

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Roger Kober

**PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS ÓTIMOS DE EXPERIMENTOS APLICADOS À
ADSORÇÃO EM SISTEMAS LÍQUIDO-SÓLIDO**

Porto Alegre, RS, Brasil

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS ÓTIMOS DE EXPERIMENTOS APLICADOS À
ADSORÇÃO EM SISTEMAS LÍQUIDO-SÓLIDO**

ROGER KOBER

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Prof.^a. Dr.^a. Elisa Barbosa Coutinho

Porto Alegre, RS, Brasil

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação: *Planejamentos sequenciais ótimos de experimentos aplicados à adsorção em sistemas líquido-sólido*. Elaborada por Roger Kober como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. André Luís Alberton

Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Roberto (Bertico) Kober e Lonia Kober, pelo apoio incondicional durante todos esses anos de estudo.

À Letícia Fagundes por estar ao meu lado em todos momentos importantes da minha vida, dando seu apoio e me motivando a buscar meus objetivos. Obrigado fazer parte da minha vida e compartilhar comigo mais um desses momentos.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Marcio Schwaab e prof.^a. Dr. ^a Elisa Barbosa Coutinho, pelas inúmeras dúvidas esclarecidas e ensinamentos desde os tempos de iniciação científica.

Ao PPGEQ da UFRGS por dar a oportunidade de realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À gurizada de Panambi (QGs Porto Alegre e Panambi) pelas risadas e (muitos) litros de chope/cerveja compartilhados durante esses anos.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado.

RESUMO

PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS ÓTIMOS DE EXPERIMENTOS APLICADOS À ADSORÇÃO EM SISTEMAS LÍQUIDO-SÓLIDO

AUTOR: Roger Kober

ORIENTADORES: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

A avaliação de diferentes sistemas de adsorção, no estado de equilíbrio, é geralmente realizada pela estimação dos parâmetros de uma ou mais isotermas de adsorção, sendo as incertezas destas estimativas dependentes das condições experimentais utilizadas. Além disso, pode ser desejada a avaliação de um número de modelos matemáticos rivais para a descrição do sistema avaliado, fazendo com que seja necessária a discriminação entre estes modelos. Dessa forma o presente trabalho tem a finalidade de avaliar planejamentos sequenciais de experimentos para a discriminação entre modelos e para a obtenção de parâmetros para a adsorção em sistemas líquido-sólido. Os planejamentos de experimentos foram realizados considerando a concentração de equilíbrio, C_e , como a variável dependente, de forma que os planos experimentais obtidos consistem na seleção de valores ótimos para a concentração inicial, C_0 , e para a razão entre o volume de solução, V , e a massa de adsorvente utilizada, M , como variáveis independentes, sendo os critérios de planejamento otimizados pelo uso do método de Enxame de Partículas. Para a avaliação do processo de planejamento de experimentos e a obtenção de parâmetros precisos, foram realizados planos experimentais iniciais D-ótimos para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson e BET, sendo os resultados obtidos comparados com os resultados provenientes de planos D-ótimos utilizando C_e como variável independente e Q_e como a variável dependente do sistema. Os resultados obtidos para os planejamentos de experimentos D-ótimos demonstram que, para valores de V/M fixos, os planos experimentais ótimos utilizando C_0 como variável a ser otimizada se aproximam dos planos experimentais obtidos quando C_e é a variável a ser otimizada, sendo estes resultados iguais apenas quando V/M tender ao infinito. Além disso, utilizando C_0 e V/M como variáveis de planejamento, foi observado que são obtidos planos D-ótimos ao selecionar valores para C_0 iguais a concentração inicial máxima utilizada, enquanto os valores ótimos de V/M são funções dos parâmetros dos modelos. Em todos os casos onde C_e foi considerada como sendo a variável dependente do sistema, todos os parâmetros passaram a influenciar os planos D-ótimos obtidos, diferente de quando esta variável é considerada como sendo independente. Além do D-ótimo, foram também realizados planejamentos de experimentos para a discriminação entre os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin e Khan, utilizando diferentes conjuntos iniciais de dados experimentais da adsorção de Tartrazina em MgO. Verifica-se, nesse caso, que o uso de diferentes conjuntos iniciais de dados pode levar a conclusões diferentes a respeito de qual modelo melhor descreve o sistema estudado. Ainda, observa-se que a hipótese de que o erro experimental é constante não é válida, especialmente quando C_0 e V/M atuam como as variáveis de planejamento. Assim, foi realizado o processo de discriminação entre modelos em que a avaliação da variância de C_e foi obtida por uma função em relação a C_0 , M e V através de uma expansão em série de Taylor. Foi observado que o uso desse modelo permitiu uma discriminação maior entre os modelos avaliados; porém nota-se uma subestimação do erro experimental em valores baixos de C_0 e V/M , favorecendo a seleção de experimentos nestas condições.

Palavras chave: Adsorção. Estimação de parâmetros. Planejamento de experimentos. Discriminação entre modelos.

ABSTRACT

OPTIMUM SEQUENTIAL EXPERIMENT DESIGNS APPLIED TO ADSORPTION IN LIQUID-SOLID SYSTEMS

AUTHOR: Roger Kober

ADVISORS: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

The evaluation of different adsorption systems, at the state of equilibrium, is usually achieved through the estimation of parameters from one or more isotherms, being the uncertainties associated with these parameters dependent on the experimental conditions used. In addition to that, one might wish to discriminate a series of mathematical models that could predict the system behavior, in order to identify the model that best represents this system. Hence, the present work aims to obtain sequential design of experiments for model discrimination and estimation of precise model parameters for different adsorption isotherms in liquid-solid systems. The experimental designs were performed considering the equilibrium concentration, C_e , as the dependent variable in the adsorption systems, so that the experimental designs obtained consist in selecting optimum values for the initial concentration, C_0 , and for the ratio between solution volume, V , and adsorbent mass used, M , as independent variables of the system for the execution of adsorption experiments, using Particle Swarm Optimization for the optimization of the selected design criteria. For evaluation of the experimental design process and achievement of precise parameters, D-optimum experimental designs for the Langmuir, Freundlich, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson and BET models were performed. Comparing the results found when C_0 acts as the design variable with those obtained for the case where C_e is the independent variable of the system, it is possible to observe that both cases will have similar results when larger constant V/M values are used. The results will be the same only when V/M tends to infinity. Besides, when using C_0 and V/M as variables to be optimized, it was observed that there is a selection of initial concentrations equal to the maximum concentration of the experimental range for all experimental conditions, while the optimum values of V/M are functions of the models parameters. Also, in all cases where C_e was assumed to be the dependent variable of the system, all model parameters had influence over the D-optimum designs obtained, which does not happen when this variable is assumed as being independent. In addition to the D-optimum designs, a series of experimental designs for model discrimination between Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin and Khan isotherms were performed, using different sets of initial experimental data of Tartrazine adsorption on MgO. It was verified, in this case, that the use of different sets of initial experimental data can lead to different conclusions regarding which model or models are the ones that better to describe the system evaluated. Also, it becomes evident that the hypothesis that considers experimental error as constant is not valid, especially when C_0 and V/M act as design variables. Thus, a process of model discrimination, in which the variance of C_e was obtained by a function of C_0 , M and V through a Taylor's series expansion, was performed. It was observed that the use of this model indeed allows a higher discrimination between evaluated models; however, it was noticed an underestimation of experimental error at lower values of C_0 and V/M , favoring the selection of experiments at these conditions.

Keywords: Adsorption. Parameter estimation. Design of experiments. Model discrimination. D-optimum designs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de planejamento inicial de experimentos D-ótimos quando C_e atua como a variável a ser otimizada.....	72
Figura 2: Fluxograma do processo de planejamento inicial de experimentos D-ótimos quando a otimização é realizada para C_0 (V/M constante) ou para C_0 e V/M simultaneamente.....	74
Figura 3: Estrutura molecular da Tartrazina	75
Figura 4: Fluxograma do planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos	78
Figura 5: Fluxograma representando a obtenção de planos experimentais para a discriminação entre modelos utilizando o método de enxame de partículas.....	80
Figura 6: Determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ para o modelo de Langmuir quando $Q_m = 100$ L/g e $K'_L = 1$	84
Figura 7: Soluções analíticas para o planejamento de experimentos para as modelos de dois parâmetros avaliados, onde θ é igual a K'_L , $100n$ e K'_J para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, respectivamente	87
Figura 8: Efeito do parâmetro K_L sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Langmuir quando $Q_m/C_{0\max} = 0.5$ L/g (a), $Q_m/C_{0\max} = 1.0$ L/g (b), $Q_m/C_{0\max} = 2.0$ L/g (c) e $Q_m/C_{0\max} = 3.5$ L/g (d).....	90
Figura 9: Efeito do parâmetros n sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Freundlich quando $K'_F/C_{0\max} = 0.05$ L/g (a), $K'_F/C_{0\max} = 0.5$ L/g (b), $K'_F/C_{0\max} = 1.0$ L/g (c) e $K'_F/C_{0\max} = 4.0$ L/g (d).....	91
Figura 10: Efeito do parâmetro K_J sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Jovanovich quando $Q_m/C_{0\max} = 0.25$ L/g (a), $Q_m/C_{0\max} = 2.5$ L/g (b), $Q_m/C_{0\max} = 4.0$ L/g (c) e $Q_m/C_{0\max} = 8.0$ L/g (d).....	93
Figura 11: Variância generalizada para o planejamento experimental com o modelo de Langmuir quando $V/M = 1$ L/g e $Q_m/C_{0\max} = 0.125$ L/g	94
Figura 12: Concentrações de equilíbrio obtidas com as concentrações iniciais $C'_{0,1}$ (a) e $C'_{0,2}$ (b) para o modelo de Langmuir quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.....	95
Figura 13: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.....	97
Figura 14: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.....	97
Figura 15: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson com $V/M = 3$ L/g e $Q_{RP}/C_{0\max} = 1$ L/g.....	98
Figura 16: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson com $V/M = 3$ L/g e $Q_{RP}/C_{0\max} = 1$ L/g.....	99
Figura 17: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de BET com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.....	100

Figura 18: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de BET com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g.....	100
Figura 19: Variância generalizada para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g, $V/M = 3$ L/g e $K'_S = 10$	101
Figura 20: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0max} = 5$ L/g.....	102
Figura 21: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0max} = 5$ L/g.....	103
Figura 22: Pontos de suporte $C'_{x,1}$ (a) e $C'_{x,2}$ (b) para diferentes valores de Q_m/C_{0max} obtidos pelo planejamento de experimentos com o modelo de Sips quando $V/M = 3$ L/g e $K'_S = 10$	104
Figura 23: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $C'_{0,1}$ obtido para o modelo de Langmuir.....	105
Figura 24: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $C'_{0,2}$ obtido para o modelo de Langmuir	106
Figura 25: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Langmuir...	107
Figura 26: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Langmuir...	108
Figura 27: Efeito dos parâmetros K_F e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Freundlich....	109
Figura 28: Efeito dos parâmetros K_F e n sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Freundlich....	110
Figura 29: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g.....	111
Figura 30: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_2$ obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g.....	111
Figura 31: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_3$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g.....	112
Figura 32: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $C'_{0,3}$ (acima) e $(V/M)_3$ (abaixo) obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g.....	114
Figura 33: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 4$ L/g.....	115
Figura 34: Resultados experimentais preliminares da adsorção de Tartrazina em MgO.....	119
Figura 35: Isotermas obtidas considerando os dados adicionais obtidas do planejamento de experimentos com V/M fixo para o conjunto de dados A, com erro experimental constante....	125
Figura 36: Dados experimentais após a adição dos dados experimentais da condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A.....	127
Figura 37: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados A.....	129
Figura 38: Dados experimentais após a adição dos dados experimentais da condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B.....	134
Figura 39: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados B.....	136
Figura 40: Isotermas de Freundlich e Khan obtidas com os dados iniciais (a) e com a adição do experimento selecionado na etapa de planejamento (b), para o conjunto de dados C.....	140

Figura 41: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados C.....	143
Figura 42: Regiões de confiança para os parâmetros n e K_F da isoterma de Freundlich para o conjunto de dados a, mantendo $V/M = 1$ L/g.....	151
Figura 43: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental A ₅	155
Figura 44: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental B ₅	160
Figura 45: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental B ₆	164
Figura 46: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental C ₆ , quando $V/M = 1$ L/g.....	169
Figura 47: Determinantes para a matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ ao avaliar o modelo de Freundlich quando $K'_F = 10$ mg/g e $n = 0,5$ (a) ou quando $K'_F = 10$ mg/g e $n = 1$ (b)	195
Figura 48: Determinantes para a matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ ao avaliar o modelo de Jovanovich quando $Q_m = 100$ mg/g e $K'_j = 1,5$ (a) ou quando $Q_m = 100$ mg/g e $K'_j = 10$ (b)	197
Figura 49: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips.....	200
Figura 50: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips.....	200
Figura 51: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson.....	201
Figura 52: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson.....	202
Figura 53: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de BET.....	203
Figura 54: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de BET.....	204
Figura 55: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_1$ (acima) e $(V/M)_2$ (abaixo) obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g quando a faixa de busca para V/M está contida no intervalo [0.5, 10].....	206
Figura 56: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 4$ L/g.....	207
Figura 57: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_3$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0max} = 4$ L/g.....	208

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Absortividades das soluções mãe utilizadas para a adsorção de Tartrazina em MgO	76
Tabela 2: Condições experimentais dos grupos de dados A, B e C.....	77
Tabela 3: Determinantes para os planejamentos com o modelo de Langmuir para V/M fixo e para V/M variável.....	116
Tabela 4: Determinantes obtidos para os planejamentos com o modelo de Sips para caso de V/M fixo e para o caso de V/M variável.....	117
Tabela 5: Resultados dos experimentos iniciais dos grupos de dados A, B e C.....	120
Tabela 6: Teste F para a comparação entre as variâncias de C_e em cada condição experimental inicial.....	120
Tabela 7: Variâncias médias para os conjuntos de dados iniciais A, B e C.....	121
Tabela 8: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados A.....	122
Tabela 9: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.....	123
Tabela 10: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.....	123
Tabela 11: Teste F com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.....	123
Tabela 12: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados A, com erro experimental constante.....	124
Tabela 13: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados A quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.....	125
Tabela 14: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A com erro experimental constante.....	126
Tabela 15: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A, quando o erro experimental é constante.....	128
Tabela 16: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A.....	128
Tabela 17: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados B.....	130
Tabela 18: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.....	130
Tabela 19: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.....	131

Tabela 20: Teste F com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados B quando o erro experimental é constante.....	131
Tabela 21: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejado com V/M fixo para o conjunto de dados B, com erro experimental constante.....	132
Tabela 22: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados B quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.....	133
Tabela 23: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B com erro constante.....	133
Tabela 24: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.....	134
Tabela 25: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados B.....	135
Tabela 26: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados C.....	137
Tabela 27: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.....	137
Tabela 28: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.....	138
Tabela 29: Teste F entre as variâncias das três condições iniciais e a condição adicional planejada quando V/M é constante para o conjunto de dados C.....	138
Tabela 30: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados C, com erro experimental constante.....	139
Tabela 31: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados C quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.....	141
Tabela 32: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados C com erro constante.....	142
Tabela 33: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.....	142
Tabela 34: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados C.....	142
Tabela 35: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.....	147
Tabela 36: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.....	148
Tabela 37: Resultados do experimento planejado com V/M constante, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.....	148

Tabela 38: Intervalo de confiança para σ^2 e variância relativa para a condição experimental A ₄ , quando o erro experimental não é constante e $V/M = 1$ L/g.....	148
Tabela 39: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.	149
Tabela 40: Plano experimental D-ótimo após a discriminação de modelos com V/M constante, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.....	150
Tabela 41: Determinante da matriz V_{θ} para o modelo de Freundlich com a adição de dados experimentais do conjunto de dados A, com erro experimental variável.....	150
Tabela 42: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados A quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.....	152
Tabela 43: Resultados dos experimentos A ₄ e A ₅ quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A com erro experimental não constante.....	152
Tabela 44: Resultados da estimação de parâmetros com os dados da condição experimental A ₄ , planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A....	153
Tabela 45: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais A ₄ e A ₅	154
Tabela 46: Resultados da estimação de parâmetros com os dados da condição experimental A ₅ , planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A....	154
Tabela 47: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.....	156
Tabela 48: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados B quando o erro experimental não é considerado constante.....	157
Tabela 49: Resultados dos experimentos B ₄ e B ₅ para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.....	157
Tabela 50: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais B ₄ e B ₅ , quando o erro experimental não é constante.....	158
Tabela 51: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B ₄ , para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.....	158
Tabela 52: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B ₅ , para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.....	159
Tabela 53: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados B quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.....	161
Tabela 54: Resultados dos experimentos B ₄ , B ₅ e B ₆ quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B com erro experimental não constante.....	161
Tabela 55: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais B ₄ , B ₅ e B ₆ quando o erro experimental não é constante.....	162
Tabela 56: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B ₄ , quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.....	162

Tabela 57: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B ₅ , quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.....	163
Tabela 58: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B ₆ , quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.....	164
Tabela 59: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.....	165
Tabela 60: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados B quando o erro experimental não é considerado constante.....	166
Tabela 61: Resultados dos experimentos C ₅ e C ₆ para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	167
Tabela 62: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais C ₅ e C ₆ , quando o erro experimental não é constante.....	167
Tabela 63: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C ₅ , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	168
Tabela 64: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C ₆ , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	168
Tabela 65: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados C quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.....	170
Tabela 66: Resultados dos experimentos C ₅ , C ₆ e C ₇ para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	171
Tabela 67: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais C ₅ , C ₆ e C ₇ , quando o erro experimental não é constante.....	171
Tabela 68: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C ₅ , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	172
Tabela 69: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C ₆ , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	173
Tabela 70: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C ₇ , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.....	174
Tabela 71: Resumo dos resultados encontrados para o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos utilizando os conjuntos iniciais de dados A, B e C.....	175
Tabela 72: Dados experimentais iniciais para o processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos.....	209
Tabela 73: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.....	210
Tabela 74: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados B quando o erro experimental é constante.....	210
Tabela 75: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados C quando o erro experimental é constante.....	211

Tabela 76: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados A quando o erro experimental não é constante.....	211
Tabela 77: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados B quando o erro experimental não é constante.....	212
Tabela 78: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados C quando o erro experimental não é constante.....	212
Tabela 79: Variância de C_e obtida através da propagação de erros, utilizando os dados experimentais coletados durante a discriminação entre modelos com σ^2 constante.....	214

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_e	Capacidade de adsorção no estado de equilíbrio
C_e	Concentração de equilíbrio do soluto
C_0	Concentração inicial de soluto
V	Volume de solução
M	Massa de adsorvente
Q_m	Capacidade máxima de adsorção
K_L	Parâmetro de adsorção para o modelo de Langmuir
K_F	Parâmetro de adsorção para o modelo de Freundlich
b	Parâmetro exponencial do modelo de Freundlich, sendo $b=1/n$
n	Parâmetro exponencial em isotermas de adsorção
K_S	Parâmetro de adsorção para o modelo de Sips
A	Parâmetro de proporcionalidade para o modelo de Redlich-Peterson
B	Parâmetro de adsorção para o modelo de Redlich-Peterson
Q_{RP}	Parâmetro de proporcionalidade para o modelo de Redlich-Peterson, apresentando as mesmas unidades de Q_e
K_{RP}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Redlich-Peterson, apresentando as mesmas unidades de C_e
K_{Th}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Toth
K_J	Parâmetro de adsorção para o modelo de Jovanovich
K_{Tm}	Parâmetro de proporcionalidade para o modelo de Temkin
A_{Tm}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Temkin
K_{Kh}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Khan
c	Parâmetro de adsorção do modelo de BET; constante associada ao nível de confiança e graus de liberdade na construção de regiões de confiança
C_S	Concentração de saturação do soluto em solução
K_{BET1}	Parâmetro de adsorção para o modelo de BET em sistemas líquido-sólido
K_{BET2}	Parâmetro de adsorção para o modelo de BET em sistemas líquido-sólido
\mathbf{z}^e	Vetor dos valores experimentais para as variáveis dependentes e independentes
\mathbf{z}	Vetor dos valores reais das variáveis dependentes e independentes
\mathbf{V}_z	Matriz de covariâncias das variáveis dependentes e independentes
$P(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z)$	Probabilidade de se obter os valores experimentais das variáveis dependentes e independentes
\mathbf{z}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis dependentes e independentes
$S(\boldsymbol{\theta})$	Função objetivo do processo de estimação de parâmetros
$\boldsymbol{\theta}$	Vetor de valores dos parâmetros do modelo
\mathbf{x}^e	Vetor de valores experimentais das variáveis independentes
\mathbf{y}^e	Vetor dos valores experimentais das variáveis dependentes

\mathbf{y}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis dependentes
\mathbf{x}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis independentes
\mathbf{V}_y	Matriz de covariâncias das variáveis dependentes
\mathbf{V}_x	Matriz de covariâncias das variáveis independentes
NE	Número total de experimentos
NY	Número de variáveis dependentes
σ_{ij}^2	Variância da variável dependente, sendo $i = 1, 2, \dots, NE$ e $j = 1, 2, \dots, NY$
$\nabla_{\theta} \mathbf{S}(\theta)$	Gradiente da função objetivo em relação aos parâmetros
NP	Número de parâmetros do modelo
\mathbf{V}_{θ}	Matriz de covariâncias dos parâmetros
\mathbf{G}_y	Matriz das derivadas segundas do gradiente da função objetivo em relação à variável dependente
\mathbf{H}_{θ}	Matriz Hessiana
$[h_{r,s}]$	Elemento da matriz Hessiana
\mathbf{B}	Matriz de sensibilidades do modelo
$\hat{\mathbf{V}}_y$	Matriz de covariâncias de predição do modelo
$\chi_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}^2, \chi_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}^2$	Limites inferior e superior para o teste χ^2 da função objetivo
α	Nível de confiança
$S(\hat{\theta})$	Valor mínimo da função objetivo após finalizado o processo de estimação de parâmetros
$\hat{\theta}$	Vetor de estimativas paramétricas
ν	Graus de liberdade
NA	Número de condições experimentais adicionais
$\hat{\mathbf{V}}_{\theta}$	Matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros
λ_i	Valor característico da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros
Π	Matriz de covariâncias da variável dependente, com dimensões $(NY \cdot NA, NA)$
β	Matriz de sensibilidades dos modelos, com dimensões $(NY \cdot NA, NP)$
$\mathbf{b}(x)$	Vetor de sensibilidades do modelo
d	Variância generalizada
$\hat{\mathbf{R}}_{\theta}$	Matriz de covariâncias relativas posteriores dos parâmetros
\mathbf{R}_{θ}	Matriz de covariâncias relativas dos parâmetros
\mathbf{S}_i	Matriz de sensibilidades relativas do modelo avaliada na condição experimental adicional i
\mathbf{P}	Matriz diagonal contendo as estimativas paramétricas
$D_{m,n}$	Critério de planejamento de experimentos para a discriminação entre os modelos m e n .
\mathbf{x}_{NE+1}	Vetor de condições experimentais adicionais
\hat{y}_m, \hat{y}_n	Predições dos modelos m e n para a variável dependente

D	Critério de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos ao avaliar M modelos simultaneamente
$\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}), \sigma_{NE+1}^2$	Variância experimental da variável na condição experimental $NE+1$
$\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}), \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})$	Variâncias de predição dos modelos m e n avaliadas na condição experimental $NE+1$
$P_{m,NE}, P_{n,NE}$	Probabilidades dos modelos m e n serem os modelos que melhor representam os dados experimentais
$p_{m,NE+1}, p_{n,NE+1}$	Distribuição de probabilidades para os desvios dos modelos m e n em relação aos dados experimentais
M	Número total de modelos
$\mathbf{V}_{m,n}$	Matriz das variâncias médias de predição
$\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1})$	Matriz de covariâncias experimentais avaliadas na condição experimental $NE+1$
$\mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}), \mathbf{V}_n(\mathbf{x}_{NE+1})$	Matrizes de covariâncias de predição avaliadas na condição experimental $NE+1$
ϕ_m	Probabilidade absoluta de um modelo m
P_m, P_n	Probabilidades relativas para os modelos m e n
Z	Parâmetro associado às probabilidades relativas para o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos
$R_{m,n}$	Critério de planejamento de experimentos de Buzzi-Ferraris e Forzatti
$\hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1})$	Matriz de covariâncias posteriores de predição de um modelo m , avaliada na condição experimental $NE+1$
$\hat{\mathbf{V}}_{0,m}(\mathbf{x}_{NE+1})$	Matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros de um modelo m , avaliada na condição experimental $NE+1$
$\mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1})$	Matriz de sensibilidades de um modelo m , avaliada na condição experimental $NE+1$
$\hat{\mathbf{V}}_{m,n}$	Matriz das covariâncias posteriores médias de predição
$\hat{D}_{m,n}$	Critério de planejamento de experimentos para a discriminação entre os modelos m e n utilizando as variâncias posteriores de predição e experimental
$\hat{\sigma}_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}), \hat{\sigma}_n^2(\mathbf{x}_{NE+1}), \hat{\sigma}_{m,NE+1}^2, \hat{\sigma}_{n,NE+1}^2$	Variâncias posteriores de predição para os modelos m e n , avaliadas na condição experimental $NE+1$
$C'_{x,i}$	Concentração adimensional ótima para a condição experimental i , sendo $x = e$ quando a concentração de equilíbrio for a variável independente do sistema e $x = 0$ quando a concentração de equilíbrio for a variável dependente
ξ_j^*	Plano experimental ótimo para o modelo j , onde $j = L, J, S, RP$ e BET
w_i	Fração de experimentos realizados na condição experimental i
$(V/M)_i$	Razão entre o volume de solução e massa de adsorvente ótima na condição experimental i

$C_{e\max}$	Concentração de equilíbrio máxima
C'_e	Concentração de equilíbrio adimensional
K'_i	Parâmetro de adsorção adimensional, onde $i = L, J, S, RP, BET1$ e $BET2$.
K'_F	Parâmetro de proporcionalidade modificado para o modelo de Freundlich, apresentando as mesmas dimensões de Q_e
$Q_{e,i}^m(C_e)$	Isoterma m avaliada na condição experimental N
$C_{0\max}$	Concentração inicial máxima
$C_{e,i}$	Concentração de equilíbrio avaliada na condição experimental i
C'_0	Concentração inicial adimensional
Abs	Absorbância
a	Produto entre absortividade e comprimento percorrido pela luz
C	Concentração de soluto na amostra analisada
σ_a	Desvio padrão de a
$\bar{\sigma}^2$	Variância média
NR	Número de réplicas de uma condição experimental
NC	Número de condições experimentais
\hat{C}_e^m, \hat{C}_e^n	Concentrações de equilíbrio previstas pelos modelos m e n
σ_V^2	Variância do volume de solução
σ_M^2	Variância da massa de adsorvente
$\sigma_{C_0}^2$	Variância da concentração inicial
$\sigma_{V,M}^2$	Covariância entre o volume de solução e a massa de adsorvente
σ_{V,C_0}^2	Covariância entre o volume de solução e a concentração inicial
σ_{M,C_0}^2	Covariância entre a massa de adsorvente e a concentração inicial
σ_A^2	Variância relativa aos erros de medição de C_e
ω	Termo comum entre as derivadas de C_e em relação a C_0, M e V
K	Parâmetro de adsorção para uma isoterma linear
$ \hat{V}_\theta _{C_0}$	Determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros quando apenas C_0 atua como variável de planejamento
$ \hat{V}_\theta _{C_0,V/M}$	Determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros quando C_0 e V/M atuam como variáveis de planejamento
$\chi_{v,95\%}^2$	Limite máximo para o teste χ^2 das funções objetivo, com 95% de confiança
F_0	Razão entre variâncias experimentais de C_e de duas condições experimentais diferentes
$F_{inf.}$	Limite inferior do teste F para as variâncias experimentais, com um nível de confiança de 95%

$F_{sup.}$

Limite superior do teste F para as variâncias experimentais, com um nível de confiança de 95%

\bar{C}_e

Concentração de equilíbrio média

$\sigma_{Q_e}^2$

Variância da capacidade de adsorção

$\sigma_{m,NE+1}^2, \sigma_{n,NE+1}^2$

Variâncias experimentais previstas para a concentração de equilíbrio ao avaliar os modelos m e n na condição experimental $NE+1$, ainda não executada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 ADSORÇÃO E EQUILÍBRIO.....	27
2.1.1 Isoterma de Langmuir.....	28
2.1.2 Isoterma de Freundlich.....	29
2.1.3 Isoterma de Sips.....	30
2.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson.....	31
2.1.5 Isoterma de Toth.....	32
2.1.6 Isoterma de Jovanovich.....	33
2.1.7 Isoterma de Temkim.....	34
2.1.8 Isoterma de Khan.....	34
2.1.9 Isoterma de BET.....	35
2.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	36
2.2.1 O método da máxima verossimilhança.....	37
2.2.2 Avaliação estatística das estimativas paramétricas.....	41
2.3 PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS.....	46
2.3.1 Planejamento de experimentos para obtenção de parâmetros precisos.....	47
2.3.2 Planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos.....	53
2.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	61
2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	65
2.6 COMENTÁRIOS FINAIS.....	67
3 METODOLOGIA.....	68
3.1 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS.....	68
3.1.1 Adimensionalizações e reparametrizações.....	69
3.1.2 Planejamento de experimentos considerando C_e como a variável independente do sistema.....	71
3.1.3 Planejamento de experimentos considerando C_e como a variável dependente do sistema.....	72
3.2 EXPERIMENTAL.....	75

3.2.1 Materiais.....	75
3.2.2 Calibração do espectrofotômetro.....	75
3.2.3 Experimentos de equilíbrio de adsorção.....	76
3.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A DISCRIMINAÇÃO ENTRE MODELOS	77
3.4 PREDIÇÃO DA VARIÂNCIA EXPERIMENTAL.....	81
4 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS APLICADOS À ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	83
4.1 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS PARA VALORES FIXOS DE V/M	83
4.1.1 Planos experimentais D-ótimos para isotermas de dois parâmetros.....	83
4.1.2 Planos experimentais D-ótimos para isotermas de três parâmetros.....	95
4.2 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS VARIANDO C_0 E V/M	104
5 PLANOS EXPERIMENTAIS PARA A DISCRIMINAÇÃO ENTRE MODELOS DE ADSORÇÃO.....	118
5.1 CASO 1: ERRO EXPERIMENTAL CONSTANTE.....	120
5.1.1 Conjunto de dados A	121
5.1.2 Conjunto de dados B.....	129
5.1.3 Conjunto de dados C.....	136
5.2 CASO 2: ERRO EXPERIMENTAL VARIÁVEL.....	145
5.2.1 Conjunto de dados A	146
5.2.2 Conjunto de dados B.....	155
5.2.3 Conjunto de dados C.....	165
6 CONCLUSÕES.....	179
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183
ANEXO A.....	190
ANEXO B.....	194
ANEXO C.....	199
ANEXO D.....	205
ANEXO E.....	207
ANEXO F	209
ANEXO G	213

1 INTRODUÇÃO

A adsorção de compostos presentes em fases fluídas sobre superfícies sólidas é um fenômeno que vem sendo estudado há mais de 100 anos, sendo aplicado em inúmeros processos de purificação/separação de componentes de interesse nessas fases, além de ser uma etapa fundamental de reações catalisadas por sólidos (YANG, 1997; THOMAS e THOMAS, 1997; SMITH *et al.*, 2005). Dentre as etapas que compõem o processo de adsorção, o equilíbrio de adsorção é de grande importância para a avaliação de um determinado sistema adsorvato-adsorvente, sendo descrito por isothermas de adsorção obtidas através de estudos cinéticos, termodinâmicos ou empíricos deste estado (DO, 1998; FOO e HAMEED, 2010).

A avaliação de um determinado sistema adsorvato-adsorvente é realizada, essencialmente, pela estimação e interpretação dos parâmetros de adsorção de uma ou mais isothermas que possam descrever o sistema estudado apropriadamente. Dessa forma, uma atenção especial deve ser dada à metodologia de estimação de parâmetros utilizada, pois pode levar à diferentes conclusões caso não seja utilizada uma metodologia apropriada para o estudo do sistema em questão (OSMARI *et al.*, 2013; CASSOL *et al.*, 2014; TOLAZZI *et al.*, 2018).

O processo de estimação de parâmetros se dá, fundamentalmente, pela definição de uma função, denominada de função objetivo, que descreva os desvios entre dados adquiridos por observações experimentais do sistema estudado e dados preditos por um modelo qualquer selecionado para a descrição deste sistema, função esta que deve apresentar também um significado estatístico (SCHWAAB e PINTO, 2007). Um método para a obtenção de funções objetivo é o método da máxima verossimilhança, onde as estimativas ótimas para os parâmetros são aquelas que maximizam a probabilidade de obtenção dos dados experimentais, sendo os erros experimentais descritos por alguma distribuição de probabilidades, devido à natureza aleatória das medidas experimentais (BARD, 1974; BOX *et al.*, 2005). Assim, assumindo que o modelo utilizado descreve perfeitamente as relações entre as variáveis do sistema, que os experimentos são bem feitos e que a distribuição de probabilidades dos erros experimentais é conhecida, geralmente assumida como sendo uma distribuição normal, diferentes funções objetivo são obtidas, permitindo a obtenção de estimativas para os parâmetros do modelo estudado (SCHWAAB e PINTO, 2007). Uma avaliação estatística das estimativas obtidas também deve ser realizada, obtendo-se as incertezas e correlações dos parâmetros do modelo. Para modelos lineares nos parâmetros, as incertezas paramétricas dependerão exclusivamente das condições experimentais utilizadas e das incertezas associadas às medidas experimentais

adquiridas, enquanto para modelos não lineares elas dependerão também dos valores dos parâmetros (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Devido ao fato de as isotermas de adsorção, para sistemas líquido-sólido, fornecerem relações matemáticas entre a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_e , e a concentração de soluto em solução, C_e , o processo de estimação de parâmetros se dá, tanto para a estimação linear quanto a não linear, pela regressão de dados experimentais de Q_e versus C_e . Contudo, experimentos de equilíbrio de adsorção são realizados pela manipulação da concentração inicial de soluto, C_0 , volume de solução, V , e massa de adsorvente, M , sendo a concentração de equilíbrio a variável de resposta do sistema, medida experimentalmente (KUMAR e SIVANESAN, 2006a; CASSOL *et al.*, 2014). Através das considerações mencionadas, Cassol e colaboradores (2014) realizaram a comparação da estimação de parâmetros através da regressão não linear de Q_e versus C_e com a realização da regressão não linear de C_e versus C_0 , M e V , demonstrando que no segundo caso são obtidos parâmetros com maior precisão, especialmente quando é realizada a caracterização e contabilização do erro experimental para a obtenção das estimativas paramétricas, o que não é realizado na maioria dos trabalhos envolvendo o equilíbrio de adsorção (EL-KHAIARY, 2011; TOLAZZI *et al.*, 2018). Tolazzi e colaboradores (2018) avaliaram o efeito da caracterização do erro experimental sobre as regiões de confiança dos parâmetros de diferentes isotermas, demonstrando que a obtenção da variância de C_e de forma independente do processo de estimação de parâmetros leva a regiões de confiança menores, reduzindo as incertezas paramétricas. Ainda, os autores demonstram que a utilização de condições experimentais distribuídas sobre toda região de experimentação leva a melhores resultados, corroborando os estudos realizados por Kumar e Sivanesan (2006). Portanto, além da caracterização do erro experimental, o uso de condições experimentais apropriadas pode afetar a qualidade das estimativas paramétricas obtidas, de forma que seja necessário o uso de procedimentos de planejamento de experimentos para que sejam selecionadas as condições experimentais ótimas que levem à obtenção de parâmetros precisos.

Como, para o caso do equilíbrio de adsorção, são conhecidas as variáveis com efeitos significativos sobre as variáveis de, é possível a realização de planejamentos de experimentos por otimização, onde as condições experimentais ótimas são aquelas que otimizam o critério de planejamento utilizado (SCHWAAB e PINTO, 2011). Nesse caso, o processo de planejamento de experimentos pode ser realizado de forma sequencial, onde informações de um experimento são utilizadas para o planejamento de um próximo experimento, até que sejam alcançados os objetivos buscados (SCHWAAB e PINTO, 2011, MONTGOMERY, 2013). Esses objetivos

podem ser a obtenção de parâmetros mais precisos para um determinado modelo, ou a discriminação entre uma série de modelos que possam representar o sistema estudado. Assim, diferentes critérios de planejamento de experimentos podem ser utilizados, levando em conta os objetivos específicos do experimentador.

Mannarswamy e colaboradores (2009) realizaram o estudo de planos D-ótimos para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, aplicadas à adsorção em sistemas líquido-sólido, onde são selecionados os valores ótimos de C_e que minimizem o volume das regiões de confiança dos parâmetros dos modelos mencionados. Em seu trabalho, os autores demonstram que, para um planejamento inicial, é necessário um número de condições experimentais igual ao número de parâmetros do modelo avaliado, sendo uma das condições equivalente à seleção de uma concentração de equilíbrio igual à concentração de equilíbrio máxima da região experimental, enquanto as outras dependem dos parâmetros presentes de forma não linear em cada modelo. Resultados similares foram encontrados por Rodriguez-Aragón e López-Fidalgo (2007), onde planos D-ótimos foram adquiridos para os modelos de BET e GAB aplicados à adsorção em sistemas gás-sólido.

Rodriguez-Aragón e López-Fidalgo (2007) e McGee e colaboradores (2010), por sua vez, estudaram o planejamento de experimentos para a discriminação entre os modelos de BET e GAB aplicados à adsorção de vapor d'água em sólidos, através de planos experimentais T-ótimos, de acordo com a metodologia proposta por Atkinson e Federov (1975). Foi demonstrado que são necessárias três condições experimentais para que se obtenha um plano T-ótimo, as quais dependem dos valores parâmetros presentes de forma não linear no modelo de GAB, assumido previamente como sendo o modelo verdadeiro dentre os avaliados.

Apesar de os trabalhos citados trazerem informações importantes, fica evidente a necessidade de mais estudos sobre o planejamento sequencial de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ou para a discriminação de modelos. Quanto aos planejamentos para a obtenção de parâmetros precisos, observa-se a necessidade da utilização das variáveis realmente independentes para a obtenção do plano experimental desejado, que pode levar a resultados bastante diferentes aos obtidos na literatura disponível. O mesmo pode ser dito para os estudos de planos experimentais para a discriminação entre modelos de adsorção. Ainda, pode ser de interesse o uso de critérios de discriminação de modelos que levem à seleção de condições experimentais que possibilitem a diferenciação entre modelos e obtenção de parâmetros mais precisos de forma simultânea. Por fim, os poucos trabalhos encontrados na literatura sobre o tema consideram que o erro experimental é constante na região experimental de interesse, o que

pode não ser verdadeiro (MANNARSWAMY *et al.*, 2009; RODRIGEZ-ARAGÓN e LÓPEZ-FIDALGO, 2007; McGEE *et al.*, 2010).

Com base nestas considerações, o presente trabalho tem por finalidade a realização de estudos de planejamento sequencial de experimentos aplicados à adsorção em sistemas líquido-sólido, utilizando como variáveis independentes C_0 , M e V , sendo C_e a variável dependente do sistema. De forma específica, serão realizados planos experimentais iniciais D-ótimos utilizando C_0 como variável de busca, mantendo V/M fixo, ou utilizando V/M e C_0 como variáveis de busca de forma simultânea. Ainda, serão realizados planos experimentais para a discriminação entre os modelos, partindo de dados experimentais da adsorção de Tartrazina em óxido de magnésio, assumindo que o erro experimental é constante e também considerando que o este erro varia de acordo com as condições experimentais, sendo a variância de C_e uma função das variáveis independentes do sistema.

Esta dissertação se divide em 5 capítulos. No Capítulo 1 uma abordagem geral do assunto e os objetivos do trabalho é realizada. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais temas envolvidos com esta pesquisa, como o equilíbrio de adsorção, processos de estimação de parâmetros e o planejamento sequencial de experimentos. O Capítulo 3, por sua vez, consiste da apresentação da metodologia e procedimentos experimentais utilizados. Os resultados obtidos durante o estudo do planejamento de experimentos D-ótimos serão apresentados no Capítulo 4, enquanto os resultados obtidos para o processo de discriminação entre modelos serão apresentados no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6 são destacadas as principais conclusões obtidas, além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADSORÇÃO E EQUILÍBRIO

A adsorção é um fenômeno de superfície com extensas aplicações em processos de separação ou purificação de compostos em uma fase fluída, além de ser uma etapa fundamental em reações catalíticas heterogêneas (YANG, 1997; DABROWSKI, 2001; THOMAS e THOMAS, 1997; SMITH *et al.*, 2005; FROMENT *et al.*; 2011). A natureza deste fenômeno provém do fato de que a matéria, em seu estado agregado, apresenta em sua superfície uma energia em excesso, o que possibilita a interação desta superfície com moléculas presentes em uma fase fluída, através do contato direto entre as fases envolvidas (YANG, 1997). Dessa forma, a adsorção pode ser constituída de um sistema gás-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido e gás-sólido, sendo os dois últimos os mais comuns em aplicações em larga escala (YANG, 1997; DABROWSKI, 2001).

O fenômeno de adsorção pode ser resultado tanto de interações do tipo van der Waals ou de interações com caráter similar ao de ligações químicas, dependendo da natureza química das espécies envolvidas. O primeiro caso é denominado de fisissorção, caracterizado por um menor grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície de contato. Estas interações apresentam um maior alcance e menor energia, não havendo uma energia de ativação para que ocorram, o que acelera o alcance do estado de equilíbrio. Ainda, na fisissorção, é possível que ocorra a formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas, onde as moléculas de uma camada servem como sítios de adsorção para a formação de uma camada seguinte. A quimissorção, por outro lado, é caracterizada por interações de menor alcance e maiores energias, apresentando entalpias de adsorção da mesma ordem de grandeza de ligações químicas (ATKINS e DE PAULA, 2014; SMITH *et al.*, 2005; DABROWSKI, 2001). Estes tipos de interação ocorrem a temperaturas mais elevadas, sendo bastante específicas para as fases em contato e apresentando, em muitos casos, uma certa energia de ativação para que ocorram (THOMAS e THOMAS, 1997; ATKINS e DE PAULA, 2014).

Para o caso de sistemas líquido-sólido, quatro etapas consecutivas constituem o processo de adsorção. São elas: (1) difusão/convecção do soluto através da solução até a camada limite ao redor do sólido; (2) difusão do soluto através da camada limite até a superfície do sólido; (3) difusão das moléculas de soluto no interior dos poros do sólido; e (4) adsorção das moléculas de soluto sobre a superfície do sólido através das interações descritas anteriormente

(NOROOZI *et al.*, 2013). Dado um tempo suficiente, o sistema de adsorção alcançará o estado de equilíbrio, onde não há mais uma taxa líquida de adsorção sobre a superfície do sólido.

O estudo do equilíbrio de adsorção é a primeira e mais importante etapa ao se avaliar um determinado sistema adsorvato-adsorvente (DO, 1998). De forma geral, para uma temperatura fixa, a descrição do equilíbrio de adsorção é realizada, ao analisar um sistema líquido-sólido, através do estabelecimento de uma relação matemática entre a concentração de um ou mais componentes presentes em uma solução, C_e , com a capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida, Q_e , ambas variáveis avaliadas no estado de equilíbrio. Com isso, é proporcionado um entendimento de como se dá a interação entre os componentes da fase líquida, denominados de adsorvatos, e o sólido utilizado, denominado de adsorvente (FOO e HAMEED, 2010). As isotermas podem ser derivadas através de avaliações cinéticas, termodinâmicas ou empíricas de um sistema adsorvato-adsorvente, resultando em diversos modelos matemáticos que podem ser utilizados para a descrição do equilíbrio de adsorção.

A avaliação de um sistema de adsorção em particular será dada, de forma geral, pela estimação e interpretação dos parâmetros de uma ou mais isotermas que possam descrever o sistema avaliado. Desta forma, o processo de estimação de parâmetros utilizado também é de extrema importância para que se possa fazer um estudo rigoroso do equilíbrio de adsorção (OSMARI *et al.*, 2013; CASSOL *et al.*, 2014; TOLAZZI *et al.*, 2018). A seguir serão apresentadas alguns dos modelos de maior aplicação em estudos de adsorção em fase líquida, bem como alguns dos fundamentos por detrás de suas obtenções.

2.1.1 Isoterma de Langmuir

Um dos primeiros autores a desenvolver uma teoria concisa para a descrição do equilíbrio de adsorção de gases em superfícies sólidas planas foi Langmuir (1918), baseado na análise cinética deste fenômeno. Em seu trabalho, o autor assume que o equilíbrio de adsorção consiste de um equilíbrio dinâmico, onde constantemente há a adsorção e dessorção de moléculas gasosas na superfície do sólido com velocidades iguais, resultando em uma taxa líquida de adsorção igual a zero (DO, 1998; YANG, 1997).

A derivação da isoterma de Langmuir parte dos seguintes pressupostos fundamentais:

- a) A adsorção é localizada, ou seja, as moléculas ou átomos são adsorvidos em sítios definidos e locais.
- b) Cada sítio de adsorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo.

- c) A energia de adsorção é a mesma em todos sítios, ou seja, o sólido é homogêneo, e não há interação entre moléculas ou átomos adsorvidos em sítios vizinhos.

Partindo desses pressupostos e utilizando a termodinâmica estatística, é possível então derivar uma expressão para descrever o equilíbrio de adsorção que, adaptada para a adsorção em fase líquida, é dada por:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

Onde Q_m é a capacidade máxima de adsorção, associada à formação de uma monocamada sobre a superfície do sólido, e K_L é a constante de afinidade ou de Langmuir, relacionada à intensidade de interação entre o adsorvato e o adsorvente. O parâmetro K_L pode ser interpretado com a constante de equilíbrio do processo de adsorção, de forma que sua dependência com a temperatura pode ser avaliada pela equação de van't Hoff. Além disso, é possível obter esta mesma isoterma através de uma análise termodinâmica, partindo da isoterma de Gibbs e utilizando uma equação de estado apropriada (DO, 1998; YANG, 1997; ATKINS e DE PAULA, 2014; SMITH *et al.*, 2005).

Algumas observações podem ser realizadas referente à isoterma apresentada na Equação (2.1). Quando a interação entre o adsorvato e o adsorvente for fraca, ou seja, K_L assume valores baixos, a isoterma de Langmuir apresenta um comportamento similar ao da lei de Henry. O mesmo é observado para baixas concentrações de equilíbrio. Já, quando C_e ou K_L são elevados, a Equação (2.1) tende a um limite finito, igual à Q_m , descrevendo o comportamento observado em diversos sistemas de adsorção (YANG, 1997; DO, 1998).

2.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um dos primeiros modelos da literatura desenvolvidos para explicar a adsorção em superfícies heterogêneas, tendo sua origem em estudos empíricos (FREUNDLICH, 1903). Originalmente criado para a descrição da adsorção de gases, este modelo pode ser adaptado para o equilíbrio de adsorção em fase líquida, resultando em:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{b}} \quad (2.2)$$

onde K_F é um parâmetro de proporcionalidade específico para cada sistema adsorvato-adsorvente e b é um parâmetro relacionado com a heterogeneidade do sólido, apresentando valores maiores ou iguais a 1 (DO, 1998).

Pode-se reescrever esse modelo alterando o parâmetro do expoente, conforme a Equação (2.3), onde $n=1/b$, apresentando valores entre a zero e 1 (CASSOL *et al.*, 2014; TOLAZZI *et al.*, 2018).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (2.3)$$

Analisando a Equação (2.3), é possível observar que o modelo de Freundlich não se aproxima da lei de Henry para baixas concentrações de equilíbrio, nem mesmo apresenta um limite finito superior quando C_e tende ao infinito. Ainda, quanto menor for o valor do parâmetro n , ou seja, quanto maior for o valor de b , mais essa isoterma se aproximará de uma isoterma irreversível. Por outro lado, quando o parâmetro n for igual a 1 este modelo apresentará o comportamento de uma isoterma linear (DO, 1998, OSMARI *et al.*, 2013; CASSOL *et al.*, 2014).

Apesar de ter sido desenvolvida de maneira empírica, a isoterma de Freundlich pode ser obtida através de algumas considerações teóricas. Isso é possível ao assumir que a superfície do sólido é constituída de conjuntos de sítios com mesmas energias e independentes entre si, sendo a teoria desenvolvida por Langmuir aplicável a cada grupo individual de sítios de adsorção. Levando isso em conta e assumindo que a distribuição de energia sobre a superfície do sólido segue uma distribuição exponencial é possível, então, obter a isoterma descrita pelas Equações (2.2) e (2.3) (DO, 1998).

2.1.3 Isoterma de Sips

Sips (1948) propôs, empiricamente, que o equilíbrio de adsorção gás-sólido pode ser descrito por uma isoterma que se reduz à isoterma de Freundlich (1903) para baixas pressões, porém, mesmo que ainda apresente um limite máximo para a adsorção quando as pressões forem elevadas. Para o caso da adsorção em fase líquida, este modelo pode ser escrito como:

$$Q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (2.4)$$

onde Q_m é a capacidade máxima de adsorção, K_S é um parâmetro que pode ser interpretado como uma constante de equilíbrio de adsorção e n é um parâmetro relacionado à heterogeneidade do sistema e ao número de sítios ocupados por cada molécula adsorvida (DO, 1998, CASSOL *et al.*, 2014). Nesta representação o produto $K_S C_e$ é elevado ao parâmetro n

para facilitar a interpretação da unidade do parâmetro K_S , que será o inverso da unidade de C_e (TOLAZZI *et al.*, 2018).

Assumindo que, da mesma forma que para o modelo de Freundlich, a superfície do sólido é composta por grupos de sítios de mesmas energias que seguem, individualmente, a isoterma de Langmuir e que a distribuição de energia sobre a superfície do sólido é descrita por uma distribuição próxima a distribuição Gaussiana, é possível derivar, após algumas simplificações, a isoterma apresentada pela Equação (2.4) (DO, 1998, YANG, 1997; SIPS, 1948). Portanto, o modelo proposto por Sips (1948) pode também ser derivado a partir de considerações teóricas, utilizando as hipóteses adequadas.

Analisando a Equação (2.4), é possível observar que, quando o parâmetro K_S ou a concentração de equilíbrio C_e apresentarem valores baixos, esse modelo não apresentará um comportamento similar à lei de Henry, da mesma forma que o modelo de Freundlich. Além disso, se o parâmetro n for igual a 1, a Equação (2.4) recai no modelo de Langmuir (1918), se afastando deste modelo à medida de n diminui (DO, 1998). Por fim, para valores de n maiores do que um, a isoterma apresenta um comportamento não favorável para baixas concentrações, sendo que o oposto ocorre quando n é menor do que 1 (CASSOL *et al.*, 2014).

2.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959), analisando o comportamento das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, propuseram que o equilíbrio de adsorção poderia ser descrito pela seguinte equação:

$$Q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^n} \quad (2.5)$$

onde A e B são parâmetros empíricos. Quando as concentrações são baixas, este modelo apresenta um comportamento similar ao modelo de Langmuir, ou seja, segue a lei de Henry. Por outro lado, este modelo apresenta um comportamento próximo ao modelo de Freundlich para valores elevados de concentração, região onde este último modelo representa adequadamente muitos sistemas de adsorção (REDLICH e PETERSON, 1959).

