezar a covariâncias entre V e C_0 . Por outro lado, o método de Monte Carlo conduz a variâncias subestimadas quando usados valores médios dos erros das variáveis independentes. Para ambos os métodos, é evidente a necessidade de conhecer os erros reais das variáveis V , M e C_0 para que os modelos conduzam a resultados coerentes.

Lista de Figuras

Figura 1: Variância de C_e quando $VarC_0=0,01$ para uma mesma razão V/M .	15
Figura 2: Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-8$ para uma mesma razão V/M .	16
Figura 3: Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-8$ para um mesmo valor de V .	16
Figura 4: Logarítmico da variância de C_e quando $VarM=1E-8$ para uma mesma razão V/M .	18
Figura 5: Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-4$ para um mesmo valor de V .	18
Figura 6: Dados experimentais nas cinco condições iniciais propostas.	19
Figura 7: Histograma das condições experimentais para avaliar a normalidade dos erros.	21
Figura 8: Ajuste dos modelos aos dados experimentais de adsorção de tartrazina.	22
Figura 9: Histograma de C_e para os valores obtidos para o método de Monte Carlo.	28

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições experimentais estudadas.....	10
Tabela 2: Coeficiente da Lei de Lambert obtido na curva de calibração para a tartrazina.	11
Tabela 3: Médias, variâncias experimentais e p-valor do teste de Shapiro-Wilk em relação à variável C_e em cada uma das cinco condições experimentais.	20
Tabela 4: Resultados da estimação dos parâmetros utilizando dados experimentais de adsorção de tartrazina em óxido de magnésio.	22
Tabela 5: Correlação entre os parâmetros para o modelo de Sips.....	23
Tabela 6: Variâncias experimentais para V , M e C_0 e suas respectivas médias.....	24
Tabela 7: Resultados para o método de aproximação linear de Série de Taylor utilizando as médias dos erros experimentais das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.	24
Tabela 8: Valor dos erros das variáveis independentes estimados.	25
Tabela 9: Resultados para o método de aproximação linear de Série de Taylor utilizando as variâncias estimadas das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.....	26
Tabela 10: Predição de $VarC_e$ considerando a covariância de V e C_0 no modelo para a Condição 2.	27
Tabela 11: Resultados para o método aleatório de Monte Carlo utilizando as variâncias experimentais médias das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.....	28

1 Introdução

A adsorção é um fenômeno físico-químico que vem sendo empregado em vários ramos de estudo. Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é geralmente governada por transferência de massa externa, difusão intrapartícula ou ambas (AHMARUZZAMAN, 2008). Já o equilíbrio de adsorção é geralmente descrito por equações constitutivas chamadas de isotermas de adsorção e relacionam as concentrações de equilíbrio na fase fluida, C_e , e na fase sólida, Q_e (EL-KHAIARY, 2008). Os modelos mais usados na literatura são os modelos de Langmuir e Freundlich, devido a sua simplicidade e facilidade na interpretação física (VIJAYARAGJAVAN et al., 2006).

Para o entendimento completo do fenômeno, é necessário realizar a estimação dos valores dos parâmetros, suas incertezas e verificar qual modelo é o mais apropriado para o sistema estudado. A fim de investigar novos adsorventes, por exemplo, é essencial a estimação dos parâmetros de forma confiável para que se possa comparar o comportamento dos mesmos sob diferentes sistemas ou condições experimentais (RANGABHASHIYAM et al., 2014). Dessa forma, devido a não-linearidade das isotermas de adsorção, a estimação dos parâmetros deve ser realizada através de regressão não-linear, visto que transformações algébricas com o objetivo de linearizar as isotermas alteram a estrutura da distribuição do erro experimental (KINNIBURGH, 1986; PARIMAL et al., 2010).

Em um experimento típico de adsorção, a concentração de equilíbrio na fase fluida, C_e , é determinada experimentalmente e contém erros. A concentração de adsorvato na fase sólida, Q_e , é calculada por balanço de massa e também contém erros (YAN et al., 2015). Dessa forma, a fim de evitar a propagação destes erros, a melhor forma de estimar os parâmetros é considerando volume de solução, massa de adsorvente e concentração inicial (V , M e C_0) como variáveis independentes e C_e como variável resposta do sistema (BOULINGUIEZ et al., 2008). Além disso, as variáveis Q_e e C_e são completamente correlacionadas, o que invalida o ajuste por mínimos quadrados de Q_e versus C_e (CASSOL et al., 2014).

Por outro lado, o planejamento de experimentos de adsorção de forma sequencial é altamente influenciado pelos valores do erro experimental, o qual não é necessariamente constante ao longo de toda a região experimental. Quando se realiza um planejamento de experimentos, um dos objetivos geralmente é a diminuição das incertezas dos valores

estimados dos parâmetros, o que pode ser alcançado através da diminuição da região de confiança a cada novo planejamento (PINTO et al., 1990 e 1991). Por isso, é necessário conhecer os erros experimentais ou, pelo menos, ser possível fazer uma previsão do erro para que esta incerteza seja considerada de forma apropriada no planejamento da nova condição. Entretanto, realizar réplicas experimentais em diversas condições exige alto investimento de tempo e dinheiro, diminuindo a viabilidade de se obter a variância experimental através deste método. Além disso, a ideia do planejamento experimental é minimizar o número de experimentos que devem ser realizados, o que vai na contramão da necessidade da realização de um grande número de réplicas em diversas condições para caracterizar completamente as incertezas experimentais em toda a região de interesse.

Com essa motivação, o objetivo do presente trabalho é propor modelos estatísticos que possam prever a variância experimental do sistema sem que seja necessário a realização de réplicas. Para isto, dois modelos são propostos: método de aproximação linear por Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo. A fim de verificar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, foram realizados experimentos de adsorção de tartrazina em óxido de magnésio em cinco condições experimentais diferentes. Neste estudo serão consideradas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os modelos de isoterma de adsorção e como estimar os seus parâmetros para que se tenha o entendimento completo do fenômeno de adsorção. Além disso, é apresentado o planejamento de experimentos sequencial como principal motivação para o estudo do erro experimental. Por fim, três métodos para determinar este erro são propostos: obtenção experimental através de réplicas, método de aproximação linear por Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo.

2.1 Modelos de Isotherma de Adsorção

Modelos de isoterma de adsorção são equações constitutivas que relacionam as concentrações de equilíbrio na fase fluida, C_e , e na fase sólida, Q_e . Estes modelos podem ser baseados no equilíbrio da cinética de adsorção ou no equilíbrio termodinâmico. Ainda, podem ser empíricos e baseados em resultados experimentais disponíveis. Estas isotermas são muito importantes para o entendimento do sistema e seus parâmetros expressam propriedades da superfície e capacidade dos adsorventes (EL-KHAIARY, 2008). Embora existam muitas isotermas na literatura, este trabalho irá utilizar as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para realizar suas análises e estudos.

2.1.1 Isotherma de Langmuir

Langmuir propôs um modelo de equilíbrio de adsorção baseado no ponto de vista cinético, isto é, a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção da superfície (DO, 1998). Este modelo, Equação (1), pressupõe adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea (EL-KHAIARY, 2008; DO, 1998; FOO, HAMEED, 2010). Graficamente, essa isoterma é caracterizada por um patamar que representa um ponto de saturação de equilíbrio, onde todos os sítios estão ocupados e nenhuma adsorção adicional poderá ocorrer (FOO, HAMEED, 2010; KUMAR, SIVANESAN, 2006). Neste modelo, Q_m é a capacidade máxima de adsorção em monocamada e K_L é a constante de adsorção. Para baixas concentrações, essa isoterma segue a Lei de Henry.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

2.1.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich, Equação (2), é uma equação empírica que representa uma adsorção não-ideal em superfície heterogênea (EL-KHAIARY, 2008; KUMAR, SIVANESAN, 2006). É a mais antiga relação conhecida que descreve uma adsorção não restrita à formação de monocamada. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os locais (FOO, HAMEED, 2010). Os parâmetros desta isoterma são relacionados à capacidade de adsorção, K_f , e à intensidade de adsorção, n (KUMAR, SIVANESAN, 2006). O modelo de Freundlich não segue a Lei de Henry para baixas concentrações (exceto quando n é igual a 1) e não apresenta um patamar característico de formação de monocamada (TOLAZZI et al., 2018).

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (2)$$

2.1.3 *Isoterma de Sips*

Para contornar o problema do aumento contínuo na quantidade adsorvida conforme ocorre o aumento da concentração, observado na Isoterma de Freundlich, Sips propôs em 1948 uma nova isoterma que apresenta três parâmetros em seu modelo (FEBRIANTO et al., 2009). O modelo de Sips, Equação (3), é um modelo que combina as duas primeiras isotermas acima descritas. Em baixas concentrações de adsorvato, a equação se reduz ao modelo de Freundlich. Por outro lado, em altas concentrações prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (FOO, HAMEED, 2010). O parâmetro Q_m é máxima capacidade de adsorção em monocamada, K_s é a constante de equilíbrio de Sips e n é um parâmetro exponencial que indica a afinidade entre adsorvente e adsorbato (CASSOL et al., 2014; HAMD AOUI, NAFFRECHOUX, 2007). Além disso, é importante notar que o parâmetro n deve pertencer ao intervalo (0,1], para garantir que o modelo de Sips se reduza ao modelo de Freundlich para baixas concentrações de adsorvato (TOLAZZI et al., 2018).