Para que se tenha uma descrição mais clara das unidades de cada parâmetro, a Equação (2.5) pode ser reescrita fazendo:

$$Q_e = \frac{Q_{RP} K_{RP} C_e}{1 + (K_{RP} C_e)^n} \quad (2.6)$$

onde Q_{RP} apresenta a mesma unidade de Q_e e K_S apresenta o inverso da unidade da concentração de equilíbrio, mantendo o produto $K_{RP}C_e$ adimensional (TOLAZZI *et al.*, 2018). Nota-se que neste modelo o parâmetro de proporcionalidade, Q_{RP} , não representa a capacidade máxima de adsorção do sistema fluido-sólido, diferente dos modelos de Langmuir e Sips, por exemplo.

Quando o produto $K_{RP}C_e$ apresenta um valor elevado, seja pelo uso de altas concentrações, seja pela obtenção de valores altos para K_{RP} , o modelo apresentará um comportamento similar à isoterma de Freundlich. Por outro lado, quando esse produto resultar em um valor baixo, o modelo se aproximará de um comportamento linear, seguindo a lei de Henry. Por fim, se o parâmetro n for igual a 1, a isoterma de Redlich-Peterson recairá no modelo de Langmuir, de forma que os parâmetros Q_{RP} e K_{RP} passam a ter as mesmas interpretações dos parâmetros Q_m e K_L (TOLAZZI *et al.*, 2018).

2.1.5 Isoterma de Toth

Outra isoterma de origem empírica, criada com o objetivo de combinar as características dos modelos de Freundlich e Langmuir, é a isoterma de Toth, dada pela Equação (2.7), onde Q_m representa a capacidade máxima de adsorção e K_{Th} e n são parâmetros empíricos específicos para cada sistema adsorvato-adsorvente utilizado (DO, 1998; TOTH, 2000).

$$Q_e = \frac{Q_m K_{Th} C_e}{\left[1 + (K_{Th} C_e)^n\right]^{\frac{1}{n}}} \quad (2.7)$$

A isoterma apresentada na Equação (2.7) tem a vantagem, quando comparada à isoterma de Sips, de seguir a lei de Henry a baixas concentrações e apresentar também um limite máximo para a adsorção a altas concentrações. Quando o parâmetro n for igual a um, esse modelo recai ao modelo de Langmuir, de forma que os parâmetros Q_m e K_{Th} possam ser interpretados como sendo equivalentes aos parâmetros Q_m e K_L da Equação (2.1). O parâmetro n pode ser relacionado à heterogeneidade do sólido utilizando, de forma que quanto mais distante de um for o seu valor, mais heterogêneo é o adsorvente (DO, 1998).

Em relação ao parâmetro K_{Th} , temos que quanto menor for seu valor, ao mesmo tempo que Q_m tende a valores elevados, mais próximo este modelo se encontra de uma isoterma linear, o que também ocorre quando a concentração for baixa. Para valores elevados de K_{Th} , por outro lado, a isoterma se aproxima mais rapidamente da capacidade máxima de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

2.1.6 Isoterma de Jovanovich

Jovanovich (1969), com base nos trabalhos realizados por Langmuir (1918) e Brauner e colaboradores (1938), obteve um novo modelo para a descrição do equilíbrio de adsorção, através da realização das seguintes hipóteses:

- a) A superfície do adsorvente é homogênea, mas com um potencial de atração variável devido à periodicidade da estrutura cristalina do sólido.
- b) A barreira energética que restringe o deslocamento lateral de moléculas adsorvidas é menor do que a barreira energética para a ocorrência da dessorção destas moléculas.
- c) O tempo para o acomodamento das moléculas adsorvidas à superfície pode variar, apesar da superfície ser homogênea.
- d) O número máximo de moléculas adsorvidas por unidade de área da superfície por variar devido ao fenômeno de condensação, sendo constante apenas em condições especiais.
- e) Sob pressões moderadas, as forças devido a interações laterais entre as moléculas adsorvidas podem ser negligenciadas.

Com isso, e utilizando os princípios da teoria cinética dos gases, o processo de adsorção pode ser descrito, então, pela Equação (2.8), que representa a isoterma de Jovanovich adaptada para sistemas líquido-sólido (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). Nesta equação, Q_m é a capacidade máxima de adsorção, correspondendo à formação de uma monocamada sobre a superfície, e K_J é um parâmetro de adsorção específico para o sistema adsorvato-adsorvente estudado.

$$Q_e = Q_m [1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (2.8)$$

A isoterma representada pela Equação (2.8) apresenta um comportamento similar à isoterma de Langmuir, isto é, em concentrações baixas se aproxima de uma isoterma linear, seguindo a lei de Henry, apresentando também um limite máximo para a adsorção quando as concentrações de equilíbrio forem elevadas (DO, 1998). Um comportamento similar é encontrado com a variação do parâmetro K_J , ou seja, valores elevados desse parâmetro levam a isoterma ao ponto de saturação da superfície do sólido mais rapidamente, enquanto valores baixos aproximam este modelo a um modelo linear.

2.1.7 Isoterma de Temkin

Outra isoterma empírica que permite a descrição de alguns sistemas de adsorção é a isoterma de Temkin, desenvolvida originalmente para a modelagem da adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em soluções ácidas (DO, 1998, FOO e HAMEED, 2009, RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). Sua derivação é baseada na hipótese de que o calor de adsorção decresce linearmente com o aumento do grau de cobertura da superfície do sólido, além de assumir que a superfície do sólido apresenta uma distribuição uniforme para a energia de adsorção (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007).

Este modelo, adaptado para sistemas líquido-sólido, é dado por:

$$Q_e = K_{Tm} \ln(A_{Tm} C_e) \quad (2.9)$$

onde K_{Tm} e A_{Tm} são parâmetros específicos para o sistema adsorvato-adsorvente utilizado. Assim como o modelo de Freundlich, este modelo não tende à lei de Henry quando a concentração for baixa, além de não apresentar um limite máximo para a capacidade de adsorção quando a concentração for alta (DO, 1998). Apesar de ser aplicável a sistemas líquido-sólido, este modelo apresenta melhores ajustes quando utilizado para a descrição da adsorção em fase gasosa, limitando seu uso (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; FOO e HAMEED, 2010).

2.1.8 Isoterma de Khan

Khan e colaboradores (1996) propuseram um modelo genérico para a descrição do equilíbrio de adsorção em fase líquida que, para o caso de sistemas com apenas um soluto, pode ser descrito pela Equação (2.10), onde Q_m é a capacidade máxima de adsorção e K_{Kh} e n são parâmetros específicos para o sistema adsorvato-adsorvente analisado (KHAN *et al.*, 1997).

$$Q_e = \frac{Q_m K_{Kh} C_e}{(1 + K_{Kh} C_e)^n} \quad (2.10)$$

Quando o termo $K_{Kh} C_e$ for baixo, seja pela obtenção de baixas concentrações de equilíbrio ou baixos valores para o parâmetro K_{Kh} , este modelo se aproximará da lei de Henry, assim como ocorre com o modelo de Langmuir. Contudo, quando $K_{Kh} C_e$ for elevado, o comportamento da Equação (2.10) se aproxima do obtido com a isoterma de Freundlich. Ainda, se n for igual a 1, a isoterma de Khan recai no modelo de Langmuir, de forma que os parâmetros

Q_m e K_{Kh} tenham a mesma interpretação dos parâmetros Q_m e K_L da Equação (2.1) (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

2.1.9 Isoterma de BET

Brauner e colaboradores (1938) apresentaram uma das primeiras tentativas de descrição do equilíbrio de adsorção de gases quando há a formação de múltiplas camadas sobre a superfície de sólidos. Em seu trabalho, as hipóteses fundamentais utilizadas para o desenvolvimento do modelo de BET foram as mesmas realizadas por Langmuir (1918) para a obtenção de isotermas para a descrição da adsorção em monocamadas, ou seja, assume-se que a adsorção ocorre em superfícies planas e homogêneas e que não há interações entre moléculas adsorvidas em uma mesma camada. Adicionalmente, considera-se que cada molécula adsorvida pode atuar como um sítio para a adsorção de uma molécula em uma segunda camada, e assim por diante, havendo a formação de múltiplas camadas de gás adsorvido. O calor de adsorção para a formação de primeira camada será específico para cada sistema adsorvato-adsorvente, enquanto que os calores de adsorção em cada camada subsequente são iguais entre si e iguais ao calor de condensação do gás adsorvido (BRAUNER *et al.*, 1938; DO, 1998; ATKINS e DE PAULA, 2014).

Da mesma forma que os modelos anteriores, este modelo pode ser adaptado para a descrição da adsorção de componentes em uma fase líquida a um sólido. Frequentemente, na literatura, o modelo de BET para sistemas líquido-sólido é representado pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_m c C_e}{(C_s - C_e) [1 + (c - 1) C_e / C_s]} \quad (2.11)$$

onde c é um parâmetro a ser estimado, Q_m é a capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada e C_s é a concentração de saturação do adsorvato em solução (FOO e HAMEED, 2010; RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; EBADI e MOHAMMADZADEH, 2009). Segundo essa equação, quando a concentração de equilíbrio tender à concentração de saturação, a capacidade de adsorção, Q_e , tende ao infinito, da mesma forma que ocorre quando a pressão, em um sistema gás-sólido, tender à pressão de saturação do gás utilizado, para o modelo original proposto por Brauner e colaboradores (1938). Porém, como demonstrado por Ebadi e Mohammadzadeh (2009) essa hipótese não tem sentido prático, tendo em vista que, mesmo quando a concentração de equilíbrio for igual à concentração de saturação, pode não ocorrer qualquer adsorção se a interação entre a superfície do sólido e o adsorvato for muito

fraca. Levando isso em conta, a maneira correta de descrever a isoterma de BET para sistemas líquido-sólido, segundo Ebadi e Mohammadzadeh (2009), seria:

$$Q_e = \frac{Q_m K_{BET1} C_e}{(1 - K_{BET2} C_e) [(K_{BET1} - K_{BET2}) C_e + 1]} \quad (2.12)$$

onde Q_m continua tendo o mesmo significado da Equação (2.11) e K_{BET1} e K_{BET2} são parâmetros que devem ser estimados. Dessa forma, é obtida uma equação com o mesmo comportamento encontrado para o modelo de BET proposto para sistemas de adsorção em fase gasosa, porém sem a utilização da hipótese de que a capacidade de adsorção tende ao infinito quando C_e tender a C_s .

2.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

De acordo com o que foi discutido até então, é possível observar que o equilíbrio de adsorção, assim como outros diversos fenômenos estudados na Engenharia Química, pode ser descrito matematicamente com auxílio de um modelo, que pode ser proposto com base em conhecimentos teóricos ou pela análise de dados experimentais disponíveis. De forma geral, os modelos matemáticos estabelecem uma relação entre as variáveis de um sistema na forma de uma ou mais equações algébricas e/ou diferenciais, podendo representar dados já obtidos sobre o sistema, bem como prever o comportamento deste sistema em condições ainda não avaliadas. No caso do equilíbrio de adsorção, modelos com diferentes estruturas matemáticas podem ser obtidos, de acordo com o método de análise utilizado para sua derivação.

Modelos matemáticos, como as isotermas de adsorção, apresentam em sua estrutura conjuntos de valores ou constantes, denominados de parâmetros, que precisam ser determinados para que seja possível a aplicação destes modelos para a predição do fenômeno estudado. Em muitos casos, os parâmetros de um modelo matemático podem ser obtidos através de medidas diretas ou de cálculos teóricos, porém frequentemente estes métodos são impraticáveis. Nesse caso, os parâmetros são obtidos através da inferência de seus valores com auxílio de medidas experimentais das variáveis dos modelos. Este procedimento de inferência dos valores para os parâmetros é denominado de processo de estimação de parâmetros.

Devido ao fato de o estudo do equilíbrio de adsorção ser calcado na avaliação de uma ou mais isotermas que possam descrever um sistema em particular, é imprescindível o uso de metodologias apropriadas para a obtenção dos parâmetros desses modelos. A seguir serão

discutidos os fundamentos teóricos relacionados a alguns métodos de estimação de parâmetros, que podem ser aplicados a qualquer tipo de modelo matemáticos.

2.2.1 O método de máxima verossimilhança

O processo de estimação de parâmetros consiste, fundamentalmente, da minimização da distância entre dados experimentais e os resultados obtidos a partir de um determinado modelo, através da manipulação dos valores de seus parâmetros e respeitando as incertezas características das medidas experimentais (ENGLEZOZ e KALOGERAKIS, 2001; SCHWAAB e PINTO, 2007). Portanto, é necessário estabelecer uma função que forneça uma medida desse distanciamento, denominada de função objetivo. Dependendo das hipóteses realizadas sobre o sistema estudado diferentes funções objetivo são obtidas, que devem apresentar uma fundamentação estatística rigorosa para que seus usos sejam apropriados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Para que se possa derivar uma função objetivo que apresente uma interpretação estatística rigorosa, deve-se primeiro considerar a natureza estatística das medidas experimentais utilizadas. É sabido que dados obtidos experimentalmente estão sujeitos a flutuações aleatórias, de forma que pequenas variações nas variáveis medidas são obtidas ao se realizar a repetição de um determinado experimento (BOX *et al.*, 2005). Desta forma, devido à essa incerteza sobre os dados experimentais, os valores verdadeiros para as variáveis mensuradas são desconhecidos (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007). Essa flutuação entre repetições de um mesmo experimento é denominada de erro experimental, proveniente de diferentes fontes, como, por exemplo, a limitação dos instrumentos de medida, o efeito de variáveis que não podem ser controladas ou que foram desconsideradas para a elaboração do modelo avaliado, dentre outras (BOX *et al.*, 2005; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Devido à natureza aleatória dos dados experimentais, é possível descreve-los por uma função de distribuição de probabilidades, que representa a probabilidade de se encontrarem as medidas experimentais \mathbf{z}^e das variáveis do sistema, dados os valores reais e desconhecidos \mathbf{z} para estas variáveis e medidas das variâncias dos erros experimentais \mathbf{V}_z . Assumindo que as medidas experimentais seguem distribuição normal, amplamente utilizada nos mais diversos problemas de estimação de parâmetros, a probabilidade de se encontrar os dados experimentais é dada pela Equação (2.13) (SCHWAAB e PINTO, 2007; BARD, 1974). É importante ressaltar que diferentes sistemas podem apresentar distribuições de probabilidades distintas, de forma

que sejam obtidas diferentes funções objetivo. Todavia, o uso desta distribuição de probabilidades é vantajoso devido ao fato de que esse comportamento é encontrado de forma aproximada em diversas medidas experimentais, outras distribuições tendem à distribuição normal quando o tamanho amostral aumenta, é a distribuição que acrescenta o mínimo de informações extras ao problema e apresenta uma maior facilidade em seu tratamento matemático quando comparada a outras distribuições (BARD, 1974).

$$P(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_z^{-1})}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{z}^e - \mathbf{z})^T \mathbf{V}_z^{-1}(\mathbf{z}^e - \mathbf{z})\right] \quad (2.13)$$

Uma segunda hipótese utilizada é a hipótese de que o modelo é perfeito, ou seja, ele é capaz de descrever perfeitamente as relações entre as variáveis do sistema. Desta forma, admite-se que as medidas experimentais flutuam em torno das predições do modelo, o que implica na substituição dos valores reais e desconhecidos das variáveis do sistema, na Equação (2.13), pelos valores preditos pelo modelo, \mathbf{z}^m , como mostrado na Equação (2.14) (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$P(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_z^{-1})}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{z}^e - \mathbf{z}^m)^T \mathbf{V}_z^{-1}(\mathbf{z}^e - \mathbf{z}^m)\right] \quad (2.14)$$

Por fim, pode-se assumir que os experimentos são realizados forma apropriada, resultando em dados que apresentam pequenas flutuações aleatórias em relação aos valores reais das variáveis do sistema, inerentes ao processo experimental. Desta forma, conclui-se que os dados experimentais não somente são altamente prováveis, mas também são os valores de máxima probabilidade de ocorrência (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Através destas hipóteses, é lógico concluir que o conjunto ótimo de valores para os parâmetros de um modelo será aquele que maximiza a probabilidade de se encontrar os dados experimentais, dada pela Equação (2.14) (BARD, 1974). Isto é equivalente a minimizar a seguinte função objetivo:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{z}^e - \mathbf{z}^m)^T \mathbf{V}_z^{-1}(\mathbf{z}^e - \mathbf{z}^m) \quad (2.15)$$

onde $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor dos parâmetros do modelo. Esta função é frequentemente denominada de função de mínimos quadrados generalizados (ENGLEZOZ e KALOGERAKIS, 2001). Ainda, se as medidas experimentais das variáveis independentes, \mathbf{x}^e , não estão correlacionadas com as medidas experimentais das variáveis dependentes, \mathbf{y}^e , podemos avaliar cada variável de forma separada, obtendo a Equação (2.16), onde se consideram os erros em ambas variáveis (SCHWAAB e PINTO, 2007). Nesta equação, os vetores \mathbf{y}^m e \mathbf{x}^m são os vetores dos valores

fornecidos pelo modelo para as variáveis dependentes e independentes, respectivamente. As variâncias experimentais de cada uma destas variáveis são contabilizadas pelo uso das matrizes \mathbf{V}_y e \mathbf{V}_x .

$$S(\boldsymbol{\theta}) = [\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})]^T \mathbf{V}_y^{-1} [\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})] + (\mathbf{x}^e - \mathbf{x}^m)^T \mathbf{V}_x^{-1} (\mathbf{x}^e - \mathbf{x}^m) \quad (2.16)$$

Em escala laboratorial, as medidas experimentais das variáveis dependentes são realizadas com um alto nível de precisão, de forma que o desvio entre os valores medidos e os valores reais destas variáveis sejam desprezíveis. Desta forma, a Equação (2.16) pode ser reduzida à Equação (2.17), onde os erros associados às variáveis independentes são desconsiderados (SCHWAAB e PINTO, 2007). Em experimentos realizados em escalas piloto ou industrial, por sua vez, os erros encontrados nas variáveis independentes podem ser da mesma ordem de grandeza que os erros associados às variáveis dependentes, de forma que o uso da Equação (2.16) seja mais apropriado para a estimação de parâmetros, como é o caso em problemas de reconciliação de dados (SCHWAAB e PINTO, 2007, SCHWAAB, 2007).

$$S(\boldsymbol{\theta}) = [\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})]^T \mathbf{V}_y^{-1} [\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})] \quad (2.17)$$

Quando os experimentos são realizados de forma independente, ou seja, não há correlação entre as medidas experimentais das variáveis dependentes, a função objetivo dada pela Equação (2.17) se reduz à função de mínimos quadrados ponderados, dada por:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (2.18)$$

onde NE é o número total de observações experimentais obtidas, NY é o número de variáveis dependentes do modelo e σ_{ij}^2 é a variância experimental da variável y_j no experimento i (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Caso a variância experimental seja a mesma para todas variáveis, em cada experimento realizado, a função de mínimos quadrados ponderados se reduz à Equação (2.19), conhecida como função de mínimos quadrados, muito utilizada em diversos problemas de estimação de parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007). Esta função teve sua primeira aplicação em um trabalho publicado por Legendre em 1806, porém foi Gauss que demonstrou que a estimação de parâmetros com esta equação leva à maximização da densidade de probabilidade para uma distribuição normal dos erros experimentais (BARD, 1974).

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} (y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}))^2 \quad (2.19)$$

É importante ressaltar que, para que o uso da Equação (2.19) seja válido, todas hipóteses realizadas para a sua obtenção devem ser verdadeiras. Ainda, mesmo que as medidas experimentais sigam uma distribuição normal, o modelo seja perfeito e os experimentos sejam bem executados, o uso da função de mínimos quadrados pode não ser adequado para problemas com múltiplas variáveis de resposta, tendo em vista que pode levar à soma de variáveis com unidades físicas totalmente diferentes entre si. Além disso, em muitos processos, o erro experimental varia de acordo com as condições experimentais, invalidando a hipótese de que os erros experimentais são constantes. Nesses casos o uso da Equação (2.18) é mais apropriado, já que as variáveis são normalizadas pela variância experimental de cada variável para cada experimento. Por fim, alguns experimentos podem resultar em medidas experimentais correlacionadas das variáveis de resposta, fazendo com que as covariâncias entre os pontos experimentais obtidos devam ser contabilizadas (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Com a seleção de uma função objetivo apropriada, deve-se realizar a minimização desta função, satisfazendo a Equação (2.20), de forma que se obtenham os valores ótimos para os parâmetros do modelo. Para o caso de modelos lineares em relação aos parâmetros esse processo de minimização pode ser realizado de forma analítica, obtendo-se uma expressão que fornece as estimativas para os parâmetros do modelo. Contudo, no caso de modelos não lineares em relação aos parâmetros, ou em problemas de reconciliação de dados, soluções analíticas não são possíveis, exigindo o uso de métodos numéricos adequados.

$$\nabla_{\theta} S(\theta) = \begin{bmatrix} \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_1} \\ \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

Uma série de diferentes métodos numéricos estão disponíveis para a minimização da função objetivo durante o processo de estimação de parâmetros, que devem, em princípio, levar ao mesmo ponto de mínimo (SCHWAAB e PINTO, 2007). Contudo, a não linearidade do modelo avaliado e a presença de mínimos locais podem tornar árduo este processo, de forma que diferentes métodos podem levar a resultados diferentes dependendo do problema estudado. De forma geral, podemos diferenciar os métodos numéricos de minimização em três categorias:

métodos baseados em derivadas, métodos de busca direta e métodos não determinísticos (SCHWAAB, 2007; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Dentre os métodos mencionados, os métodos não determinísticos apresentam a vantagem de não necessitarem o computo das derivadas da função objetivo em relação aos parâmetros, o que pode ser bastante difícil para modelos não lineares, além de serem menos dependentes de boas estimativas iniciais para os parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007; SCHWAAB, 2007). Estes métodos se baseiam na realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda região de busca, localizando, assim, o mínimo global dentro desta região. Como exemplos deste tipo de método temos os métodos de Monte Carlo, o Algoritmo Genético, Algoritmo de Recozimento Simulado e o Enxame de Partículas (SCHWAAB e PINTO, 2007). Schwaab (2005) realizou a avaliação desses métodos em problemas de estimação de parâmetros de diferentes modelos matemáticos, onde concluiu-se que o método de Enxame de Partículas tipicamente leva a melhores resultados, dentre os métodos estudados.

O método de Enxame de Partículas, proposto inicialmente por Kennedy e Eberhart (1995), consiste em um algoritmo de otimização baseado no comportamento coletivo de animais, onde informações referentes à função objetivo são trocadas entre os elementos do grupo. Neste método, é considerado que cada partícula se move sobre a região de busca com uma velocidade variável, resultante da soma de três termos: o termo referente à inércia da partícula, o termo referente à atração da partícula ao melhor ponto por qual ela já passou e o termo referente à atração da partícula ao melhor ponto que o grupo inteiro de partículas já encontrou (KENNEDY e EBERHART, 1995; KENNEDY e EBERHART, 2001; SCHWAAB e PINTO, 2007). Schwaab e colaboradores (2008a) realizaram a aplicação deste método para problemas de estimação de parâmetros, mostrando que não somente são obtidas as estimativas para os parâmetros dos modelos avaliados, mas também que este método pode ser utilizado para a construção das regiões de confiança dos parâmetros, especialmente quando estas não podem ser descritas por aproximações elípticas.

2.2.2 Avaliação estatística das estimativas paramétricas

Como mencionado na seção anterior, dados obtidos através de observações experimentais estão sujeitos a flutuações aleatórias em torno dos valores reais das variáveis medidas. Dessa forma, as estimativas dos parâmetros de um modelo obtidas utilizando estes

dados também apresentarão um grau de incerteza, que podem trazer informações importantes sobre o sistema estudado, inclusive afetando de forma significativa o projeto de equipamentos e otimização de processos, o que reforça a necessidade da caracterização dos erros nos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007; PINTO, 1998; PINTO, 2001).

A obtenção das incertezas paramétricas é realizada pelo cálculo da matriz de covariâncias dos parâmetros, que pode ser dada por:

$$\mathbf{V}_\theta = \mathbf{H}_\theta^{-1} \mathbf{G}_y \mathbf{V}_y \mathbf{G}_y^T \mathbf{H}_\theta^{-1} \quad (2.21)$$

onde \mathbf{G}_y e \mathbf{H}_θ são definidas de acordo com as Equações (2.22) e (2.23), respectivamente, sendo a \mathbf{H}_θ conhecida como matriz Hessiana (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007). A Equação (2.21) é aplicável a qualquer função objetivo, independente dela possuir sentido estatístico ou não, fornecendo as incertezas paramétricas de um determinado modelo, quando se assume que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros experimentais (BARD, 1974).

$$\mathbf{G}_y = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial y_{1,1}^e} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial y_{1,2}^e} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial y_{NE,NY}^e} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial y_{1,1}^e} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial y_{1,2}^e} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial y_{NE,NY}^e} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial y_{1,1}^e} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial y_{1,2}^e} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NE,NY}^e} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{H}_\theta = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial \theta_1} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial \theta_1} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial \theta_1} & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial^2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{NP} \partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

Quando a função objetivo é dada pela Equação (2.17), os elementos da matriz Hessiana, $[h_{r,s}]$, são descritos por:

$$[h_{r,s}] = 2 \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \theta_r} \right)^T \mathbf{V}_y^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{y}^m}{\partial \theta_s} \right) - 2 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{y}^m}{\partial \theta_r \partial \theta_s} \right)^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m) \quad (2.24)$$

De acordo com as hipóteses de que o modelo seja perfeito e de que o experimento seja bem feito, as diferenças entre os dados experimentais e os dados de predição do modelo serão muito baixas, flutuando em torno de zero. Com base nisso, pode-se realizar uma aproximação

onde o segundo termo do lado direito da Equação (2.24) é desprezado. Esta aproximação é conhecida como a aproximação de Gauss (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007), permitindo que a matriz Hessiana seja escrita como:

$$\mathbf{H}_0 \cong 2\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B} \quad (2.25)$$

onde a matriz \mathbf{B} representa a matriz de sensibilidades do modelo, dada pela Equação (2.26).

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{1,1}^m}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{1,1}^m}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{1,1}^m}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial y_{2,1}^m}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{2,1}^m}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{2,1}^m}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY,NE}^m}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{NY,NE}^m}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{NY,NE}^m}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Com esta aproximação, é possível reescrever a Equação (2.21), de forma que a matriz de covariâncias dos parâmetros possa ser obtida utilizando apenas as derivadas primeiras do modelo em relação aos parâmetros, como mostrado na Equação (2.27) (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007). Ao utilizar esta forma da matriz de covariâncias dos parâmetros as variâncias dos parâmetros podem ser calculadas com menor custo computacional, para o caso de modelos não lineares, além de facilitar a obtenção de soluções analíticas para modelos lineares. É importante notar que para modelos lineares, a matriz \mathbf{B} não dependerá dos valores dos parâmetros, sendo que o oposto ocorre para modelos não lineares, o que tem um impacto importante sobre procedimentos de planejamento de experimentos, como será explicado posteriormente neste trabalho. Ainda, o termo descartado da Equação (2.24) será nulo apenas para modelos lineares, de forma que a Equação (2.27) pode representar a matriz de covariâncias dos parâmetros de forma exata apenas nesse caso específico (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007; SCHWAAB e PINTO, 2011).

$$\mathbf{V}_\theta = 2\mathbf{H}_0^{-1} = \left[\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B} \right]^{-1} \quad (2.27)$$

Como já mencionado anteriormente, considerando que o modelo em si descreva corretamente o sistema estudado, as fontes de desvios entre as predições do modelo e os dados experimentais tem origem nos erros experimentais aleatórios inerentes ao processo de experimentação e, conseqüentemente, nos erros associados às estimativas dos parâmetros. Portanto, as predições dos modelos também apresentarão um grau de incerteza, proveniente do erro experimental e das incertezas paramétricas. Para caracterizar o erro de predição do modelo,

é necessário, então, a determinação da matriz de covariâncias de predição, dada pela Equação (2.28) (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$\hat{\mathbf{V}}_y = \mathbf{B}\mathbf{V}_\theta\mathbf{B}^T + \mathbf{V}_y \quad (2.28)$$

A matriz de covariâncias das predições do modelo, de acordo com a Equação (2.28), contabiliza os erros associados à aquisição de dados experimentais e estimação de parâmetros com estes dados, através das matrizes \mathbf{V}_θ e \mathbf{V}_y , para a predição em condições experimentais ainda não avaliadas, através da matriz \mathbf{B} . Com isso, é reforçada a importância da aquisição de medidas experimentais com a maior precisão possível, tendo em vista que estes erros se propagarão indefinidamente quando o modelo for utilizado para a simulação, projeto e otimização de algum processo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Após finalizado o processo de estimação dos parâmetros e determinação das incertezas dessas estimativas, é necessária análise estatística dos resultados obtidos com as devidas ferramentas. Uma primeira análise que pode ser realizada é a avaliação da qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. A função objetivo dada pela Equação (2.18), por exemplo, segue uma distribuição χ^2 , permitindo a avaliação do ajuste fazendo:

$$\chi_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}^2 \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq \chi_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}^2 \quad (2.29)$$

onde α é o nível de confiança desejado, $S(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ é o valor mínimo encontrado para a função objetivo, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é o vetor de estimativas dos parâmetros e ν são os graus de liberdade, dados por $NE \cdot NY - NP$ (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007). Se a função objetivo for maior que o limite superior da Equação (2.29), o modelo não explica de forma adequada os dados experimentais do sistema. Quando a função objetivo for menor do que o limite inferior dessa equação, por outro lado, temos que o modelo se ajusta excepcionalmente bem aos dados experimentais, demonstrando um caso de superparametrização do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Após avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, é também necessário avaliar a qualidade das estimativas dos parâmetros. O primeiro passo para esta avaliação é dado pela determinação da matriz de covariâncias dos parâmetros, como demonstrado na Equação (2.27). Com essa matriz, é possível determinar quais são os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo. Contudo, mesmo quando os experimentos são realizados de forma totalmente independente, a matriz de covariâncias dos parâmetros pode não ser diagonal, especialmente para modelos não lineares, de forma que os parâmetros não podem

ser avaliados estatisticamente de forma independente. Para contornar este problema é necessária a construção de regiões de confiança para os parâmetros, avaliando-os de forma simultânea (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007, DRAPER e SMITH, 1998).

Admitindo que os erros experimentais seguem uma distribuição normal e que o modelo é linear, ou que pode ser linearizado nas proximidades do valor mínimo da função objetivo, os erros paramétricos também seguirão uma distribuição normal. Dessa forma a região de confiança pode ser obtida aproximando a função objetivo a uma série de Taylor em torno de seu ponto ótimo (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$S(\boldsymbol{\theta}) = S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) + \nabla_{\hat{\boldsymbol{\theta}}} S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{H}_0 (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \quad (2.30)$$

onde $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é o vetor de estimativas dos parâmetros obtidos pela minimização da função objetivo. Se a aproximação de Gauss for válida, ou seja, a matriz \mathbf{V}_0 for dada pela Equação (2.27), e lembrando que o gradiente da função objetivo no ponto ótimo deve ser nulo, a Equação (2.30) é reduzida a:

$$S(\boldsymbol{\theta}) - S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_0^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \quad (2.31)$$

Se os parâmetros seguem uma distribuição normal, os dois lados da Equação (2.20) seguirão uma distribuição χ^2 , com NP graus de liberdade. Assim, a região de confiança pode ser obtida por:

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_0^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq \chi_{NP, 1-\alpha}^2 \quad (2.32)$$

resultando em regiões com geometria elíptica (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007). Em muitos casos, porém, os erros experimentais são conhecidos apenas de forma aproximada, inviabilizando o uso da Equação (2.32). Como a função objetivo é, quando obtida pelo método de verossimilhança para uma distribuição normal, a soma dos desvios quadrados, ela também seguirá uma distribuição χ^2 , porém com $NE \cdot NY - NP$ graus de liberdade (BATES e WATTS, 1988; SCHWAAB e PINTO, 2007). A razão entre a função objetivo e os dois lados da Equação (2.31), fazendo também a normalização de cada termo pelos seus respectivos graus de liberdade, resultará, portanto, em uma distribuição F com NP e $NE \cdot NY - NP$ graus de liberdade. Dessa forma, a região de confiança pode ser determinada pela Equação (2.33), levando a regiões de confiança maiores do que as obtidas pela Equação (2.32) (BATES e WATTS, 1988; ENGLEZOZ e KALOGERAKIS, 2001; SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_0^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \frac{NP}{NE \cdot NY - NP} F_{NP, NE \cdot NY - NP}^{1-\alpha} \quad (2.33)$$

Uma segunda forma de se determinar a região de confiança dos parâmetros, denominada de razão de verossimilhança, consiste em utilizar o lado esquerdo da Equação (2.31). Dividindo este lado pela função objetivo no ponto de mínimo e normalizando cada termo pelos seus respectivos graus de liberdade, a região de confiança pode ser obtida pela Equação (2.34), que não restringe a geometria dessa região a uma elipse. Dessa forma, tem-se uma região de confiança que representa de forma mais acurada a região exata, apesar de ser obtida pelas mesmas hipóteses utilizadas para a obtenção da Equação (2.32) (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$S(\boldsymbol{\theta}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \left(1 + \frac{NP}{NE \cdot NY - NP} F_{NP, NE \cdot NY - NP}^{1-\alpha} \right) \quad (2.34)$$

2.3 PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS

De forma geral, o processo de planejamento de experimentos permite a definição de quantas e quais variáveis devem e/ou podem ser mensuradas e controladas, quais equipamentos devem ser utilizados para medir estas variáveis, quais devem ser os níveis a ser utilizados para as variáveis independentes do sistema e, por fim, qual deve ser a ordenação dos experimentos (SCHWAAB e PINTO, 2011; BOX e DRAPER, 2007; ATKINSON *et al.*, 2007). A definição de quais serão as variáveis serem observadas é realizada, primeiramente, pela avaliação das informações disponíveis sobre o sistema estudado, tanto por revisões da literatura, quanto pela experiência acumulada do experimentador sobre o sistema. Nesses casos, é comum a realização de planejamentos de experimentos em batelada, que permitem a identificação de quais variáveis, dentre as avaliadas, apresentam efeitos significativos ou não sobre a variável de resposta (SCHWAAB e PINTO, 2011; MONTGOMERY, 2013). Com estas informações, é possível identificar os fenômenos físicos, químicos e biológicos que podem estar ocorrendo, possibilitando a proposição de modelos que possam descrever de forma mais acurada o sistema estudado (BOX *et al.*, 2005; SCHWAAB e PINTO, 2011). É importante ressaltar que, em muitos casos, variáveis que podem afetar a resposta do sistema não são passíveis de medição ou controle apropriado, de forma que não é possível avaliar seus efeitos (SCHWAAB e PINTO, 2011).

As informações adquiridas, tanto pela busca na literatura, quanto com experimentos prévios, como por exemplo os obtidos pelos planejamentos em batelada, são úteis, porém podem não permitir um conhecimento completo de como o sistema estudado pode ser descrito. Dessa forma, essas informações podem ser utilizadas para a proposição de novos experimentos,

que permitam a elucidação dos fenômenos que ocorrem no sistema de estudo. Fica evidente, nesse caso, que o processo de experimentação apresenta uma natureza sequencial e iterativa, onde hipóteses feitas são testadas através da experimentação, podendo ser confirmadas ou rejeitadas, exigindo, então, a reavaliação dessas hipóteses e o planejamento de novos experimentos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; BOX e DRAPER, 2007; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Assim, a execução de experimentos de forma sequencial, onde informações de um experimento são utilizadas para o planejamento de um experimento seguinte, pode ser muito útil, dependendo dos objetivos buscados pelo experimentador. Esses objetivos se dividem, basicamente, em dois grupos (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011):

- Estimação de parâmetros precisos: tem por objetivo a seleção das condições experimentais que forneçam parâmetros com maior precisão, para um modelo específico.
- Discriminação de modelos: tem por objetivo a seleção de condições experimentais que possibilitem a determinação do modelo que melhor descreve o sistema estudado, dentre um conjunto de modelos candidatos.

2.3.1 Planejamento de experimentos para a estimação de parâmetros precisos

Como mencionado anteriormente, os parâmetros de um determinado modelo são estimados com base em medidas experimentais sujeitas a erros, resultado em estimativas que apresentam incertezas. Avaliando a matriz de covariâncias dos parâmetros, dada pela Equação (2.27), vê-se que as condições experimentais utilizadas terão influência sobre as incertezas paramétricas através da matriz de sensibilidades, \mathbf{B} , do modelo. Portanto, é lógico concluir que existem certas condições experimentais que proporcionam estimativas com menores incertezas, e que a seleção destas condições deve ser realizada de acordo com algum critério ligado ao objetivo do experimentador. Para que seja possível avaliar que condições experimentais proporcionam estimativas mais acuradas para os parâmetros, portanto, se deve contabilizar o efeito destas condições sobre a matriz de covariância dos parâmetros (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011).

Considerando que, após a aquisição de NE medidas experimentais, desejamos avaliar a o efeito de NA novas condições experimentais adicionais, podemos dividir a matriz de covariâncias dos parâmetros em dois termos, como mostrado na Equação (2.35). O primeiro termo desta equação corresponde aos efeitos das novas condições experimentais sobre as

incertezas paramétricas, enquanto o segundo termo corresponde aos erros nos parâmetros devido aos dados experimentais já coletados. Portanto, este segundo termo será igual à inversa da matriz de covariância dos parâmetros, \mathbf{V}_0 , de forma que a Equação (2.35) possa ser reescrita de acordo com a Equação (2.36), onde \mathbf{B}_i é a matriz de sensibilidades do modelo avaliada nas condições experimentais adicionais, fornecendo a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011; PINTO *et al.*, 1990, GATICA *et al.*, 1987). Nesta equação, o subscrito $\hat{}$ indica que a matriz de covariâncias dos parâmetros é avaliada nas condições experimentais adicionais, que ainda não foram executadas.

$$\mathbf{V}_0 = \left[\sum_{i=NE+1}^{NE+NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i + \sum_{j=1}^{NE} \mathbf{B}_j^T \mathbf{V}_{y_j}^{-1} \mathbf{B}_j \right]^{-1} \quad (2.35)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_0 = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i + \mathbf{V}_0^{-1} \right]^{-1} \quad (2.36)$$

Através da Equação (2.36), é possível avaliar, de forma aproximada, como se dará a matriz de covariância dos parâmetros após a execução de novos experimentos, sendo estas novas condições experimentais incorporadas pela matriz de sensibilidades do modelo. Para modelos lineares, como já mencionado na seção anterior, esta matriz não dependerá dos valores dos parâmetros do modelo, contudo, o oposto ocorre para o caso de modelos não lineares, como é o caso dos modelos de equilíbrio de adsorção. Nesse último caso, são utilizadas as estimativas atuais dos parâmetros, permitindo o cálculo da matriz de covariâncias posteriores do parâmetro (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011).

Considerando agora que não existam estimativas prévias para os parâmetros do modelo, ou que estas estimativas apresentem incertezas muito elevadas, pode-se concluir que os elementos da matriz de covariância dos parâmetros atual, ou seja, \mathbf{V}_0 , são infinitos, de forma que sua inversa apresente termos nulos. Assim, a Equação (2.36) pode ser reduzida à Equação (2.37), que, por sua vez, pode ser reduzida à Equação (2.38) quando o erro experimental for constante em toda região de experimentação (SCHWAAB e PINTO, 2011; PINTO *et al.*, 1990).

$$\hat{\mathbf{V}}_0 = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (2.37)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_0 = \sigma^2 \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (2.38)$$

Com as Equações (2.37) e (2.38) é possível, então, avaliar de forma aproximada as incertezas paramétricas antes mesmo de serem obtidas estimativas dos parâmetros de um

determinado modelo, permitindo o planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ainda nas fases iniciais da avaliação de um sistema. Para modelos lineares nos parâmetros essas equações dependerão exclusivamente das condições experimentais selecionadas, porém, para modelos não lineares, elas também dependerão dos valores dos parâmetros, que não são conhecidos a priori. Nesse caso, ainda é necessária a obtenção de estimativas prévias dos parâmetros para que se possa dar início ao processo de planejamento sequencial de experimentos para a estimação de parâmetros precisos, seja por cálculos teóricos, dados retirados da literatura, ou estimativas obtidas com dados experimentais adquiridos previamente (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Assumindo que as hipóteses realizadas para a obtenção das regiões de confiança dos parâmetros dadas pelas Equações (2.32) e (2.34) são válidas, a região de confiança associada à matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser dada por:

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \hat{\mathbf{V}}_{\boldsymbol{\theta}}^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq c \quad (2.39)$$

onde c é uma constante associada ao nível de confiança desejado e aos graus de liberdade disponíveis (SCHWAAB e PINTO, 2011). Como já mencionado, esta representação das regiões de confiança leva a geometrias elípticas no espaço dos parâmetros, apresentando as seguintes propriedades (SCHWAAB e PINTO, 2011):

- a) Os comprimentos dos eixos são proporcionais à raiz quadrada dos autovalores de $\hat{\mathbf{V}}_{\boldsymbol{\theta}}$.
- b) A soma dos quadrados dos comprimentos dos eixos é igual ao traço de $\hat{\mathbf{V}}_{\boldsymbol{\theta}}$.
- c) O volume da região de confiança é proporcional à raiz quadrada do determinante de $\hat{\mathbf{V}}_{\boldsymbol{\theta}}$.

As propriedades apresentadas acima permitem a elaboração de diferentes critérios de planejamento, dependendo dos objetivos específicos do experimentador. Segundo Hosten (1974), um destes critérios consiste em selecionar as condições experimentais que forneçam regiões de confiança com formatos mais esféricos possíveis. Para tanto, a seleção das condições experimentais ótimas se dá pela maximização do menor autovalor da matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$, ou pela minimização do maior autovalor dessa matriz, que equivale à inversa da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros dividida pela variância experimental para modelos lineares, assumindo que o erro experimental é constante (HOSTEN, 1974). Este critério pode ser estendido para modelos não lineares, através da utilização da matriz de covariância posterior

dos parâmetros, dada pela Equação (2.36) (PINTO *et al.*, 1990; PINTO *et al.*, 1991). Kiefer (1959) definiu este tipo de critério como pertencendo à categoria de critérios E-ótimos.

Box e Lucas (1959) propuseram que as condições experimentais ótimas seriam aquelas que maximizam o determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, caracterizando, segundo Kiefer (1959), um planejamento de experimentos D-ótimo. A maximização do determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ é equivalente à minimização do determinante da matriz $(\mathbf{B}^T\mathbf{B})^{-1}$, que representa uma aproximação da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. De forma generalizada, podemos dizer, então, que um planejamento D-ótimo é aquele que leva à minimização do determinante da matriz $\hat{\mathbf{V}}_\theta$, que pode ser dada pelas Equações (2.36), (2.37) ou (2.38), dependendo do sistema estudado. Como esse determinante é proporcional ao volume da região de confiança, planos experimentais D-ótimos resultarão na minimização desse volume (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011). O determinante da matriz de covariâncias dos parâmetros pode ser dado por:

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_\theta) = \prod_{i=1}^{NP} \lambda_i \quad (2.40)$$

onde λ_i representa o i -ésimo autovalor de $\hat{\mathbf{V}}_\theta$ (PINTO *et al.*, 1990; HOSTEN, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Definindo as matrizes:

$$\mathbf{\Pi} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}_{y,1} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V}_{y,2} & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{V}_{y,NA} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

e

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{B}_{NA} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

podemos reescrever a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros como sendo:

$$\hat{\mathbf{V}}_\theta = [\boldsymbol{\beta}^T \mathbf{\Pi}^{-1} \boldsymbol{\beta} + \mathbf{V}_\theta^{-1}]^{-1} \quad (2.43)$$

Com essa representação, o determinante do inverso da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser dado pela Equação (2.44), após alguns rearranjos (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011; PINTO *et al.*, 1990). Essa equação mostra que maximizar o determinante de $\hat{\mathbf{V}}_\theta^{-1}$ equivale a maximizar o determinante da matriz $\mathbf{\Pi} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_\theta \boldsymbol{\beta}^T$, a qual pode

ser entendida como uma representação da matriz de covariâncias de predição do modelo avaliado. Dessa forma, ao se realizar um planejamento D-ótimo, serão selecionadas as condições experimentais onde a incerteza de predição do modelo é máxima, correspondendo justamente à região onde mais conhecimento é necessário sobre o sistema estudado (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011). Essa característica dos planos D-ótimos pode levar minimização dos erros associados ao parâmetro com maior efeito sobre a predição do modelo, ignorando as incertezas dos outros parâmetros. Portanto, esse critério leva seleção de experimentos que, após executados, resultarão na minimização do erro de predição, porém podendo levar a parâmetros altamente correlacionados, dificultando a análise de seus sentidos físicos (SCHWAAB e PINTO, 2011).

$$\det(\boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\Pi}^{-1} \boldsymbol{\beta} + \mathbf{V}_0^{-1}) = \det(\boldsymbol{\Pi} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_0 \boldsymbol{\beta}^T) \quad (2.44)$$

Segundo o *Teorema da Equivalência Geral* planos experimentais obtidos ao utilizar um determinado critério de planejamento, sob certas condições, podem também otimizar um segundo critério de planejamento (ATKINSON *et al.*, 2007 p. 119-124). Para o caso do critério D-ótimo, que é focado nos parâmetros do modelo analisado, podem ser obtidos planos experimentais que também atuem na redução das incertezas de predição deste modelo. Assim, de acordo com o *Teorema da Equivalência Geral*, planos experimentais D-ótimos também são planos experimentais G-ótimos, onde é realizada a minimização da variância generalizada de predição na região experimental analisada. A variância generalizada, d , pode ser calculada de acordo com a Equação (2.45), válida quando o erro experimental for constante em toda região experimental. Nesta equação, a matriz de sensibilidades \mathbf{B} é avaliada na condição experimental que minimiza o determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, enquanto os vetores $\mathbf{b}(x)$, que representam os vetores de sensibilidade de dimensões NP , são avaliados em qualquer ponto da região experimental (ATKINSON *et al.*, 2007 p. 119-124).

$$d = \mathbf{b}(x) (\mathbf{B}^T \mathbf{B}) \mathbf{b}^T(x) \leq NP \quad (2.45)$$

Como determinado pelo *Teorema da Equivalência Geral*, planejamento experimental contínuo será um planejamento D-ótimo se, e apenas se, a Equação (2.45) for satisfeita, de forma que esta equação pode ser utilizada para verificar se um plano experimental é de fato um plano experimental D-ótimo (ATKINSON *et al.*, 1998). Os pontos experimentais onde d for igual a NP serão os pontos de suporte do plano experimental, que devem ser iguais às condições experimentais que minimizam o volume da região de confiança dos parâmetros (ATKINSON *et al.*, 2007 pp. 119-124; ATKINSON *et al.*, 1998). Nesse caso, o plano experimental obtido

quando são planejados N experimentos, de forma simultânea, pode ser representado pela Equação (2.46), onde x_i representa a i -ésima condição experimental e w_i representa o peso atribuído à condição experimental i . Apesar de não ser uma regra, se observa que, para modelos de um único fator com NP parâmetros, NP condições experimentais serão necessárias para a obtenção de um plano experimental D-ótimo, com réplicas distribuídas de forma uniforme em cada uma das condições, ou seja, com $w_i = 1/NP$ em todas condições experimentais, sendo sempre o número total de experimentos realizados maior do que o número de parâmetros do modelo (ATKINSON *et al.*, 2007 pp. 119-124; ATKINSON *et al.*, 1998).

$$\xi = \begin{Bmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_N \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_N \end{Bmatrix} \quad (2.46)$$

Um terceiro critério de planejamento, definido por Kiefer (1959) como sendo um critério A-ótimo, consiste da seleção das condições experimentais que minimizam o traço da matriz de covariância dos parâmetros, que pode ser calculado de acordo com a Equação (2.56). Segundo Gatica e colaboradores (1987), o uso deste critério de planejamento pode levar tanto à redução do volume da região de confiança dos parâmetros, quanto à obtenção de regiões com a maior esfericidade possível, combinando as características encontradas ao utilizar os critérios D-ótimo e E-ótimo para o planejamento de experimentos. Além disso, quando todos autovalores de $\hat{\mathbf{V}}_\theta$ forem aproximadamente iguais, este critério leva a planejamentos próximos aos obtidos pelo critério D-ótimo. Por outro lado, quando um dos valores característicos for muito maior do que os demais, este critério leva aos mesmos resultados obtidos pelo critério E-ótimo (GATICA *et al.*, 1987, PINTO *et al.*, 1990).

$$tr(\hat{\mathbf{V}}_\theta) = \sum_{i=1}^{NP} \lambda_i \quad (2.46)$$

O uso do critério de planejamento A-ótimo tem como principal desvantagem o fato de que diferentes resultados são obtidos ao se realizar reparametrizações ou alterações nas unidades dos parâmetros, que podem ser muito úteis (JACQUEZ, 1998, SCHWAAB e PINTO, 2011). Uma alternativa a este problema é o uso da matriz de covariâncias relativas posteriores dos parâmetros, dada pela Equação (2.47), de acordo com o desenvolvimento realizado por Pinto e colaboradores (1991).

$$\hat{\mathbf{R}}_\theta = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{S}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{S}_i + \mathbf{R}_\theta^{-1} \right]^{-1} \quad (2.47)$$

Na Equação (2.47), a forma relativa da matriz de covariâncias dos parâmetros obtida com os dados experimentais já disponíveis será dada por \mathbf{R}_0 , enquanto a matriz \mathbf{S}_i é obtida por:

$$\mathbf{S}_i = \mathbf{B}_i \mathbf{P} \quad (2.48)$$

onde \mathbf{B}_i é a matriz de sensibilidades do modelo para a condição adicional i e \mathbf{P} é uma matriz diagonal apresentando as estimativas dos parâmetros obtidas com as medidas experimentais já realizadas, de acordo com a Equação (2.49).

$$\mathbf{P} = \text{diag}(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \dots, \hat{\theta}_{NP}) \quad (2.49)$$

Devido à sua natureza intermediária entre os planos experimentais E-ótimos e D-ótimos, o critério A-ótimo pode levar a resultados mais satisfatórios, especialmente quando a precisão paramétrica for de maior importância (SCHWAAB e PINTO, 2011). Pinto e colaboradores (1990, 1991) avaliaram esse critério de planejamento, comparando com os resultados de planejamentos E- e D-ótimos, concluindo que o uso do critério do traço leva ao aumento da precisão paramétrica e à redução do volume da região de confiança, sendo superior aos outros critérios avaliados, em alguns casos. Contudo, o critério D-ótimo ainda é o de maior uso em estudos de planejamento sequencial de experimentos, devido ao fato de não ser afetado por reparametrizações ou alterações nas unidades dos parâmetros do modelo avaliado (SCHWAAB e PINTO, 2011).

2.3.2 Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos

O planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos parte do pressuposto que o modelo que representa de forma correta o sistema estudado já é conhecido. Porém, frequentemente o pesquisador se depara com uma situação onde uma série de diferentes modelos apresentam a possibilidade de descrever o sistema. Podemos tomar como exemplo o estudo de reações catalíticas heterogêneas, onde diferentes modelos podem ser obtidos para cada mecanismo reacional proposto, de forma que a seleção do modelo que melhor se ajusta às medidas experimentais apresenta uma importância fundamental para a elucidação do mecanismo real da reação estudada. Portanto, é necessário, nestes casos, a elaboração de uma sequência de experimentos que permitam a discriminação entre diferentes modelos, com a finalidade de se determinar o que melhor explica os dados experimentais obtidos (SCHWAAB e PINTO, 2011; BARD, 1974).

Hunter e Reiner (1965) foram os pioneiros na elaboração de um critério de planejamento para a discriminação entre dois modelos rivais. Assumindo uma distribuição normal para os erros experimentais, considerados constantes, os autores propuseram que a condição experimental ótima será aquela que maximizar a função:

$$D_{m,n} = [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \quad (2.50)$$

onde os $D_{m,n}$ é o valor do discriminante entre os modelos m e n , \mathbf{x}_{NE+1} é o vetor das variáveis independentes para a nova condição experimental e \hat{y}_m e \hat{y}_n são as previsões dos modelos avaliados na condição experimental nova e utilizando os valores estimados dos parâmetros com um conjunto inicial de NE experimentos já executados. Após selecionada a condição experimental que maximiza a Equação (2.50), a qualidade de ajuste de cada modelo deve ser avaliada por ferramentas estatísticas adequadas, como o teste χ^2 , por exemplo (SCHWAAB, 2007).

Apesar de levar à seleção de condições experimentais que diferenciem dois modelos avaliados, o critério desenvolvido por Hunter e Reiner (1965) tem como maior limitação o fato de não levar em consideração os erros de previsão associados a cada modelo. Com isso, este critério pode levar à seleção de uma condição experimental que leva a previsões distintas entre os modelos, porém em regiões onde a incerteza de previsão é tamanha que não permite a diferenciação entre eles.

Para contornar esse problema, Box e Hill (1967) propuseram um novo critério planejamento para a discriminação de modelos, baseado na Teoria da Informação. Em seu trabalho, os autores estabeleceram que a discriminação de modelos pode ser alcançada através da maximização da mudança de entropia de informação após a realização de um experimento adicional. A medida da máxima mudança de entropia é dada, para modelos com uma única variável de resposta, por:

$$D = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M P_{m,NE} P_{n,NE} \left\{ \frac{[\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) - \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})][\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} + \left[\frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})} + \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \right] \right\} \quad (2.51)$$

onde σ^2 é a variância experimental, σ_m^2 é a variância de previsão do modelo m , σ_n^2 é a variância de previsão do modelo n e $P_{m,NE}$ e $P_{n,NE}$ são as probabilidades de cada um dos modelos ser o melhor modelo após a realização de NE experimentos. Após a execução do experimento

adicional planejado, as probabilidades de cada modelo podem ser atualizadas através da Equação (2.52), onde $p_{m,NE+1}$ é a função de densidade de probabilidade da nova observação experimental, dada pela Equação (2.53) para o caso de uma distribuição normal para os desvios de predição do modelo m . Nessa equação, $y(\mathbf{x}_{NE+1})$ representa a medida experimental da variável de resposta para a nova condição experimental (BOX e HILL., 1967).

$$P_{m,NE+1} = \frac{P_{m,NE} P_{m,NE+1}}{\sum_{n=1}^M P_{n,NE} P_{n,NE+1}} \quad (2.52)$$

$$P_{m,NE+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi [\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]}} \exp \left\{ -\frac{[y(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right\} \quad (2.53)$$

Como proposto por Box e Hill (1965), a seleção da condição experimental ótima consiste da maximização do critério mostrado na Equação (2.51). Após a realização do experimento selecionado, as probabilidades associadas a cada modelo podem ser recalculadas, servindo para verificar a qualidade de ajuste dos modelos estudados. O processo é repetido até que um dos modelos apresente uma probabilidade claramente superior aos demais.

Apesar de aparentemente contornar os problemas relacionados ao critério proposto por Hunter e Reiner (1965), o critério de planejamento proposto por Box e Hill (1967) apresenta algumas limitações que afetam a eficácia de seu uso (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983). Em primeiro lugar, segundo Buzzi-Ferraris e Forzatti, (1983), este critério pode levar à seleção de uma condição experimental onde a diferença entre as variâncias de predição dos modelos avaliados é grande, mesmo se as predições destes modelos forem muito próximas ou iguais. Ainda, é possível que este critério selecione experimentos que forneçam a maior quantidade de informação, mesmo que correspondam a modelos com baixas probabilidades, de forma que sejam obtidas grandes quantidades de informação sobre hipóteses já próximas de serem descartadas (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; MEETER *et al.*, 1970). Por fim, Buzzi-Ferraris e Forzatti, (1983) demonstraram que as probabilidades dos modelos dependem da ordem em que os experimentos são realizados, devido à forma recursiva como elas são calculadas, alterando os resultados do planejamento de experimentos com esse critério.

A fim de possibilitar a discriminação de modelos, levando em conta as incertezas experimentais e de predição, sem as limitações apresentadas pelo critério de Box e Hill (1967), Buzzi-Ferraris e Forzatti, (1983) desenvolveram um novo critério de planejamento de experimentos, dado pela Equação (2.54), que corresponde à razão entre as variâncias dos desvios entre modelos e a variância média de predição, podendo ser interpretado como um teste

F entre variâncias, do ponto de vista heurístico. A condição experimental ótima será, portanto, aquele que permite a máxima distinção entre as duas variâncias comparadas, possibilitando então uma máxima diferenciação entre os modelos comparados, levando em conta as incertezas das predições e das medidas experimentais (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; SCHWAAB e PINTO, 2011).

$$D = \frac{\sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{(M-1) \left[M\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sum_{m=1}^M \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]} \quad (2.54)$$

Para o caso da discriminação entre dois modelos, a Equação (2.54) pode ser reduzida à Equação (2.55). O uso desta forma simplificada pode fornecer um maior potencial de discriminação, uma vez que os modelos piores já tenham sido rejeitados, pois concentra os esforços experimentais no par de modelos com a máxima divergência entre as predições relativas aos erros (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; SCHWAAB e PINTO, 2011).

$$D_{m,n} = \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.55)$$

Uma vez encontrada a condição experimental que maximiza a Equação (2.54) ou (2.55), a qualidade de ajuste de cada modelo deve ser realizada de acordo com algum teste apropriado, como o teste χ^2 , por exemplo. Avaliados os modelos e descartados aqueles que não se adequam aos dados experimentais satisfatoriamente, o planejamento de um novo experimento é realizado, repetindo o processo até que apenas um modelo seja considerado adequado ou que não seja possível a discriminação entre os modelos restantes. A avaliação da possibilidade de discriminação entre os modelos pode ser obtida pelo próprio critério de planejamento, que indica que, quando seu valor for menor do que 1, as variâncias entre os desvios dos modelos e a variância média de predição são similares. Nesses casos, o processo de planejamento de experimentos pode ser encerrado. Vale ressaltar que os critérios de Hunter e Reiner (1965) e Box e Hill (1967) não apresentam um indicativo de quando não é mais possível a discriminação entre modelos, podendo resultar na seleção de um modelo mesmo quando este não se ajusta bem o suficiente aos dados experimentais (ATKINSON, 1978; BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; FORZATTI *et al.*, 1986; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Buzzi-Ferraris e Forzatti (1984) desenvolveram uma extensão do critério dado pela Equação (2.56) para a discriminação de modelos com múltiplas variáveis de resposta, resultando em:

$$D_{m,n} = [\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (2.56)$$

onde $\hat{\mathbf{y}}_m$ e $\hat{\mathbf{y}}_n$ são os vetores das predições dos modelos m e n , respectivamente, enquanto a matriz $\mathbf{V}_{m,n}$ representa a matriz das variâncias médias de predição para as NY variáveis de resposta dos modelos. Essa matriz pode ser calculada pela Equação (2.57), onde \mathbf{V} é a matriz das variâncias experimentais e \mathbf{V}_m e \mathbf{V}_n são as matrizes das variâncias de predição dos modelos m e n , respectivamente. No caso do critério mostrado na Equação (2.56), o processo de planejamento de experimentos deve ser interrompido quando o valor do discriminante $D_{m,n}$ for menor do que o número de variáveis de resposta, NY (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1984).

$$\mathbf{V}_{m,n} = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.57)$$

Com os critérios desenvolvidos por Buzzi-Ferraris e Forzatti (1983 e 1984), algumas das limitações encontradas no critério de Box e Hill (1967) são contornadas, trazendo vantagens com seu uso. Porém, o uso de probabilidades associadas aos modelos pode ser de grande interesse, já que uma medida quantitativa da qualidade de ajuste pode ser atribuída a cada modelo, facilitando a análise de um modelo em particular e a comparação entre modelos. Além disso, o processo de discriminação de modelos deve garantir que os esforços sejam focados na discriminação dos modelos com maiores probabilidades de representarem os dados experimentais adequadamente, e não o oposto (SCHWAAB *et al.*, 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Pensando nisso, Schwaab e colaboradores (2006) propuseram a incorporação de probabilidades ao critério desenvolvido por Buzzi-Ferraris e Forzatti (1984). Em seu trabalho, Schwaab e colaboradores (2006) argumentam que não apenas as respostas dos modelos devem interferir do planejamento de experimentos, mas também os níveis de risco aceitáveis durante este processo, dependendo dos objetivos do experimentador. Por exemplo, ao analisar um processo em escala industrial, onde diferentes modelos empíricos devem ser discriminados, pode ser desejável a obtenção de planos experimentais com um menor número de experimentos, que permitam uma discriminação rápida entre os modelos. Por outro lado, ao comparar diferentes mecanismos reacionais propostos, por exemplo, pode ser desejável que se faça uma discriminação entre os modelos de forma mais cuidadosa, a fim de identificar o mecanismo que melhor descreve a reação estudada (SCHWAAB *et al.*, 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Assumindo que são verdadeiras as hipóteses de que o modelo é perfeito, os experimentos são bem feitos e os erros experimentais seguem uma distribuição normal, podemos realizar a estimação dos parâmetros de um modelo m através da função objetivo de

mínimos quadrados ponderados, dada pela Equação (2.18), caso os experimentos sejam realizados de forma independente (SCHWAAB e PINTO, 2007, SCHWAAB *et al.*, 2006). Como já discutido, esta função seguirá, de forma aproximada, uma distribuição χ^2 com $\nu = NY \cdot NE - NP$ graus de liberdade. Baseando-se nisso, Schwaab e colaboradores (2006) propuseram que a probabilidade associada a cada modelo é dada por:

$$\phi_m = 1 - p \left[\chi_\nu^2 \leq S_m(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \right] \quad (2.58)$$

onde χ_ν^2 representa a distribuição chi-quadrado com ν graus de liberdade, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ representa o vetor das estimativas dos parâmetros e $S_m(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ representa o valor mínimo da função objetivo para o modelo m . O termo $p \left[\chi_\nu^2 \leq S_m(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \right]$ refere-se à probabilidade de a função objetivo apresentar um valor maior ou igual à variável χ^2 para o nível de confiança desejado. Assim, espera-se que modelos que descrevam apropriadamente os dados experimentais apresentem um valor baixo para esse termo, resultando em uma probabilidade ϕ_m alta. O oposto ocorre para modelos que não se ajustam adequadamente aos dados experimentais. Através do uso da Equação (2.58), a probabilidade relativa de cada modelo pode ser calculada através da Equação (2.59), que, ao contrário das probabilidades obtidas pela Equação (2.52), não serão dependentes da ordem de execução dos experimentos.

$$P_m = \frac{\phi_m}{\sum_{m=1}^M \phi_m} \quad (2.59)$$

Com essas definições, Schwaab e colaboradores (2006) propôs que o critério desenvolvido por Buzzi-Ferraris e Forzatti (1984) pode ser modificado, obtendo:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z \left[\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} \left[\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] \quad (2.60)$$

onde P_m e P_n são as probabilidades relativas dos modelos m e n , respectivamente e Z é um parâmetro similar ao parâmetro de Tsallis, usado para a generalização do conteúdo de informação e da entropia (TSALLIS, 1988). Para modelos com uma única variável de resposta, a Equação (2.60) pode ser reduzida à Equação (2.61).

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z \frac{\left[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.61)$$

O parâmetro Z estará associado ao nível de risco desejado pelo experimentador. Quando $Z > 1$, as diferenças entre os modelos são acentuadas, focando os esforços experimentais para a

discriminação dos modelos com maiores probabilidades relativas, o que reduz o número de experimentos planejados, mas aumenta a aposta na seleção do melhor modelo. Valores de $Z < 1$, por outro lado, tendem a equalizar as probabilidades dos modelos, levando a planos experimentais com maior número de experimentos (Schwaab *et al.*, 2006).

Algumas observações podem ser feitas referente a este critério. Em primeiro lugar, a probabilidade ϕ_m pode ser vista como uma probabilidade absoluta associada ao modelo m . Dessa forma, caso todos os modelos apresentem uma probabilidade absoluta muito baixa, o processo de planejamento deve ser encerrado. Assim, diferente do que ocorre com o critério desenvolvido por Box e Lucas (1967), cada modelo pode ser avaliado de forma independente, evitando que ocorra a seleção de um modelo mesmo quando este não seja um modelo adequado (SCHWAAB, 2007). Ainda, a avaliação dos modelos pode ser realizada pela probabilidade relativa, de forma que modelos com probabilidades menores do que um valor estabelecido, como 5%, por exemplo, podem ser descartados. O término do processo de planejamento de experimentos é alcançado quando um dos modelos apresenta uma probabilidade relativa maior do que um determinado valor ou quando se estabelecer que não é mais possível a discriminação entre os modelos avaliados. Para avaliar se a discriminação é possível utiliza-se as das Equações (2.62) ou (2.63), para os casos de modelos com uma única variável de resposta ou com múltiplas variáveis, respectivamente. Caso estas equações resultarem em valores menores que o número de variáveis de resposta o processo de planejamento de experimentos deve ser encerrado (Schwaab *et al.* 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011).

$$R_{m,n} = \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.62)$$

$$R_{m,n} = [\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{\mathbf{y}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{\mathbf{y}}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (2.63)$$

As Equação (2.62) e (2.63) nada mais são do que os critérios de planejamento propostos por Buzzi-Ferraris e Forzatti (1983) e Buzzi-Ferraris e Forzatti (1984), portanto, fornecem informações sobre quando as variâncias dos desvios de predição entre modelos são significativamente diferentes da variância média de predição (SCHWAAB *et al.*, 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Até aqui, os critérios apresentados se limitam a comparar os desvios entre as predições dos modelos com as incertezas experimentais e de predição, em uma condição experimental adicional, calculadas pelo uso de estimativas para os parâmetros e suas respectivas incertezas obtidas com um conjunto inicial de experimentos já executados. Sabe-se que, após a execução

de um novo experimento, a quantidade de informação sobre o sistema aumenta, reduzindo as incertezas paramétricas e, conseqüentemente, as incertezas de predição (SCHWAAB e PINTO, 2011; SCHWAAB *et al.*, 2008b; SCHWAAB, 2007). O efeito desta nova condição experimental sobre as incertezas paramétricas pode ser avaliado antes da execução do experimento, de acordo com a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, dada pela Equação (2.36) (SCHWAAB e PINTO, 2011; BARD, 1974). Portanto, é lógico concluir que, durante o processo de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos, é necessária a contabilização da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros para a seleção da condição experimental que maximiza a diferenciação entre os modelos avaliados, tendo em vista que esta matriz influenciará as incertezas de predição dos modelos (SCHWAAB *et al.*, 2008b; SCHWAAB e PINTO, 2011; SCHWAAB, 2007).

Schwaab e colaboradores (2008b) e Donckels e colaboradores (2009), com base neste raciocínio e de forma independente, propuseram a incorporação da matriz de covariâncias posteriores no processo de discriminação de modelos, através do uso da matriz de covariâncias posteriores de predições de um modelo m , $\hat{\mathbf{V}}_m$, dada por:

$$\hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{B}_m^T(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.64)$$

onde $\hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}(\mathbf{x}_{NE+1})$ é a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, e \mathbf{B}_m é a matriz de sensibilidades do modelo m , ambas avaliadas na condição experimental adicional \mathbf{x}_{NE+1} . Com a Equação (2.64), é possível definir, então, a matriz de covariâncias posteriores dos desvios entre os modelos através da Equação (2.65).

$$\hat{\mathbf{V}}_{m,n} = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.65)$$

Segundo Schwaab e colaboradores (2008b), o critério desenvolvido por Schwaab e colaboradores (2006) pode ser reescrito na forma:

$$\hat{D}_{m,n} = (\mathbf{P}_m \mathbf{P}_n)^Z \left[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]^T \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} \left[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] \quad (2.66)$$

onde \wedge serve para indicar que o critério de planejamento é calculado utilizando as matrizes de covariâncias posteriores mencionadas. Para modelos com apenas uma variável de resposta, a Equação (2.66) pode ser reduzida à:

$$\hat{D}_{m,n} = (\mathbf{P}_m \mathbf{P}_n)^Z \frac{\left[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\sigma}_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\sigma}_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.67)$$

Com este critério, Schwaab e colaboradores (2008b) mostraram que não apenas a discriminação entre modelos pode ser alcançada, mas que o uso das Equações (2.66) ou (2.67) leva à seleção de condições experimentais que proporcionam a redução do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. Ou seja, esse critério de planejamento permite a discriminação de modelos e a obtenção de parâmetros mais precisos, de forma simultânea, sendo uma boa alternativa frente aos critérios apresentados anteriormente.

2.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Como já discutido, a avaliação do equilíbrio de adsorção para um sistema adsorvato-adsorvente em específico consiste, geralmente, da avaliação dos parâmetros de uma ou mais isotermas de adsorção. Portanto, é necessário também que se utilize um método de estimação de parâmetros adequado, permitindo não somente a obtenção das estimativas destes parâmetros, mas também as incertezas associadas a elas.

A grande maioria dos modelos de equilíbrio de adsorção apresentam uma estrutura matemática não-linear em relação aos parâmetros, como pôde ser observado nas Equações (2.1) a (2.12). Em virtude disso, o processo de estimação de parâmetros em estudos do equilíbrio de adsorção é realizado, classicamente, através da linearização dos modelos avaliados, de forma que seja possível a obtenção de soluções analíticas para as estimativas dos parâmetros através do uso, geralmente, da função de mínimos quadrados (OSMARI *et al.*, 2013; HO, 2004; HO, 2001; KUMAR e SIVANESAN, 2005a; KUMAR e SIVANESAN, 2005b; KUMAR, 2006; EL-KHAIARY, 2011).

Um primeiro ponto que deve ser discutido em relação a linearização dos modelos de adsorção se refere às hipóteses fundamentais realizadas durante o processo de estimação de parâmetros. Ao utilizar o método de mínimos quadrados, por exemplo, é assumido que a variável de resposta do sistema segue uma distribuição normal de probabilidades (BARD, 1974). Porém, ao realizar a linearização de um modelo, as modificações realizadas nas variáveis podem alterar a distribuição de probabilidades da variável de resposta para a forma linearizada do modelo. Com isso, as hipóteses realizadas para a elaboração da função objetivo podem não ser mais válidas, inviabilizando seu uso (OSMARI *et al.*, 2013; LONGHINOTTI *et al.*, 1998; KINNIBURGH, 1986; ALLEN, 2003; PARIMAL, 2010; EL-KHAIARY, 2008)

Levando em conta estes problemas, alguns autores realizaram estudos de comparação entre os métodos linear e não linear de estimação de parâmetros para isotermas de adsorção.

Osmari e colaboradores (2013) fizeram a comparação da estimação linear e não linear para os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson a partir de dados experimentais encontrados reportados na literatura por Kumar e Sivanesan (2006a) e Neves (1995). Em seu trabalho, os autores demonstraram que tanto as estimativas paramétricas, quanto as incertezas associadas aos parâmetros, obtidas pela estimação linear de parâmetros, são estatisticamente diferentes daquelas encontradas pelo método não linear, dependendo do modelo e conjunto de dados analisados. De forma geral, as estimativas obtidas pelo método não linear apresentam maior qualidade, demonstrando a vantagem do uso deste método frente a linearização. Ainda, foi demonstrado que o uso do método não linear é mais robusto, sendo os resultados obtidos menos sensíveis a remoção de uma medida experimental do conjunto de dados utilizado. Estas observações são suportadas por outros trabalhos encontrados na literatura, onde a superioridade dos métodos não lineares de estimação é demonstrada (KUMAR e SIVANESAN, 2005a; KUMAR e SIVANESAN, 2005b; KUMAR e SIVANESAN, 2006a; KUMAR e SIVANESAN, 2006b; KUMAR, 2006; EL-KHAIARY, 2008; KINNIBURGH, 1986; PARIMAL, 2010).

Uma segunda observação pode ser realizada, referente à definição das variáveis dependentes e independentes em processos de adsorção em equilíbrio. De forma geral, experimentos de equilíbrio de adsorção, em batelada, podem ser executados de três formas distintas, permitindo a obtenção de medidas experimentais de C_e . São elas (KUMAR e SIVANESAN, 2006a):

- 1) Variando a concentração inicial do sistema, C_0 , e fixando os valores do volume de solução, V , e massa de adsorvente, M .
- 2) Variando o volume de solução, V , mantendo fixos os valores de concentração inicial, C_0 , e massa de adsorvente, M .
- 3) Variando a massa de adsorvente, M , mantendo fixos os valores de concentração inicial, C_0 , e volume de solução, V .

Ou seja, são obtidos dados experimentais de C_e através da manipulação das variáveis C_0 , M e V . Devido à estrutura das isotermas de adsorção, o processo de estimação de parâmetros se dá, classicamente, pelo ajuste dos modelos a dados de Q_e como função de C_e , ou seja, assume-se que Q_e é a variável dependente do sistema, sujeita a erros experimentais, e que C_e é a variável independente, sem a presença de erros ou com erros desprezíveis. Contudo, os valores experimentais de Q_e não são medidos diretamente, mas sim obtidos pelo balanço de massa sobre o adsorvente no estado de equilíbrio, dado pela Equação (2.68). Portanto, os dados

experimentais de Q_e são inferidos a partir das medidas experimentais da concentração de equilíbrio, de forma que haja uma correlação entre as medidas experimentais destas variáveis. De fato, não somente estarão as variáveis correlacionados, mas esta correlação será igual à -1, como indicado pela Equação (2.68) (CASSOL *et al.*, 2014).

$$Q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (2.68)$$

Seguindo esse raciocínio, a abordagem clássica para a estimação de parâmetros de isotermas de adsorção, apesar de ser muito utilizada na literatura, não pode ser considerada como correta, tendo em vista que a real variável de resposta, em experimentos de equilíbrio de adsorção, é a concentração de equilíbrio, sendo C_0 , M e V as variáveis independentes. Dessa forma, C_e é a variável medida que está sujeita a erros aleatórios, geralmente assumidos como seguindo uma distribuição normal, enquanto C_0 , M e V não (CASSOL *et al.*, 2014).

Tendo esse problema em mente, Cassol e colaboradores (2014) realizaram a comparação do processo de estimação de parâmetros utilizando Q_e como a variável dependente, para as funções objetivo de mínimos quadrados e mínimos quadrados ponderados, com a estimação de parâmetros utilizando C_e como a variável dependente e C_0 , M e V como as variáveis independentes. Além disso, foi realizada a estimação de parâmetros através da reconciliação de dados, usando Q_e como a variável dependente, mas considerando que C_e também está sujeita a erros experimentais, utilizando a função objetivo de mínimos quadrados generalizados. Em seu trabalho os autores observaram que são obtidas estimativas de melhor qualidade quando é realizada a estimação de parâmetros por reconciliação de dados ou pelo uso da função de mínimos quadrados ponderados utilizando C_e como a variável dependente do sistema. Dentre estes dois métodos, o uso de C_e como variável dependente leva a resultados mais consistentes, tendo em vista que as estimativas obtidas pelo método de reconciliação de dados levam a previsões diferentes para uma mesma condição experimental. Além disso, como a variável Q_e é totalmente correlacionada com a variável C_e , os pressupostos fundamentais por detrás do método de reconciliação de dados não são válidos, inviabilizando seu uso (CASSOL *et al.*, 2014).

Os resultados apresentados por Cassol e colaboradores (2014) reforçam a noção de que, para que se obtenham melhores estimativas para os parâmetros e uma avaliação de suas incertezas, é necessária uma correta caracterização dos erros experimental para as condições experimentais utilizadas. A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura não realiza a determinação das variâncias experimentais, desconsiderando-as durante a estimação de

parâmetros e construção de seus intervalos de confiança, o que afeta os resultados obtidos (EL-KHAIARY, 2011; TOLAZZI *et al.*, 2018).

Tolazzi e colaboradores (2018), com base nisso, realizaram a avaliação de diferentes conjuntos de dados sobre as estimativas paramétricas e suas incertezas, através da construção de regiões de confiança elípticas e pelo método de razão de verossimilhança. De acordo com seus resultados, os autores demonstraram que a determinação das incertezas experimentais de forma independente do processo de estimação de parâmetros pode afetar significativamente o tamanho e formato das regiões de confiança dos parâmetros, além de levar a melhores estimativas quando se utiliza a função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Ainda, seguindo análises realizadas por outros trabalhos encontrados na literatura (JOSHI, 2006, KUMAR e SIVANESAN, 2006a), Tolazzi e colaboradores (2018) concluíram que, realizando a caracterização do erro experimental de forma correta, o uso de dados mais distribuídos sobre a região experimental leva a regiões de confiança menores para os parâmetros das isotermas avaliadas.

Por fim, em muitos estudos sobre o equilíbrio de adsorção para um sistema adsorvato-adsorvente em particular, deseja-se não só obter estimativas dos parâmetros para os modelos avaliados, mas também determinar qual modelo é o que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos. Tradicionalmente, a avaliação de modelos de equilíbrio de adsorção se dá pelo uso do coeficiente de determinação, R^2 , que realiza a comparação entre os desvios de predição do modelo, em relação às medidas experimentais, com os desvios das medidas experimentais em relação a uma reta horizontal que representa a média de todos dados experimentais disponíveis (EL-KHAIARY, 2011). Contudo, esse coeficiente apresenta algumas limitações, como o fato de ser dependente quanto a transformações realizadas no modelo avaliado, como a linearização, por exemplo, além de aumentar com o aumento do número de parâmetros, podendo levar a conclusões errôneas quanto a qualidade de ajuste dos modelos avaliados, como discutido por El-Khaiary e Malash (2011). Uma alternativa é o uso da função de mínimos quadrados generalizados para a estimação de parâmetros, permitindo o uso da distribuição χ^2 para avaliação de cada modelo de forma independente, o que exige a caracterização do erro experimental, como discutido em trabalhos na literatura (CASSOL *et al.*, 2014; TOLAZZI *et al.*, 2018).

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA O EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Como já discutido anteriormente, alguns trabalhos disponíveis na literatura já demonstram que diferentes conjuntos de dados podem afetar decisivamente as estimativas e incertezas paramétricas (TOLAZZI *et al.*, 2018; JOSHI, 2006; KUMAR e SIVANESAN, 2006a). Portanto, a seleção de condições experimentais apropriadas pode auxiliar na obtenção de parâmetros com maior precisão, além de possibilitar a seleção de um modelo dentre diferentes isotermas de adsorção rivais. Isso implica na utilização de métodos de planejamento sequencial de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ou para a discriminação entre modelos, além do uso de ferramentas adequadas para a avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo estudado (TOLAZZI *et al.*, 2018).

Um número grande de trabalhos relacionados ao planejamento de experimentos de adsorção se limitam ao uso de planejamentos em batelada, buscando a otimização do processo de adsorção através de uma análise de superfícies de resposta, onde, geralmente, um plano composto central é utilizado para descrever a relação entre a variável de resposta e as variáveis independentes do sistema (ROOSTA *et al.*, 2014; AUTA e HAMEED, 2011; ARULKUMAR *et al.*, 2011; MOUSAVI *et al.*, 2018; MUTHUKKUMARAN e ARAVAMUDAN, 2017; ASFARAM *et al.*, 2015). Por definição, a metodologia de superfícies de resposta, associada ao uso de planos compostos centrais, tem por objetivo a obtenção de relações empíricas entre as variáveis do sistema estudado e otimização deste sistema, através de um procedimento sequencial (BOX e DRAPER, 2007; SCHWAAB e PINTO, 2011; SCHWAAB, 2007). Portanto, essa metodologia acaba por não ser útil quando o objetivo é o aumento da precisão de parâmetros de um ou mais modelos específicos ou para a discriminação entre isotermas de adsorção.

Mannarswamy e colaboradores (2009) realizaram o estudo de planejamentos de experimentos D-ótimos para os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aplicados à adsorção em sistemas líquido-sólido, onde C_e e Q_e são as variáveis independente e dependente do sistema, respectivamente. Os autores observaram que o número de condições experimentais necessárias para a obtenção de planos D-ótimos é igual ao número de parâmetros do modelo avaliado, resultando, então, na seleção de duas condições experimentais para os modelos de Langmuir e Freundlich e três condições para o modelo de Redlich-Peterson. Em todos os casos, uma destas condições ótimas equivale à concentração de equilíbrio máxima da região experimental selecionada, enquanto as outras dependem dos valores dos parâmetros que se

apresentam de forma não linear em relação a variável dependente em cada modelo. Vale notar que a obtenção das condições experimentais ótimas foi obtida pela minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros como descrita na Equação (2.38), realizada numericamente com auxílio dos softwares Matlab e Microsoft Excel. Resultados similares foram encontrados por Rodriguez-Aragón e López-Fidalgo (2007), onde planos D-ótimos foram adquiridos para os modelos de BET e GAB aplicados à adsorção em sistemas gás-sólido.

Rodriguez-Aragón e López-Fidalgo (2007) e McGee e colaboradores (2010) abordaram o planejamento de experimentos para a discriminação de modelos, comparando, em ambos trabalhos, os modelos de BET e GAB aplicados à adsorção de vapor d'água em sólidos, através de planos experimentais T-ótimos, de acordo com a metodologia proposta por Atkinson e Federov (1975). Nesses trabalhos as variáveis dependentes e independentes foram a capacidade de adsorção e a atividade da água no sistema, respectivamente. Foi demonstrado que são necessárias três condições experimentais para que se obtenha um plano T-ótimo, as quais dependem dos valores parâmetros presentes de forma não linear no modelo de GAB, assumido previamente como sendo o modelo verdadeiro dentre os avaliados, o que é necessário para o uso da metodologia selecionada (RODRIGUEZ-ARAGÓN e LÓPEZ-FIDALGO, 2007; MCGEE *et al.*, 2010; ATKINSON, 1975; ATKINSON, 1998). Apesar de trazerem resultados importantes, esses trabalhos não abordam o planejamento de experimentos que leve à discriminação de modelos e obtenção de parâmetros mais precisos de forma simultânea, como ocorre com o uso do critério de planejamento proposto por Schwaab e colaboradores (2008b), por exemplo, o que requer uma maior exploração deste tema em processos de adsorção.

É importante notar que, apesar de explorarem alguns aspectos dos planejamentos sequenciais para a obtenção de parâmetros precisos ou discriminação de modelos, os trabalhos citados ainda trazem limitações quanto as definições das variáveis dependentes e independentes dos sistemas estudados. Por exemplo, segundo Mannarswamy e colaboradores (2009), dependendo do valor do parâmetro K_L , para o modelo de Langmuir, são selecionadas diferentes concentrações de equilíbrio onde os experimentos devem ser realizados, para que se obtenham parâmetros com menores incertezas. Contudo, sabe-se que é a partir de valores da concentração inicial, massa de adsorvente e volume de solução que são obtidas as medidas experimentais da concentração de equilíbrio. Dessa forma, os resultados apresentados têm pouco significado prático, tendo em vista que não é possível estabelecer a priori quais serão os valores de C_e que serão obtidos durante o experimento. Nota-se, então, que o processo de planejamento

sequencial de experimentos deve fornecer como resultado valores de C_0 , M e V que permitam a realização de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ou a discriminação entre modelos, de acordo com os objetivos do experimentador.

2.6 COMENTÁRIOS FINAIS

De acordo com os pontos discutidos até então, fica evidente a necessidade da utilização das variáveis independentes corretas ao realizar a estimação e planejamento de experimentos em estudos de equilíbrio de adsorção, tanto para sistemas com apenas um soluto, quanto para sistemas multicomponentes. Como evidenciado por alguns trabalhos (CASSOL *et al.*, 2014; BOULINGUIEZ *et al.*, 2008), o uso das variáveis C_0 , M e V como variáveis independentes podem levar a diferentes estimativas paramétricas, o que pode alterar a interpretação dos resultados obtidos.

Além disso, fica evidente a falta de estudos sobre o planejamento sequencial de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ou para a discriminação de modelos. Quanto aos planejamentos para a obtenção de parâmetros precisos, observa-se a necessidade da utilização das variáveis independentes corretas para a obtenção do plano experimental desejado, que pode levar a resultados bastante diferentes aos obtidos na literatura disponível. Ainda, uso de critérios de planejamento, como o obtido por Schwaab e colaboradores (2008b), pode levar a realização de experimentos que permitam tanto a discriminação de modelos, quanto a obtenção de parâmetros com menores incertezas. Por fim, os poucos trabalhos encontrados na literatura sobre o tema de planejamento sequencial de experimentos consideram que o erro experimental é constante na região experimental de interesse (MANNARSWAMY *et al.*, 2009; RODRIGUEZ-ARAGÓN e LÓPEZ-FIDALGO, 2007; McGEE *et al.*, 2010) o que pode não ser verdadeiro. Nesse caso é interessante a realização de estudos para a predição do erro experimental em condições experimentais ainda não executadas, permitindo o uso deste erro para o planejamento sequencial de experimentos.

3. METODOLOGIA

3.1 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS

O planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos foi realizado para os modelos de Langmuir, Freundlich, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson e BET, descritos pelas Equações (2.1), (2.3), (2.8), (2.4), (2.6) e (2.12), respectivamente. Os planos D-ótimos foram obtidos através da minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, calculada de acordo com a Equação (2.38), ou seja, assumindo que se trata de um planejamento de experimentos inicial e que o erro experimental é constante na região das variáveis independentes. Dessa forma, foi realizado um plano experimental D-ótimo, sendo os resultados obtidos em todos os casos conferidos pelo cálculo da variância generalizada, como descrita pela Equação (3.1), onde x representa a variável independente considerada.

$$d = \mathbf{b}(x)(\mathbf{B}^T\mathbf{B})\mathbf{b}^T(x) \leq NP \quad (3.1)$$

Foram utilizadas duas metodologias para a obtenção deste tipo de plano experimental:

- a) Assumindo que C_e é a variável independente e Q_e é a variável dependente do sistema.
- b) Assumindo que V/M e C_0 são as variáveis independentes e C_e é a variável dependente do sistema.

No primeiro caso foi realizada a busca pelos valores da concentração de equilíbrio que minimizassem o determinante da matriz de covariâncias dos parâmetros para cada modelo. No segundo caso, contudo, foram utilizadas outras duas formas de se obter planos D-ótimos. A primeira consistiu em manter a razão V/M constante, de forma que a variável de busca fosse a concentração inicial, C_0 , apenas. Já na segunda, foi realizada a busca dos valores de V/M e C_0 que minimizem o determinante de $\hat{\mathbf{V}}_{\theta}$, de forma simultânea.

Os planos experimentais D-ótimos obtidos para os casos onde a concentração de equilíbrio ou a concentração inicial são as variáveis a serem otimizadas são representados pelas Equações (3.2) e (3.3), respectivamente. Nestas equações, N é o número de condições experimentais planejadas simultaneamente, e w_i é a fração do número total de experimentos que deve ser realizada na condição experimental i . Na Equação (3.2), $C_{e,i}$ representa o valor para a concentração de equilíbrio que otimiza o critério D-ótimo enquanto na Equação (3.3) $C_{0,i}$ representa a concentração inicial que otimiza o critério mencionado, para uma condição experimental i .

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C_{e,1} & C_{e,2} & \cdots & C_{e,N} \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_N \end{Bmatrix} \quad (3.2)$$

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C_{0,1} & C_{0,2} & \cdots & C_{0,N} \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_N \end{Bmatrix} \quad (3.3)$$

Já no caso onde V/M e C_0 são as variáveis de busca, os valores das variáveis independentes que fornecem um plano experimental D-ótimo são representados pela Equação (3.4), onde $C_{0,i}$ é o valor da concentração inicial no ponto i , $(V/M)_i$ é o valor da razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente na condição experimental i e w_i é a fração do número total de experimentos que deve ser realizada na condição experimental i , sendo N o número total de condições experimentais distintas.

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C_{0,1} & C_{0,2} & \cdots & C_{0,N} \\ (V/M)_1 & (V/M)_2 & \cdots & (V/M)_N \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_N \end{Bmatrix} \quad (3.3)$$

Nas Seções 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 serão descritos de forma detalhada os procedimentos realizados para a obtenção de planos experimentais D-ótimos para cada um dos casos mencionados acima.

3.1.1 Adimensionalizações e reparametrizações

Para que seja possível a obtenção de resultados genéricos para os planos experimentais D-ótimos foi realizado o adimensionamento da concentração de equilíbrio e de alguns parâmetros das isotermas avaliadas. Quando a concentração de equilíbrio atua como a variável independente do sistema, sendo Q_e a variável dependente, foi definida uma concentração de equilíbrio adimensional fazendo:

$$C'_e = \frac{C_e}{C_{e\max}} \quad (3.5)$$

onde $C_{e\max}$ é a concentração de equilíbrio máxima da região experimental. Dessa forma, é possível a obtenção de concentrações de equilíbrio adimensionais entre 0 e 1, para os casos de C_e indo de 0 a $C_{e\max}$. O plano experimental ótimo, nesse caso, será descrito pela Equação (3.2), onde substitui-se $C_{e,i}$ pela concentração de equilíbrio adimensional que minimiza o determinante de \hat{V}_θ .

O uso da concentração adimensional mostrada na Equação (3.5) implica na realização de modificações em alguns parâmetros das isotermas de adsorção avaliadas, para que não sejam alteradas as respostas obtidas pelos modelos. Com exceção do modelo de Freundlich, em todas as isotermas avaliadas o parâmetro K_i foi modificado como demonstrado na Equação (3.6), onde $i = L, J, S, RP, BET1, BET2$ para as isotermas de Langmuir, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson e BET, respectivamente. O parâmetro resultante, K'_i , será adimensional em todos esses casos, de forma que apenas o parâmetro de proporcionalidade do modelo avaliado mantenha sua unidade original.

$$K'_i = K_i C_{e\max} \quad (3.6)$$

Para o modelo de Freundlich é realizada a modificação do parâmetro K_F através da Equação (3.7), onde o parâmetro resultante, K'_F , apresentou as mesmas unidades de Q_e .

$$K'_F = K_F (C_{e\max})^n \quad (3.7)$$

Nos casos onde foi considerado que C_e atua como a variável dependente do sistema, sendo C_0 , M e V são as variáveis independentes, a concentração de equilíbrio adimensional é definida como:

$$C'_e = \frac{C_e}{C_{0\max}} \quad (3.8)$$

onde $C_{0\max}$ é a concentração inicial máxima da região experimental utilizada. Portanto, é obtida uma concentração adimensional entre os valores de 0 e 1, quando C_e vai de 0 a $C_{0\max}$. Nesse caso o plano experimental ótimo foi descrito pela Equação (3.6), quando a razão V/M é mantida constante, ou pela Equação (3.4), quando foi realizada a otimização de C_0 e V/M de forma simultânea.

Da mesma forma que no caso anterior, é necessária a modificação dos parâmetros para que as unidades dos modelos avaliados se mantenham consistentes. Isso foi realizado através da adimensionalização do parâmetro K_i de acordo com a Equação (3.9), onde $i = L, J, S, RP, BET1, BET2$, para os modelos de Langmuir, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson e BET, respectivamente.

$$K'_i = K_i C_{0\max} \quad (3.9)$$

Para o modelo de Freundlich, contudo, a consistência de suas unidades foi mantida pela modificação do parâmetro K_F , de acordo com a Equação (3.10). Assim como mencionado no caso anterior, o parâmetro resultante, K'_F , não será adimensional, apresentando as mesmas dimensões de Q_e .

$$K'_F = K_F (C_{0\max})^n \quad (3.10)$$

Além disso, no caso específico de quando C_0 , M e V são as variáveis independentes do sistema, foi realizada a definição de uma concentração inicial adimensional, dada pela Equação (3.11). Esta concentração adimensional apresentará valores entre 0 e 1 à medida que C_0 tender a 0 ou a $C_{0\max}$.

$$C'_0 = \frac{C_0}{C_{0\max}} \quad (3.11)$$

3.1.2 Planejamento de experimentos considerando C_e como a variável independente do sistema

Para que seja possível a obtenção de planos experimentais iniciais D-ótimos, é necessário o cálculo da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, a qual foi obtida pelo uso da Equação (3.12), ou seja, assumindo que o erro experimental é constante. Ao considerar que a concentração de equilíbrio é a variável independente do sistema, devendo ser otimizada, o cálculo da matriz de sensibilidades do sistema foi realizado pelo uso da Equação (3.13), onde $Q_{e,j}^m(C_e)$ representa a isoterma avaliada no ponto experimental j (sendo $j = 1..N$) e θ_i o i -ésimo parâmetro desta isoterma (sendo $i = 1..NP$). As derivadas necessárias para o cálculo da matriz \mathbf{B} foram determinadas de forma analítica em todos os casos.

$$\hat{\mathbf{V}}_0 = \sigma^2 \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Q_{e,1}^m(C_e)}{\partial \theta_1} & \frac{\partial Q_{e,1}^m(C_e)}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial Q_{e,1}^m(C_e)}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial Q_{e,2}^m(C_e)}{\partial \theta_1} & \frac{\partial Q_{e,2}^m(C_e)}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial Q_{e,2}^m(C_e)}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Q_{e,N}^m(C_e)}{\partial \theta_1} & \frac{\partial Q_{e,N}^m(C_e)}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial Q_{e,N}^m(C_e)}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Com a matriz de covariâncias posteriores foi realizado, então, o processo de busca pelas condições experimentais que minimizam seu determinante. Para os modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, esta minimização foi realizada igualando a derivada deste

determinante a zero, o que resulta em uma equação algébrica que foi solucionada analiticamente com auxílio do software Maple[®], versão 15.0 (MAPLESOFT, 2011).

No caso dos modelos com mais de dois parâmetros, por sua vez, a busca pelas condições experimentais que resultam em um determinante de \hat{V}_0 mínimo foi realizada pela implementação do método de Enxame de Partículas em FORTRAN, de acordo com a metodologia descrita na literatura (KENNEDY e EBERHART, 1995; KENNEDY e EBERHART, 2001; SCHWAAB *et al.*, 2008). Nesse caso o processo de planejamento de experimentos se dá de forma iterativa, conforme demonstrado na Figura 1, onde são fixados valores para os parâmetros do modelo avaliado, com os quais foram então determinadas as condições experimentais ótimas, sendo esse processo repetido para diferentes valores dos parâmetros.

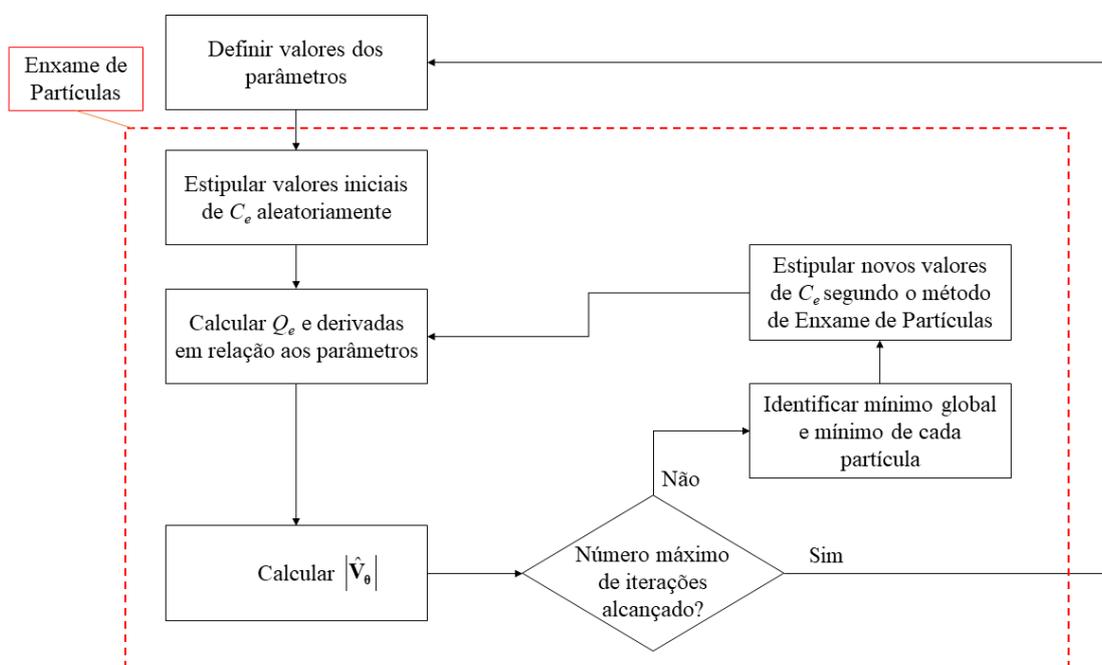


Figura 1: Fluxograma do processo de planejamento inicial de experimentos D-ótimos quando C_e atua como a variável a ser otimizada

3.1.3 Planejamento de experimentos considerando C_e como a variável dependente do sistema

Definindo C_e como a variável dependente do sistema e C_0 , M e V como as variáveis independentes, o planejamento de experimentos iniciais D-ótimos foi realizado definindo a matriz de sensibilidade \mathbf{B} , necessária para o cálculo da matriz de covariância posterior das estimativas dos parâmetros, a qual foi calculada pela Equação (3.12), como :

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_{e,1}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial C_{e,1}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial C_{e,1}}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial C_{e,2}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial C_{e,2}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial C_{e,2}}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial C_{e,N}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial C_{e,N}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial C_{e,N}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

onde $C_{e,i}$ é a concentração de equilíbrio obtida para os valores de C_0 , V e M da condição experimental i (sendo $i = 1 \dots N$). Como, nesse caso, a variável dependente é a concentração de equilíbrio, sendo as variáveis independentes a concentração inicial, volume de solução e a massa de adsorvente as concentrações de equilíbrio previstas pelas isothermas avaliadas foi determinada pela solução numérica da Equação (3.15), obtida quando se iguala o balanço de massa sobre o adsorvente à isoterma utilizada para descrição do sistema estudado, a qual é representada por $Q_e(C_e)$.

$$\frac{V}{M}(C_0 - C_e) = Q_e(C_e) \quad (3.15)$$

As derivadas de C_e em relação os parâmetros, necessárias para o cálculo da matriz \mathbf{B} , foram obtidas através da derivação implícita da Equação (3.15), que resulta, de maneira genérica, na Equação (3.16). Nesta equação, os termos $\partial[Q_e(C_{e,j})]/\partial\theta_i$ e $\partial[Q_e(C_{e,j})]/\partial C_{e,j}$ são as derivadas da isoterma estudada em relação ao i -ésimo parâmetro e em relação a C_e , respectivamente, sendo ambas obtidas analiticamente e avaliadas na condição experimental j (sendo $j = 1 \dots N$). As expressões resultantes deste procedimento de derivação são mostradas no Anexo A, para cada um dos modelos avaliados.

$$\frac{\partial C_{e,j}}{\partial \theta_i} = - \frac{\frac{\partial [Q_e(C_{e,j})]}{\partial \theta_i}}{\frac{\partial [Q_e(C_{e,j})]}{\partial C_{e,j}} + \frac{V}{M}} \quad (3.16)$$

Isolando C_e na Equação (3.8) e substituindo na Equação (3.15), e dividindo a equação resultante por $C_{0\max}$, foi obtida a seguinte expressão:

$$\frac{V}{M}(C'_0 - C'_e) = \frac{Q_e(C'_e)}{C_{0\max}} \quad (3.17)$$

onde C'_0 é a concentração inicial adimensional, dada pela Equação (3.11). A Equação (3.17) apresenta as mesmas dimensões da razão entre o volume de solução e massa de adsorvente,

sendo utilizada para a obtenção dos valores de predição da concentração de equilíbrio adimensional, C'_e .

O processo de planejamento de experimentos foi realizado, então, pela definição de valores para os parâmetros de cada modelo e utilização do método de Enxame de Partículas para a busca das condições experimentais que otimizam a o volume da região de confiança dos parâmetros, conforme mostrado na Figura 2. Esta busca foi realizada de duas formas:

- Mantendo a razão V/M fixa e buscando os valores de C'_0 ótimos.
- Buscando os valores de V/M e C'_0 ótimos, simultaneamente.

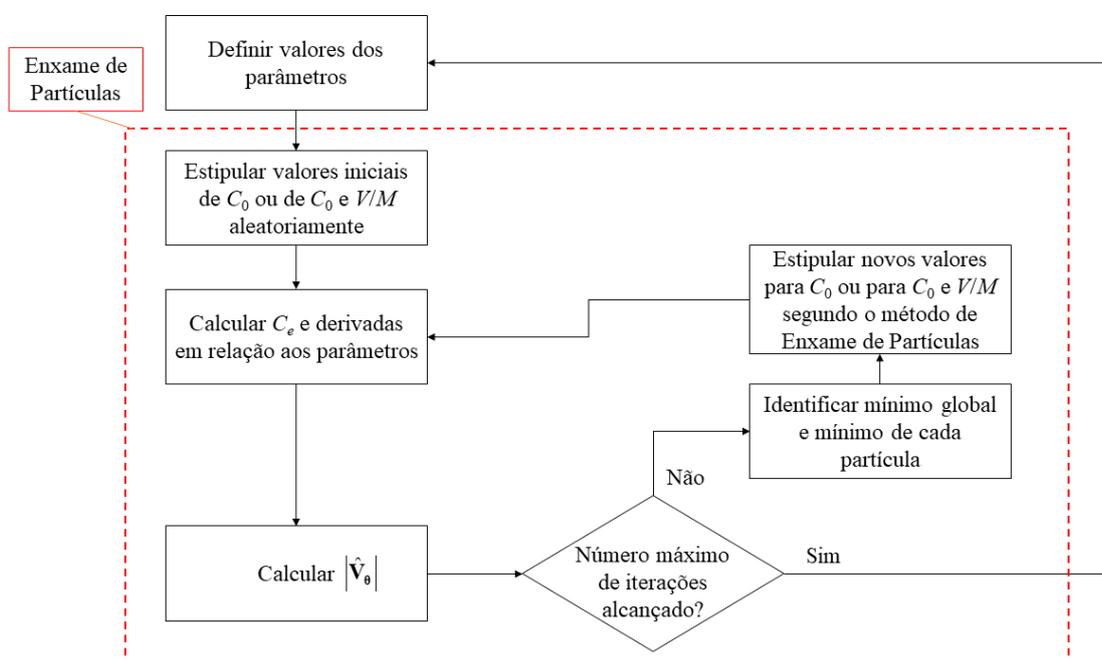


Figura 2: Fluxograma do processo de planejamento inicial de experimentos D-ótimos quando a otimização é realizada para C_0 (V/M constante) ou para C_0 e V/M simultaneamente.

Em todos os casos, a obtenção das concentrações de equilíbrio adimensionais, necessárias para possibilitar o cálculo do determinante de \hat{V}_θ , é realizada pela solução numérica da Equação (3.17), através do método de Newton-Raphson (KREYSZIG, 2011). Este procedimento foi repetido de forma iterativa para diferentes valores para os parâmetros dos modelos, a fim de avaliar os efeitos destes parâmetros sobre os resultados do planejamento de experimentos D-ótimo.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

Em todos os experimentos de adsorção realizados foi utilizado óxido de magnésio (Vetec) como adsorvente, com pureza de 95%. Como adsorvato foi utilizada a Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$), fornecida pela Sigma-Aldrich com pureza maior ou igual a 85%. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 3. Em todos os casos, antes de seu uso, o óxido de magnésio foi levado a uma estufa a 120 °C por no mínimo 24 h para a sua secagem. O mesmo foi realizado para o corante utilizado, porém uma temperatura entre 60 e 70 °C.