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n} \quad (3)$$

2.1.4 *Isoterma de Redlich-Peterson*

O modelo de Redlich-Peterson, Equação (4), também é uma isoterma de três parâmetros derivada da combinação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo tem uma dependência linear da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador, podendo ser aplicada em ampla faixa de concentração, tanto

em sistemas homogêneos quanto heterogêneos. Esta isoterma se reduz ao modelo de Freundlich em altas concentrações. No caso de n ser equivalente a zero, o modelo se reduz à Lei de Henry e para n equivalente a 1, o modelo de Redlich-Peterson recai no modelo de Langmuir (FOO, HAMEED, 2010; KUMAR, SIVANESAN, 2006). Os parâmetros A e B são constantes e n é o parâmetro exponencial que deve pertencer ao intervalo $[0,1]$ (KUMAR, SIVANESAN, 2006).

$$Q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^n} \quad (4a)$$

$$Q_e = \frac{Q_m(K_{RP}C_e)}{1 + (K_{RP}C_e)^n} \quad (4b)$$

2.2 Processos de estimação de parâmetros

Para uma análise completa do sistema de adsorção, é necessário realizar o ajuste dos dados experimentais nas isotermas acima mencionadas através da estimação dos parâmetros do modelo. Estas isotermas, entretanto, apresentam estrutura não-linear. Por consequência, a estimação dos parâmetros deve ser feita através de uma regressão não-linear, o que exige uma maior complexidade numérica e auxílio de ferramentas computacionais.

Inicialmente, devido à facilidade da estimação de parâmetros através da regressão linear, as isotermas, principalmente de Langmuir e Freundlich, eram manipuladas algebricamente a fim de transformá-las em uma forma linear e seus parâmetros serem estimados por métodos de regressão linear (KINNIBURGH, 1986; PARIMAL et al., 2010). Entretanto, estudos de Kinniburgh (1986) e Parimal et al. (2010) comentam que este tipo de manipulação pode alterar a estrutura da distribuição do erro experimental, apesar de não comprovar isso de forma clara. A isoterma de Langmuir, por exemplo, pode ser linearizada de diversas formas (Osmari et al., 2013). Em ambos trabalhos de Kinniburgh (1986) e Parimal et al. (2010), é comprovado que os parâmetros estimados por regressão linear são diferentes para as diversas formas de linearização da mesma isoterma. Isto ocorre porque cada uma dessas transformações altera a distribuição de erros original para melhor ou pior, invalidando as hipóteses feitas durante o processo de regressão linear. Por isso, consideram os métodos de estimação não-lineares mais adequados para os processos de estimação, permitindo comparação entre as diferentes isotermas, já que a estrutura do

erro não é alterada. Além disso, Osmari et al. (2013) mostram que a regressão linear afeta o cálculo das variâncias dos parâmetros, além dos seus valores propriamente ditos. Ou seja, conduz a parâmetros e incertezas mal estimadas.

Atualmente, existem vários pacotes computacionais disponíveis para fornecer soluções numéricas apropriadas para problemas de regressão não-linear. Dessa forma, não existem razões práticas para preferir os métodos de regressão linear, uma vez que já é consolidado na literatura que estimações não-lineares fornecem resultados mais consistentes e confiáveis (OSMARI et al., 2013).

Ainda assim, considerando apenas regressões não-lineares, diferentes métodos de estimação poderiam ser utilizados. Tradicionalmente, a regressão não-linear é realizada considerando C_e como variável independente e Q_e como variável dependente do sistema. Boulinguez et al. (2008) questionou esta forma de estimação, devido ao fato que as estimativas de C_e estão sujeitas a erros de medição. Dessa forma, tanto C_e quanto Q_e contém erros que estão correlacionados negativamente no processo de regressão.

Por esse motivo, uma nova forma de regressão foi proposta visando minimizar a propagação de erros experimentais inerentes ao estimar C_e . Assim, a estimação passa a ser realizada a partir das condições experimentais: massa de adsorvente (M), volume de solução (V) e sua concentração inicial (C_0) (BOULINGUEZ et al., 2008; CASSOL et al., 2014). Neste caso, as variáveis independentes são aquelas realmente controladas (V , M , C_0) e a variável dependente, C_e , é a variável resposta real medida pelo sistema. A variável Q_e deve ser considerada uma variável inferida através da Equação (5) (TOLAZZI et al., 2018).

$$Q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (5)$$

Neste contexto, Q_e é substituído pela isoterma avaliada e a equação resultante é resolvida para obter C_e como função de V , M , C_0 e dos parâmetros do modelo. Especificamente para isoterma de Langmuir, uma solução analítica pode ser obtida e é apresentada na Equação (6a), onde β é dado pela Equação (6b). Para os demais modelos, não são obtidas soluções analíticas e as equações devem ser resolvidas numericamente.

$$C_e = \frac{-\beta + \sqrt{\beta + 4K_L C_0}}{2K_L} \quad (6a)$$

$$\beta = 1 - K_L C_o + Q_m K_L (M/V) \quad (6b)$$

A regressão se dá através da minimização de uma função de erro que retorna as estimativas dos parâmetros (BOULINGUIEZ et al., 2008). É muito comum o uso da função objetivos de mínimos quadrados, Equação (7a), ou mínimos quadrados ponderados, Equação (7b), onde θ é o vetor de parâmetros do modelo. Quando a variância experimental não é constante a Equação (7b) deve ser utilizada, já que esta considera a heterocedasticidade do sistema.

$$S_{LS}(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} [C_{e,i}^{\text{exp}} - C_{e,i}^{\text{mod}}(M_i, V_i, C_{o,i}, \theta)]^2 \quad (7a)$$

$$S_{WLS}(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \frac{[C_{e,i}^{\text{exp}} - C_{e,i}^{\text{mod}}(M_i, V_i, C_{o,i}, \theta)]^2}{\sigma_i^2} \quad (7b)$$

A minimização da função erro pode ser realizada utilizando diversos métodos numéricos computacionais, tanto métodos de otimização global, como Enxame de Partículas, quanto métodos de busca local, como Gauss-Newton, ou até mesmo uma combinação de ambos (Schwaab et al., 2008).

2.3 Planejamento de experimentos sequenciais

Planejar experimentos tem como objetivo principal determinar condições experimentais ótimas para alcançar um determinado objetivo. Este objetivo pode ser a otimização do processo, a discriminação de diferentes modelos ou a estimação precisa dos parâmetros de um modelo específico. Com a realização de experimentos ótimos, esperasse que o número de experimentos necessários seja o menor possível, visto que eles são frequentemente caros e demorados (WONG et al., 2018). Além disso, o planejamento de experimentos sequencial é realizado com o objetivo de incorporar novas informações sempre que um experimento é realizado, maximizando o ganho de informação sobre o sistema em estudo. Os novos experimentos sempre devem ser selecionados de forma a fornecer novas informações à medida que o objetivo do trabalho vai sendo alcançado (WONG et al., 2018; SOEPYAN et al., 2018).

Um objetivo típico é a realização de experimentos sequenciais para a minimização das incertezas paramétricas de um modelo pré-definido, o que pode ser alcançado através da diminuição do volume da região de confiança formada pelas estimativas paramétricas no espaço dos parâmetros a cada novo planejamento (PINTO et al., 1990 e 1991). A partir de

um conjunto de parâmetros inicial, dados são coletados e usados imediatamente para construir um novo modelo de previsão. Se a qualidade do modelo não atingir os parâmetros pré-estabelecidos, um novo plano de teste será gerado (WONG et al., 2018). Resultados intermediários são usados para determinar a localização de novos pontos de planejamento (SOEPYAN et al., 2018). Como a região de confiança está relacionada com a variância experimental (PINTO et al., 1990 e 1991) torna-se interessante que a nova condição tenha um erro experimental baixo ou menor possível. Quando este valor não pode ser obtido por réplica, Schwaab et al (2007) propõe a consideração de modelo perfeito, utilizando o valor mínimo da função objetivo do modelo para o cálculo da variância. Entretanto, alerta-se que para casos especiais em que o modelo consiga ajustar os dados de forma muito precisa (modelo superparametrizado, por exemplo), a variância tenderá a zero e os desvios dos parâmetros serão subestimados, resultando em regiões de confiança pequenas. Neste caso, essa consideração pode não ser uma boa aproximação para a variância experimental (TOLAZZI et al., 2016).

Neste contexto, torna-se de grande importância a caracterização do erro. Isto pode ser feito através de réplicas ou até mesmo de modelos que possam prever com precisão este erro em casos que as réplicas exijam alto investimento de tempo ou dinheiro.

2.4 Caracterização dos erros experimentais

Em geral, um conjunto de dados y é calculado a partir de um número de grandezas experimentais x , que são incertas devido a erros determinados ou aleatórios. Projetar esses erros na variável resultante y é um tema muito discutido e intitulado propagação de erros (SCHWARTZ, 1975).

A forma mais simples de caracterizar o erro experimental é através da execução de réplicas. Realizando vários experimentos em uma mesma condição, é possível conhecer a variância experimental através da relação estatística apresentada na Equação (8), onde μ é a média na condição experimental determinada e NE o número de experimentos realizados. A variância é uma medida da dispersão em relação ao valor esperado (DEVORE, 2011).

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i - \mu)^2}{NE - 1} \quad (8)$$

Entretanto, frequentemente a realização de réplicas consiste em custo experimental elevado ou alta demanda de tempo. Além disso, é necessário que estas réplicas sejam feitas em muitas condições distintas a fim de se caracterizar as incertezas experimentais em diferentes condições de operação do sistema em estudo. Com o objetivo de economizar o investimento de tempo e dinheiro na realização destas repetições, este trabalho vem propor modelos que possam prever o erro experimental de adsorção de corantes. Para isto, dois modelos serão avaliados: método de aproximação linear através de Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo.