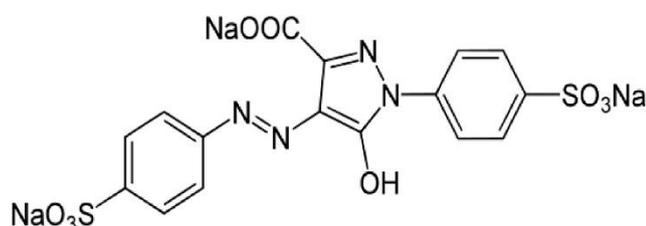


Figura 3: Estrutura molecular da Tartrazina. Fonte: SHANOUN *et. al.* (2018)

Após seco, o corante foi transferido a um dessecador, onde permaneceu até reduzir sua temperatura à temperatura ambiente. Então, foi realizada a medição da massa de corante seco necessária para o preparo da solução mãe desejada, de acordo com o experimento a ser realizado, sendo essa massa dissolvida em 1 L de água deionizada, com auxílio de um balão volumétrico. Por fim, cada solução mãe preparada foi submetida ao processo de calibração, de acordo com o procedimento descrito na seção a seguir. As condições experimentais utilizadas em cada caso serão descritas na Seção 3.3..

3.2.2 Calibrações do espectrofotômetro

A medição da concentração de corante das soluções mãe ou dos sistemas de adsorção, após alcançarem o equilíbrio, foi realizada através de uma análise por espectrofotometria, com auxílio de um espectrofotômetro de UV-visível (Shimadzu, Modelo UV1800).

A calibração das soluções mãe foi realizada pelo uso de lei de Lambert-Beer (SKOOG *et. al.*, 2006), dada pela Equação (3.18), onde α é o produto entre a absorvidade do sistema e o comprimento do caminho percorrido pela onda eletromagnética utilizada, que é

constante, e C é a concentração de soluto. As concentrações utilizadas para a realização desse ajuste foram de 5, 10, 15 e 20 mg/L, sendo realizadas em triplicatas. O parâmetro α foi estimado pelo uso da função objetivo de mínimos quadrados, dada pela Equação (3.19). As medidas de absorbância foram realizadas com um comprimento de onda de 425 nm, valor de máxima absorção do corante utilizado, resultando nas estimativas mostradas na Tabela 1, que são utilizadas para a determinação das concentrações de equilíbrio dos ensaios experimentais realizados.

$$A = \alpha C \quad (3.18)$$

$$S(\alpha) = \sum_{j=1}^{NE} [A_j^e - A_j^m(C, \alpha)]^2 \quad (3.19)$$

Tabela 1: Absortividades das soluções mãe utilizadas para a adsorção de Tartrazina em MgO.

Solução Mãe	Concentração (mg/L)	α	$\sigma_\alpha \cdot 10^{-5}$
1	1000,5	0,04723	3,802
2	2501,5	0,04695	5,990

3.2.3 Experimentos de equilíbrio de adsorção

O sistema de adsorção, em todos os casos, foi preparado pela pesagem de uma massa apropriada de óxido de magnésio, previamente seco, em um frasco de Erlenmeyer de 50 mL, onde as proporções adequadas de solução mãe e água deionizada foram adicionadas para que se obtivesse a concentração inicial de corante desejada. Em seguida, o sistema foi fechado e levado a um banho termostático a uma temperatura de 40°C, sob agitação entre 200 e 225 rpm, onde permaneceu por 24 h, tempo suficiente para que fosse alcançado o equilíbrio, segundo dados disponibilizados no trabalho desenvolvido por Tolazzi e colaboradores (2018) referentes à adsorção de Tartrazina em MgO.

Após permanecer sob agitação por 24 h, uma alíquota de cerca de 14 mL foi coletada, sendo, então, centrifugada a 3000 rpm por 10 min. Em seguida, foi realizada a separação do líquido sobrenadante, o qual foi centrifugado novamente. Este processo foi repetido até se atingir um total de três centrifugações sucessivas para cada amostra. Ao final deste processo, o líquido obtido foi levado ao espectrofotômetro para a medição da concentração de equilíbrio de corante obtida.

3.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTAL PARA A DISCRIMINAÇÃO ENTRE MODELOS

O processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos foi realizado partindo de duas premissas diferentes referente ao erro experimental. A primeira estabelece que o erro experimental é constante em toda região experimental avaliada, enquanto a segunda assume que o erro experimental não é constante e que a variância de C_e é função das variáveis independentes do sistema, C_0 , V e M . Para dar início ao processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos, em todos casos, foi realizada uma série de experimentos preliminares onde foi avaliada a adsorção de Tartrazina em óxido de magnésio. Em todos experimentos preliminares, foram mantidos fixos os valores de V em 0,05 L e M em 0,05 g, enquanto para a concentração inicial foram utilizados os valores de 50, 100, 200 e 500 mg/L, valores estes selecionados com base em experimentos realizados por Tolazzi e colaboradores (2018) para a adsorção de Tartrazina em MgO. Com estas condições experimentais foram criados três grupos de dados distintos, conforme apresentado na Tabela 2, sendo realizado um plano experimental para cada um deles. Cada condição experimental apresentada foi realizada em quadruplicata, permitindo o cálculo da variância experimental da concentração de equilíbrio em cada uma destas condições. Na Figura 4 é apresentado um fluxograma geral do processo de planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos, partindo de um conjunto inicial de dados específico. Este procedimento foi repetido para todos conjuntos iniciais de dados e partido das hipóteses de que o erro experimental é constante ou não na região experimental analisada.

Tabela 2: Condições experimentais dos grupos de dados A, B e C.

C_0 (mg/L)	A	B	C
50	X		X
100	X	X	X
200	X	X	X
500		X	X

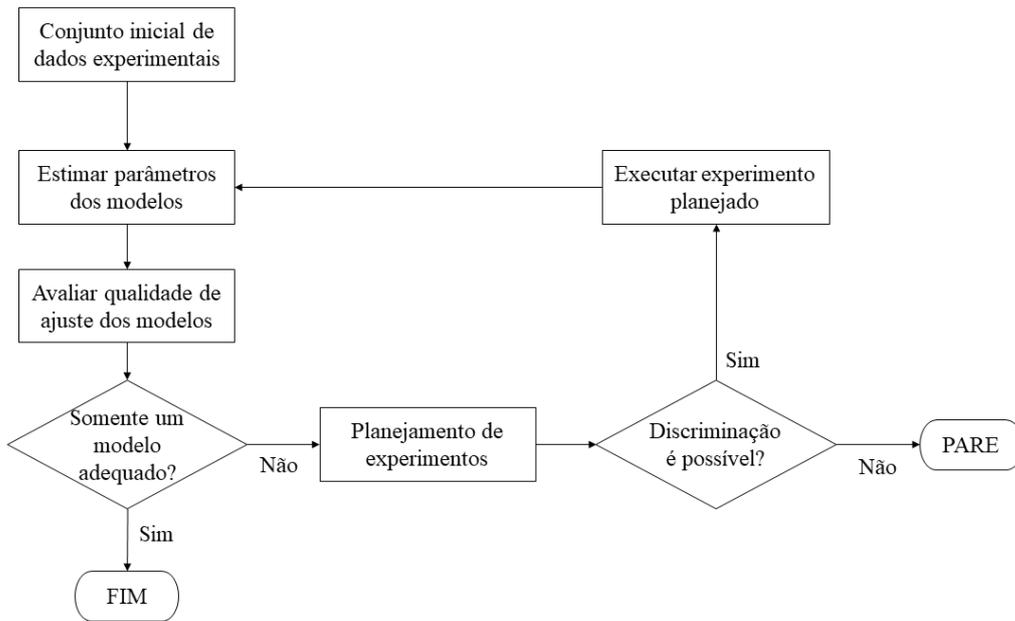


Figura 4: Fluxograma do planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos.

A comparação entre as variâncias experimentais de C_e foi realizada através de um teste F, para um nível de confiança de 95%, a fim de avaliar se estas variâncias são estatisticamente equivalentes entre si ou não (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Em todos os casos, a estimação de parâmetros foi realizada utilizando a função objetivo de mínimos quadrados generalizados, dada, nesse caso, pela Equação (3.21). Em todo processo de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para a discriminação de modelos foi considerado que a variável dependente do sistema é C_e , sendo C_0 , M e V as variáveis independentes. Nos casos onde as variâncias experimentais forem equivalentes entre as condições experimentais utilizadas, é realizado o cálculo da variância média, fazendo:

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{\sum_{j=1}^E \sigma_j^2}{NC} \quad (3.20)$$

onde NC é o número de condições experimentais, σ_j^2 é a variância de C_e na j -ésima condição experimental, sendo esta equação válida quando o número de réplicas em cada condição experimental é o mesmo. Nesse caso, variância resultante da Equação (3.20) é usada, então, para representar a variância experimental na etapa de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos. Quando for estabelecido que as variâncias experimentais não podem ser consideradas como sendo equivalentes, por outro lado, são utilizadas as variâncias de cada condição experimental para a estimação de parâmetros dos modelos estudados.

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{j=1}^{NE} \frac{\left[C_{e,j}^e - C_{e,j}^m(C_{0,j}, V_j, M_j, \boldsymbol{\theta}) \right]^2}{\sigma_j^2} \quad (3.21)$$

Foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin e Khan, conforme apresentados nas Equações (2.1), (2.3), (2.4), (2.6), (2.7), (2.8), (2.9) e (2.10), respectivamente, para cada um dos conjuntos de dados apresentados na Tabela 1. Devido à natureza não linear destes modelos, o processo de estimação de parâmetros foi realizado pelo uso de um algoritmo híbrido, que combina o método de Enxame de Partículas ao método de Gauss-Newton em um pacote de softwares chamado ESTIMA (NORONHA *et. al.*, 1993), como descrito por Schwaab e colaboradores (2008a).

A seleção das condições experimentais ótimas para a discriminação entre os modelos foi realizada pelo uso do critério proposto por Schwaab e colaboradores (2008b), que, para o caso proposto, resulta em:

$$\hat{D}_{m,n} = (P_m P_n)^Z \frac{\left[\hat{C}_e^m(C_0, V/M) - \hat{C}_e^n(C_0, V/M) \right]_{NE+1}^2}{2\sigma_{NE+1}^2 + \hat{\sigma}_{m,NE+1}^2 + \hat{\sigma}_{n,NE+1}^2} \quad (3.22)$$

onde \hat{C}_e^m e \hat{C}_e^n são as concentrações de equilíbrio para os modelos m e n , obtidas pela solução numérica da Equação (3.15) para a condição adicional planejada, $\hat{\sigma}_{m,NE+1}^2$ e $\hat{\sigma}_{n,NE+1}^2$ são as variâncias de predição posteriores dos modelos avaliados e σ_{NE+1}^2 é a variância experimental de C_e . Em todos os casos avaliados, o discriminante dado pela Equação (3.22) foi calculado utilizando Z igual a 0, de forma que as probabilidades relativas de cada modelo não sejam contabilizadas durante o processo de discriminação entre modelos.

A busca pelas condições experimentais que permitem a discriminação entre cada par de modelos avaliados foi realizada pelo método de Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995, KENNEDY e EBERHART, 2001, SCHWAAB e PINTO, 2007), sendo executada de duas formas:

- a) Fixando $V/M = 1$ e realizando a busca pelo valores de C_0 que maximizam $\hat{D}_{m,n}$.
- b) Buscando os valores de V/M e C_0 que maximizam $\hat{D}_{m,n}$, de forma simultânea.

sendo as faixas de busca entre 1 a 1000 mg/L e 0,1 a 5 L/g para as variáveis C_0 e V/M , respectivamente. Todos pares de modelos possíveis são analisados individualmente, sendo a condição experimental ótima aquela referente ao par de modelos que apresenta o maior valor para $\hat{D}_{m,n}$ dentre todos os pares avaliados, conforme apresentado na Figura 5, onde há uma

representação gráfica do processo otimização do critério de planejamento utilizado através do método de enxame de partículas.

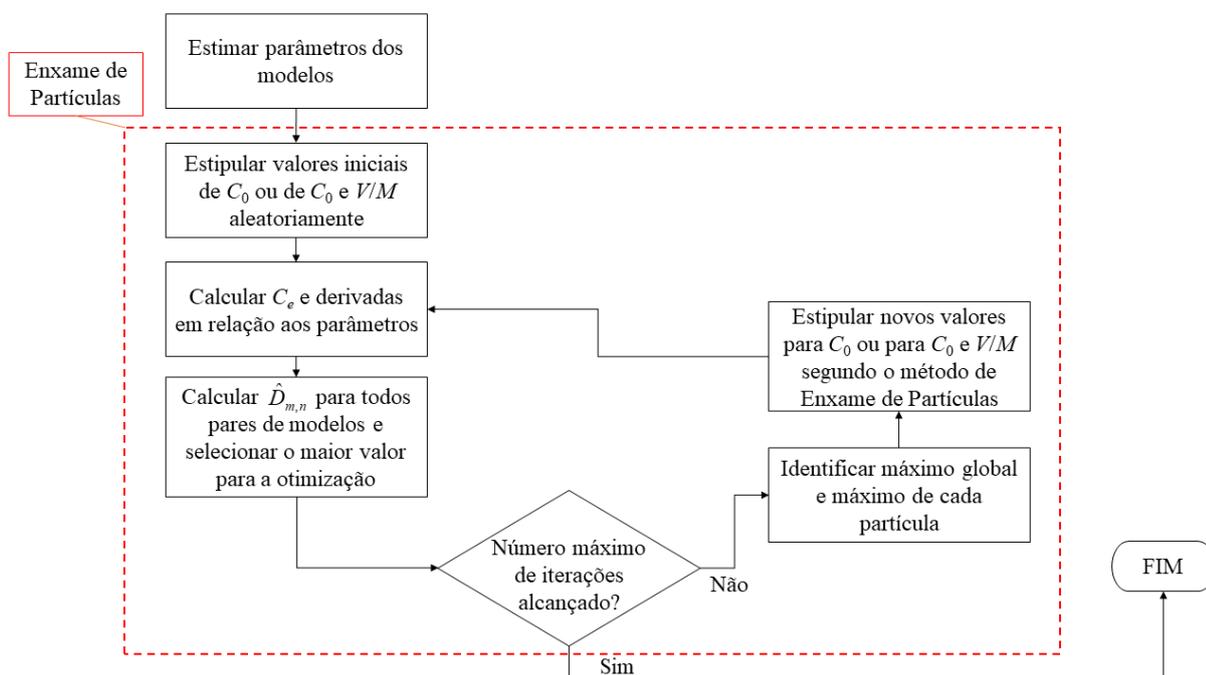


Figura 5: Fluxograma representando a obtenção de planos experimentais para a discriminação entre modelos utilizando o método de enxame de partículas.

Após selecionar os valores ótimos para as variáveis independentes, é realizado então o experimento com as condições ótimas, dos quais novos dados são obtidos e adicionados ao conjunto de dados existente. Com os dados novos é realizada a estimação dos parâmetros de todos modelos avaliados, sendo a qualidade do ajuste de cada modelo determinada pelo teste χ^2 . Os modelos que apresentarem uma qualidade de ajuste insatisfatória são, então, descartados, não entrando no processo de seleção da próxima condição experimental. Contudo, sempre que um novo dado experimental é adicionado ao conjunto de dados existentes, é realizada a estimação dos parâmetros de todos modelos estudados, mesmo quando excluídos em uma etapa anterior. O processo é repetido até que apenas um modelo seja considerado adequado para explicar os dados experimentais, ou quando se conclui que não é mais possível a discriminação entre os modelos.

3.4 PROPAGAÇÃO DE ERROS PARA AVALIAÇÃO DA VARIÂNCIA DE C_e

Quando o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos parte da premissa de que o erro experimental não é constante a variância de C_e pode ser calculada, para uma condição experimental ainda não executada, através do uso do conceito de propagação de erros, permitindo a obtenção desta variância como função das variáveis C_0 , M e V . Considerando que as variáveis independentes estão sujeitas a pequenas flutuações, a concentração de equilíbrio resultante pode ser aproximada por uma série de Taylor truncada no primeiro termo, resultando em:

$$C_e \approx C_e^* + \frac{\partial C_e}{\partial V}(V - V^*) + \frac{\partial C_e}{\partial M}(M - M^*) + \frac{\partial C_e}{\partial C_0}(C_0 - C_0^*) \quad (3.23)$$

ou

$$\Delta C_e \approx \frac{\partial C_e}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial C_e}{\partial M} \Delta M + \frac{\partial C_e}{\partial C_0} \Delta C_0 \quad (3.24)$$

O valor esperado do quadrado da Equação (3.24) será igual a:

$$\begin{aligned} E\{\Delta C_e^2\} = \sigma^2 = & \left(\frac{\partial C_e}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \\ & + 2 \frac{\partial C_e}{\partial V} \frac{\partial C_e}{\partial M} \sigma_{V,M} + 2 \frac{\partial C_e}{\partial V} \frac{\partial C_e}{\partial C_0} \sigma_{V,C_0} + 2 \frac{\partial C_e}{\partial M} \frac{\partial C_e}{\partial C_0} \sigma_{M,C_0} \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde σ^2 é a variância da concentração de equilíbrio, σ_V^2 é a variância do volume de solução, σ_M^2 é a variância da massa de adsorvente e $\sigma_{C_0}^2$ é a variância da concentração inicial. Nessa equação, $\sigma_{V,M}$, σ_{V,C_0} e σ_{M,C_0} são as covariâncias entre cada par de variáveis independentes. Considerando que as medidas de V , M e C_0 são independentes entre si, a Equação (3.25) pode ser reduzida a:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial C_e}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 \quad (3.26)$$

Levando em consideração, também, que as incertezas nas medidas da concentração de equilíbrio podem ser provenientes de erros associados ao método de medição desta variável em si, a Equação (3.26) pode ser reescrita como:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial C_e}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \sigma_A^2 \quad (3.27)$$

onde σ_A^2 é uma variância relacionada apenas às incertezas de medição de C_e .

As derivadas de C_e em relação a cada variável independente são obtidas pela derivação implícita da Equação (3.15), obtendo:

$$\frac{\partial C_e}{\partial V} = \frac{\omega}{V} \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial M} = -\frac{\omega}{M} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial C_0} = \frac{\omega}{C_0 - C_e} \quad (3.30)$$

onde ω é um termo comum a todas as derivadas, dado pela Equação (3.30).

$$\omega = \frac{V(C_0 - C_e)}{M \frac{\partial Q_e}{\partial C_e} + V} \quad (3.31)$$

Com esse modelo é realizada, então, a predição da variância da concentração de equilíbrio como função das variáveis independentes V , M e C_0 , permitindo a avaliação das variâncias de predição de cada modelo quando o erro experimental não é constante.

4. PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS APLICADOS À ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.1 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS PARA VALORES FIXOS DE V/M

4.1.1 Planos experimentais D-ótimos para isotermas de dois parâmetros

De acordo com os resultados encontrados por Mannsarwamy e colaboradores (2009), sabe-se que o planejamento inicial de experimentos para isotermas de dois parâmetros resulta na seleção de duas condições experimentais, sendo a primeira destas condições experimentais uma função do parâmetro presente de forma não linear em relação à variável dependente do sistema, que nesse caso é Q_e , enquanto a segunda condição experimental equivale à seleção de uma concentração de equilíbrio adimensional igual a um, sendo ambas planejadas de forma simultânea. Assim, tomando como exemplo a isoterma de Langmuir e considerando as definições de variáveis dependente e independente mencionadas, é realizado o planejamento de dois experimentos, os quais são caracterizados pelas concentrações adimensionais $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$. A matriz de sensibilidades para este modelo, ao se realizar o planejamento das duas condições experimentais mencionadas, será dada por:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,1})}{\partial Q_m} & \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,1})}{\partial K'_L} \\ \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,2})}{\partial Q_m} & \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,2})}{\partial K'_L} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{K'_L C'_{e,1}}{K'_L C'_{e,1} + 1} & \frac{Q_m C'_{e,1}}{(K'_L C'_{e,1} + 1)^2} \\ \frac{K'_L C'_{e,2}}{K'_L C'_{e,2} + 1} & \frac{Q_m C'_{e,2}}{(K'_L C'_{e,2} + 1)^2} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Utilizando a matriz apresentada na Equação (4.1) é possível a obtenção de planos experimentais D-ótimos através da maximização do determinante da matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$, que representa de forma aproximada o inverso da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, $\hat{\mathbf{V}}_0$ quando o erro experimental for considerado como sendo constante e se tratando de um plano experimental inicial. Nesse caso, o determinante da matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$ será dado pela Equação (4.2).

$$|\mathbf{B}^T \mathbf{B}| = \frac{K'^4_L Q_m^2 C'^2_{e,1} C'^2_{e,2} (C'^2_{e,1} - 2C'_{e,1} C'_{e,2} + C'^2_{e,2})}{(K'_L C'_{e,1} + 1)^4 (K'_L C'_{e,2} + 1)^4} \quad (4.2)$$

Tomando a Equação (4.2), é possível realizar o cálculo do determinante da matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$ para cada condição experimental planejada, desde que sejam estabelecidos os valores dos

parâmetros do modelo a priori. Definindo, por exemplo, que os parâmetros Q_m e K'_L apresentem os valores de 100 L/g e 1,5, respectivamente, foi realizado o cálculo do determinante de $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ para valores de $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$ variando de 0 a 1. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6, onde se observa que a maximização do determinante é obtida quando uma destas concentrações apresenta seu valor máximo, enquanto a outra apresenta um valor intermediário, confirmando os resultados encontrados por Mannsarwamy e colaboradores (2009). Portanto, é possível estabelecer que $C'_{e,2} = 1$, de forma que seja possível a obtenção de uma solução analítica para a condição experimental $C'_{e,1}$ em função dos parâmetros do modelo avaliado. Este mesmo comportamento foi encontrado para as isotermas de Freundlich e Jovanovich, sendo os resultados obtidos apresentados no Anexo B.

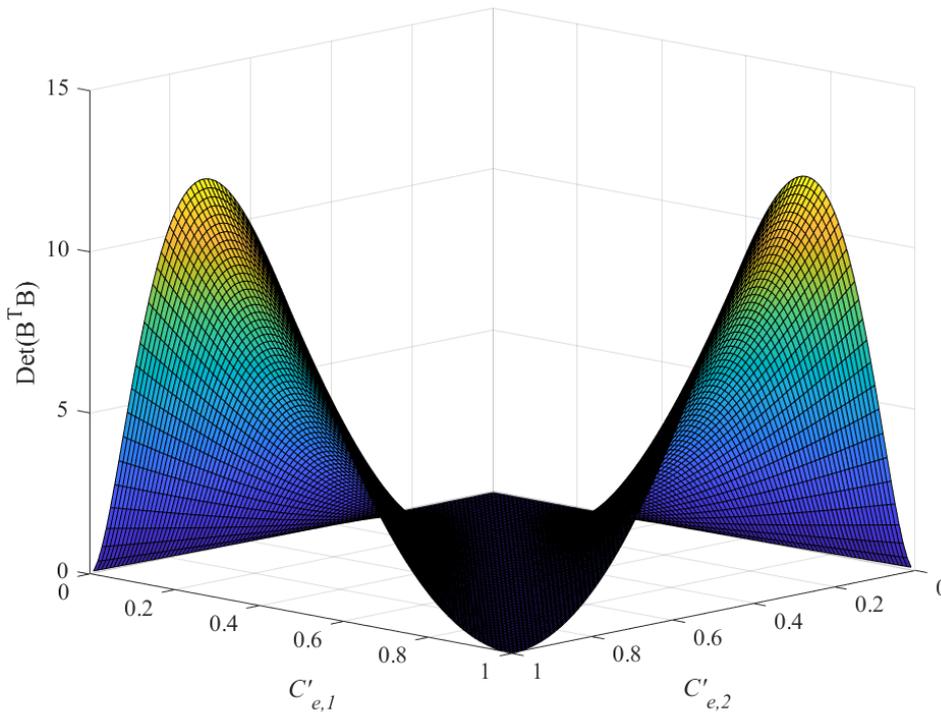


Figura 6: Determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ para o modelo de Langmuir quando $Q_m = 100$ L/g e $K'_L = 1$.

Fazendo $C'_{e,2} = 1$, a Equação (4.2) pode ser reescrita como:

$$|\mathbf{B}^T\mathbf{B}| = \frac{K'_L{}^4 Q_m^2 C_e'^2 (C_e'^2 - 2C_e' + 1)}{(K'_L C_e' + 1)^4 (K'_L + 1)^4} \quad (4.3)$$

Para que sejam encontrados os valores de C'_e que maximizem este determinante, é obtida a derivada da Equação (4.3), que é igualada a zero, como demonstrado na Equação (4.4). A solução desta equação pode ser obtida pelo cálculo das raízes da Equação (4.5), resultando nos resultados encontrados nas Equações (4.6) e (4.7), demonstrando que um dos valores ótimos será uma função do parâmetro adimensional K'_L , enquanto o outro será igual a um, ou seja, ocorrendo a seleção da concentração de equilíbrio máxima da região experimental analisada, resultados estes que são corroborados pelos resultados apresentados no trabalho desenvolvido por Mannsarwamy e colaboradores (2009), onde, através de métodos numéricos, é demonstrado que planos experimentais iniciais D-ótimos consistem da seleção de uma condição experimental com concentração de equilíbrio adimensional igual a um e que somente NP condições experimentais são necessárias.

$$\frac{K'_L{}^4 Q_m^2 C'_e [(K'_L + 2)C_e'^2 - (K'_L + 3)C'_e + 1]}{(K'_L C'_e + 1)^5 (K'_L + 1)^4} = 0 \quad (4.4)$$

$$(K'_L + 2)C_e'^2 - (K'_L + 3)C'_e + 1 = 0 \quad (4.5)$$

$$C'_{e,1} = \frac{1}{K'_L + 2} \quad (4.6)$$

$$C'_{e,2} = 1 \quad (4.7)$$

O mesmo procedimento é realizado para as isotermas de Freundlich e Jovanovich, resultando nas soluções apresentadas nas Equações (4.8) e (4.9), lembrando que $C'_{e,2} = 1$ para estas isotermas também. Nesse caso foi utilizada a isoterma de Freundlich como mostrado na Equação (2.3), onde o parâmetro n deve estar contido no intervalo $[0, 1]$.

$$C'_{e,1} = e^{-\frac{1}{n}} \quad (4.8)$$

$$C'_{e,1} = \frac{K'_j + 1 - e^{K'_j}}{K'_j (1 - e^{K'_j})} \quad (4.9)$$

Com os resultados obtidos é possível, então, representar os planos experimentais iniciais D-ótimos, para as isotermas de dois parâmetros analisadas, através da Equação (4.9), onde o subscrito j é igual a L , F e J para os modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, respectivamente. Esse resultado implica que são obtidos planos iniciais D-ótimos para os modelos de dois parâmetros avaliados, quando são selecionadas duas condições experimentais apenas, sendo realizadas réplicas distribuídas igualmente entre cada uma destas condições. Uma

destas condições ótimas equivale, em todos os casos, à utilização da concentração de equilíbrio ou inicial igual à concentração máxima da região experimental utilizada, enquanto a outra condição será uma função de um ou mais parâmetros do modelo avaliado.

$$\xi_j^* = \begin{cases} C'_{e,1} & 1,0 \\ 0,5 & 0,5 \end{cases} \quad (4.10)$$

A Figura 7 apresenta a representação gráfica para cada uma destas soluções, onde θ é igual a K'_L , $100n$ e K'_j para os modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, respectivamente. Analisando esta figura e as equações obtidas, é possível observar que, para o modelo de Langmuir, à medida que o valor do parâmetro K'_L aumenta, a concentração de equilíbrio $C'_{e,1}$ diminui. Esse mesmo resultado foi obtido por Mannarswamy e colaboradores (2009) numericamente, porém, com a solução analítica apresentada na Equação (4.6) é possível definir exatamente quais serão os limites para $C'_{e,1}$. Nesse caso mencionado, pode-se observar que, quando K'_L tende a zero, o limite de Equação (4.6) é igual a 0,5; enquanto, quando K'_L tende ao infinito, o limite dessa equação é igual a zero. Logicamente que ambos limites não correspondem a situações reais de processos de adsorção, porém permitem concluir que, quando o equilíbrio de adsorção é descrito pelo modelo de Langmuir, é possível obter um volume mínimo para a região de confiança ao utilizar duas condições experimentais, sendo uma igual a concentração de equilíbrio máxima da região experimental e a outra entre 0 e 0,5, dependendo do valor do parâmetro K_L , que não é conhecido a priori.

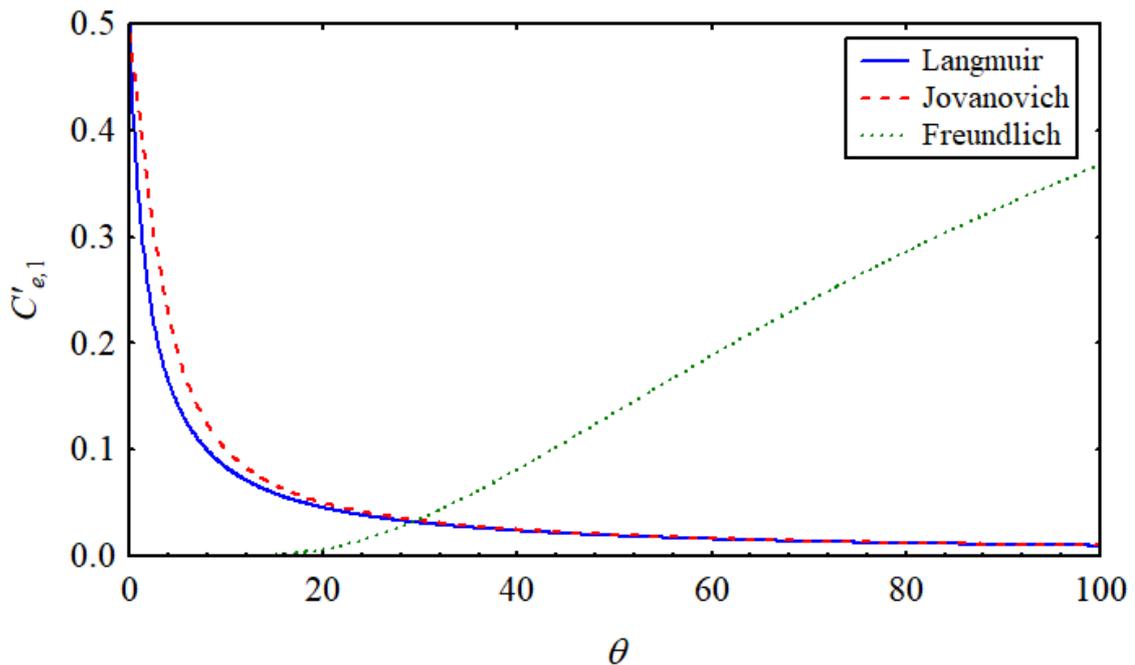


Figura 7: Soluções analíticas para o planejamento de experimentos para as modelos de dois parâmetros avaliados, onde θ é igual a K'_L , $100n$ e K'_J para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, respectivamente.

Analisando agora os resultados obtidos para o planejamento de experimentos D-ótimo com o modelo de Freundlich, observa-se que a Equação (4.8) apresenta uma função crescente para $C'_{e,1}$ com o aumento de n . Nesse caso, os limites para $C'_{e,1}$ estão entre 0 e e^{-1} , quando n tender a 0 ou a 1, respectivamente. A curva mostrada na Figura 7 difere dos resultados apresentados por Mannarswamy e colaboradores (2009), porém, isso se deve unicamente ao fato de que no presente trabalho a isoterma de Freundlich é utilizada de acordo com a Equação (2.3). Assim, os planejamentos obtidos são equivalentes àqueles apresentados na literatura (MANNARSWAMY *et al.*, 2009).

Para a isoterma de Jovanovich, o planejamento experimental resulta na obtenção da Equação (4.9), representando como $C'_{e,1}$ varia com o parâmetro K'_J . É possível observar que, de forma similar ao modelo de Langmuir, há o decréscimo de $C'_{e,1}$ com o aumento de K'_L , porém esse decréscimo é mais lento no caso do modelo de Jovanovich. A Equação (4.9) apresenta os mesmos limites da Equação (4.6), ou seja, $C'_{e,1}$ encontra-se entre os valores de 0.5 e 0, quando K'_J tende a zero ou ao infinito, respectivamente.

É importante notar que os parâmetros de proporcionalidade de cada modelo, ou seja, Q_m para as isotermas de Langmuir e Jovanovich e K'_F para a isoterma de Freundlich, não têm efeito

sobre o planejamento de experimentos. Quando C_e é considerada a variável independente do sistema, essas isotermas são utilizadas diretamente para a obtenção de matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, sendo suas derivadas em relação a cada parâmetro utilizadas para a obtenção das matrizes de sensibilidades, **B**. Como os parâmetros de proporcionalidades estão presentes de forma linear, eles não influenciarão na obtenção dos planos D-ótimos realizados, como evidenciado durante a obtenção da solução analítica para o planejamento de experimentos utilizando a isoterma de Langmuir. Dessa forma, somente os parâmetros presentes de forma não linear nas isotermas influenciam nos resultados do processo de planejamento de experimentos.

Os resultados apresentados para os modelos de Freundlich e Langmuir estão de acordo com resultados reportados por Mannarswamy e colaboradores (2009), os quais foram obtidos através da aplicação de métodos numéricos para a minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, e permitem a avaliação do comportamento do planejamento de experimentos para diferentes valores dos parâmetros dessas isotermas. Contudo, esses resultados são de difícil tradução em experimentos reais de adsorção, devido à utilização de C_e como variável independente, variável esta que não é manipulada de forma controlada durante a execução de um experimento, atuando, na realidade, como uma variável de resposta do sistema.

Devido ao fato de apenas a concentração inicial, massa de adsorvente e volume de solução são as variáveis manipuladas para a execução de experimentos de adsorção, foram obtidos planos experimentais D-ótimos utilizando C_0 , M e V como variáveis independentes, porém mantendo a razão entre V e M constante, de forma que a variável a ser otimizada seja apenas C_0 . Esse procedimento foi realizado numericamente para diferentes valores dos parâmetros dos modelos avaliados. No caso anterior, apenas o parâmetro presente de forma não linear influencia os resultados, porém isso não é o que ocorre quando C_e é a variável dependente do sistema. Analisando a Equação (3.16), que representa a derivada da variável de resposta, C_e , em relação a um parâmetro θ_i ; qualquer, é possível observar que não existirá uma relação linear entre os parâmetros de proporcionalidades dos modelos e a variável dependente do sistema, já que a derivada desta variável em relação ao parâmetro de proporcionalidade será dependente do valor desse parâmetro. Isso se deve ao termo $\partial[Q_e(C_e)]/\partial C_e$, que será função de todos os parâmetros do modelo avaliado. Podemos evidenciar de forma clara esse fato ao analisar a isoterma de Langmuir. Segundo Cassol e colaboradores (2014), utilizando a Equação (3.15) e

substituindo $f(C_e)$ pela modelo de Langmuir, é possível obter uma expressão analítica, dada por:

$$C_e = \frac{-\left[(Q_m K_L M / V) + 1 - K_L C_0\right] + \sqrt{\left[(Q_m K_L M / V) + 1 - K_L C_0\right]^2 + 4K_L C_0}}{2K_L} \quad (4.11)$$

onde é possível ver que ambos parâmetros do modelo, K_L e Q_m estão presentes de forma não linear em relação à variável de resposta do sistema, afetando, assim, o planejamento de experimentos com este modelo. A minimização do determinante de \hat{V}_0 , definindo C_0 como sendo a variável a ser otimizada e mantendo V/M constante, levou à seleção de NP condições experimentais, assim como o caso anterior, onde C_e é a variável independente do sistema. Nesse caso, todos os planos experimentais obtidos através do uso do método de enxame de partículas resultaram na seleção de uma condição experimental onde $C_0 = C_{0\max}$, ou seja, $C'_0 = 1$, enquanto as demais condições experimentais são influenciadas pelos valores dos parâmetros do modelo analisado. Portanto, é possível descrever os planos experimentais obtidos para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, nesse caso, pela Equação (4.12), onde $C'_{0,1}$ representa a condição experimental que tem seus valores alterados de acordo com os valores dos parâmetros do modelo.

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C'_{0,1} & 1,0 \\ 0,5 & 0,5 \end{Bmatrix} \quad (4.12)$$

Os resultados obtidos ao avaliar a isoterma de Langmuir para diferentes valores de $Q_m/C_{0\max}$ e utilizando valores de V/M iguais a 1, 2, 3, 5, 20 e 100 L/g são apresentados na Figura 8, os quais são comparados aos resultados obtidos pela Equação (4.6), que representa a solução analítica. Nesta figura, $C'_{x,1}$ representa $C'_{0,1}$ para as soluções obtidas pelo método de enxame de partículas e definindo C_0 como a variável a ser otimizada e $C'_{e,1}$ para a solução analítica proveniente dos planos experimentais anteriores, onde a variável independente do sistema é C_e . É possível observar que, à medida que a razão V/M aumenta, mais próximos serão os valores obtidos para $C'_{0,1}$ daqueles obtidos para $C'_{e,1}$ na Equação (4.6). A razão para isso vem do balanço de massa sobre o adsorvente, dado pela Equação (4.13), que representa uma reta com inclinação dada por V/M . À medida que V/M aumenta, mantendo C_0 e Q_e fixos, maior será a inclinação desta reta e mais próximos estarão os valores de C_e dos valores de C_0 , sendo iguais quando essa razão for infinita. Porém, em sistemas de equilíbrio de adsorção reais, essas condições são impraticáveis. É possível argumentar, ainda, que não há a ocorrência de adsorção

em sistemas muito próximos dessas condições, já que a concentração de soluto em solução permanece inalterada e igual à concentração inicial utilizada. Outro fato que pode ser observado ao analisar a Figura 8 é a alteração dos resultados quando diferentes valores de $Q_m/C_{0\max}$ são utilizados. Quando $Q_m/C_{0\max}$ é menor, mais próximos estão os resultados da solução analítica. Ainda, é possível observar que o comportamento dos resultados com a variação do parâmetro K'_j podem se alterar bastante quando diferentes valores para o parâmetro Q_m são usados, especialmente para valores menores de V/M .

$$Q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (4.13)$$

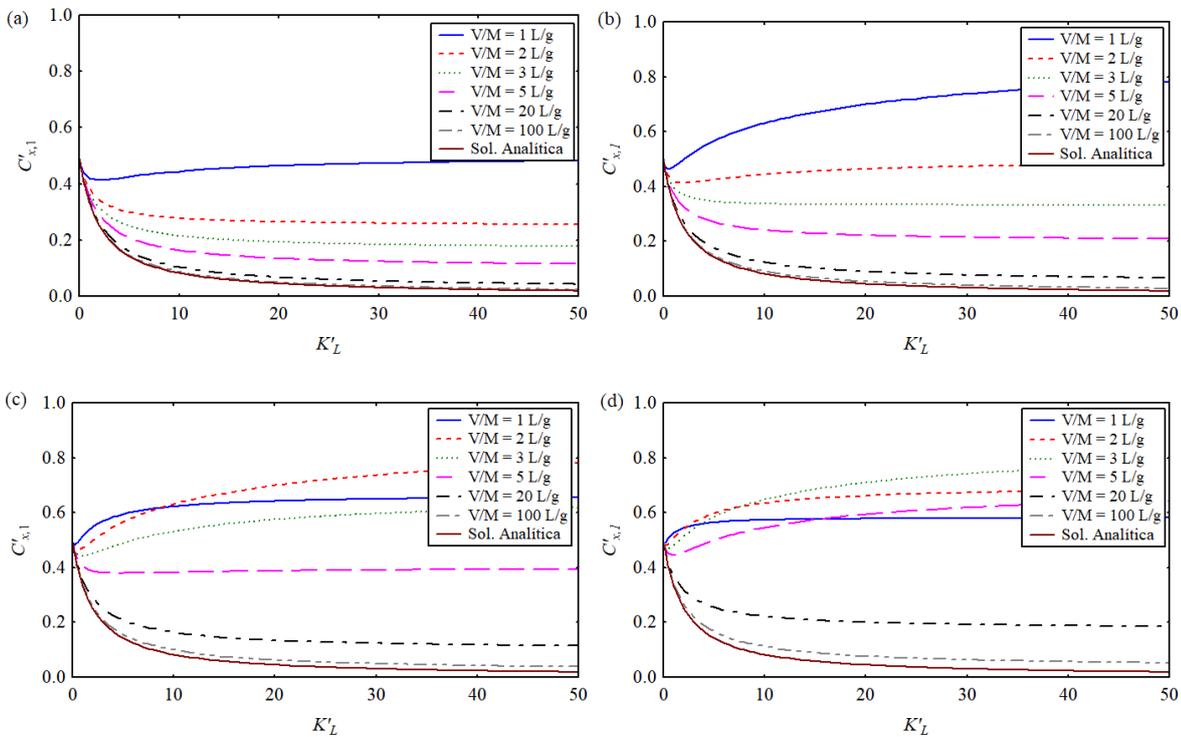


Figura 8: Efeito do parâmetro K'_L sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Langmuir quando $Q_m/C_{0\max} = 0,5$ L/g (a), $Q_m/C_{0\max} = 1,0$ L/g (b), $Q_m/C_{0\max} = 2,0$ L/g (c) e $Q_m/C_{0\max} = 3,5$ L/g (d).

Os resultados para o planejamento de experimentos D-ótimo utilizando a isoterma de Freundlich, quando C_0 , M e V são as variáveis independentes do sistema são mostrados na Figura 9, para os valores de $K'_F/C_{0\max}$ iguais a 0,05, 0,5, 1 e 4 L/g. Os valores de V/M utilizados foram os mesmos apresentados na análise do modelo de Langmuir. Assim como no caso anterior, $C'_{x,1}$ representa $C'_{0,1}$ para as soluções numéricas e $C'_{e,1}$ para a solução analítica. Para o modelo de Freundlich, pode ser observado um comportamento similar ao modelo de

Langmuir no que diz respeito ao uso de diferentes valores de V/M , ou seja, quanto maior for essa razão, mais próximos da solução analítica, dada pela Equação (4.8), serão os valores de $C'_{0,1}$ que otimizam o determinante de \hat{V}_0 . Isso se deve aos mesmos fatores discutidos anteriormente. Ainda, é possível notar que o comportamento das curvas de $C'_{0,1}$ em relação a n são alteradas quando se utilizam diferentes valores de $K'_F/C_{0\max}$, indo de uma função crescente a uma função decrescente quando $K'_F/C_{0\max}$ aumenta. Por fim, fica evidente que quanto menor for o valor do parâmetro K'_F , mais próximas estarão as soluções numéricas das fornecidas pela Equação (4.8), mesmo para valores de V/M menores.

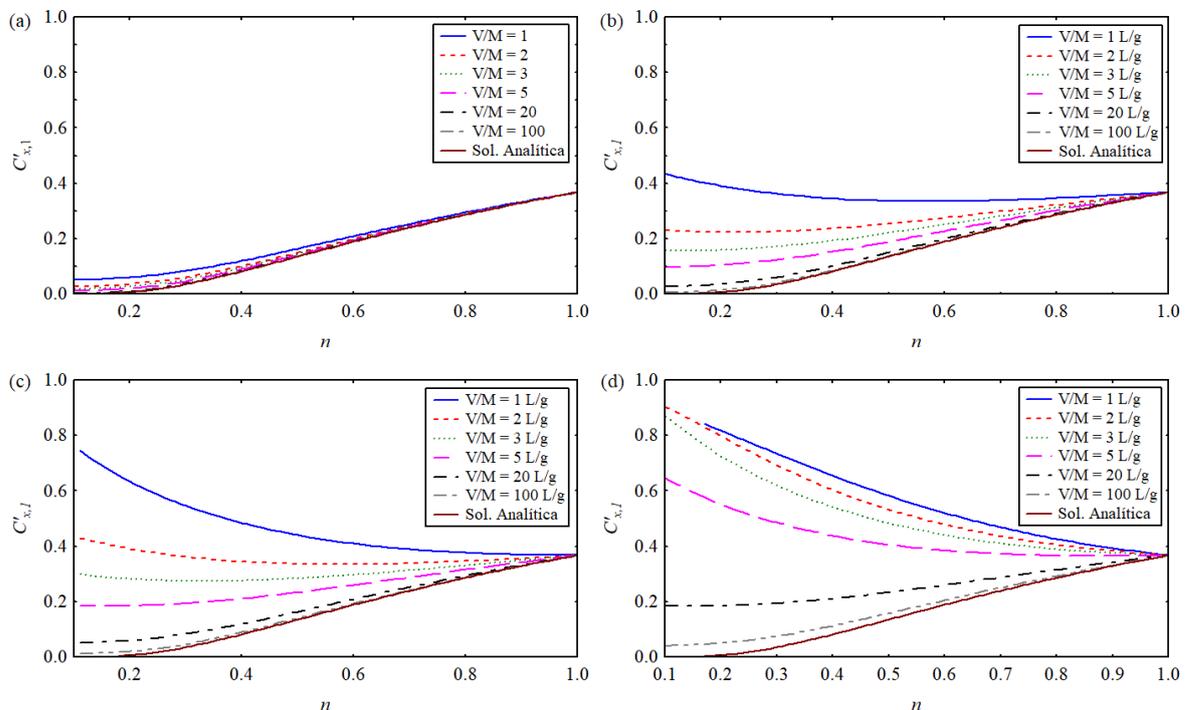


Figura 9: Efeito do parâmetros n sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Freundlich quando $K'_F/C_{0\max} = 0,05 \text{ L/g}$ (a), $K'_F/C_{0\max} = 0,5 \text{ L/g}$ (b), $K'_F/C_{0\max} = 1,0 \text{ L/g}$ (c) e $K'_F/C_{0\max} = 4,0 \text{ L/g}$ (d).

Outro ponto pode ser discutido ao analisar a isoterma de Freundlich. Segundo os resultados mostrados na Figura 9, quando n é igual a 1, todos os planejamentos resultam na seleção de uma condição experimental igual a e^{-1} e outra igual à concentração máxima da faixa experimental, seja esta a concentração inicial ou de equilíbrio. Contudo, para esse valor de n o modelo de Freundlich recai a uma isoterma linear, dada por:

$$Q_e = KC_e \quad (4.14)$$

onde K é o parâmetro de proporcionalidade do modelo. Substituindo $f(C_e)$ na Equação (3.15) pela Equação (4.14) é possível obter uma expressão analítica para C_e como função das variáveis C_0 , M e V , resultando em:

$$C_e = \frac{VC_0}{MK + V} \quad (4.15)$$

Como a Equação (4.15) apresenta somente um parâmetro, apenas uma condição experimental, com um certo número de réplicas, é necessária para possibilitar sua estimação. Dessa forma, podemos calcular a matriz de covariância posteriores dos parâmetros para uma única condição experimental adicional, assumindo que a variância de C_e é constante, resultando em:

$$\hat{\mathbf{V}}_{\theta} = \sigma^2 \frac{(MK + V)^4}{(VC_0M)^2} \quad (4.16)$$

onde σ^2 é a variância experimental de C_e . Se observa, nesse caso, que a obtenção de uma região de confiança para o parâmetro K com um volume mínimo é obtida ao ser selecionada uma concentração inicial igual à concentração máxima da região experimental, já que minimiza a Equação (4.16).

Nesse contexto, poderia ser esperado que, quando o modelo de Freundlich reduz-se à isoterma linear, o planejamento de experimentos levaria a seleção de apenas uma condição experimental com a concentração inicial máxima. Porém, como está sendo avaliado um modelo que apresenta dois parâmetros, ainda são necessárias duas condições experimentais para que sejam estimados os parâmetros K_F e n com alta precisão, mesmo que estimativas iniciais apontem que o parâmetro n seja igual a 1.

Os resultados do planejamento de experimentos D-ótimo para o modelo de Jovanovich, por sua vez, são mostrados na Figura 10, para os mesmos valores de V/M utilizados nos casos anteriores e utilizando $Q_m/C_{0\max}$ igual a 0,25, 2,5, 4 e 8 L/g. Novamente, quanto menor for o valor da razão entre o volume de solução e massa de adsorvente, mais distantes estarão os resultados de $C'_{0,1}$ da solução analítica, que nesse caso é dada pela Equação (4.9). Além disso, o uso de diferentes valores para o parâmetro Q_m pode alterar drasticamente o comportamento do planejamento de experimentos em relação ao parâmetro K_J . Por exemplo, como observado na Figura 10, para V/M igual a 1 L/g, a variação de $C'_{0,1}$ com K'_J vai de uma função decrescente quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 0,25 L/g, para uma função com crescimento assintótico quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 2,5 L/g. Em todos os casos apresentados nessa figura, é aparente a presença

de um limite finito para $C'_{0,1}$ quando K'_J for suficiente grande. A velocidade com a qual esse limite é alcançado dependerá dos valores de V/M e dos parâmetros Q_m e K_J .

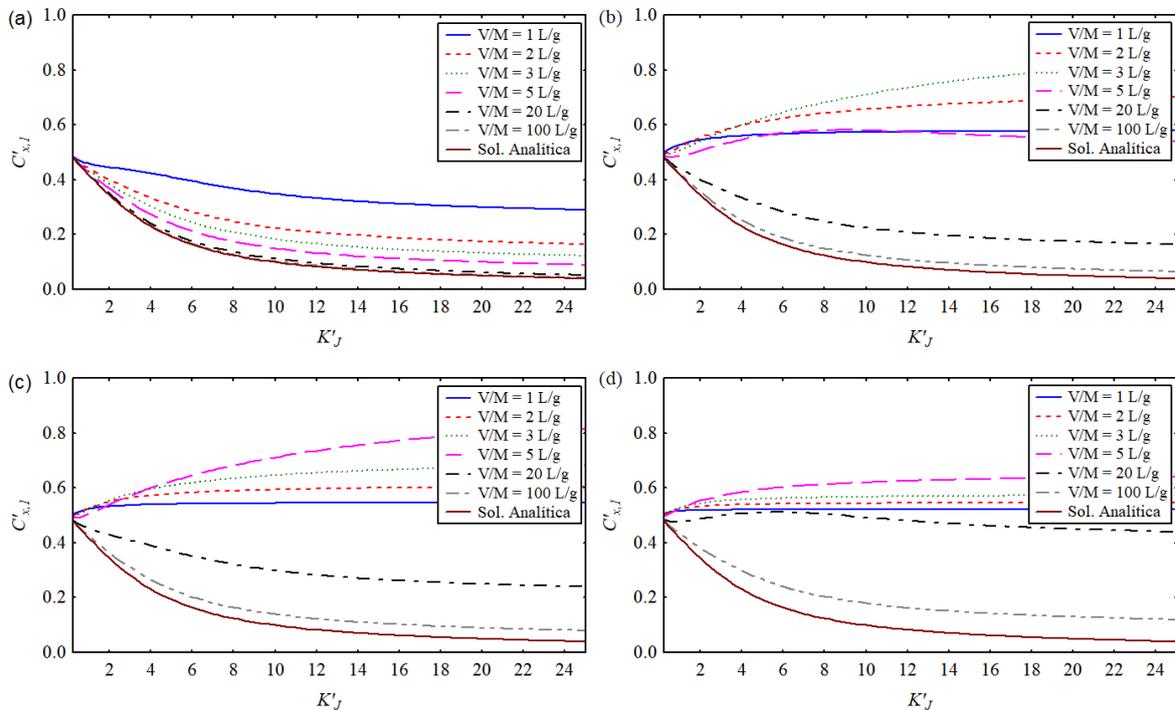


Figura 10: Efeito do parâmetro K'_J sobre o plano experimental D-ótimo para o modelo de Jovanovich quando $Q_m/C_{0max} = 0,25$ L/g (a), $Q_m/C_{0max} = 2,5$ L/g (b), $Q_m/C_{0max} = 4,0$ L/g (c) e $Q_m/C_{0max} = 8,0$ L/g (d).

Para todas as soluções numéricas apresentadas foi realizado o cálculo da variância generalizada de predição, a fim de confirmar a obtenção de um plano D-ótimo. Essa variância é dada pela Equação (3.1). Na Figura 11 são mostradas as variâncias generalizadas obtidas para o modelo de Langmuir em função da concentração inicial adimensional e do parâmetro K'_J , para V/M igual a 1 L/g e mantendo Q_m/C_{0max} igual a 0,5 L/g. É possível observar que todos os valores obtidos satisfazem a Equação (3.1), ou seja, a variância generalizada é sempre igual ou menor do que o número de parâmetros que, nesse caso, é igual a 2. Ainda, possível ver que quando $C'_{0,1}$ corresponde às condições experimentais ótimas obtidas do processo de minimização da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, a variância generalizada é igual ao número de parâmetros dos modelos, como deveria. Isso reforça o fato de que foram obtidos planos experimentais D-ótimos, de acordo com o *Teorema de Equivalência Geral* (ATKINSON *et al.*, 2007, ATKINSON *et al.*, 1998).

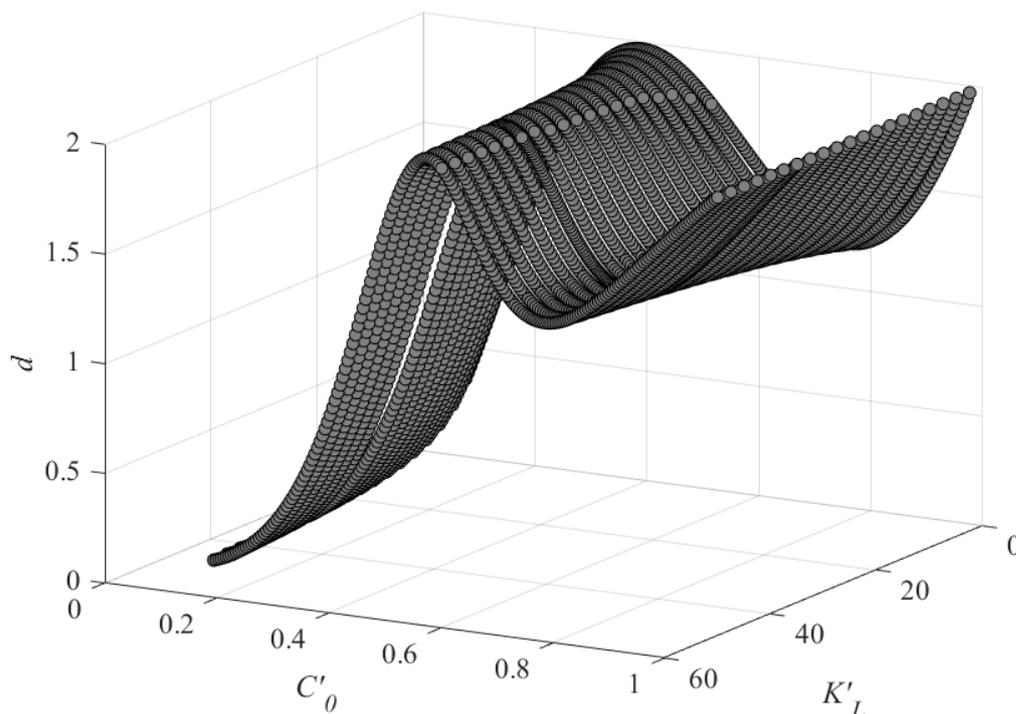


Figura 11: Variância generalizada para o planejamento experimental com o modelo de Langmuir quando $V/M = 1$ L/g e $Q_m/C_{0\max} = 0,5$ L/g.

Por fim, é possível ainda calcular a concentração de equilíbrio obtida para cada valor de $C'_{0,1}$ selecionado pelo planejamento de experimentos com os modelos avaliados, através da solução da Equação (3.17). Para o caso do modelo de Langmuir, quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g, as concentrações de equilíbrio obtidas a partir de $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$ são mostradas na Figura 12, onde são comparadas com a concentração de equilíbrio resultante do planejamento de experimentos quando é considerado que Q_e é a variável dependente do sistema e C_e independente. Deve-se ressaltar que $C'_{0,2}$ será sempre igual a 1, já que esta é a condição experimental onde é utilizada uma concentração inicial igual à concentração inicial máxima da região experimental.

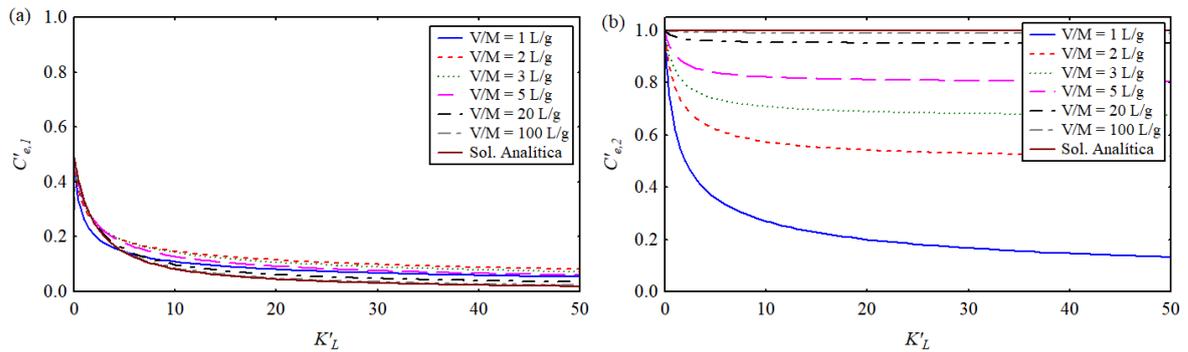


Figura 12: Concentrações de equilíbrio obtidas com as concentrações iniciais $C'_{0,1}$ (a) e $C'_{0,2}$ (b) para o modelo de Langmuir quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.

Analisando a Figura 12(a), é possível observar que as concentrações de equilíbrio obtidas com $C'_{0,1}$ não são iguais às obtidas pela Equação (4.6), porém são bastante próximas, mesmo para valores baixos de V/M . Contudo, as concentrações de equilíbrio obtidas com $C'_{0,2}$ mostradas na Figura 12(b), podem ser bastante diferentes daquelas obtidas pela solução analítica, especialmente para valores baixos de V/M . À medida que a razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente aumenta, porém, estas concentrações se aproximam nos dois casos, devido ao aumento da inclinação da reta que representa o balanço de massa sobre o sólido. Portanto, o planejamento de experimentos utilizando C_0 como a variável de busca leva de fato a resultados diferentes daqueles obtidos quando a variável de busca é C_e . Ainda, o planejamento de experimentos onde C_e é a variável independente do sistema não passa de um caso particular do planejamento de experimentos utilizando as verdadeiras variáveis independentes, sendo válido somente quando V/M tende ao infinito, o que não condiz com sistemas de adsorção reais.

4.1.2 Planos experimentais D-ótimos para isotermas de três parâmetros

De forma análoga aos planos experimentais D-ótimos obtidos para os modelos de dois parâmetros analisados, o planejamento de experimentos para os modelos de Sips, Redlich-Peterson e BET, em todos os casos, levou à seleção de três condições experimentais distintas, com réplicas distribuídas igualmente em cada uma destas condições.. Devido à estrutura dessas isotermas, em todos os casos a obtenção dos valores de concentração ótimos foi realizada pelo método de Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995; KENNEDY e

EBERHART, 2001). Para todos os modelos avaliados, a minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros leva à seleção de uma condição experimental igual à concentração máxima da faixa experimental, a qual é representada por $C_{e\max}$, quando C_e atua como variável independente, ou por $C_{0\max}$, quando C_e é considerada como sendo a variável dependente do sistema e C_0 é a variável a ser otimizada, sendo as demais funções dos parâmetros dos modelos. Assim, os plano experimentais ótimos obtidos são descritos pelas Equações (4.17) e (4.18), válida para os casos onde C_e ou C_0 são as variáveis a serem otimizadas, respectivamente.

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C'_{e,1} & C'_{e,2} & 1,0 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{Bmatrix} \quad (4.17)$$

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} C'_{0,1} & C'_{0,2} & 1,0 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{Bmatrix} \quad (4.18)$$

Levando em consideração o fato de que o planejamento de experimentos utilizando C_e como a variável independente aparenta ser apenas um caso particular do planejamento de experimentos obtido pelo uso das verdadeiras variáveis independentes do sistema, serão apresentados aqui apenas os resultados obtidos ao utilizar C_0 como a variável de busca, mantendo V/M igual a 3 L/g em todos os casos. Os resultados do planejamento de experimentos quando C_e é a variável independente são apresentados no Anexo C.

As Figuras 13 e 14 apresentam as concentrações iniciais ótimas $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$, respectivamente, para o planejamento experimental com a isoterma de Sips quando V/M é igual a 3 L/g e $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g. Podemos observar que, de acordo com a Figura 13, $C'_{0,1}$ apresentará valores maiores com o aumento de K'_s e n , alcançando um máximo de 0,216 quando K'_s é igual a 50 e n igual 1. O valor mínimo encontrado para $C'_{0,1}$, por outro lado, foi de 0,089 quando K'_s e n são iguais a 1,67 e 0,57, respectivamente. Analisando agora a Figura 14 é possível observar que $C'_{0,2}$, diferente de $C'_{0,1}$, apresentará valores maiores com o decréscimo de K'_s , porém ainda aumentará para valores maiores de n . Como máximo, nesse caso, temos $C'_{0,2}$ igual a 0,513 para K'_s igual a 1,67, sendo n igual a 1, e como mínimo temos $C'_{0,2}$ igual a 0,257 para K'_s igual a 1,67 e n igual a 0,1. É importante ressaltar que, em ambos os casos, o comportamento da concentração experimental avaliada em relação a um dos parâmetros será alterado dependendo do valor utilizado para o outro parâmetro do modelo.

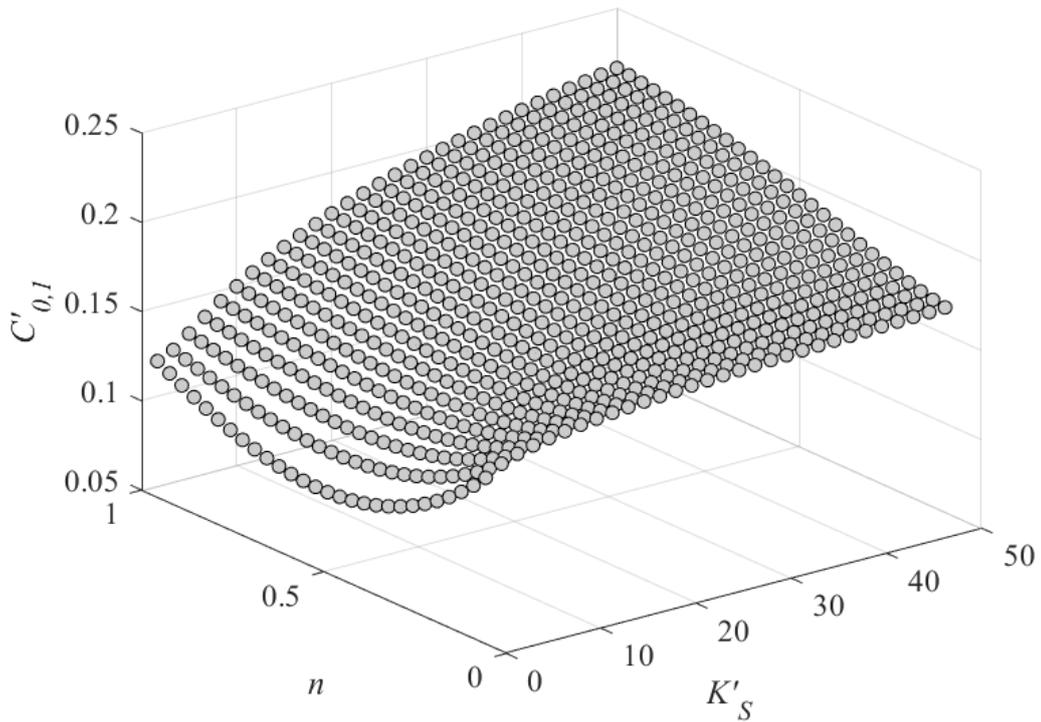


Figura 13: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3 \text{ L/g}$ e $Q_m/C_{0\max} = 1 \text{ L/g}$.

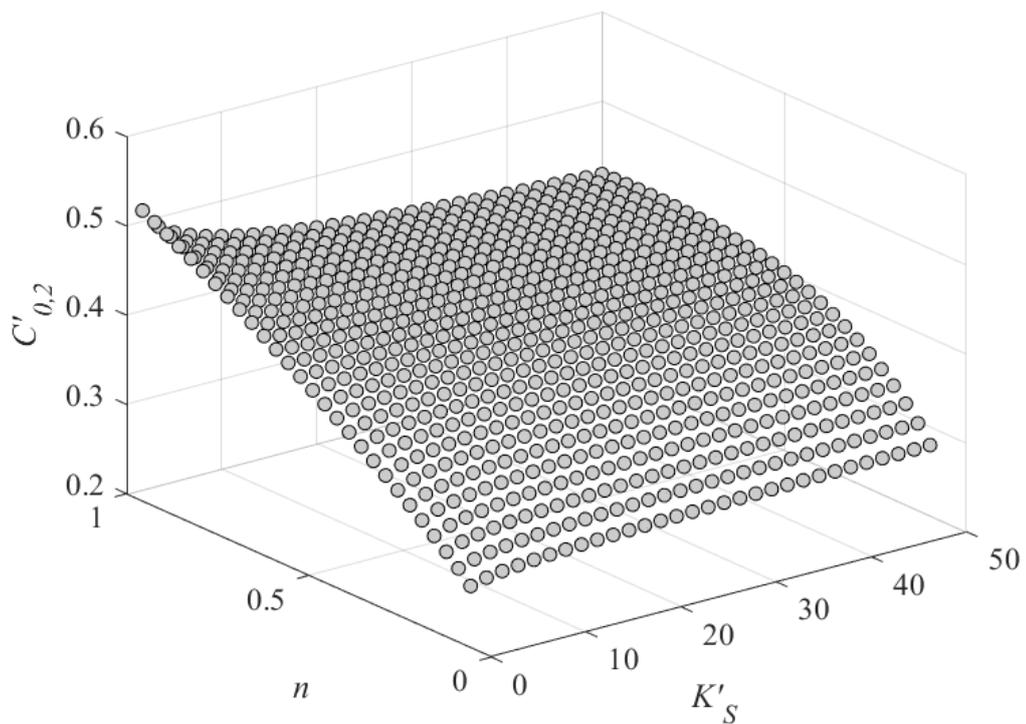


Figura 14: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3 \text{ L/g}$ e $Q_m/C_{0\max} = 1 \text{ L/g}$.

Para o modelo de Redlich-Peterson, por sua vez, foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 15 e 16, para as concentrações $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$, respectivamente. Nesse caso foi utilizada a mesma razão entre volume de solução e massa de adsorvente do caso anterior, sendo Q_{RP}/C_{0max} igual a 1 L/g. É interessante notar que são obtidos valores maiores de $C'_{0,1}$ quando n se encontra entre 0,8 e 0,9, enquanto $C'_{0,2}$ é maior quando n está entre 0,6 e 0,7. Para ambas concentrações são obtidos valores maiores com o aumento de K'_{RP} , diminuindo à medida que esse parâmetro diminui. O valor máximo obtido para $C'_{0,1}$ foi de 0,283, para K'_{RP} igual a 50 e n igual a 0,85, e para $C'_{0,2}$ o máximo foi 0,667 quando K'_{RP} é igual a 50 e n igual a 0,65. Vale ressaltar que estes valores máximo são apenas os maiores valores encontrados com para os valores dos parâmetros K'_{RP} e n utilizados durante a realização da busca pelas concentrações ótimas pelo método de Enxame de Partículas, não representando, necessariamente, os valores máximos globais da região experimental de C_0 utilizada. Essa observação é válida para todos resultados obtidos a partir dos métodos numéricos utilizados neste trabalho.

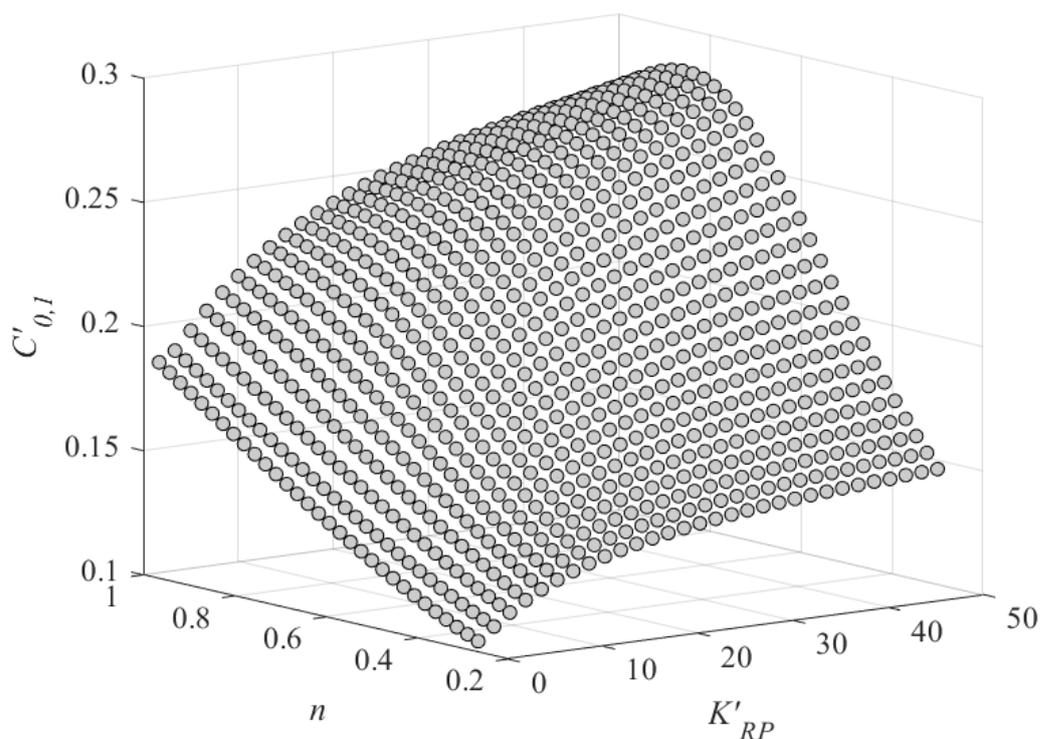


Figura 15: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson com $V/M = 3$ L/g e $Q_{RP}/C_{0max} = 1$ L/g.

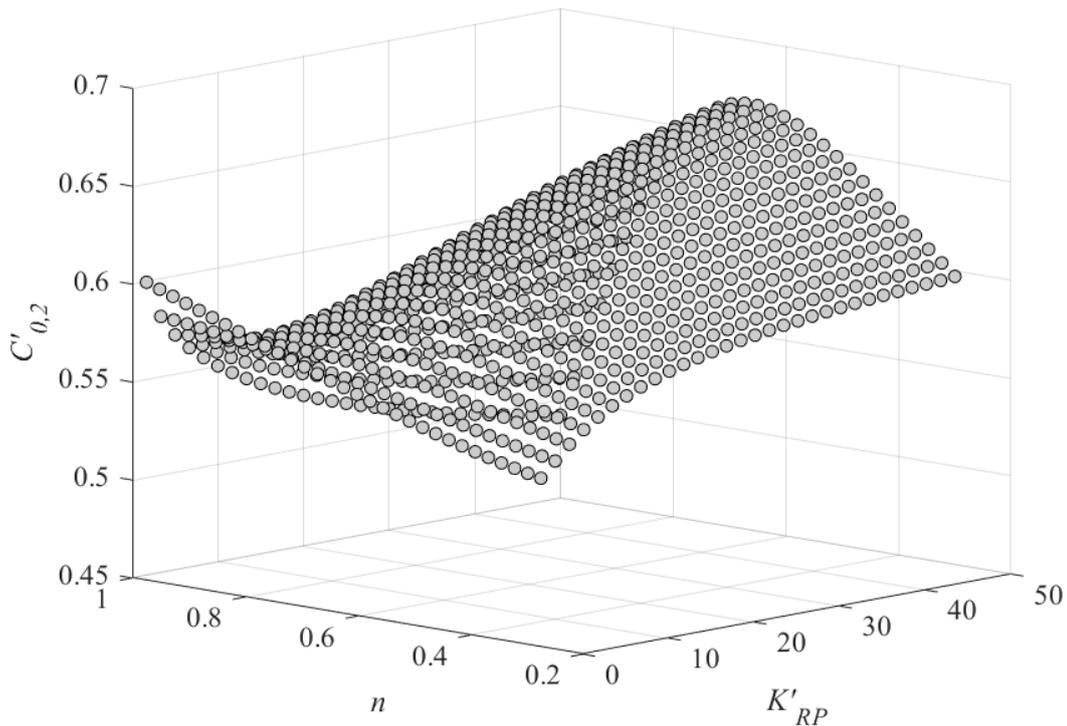


Figura 16: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson com $V/M = 3$ L/g e $Q_{RP}/C_{0\max} = 1$ L/g.

Analisando agora a isoterma de BET para a adsorção em sistemas líquido-sólido, são obtidos os resultados apresentados nas Figuras 17 e 18, que representam os valores ótimos de $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$, respectivamente. Segundo os resultados mostrados na Figura 17, é possível observar que o parâmetro K'_{BET2} possui menor influência sobre a concentração inicial $C'_{0,1}$ que otimiza o volume da região de confiança dos parâmetros, especialmente para valores maiores de K'_{BET1} . Nota-se que $C'_{0,1}$ apresenta um crescimento assintótico com o parâmetro K'_{BET1} , alcançando um máximo de 0,311 quando K'_{BET1} é igual a 100 e K'_{BET2} igual a 0,5. Para $C'_{0,2}$, contudo, são encontrados valores maiores quando K'_{BET1} for menor e K'_{BET2} apresentar valor intermediário. O maior valor encontrado para $C'_{0,2}$ foi de 0,69 quando K'_{BET1} é igual a 3,333 e K'_{BET2} igual a 0,633. Todos os resultados para o planejamento de experimentos com o modelo de BET foram obtidos utilizando $Q_m/C_{0\max}$ igual a 1 L/g.

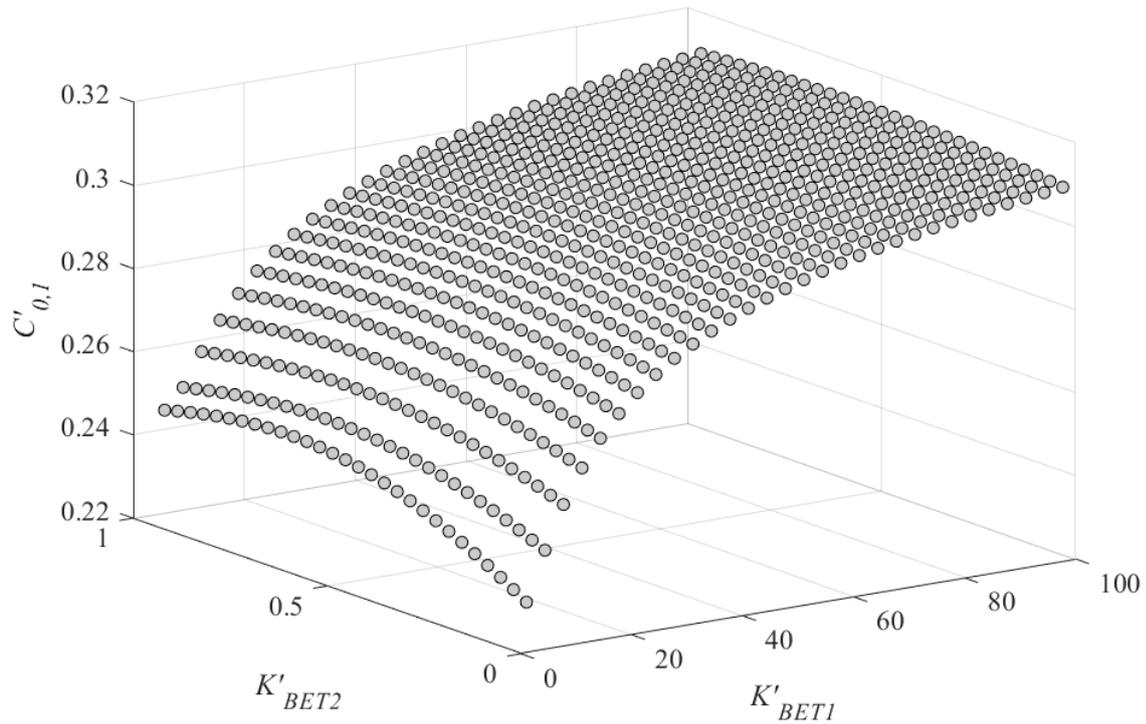


Figura 17: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de BET com $V/M = 3 \text{ L/g}$ e $Q_m/C_{0\max} = 1 \text{ L/g}$.

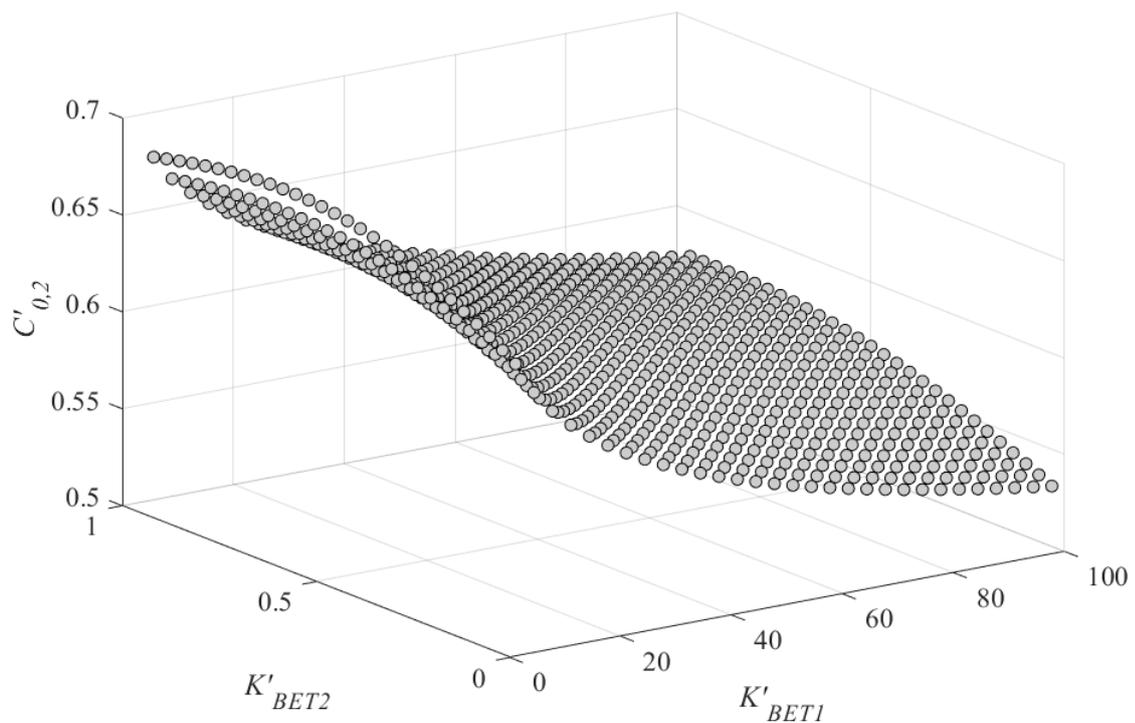


Figura 18: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de BET com $V/M = 3 \text{ L/g}$ e $Q_m/C_{0\max} = 1 \text{ L/g}$.

Assim como para os modelos de apenas dois parâmetros, para cada condição que resulta em um plano experimental D-ótimo foi realizado o cálculo da variância generalizada, d , de acordo com a Equação (3.1). A variância generalizada para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g, V/M é igual a 3 L/g e K'_s igual a 10 é mostrada na Figura 19, como função da concentração inicial adimensional e do parâmetro n . Em primeiro lugar, fica evidente que todos os valores de d obtidos estão no intervalo de 0 a 3, não ultrapassando, portanto, o número de parâmetros do modelo. Ainda, é possível observar que existem três pontos, para cada curva de d versus C'_0 , onde a variância generalizada é igual ao número de parâmetros do modelo. Nota-se que um destes pontos será sempre equivalente à seleção de uma concentração inicial igual à concentração inicial máxima da região experimental utilizada, enquanto os outros dois pontos variam de acordo com os parâmetros do modelo. Estes pontos são os pontos de suporte do plano experimental, apresentando os mesmos valores encontrados pela minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, como é o esperado ao se obter um plano D-ótimo, de acordo com o *Teorema de Equivalência Geral*.

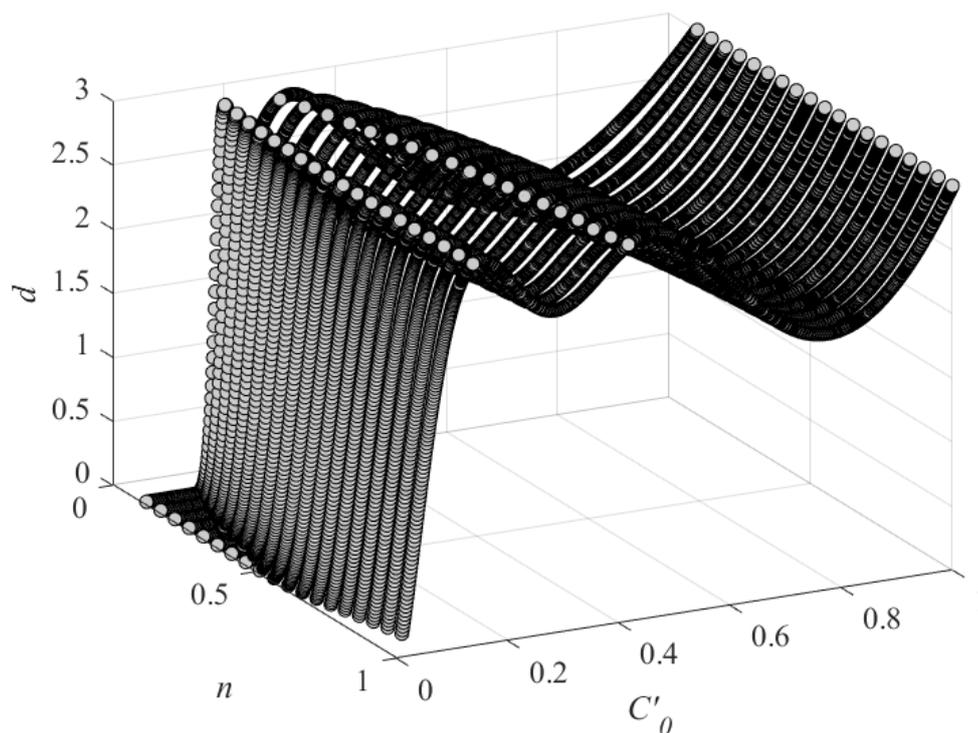


Figura 19: Variância generalizada para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g, $V/M = 3$ L/g e $K'_s = 10$.

A fim de avaliar o efeito dos parâmetros de proporcionalidade sobre as isotermas de três parâmetros foi realizado o planejamento de experimentos para o modelo de Sips, mantendo a

razão V/M igual a 3 L/g e utilizando Q_m/C_{0max} igual a 5 L/g. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 20 e 21. A alteração do parâmetro Q_m claramente tem um efeito significativo sobre o planejamento de experimentos, alterando o comportamento das concentrações iniciais ótimas com a variação dos parâmetros K_S e n . Dessa forma, fica claro que Q_m também está relacionado à C_e de forma não linear, tendo influência sobre o planejamento de experimentos. Ao comparar as Figuras 13 e 14 com as Figuras 20 e 21, é observável que para valores de Q_m maiores existe uma diferença maior entre os valores mínimos e máximos obtidos para ambos pontos de suporte. Nesse caso, $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$ apresentarão valores maiores com o aumento de K_S e diminuição de n . Além disso, o parâmetro K_S passa a ter menor influência sobre $C'_{0,1}$ à medida que assume valores maiores, o que não ocorre quando Q_m/C_{0max} é igual a 1 L/g.

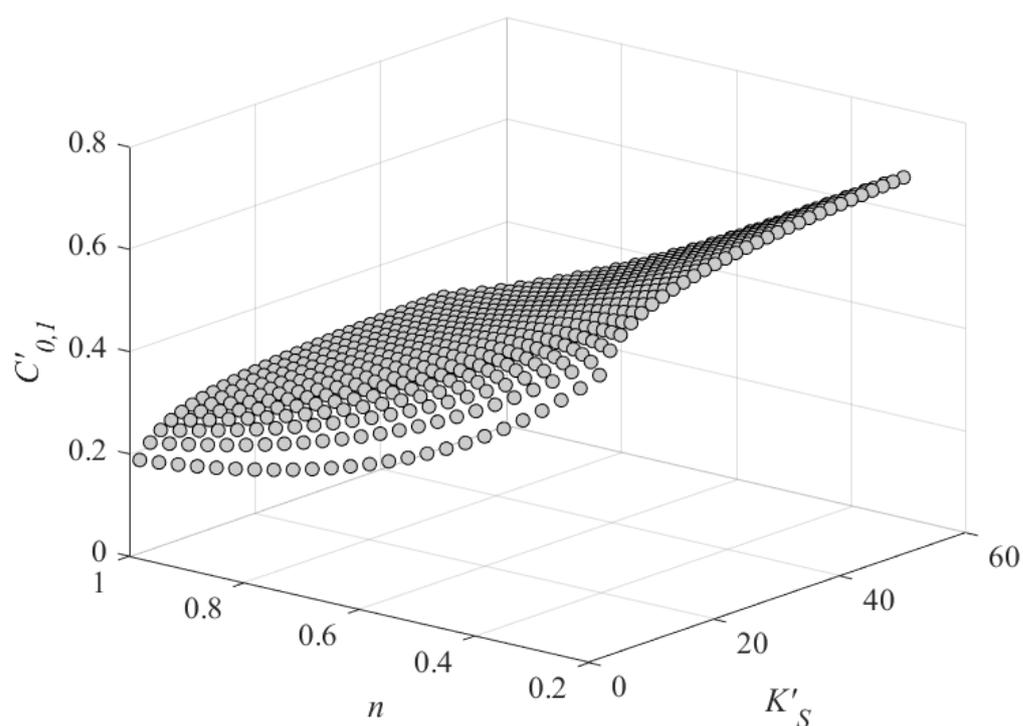


Figura 20: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3$ L/g e $Q_m/C_{0max} = 5$ L/g.

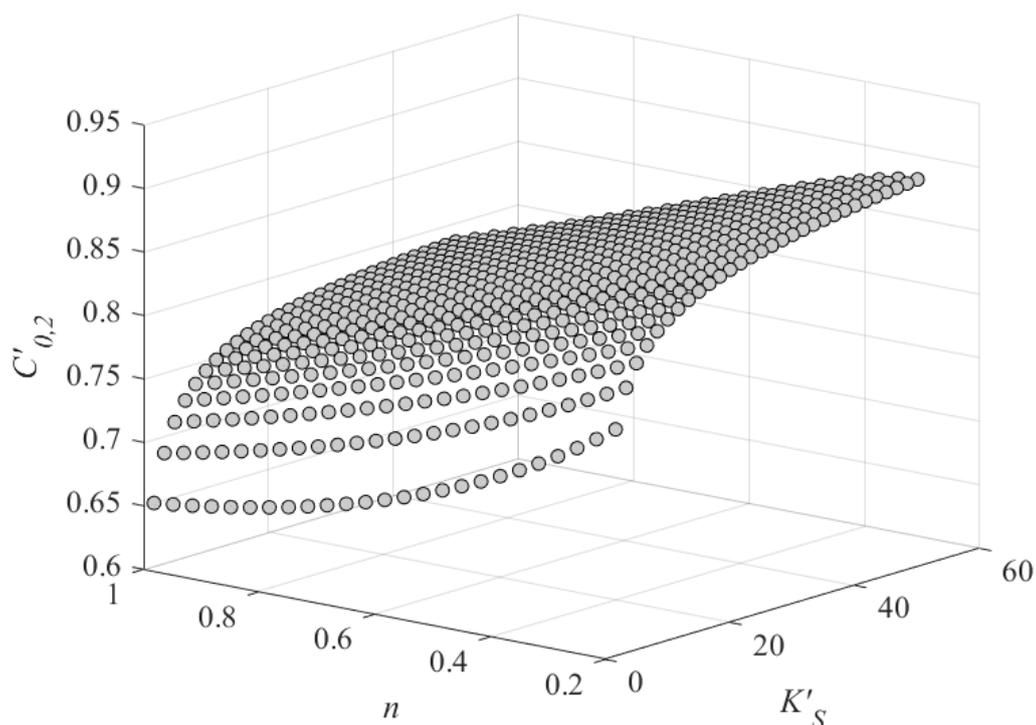


Figura 21: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{0,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips com $V/M = 3 \text{ L/g}$ e $Q_m/C_{0\text{max}} = 5 \text{ L/g}$.

A fim de explorar em maior detalhe o efeito do parâmetro Q_m sobre o planejamento de experimentos para a isoterma de Sips foi construído o gráfico das concentrações iniciais $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$ que resultam em um plano experimental D-ótimo em função do parâmetro n para diferentes valores de $Q_m/C_{0\text{max}}$ e com K'_S igual a 10. Esses resultados são comparados aos resultados obtidos pela realização do planejamento de experimento utilizando C_e como a variável independente do sistema, como mostrado na Figura 22, onde C'_x representa a concentração inicial para os resultados usando C_0 como a variável independente e a concentração de equilíbrio quando esta for a variável independente. A Figura 21 mostra que quanto menor for o valor do parâmetro Q_m , para uma mesma concentração inicial máxima, mais próximos estarão os resultados de C'_0 daqueles que seriam obtidos se C_e for a variável de planejamento. Ou seja, a redução do parâmetro Q_m tem o mesmo efeito que o aumento da razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente utilizada.

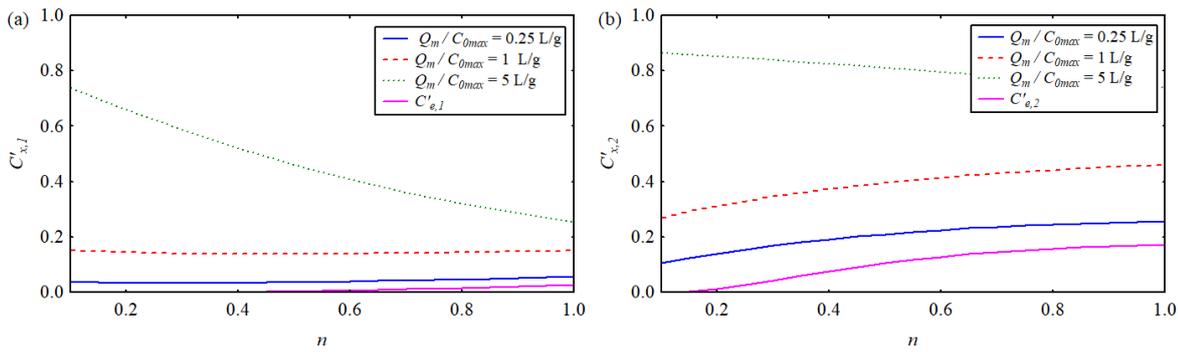


Figura 22: Pontos de suporte $C'_{x,1}$ (a) e $C'_{x,2}$ (b) para diferentes valores de Q_m/C_{0max} obtidos pelo planejamento de experimentos com o modelo de Sips quando $V/M = 3$ L/g e $K'_S = 10$.

Para explicar a relação entre Q_m e os resultados do planejamento de experimentos encontrado é necessário avaliar a Equação (3.17) para a isoterma de Sips. Substituindo $Q_e(C'_e)$ na Equação (3.17) pela Equação (2.4), e redefinindo C_e e K_S de acordo com as Equações (3.8) e (3.9), respectivamente, é obtida a seguinte equação:

$$\frac{V}{M}(C'_0 - C'_e) = \frac{(Q_m/C_{0max})(K'_S C'_e)^n}{1 + (K'_S C'_e)^n} \quad (4.19)$$

a qual apresenta as mesmas unidades da razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente. Dividindo os dois lados da Equação (4.19) por Q_m/C_{0max} obtém-se:

$$\frac{VC_{0max}}{MQ_m}(C'_0 - C'_e) = \frac{(K'_S C'_e)^n}{1 + (K'_S C'_e)^n} \quad (4.20)$$

Analisando o lado esquerdo da Equação (4.20) é possível observar que a inclinação da reta que representa o balanço de massa sobre o sólido, na forma adimensional, é dada pelo termo VC_{0max}/MQ_m . Assim, o decréscimo de Q_m terá o mesmo efeito de se aumentar a razão V/M , ou seja, a concentração de equilíbrio obtida será próxima da concentração inicial com a qual o experimento foi executado. Quando Q_m tender a zero, portanto, essas duas concentrações serão iguais, o que não corresponde a processos reais de adsorção. Esse raciocínio pode ser estendido para os parâmetros de proporcionalidade de todos os modelos avaliados, devido à sua relação linear com Q_e .

4.2 PLANOS EXPERIMENTAIS D-ÓTIMOS VARIANDO C_0 E V/M

Foi realizado, também, o planejamento de experimentos D-ótimos para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, onde é realizada a busca pelos valores de C_0 e V/M que otimizam

o volume da região de confiança dos parâmetros desses modelos. Assim como nos casos anteriores, a otimização do determinante de \hat{V}_0 levou à seleção de um número de condições experimentais igual ao número de parâmetro do modelo avaliado, NP , com réplicas distribuídas igualmente em cada uma destas condições. Para a isoterma de Langmuir plano experimental ótimo é descrito por:

$$\xi_j^* = \left\{ \begin{array}{cc} C'_{0,1} & C'_{0,2} \\ (V/M)_1 & (V/M)_2 \\ 0,5 & 0,5 \end{array} \right\} \quad (4.21)$$

onde os pares $C'_{0,1}$ e $(V/M)_1$ e $C'_{0,2}$ e $(V/M)_2$ descrevem as duas condições experimentais ótimas resultantes do uso do método de enxame de partículas para a otimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetro. Os resultados obtidos para estas condições experimentais são apresentados nas Figuras 23, 24, 25 e 26. Analisando as Figuras 23 e 24, as quais apresentam os resultados obtidos para as concentrações $C'_{0,1}$ e $C'_{0,2}$ com a alteração dos valores dos parâmetros K_L e Q_m , percebe-se que em todos casos é selecionada uma concentração inicial igual a concentração inicial máxima da região experimental, independente dos valores dos parâmetros dos modelos.

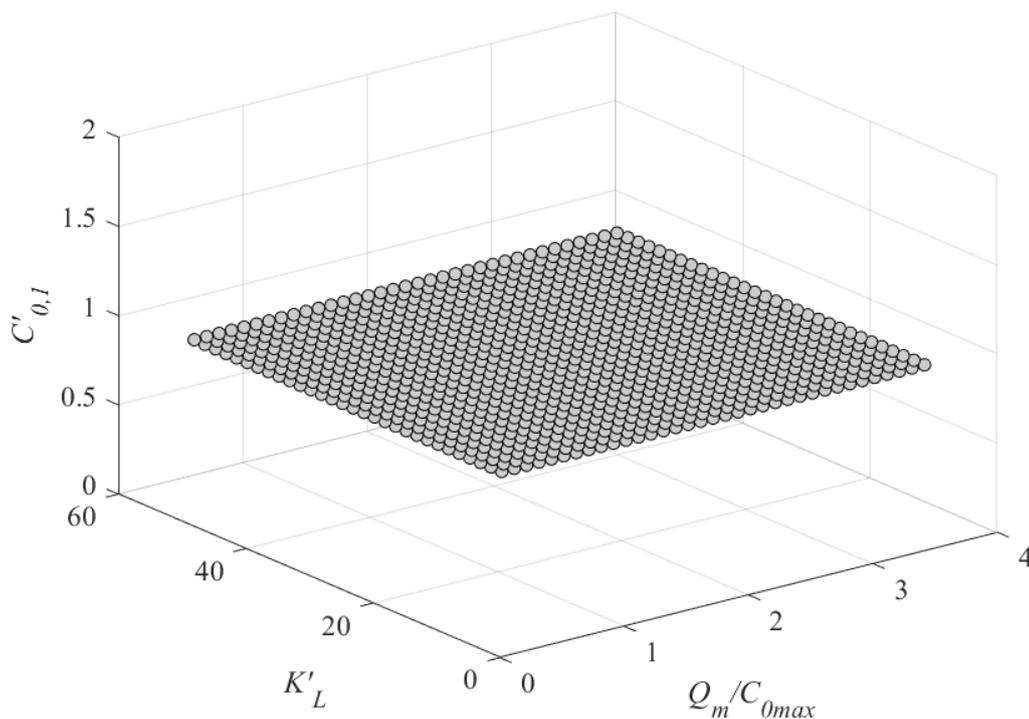


Figura 23: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $C'_{0,1}$ obtido para o modelo de Langmuir.

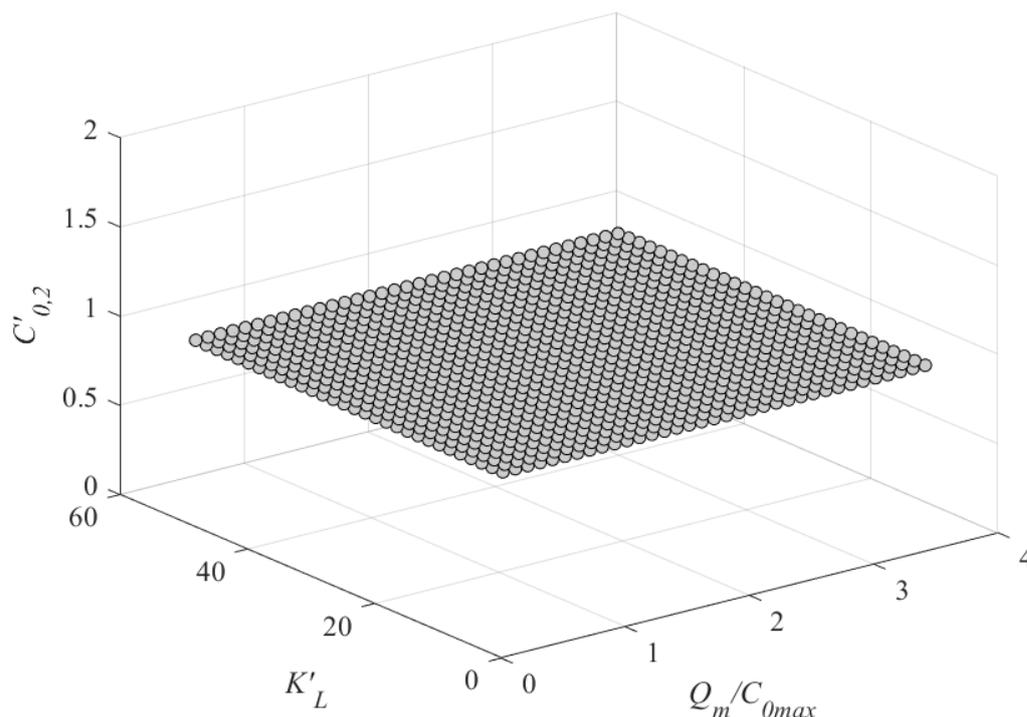


Figura 24: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $C'_{0,2}$ obtido para o modelo de Langmuir.

Este mesmo comportamento foi encontrado para as isotermas de Freundlich e Sips, mostrando que, ao utilizar C_0 e V/M como variáveis a serem otimizadas, são obtidos planos experimentais D-ótimos quando se mantém a concentração inicial de todas as condições experimentais igual à concentração inicial máxima, enquanto os valores ótimos de V/M dependem dos valores dos parâmetros do modelo avaliado. Dessa forma, podemos descrever os planos experimentais obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich pela Equação (4.22), onde $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ são os valores ótimos da razão entre o volume de solução e massa de adsorvente, que são dependentes dos valores dos parâmetros do modelo avaliado.

$$\xi_j^* = \begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ (V/M)_1 & (V/M)_2 \\ 0,5 & 0,5 \end{Bmatrix} \quad (4.22)$$

Os resultados obtidos para $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ com o modelo de Langmuir são apresentados nas Figuras 25 e 26. É possível notar que, ao avaliar a Figura 25, há um rápido crescimento assintótico para $(V/M)_1$ com o aumento do parâmetro K_L , sendo a rapidez com que o limite deste crescimento é alcançado dependente do valor do parâmetro Q_m . Assim, para valores pequenos

de Q_m , menor importância terá o parâmetro K_L sobre o planejamento de experimentos quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento.

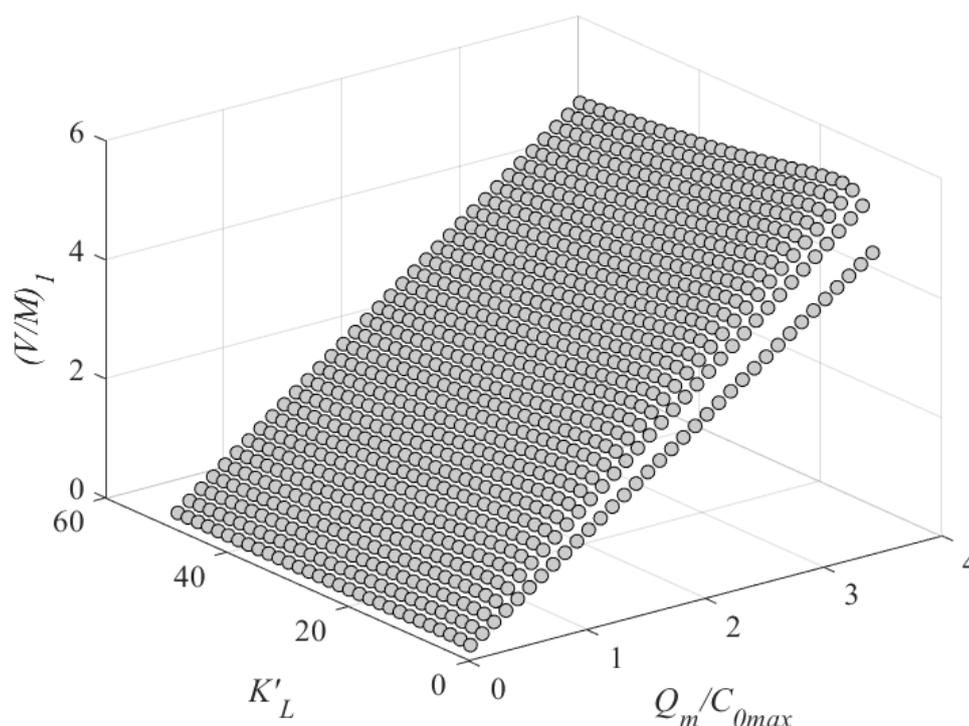


Figura 25: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Langmuir.