2.4.1 Método de aproximação linear por Série de Taylor

Se uma função é linear, a variância do conjunto é dada pela mesma combinação linear das respectivas variâncias. Isto é, se $Y = aX + b$, então a variância de Y é apresentada na Equação (9).

$$\text{Var}(Y) = a^2 \text{Var}(X) \quad (9)$$

Caso a relação entre a variável independente X e a variável dependente Y seja não-linear, como as isothermas de adsorção descritas anteriormente, é necessário que a função seja, primeiramente, linearizada para que a aplicação da Equação (9) seja válida. O procedimento geral da linearização, então, é expandir qualquer função não-linear em uma Série de Taylor em relação à média ou a outro valor constante das variáveis (HIMMELBLAU, 1970). Dessa forma, para uma função no qual a aproximação linear por Série de Taylor é aplicada, a nova equação para a variância é apresentada na Equação (10), onde x_i^0 é o valor em torno da qual ocorre a expansão da série.

$$\text{Var}\{f(x_1, \dots, x_n)\} \cong \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f(x_1^0, \dots, x_n^0)}{\partial x_i} \right]^2 \times \text{Var}\{x_i\} \quad (10)$$

2.4.1 Método aleatório de Monte Carlo

Se a linearidade proposta pelo método da Série de Taylor não é suficiente para um determinado modelo, a técnica de simulação de Monte Carlo pode ser uma abordagem alternativa a ser considerada quando se tem recursos computacionais para lidar com cálculos repetitivos. Neste tipo de simulação, gera-se novos conjuntos de valores de dados x_i , considerando-se as respectivas incertezas, e calcula-se os valores de y_i resultantes

considerando o modelo matemático do processo, sendo estes dados armazenados para posterior análise estatística. Os conjuntos repetidos de x_i podem ser gerados de acordo com qualquer função de distribuição. Entretanto, usa-se a distribuição normal na maior parte dos casos devido a sua boa capacidade de representar flutuações na maioria das situações físicas (SCHWARTZ, 1975). Portanto, uma série de cálculos determinísticos são executados, cada um com diferentes valores de entrada limitados no intervalo de suas respectivas variâncias, para obter distribuições de probabilidade da resultante desejada no problema (JANSSEN, 2013).

Dessa forma, o resultado obtido é um histograma no qual avalia-se a normalidade ou não-normalidade do conjunto de dados gerados. Comparando com o primeiro método proposto, Monte Carlo gera resultados mais confiáveis, pois ele não exige que nenhuma aproximação linear tenha que ser realizada para a execução do método.

3 Materiais e Métodos

3.1 Dados Experimentais

Os dados experimentais foram obtidos a partir da adsorção de solução aquosa de corante tartrazina (Sigma-Aldrich, Teor de corante $\geq 85\%$, St. Louis, EUA) em óxido de magnésio (VETEC, pureza $\geq 95\%$, Rio de Janeiro, Brasil). As amostras foram derivadas de uma solução mãe na qual dissolveu-se a tartrazina em água destilada. Os experimentos de adsorção foram realizados em um banho termostático agitado a 40°C em erlenmeyers de 50mL fechados com filme plástico. Foram preparadas 18 amostras em cada condição experimental. As cinco condições estudadas estão apresentadas na Tabela 1 e foram escolhidas baseadas nos resultados obtidos no trabalho de Tolazzi et al. (2018), onde este sistema de adsorção foi amplamente estudado e seus parâmetros e incertezas estimados.

Tabela 1: Condições experimentais estudadas.

	V (mL)	M (g)	C_0 (mg/L)
Condição 1	50	0,05	50
Condição 2	50	0,13	100
Condição 3	50	0,05	100
Condição 4	50	0,15	200
Condição 5	50	0,05	200

Além disso, foi determinado anteriormente em ensaios cinéticos que 24 horas são suficientes para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Após as 24 horas, o sólido adsorvente foi separado da solução remanescente por tripla centrifugação, a fim de garantir que nenhum sólido permaneça na solução centrifugada. A concentração de equilíbrio foi determinada através da leitura da absorbância da amostra em um espectrofotômetro UV-visível em 425nm . As curvas de calibração foram realizadas para cada uma das soluções mãe. O coeficiente da Lei de Lambert, Equação (11), utilizado para os cálculos da concentração de equilíbrio é apresentado na Tabela 2, onde C_{SM} é a concentração da solução mãe utilizada para preparar as amostras.

$$Abs = a * C \quad (11)$$

Tabela 2: Coeficiente da Lei de Lambert obtido na curva de calibração para a tartrazina.

	C_{SM} (mg/L)	A
Condição 1	60	0,0445
Condição 2	250	0,0459
Condição 3	250	0,0459
Condição 4	500	0,0459
Condição 5	500	0,0459

Para realizar a estimação dos parâmetros, utilizou-se um algoritmo computacional em linguagem Fortran desenvolvida inicialmente por Noronha et al. (1993) na interface Elipse. A estimação dos parâmetros consistiu na minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, sendo usado um algoritmo híbrido de otimização, o qual inicia com o método do Enxame de Partículas (KENNEDY; EBERHART, 1995) e a melhor solução encontrada por este método de busca global é usada como estimativa inicial para um método do tipo Gauss-Newton (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2007) com acelerador de Law e Bailey (LAW; BAILEY, 1963).

3.2 Propagação dos Erros Experimentais

3.2.1 Método de aproximação linear por Série de Taylor

A concentração de equilíbrio C_e em uma isoterma é função das variáveis independentes do sistema e dos parâmetros do modelo, como mostra a Equação (12). Como esta relação

é não-linear, uma forma de analisar a propagação de erros em torno de C_e é linearizando esta função através da aproximação por Série de Taylor. Neste caso, aplica-se a expansão da Série, Equação (13), em torno de um ponto da isoterma referenciado como x^* . Além disso, considera-se que a expansão até o primeiro termo da série é suficiente para que se tenha uma boa aproximação.

$$C_e = f(V, M, C_0, \theta) \quad (12)$$

$$C_e - C_e^* = \frac{\partial f}{\partial M}(M - M^*) + \frac{\partial f}{\partial V}(V - V^*) + \frac{\partial f}{\partial C_0}(C_0 - C_0^*) \quad (13)$$

O valor esperado dos quadrados dos desvios é a covariância, que é uma medida de como duas variáveis estão relacionadas entre si. Portanto, como é mostrado na Equação (14), é possível obter uma estimativa da variância de C_e quando se eleva ao quadrado a Equação (13).

$$\sigma_{C_e}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + 2\frac{\partial f}{\partial M}\frac{\partial f}{\partial V}\sigma_{MV} + 2\frac{\partial f}{\partial M}\frac{\partial f}{\partial C_0}\sigma_{MC_0} + 2\frac{\partial f}{\partial C_0}\frac{\partial f}{\partial V}\sigma_{C_0V} \quad (14)$$

Por conveniência, admite-se que as covariâncias são nulas. Entretanto, é notável que isso não se aplica quando se trata das variáveis independentes V e C_0 , visto que elas são negativamente correlacionadas. Ainda assim, a suposição é feita e a Equação (15) será considerado para modelar a variância de C_e .

$$\sigma_{C_e}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 \quad (15)$$

Como já mencionado anteriormente, os modelos que regem o fenômeno de adsorção são chamados isotermas de adsorção. A forma genérica de uma isoterma é dada conforme a Equação (16). A partir dela, é possível obter as derivadas parciais em relação às três variáveis independentes, Equações (17-19), e definir a variância de C_e dada qualquer isoterma. Este modelo foi implementado em uma rotina de programação em linguagem Fortran a fim de tentar prever o erro da variável dependente sem ter que realizar réplicas experimentais.

$$Q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) = f(C_e, \theta) \quad (16)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial V} = -\frac{(C_0 - C_e)}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial M} = -\frac{\frac{V}{M}(C_0 - C_e)}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \quad (18)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial C_0} = \frac{V}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \quad (19)$$

3.2.2 Método Aleatório de Monte Carlo

Neste método, as variáveis independentes do sistema (V , M e C_0) são perturbadas dentro de uma faixa de variância determinada que segue uma distribuição conhecida, conforme a Equação (20). Neste trabalho, será usada a distribuição normal para gerar os valores aleatórios de erro para cada uma das variáveis x_i .

$$\begin{aligned} x_1 &= V \pm erro \\ x_2 &= M \pm erro \\ x_3 &= C_0 \pm erro \end{aligned} \quad (20)$$

Os valores de x_i serão entradas do modelo de isoterma escolhido, que é definido como $C_e = f(V, M, C_0, \theta)$. Desta forma, é possível obter os valores da variável resposta C_e para cada x_i e avaliar sua distribuição de erro com o auxílio de histogramas. Para verificar se a distribuição de probabilidade associado à variável de interesse C_e pode ser aproximado pela distribuição normal, utiliza-se o teste de Shapiro-Wilk no Software Statistica com 5% de nível de significância.

4 Discussão e Resultados

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente, será realizado a validação dos métodos de estimação da variância experimental propostos acima. Após, será verificado a qualidade do ajuste dos modelos de erros aos dados experimentais obtidos.

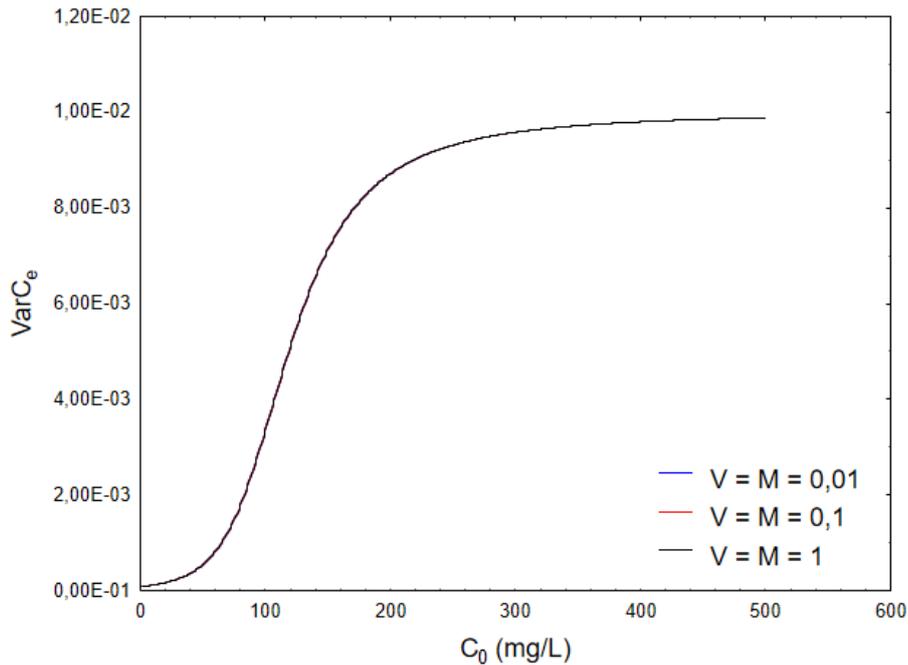
4.1 Validação da propagação de erros por Série de Taylor

O primeiro passo após implementar o modelo em programação é realizar a sua validação, verificando se este respeita as equações matemáticas e do fenômeno de adsorção. A validação foi realizada utilizando a isoterma de Langmuir, assumindo Q_m e K_L equivalentes a 100 mg/g e 0.1 L/mg, respectivamente.