O mesmo comportamento em relação aos parâmetros K_L e Q_m é encontrado para a condição experimental caracterizada por $(V/M)_2$, segundo os resultados apresentados na Figura 26. Portanto, para esta condição experimental também há um aumento do valor selecionado para $(V/M)_2$ com o aumento de K_L , sendo a rapidez desse aumento dependente do parâmetro Q_m . Novamente, quanto menor for o valor de Q_m menor influência sobre o planejamento de experimentos terá o parâmetro K_L quando C_0 , V e M são as variáveis independentes do sistema. Por fim, é possível observar que existe uma relação diretamente proporcional entre o valor atribuído a Q_m/C_{0max} . Por exemplo, quando $K'_L = 1,67$ e $Q_m/C_{0max} = 1$ L/g, os valores ótimos para $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ são iguais a 1,41 L/g e 0,35 L/g, respectivamente. Mantendo K'_L fixo no mesmo valor e alterando Q_m/C_{0max} para 2 L/g, os valores ótimos para $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ passam a ser 2,83 L/g e 0,71 L/g, respectivamente, ou seja, aproximadamente duas vezes maiores do que os valores obtidos anteriormente.

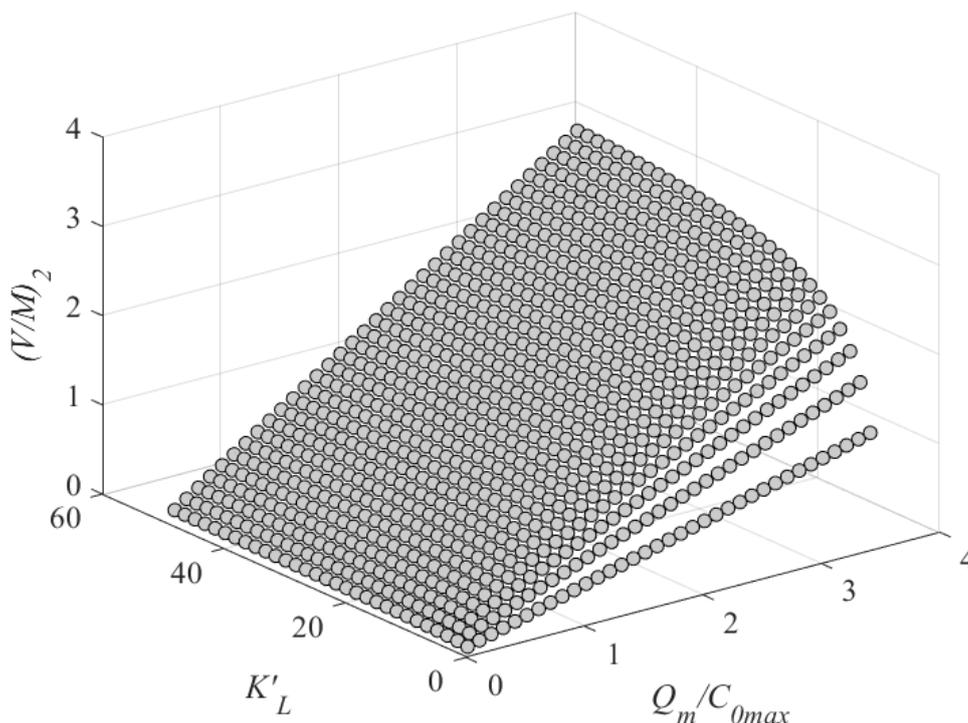


Figura 26: Efeito dos parâmetros K_L e Q_m sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Langmuir.

O mesmo procedimento foi realizado para o modelo de Freundlich, obtendo os resultados apresentados nas Figuras 27 e 28. É possível observar que, para $(V/M)_1$ o parâmetro n apresenta pouca influência sobre o planejamento de experimentos, especialmente quando o parâmetro K_F apresentar um valor pequeno. Ainda, é possível observar um grande aumento para esta razão V/M com o aumento de K_F , que ocorre de forma diretamente proporcional, assim como no caso do modelo de Langmuir. Por exemplo, para n igual 1 e K'_F/C_{0max} igual a 1 L/g, o valor de $(V/M)_1$ que fornece um plano experimental D-ótimo é igual a 1,609 L/g. Já, mantendo n igual a 1 e utilizando K'_F/C_{0max} igual a 4 L/g, o valor ótimo de $(V/M)_1$ será igual a 6,435 L/g, ou seja, é quatro vezes maior do que o caso anterior. O mesmo ocorre para a razão $(V/M)_2$ quando K'_F/C_{0max} aumenta. Todavia, para o caso de $(V/M)_2$ o parâmetro n pode apresentar uma influência considerável sobre o planejamento de experimentos, especialmente quando K_F for elevado. Para valores baixos de K_F , por outro lado, n continua a apresentar pouca influência sobre os resultados obtidos.

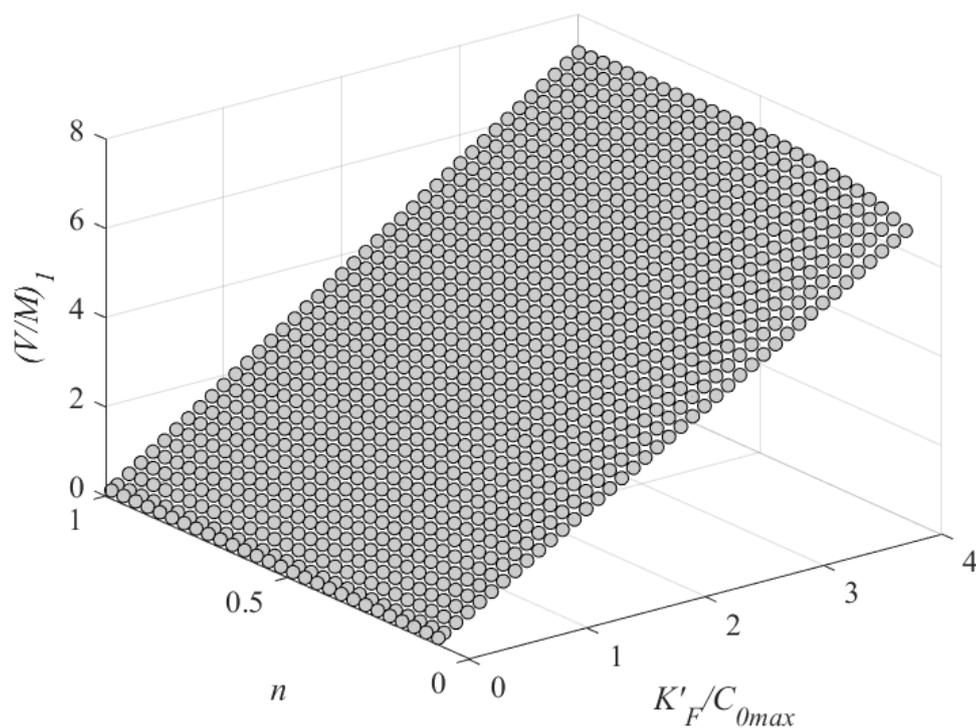


Figura 27: Efeito dos parâmetros K_F e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Freundlich.

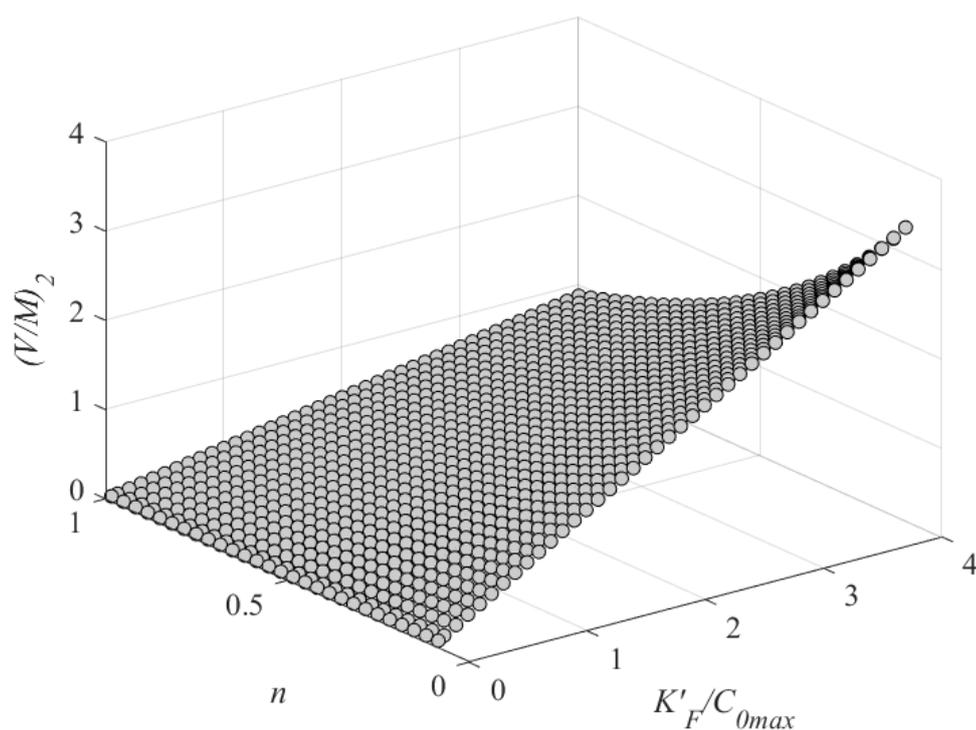


Figura 28: Efeito dos parâmetros K_F e n sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Freundlich.

Para avaliar o planejamento de experimentos onde C_0 e V/M são as variáveis de busca para isotermas com três parâmetros, a mesma metodologia empregada nos modelos anteriores

foi utilizada para a obtenção de planos experimentais D-ótimos para o modelo de Sips. As condições experimentais ótimas obtidas, nesse caso, são descritas pela Equação (4.23) para todos valores de parâmetros utilizados. Assim como para as isotermas de dois parâmetros, as concentrações iniciais ótimas, obtidas com auxílio do método de Enxame de Partículas, foram sempre iguais à concentração máxima da região experimental, sendo necessários, então, três valores de V/M distintos para que fosse otimizado o volume da região de confiança dos parâmetros desse modelo.

$$\xi_S^* = \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ (V/M)_1 & (V/M)_2 & (V/M)_3 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{array} \right\} \quad (4.23)$$

Os resultados encontrados para $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ são mostrados nas Figuras 29 e 30, onde $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g. Analisando os resultados encontrados para $(V/M)_1$, é possível observar que ambos parâmetros, n e K_S , tem influência sobre os valores ótimos obtidos pela minimização da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, que alcança um ponto máximo quando n é igual a 1 e K'_S é igual a 6,667. Esse máximo é de $(V/M)_1$ igual a 2,047 L/g. O parâmetro K'_S terá menor influência sobre os resultados quando n for um valor pequeno, ganhando mais importância à medida que n aumenta. Analisando agora os resultados obtidos para $(V/M)_2$, é possível observar que esta condição experimental apresenta uma função crescente com o aumento dos parâmetros n e K'_S . Contudo, para essa condição experimental, o ponto de máximo, dentro das faixas utilizadas para os parâmetros do modelo, é encontrado quando n é igual a 1 e K'_S é igual a 50. Esse máximo é de $(V/M)_2$ igual a 1,022 L/g. Pode-se notar que, da mesma forma que para $(V/M)_1$, o parâmetro K'_S passa a ter menor influência sobre $(V/M)_2$ à medida que assume valores maiores, devido ao comportamento de crescimento assintótico dessa condição experimental com o aumento desse parâmetro.

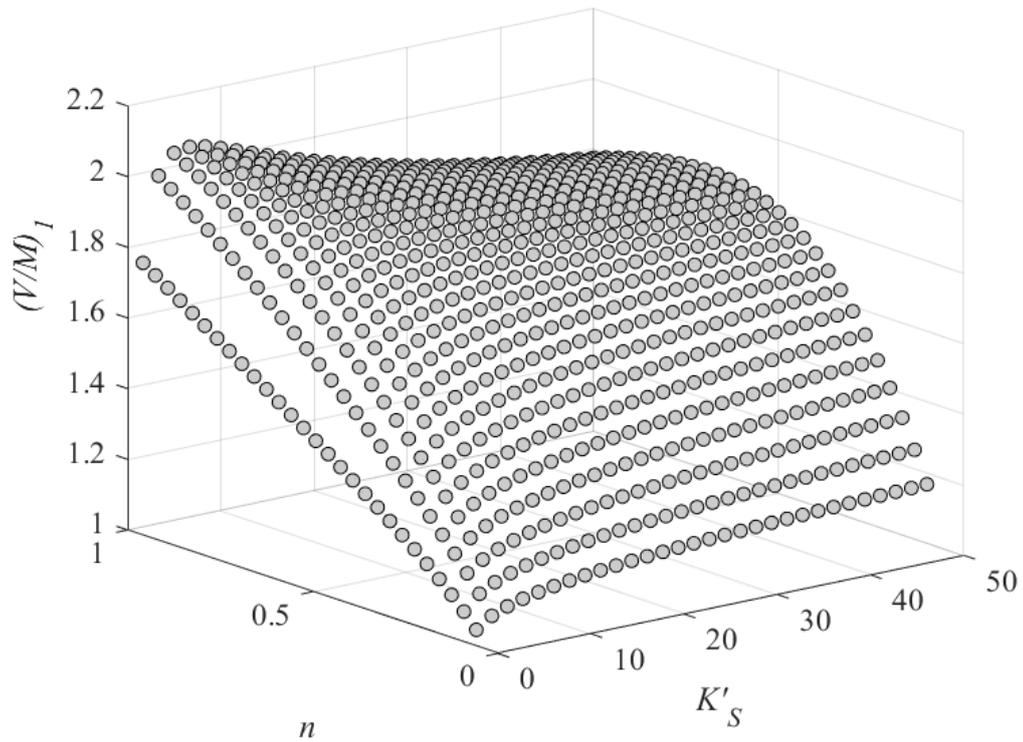


Figura 29: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.

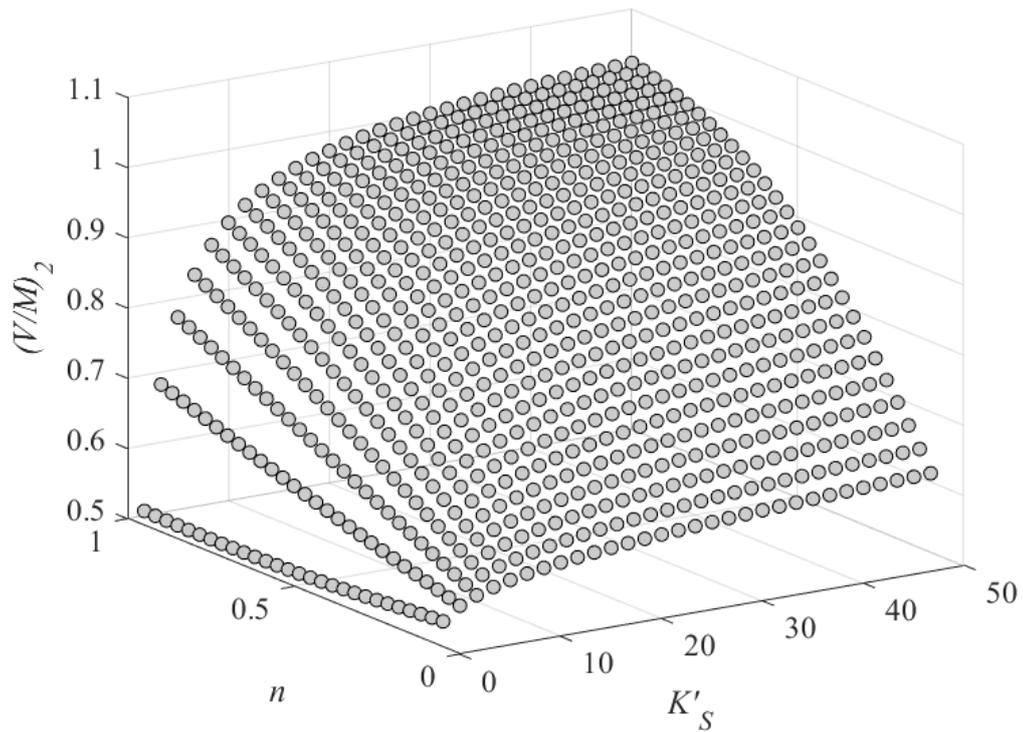


Figura 30: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_2$ obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.

Os resultados encontrados para a condição experimental caracterizada por $(V/M)_3$, por sua vez, são mostrados na Figura 31. Assim como nos casos anteriores, essa condição experimental apresenta um crescimento assintótico em relação ao parâmetro K'_S , enquanto que passa de uma função decrescente a uma função crescente em relação ao parâmetro n à medida que o parâmetro K'_S aumenta. O máximo, para as faixas de valores utilizadas para os parâmetros desse modelo, é de 0,6544 L/g quando n é igual a 1 e K'_S igual a 50.

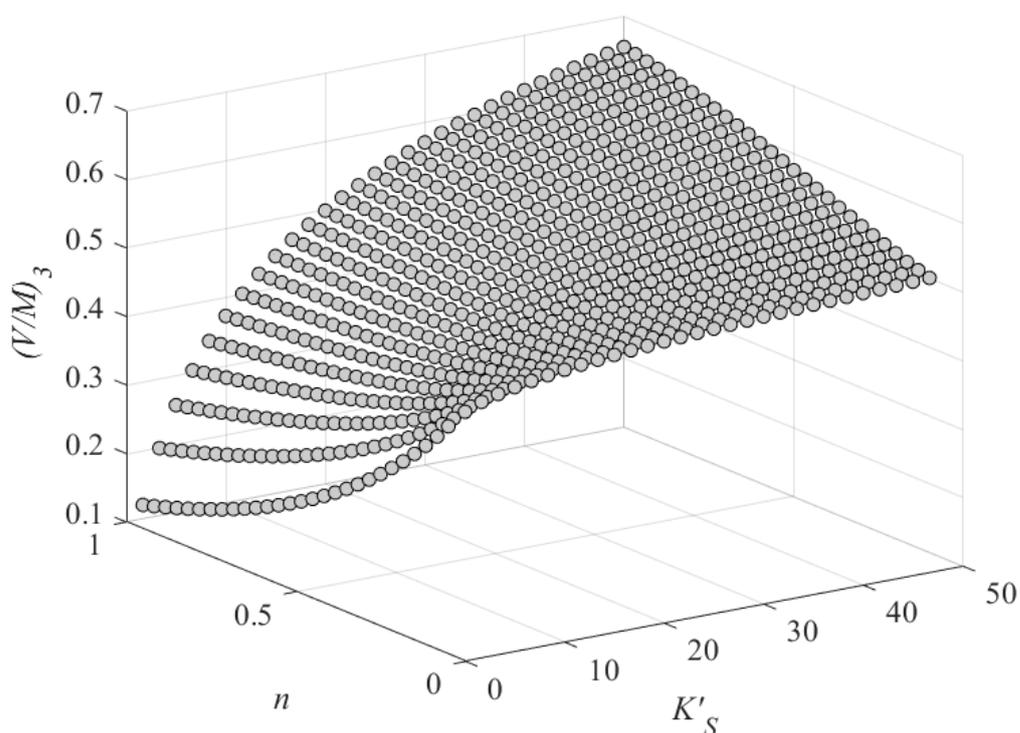


Figura 31: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre $(V/M)_3$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.

Pode-se notar que, de forma análoga ao caso do planejamento de experimentos onde apenas C_0 é a variável de planejamento, são selecionadas três condições experimentais que resultam em um plano experimental D-ótimo onde a primeira dessas condições está localizada em uma região de valores menores de V/M , a segunda está localizada em regiões intermediárias de V/M e a terceira está localizada em regiões de valores elevados de V/M , mantendo sempre a concentração inicial em seu valor máximo dentro da faixa experimental utilizada. É importante ressaltar que, em experimentos de adsorção reais, podem existir limites práticos para os valores de V/M utilizados. Para avaliar essa característica, foi realizado o planejamento de experimentos para o modelo de Sips, com $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g, onde a faixa de busca para a V/M foi mantida no intervalo $[0,5;10]$, de onde foi obtido o plano experimental ótimo descrito pela Equação (4.24).

É possível observar que, nesse caso, duas condições experimentais obtidas pela otimização do determinante de $\hat{\mathbf{V}}_0$, através do método de exame de partículas, são caracterizadas pela seleção de concentrações iguais à concentração inicial máxima e razões entre o volume de solução e massa de adsorvente que variam de acordo com os valores dos parâmetros, enquanto para a terceira condição experimental tanto a concentração inicial quanto V/M dependem dos valores dos parâmetros do modelo avaliado.

$$\xi_S^* = \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & C'_{0,3} \\ (V/M)_1 & (V/M)_2 & (V/M)_3 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{array} \right\} \quad (4.24)$$

Os resultados encontrados para as condições experimentais caracterizadas por $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$, nesse caso, apresentam os mesmos comportamentos encontrados nas Figuras 29 e 30, resultando na seleção de razões iguais ou muito próximas àquelas obtidas e mostradas nas figuras mencionadas. Devido a isso, as soluções obtidas para estas duas condições experimentais estão disponíveis no Anexo D. As soluções encontradas para a terceira condição experimental, caracterizada por $C'_{0,3}$ e $(V/M)_3$, são mostradas na Figura 32. É possível observar, ao analisar essa figura, que quando n e K'_S apresentam valores baixos, $(V/M)_3$ se mantém fixo no limite inferior da faixa de busca utilizada. Nesse caso, então, é selecionada uma concentração inicial, $C'_{0,3}$, que varia de acordo com os valores dos parâmetros. Quando K'_S assume um valor suficientemente grande, $C'_{0,3}$ passa a se manter fixo em 1, e $(V/M)_3$ varia de acordo com os valores dos parâmetros do modelo. Ainda, comparando a Figura 32 com a Figura 31, é possível observar que $(V/M)_3$ se mantém fixo em 0,5 justamente nas regiões onde o planejamento de experimentos levaria à seleção de razões menores do que esse limite. Portanto, é importante a definição de quais serão os limites práticos para as variáveis manipuladas durante o planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos.

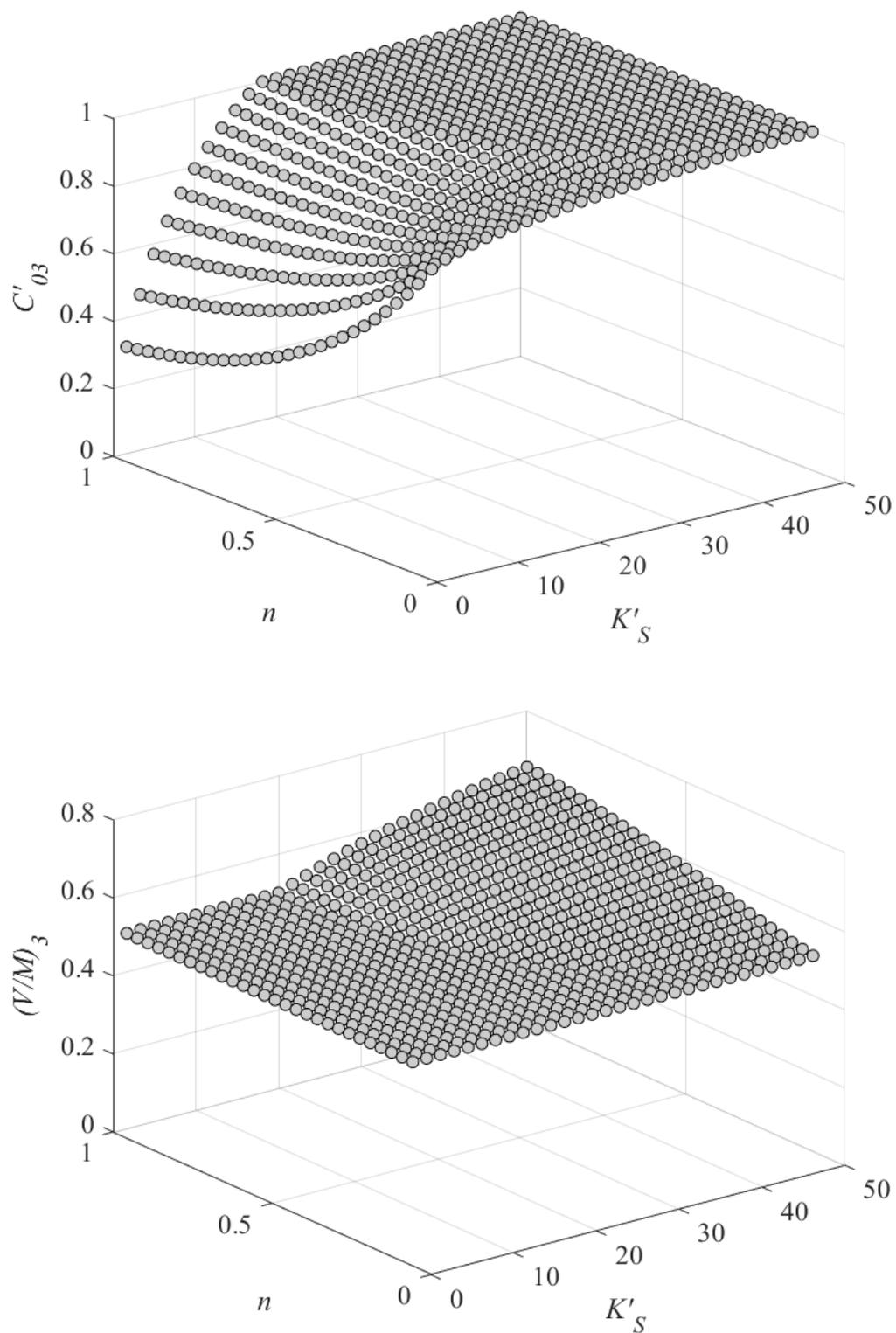


Figura 32: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $C'_{0,3}$ (acima) e $(V/M)_3$ (abaixo) obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g.

Para avaliar o efeito do parâmetro Q_m sobre o planejamento de experimentos para a isoterma de Sips, foi realizado um plano experimental D-ótimo para $Q_m/C_{0\max}$ igual a 4 L/g,

sendo os resultados obtidos para a condição experimental caracterizada por $(V/M)_1$ mostrados na Figura 33. Os resultados obtidos para as outras condições experimentais estão presentes no Anexo E. Analisando a Figura 33 é possível observar que a maneira como o planejamento de experimentos se altera com a mudança dos parâmetros n e K'_S é igual aos resultados encontrados para $Q_m/C_{0\max}$ igual a 1 L/g, que são mostrados na Figura 28. A diferença aqui é apenas a escala dos valores de $(V/M)_1$ obtidos. Segundo a Figura 33, o valor máximo para $(V/M)_1$ é de 8,187 L/g, quando n é igual a 1 e K'_S é igual a 6,667, que é quatro vezes maior do que o valor máximo para essa condição experimental quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g. Ou seja, há uma relação diretamente proporcional entre o parâmetro Q_m e as condições experimentais ótimas para um planejamento de experimentos D-ótimo quando C_0 e V/M são as variáveis de busca.

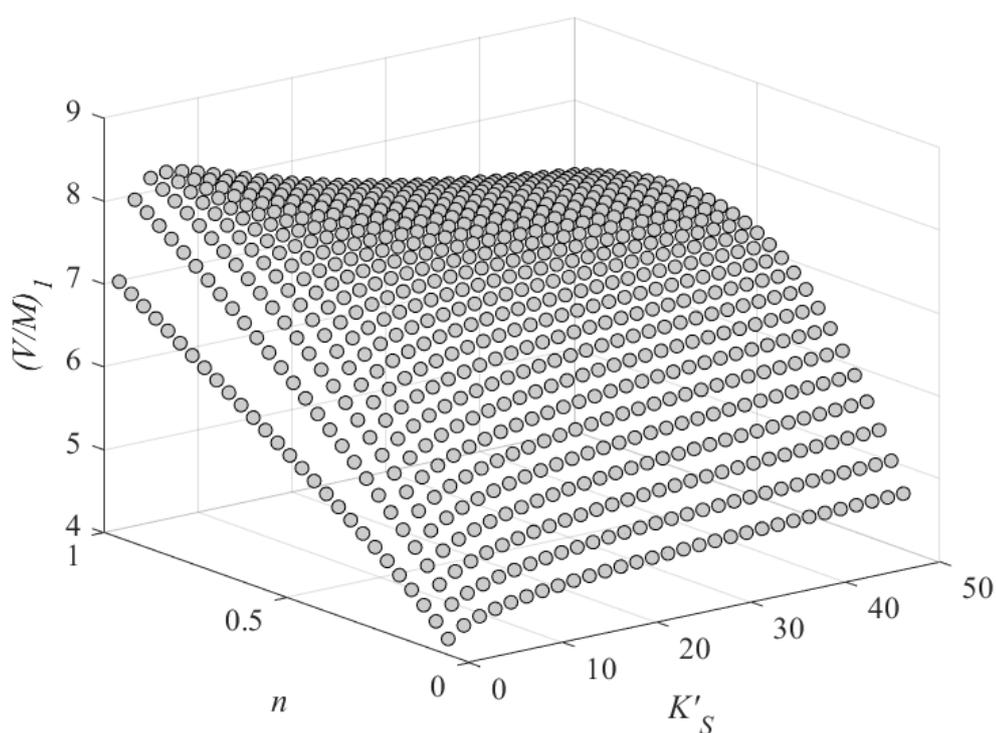


Figura 33: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre $(V/M)_1$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 4$ L/g.

Como demonstrado, a realização de um planejamento de experimentos D-ótimo onde apenas C_0 é a variável de planejamento ou quando C_0 e V/M são as variáveis de busca durante o processo de planejamento leva a resultados diferentes. Contudo, pode ser levantada a questão de que se há alguma vantagem no uso de um ou outro método de planejamento de experimentos,

possibilitando a escolha do mais adequado. Para avaliar essa questão, é realizada a comparação dos valores do determinante de $\hat{\mathbf{V}}_\theta$ obtidos quando apenas C_0 ou quando C_0 e V/M são manipulados para a obtenção de um plano D-ótimo.

Na Tabela 3 são apresentados os valores do determinante de $\hat{\mathbf{V}}_\theta$, para o modelo de Langmuir, quando diferentes valores dos parâmetros Q_m e K_L são utilizados. Nessa tabela $|\hat{\mathbf{V}}_\theta|_{C_0}$ representa o determinante de $\hat{\mathbf{V}}_\theta$ para o planejamento de experimentos realizado quando C_0 é a variável de busca, enquanto $|\hat{\mathbf{V}}_\theta|_{C_0, V/M}$ representa o valor deste determinante quando C_0 e V/M são as variáveis de busca. É possível observar que, em todos os casos, o determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros é menor quando C_0 e V/M são manipuladas simultaneamente, demonstrando que são obtidos parâmetros com menores incertezas nesse caso.

Tabela 3: Determinantes para os planejamentos com o modelo de Langmuir para V/M fixo e para V/M variável.

$Q_m/C_{0\max}$ (L/g)	K'_L	$ \hat{\mathbf{V}}_\theta _{C_0}$	$ \hat{\mathbf{V}}_\theta _{C_0, V/M}$
0,5	5	132	42
0,5	10	348	133
0,5	25	2000	817
0,5	50	9815	3836
1	5	489	168
1	10	1858	532
1	25	15219	3271
1	50	88544	15347

A mesma análise é realizada para o modelo de Sips, onde os resultados são apresentados na Tabela 4. Para esse modelo, da mesma forma que para a isoterma de Langmuir, são obtidos determinantes menores quando C_0 e V/M são as variáveis de busca durante o processo de planejamento experimental, resultando em menores incertezas paramétricas. Com isso, fica evidente a vantagem do uso desta metodologia frente à realização de planejamentos de experimentos onde somente C_0 é a variável a ser otimizada.

Tabela 4: Determinantes obtidos para os planejamentos com o modelo de Sips para caso de V/M fixo e para o caso de V/M variável.

$Q_m/C_{0\max}$ (L/g)	K'_S	n	$ \hat{V}_\theta _{C_0} \cdot 10^{10}$	$ \hat{V}_\theta _{C_0, V/M} \cdot 10^{10}$
1	5	0,10	148,2870	37,2863
1	5	0,20	3,0397	0,8463
1	5	0,50	0,0411	0,0096
1	5	0,80	0,0080	0,0013
1	5	1,00	0,0044	0,0005
1	50	0,10	124,4370	37,4649
1	50	0,20	2,6844	0,8495
1	50	0,50	0,0797	0,0119
1	50	0,80	0,0410	0,0025
1	50	1,00	0,0401	0,0016

É importante ressaltar que em todos os resultados obtidos pelo processo de planejamento de experimentos D-ótimos foi assumido que a variância experimental da variável de resposta, C_e , é constante em toda região experimental. Contudo, essa hipótese pode não ser verdadeira, especialmente quando é alterada a razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente, como observável nos dados experimentais disponíveis nos trabalhos de Cassol e colaboradores (2014) e Tolazzi e colaboradores (2018). Portanto, a caracterização e a obtenção de modelos que possam prever como esta variância se altera com as condições experimentais é de grande interesse, podendo levar a resultados bastante distintos dos obtidos aqui. De qualquer forma, os resultados apresentados demonstram que não apenas a definição correta das variáveis dependentes e independentes devem ser realizadas para que se obtenham planos experimentais condizentes com a realidade experimental em estudos do equilíbrio de adsorção em escala laboratorial, mas também pode ser importante o uso de todas as variáveis independentes como variáveis a serem manipuladas para que se obtenham planejamentos de experimentos D-ótimos que forneçam parâmetros com as menores incertezas possíveis.

5. PLANOS EXPERIMENTAIS PARA A DISCRIMINAÇÃO ENTRE MODELOS DE ADSORÇÃO

Para o estudo do planejamento de experimentos para a discriminação entre as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin e Khan, uma série de experimentos iniciais de adsorção de Tartrazina em óxido de magnésio foram executados de acordo com a metodologia proposta na Seção 3.2.3. Nesses experimentos foi utilizando um volume de solução e massa de adsorvente de 0,05 L e 0,05 g, respectivamente, para as concentrações iniciais de 50, 100, 200 e 500 mg/L. Além disso, todos experimentos iniciais foram executados utilizando a Solução Mãe 1, que apresenta a absorvividade apresentada na Tabela 1. Os resultados obtidos desses experimentos são apresentados na Figura 34, onde as retas pontilhadas representam o balanço de massa sobre o adsorvente em cada concentração inicial. Na Tabela 4 são mostrados os valores médios dos resultados e a variância medida para a variável C_e em cada condição experimental, sendo identificadas pelas siglas I₁, I₂, I₃ e I₄. O conjunto completo dos resultados destes experimentos se encontra disponível no Anexo F.

De acordo com a Tabela 2, três conjuntos de dados são criados a partir destes dados para avaliar o efeito da seleção de dados limitados a faixas diferentes da região experimental. O conjunto de dados A é caracterizado pelo uso dos três pontos experimentais de menor concentração inicial, enquanto o conjunto de dados B faz o uso dos três pontos experimentais com maior concentração inicial. Por fim, é definido o conjunto de dados C, que faz o uso de todos dados experimentais prévios para dar início ao processo de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos.

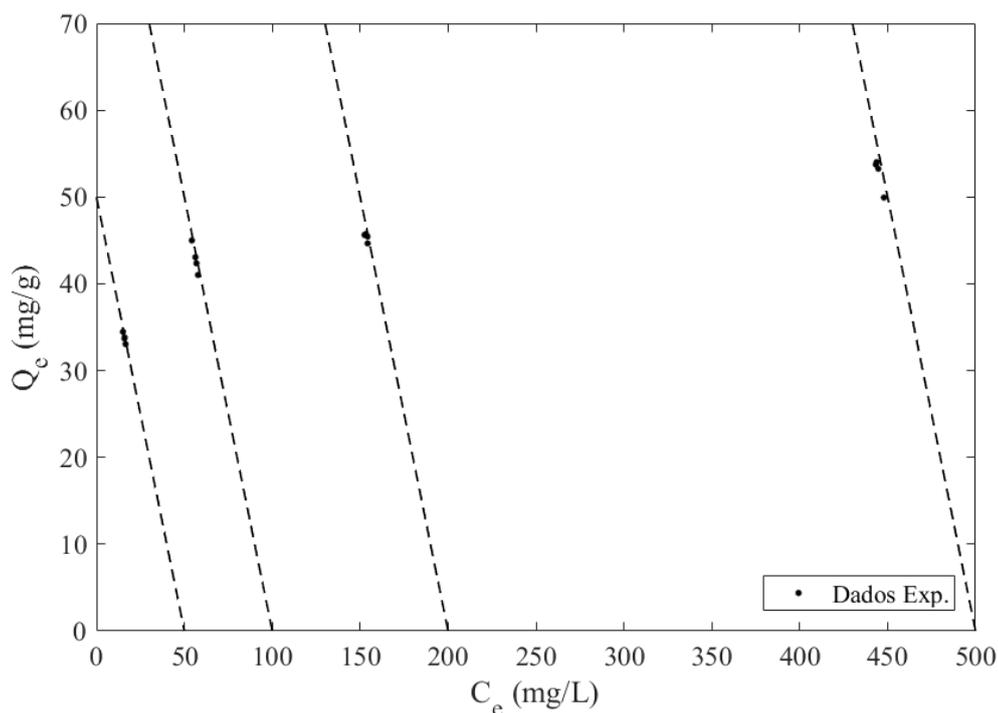


Figura 34: Resultados experimentais preliminares da adsorção de Tartrazina em MgO.

Analisando os resultados encontrados, é possível observar que as medidas experimentais de Q_e , que são calculadas com auxílio da Equação (4.12) a partir das medidas de C_e , oscilam ao longo das retas que representam o balanço de massa sobre o adsorvente. Esse fato corrobora a ideia de que as medidas experimentais dessas variáveis não são independentes. Na realidade, essas medidas são totalmente correlacionadas, o que inviabiliza o uso de regressões de Q_e versus C_e para a estimação de parâmetros de isothermas de adsorção, conforme já discutido por Cassol e colaboradores (2014). Ainda, de acordo com os dados apresentados na Tabela 5, podemos observar que há a alteração da variância com a variação da concentração inicial utilizada. Para avaliar se estas variâncias são estatisticamente equivalentes ou não foi realizado um teste F, onde as variâncias de cada par de condições experimentais são comparadas com um nível de confiança de 95%. Os resultados do Teste F são apresentados na Tabela 6, onde é possível observar que a hipótese de que essas variâncias são iguais não pode ser descartada, o que significa que, para os dados obtidos até então, a variância experimental de C_e não é alterada significativamente com o aumento da concentração inicial utilizada, mantendo V/M fixo em 1 L/g.

Tabela 5: Resultados dos experimentos iniciais dos grupos de dados A, B e C.

Exp.	M (g)	V (L)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)
I ₁	0,0503	0,0500143	49,8941	15,9290	0,36653
I ₂	0,0505	0,0500093	99,5637	56,3154	2,22031
I ₃	0,0506	0,0500217	199,3653	153,5259	0,67929
I ₄	0,0501	0,0500186	497,7114	444,9186	4,25406

Tabela 6: Teste F para a comparação entre as variâncias de C_e em cada condição experimental inicial.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I ₁ / I ₂	0,1651	0,0648	15,4392
I ₁ / I ₃	0,5396	0,0648	15,4392
I ₁ / I ₄	0,0862	0,0648	15,4392
I ₂ / I ₃	3,2686	0,0648	15,4392
I ₂ / I ₄	0,5219	0,0648	15,4392
I ₃ / I ₄	0,1597	0,0648	15,4392

Partindo dos resultados obtidos o processo de discriminação entre modelos é realizado de duas formas gerais. A primeira consiste em assumir que o erro experimental é constante na região experimental considerada, sendo essa hipótese reavaliada com a aquisição de cada dado experimental adicional. A segunda alternativa consiste em considerar que o erro experimental não é constante, de forma que as variâncias experimentais de cada condição experimental são utilizadas para a estimação de parâmetros e avaliação da qualidade de ajuste dos modelos estudados. A seguir serão discutidos os resultados obtidos em cada um desses casos. Os modelos avaliados serão identificados pelas siglas L, F, S, RP, Th, J, Tm e K, representando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin e Khan, respectivamente.

5.1. CASO 1: ERRO EXPERIMENTAL CONSTANTE

Como indicado pelos resultados apresentados na Tabela 6, as variâncias para todas os experimentos iniciais podem ser consideradas como sendo equivalentes entre si, de forma que é possível, então, assumir que o erro experimental é constante nessa região de experimentação.

Com base nisso foi realizado o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos onde se considera a variância experimental como uma constante. Essa variância é calculada conforme a Equação (4.25), sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 7 para os conjuntos de dados A, B e C.

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{\sum_{j=1}^E \sigma_j^2}{NC} \quad (4.25)$$

Tabela 7: Variâncias médias para os conjuntos de dados iniciais A, B e C.

Conjunto de Dados	$\bar{\sigma}^2$ (mg ² /L ²)
A	1,0887
B	2,3845
C	1,8800

5.1.1 Conjunto de dados A

Partindo dos resultados que representam o conjunto de dados A, foi realizada a estimação dos parâmetros dos modelos a serem discriminados através da função de mínimos quadrados ponderados, dada pela Equação (3.21). Como o erro experimental é constante, o uso desta função e da função de mínimos quadrados levam às mesmas estimativas paramétricas, porém, devido ao fato de ser normalizada pela variância experimental de C_e , o uso da função de mínimos quadrados ponderados é vantajoso pois permite a avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo através da realização de um teste χ^2 . Os valores das funções objetivo para cada modelo, bem como suas probabilidades absolutas, ϕ_m , e relativas, P_m , são mostrados na Tabela 8. Nesta tabela também são apresentados os valores da variável χ^2 crítica, $\chi_{v,95\%}^2$, obtida usando um nível de confiança de 95% e graus de liberdade, v , iguais a $NE - NP$, onde NE é o número total de experimentos realizados e NP é o número de parâmetros do modelo avaliado.

Tabela 8: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados A.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	9,56	18,31	0,480	0,218
Freundlich	27,63	18,31	0,002	0,001
Sips	9,26	16,92	0,414	0,188
Redlich-Peterson	9,25	16,92	0,414	0,188
Toth	9,26	16,92	0,414	0,188
Jovanovich	18,28	18,31	0,050	0,023
Temkin	23,02	18,31	0,011	0,005
Khan	9,25	16,92	0,414	0,188

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, é possível observar que, dentre os modelos avaliados, apenas as isotermas de Freundlich e Temkin não se ajustam adequadamente aos dados experimentais. Esses dois modelos são justamente os com menor probabilidade absoluta e relativa, que também indicam a qualidade de ajuste aos dados experimentais. Com base nisso, são descartadas essas duas isotermas, sendo realizado, então, o planejamento de experimentos para a discriminação entre os modelos restantes, segundo o critério apresentado na Equação (3.22). Este processo é realizado mantendo V/M fixo em 1 L/g, tendo como variável de busca apenas a concentração inicial, ou utilizando V/M e C_0 simultaneamente como variáveis de busca. Os resultados do planejamento de experimentos quando V/M é mantido constante são mostrados na Tabela 9, onde $\hat{D}_{m,n}$ representa o valor do discriminante na condição experimental selecionada. É possível observar os modelos a serem discriminados são os modelos de Langmuir e Jovanovich, que são os modelos com maior e menor probabilidades relativas, respectivamente, dentre os modelos não descartados anteriormente. É importante ressaltar, contudo, que essas probabilidades não estão sendo contabilizadas para o cálculo de $\hat{D}_{m,n}$, já que o planejamento de experimentos foi realizado com Z igual a 0.

Tabela 9: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ e I ₃	-	-	-	-
A ₄	1	1000,0	2,8719	L e J

O experimento adicional planejado foi, então, executado em quadruplicata, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 10. Neste experimento fez-se o uso da Solução Mãe 1, assim como os experimentos iniciais. Novamente, é realizada a comparação da variância de C_e para essa nova condição experimental com as variâncias dos dados iniciais, a fim de avaliar se estas são estatisticamente equivalentes ou não, através de um teste F com 95% de confiança. Os resultados deste teste F são mostrados na Tabela 11, onde cada condição experimental inicial é comparada à variância do novo experimento. É possível observar que a variância do experimento I₁ não é equivalente à variância do experimento adicional realizado, de forma que, agora, há o indício de que a variância experimental pode não ser constante na região experimental analisada. Mesmo assim, foi assumida como verdadeira a hipótese de que o erro experimental é constante e foi calculada a variância experimental de C_e média para o novo conjunto de dados disponíveis, resultando em:

$$\bar{\sigma}^2 = 2,5870 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.26)$$

Tabela 10: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{C_e}^2$ (mg ² /g ²)
A ₄	931,1841	7,08194	7,05629

Tabela 11: Teste F com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I ₁ /A ₄	0,05176	0,0648	15,4392
I ₂ /A ₄	0,31352	0,0648	15,4392
I ₃ /A ₄	0,09592	0,0648	15,4392

Com os dados experimentais adicionais e a variância média dada pela Equação (4.26) são obtidas, então, as estimativas dos parâmetros de todos modelos avaliados, mesmo aqueles descartados e desconsiderados durante a etapa de planejamento de experimentos. Os resultados são apresentados na Tabela 12, mostrando que os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan apresentam previsões muito próximas às obtidas pela isoterma de Freundlich, se ajustando melhor aos dados experimentais do que o restante dos modelos. Ainda, nota-se que nesse caso nenhum modelo dentre os estudados se ajusta adequadamente aos dados disponíveis até então, de forma que o processo de discriminação de modelos deve ser interrompido. As isotermas resultantes são mostradas na Figura 35, onde é possível avaliar visualmente o ajuste destas aos dados experimentais. Devido ao fato de que o erro experimental é considerado como sendo constante, todos os pontos experimentais apresentam o mesmo peso durante o processo de estimação de parâmetros. Contudo, como visto anteriormente, os dados experimentais adicionais apresentam um erro experimental maior, especialmente quando comparados aos dados da condição experimental I₁, de forma que as isotermas não consigam se ajustar adequadamente a todos pontos experimentais disponíveis, acarretando no aumento da função objetivo.

Tabela 12: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados A, com erro experimental constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	165,45	23,68	0,000	0,000
Freundlich	26,44	23,68	0,023	0,285
Sips	26,44	22,36	0,015	0,186
Redlich-Peterson	26,44	22,36	0,015	0,186
Toth	27,07	22,36	0,012	0,153
Jovanovich	335,47	23,68	0,000	0,000
Temkin	39,33	23,68	0,000	0,004
Khan	26,44	22,36	0,015	0,186

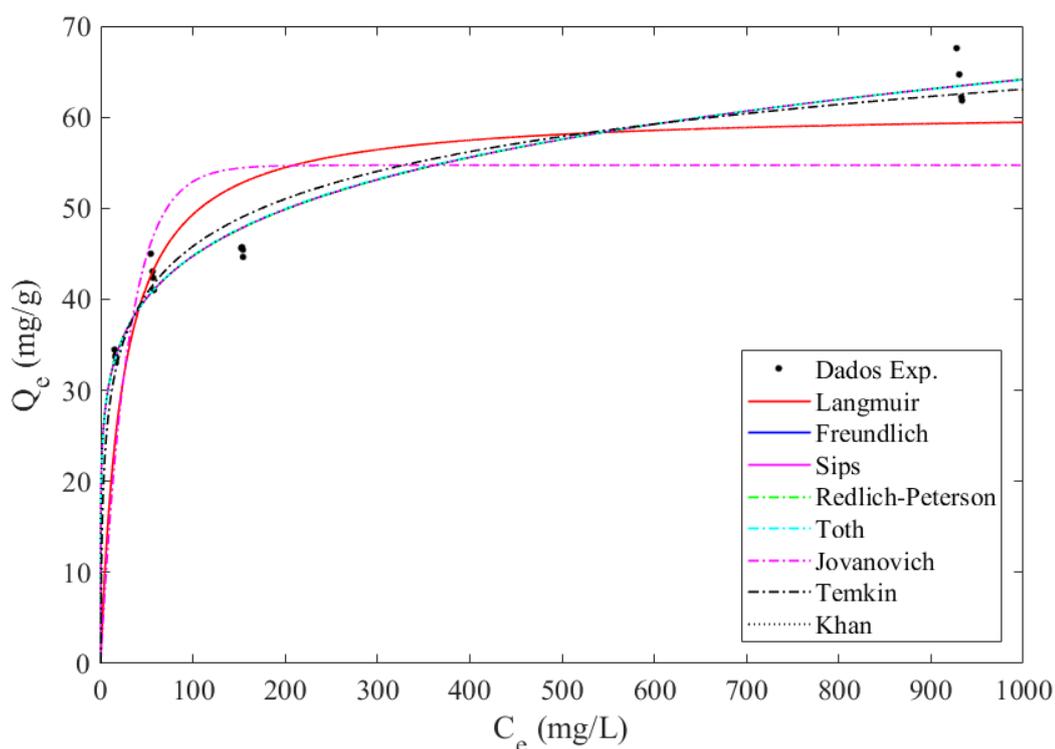


Figura 35: Isothermas obtidas considerando os dados adicionais obtidas do planejamento de experimentos com V/M fixo para o conjunto de dados A, com erro experimental constante.

Realizando o planejamento de experimentos quando C_0 e V/M atuam como variáveis de busca, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 13. A condição experimental selecionada consiste na seleção da concentração máxima e na seleção de uma razão V/M igual à mínima da faixa de valores utilizadas para cada uma destas variáveis. É possível notar também que esta condição experimental fornece um valor elevado para o discriminante $\hat{D}_{m,n}$, indicando que a discriminação entre os modelos de Langmuir e Jovanovich é possível. Como V/M representa a inclinação da reta que descreve o balanço de massa sobre o adsorvente, é de se esperar que valores menores dessa variável levam à maiores diferenças entre as concentrações de equilíbrio preditas pelos modelos avaliados, o que justifica o valor encontrado para $\hat{D}_{m,n}$.

Tabela 13: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados A quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ e I ₃	-	-	-	-
A ₄	0,1	1000,0	143,824	L e J

Os resultados obtidos após a execução do experimento A₄, no qual foi utilizada a Solução Mãe 1 para o preparo dos sistemas de adsorção, são mostrados na Tabela 14, onde é possível observar um grande aumento na variância de C_e , quando comparada às variâncias obtidas para as condições experimentais iniciais, mostradas na Tabela 5. Os dados obtidos são representados graficamente na Figura 36, onde as linhas pontilhadas representam a Equação (4.13) para cada condição experimental. No caso do experimento adicional é possível observar que a seleção de uma razão V/M menor, o que reduz o ângulo da reta que representa o balanço de massa sobre o adsorvente, resulta na obtenção de medidas experimentais de C_e com maior dispersão. Contudo, como é possível observar na Tabela 14 e na Figura 36, há uma redução na dispersão das medidas experimentais de Q_e , também devido ao menor ângulo. Como Q_e é obtido pelo uso da Equação (4.13), a variância desta variável estará relacionada à variância de C_e por:

$$\sigma_{Q_e}^2 = \left(\frac{V}{M} \right)^2 \sigma^2 \quad (4.27)$$

se assumirmos que os erros associados às variáveis restantes, C_0 , V e M , são desprezíveis (CASSOL, *et. al.*, 2014). Portanto, fica evidente a relação entre a razão V/M e a variância de Q_e , que justifica sua redução à medida que valores menores de V/M são utilizados.

Tabela 14: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A com erro experimental constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)
A ₄	531,8863	153,19553	1,34272

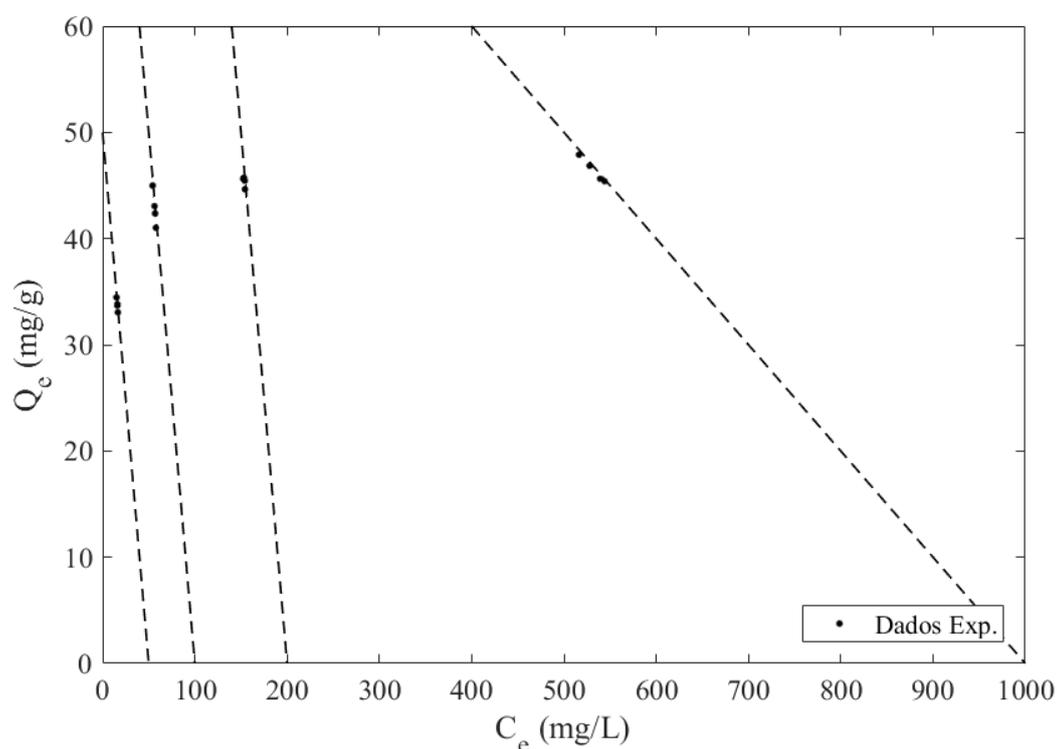


Figura 36: Dados experimentais após a adição dos dados experimentais da condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A.

Para avaliar de forma objetiva se a variância de C_e dos dados experimentais adicionais é de fato equivalente ou não às variâncias dos dados iniciais do conjunto A, é realizado um teste F comparado cada uma destas variâncias. Os resultados deste teste são mostrados na Tabela 15, onde é possível observar que de fato essa nova variância não pode ser considerada equivalente a nenhuma das variâncias obtidas com os dados iniciais. Portanto, quando há a variação da razão V/M , a hipótese de que o erro experimental permanece constante não é válida. Assumindo, porém, que essa hipótese não seja descartada, foi realizado o cálculo da variância média, de acordo com a Equação (3.16), resultando em:

$$\bar{\sigma}^2 = 39,11541 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.28)$$

que é utilizada para a estimação dos parâmetros dos modelos estudados com os novos dados experimentais.

Tabela 15: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A, quando o erro experimental é constante.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I_1/A_4	0,00239	0,0648	15,4392
I_2/A_4	0,01449	0,0648	15,4392
I_3/A_4	0,00443	0,0648	15,4392

As funções objetivo e as probabilidades absolutas e relativas de cada modelo, quando são adicionados os novos dados experimentais aos dados iniciais, são mostradas na Tabela 16. Podemos ver que, nesse caso, todos os modelos se ajustam adequadamente aos dados experimentais, segundo o teste χ^2 realizado. Como a variância média calculada é elevada, as funções objetivo passam a apresentar valores menores, tendo em vista que estas funções consistem da soma dos quadrados dos resíduos de cada modelo normalizada pela variância experimental.

Tabela 16: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	10,56	23,68	0,720	0,141
Freundlich	12,71	23,68	0,550	0,108
Sips	10,53	22,36	0,650	0,128
Redlich-Peterson	10,53	22,36	0,650	0,128
Toth	10,53	22,36	0,650	0,128
Jovanovich	11,46	23,68	0,650	0,128
Temkin	12,43	23,68	0,571	0,112
Khan	10,53	22,36	0,650	0,128

As isotermas obtidas ao levar em consideração os dados adicionais são mostrados na Figura 37. É possível observar nesta figura que algumas isotermas apresentam predições bastante diferentes das demais, como a isoterma de Jovanovich, por exemplo, que claramente não descreve os dados experimentais de forma tão adequada quanto a isoterma de Langmuir. Ocorre, aqui, que todos modelos descrevem os dados experimentais satisfatoriamente em relação ao erro experimental encontrado, que é elevado e igual para cada condição experimental, de forma que não ocorra a discriminação entre o par de modelos selecionado.

Além disso, mesmo os modelos de Freundlich e Temkin, que haviam sido descartados após a estimação de parâmetros com os dados iniciais, passam a ser considerados como adequados para a descrição dos dados experimentais disponíveis, demonstrando que o uso de uma variância média quando V/M e C_0 atuam como variáveis de planejamento, de forma simultânea, dificulta a diferenciação entre os modelos avaliados, impossibilitando sua discriminação.

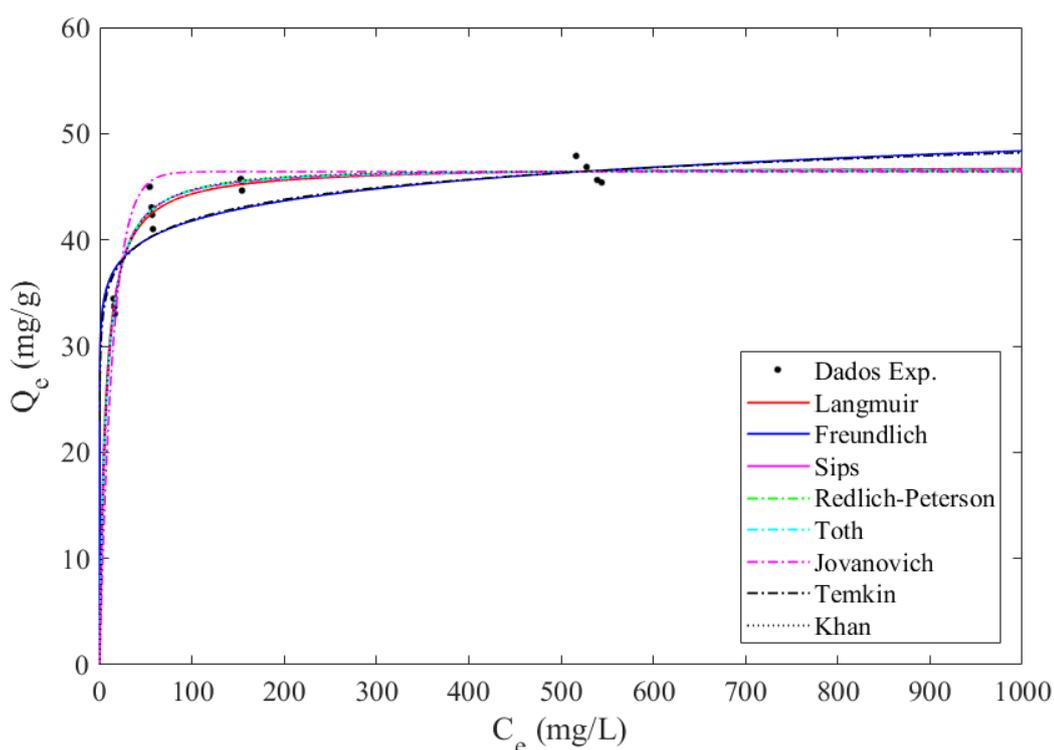


Figura 37: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados A.

5.1.2 Conjunto de dados B

Tomando agora o conjunto de dados B, que consiste dos experimentos I_2 , I_3 e I_4 , é realizada a estimação de parâmetros dos modelos avaliados com os dados iniciais, assumindo que a variância experimental de C_e é constante e dada pela variância média encontrada na Tabela 7. Os resultados da estimação de parâmetros inicial são encontrados na Tabela 17. Nota-se aqui que apenas os modelos de Langmuir e Jovanovich não se ajustam adequadamente aos dados experimentais, de acordo com o teste χ^2 . Diferente do conjunto de dados anterior, os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan apresentam previsões muito próximas às obtidas pelo modelo de Freundlich, já que apresentam funções objetivo muito próximas à deste modelo. O valor obtido para a função objetivo do modelo de Sips é ligeiramente maior do que o valor

obtido para a isoterma de Freundlich devido à maior dificuldade na obtenção dos valores ótimos para os parâmetros do modelo, já que o parâmetro K_S tende a zero nesse caso, dificultando os cálculos numéricos utilizados durante o processo de estimação de parâmetros.

Tabela 17: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados B.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	26,64	18,31	0,003	0,003
Freundlich	12,58	18,31	0,248	0,215
Sips	12,61	16,92	0,181	0,157
Redlich-Peterson	12,58	16,92	0,182	0,158
Toth	12,76	16,92	0,174	0,151
Jovanovich	51,36	18,31	0,000	0,000
Temkin	13,79	18,31	0,183	0,158
Khan	12,58	16,92	0,182	0,158

Descartando os modelos de Langmuir e Jovanovich, é realizado o planejamento de experimentos com as mesmas metodologias utilizadas para o conjunto de dados anterior. Os resultados do planejamento de experimentos quando apenas C_0 é a variável de busca são apresentados na Tabela 18. Nesse caso, é possível observar que é selecionada uma condição experimental que forneça mais informações na região de baixas concentrações das isotermas a serem discriminadas, que são as isotermas de Freundlich e Temkin. Apesar de representar a condição experimental que maximiza o discriminante $\hat{D}_{m,n}$, este valor é menor do que 1, indicando que não é possível a discriminação entre os modelos nesse caso.

Tabela 18: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
B ₄	1	32,1333	0,3232	F e Tm

Executando o experimento resultante do planejamento de experimentos, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 19. O preparo dos sistemas de adsorção, nesse caso, foi

realizado utilizando a Solução Mãe 2, a qual apresenta a absorvidade mostrada na Tabela 1. Percebe-se, aqui, que há a obtenção de uma variância de menor valor, quando comparada às variâncias das condições experimentais iniciais deste conjunto de dados. Para avaliar estatisticamente a similaridade dessas variâncias é realizado um teste F, sendo os resultados encontrados na Tabela 20. Esses resultados mostram que apenas a variância para a condição experimental inicial I₄, correspondente ao uso de uma concentração inicial de 500 mg/L, não pode ser considerada equivalente à variância apresentada na Tabela 19. Vale ressaltar que as variâncias apresentadas aqui são determinadas com um número de réplicas limitado, que podem levar à obtenção de variâncias que não correspondam com tanta precisão a variância real da variável C_e nas condições avaliadas. De qualquer forma, o número de réplicas utilizado aqui possibilita uma avaliação, mesmo que aproximada, do erro experimental em cada condição experimental utilizada, o que não é encontrado na maioria dos trabalhos envolvendo o estudo dos parâmetros de isothermas de adsorção (CASSOL, *et. al.*, 2014).

Tabela 19: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)
B ₄	3,3974	0,27480	0,23969

Tabela 20: Teste F com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados B quando o erro experimental é constante.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I ₂ /B ₄	8,0797	0,0648	15,4392
I ₃ /B ₄	2,4719	0,0648	15,4392
I ₄ /B ₄	15,4805	0,0648	15,4392

Assumindo que a hipótese de que todas variâncias encontradas até aqui, para o conjunto de dados B, são equivalentes e que o erro experimental pode ser considerado como sendo constante, é realizado o cálculo da variância média levando em conta os novos dados experimentais adquiridos, resultando no valor dado pela Equação (4.29), que é, então, utilizada para que sejam obtidas as estimativas dos parâmetros dos modelos estudados. Os resultados do processo de estimação de parâmetros com os dados adicionais são mostrados na Tabela 21, onde percebe-se que não houve a discriminação entre os modelos de Freundlich e Temkin, como indicado pelo valor do discriminante mostrado na Tabela 18. Agora, os modelos Sips,

Redlich-Peterson e Khan não apresentam mais previsões similares às obtidas com o modelo de Freundlich e apenas os modelos de Langmuir e Jovanovich não se ajustam adequadamente aos dados experimentais disponíveis, da mesma forma que quando apenas os dados iniciais foram considerados. O que ocorre aqui é que a informação adquirida sobre o comportamento do sistema na concentração inicial de 32,1333 mg/L e $V/M = 1$ L/g leva à diferenciação entre o modelo de Freundlich e os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan, enquanto os modelos de Freundlich e Temkin acabam por apresentar funções objetivo mais próximas, indicando que descrevem os dados experimentais com uma qualidade similar, mas não igual.

$$\bar{\sigma}^2 = 1,85711 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.29)$$

Tabela 21: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejado com V/M fixo para o conjunto de dados B, com erro experimental constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	79,77	23,68	0,000	0,000
Freundlich	18,68	23,68	0,177	0,161
Sips	18,02	22,36	0,157	0,142
Redlich-Peterson	16,98	22,36	0,200	0,182
Toth	17,88	22,36	0,162	0,147
Jovanovich	125,96	23,68	0,000	0,000
Temkin	18,11	23,68	0,202	0,183
Khan	16,90	22,36	0,204	0,185

Utilizando agora V/M e C_0 como as variáveis de busca no processo de planejamento de experimentos, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 22. Percebe-se que, de forma similar ao caso do conjunto de dados A, há a seleção de uma razão V/M igual à razão mínima da região experimental utilizada, porém com uma concentração inicial de valor intermediário. Novamente o valor do discriminante é menor do que 1, porém apenas ligeiramente nesse caso. Os modelos a serem discriminados são os mesmos do caso onde apenas C_0 é a variável de planejamento. A condição experimental selecionada, devido ao valor baixo de V/M e C_0 intermediário, corresponde a obtenção e informações sobre a região de baixas concentrações de equilíbrio da região experimental utilizada, assim como nos resultados apresentados anteriormente para este conjunto de dados.

Tabela 22: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados B quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
B ₄	0,1	342,7350	0,9793	F e Tm

Os resultados obtidos após a execução deste experimento são apresentados na Tabela 23. Assim como no caso onde a razão entre V/M é constante, este experimento foi realizado utilizando a Solução Mãe 2 para o preparo dos sistemas de adsorção avaliados, de forma que a determinação da concentração de equilíbrio resultante deve ser obtida utilizando a absortividade apresentada na Tabela 1, referente à solução mencionada. Da mesma forma que o caso do conjunto de dados A, fica evidente o quanto a variância de C_e é alterada com a diminuição da razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente. Assim como no caso anterior, à medida que V/M diminui, o erro experimental em C_e aumenta consideravelmente, enquanto o erro em Q_e diminui, pelos mesmos motivos já discutidos. O aumento no erro das medidas experimentais de C_e fica bastante evidente ao analisar graficamente os dados obtidos para com o planejamento de experimentos mostrado na Tabela 23. Esses dados são mostrados na Figura 38, onde observa-se a maior dispersão das medidas experimentais da concentração de equilíbrio provenientes da condição experimental adicional.

Tabela 23: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B com erro constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)
B ₄	29,3250	178,3968	1,8015

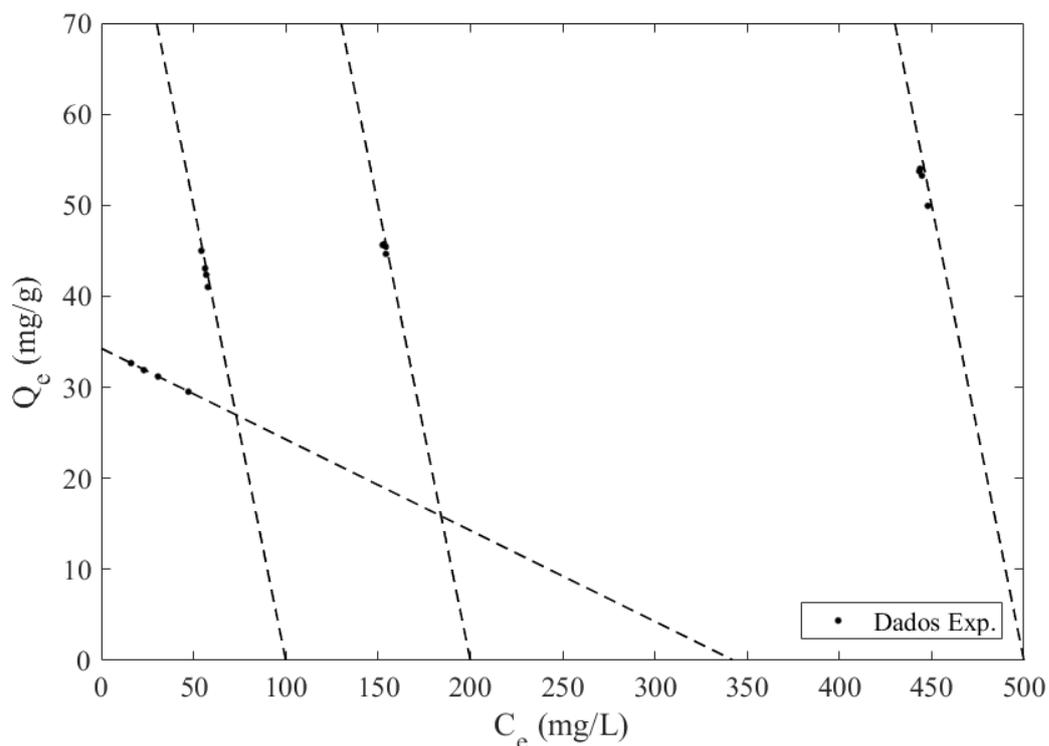


Figura 38: Dados experimentais após a adição dos dados experimentais da condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B.

Assim como nos outros casos, foi realizado um teste F para a comparação das variâncias de cada condição experimental de forma objetiva, sendo os resultados apresentados na Tabela 24. Fica evidente que as variâncias de nenhuma das condições experimentais iniciais, do conjunto de dados B, é estatisticamente equivalente à variância apresentada na Tabela 23. Contudo, para possibilitar a avaliação da discriminação entre as isotermas estudadas para o caso de um erro experimental constante, assume-se válida a hipótese de que a variância experimental de C_e pode ser dada por uma variância média, calculada pela Equação (4.25). O valor obtido nesse caso é apresentado na Equação (4.30), podendo, então, ser usado para estimação de parâmetros e avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo aos dados experimentais disponíveis.

Tabela 24: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B, quando o erro experimental é constante.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I_2/B_4	0,01245	0,0648	15,4392
I_3/B_4	0,00381	0,0648	15,4392
I_4/B_4	0,02385	0,0648	15,4392

$$\bar{\sigma}^2 = 46,3876 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.30)$$

Na Tabela 25 são mostrados os resultados do processo de estimação de parâmetros dos modelos estudados e a avaliação estatística da qualidade de ajuste destes aos dados experimentais. Assim como no caso do conjunto de dados A, quando é selecionado um valor baixo para a razão V/M , todos os modelos passam a ser considerados adequados para a descrição dos dados experimentais disponíveis. Isso ocorre devido ao fato de que é assumido que o erro experimental é constante e dado pela Equação (4.30). Com isso, mesmo modelos que inicialmente eram considerados inadequados e haviam sido descartados passam agora a representar os dados experimentais satisfatoriamente, de acordo com os resultados do teste χ^2 apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados B.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	13,23	23,68	0,508	0,149
Freundlich	15,66	23,68	0,334	0,098
Sips	13,21	22,36	0,431	0,126
Redlich-Peterson	13,22	22,36	0,431	0,126
Toth	13,23	22,36	0,430	0,126
Jovanovich	14,20	23,68	0,435	0,127
Temkin	14,48	23,68	0,415	0,121
Khan	13,21	22,36	0,432	0,126

Na Figura 39 são apresentadas as isotermas resultantes do processo de estimação realizado acima. Fica evidente aqui, de forma similar ao caso do conjunto de dados A, que alguns modelos apresentam um ajuste aos dados experimentais claramente superior a outros, como os modelos de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Toth e Khan, por exemplo, apesar de todos serem adequados segundo o teste χ^2 realizado. Ainda, nota-se que os modelos que deveriam ser discriminados, ou seja, os modelos de Freundlich e Temkin, acabam por ter seus parâmetros reajustados de forma que permaneçam com funções objetivo próximas entre si. Por fim, o fato de se considerar o erro experimental constante, não só afeta na seleção da condição experimental que possibilita a discriminação entre os modelos, mas também nos valores dos

parâmetros obtidos após a aquisição das medidas experimentais nessa condição. Assim, os modelos com menores funções objetivo na Tabela 25 poderiam não se ajustar adequadamente aos dados experimentais caso fosse considerado a variância experimental de cada condição durante o processo de estimação de parâmetros, já que as curvas que representam estes modelos não predizem justamente os dados com menor dispersão. Portanto, além de ser inválida, como mostrado pelas comparações entre as variâncias de cada condição experimental, a hipótese de que o erro experimental é constante em toda região experimental analisada pode dificultar a discriminação entre os modelos avaliados.

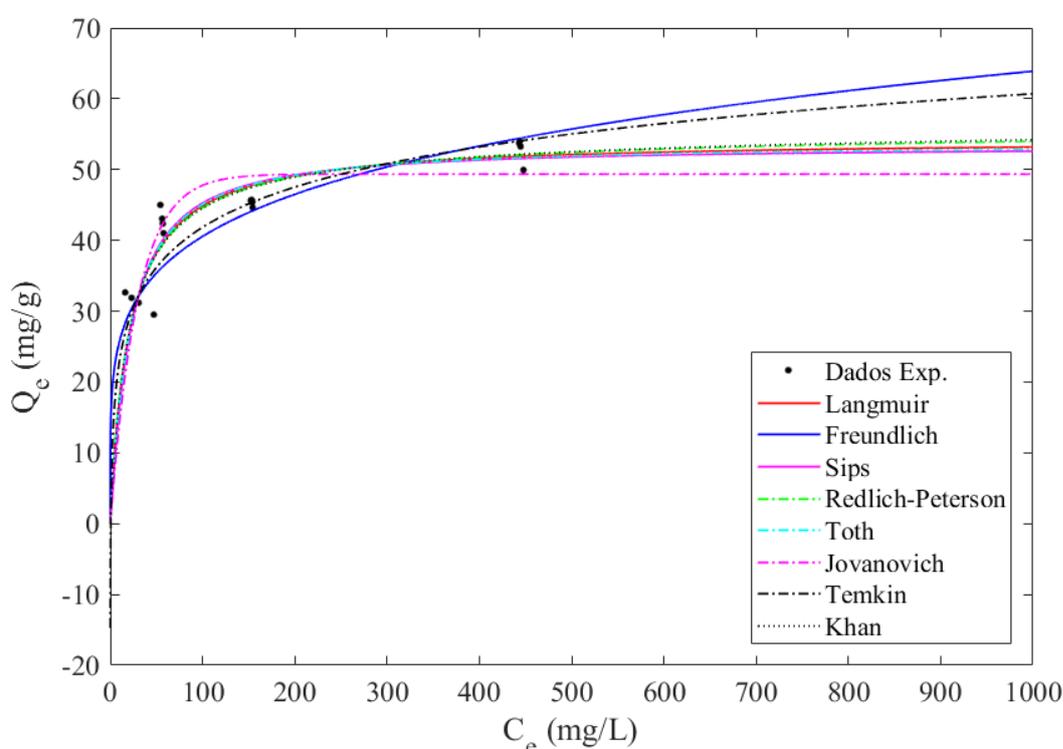


Figura 39: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados B.

5.1.3 Conjunto de dados C

Analisando o conjunto de dados C, que corresponde ao uso de todos dados experimentais iniciais disponíveis, é realizada a estimação dos parâmetros dos modelos estudados. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 26. Da mesma forma que nos casos anteriores, o processo de estimação de parâmetros foi realizado assumindo que a variância de C_e é constante e dada pelo valor encontrado na Tabela 6 para esse conjunto de dados. De acordo com os resultados presentes na Tabela 25 é possível observar que os modelos de Langmuir e

Jovanovich não se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais, apresentando valores para as suas respectivas funções objetivo maiores do que o valor crítico dado por $\chi_{v,95\%}^2$, com um nível de confiança de 95% e $NE-NP$ graus de liberdade.

Tabela 26: Resultados da estimação de parâmetros inicial com variância constante para o conjunto de dados C.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	45,87	23,68	0,000	0,000
Freundlich	21,72	23,68	0,084	0,125
Sips	20,20	22,36	0,090	0,133
Redlich-Peterson	18,69	22,36	0,133	0,197
Toth	20,01	22,36	0,095	0,140
Jovanovich	104,86	23,68	0,000	0,000
Temkin	19,85	23,68	0,135	0,200
Khan	18,53	22,36	0,138	0,205

Descartando os modelos citados no parágrafo anterior e realizando o planejamento de experimentos com V/M igual a 1 L/g e C_0 como a variável de planejamento, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 27. No caso avaliado aqui, foi selecionada uma condição experimental que consiste no uso de baixas concentrações iniciais, a fim de discriminar os modelos de Freundlich e Khan, que são os modelos com menor e maior probabilidades absolutas dentre os modelos considerados durante a etapa de planejamento. O discriminante obtido é maior do que 1, indicando que é possível a discriminação entre o par de modelos mencionado.

Tabela 27: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
C ₅	1	27,2982	1,6322	F e K

Definida a condição experimental que maximiza o critério de planejamento utilizado, é realizada a execução desse experimento, com o mesmo número de réplicas dos experimentos

anteriores. Todos experimentos planejados para o conjunto de dados C, considerando o erro experimental constante, foram executados utilizando Solução Mãe 1 para o preparo dos sistemas de adsorção a serem analisados. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 28, onde percebe-se a diminuição da variância de C_e para valores baixos de concentração inicial, quando V/M permanece constante, assim como já observado no caso do conjunto de dados B. Para avaliar se essa variância é equivalente às demais, é realizado um teste F, da mesma forma que nos casos anteriores. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 29, mostrando que apenas as condições experimentais I_4 e C_5 não apresentam variâncias estatisticamente equivalentes entre si, que correspondem às condições de maior e menor concentrações iniciais dentre as utilizadas. Os mesmos fatores apontados no caso do planejamento de experimentos para o conjunto de dados B, com C_0 atuando como variável de busca, são válidos, ou seja, as variâncias apresentadas são obtidas de um conjunto de réplicas limitado. Assim, algumas das condições experimentais que aqui são consideradas como tendo variâncias equivalentes poderiam não o ser caso um número de réplicas maior fosse utilizado, aumentando os graus de liberdade e precisão das variâncias calculadas.

Tabela 28: Resultados do experimento planejado com V/M fixo para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{C_e}^2$ (mg ² /g ²)
C_5	1,6831	0,23232	0,1

Tabela 29: Teste F entre as variâncias das três condições iniciais e a condição adicional planejada quando V/M é constante para o conjunto de dados C.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I_1/C_5	1,5777	0,0648	15,4392
I_2/C_5	9,5570	0,0648	15,4392
I_3/C_5	2,9239	0,0648	15,4392
I_4/C_5	18,3109	0,0648	15,4392

Considerando válida a hipótese de que o erro experimental é constante na região experimental estudada, é obtida a variância média de C_e contabilizando os dados experimentais adicionais obtidos, resultando em:

$$\bar{\sigma}^2 = 1,5505 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.31)$$

que pode ser utilizada para a estimação dos parâmetros dos modelos com os novos dados experimentais adquiridos. Os resultados obtidos do processo de estimação de parâmetros são mostrados na Tabela 30, onde percebe-se que não houve a discriminação dos modelos indicados pelo planejamento de experimentos.

Tabela 30: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo para o conjunto de dados C , com erro experimental constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	104,12	28,87	0,000	0,000
Freundlich	26,91	28,87	0,081	0,160
Sips	25,34	27,59	0,087	0,173
Redlich-Peterson	25,94	27,59	0,075	0,150
Toth	25,32	27,59	0,088	0,174
Jovanovich	203,18	28,87	0,000	0,000
Temkin	26,00	28,87	0,100	0,198
Khan	26,09	27,59	0,073	0,145

Uma razão para o fato de não haver a discriminação entre os modelos de Freundlich e Khan se deve no fato de que o erro experimental foi considerado constante durante a etapa de planejamento de experimentos, o que pode ter levado à seleção de uma condição experimental que pode não corresponder à que otimiza o discriminante $\hat{D}_{m,n}$ de fato. Ainda, comparando as isotermas de Freundlich e Khan obtidas com os dados iniciais com as obtidas quando se adicionam as medidas experimentais do experimento planejado, mostradas na Figura 40, é possível observar que ambos modelos sofrem alterações nos valores de seus parâmetros que possibilitam um ajuste mais adequado aos dados existentes, se tornando bastante próximos. Isso é refletido nos valores das funções objetivo destes modelos, que passam a apresentar valores mais próximos quando são contabilizados os dados experimentais adicionais.

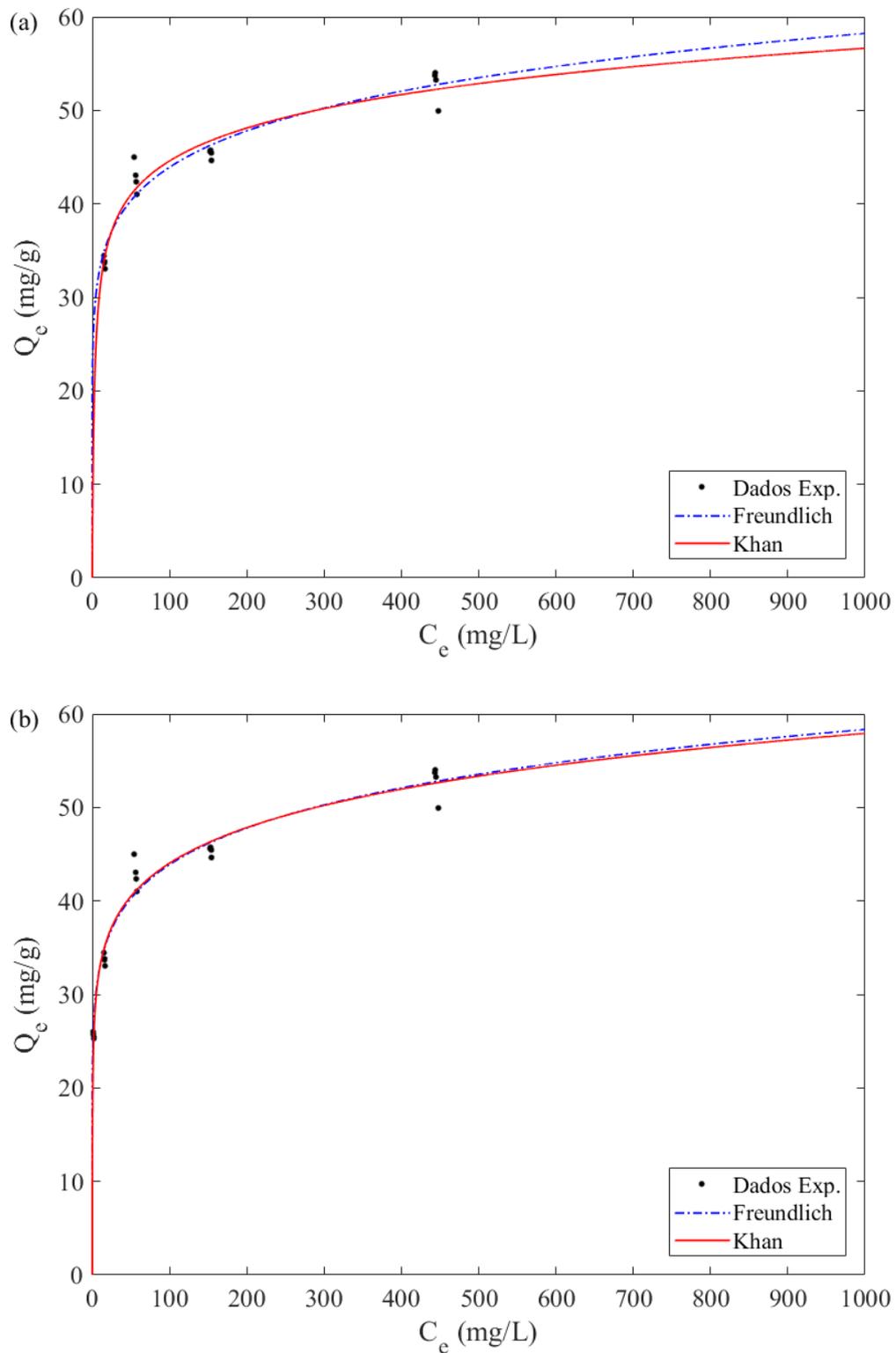


Figura 40: Isothermas de Freundlich e Khan obtidas com os dados iniciais (a) e com a adição do experimento selecionado na etapa de planejamento (b), para o conjunto de dados C.

Usando agora as variáveis V/M e C_0 como variáveis de busca durante o processo de planejamento de experimentos, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 31. Nesse caso

é selecionada uma concentração inicial igual a concentração máxima da região experimental analisada, associada a um valor baixo de V/M . Comparando com o resultado do planejamento anterior, quando V/M é constante e igual a 1 L/g, é possível notar que o valor de $\hat{D}_{m,n}$ é maior. Isso decorre da definição das variáveis dependentes e independentes do sistema estudado. Como aqui C_e é a variável dependente do sistema, o processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos irá selecionar as condições experimentais que forneçam a maior diferença entre as concentrações de equilíbrio previstas por dois modelos rivais em relação aos erros experimentais e de predição de cada modelo. Portanto, como a concentração de equilíbrio é obtida pela solução da Equação (4.32), onde se substitui $Q_e(C_e)$ pela isoterma sendo avaliada, valores menores de V/M levarão a concentrações de equilíbrio mais distantes entre dois modelos rivais. Esse comportamento é válido para qualquer conjunto de dados, desde que a concentração de equilíbrio seja usada como a variável dependente do sistema, enquanto C_0 , V e M são as variáveis independentes.

$$\frac{V}{M}(C_0 - C_e) = Q_e(C_e) \quad (4.32)$$

Tabela 31: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados C quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento e o erro experimental é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
C ₅	0,1603	1000,0	5,4336	F e S

Os resultados obtidos após a execução do experimento planejado acima são mostrados na Tabela 32. Novamente, a seleção de uma razão V/M menor levou a um grande aumento da variância experimental de C_e , enquanto a variância de Q_e se manteve em um valor menor. Nesse caso, todas as variâncias das condições experimentais iniciais do conjunto de dados C são diferentes da variância obtida dos pontos experimentais adicionais, de acordo com o teste F mostrado na Tabela 33. Portanto, assim como nos outros casos onde houve a seleção de valores baixos de V/M , é evidente que a hipótese de que o erro experimental é constante em toda região experimental analisada não é válida.

Tabela 32: Resultados do experimento planejado quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados C com erro constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{\bar{C}_e}^2$ (mg ² /g ²)
C ₅	675,8404	186,63358	4,69222

Tabela 33: Teste F para a condição experimental adicional quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados C, quando o erro experimental é constante.

Comparação	F_0	$F_{inf.}$	$F_{sup.}$
I ₁ /C ₅	0,0020	0,0648	15,4392
I ₂ /C ₅	0,0119	0,0648	15,4392
I ₃ /C ₅	0,0036	0,0648	15,4392
I ₄ /C ₅	0,0228	0,0648	15,4392

Assumindo, porém, que o erro experimental é de fato constante, é realizado o cálculo da variância média para o conjunto de dados C com os dados adicionais do experimento planejado, dada pela Equação (4.33). Usando esta variância, é realizada a estimação dos parâmetros dos modelos avaliados, sendo os resultados mostrados na Tabela 34. De forma similar aos outros casos onde V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento, todos os modelos avaliados passam, agora, a representar adequadamente os dados experimentais, de acordo com o teste χ^2 realizado.

$$\bar{\sigma}^2 = 38,8308 \text{ mg}^2/\text{L}^2 \quad (4.33)$$

Tabela 34: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados C.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	16,44	28,87	0,562	0,135
Freundlich	16,77	28,87	0,539	0,123
Sips	15,60	27,59	0,553	0,133
Redlich-Peterson	15,63	27,59	0,550	0,133
Toth	15,60	27,59	0,553	0,133
Jovanovich	21,10	28,87	0,275	0,066
Temkin	16,33	28,87	0,569	0,137
Khan	15,63	27,59	0,550	0,133

Novamente, essa situação decorre do uso de uma variância constante e elevada para a estimação de parâmetros. Como a função objetivo é definida pela ponderação da soma dos quadrados de um modelo pela variância experimental de C_e , o uso da variância dada pela Equação (4.33) reduz os valores das funções objetivo de todos modelos de forma considerável, dificultando a avaliação da qualidade de ajuste aos dados experimentais. As isotermas obtidas após a aquisição dos dados experimentais adicionais são mostradas na Figura 41. Nota-se que os modelos de Freundlich e Sips tem predições bastante próximas na região dos dados da condição experimental planejada, se diferenciando em concentrações mais baixas. É possível notar também que modelos como o de Langmuir e Jovanovich aparentam ter um ajuste menor aos dados experimentais do que os demais modelos, já que não são capazes de prever a condição experimental I_3 , apesar de serem considerados adequados de acordo com o teste χ^2 . Mais uma vez, o uso de uma variância constante afeta drasticamente as estimativas paramétricas, pois todos os dados experimentais apresentam o mesmo peso durante o processo de estimação de parâmetros, independente da dispersão associada a cada condição experimental.

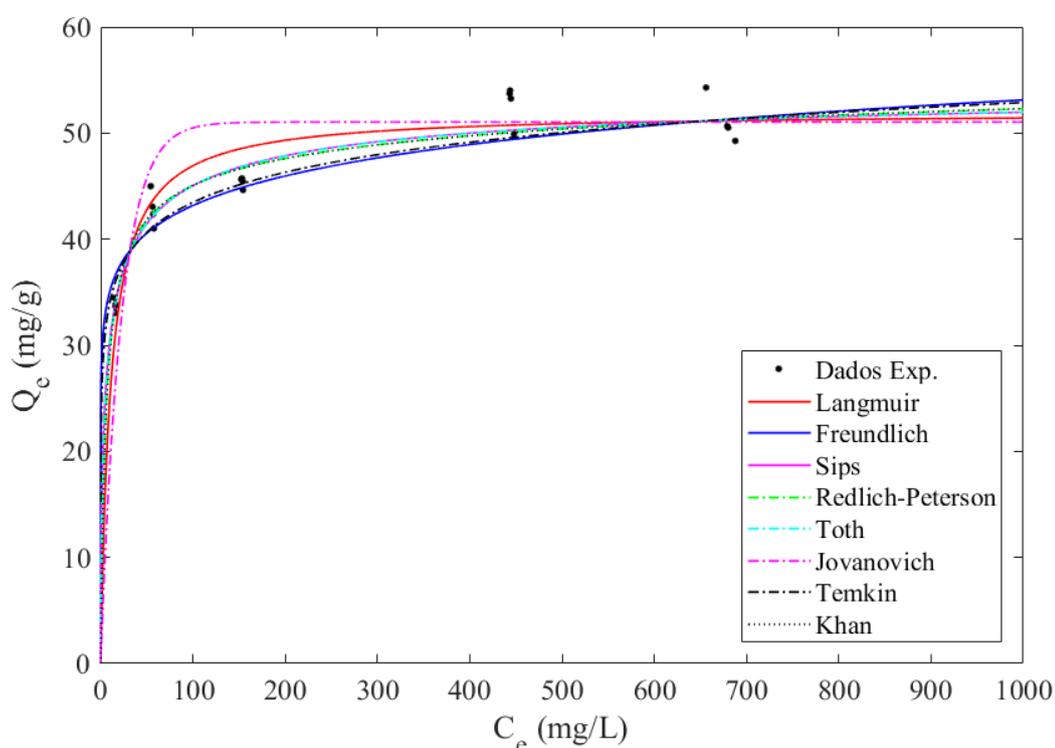


Figura 41: Isotermas obtidas com os dados adicionais do planejamento de experimentos quando V/M e C_0 atuam variáveis de busca, para o conjunto de dados C .

Ao analisar todos resultados apresentados até aqui, é possível observar que a hipótese de que o erro experimental da variável independente do sistema, C_e , é constante pode ser válida

apenas para faixas restritas de C_0 , quando se mantém a razão entre o volume de solução e massa de adsorvente fixa. Isso é suportado pelos resultados das comparações entre as variâncias de condições experimentais com concentrações iniciais baixas com as de experimentos realizados com valores de concentrações iniciais elevados, como mostrado nas comparações entre as condições experimentais de $C_0 = 50$ mg/L e $C_0 = 1000$ mg/L, $C_0 = 32,133$ mg/L e $C_0 = 500$ mg/L, e $C_0 = 27,298$ mg/L e $C_0 = 500$ mg/L, mostradas na Tabelas 11, 20 e 29, respectivamente, mostrando que as variâncias dessas condições experimentais não são equivalentes. Nota-se também que com o aumento da concentração inicial utilizada há o aumento da variância experimental de C_e , mantendo-se V/M fixo. Deve-se observar que as variâncias apresentadas até aqui foram calculadas com base em um número limitado de réplicas em cada condição experimental, de forma que podem não representar acuradamente os valores reais destas variâncias. Além disso, com o aumento do número de réplicas, e conseqüente aumento no número de graus de liberdade do problema estudado, os limites inferiores e superiores dos testes F realizados serão alterados, de forma que algumas variâncias consideradas estatisticamente equivalentes podem passar a não ser mais. Por exemplo, se fossem realizadas 6 réplicas em cada condição experimental, os limites para o teste F, com um nível de confiança de 95%, seriam de 0,1399 e 7,1464, invalidando a hipótese de variâncias iguais para alguns dos pares de experimentos avaliados. Portanto, uma caracterização rigorosa do erro experimental é de grande importância para que a discriminação entre modelos, para o sistema estudado, seja possível.

Além dos fatores mencionados acima, é bastante clara a alteração da variância experimental de C_e quando são selecionados diferentes valores de V/M . Como observado, há um aumento dessa variância quando são utilizados valores pequenos de V/M , enquanto o oposto ocorre para valores maiores dessa variável. Um comportamento contrário é encontrado para a variável Q_e , ou seja, quanto menor for a razão V/M menor será a variância dessa variável. Como a seleção da condição experimental ótima durante o processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos é diretamente relacionada às diferenças entre as predições dos modelos avaliados, a definição da variável dependente do sistema pode afetar consideravelmente o plano experimental obtido. Quando C_e atua como a variável independente, serão selecionadas condições experimentais com valores menores de V/M pois, dessa forma, são obtidas maiores diferenças entre as predições dos modelos, em relação ao erro experimental e de predição de cada modelo. Contudo, como o erro experimental foi considerado como sendo constante, não é levado em consideração o aumento da variância de C_e quando se reduz a razão

V/M , o que dificulta a discriminação entre modelos. Logo, é de grande importância a avaliação da variância experimental da variável dependente como uma função das variáveis independentes, C_0 , V e M , para que sejam selecionadas condições experimentais que de fato possibilitem o maior potencial de discriminação entre dois modelos rivais.

5.2 CASO 2: ERRO EXPERIMENTAL VARIÁVEL

Como discutido na Seção 5.1, ao assumir que o erro experimental é constante a discriminação entre os modelos estudados é dificultada, especialmente quando V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento. Contudo, como indicado pelos resultados obtidos até então, o uso destas duas variáveis para a obtenção de planos experimentais pode ser vantajoso, tendo em vista que maiores diferenças entre as predições dos modelos podem ser obtidas para diferentes valores de V/M . A relação entre esta razão e os desvios entre os modelos dependerá da definição da variável dependente do sistema. Como mostrado anteriormente, quando C_e atua como a variável dependente, valores menores de V/M tendem a aumentar os desvios entre os modelos avaliados, enquanto o oposto é esperado para o caso onde Q_e atua como a variável dependente, sendo, em todos casos, as C_0 , M e V definidas como as variáveis independentes do sistema. Contudo, de acordo com os resultados obtidos, a variância experimental de C_e também dependerá da razão V/M , aumentando consideravelmente quando esta razão apresentar valores reduzidos. Portanto, é necessária a realização do planejamento de experimentos considerando o erro experimental como sendo uma função das variáveis independentes do sistema, permitindo uma avaliação aproximada a priori da variância experimental da variável dependente durante a etapa de planejamento de experimentos.

Nesse caso, o critério de planejamento passa a ser dado por:

$$\hat{D}_{m,n} = (P_m P_n)^z \frac{\left[\hat{C}_e^m(C_0, V/M) - \hat{C}_e^n(C_0, V/M) \right]_{NE+1}^2}{\sigma_{m,NE+1}^2 + \sigma_{n,NE+1}^2 + \hat{\sigma}_{m,NE+1}^2 + \hat{\sigma}_{n,NE+1}^2} \quad (4.34)$$

onde $\sigma_{m,NE+1}^2$ e $\sigma_{n,NE+1}^2$ são as variâncias "experimentais" de C_e avaliadas nas condições experimentais planejadas através da Equação (4.35) para os modelos m e n , respectivamente. As variâncias das variáveis V , M e C_0 são definidas de acordo com as Equações (4.36) a (4.38). Assume-se, aqui, que as variâncias da massa de adsorvente e da concentração inicial são funções de suas respectivas variáveis. Ainda, foi considerado que o erro de medição de C_e apresenta uma variância σ_A^2 igual a $0,05 \text{ mg}^2/\text{L}^2$. Os valores atribuídos foram propostos com

base nos resultados obtidos para os casos estudados anteriormente, conforme os resultados apresentados no Anexo G, possibilitando a predição da variância de C_e de forma aproximada.

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial C_e}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \sigma_A^2 \quad (4.35)$$

$$\sigma_V^2 = 1 \cdot 10^{-12} \quad (4.36)$$

$$\sigma_M^2 = 2 \cdot 10^{-4} M \quad (4.37)$$

$$\sigma_{C_0}^2 = \frac{C_0}{300} \quad (4.38)$$

Como as derivadas de C_e em relação a cada uma das variáveis independentes são dependentes dos valores dos parâmetros do modelo avaliado, as variâncias preditas pela Equação (4.35) são obtidas para cada par de parâmetros avaliado. Assim, a cada adição de novos dados experimentais, os parâmetros de cada modelo são re-estimados e os novos resultados usados para o planejamento dos experimentos seguintes, caso ainda haja modelos para serem discriminados. A seguir serão apresentados os resultados do processo de discriminação entre modelos para os conjuntos de dados A, B e C, apresentados anteriormente, quando a variância de C_e é calculada pela metodologia explicada aqui. Vale ressaltar que todos os experimentos realizados quando o erro experimental não é considerado constante fizeram o uso da Solução Mãe 2, que apresenta a absorvibilidade mostrada na Tabela 1.

5.2.1 Conjunto de dados A

A primeira etapa do processo de planejamento de experimentos é, após a aquisição de um conjunto de dados iniciais, a estimação dos parâmetros dos modelos estudados, para que então possa ser realizada a discriminação entre eles. Tomando os resultados obtidos para o conjunto de dados A, são obtidas as estimativas paramétricas dos mesmos modelos estudados anteriormente através do uso da função de mínimos quadrados ponderados, dada pela Equação (3.21), onde a variância experimental de C_e de cada condição experimental, mostradas na Tabela 5, são utilizadas.

Os resultados encontrados a partir da estimação dos parâmetros dos modelos estudados são mostrados na Tabela 35, onde são mostrados os valores das funções objetivo e as probabilidades absolutas e relativas de cada modelo. Um primeiro ponto a ser notado é o fato de que as funções objetivo obtidas ao levar em conta a variância de cada condição experimental

apresentam valores menores daqueles obtidas quando o erro experimental é assumido como sendo constante, indicando um melhor ajuste aos dados experimentais disponíveis. Esses resultados corroboram o estudo realizado por Cassol e colaboradores (2014), onde é demonstrado que a forma mais adequada para a obtenção de parâmetro de isothermas de adsorção é através do uso da função de mínimos quadrados ponderados, considerando C_e como a variável dependente do sistema. Agora, apenas o modelo de Freundlich é considerado como inadequado para a descrição dos dados experimentais, sendo descartado do conjunto de modelos rivais durante a etapa de planejamento de experimentos.

Tabela 35: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	7,85	18,31	0,643	0,201
Freundlich	20,25	18,31	0,027	0,008
Sips	7,64	16,92	0,570	0,178
Redlich-Peterson	7,64	16,92	0,571	0,179
Toth	7,64	16,92	0,571	0,178
Jovanovich	14,10	18,31	0,169	0,053
Temkin	16,94	18,31	0,076	0,024
Khan	7,64	16,92	0,571	0,179

Assim como no caso onde o erro experimental foi considerado como sendo constante, o planejamento de experimentos pode ser realizado mantendo V/M constante, sendo apenas a concentração inicial a variável de planejamento, ou utilizando V/M e C_0 como variáveis de busca para que sejam selecionadas as condições experimentais que maximizem o critério de planejamento utilizado. Mantendo V/M fixo em 1 L/g e aplicando a metodologia de planejamento de experimentos proposta anteriormente, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 36. É possível observar que o planejamento resulta na seleção de uma condição experimental de baixas concentrações iniciais, sendo obtidos valores elevados para o discriminante $\hat{D}_{m,n}$, indicando uma alta possibilidade de se discriminar os modelos avaliados. Nesse caso, os modelos a serem discriminados são os modelos de Jovanovich e Temkin, que são os dois modelos com menores probabilidades relativas dentre os avaliados.

Tabela 36: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ e I ₃	-	-	-	-
A ₄	1	17,5265	63,9587	J e Tm

Com a seleção da condição experimental ótima, são executados, então, os experimentos, sendo os resultados mostrados na Tabela 37. Nessa tabela, além da concentração de equilíbrio média, variância experimental de C_e e variância experimental de Q_e , são apresentadas as variâncias previstas pela Equação (4.35) para os modelos avaliados, onde os subscritos J e Tm representam os modelos de Jovanovich e Temkin, respectivamente. É possível observar que são obtidas concentrações de equilíbrio bastante baixas nesse caso, vide o valor médio para as réplicas realizadas, resultando também em uma variância em C_e reduzida. Ainda, nota-se que as variâncias em C_e previstas são maiores do que a obtida experimentalmente, indicando que o potencial de discriminação com os novos dados experimentais é maior do previsto pelo planejamento de experimentos. Para avaliar se estas previsões são equivalentes à variância experimental é obtido o intervalo de confiança dessa variância, com um nível de confiança de 95% e $NR - 1$ graus de liberdade, sendo NR o número de réplicas dessa condição experimental. O intervalo de confiança é mostrado na Tabela 38, onde é possível observar que as previsões não são equivalentes à variância experimental. Como, nesse caso específico, a variância experimental é menor do que as variâncias previstas, a discriminação entre os parâmetros acaba sendo facilitada, porém previsões errôneas sobre a variância de C_e podem levar à seleção de condições experimentais que podem não permitir a diferenciação entre os modelos avaliados.