Com objetivo de facilitar a análise, realizaram-se iterações considerando variância diferente de zero em apenas uma das variáveis independentes a cada simulação. Ou seja, apenas a variância de uma variável independente (V , M ou C_0) estará influenciando na variância da variável dependente, C_e . As próximas seções mostrarão os resultados obtidos para cada caso. Por facilidade, chamaremos as variâncias de C_e , C_0 , M e V de $VarC_e$, $VarC_0$, $VarM$ e $VarV$, respectivamente, daqui para frente.

4.1.1 *Influência da variância da concentração inicial C_0 na variância de C_e*

Neste caso, admitiu-se as variâncias de V e M nulas e avaliaram-se os efeitos da variância da variável independente C_0 na variável resposta C_e . Como resultado interessante desta etapa, observou-se que para um mesmo valor de $VarC_0$, dada uma mesma razão V/M composta por diferentes valores de massa e volume, a variância de C_e é a mesma para todos os casos tendendo à variância de C_0 em altas concentrações, conforme apresenta a Figura 1.

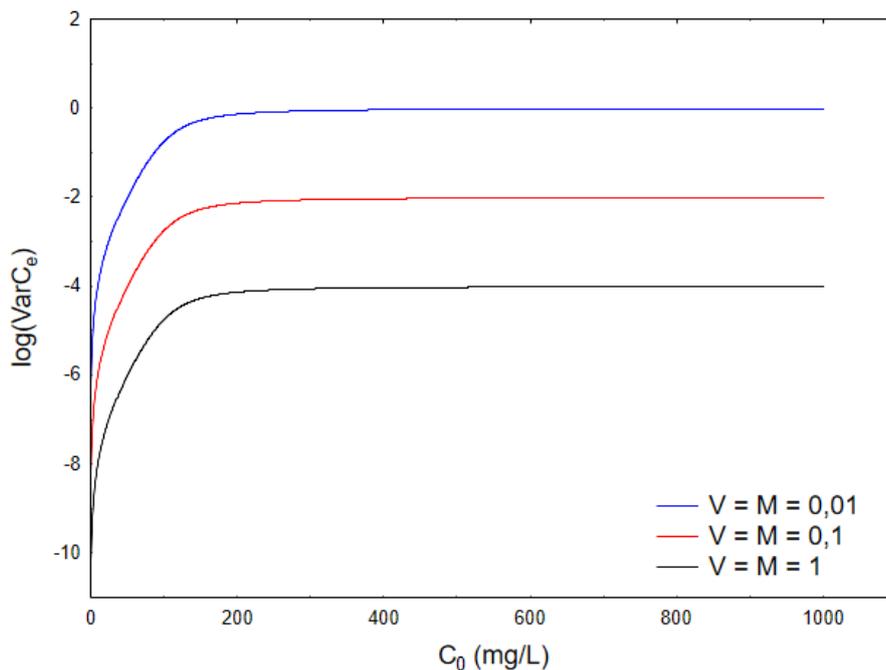
Figura 1: Variância de C_e quando $VarC_0=0,01$ para uma mesma razão V/M .

Esta observação pode ser comprovada matematicamente a partir da Equação (15), que se reduz à Equação (21) nesta condição, já que está se levando em conta apenas os efeitos da variância da concentração inicial. Ao analisar a equação resultante, aplicada a altos valores de C_0 , o termo da derivada é nulo, visto que neste ponto a isoterma atinge o patamar característico de Langmuir. Dessa forma, comprova-se matematicamente que o erro da concentração de equilíbrio não depende dos valores de V e M e tende ao erro de C_0 no caso limite proposto.

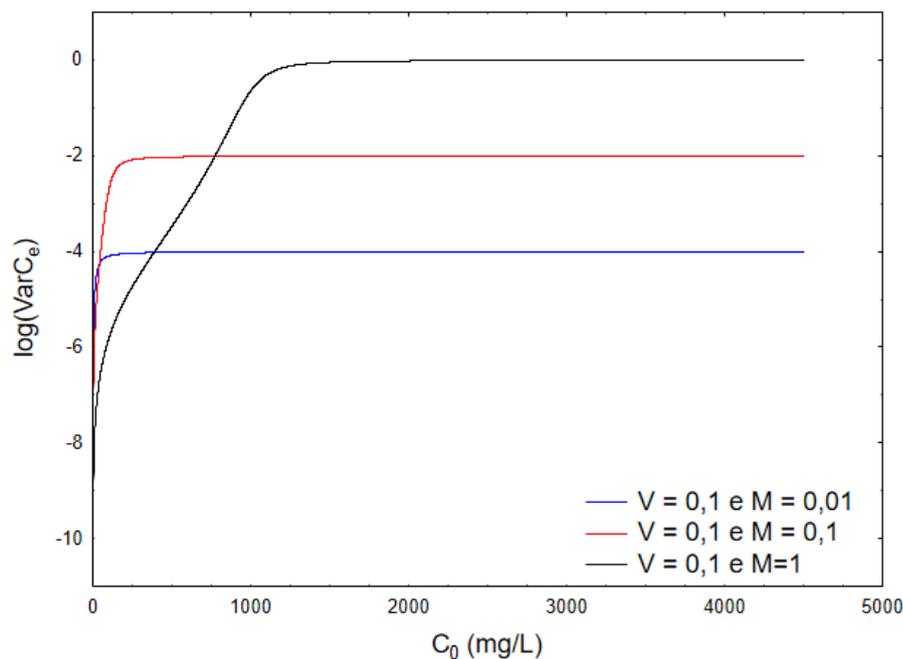
$$\sigma_{C_e}^2 = \frac{V}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \sigma_{C_0}^2 \quad (21)$$

4.1.2 Influência da variância do volume V na variância de C_e

Para esta segunda condição, admitiu-se variâncias de M e C_0 nulas e avaliaram-se os efeitos da variância da variável V na variável resposta C_e . Diferentemente dos resultados obtidos quando os efeitos de C_0 foram avaliados, para um mesmo valor de $VarV$, dada uma mesma razão V/M , a variância de C_e é maior quanto menor forem os valores de V . Ou seja, volumes maiores amortecem pequenas flutuações tornando o erro da variável dependente C_e menor que quando comparada aos valores obtidos para volumes menores, como é apresentado na Figura 2.

Figura 2: Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-8$ para uma mesma razão V/M .

Além disso, também é possível analisar que, para um mesmo valor de $VarV$ e V , quanto maior o valor da massa de adsorvente, maior é a variância de C_e . Ainda, valores menores de massa atingem um valor constante de $VarC_e$ de forma muito mais rápida. Por outro lado, valores maiores necessitam concentrações altíssimas para atingir este patamar, como mostra a Figura 3. Pode-se perceber, também, uma não linearidade na curva da variância quando M é equivalente a 1. Entretanto, deve-se ficar atento ao fato de que gráficos em escala logarítmica podem distorcer a linearidade.

Figura 3: Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-8$ para um mesmo valor de V .

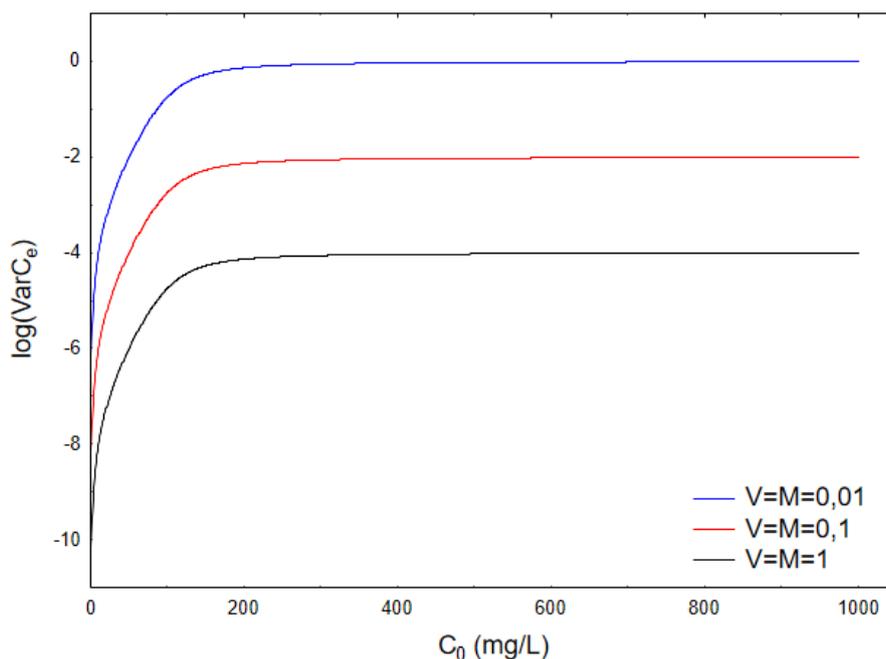
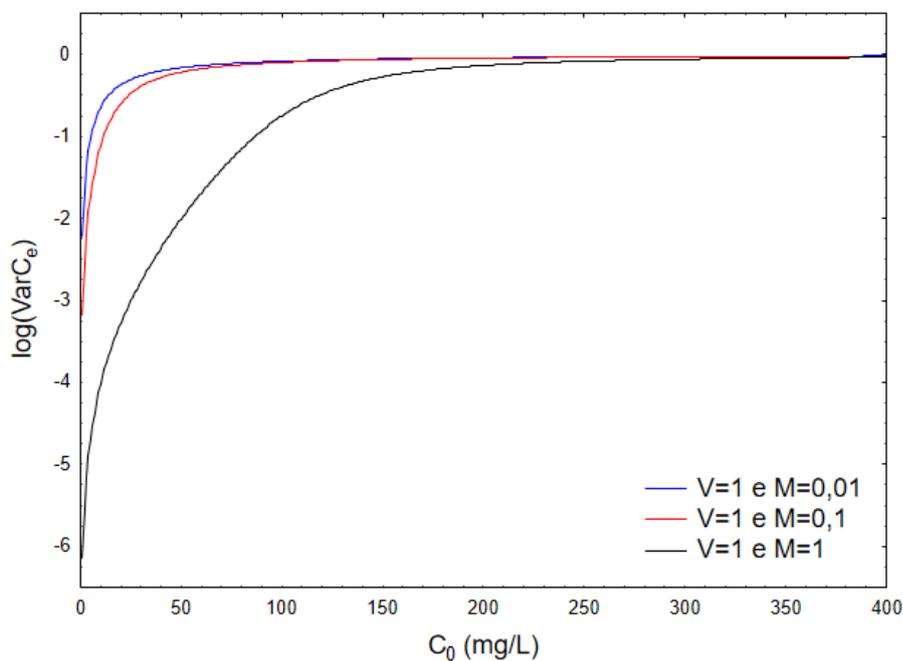
Ambas as observações podem ser comprovadas matematicamente a partir da Equação (15), que se reduz à Equação (22) na condição apresentada, onde apenas os efeitos da variância de V estão influenciando o erro da variável C_e . Ao avaliar a Equação (22), no caso limite de altas concentrações, tem-se a Equação (23), que é obtida considerando a derivada nula pelos mesmos motivos citados na seção anterior e substituindo a Equação (5) na Equação (22), sendo que Q_e tende a Q_m nessas condições. Dessa forma, é claro notar que a variância de C_e é diretamente proporcional à massa de adsorvente e inversamente ao quadrado do volume de solução, como é observado nas Figuras 2 e 3.

$$\sigma_{C_e}^2 = \frac{(C_0 - C_e)}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \sigma_V^2 \quad (22)$$

$$\sigma_{C_e}^2 = \frac{Q_m M}{V^2} \sigma_V^2 \quad (23)$$

4.1.3 Influência da variância da massa M na variância de C_e

Para a terceira condição analisada, admitiu-se as variâncias de V e C_0 nulas e verificaram-se os efeitos da variância da variável M em C_e . Assim como para a segunda condição analisada, para um mesmo valor de $VarM$ e dada uma mesma razão V/M , a variância de C_e é menor em volumes maiores, pois nesta condição pequenas flutuações são amortecidas com maior facilidade, como mostra a Figura 4. Além disso, é possível observar pela Figura 5 que, em altas concentrações, diferentes valores de massa não possuem influência sobre a variância de C_e , visto que todas as curvas tendem para um mesmo patamar ao se fixar um mesmo valor de V .

Figura 4: Logarítmico da variância de C_e quando $VarM=1E-8$ para uma mesma razão V/M .**Figura 5:** Logarítmico da variância de C_e quando $VarV=1E-4$ para um mesmo valor de V .

Como nos casos acima, estas observações podem ser comprovadas matematicamente a partir da Equação (15) que se reduz à Equação (24) quando apenas o efeito de M é considerado. Além disso, para altas concentrações, novamente o termo da derivada é nulo e substituindo a Equação (6) em (24), obtém-se a Equação (25) como resultante. Ainda, é válido retomar que Q_e tende a Q_m em altas concentrações devido à saturação da

monocamada na superfície do sólido. Assim, a variância de C_e é inversamente proporcional ao volume e independente dos valores de massa nesta condição.

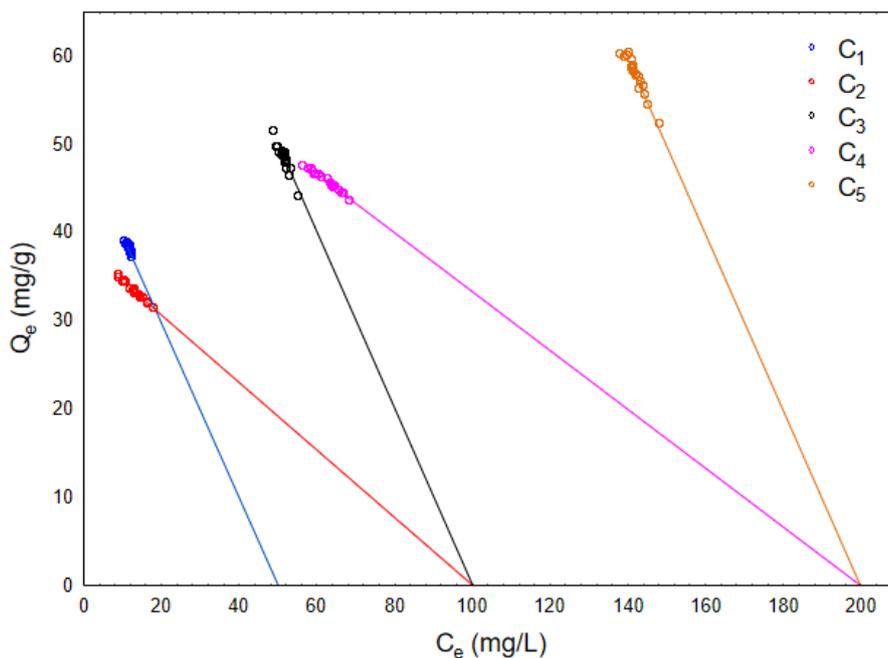
$$\sigma_{C_e}^2 = \frac{V}{M} \frac{(C_0 - C_e)}{V + M \left(\frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right)} \sigma_M^2 \quad (24)$$

$$\sigma_{C_e}^2 = \frac{Q_m}{V} \sigma_M^2 \quad (25)$$

4.2 Análise da distribuição do erro dos dados experimentais

Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 6. É interessante notar a inclinação V/M de cada uma das condições estudadas, representada pela linha contínua na Figura 6. Estes dados foram utilizados para as análises de propagação de erros, conforme mostram as próximas seções.

Figura 6: Dados experimentais nas cinco condições iniciais propostas.



4.2.1 Avaliação da distribuição do erro

Nesta etapa, o objetivo principal é avaliar como o erro experimental se comporta nas condições estudadas para a adsorção de corante tartrazina em óxido de magnésio a 40°C. A Tabela 3 apresenta as médias e variâncias para cada conjunto de dados em relação à variável resposta C_e . Além disso, apresenta-se também o p-valor obtido através do Teste

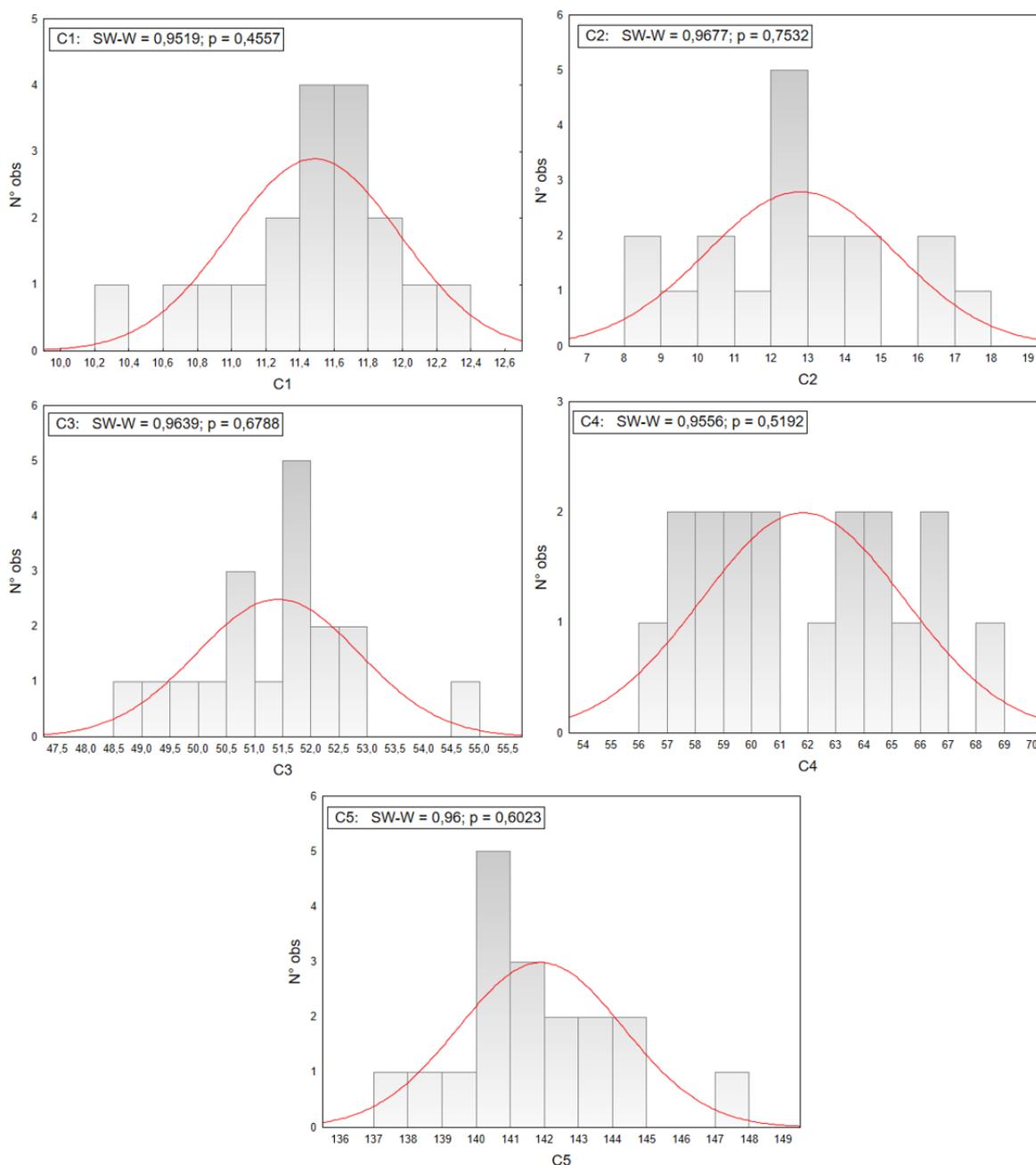
de Shapiro Wilk. Ao analisar a Tabela 3, através dos valores de C_e médios, e a Figura 6, pode-se perceber que os pares de Condições 1 e 2 e as Condições 3 e 4 ocupam espaços da isoterma muito próximos entre si. Entretanto, é evidente que as Condições 1 e 3 fornecem erros muito menores à variável de interesse. Isso se deve à inclinação dada pela razão V/M . Para inclinações maiores, a variância apresentada é consideravelmente menor, em quanto inclinações menores fazem com que os valores da variável dependente se distribuam em uma faixa mais larga, proporcionando variâncias maiores.

Ainda, ao fazermos uma comparação entre as Condições 1, 3 e 5, pode-se observar que essas possuem a mesma razão V/M , mas diferentes variâncias, mostrando que concentrações mais altas levam a maiores variâncias para C_e . Também, as Condições 2 e 3 e as Condições 4 e 5 possuem os mesmos valores de V e C_0 , mas diferentes valores de massa. Para esta situação, as Condições 2 e 4, que possuem valores de massa de adsorvente maiores, conduzem a inclinações menores e, por consequência, condições experimentais com maior erro. Portanto, pode-se verificar a variância experimental não é constante ao longo de toda a região da isoterma. O erro da variável resposta varia não só com a região da isoterma, como também com a inclinação da condição inicial do experimento. Dessa forma, planejar condições experimentais com inclinações maiores conduzirão à resultados com menor variância experimental.

Para avaliar a distribuição do erro experimental nas condições apresentadas, são apresentados os histogramas do conjunto de dados de cada condição experimental na Figura 7. Ao analisar os resultados de p-valor para as cinco condições, pode-se afirmar com nível de significância de 5% que a distribuição normal funciona. Entretanto, é possível observar na Condição 1 uma leve tendência a apresentar resultados a direita da média, devido a esta ser uma condição de baixa concentração e estar limitada fisicamente.

Tabela 3: Médias, variâncias experimentais e p-valor do teste de Shapiro-Wilk em relação à variável C_e em cada uma das cinco condições experimentais.

	Média (\bar{x})	Variância (s^2)	Intervalo de confiança (95%)		p-valor
Condição 1	11,47	0,25	0,14	0,55	0,46
Condição 2	12,90	6,58	3,71	16,8	0,75
Condição 3	51,16	2,07	1,17	4,66	0,68
Condição 4	61,45	12,96	7,30	29,13	0,52
Condição 5	141,86	5,78	3,25	12,99	0,60

Figura 7: Histograma das condições experimentais para avaliar a normalidade dos erros.

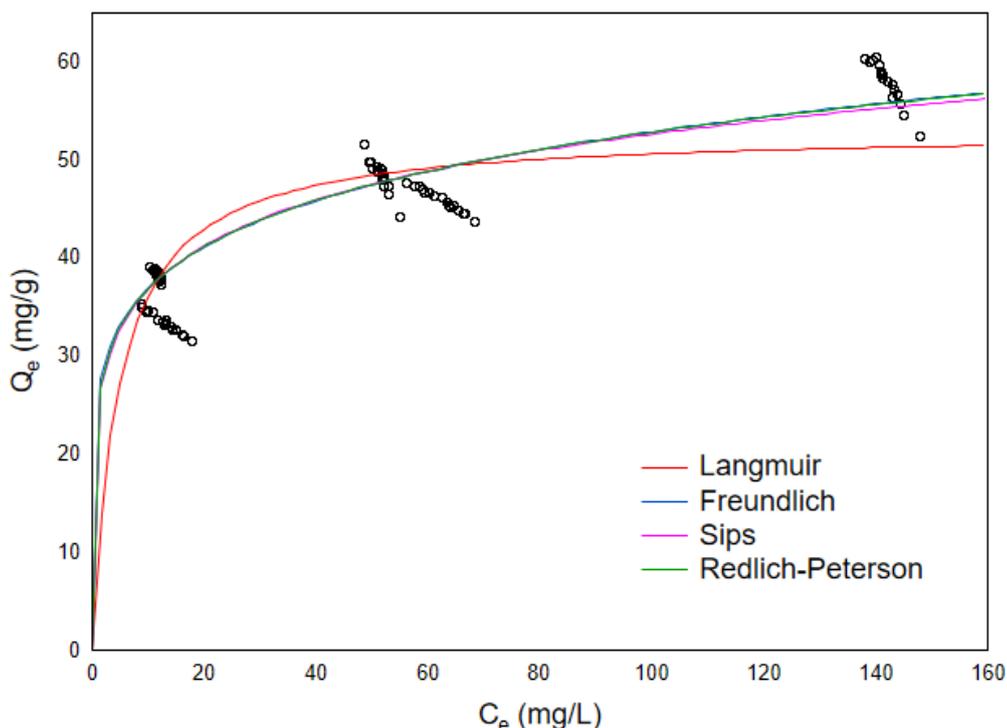
4.2.2 Processo de estimação dos parâmetros

Na Tabela 4 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos para o conjunto de dados experimentais aplicados para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Além disso, é apresentado o valor da função objetivo minimizada e o erro do parâmetro, representado pelo seu desvio padrão e pelo intervalo de confiança. A Figura 8 mostra o ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4: Resultados da estimação dos parâmetros utilizando dados experimentais de adsorção de tartrazina em óxido de magnésio.

Modelo	$S_{WLS}(\theta)$	Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança (95%)	
Langmuir	359,23	Q_m	52,9891	0,3452	52,3032	53,6751
		K_L	0,2138	0,0073	0,1992	0,2284
Freundlich	243,54	K_F	25,7676	0,3158	25,1399	26,3952
		N	0,1561	0,0037	0,1488	0,1634
Sips	249,33	Q_m	149,99	115,65	-79,8724	379,858
		K_S	0,0006	0,0039	-0,0071	0,0083
		n	0,2216	0,0724	0,0778	0,3654
Redlich-Peterson	243,44	Q_m	16,2077	16,0622	-15,7178	48,1331
		K_{RP}	23,5126	132,376	-239,599	286,624
		n	0,8476	0,0170	0,8138	0,8814

Unidades dos parâmetros: $Q_m = \text{mg/g}$, $K_L = \text{L/mg}$, $K_F = \text{mg/g}/(\text{L/mg})^n$, $n = \text{adimensional}$, $K_S = \text{L/mg}$,
 $K_{RP} = \text{L/mg}$

Figura 8: Ajuste dos modelos aos dados experimentais de adsorção de tartrazina.

Em relação à qualidade dos modelos ajustados, é interessante observar que as isotermas apresentam altos valores de função objetivo e, portanto, nenhum modelo pôde ser considerado estatisticamente bom. Além disso, pode-se observar que os resultados obtidos na Condição 4 conduzem a Isoterma de Langmuir para um patamar com capacidade máxima de adsorção mais baixa, distanciando esta das demais isotermas e resultando em uma função objetivo 1,5 vezes maior que as demais. Por outro lado, os modelos de Sips e Redlich-Peterson se aproximam da isoterma de Freundlich. Isto pode ser

observado matematicamente pelo baixo valor estimado para o parâmetro K_S , anulando o denominador do modelo, e pelo alto valor estimado para o parâmetro K_{RP} .

Ainda, com relação à qualidade das estimativas dos parâmetros, é interessante observar que os intervalos de confiança foram grandes para os parâmetros das isotermas de Sips e Redlich-Peterson que conduzem estas isotermas ao modelo Freundlich (K_S e K_{RP}). Por consequência, observa-se os parâmetros altamente correlacionados. Como apresentado na Tabela 5 para a Isoterma de Sips, a diminuição do parâmetro K_S conduz ao aumento do parâmetro Q_m , por exemplo, resultando em grandes regiões de confiança dos parâmetros. Pode ainda ser observado que, de acordo com as estimativas dos parâmetros e seus intervalos de confiança, diversos parâmetros poderiam ser considerados não significativos, por incluir o valor zero na faixa definida pelo intervalo de confiança. Entretanto, este intervalo é obtido considerando que a distribuição de probabilidade dos parâmetros é normal, o que não pode ser garantido para modelos não-lineares. Consequentemente, a aproximação elíptica da região de confiança pode não ser apropriada.

Tabela 5: Correlação entre os parâmetros para o modelo de Sips.

	Correlação entre Parâmetros
ρ_{Q_m, K_S}	-0,9998
$\rho_{Q_m, n}$	-0,9972
$\rho_{K_S, n}$	0,9983

4.3 Ajuste do modelo de erro aos dados experimentais

Nesta etapa do trabalho, são apresentados os valores de variância experimental para a variável independente C_e obtidas a partir dos dois modelos de erro propostos: aproximação linear por Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo. Os resultados obtidos são analisados e comparados com os valores reais resultantes das réplicas experimentais realizadas. Para ambos os métodos, foi considerado o modelo de Langmuir e seus parâmetros estimados na seção anterior para a propagação de erros.

4.3.1 Ajuste do modelo de Série de Taylor aos dados experimentais

Para este método, as Equações (15-19) foram implementadas em um algoritmo computacional em linguagem Fortran. Primeiramente, os valores da variância de C_e foram calculados através da Equação (15), quando os valores de $VarM$, $VarV$ e $VarC_0$ são fornecidos pela média das perturbações de V , M e C_0 obtidos nas 18 réplicas de cada condição experimental, calculadas conforme Equação (26), onde NC é o número de condições experimentais e N o número de experimentos. Portanto, o mesmo erro médio das variáveis independentes foi usado para o cálculo de $VarC_e$ de todas as condições experimentais e os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

$$\overline{s^2} = \frac{\sum (N-1)s_i^2}{NC * N - NC} \quad (26)$$

Tabela 6: Variâncias experimentais para V , M e C_0 e suas respectivas médias.

	$VarV$	\overline{VarV}	$VarM$	\overline{VarM}	$VarC_e$	$\overline{VarC_e}$
Condição 1	8,88E-12	6,07E-9	1,36E-7	2,16E-7	1,50E-6	1,74E-2
Condição 2	6,43E-10		2,62E-7		5,97E-3	
Condição 3	2,49E-12		2,9E-7		1,21E-5	
Condição 4	2,45E-8		2,09E-7		9,59E-6	
Condição 5	5,16E-9		1,81E-7		8,12E-2	

Tabela 7: Resultados para o método de aproximação linear de Série de Taylor utilizando as médias dos erros experimentais das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.

	$\overline{C_e^{exp}}$	$VarC_e^{exp}$	Intervalo de Confiança (95%)		C_e^{mod}	$VarC_e^{mod}$
Condição 1	11,47	0,25	0,14	0,55	11,93	3,46
Condição 2	12,90	6,58	3,71	16,8	9,07	0,54
Condição 3	51,16	2,07	1,16	4,66	51,42	17,46
Condição 4	61,45	12,96	7,29	29,13	53,76	13,82
Condição 5	141,86	5,78	3,25	12,99	148,62	22,24

Os limites inferior e superior para a variância experimental são obtidos através do Teste de Chi-Quadrado, recomendado para comparação de duas variâncias e representado pela Equação (27), onde $N-1$ é o número de graus de liberdade e α é o nível de confiança (foi considerado α igual a 0,95).

$$\frac{(N-1)s_{C_e}^2}{\frac{\chi_{1-\alpha}^2}{2}; N-1} < \sigma_{C_e}^2 < \frac{(N-1)s_{C_e}^2}{\frac{\chi_{1+\alpha}^2}{2}; N-1} \quad (27)$$

Ao analisar a Tabela 7, pode-se verificar que apenas a variância da Condição 4 prevista pelo modelo está entre a faixa determinada pelo Teste de Chi-Quadrado. Entretanto, percebe-se que a grande dificuldade é em relação ao valor do erro das variáveis independentes usado para o cálculo da variância de C_e , visto que não é possível afirmar que os erros obtidos através dos experimentos são aleatórios e que somente estes são responsáveis pela propagação do erro na variável resposta. Outros fatores como agitação e temperatura podem ter grande influência na variância da variável dependente.

Pelos motivos acima descritos, uma nova forma de obter a variância experimental de C_e foi realizada. Nesta etapa, uma variação no algoritmo acima descrito é implementada e os valores de erro das variáveis independentes são considerados parâmetros que devem ser estimados na Equação (15), visto que os valores do erro da variável dependente são conhecidos experimentalmente. Os parâmetros são estimados utilizando o método de busca global de Enxame de Partículas e apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valor dos erros das variáveis independentes estimados.

	Valor Estimado
VarV	0,2024E-5
VarM	0,2404E-5
VarC₀	0,3247E-14

Com estes valores conhecidos, são calculados os valores da variância de C_e do modelo e os resultados são apresentados na Tabela 9. Novamente, um único de valor variância para cada variável independente foi utilizado para calcular $VarC_e$ de todas as condições experimentais. Pode-se perceber que o valor de erro estimado para a variável C_0 é praticamente nulo, indicando que quase todo o erro da variável resposta é derivado da propagação do erro do volume de solução e da massa de adsorvente.

Tabela 9: Resultados para o método de aproximação linear de Série de Taylor utilizando as variâncias estimadas das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.

	$\overline{C_e^{exp}}$	$VarC_e^{exp}$	Intervalo de Confiança (95%)		C_e^{mod}	$VarC_e^{mod}$
Condição 1	11,47	0,26	0,15	0,59	11,93	0,71
Condição 2	12,90	6,68	3,76	15,02	9,07	0,40
Condição 3	51,16	2,07	1,16	4,66	51,42	3,59
Condição 4	61,45	12,96	7,29	29,13	53,76	12,82
Condição 5	141,86	5,78	3,25	12,99	148,62	4,57

Ao analisar a Tabela 9, pode-se verificar que as variâncias das Condições 3, 4 e 5 previstas pelo modelo estão entre a faixa determinada pelo Teste de Chi-Quadrado. Pode-se perceber, também, que o método de aproximação linear por Série de Taylor conduz a bons valores de variância de C_e quando as entradas do modelo (variâncias das variáveis independentes) possuem boa representação do erro real do sistema. Dessa forma, fica evidente que é necessário que se conheça o erro de V , M e C_0 para que a propagação do erro conduza a resultados coerentes.

Além disso, as Condições 2 e 3 e as Condições 4 e 5 possuem os mesmos valores de V e C_0 , mas diferentes valores de M . Através das Equações (14-18), pode-se perceber que existe uma concorrência entre o aumento da diferença entre $(C_0 - C_e)$, que conduz ao aumento da variância de C_e , e o aumento do valor de M , que conduz à diminuição de $VarC_e$. Através dos resultados do modelo, pode-se observar que para baixas concentrações de C_e , o efeito da massa de adsorvente é dominante sobre o erro da variável repostada, explicando o fato do erro previsto pelo modelo ser maior na Condição 3. Por outro lado, em altas concentrações de C_e , a influência do delta de concentração tem dominância e explica o fato do erro previsto pelo modelo ser maior na Condição 4. Entretanto, isso não é observado experimentalmente. No caso de baixas concentrações de C_e , o erro na Condição 2 é maior quando comparado com a Condição 3.

Para explicar este fato, implementou-se uma nova equação para o cálculo de $VarC_e$, Equação (28), que considera a covariância entre o volume e concentração desconsiderado na Equação (15) mesmo sabendo que estas variáveis são negativamente correlacionadas. Neste caso, o valor de covariância foi obtido através de tentativa e erro e pode-se verificar

que valores muito próximos aos experimentais podem ser obtidos, como apresentado na Tabela 10, quando este termo é considerado. Ainda, pode-se verificar pela Tabela 10 que foi necessário um valor elevado de covariância, visto que o valor estimado para o erro da variável independente C_0 é praticamente nulo. Para melhor avaliar o método, o valor da covariância poderia ser estimado respeitando os limites de validade para a variável. Entretanto, é evidente a dificuldade de se conhecer o seu real valor e, dessa forma, poder obter valores de $VarC_e$ mais confiáveis para baixas concentrações. Deve-se atentar, também, que a hipótese de covariâncias constantes pode não ser verdadeira, e, por consequência, seus valores serem diferentes para cada condição experimental.

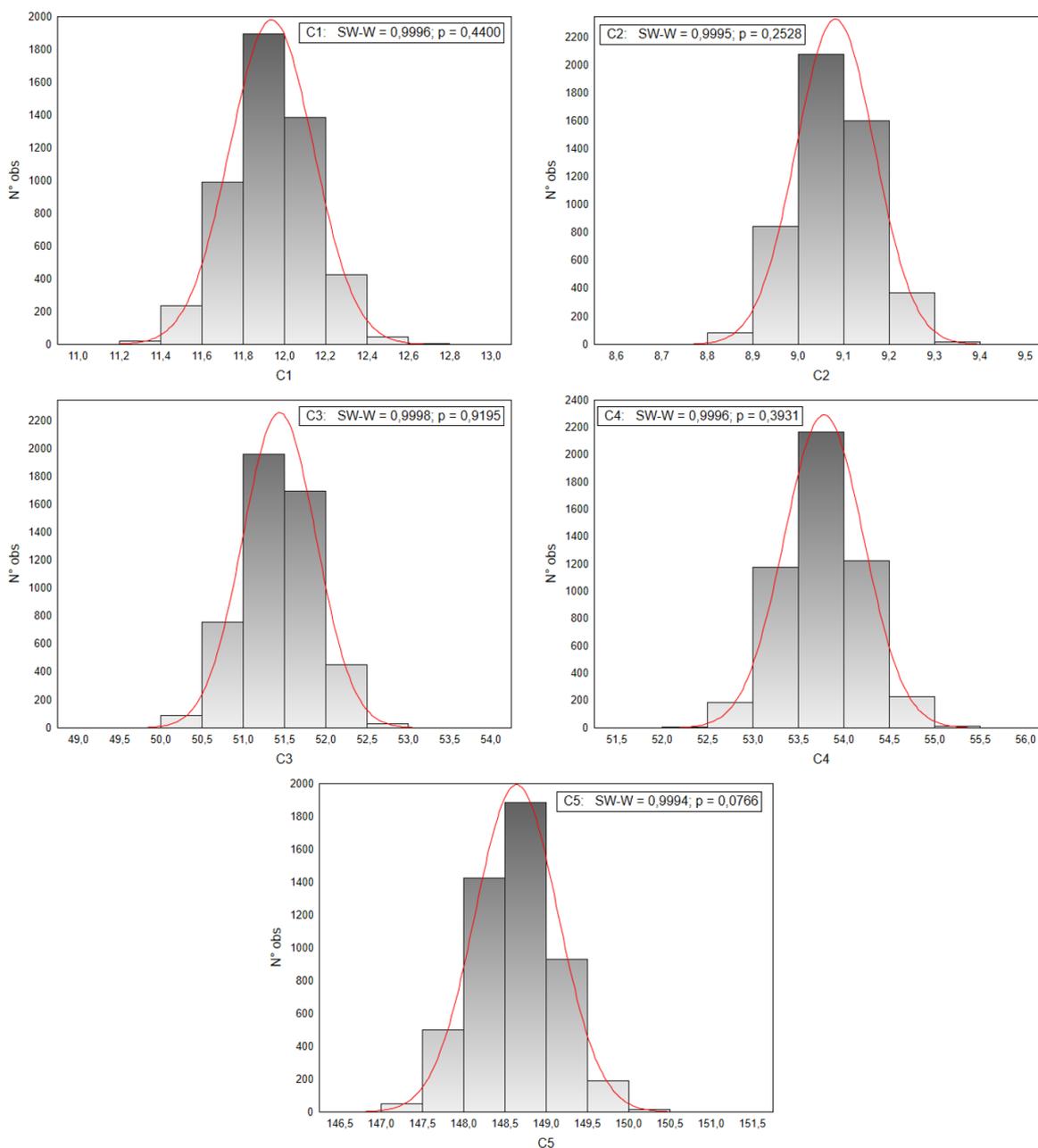
$$\sigma_{C_e}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + 2 \frac{\partial f}{\partial C_0} \frac{\partial f}{\partial V} \sigma_{C_0 V} \quad (28)$$

Tabela 10: Predição de $VarC_e$ considerando a covariância de V e C_0 no modelo para a Condição 2.

	$\overline{VarC_0}$	\overline{VarM}	\overline{VarV}	σ_{V,C_0}	$VarC_e$	$VarC_e^{mod}$
Condição 2	0,3247E-14	0,2404E-5	0,2024E-5	3,00E-2	6,6844	6,0255

4.3.1 Ajuste do modelo de Monte Carlo aos dados experimentais

Para este método, a Equação (20) foi implementada em um algoritmo computacional em linguagem Fortran. Nele, as variáveis de entrada foram perturbadas dentro de uma faixa que segue a distribuição de t-Student com elevado graus de liberdade, tendendo, portanto, à distribuição normal. Foram geradas 5000 perturbações nas variáveis independentes e verificado a perturbação gerada na variável resposta através do cálculo de sua variância. Os valores de erro usados para as variáveis independentes são os valores médios calculados a partir da Equação (26) e apresentados na Tabela 6. Os resultados são apresentados na Tabela 11 e os histogramas na Figura 9.

Figura 9: Histograma de C_e para os valores obtidos para o método de Monte Carlo.**Tabela 11:** Resultados para o método aleatório de Monte Carlo utilizando as variâncias experimentais médias das variáveis independentes para o modelo de Langmuir.

	$\overline{C_e}^{exp}$	$VarC_e^{exp}$	Intervalo de Confiança (95%)		C_e^{mod}	$VarC_e^{mod}$
Condição 1	11,47	0,26	0,15	0,59	11,93	0,041
Condição 2	12,90	6,68	3,76	15,02	9,08	0,007
Condição 3	51,16	2,07	1,16	4,66	51,43	0,195
Condição 4	61,45	12,96	7,29	29,13	53,76	0,189
Condição 5	141,86	5,78	3,25	12,99	148,63	0,250

Ao analisar a Tabela 11, pode-se verificar que nenhuma variância prevista pelo modelo está entre a faixa determinada pelo Teste de Chi-Quadrado. Para todos os casos, as variâncias são subestimadas em relação aos valores experimentais quando calculados a partir dos valores médios dos erros das variáveis independentes. Mais uma vez é evidente a necessidade de conhecer o verdadeiro erro do sistema para que os métodos sejam satisfatórios. Além disso, analisando os p-valores para as cinco condições estudadas, é possível afirmar que para todos os conjuntos de 5000 pontos gerados a função normal funciona. Como o número de pontos é muito alto, o nível de confiança do teste é muito maior comparando ao realizado para as 18 réplicas experimentais.

Conclusões e Trabalhos futuros

Neste trabalho foram avaliadas as distribuições dos erros experimentais de adsorção de tartrazina em óxido de magnésio através do método de réplicas experimentais, aproximação linear por Série de Taylor e método aleatório de Monte Carlo. Para realizar a propagação de erros, a estimação de parâmetros foi realizada para as Isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, utilizando função objetivo de mínimos quadrados ponderados em uma ferramenta computacional de estimação e suas incertezas foram avaliadas através do intervalo de confiança.

Ao analisar os dados experimentais obtidos para a adsorção de tartrazina em óxido de magnésio, é possível concluir com nível de significância de 5% que a distribuição normal funciona para as cinco condições experimentais apresentadas. Além disso, os modelos de isotermas analisados apresentam altos valores de função objetivo durante o processo de estimação de parâmetros, não sendo considerados bons estatisticamente. Em relação à qualidade do ajuste, os intervalos de confiança obtidos para a aproximação elíptica são grandes e alguns parâmetros podem ser considerados não significativos por incluir o zero na faixa definida pelo intervalo de confiança.

Em relação aos experimentos, um banho de agitação circular poderia melhorar o sistema de adsorção, obtendo valores de equilíbrio mais confiáveis. Para melhorar a análise de distribuição dos erros experimentais, novas condições experimentais localizadas mais próximas ao início da isoterma poderiam ser testadas, pois estes pontos apresentam uma limitação física à esquerda dos valores da média e a normalidade pode ser afetada. Ainda, em relação a estimação dos parâmetros, realizar experimentos em mais condições bem distribuídas melhorariam a qualidade dos parâmetros estimados. Além disso, análises de regiões de confiança pelo método da razão de verossimilhança forneceriam incertezas mais adequadas.

Em relação aos modelos de erros propostos, pode-se verificar que o método de aproximação linear de Série de Taylor funciona bem para altos valores de C_e , principalmente quando os erros das variáveis independentes são estimados. Ainda, para baixos valores de C_e a covariância entre V e C_0 é relevante e não pode ser desconsiderada no cálculo do erro de C_e . Para o método de Monte Carlo, os valores de $\text{Var}C_e$ previstos pelo modelo são

subestimados quando comparados com os valores reais e de acordo com os histogramas, a distribuição normal funciona para os conjuntos de dados gerados pelo método.

Para melhorar o ajuste dos modelos de erros aos dados experimentais, é evidente que é necessário conhecer a variância de V , M e C_0 , visto que os valores obtidos pelos experimentos não são totalmente aleatórios. Mais além, faz-se necessário conhecer ou estimar a covariância entre V e C_0 . Ainda, deve-se considerar que o erro de C_e possa ter influência de variáveis como agitação e temperatura e, portanto, sua propagação não é exclusivamente derivada do erro das variáveis independentes. Ainda, é possível que se obtenha melhores resultados modelando o erro de C_e em função da massa de adsorvente, volume de água e volume de solução mãe preparada para diluição, visto que estas são as reais variáveis independentes do sistema e não possuem correlação entre si.

Referências

AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2008, 143.1-2: 48-67.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. The performance of simulated annealing in parameter estimation for vapor-liquid equilibrium modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 151–162, 2007.

BOULINGUIEZ, Benoit; LE CLOIREC, Pierre; WOLBERT, Dominique. Revisiting the Determination of Langmuir Parameters - Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon. **Langmuir**, 2008, 24.13: 6420-6424.

CASSOL, Guilherme Ozorio, et al. Statistical evaluation of non-linear parameter estimation procedures for adsorption equilibrium models. **Adsorption Science & Technology**, 2014, 32.4: 257-273.

DEVORE, Jay L. **Probability and Statistics for Engineering and the Sciences**. Cengage learning, 2011.

DO, Duong D., et al. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial college press, 1998.

EL-KHAIARY, Mohammad I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, 2008, 158.1: 73-87.

FEBRIANTO, Jonathan, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 162.2-3: 616-645.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 2010, 156.1: 2-10.

HAMDAOUI, Oualid; NAFFRECHOUX, Emmanuel. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 147.1-2: 401-411.

HIMMELBLAU, David Mautner. **Process analysis by statistical methods**. 1970.

JANSSEN, Hans. Monte-Carlo based uncertainty analysis: Sampling efficiency and sampling convergence. **Reliability Engineering & System Safety**, 2013, 109: 123-132.

KINNIBURGH, David G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science & Technology**, 1986, 20.9: 895-904.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. **Neural Networks, 1995. Proceedings., IEEE International Conference on**, [s. l.], 1995.

KUMAR, K. Vasanth; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 2006, 134.1-3: 237-244.

LAW, V. J.; BAILEY, R. V. A method for the determination of approximate system transfer functions. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], 1963.

OSMARI, Taynara Andrea, et al. Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. **Adsorption Science & Technology**, 2013, 31.5: 433-458.

PARIMAL, Siddharth; PRASAD, Murari; BHASKAR, Ujjwal. Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and nonlinear methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2010, 49.6: 2882-2888.

PINTO, J. C.; LOBAO, M. W.; MONTEIRO, J. L. Sequential experimental design for parameter estimation: a different approach. **Chemical Engineering Science**, 1990, 45.4: 883-892.

PINTO, J. C.; LOBAO, M. W.; MONTEIRO, J. L. Sequential experimental design for parameter estimation: analysis of relative deviations. **Chemical Engineering Science**, 1991, 46.12: 3129-3138.

RANGABHASHIYAM, S., et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2014, 2.1: 398-414.

SCHWAAB, Marcio. **Análise de Dados Experimentais: I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Editora E-papers, 2007.

SCHWAAB, Marcio, et al. Nonlinear parameter estimation through particle swarm

optimization. **Chemical Engineering Science**, 2008, 63.6: 1542-1552.

SCHWARTZ, Lowell M. Random error propagation by monte carlo simulation. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 963-964, 1975.

SOEPYAN, Frits Byron, et al. Sequential Design of Experiments to Maximize Learning from Carbon Capture Pilot Plant Testing. In: **Computer Aided Chemical Engineering**. Elsevier, 2018. p. 283-288.

TOLAZZI, Natália, et al. Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates. **Chemical Engineering Research and Design**, 2018, 138: 144-157.

TOLAZZI, Natália, et al. **Efeito das Condições Experimentais nas Incertezas das Estimativas dos Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich**. Anais do 11° Encontro Brasileiro sobre Adsorção (2016) 720-727.

VIJAYARAGHAVAN, K., et al. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, 2006, 133.1-3: 304-308.

WONG, Pak Kin, et al. Efficient point-by-point engine calibration using machine learning and sequential design of experiment strategies. **Journal of the Franklin Institute**, 2018, 355.4: 1517-1538.

YAN, Fei, et al. Determination of adsorption isotherm parameters with correlated errors by measurement error models. **Chemical Engineering Journal**, 2015, 281: 921-930.