Tabela 37: Resultados do experimento planejado com V/M constante, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_J^2 (mg ² /L ²)	σ_{Tm}^2 (mg ² /L ²)
A ₄	0,0745	0,00257	0,00814	0,10605	0,06263

Tabela 38: Intervalo de confiança para σ^2 e variância relativa para a condição experimental A₄, quando o erro experimental não é constante e $V/M = 1$ L/g.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2	σ^2/\bar{C}_e^2
A ₄	0,00008	0,03573

Com os dados obtidos é realizada, então, a estimação dos parâmetros de todos modelos estudados. Os resultados desta etapa são mostrados na Tabela 39, onde é possível observar que apenas o modelo de Freundlich representa adequadamente os dados experimentais disponíveis. Nota-se que os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan recaem no modelo de Freundlich, sendo descartados pelo teste χ^2 devido ao maior número de parâmetros e consequente menor número de graus de liberdade. Além disso, apesar de ser considerado adequado para descrever os dados experimentais, deve-se ressaltar que o valor da função objetivo para a isoterma de Freundlich está bastante próximo do limite estabelecido por $\chi_{v,95\%}^2$, de forma que este modelo pode não ser apropriado para a descrição deste sistema caso outros dados fossem considerados. Como apenas um modelo permaneceu adequado para a descrição dos dados experimentais disponíveis, o processo de discriminação de modelos é encerrado para o conjunto de dados A, quando apenas C_0 atua como a variável de busca e V/M é mantido fixo em 1 L/g.

Tabela 39: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental adicional planejada com V/M fixo, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	527,46	23,68	0,000	0,000
Freundlich	23,63	23,68	0,051	0,272
Sips	23,63	22,36	0,035	0,186
Redlich-Peterson	23,63	22,36	0,035	0,186
Toth	23,93	22,36	0,032	0,170
Jovanovich	576,56	23,68	0,000	0,000
Temkin	56,81	23,68	0,000	0,000
Khan	23,63	22,36	0,035	0,186

Para dar sequência ao estudo dos dados obtidos até aqui, é possível a realização de um planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos para a isoterma de Freundlich. Utilizando o critério do volume, onde a condição experimental ótima é aquela que minimiza o determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, é obtido o plano experimental mostrado na Tabela 40. Da mesma forma que para o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos, é utilizada a Equação (4.34) para a avaliação da variância de C_e em condições experimentais ainda não utilizadas.

Tabela 40: Plano experimental D-ótimo após a discriminação de modelos com V/M constante, para o conjunto de dados A, quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$ \hat{\mathbf{V}}_{\theta} $
I ₁ , I ₂ , I ₃ e A ₄	-	-	-
A ₅	1	28,2287	$4,7963 \cdot 10^{-7}$

É possível observar o efeito dos dados adicionais adquiridos sobre as incertezas paramétricas do modelo de Freundlich através da análise das regiões de confiança dos parâmetros e do valor do determinante da matriz de covariâncias dos parâmetros após a estimação de parâmetros com os dados adicionais. Na Tabela 41 são mostrados os determinantes de \mathbf{V}_{θ} para cada etapa do processo de planejamento de experimentos com o conjunto de dados A quando o erro experimental não é considerado como sendo constante. Nota-se uma considerável redução do determinante de \mathbf{V}_{θ} para o modelo de Freundlich após a adição dos dados referentes à condição experimental planejada para a discriminação entre os modelos de Jovanovich e Temkin. Quando são adicionados os dados referentes à condição experimental A₅, proveniente o planejamento de experimentos D-ótimo para a isoterma selecionada durante a etapa de discriminação de modelos, vê-se também uma redução nesse determinante, porém com menor intensidade. As regiões de confiança, obtidas pela aproximação elíptica mostrada na Equação (4.39), para cada etapa do estudo do conjunto de dados A quando V/M é mantido fixo são mostradas na Figura 42, onde fica evidente a redução das incertezas dos parâmetros à medida que os dados provenientes das condições experimentais planejadas são adicionados ao conjunto de dados A, utilizando a variância de C_e como uma função das variáveis C_0 , M e V .

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_{\theta}^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq \chi_{NP,1-\alpha}^2 \quad (4.39)$$

Tabela 41: Determinante da matriz \mathbf{V}_{θ} para o modelo de Freundlich com a adição de dados experimentais do conjunto de dados A, com erro experimental variável.

Dados	$ \mathbf{V}_{\theta} $
Inicial	$1,0666 \cdot 10^{-6}$
Inicial + A ₄	$5,0556 \cdot 10^{-7}$
Inicial + A ₄ + A ₅	$3,4809 \cdot 10^{-7}$

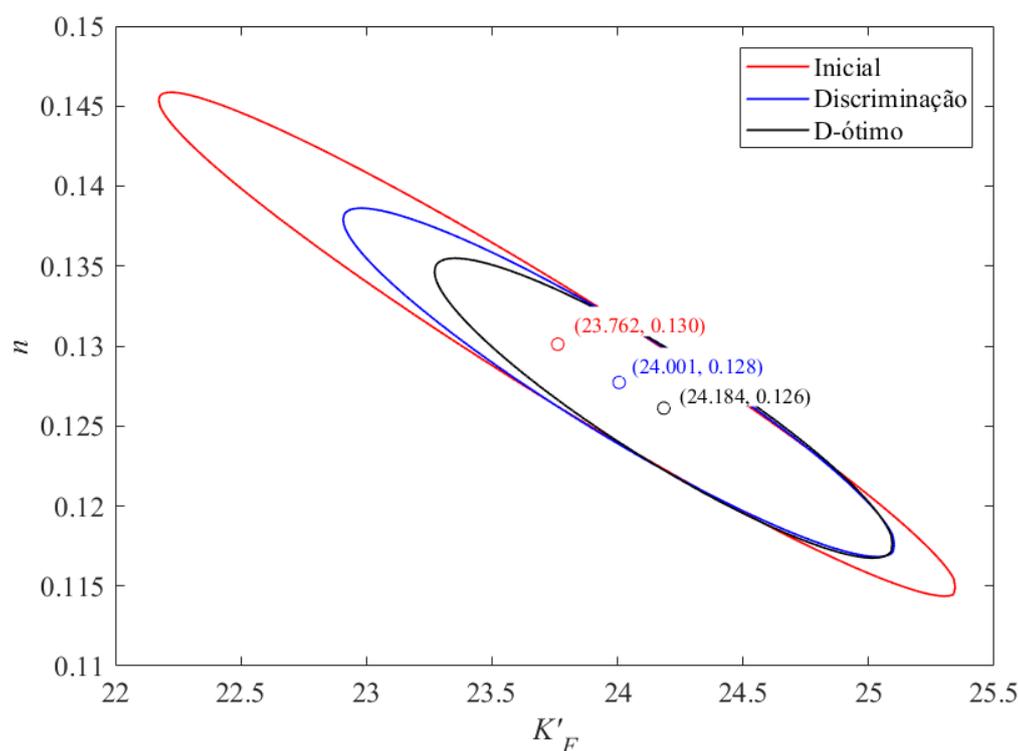


Figura 42: Regiões de confiança para os parâmetros n e K'_F da isoterma de Freundlich para o conjunto de dados A, mantendo $V/M = 1$ L/g.

Considerando o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos quando V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento, para o conjunto de dados A, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 42. Nessa tabela o experimento representado pela sigla A_4 foi selecionado ao utilizar as estimativas iniciais dos parâmetros de cada modelo, para o conjunto de dados A, sendo os resultados obtidos após sua execução mostrados na Tabela 43. Com os dados adquiridos com esse experimento é realizada a estimação dos parâmetros de todos modelos estudados, sendo os resultados desse processo utilizados para realização de um novo planejamento de experimentos, que resulta na seleção da condição experimental que caracteriza o experimento A_5 . Os resultados obtidos pelo processo de estimação de parâmetros com os dados experimentais provenientes dos experimentos A_4 e A_5 são mostrados nas Tabelas 44 e 46, respectivamente.

Analisando a Tabela 42 nota-se que primeira condição experimental selecionada consiste na seleção de uma razão V/M igual à mínima da região de busca, enquanto é selecionada uma concentração inicial de valor relativamente baixo, frente ao valor máximo da faixa de busca para essa variável. Um valor elevado para o discriminante é obtido para a condição experimental A_4 , indicando que a discriminação entre os modelos de Jovanovich e

Temkin é possível. Para a segunda condição experimental, após a aquisição dos dados relativos à primeira etapa de planejamento, os valores ótimos de V/M e C_0 consistem na seleção de um valor um pouco maior do que o limite inferior para V/M , enquanto a concentração inicial ótima é igual à concentração máxima da faixa de busca. No caso da segunda condição experimental do processo de discriminação de modelos são selecionados os modelos de Sips e Khan, havendo a indicação que é possível a discriminação entre esses dois modelos devido ao valor encontrado para o discriminante $\hat{D}_{m,n}$.

Tabela 42: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados A quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ e I ₃	-	-	-	-
A ₄	0,1	185,069	124,807	J e Tm
A ₅	0,1452	1000,0	3,2405	S e K

Os resultados encontrados após a execução de cada experimento planejado são mostrados na Tabela 43, onde σ_m^2 representa a variância predita de C_e para as isotermas de Jovanovich e Sips, e σ_n^2 representa a variância predita de C_e para as isotermas de Temkin e Khan, para as condições experimentais A₄ e A₅, respectivamente. É possível notar que a primeira condição experimental resulta na aquisição de informações sobre a região de baixas concentrações de equilíbrio, onde a variância de C_e é baixa, facilitando a discriminação entre os modelos. Para a condição experimental A₅, contudo, são obtidos valores intermediários de C_e , sendo a variância de C_e bastante elevada quando comparada à da condição experimental anterior.

Tabela 43: Resultados dos experimentos A₄ e A₅ quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados A com erro experimental não constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{\bar{C}_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_m^2 (mg ² /L ²)	σ_n^2 (mg ² /L ²)
A ₄	0,8254	0,5830	0,00746	0,07260	0,05319
A ₅	587,9313	49,4737	1,0974	69,4694	73,37987

Analisando a Tabela 44, onde são mostrados os resultados obtidos através da estimação de parâmetros dos modelos estudados ao serem adicionados os dados referentes ao experimento

A₄, é possível notar que os modelos de Jovanovich e Langmuir passam a ser considerados como não adequados para a descrição do sistema avaliado, sendo descartados da lista de isotermas a serem discriminadas, assim como o modelo de Freundlich, que permanece não se ajustando satisfatoriamente aos dados experimentais. Portanto, apesar da variância experimental de C_e para essa condição experimental ser maior do que os valores preditos para os modelos avaliados, a discriminação entre os modelos selecionados foi obtida. Para avaliar se os valores preditos para a variância de C_e são equivalentes ao valor obtido pelos dados experimentais é possível a construção de um intervalo de confiança para a variância experimental, com um nível de confiança de 95% e $NR - 1$ graus de liberdade. Assim, são determinados os intervalos de confiança para a variância experimental de cada condição experimental planejada, que são mostrados, junto com suas respectivas variâncias relativas, na Tabela 45. Analisando os resultados encontrados para condição experimental A₄, é possível observar que nenhum dos valores preditos resulta em um valor contido no intervalo de confiança da variância experimental de C_e . Para a condição experimental A₅, por outro lado, ambos valores preditos são equivalentes à variância experimental, já que estão contidos no intervalo de confiança desta, indicando que o modelo utilizado para a predição da variância de C_e não resulta em valores equivalentes às variâncias experimentais em concentrações baixas.

Tabela 44: Resultados da estimação de parâmetros com os dados da condição experimental A₄, planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	61,93	23,68	0,000	0,000
Freundlich	26,40	23,68	0,023	0,037
Sips	17,15	22,36	0,192	0,306
Redlich-Peterson	21,47	22,36	0,064	0,102
Toth	17,93	22,36	0,160	0,255
Jovanovich	150,38	23,68	0,000	0,000
Temkin	19,96	23,68	0,131	0,209
Khan	21,88	22,36	0,057	0,091

Tabela 45: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais A₄ e A₅.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2		σ^2/\bar{C}_e^2
A ₄	0,18709	8,10490	0,85574
A ₅	15,87663	687,7866	0,00014

Na Tabela 46 são mostrados os resultados obtidos pela estimação de parâmetros após a adição dos dados experimentais provenientes da condição experimental A₅. Agora, é possível observar que todos os modelos passam a descrever de forma inadequada os dados experimentais disponíveis, de acordo com o teste χ^2 realizado, encerrando o processo de discriminação de modelos para esse conjunto de dados. As isotermas obtidas são mostradas na Figura 43, onde é possível observar que os modelos de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth e Khan apresentam predições bastante próximas, o que é esperado devido à proximidade dos valores das funções objetivo desses modelos. Como a variância experimental de C_e para cada condição experimental é contabilizada durante o processo de estimação de parâmetros, os modelos avaliados não são capazes de se ajustarem adequadamente a todos dados provenientes das condições com menor dispersão. Assim, há um aumento considerável das funções objetivo, fazendo com que os modelos passem a ser considerados como inadequados para a descrição do sistema estudado. Vale ressaltar, como já discutido para o caso onde o erro experimental foi considerado como sendo constante, que as variâncias experimentais são obtidas com um número limitado de réplicas, de forma que diferentes resultados poderiam ser obtidos se um número maior de réplicas fosse utilizado.

Tabela 46: Resultados da estimação de parâmetros com os dados da condição experimental A₅, planejada quando C_0 e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	468,30	28,87	0,000	0,000
Freundlich	52,56	28,87	0,00003	0,300
Sips	52,56	27,59	0,00002	0,200
Redlich-Peterson	52,35	27,59	0,00002	0,200
Toth	53,93	27,59	0,00001	0,100
Jovanovich	743,57	28,87	0,000	0,000
Temkin	90,69	28,87	0,000	0,000

Tabela 46 (conclusão): Resultados da estimação de parâmetros com os dados da condição experimental A₅, planejada quando C₀ e V/M são as variáveis de planejamento para o conjunto de dados A.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Khan	52,07	27,59	0,00002	0,200

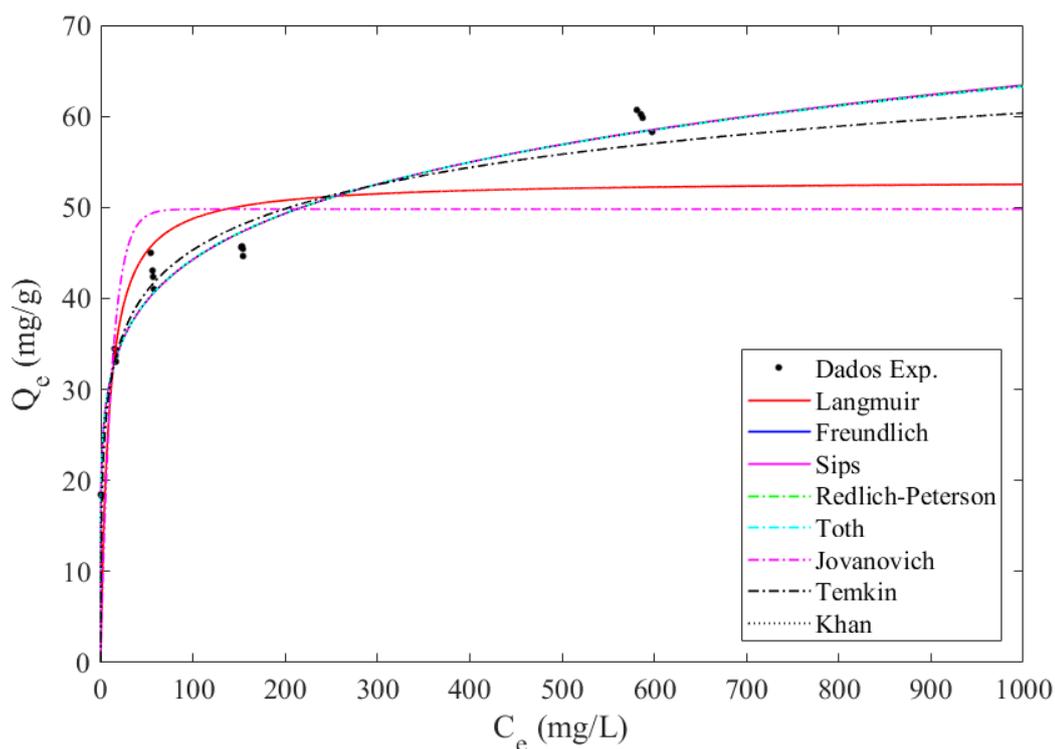


Figura 43: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental A₅.

5.2.2 Conjunto de dados B

Tomando os dados iniciais do conjunto de dados B e realizando a estimação de parâmetros com a função de mínimos quadrados ponderados, onde a variância de cada condição experimental inicial, presentes na Tabela 5, são contabilizadas, são obtidos os resultados mostrados na Tabela 47. De acordo com os resultados do teste χ^2 realizado, apenas os modelos de Langmuir e Jovanovich não apresentam um ajuste satisfatório aos dados experimentais. Assim como no caso onde o erro experimental foi considerado como sendo constante, os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan recaem ao modelo de Freundlich, vide os valores das funções objetivo para cada um desses modelos. Dentre os modelos que se ajustam

adequadamente aos dados experimentais o modelo de Freundlich é aquele com maior probabilidade absoluta, o que é esperado já que, devido ao menor número de parâmetros deste modelo e conseqüente aumento no número de graus de liberdade, o valor crítico da variável χ^2 para esse modelo é maior, aumentando a probabilidade dada pela Equação (4.40).

$$\phi_m = 1 - p \left[\chi_v^2 \leq S_m(\hat{\theta}) \right] \quad (4.40)$$

Tabela 47: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	32,38	18,31	0,0003	0,0005
Freundlich	14,36	18,31	0,157	0,229
Sips	14,36	16,92	0,110	0,161
Redlich-Peterson	14,36	16,92	0,110	0,161
Toth	14,71	16,92	0,099	0,145
Jovanovich	51,017	18,31	0,000	0,000
Temkin	16,056	18,31	0,098	0,143
Khan	14,36	16,92	0,110	0,161

Os resultados encontrados para o planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos são mostrados na Tabela 48. Nessa tabela, experimento B₄ é obtido através do planejamento de experimentos utilizando as estimativas iniciais dos parâmetros dos modelos avaliados, enquanto o experimento B₅ é obtido com as estimativas dos parâmetros obtidas após serem adquiridos os dados experimentais referentes ao experimento B₄. Os resultados do processo de estimação de parâmetros após a aquisição dos dados dos experimentos B₄ e B₅ são mostrados nas Tabelas 51 e 52, respectivamente. Nesse caso a condição experimental B₄ resulta na obtenção de informações na região de baixas concentrações, onde é obtido um discriminante maior do que 1, indicando que é possível a discriminação entre os modelos selecionados. Para a condição experimental B₅, por outro lado, é selecionada a concentração inicial igual à concentração máxima da faixa de busca para essa variável, obtendo-se um discriminante menor do que 1. A obtenção de um discriminante maior para concentrações iniciais menores pode ser explicada pelo fato de que agora é realizada a predição da variância de C_e de acordo com os valores das variáveis independentes. Assim, à

medida que a concentração inicial diminui, para valores fixos de V e M , há a diminuição da variância de C_e , de acordo com os dados apresentados na Tabela 49. O oposto ocorre quando são utilizados valores elevados de C_0 , diminuindo o valor obtido para o discriminante $\hat{D}_{m,n}$.

Tabela 48: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados B quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
B ₄	1	24,6531	1,6597	F e Tm
B ₅	1	1000	0,3293	F e Tm

Tabela 49: Resultados dos experimentos B₄ e B₅ para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_F^2 (mg ² /L ²)	σ_{Tm}^2 (mg ² /L ²)
B ₄	0,9798	0,20693	0,41317	0,07425	0,12822
B ₅	931,1841	7,08194	7,05629	16,30885	14,95382

Outro ponto a ser observado é o fato de que as variâncias preditas usando ambos modelos, para ambas condições experimentais, podem ser consideradas equivalentes à variância obtida com os dados experimentais, tendo em vista que estas estão contidas nos intervalos de confiança apresentados na Tabela 50, para um nível de confiança de 95% e $NR - 1$ graus de liberdade. Vale ressaltar que a condição experimental B₅ resulta na utilização dos mesmos valores para C_0 e V/M selecionados para a condição experimental A₄, obtida durante o processo de planejamento de experimentos para o conjunto de dados A quando o erro experimental é considerado constante e a razão V/M é mantida fixa em 1 L/g, de forma que os dados já coletados para essa condição experimental podem ser utilizados, não sendo necessária a execução deste experimento novamente. Por fim, observando os resultados apresentados na Tabela 50, vemos que a variância relativa, σ^2/\bar{C}_e^2 , é maior quando menores concentrações iniciais são utilizadas, apesar de a variância experimental apresentar um valor absoluto menor nesse caso. O mesmo comportamento é observado no caso do conjunto de dados A, quando C_0 e V/M atuam como variáveis de planejamento, assumindo que o erro experimental não é constante.

Tabela 50: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais B₄ e B₅, quando o erro experimental não é constante.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2		σ^2/\bar{C}_e^2
B ₄	0,06641	2,87675	0,21555
B ₅	2,27267	98,45359	8,1673·10 ⁻⁶

Analisando os resultados do processo de estimação de parâmetros com a adição dos dados referentes ao experimento B₄, mostrados na Tabela 51, é possível observar que os dados adicionais não foram capazes de fornecer informações que possibilitassem a discriminação entre os modelos de Freundlich e Temkin. Contudo, agora a isoterma de Temkin é a que apresenta uma função objetivo menor entre o par avaliado, se ajustando melhor aos dados experimentais disponíveis. Ainda, é possível observar que com a adição desses dados os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan passam a não apresentar mais as mesmas predições do modelo de Freundlich, já que são obtidas funções objetivo menores para os modelos de três parâmetros citados. As isotermas de Langmuir e Jovanovich continuam não sendo adequadas para a descrição dos dados experimentais, sendo desconsideradas para o planejamento do experimento B₅.

Tabela 51: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B₄, para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	64,97	23,68	0,000	0,000
Freundlich	21,76	23,68	0,084	0,111
Sips	19,85	22,36	0,099	0,131
Redlich-Peterson	17,99	22,36	0,158	0,209
Toth	19,55	22,36	0,107	0,142
Jovanovich	72,81	23,68	0,000	0,000
Temkin	19,49	23,68	0,147	0,195
Khan	17,91	22,36	0,161	0,213

Analisando os resultados mostrados na Tabela 52, obtidos pela estimação dos parâmetros de todos modelos após a aquisição de dados experimentais referentes à condição B₅, é possível observar que todas isotermas passam a não se ajustar satisfatoriamente aos dados

experimentais disponíveis, devido aos valores encontrados para as funções objetivo. Novamente os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Khan recaem ao modelo de Freundlich, o qual apresenta o menor valor para a função objetivo dentre todas isotermas avaliadas. Na Figura 44 são mostradas as representações gráficas das isotermas obtidas. É possível notar que nenhuma isoterma é capaz de prever os resultados experimentais obtidos pela condição B₅, a qual resulta na obtenção de concentrações de equilíbrio elevadas. Dessa forma, nenhum dos modelos avaliados aparenta descrever adequadamente o sistema estudado, como evidenciado pelos resultados encontrados com o teste χ^2 realizado, encerrando o processo de discriminação de modelos para o conjunto de dados B quando a razão V/M é mantida fixa em 1 L/g.

Tabela 52: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B₅, para o conjunto de dados B, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	240,16	28,87	0,000	0,00000
Freundlich	41,88	28,87	0,001	0,308
Sips	41,88	27,59	0,001	0,188
Redlich-Peterson	41,88	27,59	0,001	0,188
Toth	43,03	27,59	0,0005	0,123
Jovanovich	257,96	28,87	0,000	0,000
Temkin	68,94	28,87	0,000	0,000
Khan	41,88	27,59	0,001	0,188

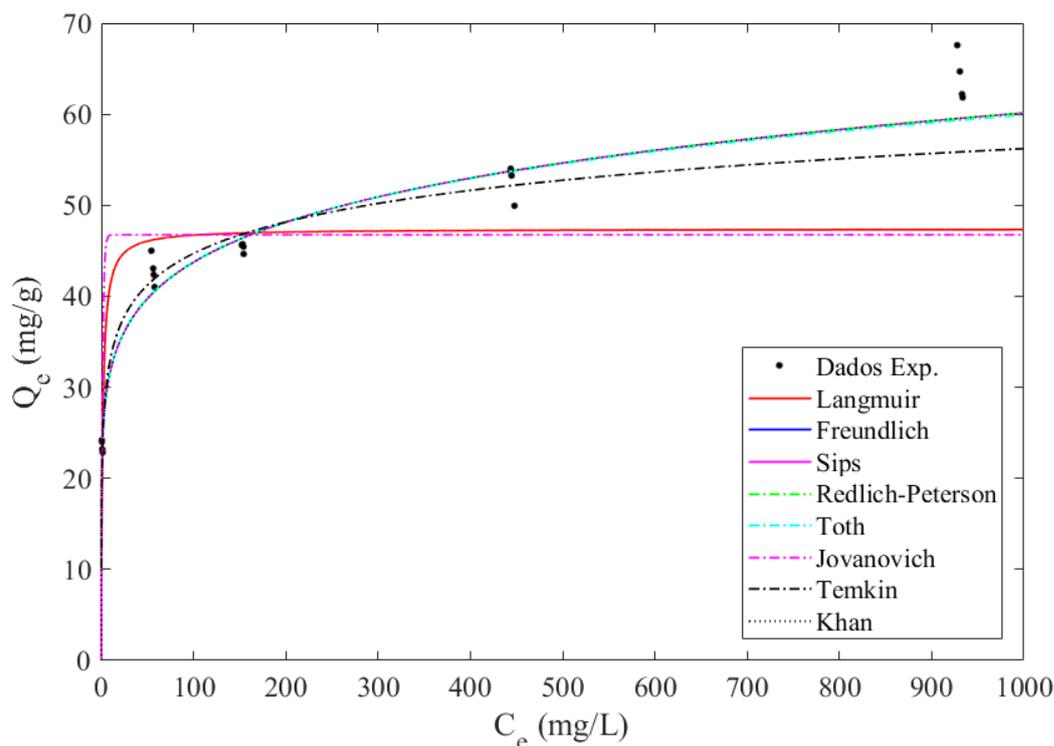


Figura 44: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental B₅.

Realizando o planejamento sequencial de experimentos para a discriminação de modelos quando V/M e C_0 atuam como as variáveis de busca, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 53. Como o processo de planejamento de experimentos é realizado de forma sequencial, a condição experimental B₄ é obtida com a utilização das estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos, enquanto as condições experimentais B₅ e B₆ são selecionadas com o uso das estimativas paramétricas obtidas após a aquisição dos dados experimentais referentes aos experimentos B₄ e B₅, respectivamente. Em todos casos ocorre a seleção da uma razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente igual à mínima da faixa de busca dessa variável, enquanto a concentração inicial se mantém em valores intermediários. Dessa forma, para todas condições experimentais planejadas, são obtidas informações sobre a região de baixas concentrações de equilíbrio. Ainda, em todos os casos forma obtidos valores maiores do que 1 para $\hat{D}_{m,n}$, indicando que a discriminação entre cada par de modelos avaliado é possível.

Tabela 53: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados B quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
B ₄	0,1	271,9050	5,13256	F e Tm
B ₅	0,1	198,0420	5,94957	Tm e K
B ₆	0,1	295,065	3,1435	S e K

Os resultados provenientes da execução de cada um desses experimentos são mostrados na Tabela 54, confirmando a obtenção de baixas concentrações de equilíbrio. Nessa tabela σ_m^2 representa a variância predita com os modelos de Freundlich, Temkin e Sips, enquanto σ_n^2 representa as variâncias preditas com os modelos de Temkin e Khan, para as condições experimentais B₄, B₅ e B₆, respectivamente. Nota-se que apenas no caso das condições experimentais B₄ e B₆ não foram obtidas, para ambos modelos, predições para a variância de C_e equivalentes à variância experimental, de acordo com os intervalos de confiança presentes na Tabela 55. No caso da condição experimental B₅, por outro lado, ambas predições se encontram contidos no intervalo de confiança de σ^2 . Com isso, é possível observar que há uma maior dificuldade na obtenção de boas predições para a variância de C_e nas regiões de baixas concentrações. Ainda, é possível observar que, de forma similar aos casos anteriores, os experimentos que resultam na obtenção de menores concentrações de equilíbrio apresentam variâncias relativas maiores, diminuindo há medida que C_e aumenta. Como já discutido anteriormente, a realização de um número maior de réplicas pode alterar os valores obtidos para a variância experimental de C_e e seus intervalos de confiança, alterando algumas das conclusões obtidas com os resultados encontrados.

Tabela 54: Resultados dos experimentos B₄, B₅ e B₆ quando V/M e C_0 são as variáveis de busca para o conjunto de dados B com erro experimental não constante

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{C_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_m^2 (mg ² /L ²)	σ_n^2 (mg ² /L ²)
B ₄	5,6393	6,58793	0,06364	0,07354	0,11179
B ₅	0,8680	0,11626	0,00287	0,05687	0,05951
B ₆	11,1988	2,61232	0,02347	0,43550	0,24651

Tabela 55: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais B₄, B₅ e B₆ quando o erro experimental não é constante.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2		σ^2/\bar{C}_e^2
B ₄	2,11413	91,58583	0,20716
B ₅	0,03731	1,61625	0,15431
B ₆	0,83832	36,31664	0,02083

Os resultados encontrados pela etapa de estimação de parâmetros com a adição dos dados experimentais referentes à condição experimental B₄ são mostrados na Tabela 56. Nota-se que a discriminação entre os modelos de Freundlich e Temkin foi alcançada, mesmo a variância experimental de C_e sendo maior do que as previsões obtidas com cada isoterma. Nesse caso o modelo de Freundlich foi descartado, devido aos resultados obtidos pelo teste χ^2 apresentado nessa tabela, não sendo considerado para o planejamento da condição experimental B₅. Dentre os modelos não descartados, o modelo de Khan foi o que apresentou um menor valor para a função objetivo, indicando um melhor ajuste aos dados experimentais, seguido pelo modelo de Redlich-Peterson e de Temkin.

Tabela 56: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B₄, quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	43,79	23,68	0,00006	0,0002
Freundlich	27,77	23,68	0,015	0,037
Sips	22,90	22,36	0,043	0,106
Redlich-Peterson	19,48	22,36	0,109	0,268
Toth	22,36	22,36	0,050	0,123
Jovanovich	72,54	23,68	0,000	0,000
Temkin	22,33	23,68	0,072	0,177
Khan	19,21	22,36	0,117	0,288

Após a coleta de dados experimentais referentes à condição experimental B₅, selecionada para discriminar os modelos de Temkin e Khan, foram obtidas novas estimativas para os parâmetros de todos modelos, sendo os valores das funções objetivo, probabilidades absolutas e probabilidades relativas de cada isoterma apresentadas na Tabela 57. É possível

notar que as informações adquiridas com os novos dados experimentais não possibilitaram a discriminação entre o par de modelos propostos, que permanecem descrevendo adequadamente o sistema. Os modelos descartados continuam sendo os modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovich, já que apresentam funções objetivo com valores acima do limite estabelecido pelo teste χ^2 realizado. Agora, o modelo que apresenta o menor valor para a função objetivo é o modelo de Temkin, seguindo pelos modelos de Redlich-Peterson e de Toth. Como a discriminação não foi alcançada, o processo de planejamento sequencial de experimentos é continuado com as novas estimativas paramétricas obtidas, sendo selecionada a condição experimental B₆, mostrada na Tabela 53.

Tabela 57: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B₅, quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	74,31	28,87	0,000	0,000
Freundlich	37,42	28,87	0,005	0,011
Sips	26,17	27,59	0,071	0,175
Redlich-Peterson	25,88	27,59	0,077	0,188
Toth	25,88	27,59	0,077	0,188
Jovanovich	86,24	28,87	0,000	0,000
Temkin	25,74	28,87	0,106	0,260
Khan	26,10	27,59	0,073	0,178

Analisando os resultados provenientes do processo de estimação de parâmetros após a aquisição dos dados experimentais referentes à condição experimental B₆, mostrados na Tabela 58, é possível observar que todos modelos passam a não se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais. Podemos analisar esse fato em maior detalhe ao observar as representações gráficas das isotermas obtidas, mostradas na Figura 45. Em primeiro lugar, é possível observar que as isotermas de Redlich-Peterson e Khan recaem ao modelo de Freundlich, como evidenciado pelos valores as funções objetivo. É possível observar também que os modelos avaliados não são capazes de se ajustar adequadamente a todos dados experimentais, dando maior peso para os dados referentes às condições experimentais B₄, B₅, B₆ e I₃, devido ao uso da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, o que resulta em um aumento nas funções objetivo suficiente para que os modelos fossem considerados como

inadequados para a descrição do sistema estudado. Com isso, o processo de planejamento de experimentos para a discriminação com o conjunto de dados B é encerrado, concluindo-se que nenhum dos modelos avaliados descreve adequadamente o sistema, com base nos dados obtidos aqui.

Tabela 58: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental B₆, quando o erro experimental não é constante e V/M e C_0 atuam como as variáveis de planejamento.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	171,54	33,92	0,000	0,000
Freundlich	52,23	33,92	0,0003	0,193
Sips	49,10	32,67	0,0004	0,327
Redlich-Peterson	52,23	32,67	0,0002	0,120
Toth	50,09	32,67	0,0003	0,233
Jovanovich	208,17	33,92	0,000	0,000
Temkin	62,95	33,92	0,00001	0,007
Khan	52,23	32,67	0,0002	0,120

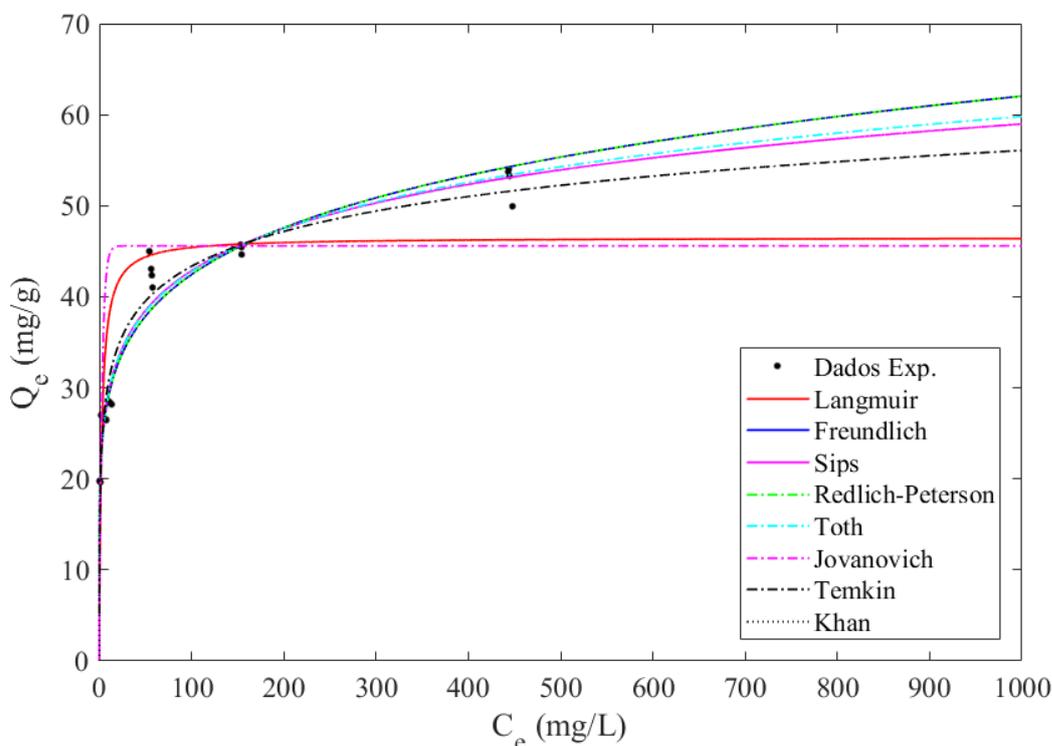


Figura 45: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental B₆.

5.2.3 Conjunto de dados C

Analisando agora o processo de planejamento sequencial de experimentos tomando os dados referentes ao conjunto de dados C, é realizada a estimação dos parâmetros de todos modelos estudados através da função de mínimos quadrados ponderados, onde são utilizadas as variâncias apresentadas na Tabela 5. Os valores das funções objetivo, bem como as probabilidades absolutas e relativas de obtidas para cada modelo são mostradas na Tabela 59. É possível observar que, quando todos dados iniciais são considerados, os modelos de Langmuir e Jovanovich apresentam uma qualidade de ajuste insatisfatória, apresentando funções objetivo maiores do que os limites estabelecidos para o teste χ^2 . O mesmo foi observado, para esse conjunto de dados, quando o erro experimental é considerado como sendo constante, como mostrado na Tabela 26. Portanto, são descartados os modelos mencionados para que então seja dado início ao processo de planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos.

Tabela 59: Resultados da estimação inicial dos parâmetros, com o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é assumido como sendo constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	39,60	23,68	0,0003	0,0006
Freundlich	22,80	23,68	0,064	0,125
Sips	21,45	22,36	0,064	0,127
Redlich-Peterson	19,73	22,36	0,102	0,201
Toth	21,24	22,36	0,068	0,134
Jovanovich	67,61	23,68	0,000	0,000
Temkin	20,98	23,68	0,102	0,201
Khan	19,55	22,36	0,107	0,211

Os resultados encontrados para o planejamento de experimentos quando a razão V/M é mantida constante em 1 L/g são mostrados na Tabela 60. Nessa tabela, a condição experimental C_5 é selecionada ao utilizar as estimativas paramétricas iniciais desse conjunto de dados, enquanto a condição experimental C_6 é selecionada ao realizar o processo de planejamento de experimentos utilizando as estimativas paramétricas obtidas após a aquisição dos dados experimentais referentes ao experimento C_5 . Analisando as condições selecionadas, percebe-se

que são selecionados valores para C_0 que fornecem, primeiro, informações sobre as regiões de baixas concentrações de equilíbrio para, então, serem realizados experimentos que resultem na obtenção de informações em regiões de elevadas concentrações. É possível observar que para a primeira condição experimental selecionada é obtido um valor elevado para o discriminante $\hat{D}_{m,n}$, de forma similar aos resultados encontrados para o conjunto de dados A quando V/M é mantido fixo em 1 L/g. Isso se deve em grande parte ao fato de que a variância de C_e predita nessa região de concentrações é bastante baixa, como evidenciado nos resultados mostrados na Tabela 60, onde são apresentados os resultados obtidos após a execução de cada experimento planejado. Nota-se que as variâncias preditas, para o experimento C_5 , são bastante baixas, porém próximas da variância experimental. Para avaliar se as variâncias preditas são equivalentes à variância experimental, são determinados os intervalos de confiança para cada experimento realizado, com um nível de confiança de 95% e $NR - 1$ graus de liberdade. Esses intervalos são mostrados na Tabela 62, mostrando que de fato as predições obtidas para o experimento C_5 são equivalentes à variância experimental.

Tabela 60: Planejamento de experimentos com V/M constante para o conjunto de dados C quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I ₁ , I ₂ , I ₃ e I ₄	-	-	-	-
C ₅	1	20,8433	15,3812	F e K
C ₆	1	1000,0	0,1066	S e K

Para o caso da condição experimental C_6 , por outro lado, percebe-se que há o indício de que não será possível a discriminação entre o par de modelos selecionado, vide o valor baixo encontrado para $\hat{D}_{m,n}$. Ao contrário do que ocorre na condição experimental anterior, aqui são obtidos valores maiores para as predições da variância de C_e , o que resulta na diminuição do valor do discriminante obtido. Nota-se ainda que as predições obtidas nesse caso também são equivalentes à variância experimental, já que estão contidas no intervalo de confiança apresentado na Tabela 62. Deve-se ressaltar que a condição experimental C_6 é idêntica às condições experimentais A₄, obtida durante o processo de planejamento de experimentos com o conjunto de dados A assumindo que o erro experimental é constante, e B₅, referente ao planejamento de experimentos com o conjunto de dados B quando se assume que o erro experimental varia de acordo com as variáveis C_0 , M e V . Portanto, os dados já coletados para

os casos anteriores são utilizados aqui para dar sequência ao estudo da discriminação entre modelos, não sendo necessária a realização de novos experimentos com os valores selecionados para V/M e C_0 .

Tabela 61: Resultados dos experimentos C_5 e C_6 para o conjunto de dados C , quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_m^2 (mg ² /L ²)	σ_n^2 (mg ² /L ²)
C_5	0,6390	0,06110	0,13850	0,07097	0,11128
C_6	931,1841	7,08194	7,05629	15,7135	16,5061

Tabela 62: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais C_5 e C_6 , quando o erro experimental não é constante.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2	σ^2/\bar{C}_e
C_5	0,01961	0,84942
C_6	2,27267	8,1673·10 ⁻⁶

Com os dados experimentais obtidos após a execução do experimento C_5 foi realizada a estimação dos parâmetros de todos modelos estudados, sendo os valores das funções objetivos e probabilidades absolutas e relativas mostradas na Tabela 63. Nesse caso, além dos modelos de Langmuir e Jovanovich se manterem com um ajuste insatisfatório aos dados experimentais, as isotermas de Freundlich e Temkin também passam a não representar o sistema adequadamente, sendo descartados da lista de modelos candidatos durante a etapa de planejamento do experimento C_6 . Apesar de serem considerados adequados para a descrição dos dados, os modelos de Sips, Redlich-Peterson, Toth e Khan apresentam valores para suas funções objetivo não muito distantes do limite máximo estabelecido pelo teste χ^2 , indicando que a aquisição de novos dados experimentais pode vir a descartar alguns ou todos os modelos remanescentes.

Tabela 63: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C₅, para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	314,49	28,87	0,000	0,000
Freundlich	30,38	28,87	0,034	0,073
Sips	24,44	27,59	0,108	0,232
Redlich-Peterson	25,27	27,59	0,089	0,191
Toth	24,43	27,59	0,108	0,233
Jovanovich	657,67	28,87	0,000	0,000
Temkin	29,77	28,87	0,040	0,085
Khan	25,39	27,59	0,086	0,186

Os resultados obtidos para a estimação de parâmetros quando são adicionados os dados referentes ao experimento C₆ são encontrados na Tabela 64. Nessa tabela é possível observar que agora todos os modelos são considerados como não sendo adequados para a descrição dos dados experimentais obtidos até aqui. Como observável na Figura 46, que apresenta a isotermas obtidas após a adição dos dados referentes ao experimento C₆, os modelos avaliados dão maior peso ao ajuste aos dados experimentais provenientes do experimento C₅, já que apresentam uma variância bastante baixa, devido ao uso da função de mínimos quadrados ponderados. Assim, ocorre que não é possível um ajuste adequado a dados de outras condições experimentais, como os dados dos experimentos I₃ e C₆, por exemplo, aumentando o valor das funções objetivo dos modelos estudados.

Tabela 64: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C₆, para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	509,20	33,92	0,000	0,000
Freundlich	44,88	33,92	0,003	0,236
Sips	44,88	32,67	0,002	0,154
Redlich-Peterson	43,59	32,67	0,003	0,227
Toth	44,96	32,67	0,002	0,150
Jovanovich	875,66	33,92	0,000	0,000

Tabela 64 (conclusão): Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C_6 , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Temkin	76,03	33,92	0,000	0,000
Khan	43,49	32,67	0,003	0,233

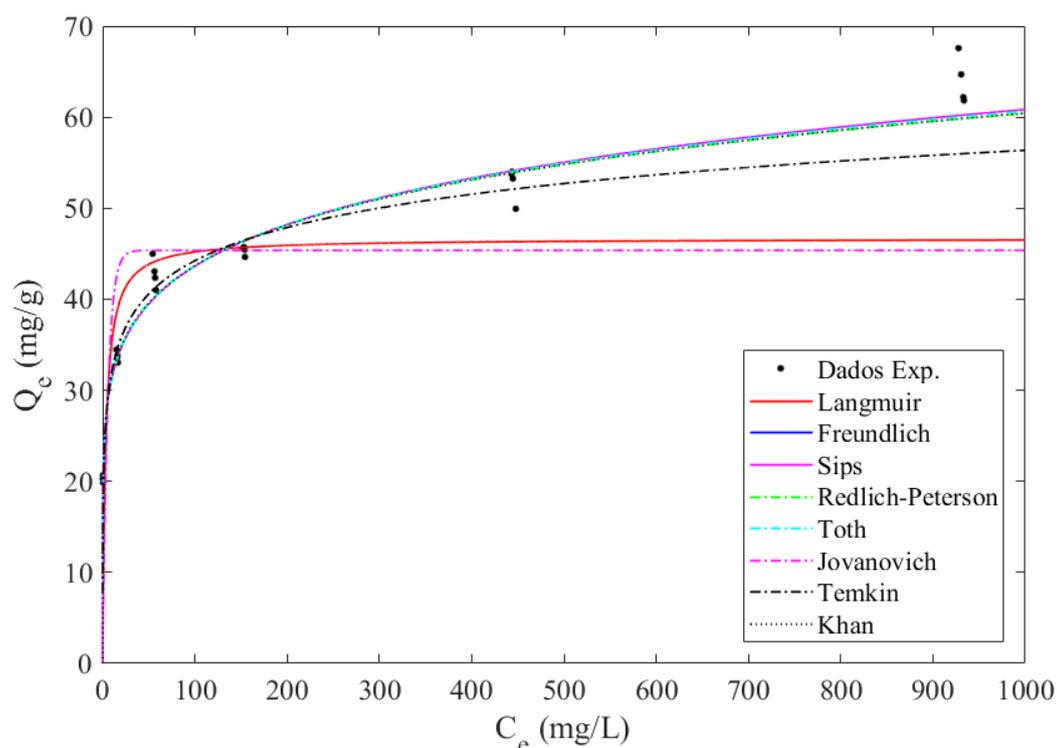


Figura 46: Isotermas obtidas após a adição dos dados experimentais da condição experimental C_6 , quando $V/M = 1$ L/g.

Realizando o planejamento de experimentos utilizando V/M e C_0 como variáveis de busca, partindo dos dados experimentais e estimativas paramétricas iniciais do conjunto de dados C, são obtidos os resultados apresentados na Tabela 65. Assim como no caso anterior, a condição experimental C_5 é selecionada ao utilizar as estimativas paramétricas iniciais desse conjunto de dados, enquanto a condição experimental C_6 é selecionada ao utilizar as estimativas paramétricas obtidas após a aquisição dos dados experimentais referente ao experimento C_5 . A condição experimental C_7 , por sua vez, é selecionado ao realizar o processo de planejamento de experimentos após a aquisição de novas estimativas para os parâmetros ao se adquirir dados experimentais referentes ao experimento C_6 .

Percebe-se, ao analisar a Tabela 65, que as condições experimentais C_5 e C_6 correspondem à seleção de uma razão entre o volume de solução e a massa de adsorvente igual à mínima da região experimental utilizada, enquanto a concentração inicial apresenta um valor intermediário. No caso da condição experimental C_7 , por outro lado, é selecionada uma concentração igual à concentração inicial máxima, mantendo V/M em um valor baixo. Dessa forma, os dois primeiros experimentos planejados correspondem à obtenção de informações sobre as regiões de baixas concentrações de equilíbrio, onde a variância de C_e é menor, facilitando a diferenciação entre os modelos estudados, enquanto a condição experimental C_7 resulta na obtenção de concentrações de equilíbrio elevadas.

Tabela 65: Planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com o conjunto de dados C quando C_0 e V/M são as variáveis de busca e o erro experimental não é constante.

Exp.	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	$\hat{D}_{m,n}$	Modelos
I_1, I_2, I_3 e I_4	-	-	-	-
C_5	0,1	234,196	35,8189	F e K
C_6	0,1	219,844	1,2472	S e K
C_7	0,1788	1000,0	0,6690	S e K

Os resultados obtidos após a execução de cada um desses experimentos são mostrados na Tabela 66, onde σ_m^2 representa a variância predita com os modelos de Freundlich e Sips, para as condições experimentais C_5 e C_6 e C_7 , respectivamente. Assim como nos casos anteriores onde valores baixos de V/M são utilizados, há a obtenção de variâncias maiores para a concentração de equilíbrio, quando comparadas aos casos onde V/M é mantido fixo em 1 L/g. É possível observar que, como esperado, as variâncias preditas para as condições experimentais C_5 e C_6 são bastante baixas, sendo inferiores às variâncias obtidas a partir dos dados experimentais coletados. Já para a condição experimental C_7 o oposto ocorre, sendo as predições para a variância maiores do que a obtida através dos dados experimentais. Para avaliar se essas predições representam adequadamente as variâncias experimentais, são obtidos os intervalos de confiança, com o mesmo nível de confiança e graus de liberdade dos casos anteriores, para a variância de cada condição experimental, mostrados na Tabela 67. Percebe-se que, para as condições C_5 e C_6 , as predições obtidas para a variância de C_e não são equivalentes às variâncias experimentais, já que seus valores não estão contidos nos intervalos

de confiança destas. Para a condição experimental C_7 , contudo, percebe-se que as predições obtidas são equivalentes à variância experimental para ambas isotermas avaliadas.

Tabela 66: Resultados dos experimentos C_5 , C_6 e C_7 para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Exp.	\bar{C}_e (mg/L)	σ^2 (mg ² /L ²)	$\sigma_{Q_e}^2$ (mg ² /g ²)	σ_m^2 (mg ² /L ²)	σ_k^2 (mg ² /L ²)
C_5	2,1247	1,74995	0,02215	0,06782	0,08918
C_6	1,8052	1,20518	0,00842	0,06950	0,06502
C_7	709,6962	43,87018	1,33916	62,36671	64,10093

Tabela 67: Intervalos de confiança para σ^2 e variâncias relativas para as condições experimentais C_5 , C_6 e C_7 , quando o erro experimental não é constante.

Exp.	Intervalo de confiança para σ^2	σ^2/\bar{C}_e^2
C_5	0,56158	24,32792
C_6	0,38675	16,75449
C_7	14,07840	609,88608

Os valores obtidos para as funções objetivo e probabilidades absolutas e relativas de cada modelo ao serem adicionados os dados do experimento C_5 ao conjunto de dados C são mostrados na Tabela 68. Nota-se que, a isoterma de Freundlich apresenta um ajuste insatisfatório aos dados experimentais, assim como os modelos de Langmuir e Jovanovich, que já haviam sido descartados após a obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros, vide os resultados apresentados na Tabela 59. Dessa forma, os três modelos citados são descartados da lista de modelos rivais para o planejamento do experimento C_6 . Portanto, mesmo resultando na obtenção de uma variância maior do que as preditas, os dados obtidos com a condição experimental C_5 permitiram a discriminação entre o par de modelos selecionado.

Tabela 68: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C₅, para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	74,79	28,87	0,000	0,000
Freundlich	29,18	28,87	0,046	0,071
Sips	24,65	27,59	0,103	0,159
Redlich-Peterson	24,04	27,59	0,118	0,183
Toth	24,31	27,59	0,111	0,172
Jovanovich	141,55	28,87	0,000	0,000
Temkin	24,01	28,87	0,155	0,239
Khan	24,23	27,59	0,113	0,175

Analisando agora os resultados encontrados após a estimação de parâmetros com a adição dos dados referentes ao experimento C₆, mostrados na Tabela 69, percebe-se que a discriminação entre os modelos de Sips e Khan não foi alcançada. Em primeiro lugar, deve-se ressaltar que o valor obtido para o discriminante ao realizar o planejamento desse experimento, mostrado na Tabela 65, é ligeiramente maior do que 1, para as variâncias de C_e preditas para o par de modelos selecionado, que são apresentadas na Tabela 66. Como a variância experimental é maior do que os valores preditos, ocorre que as diferenças de predição entre os modelos passam a não ser suficientes para a discriminação, frente ao erro experimental e de predição para a condição experimental selecionada. Para comprovar essa afirmação podemos recalcular o discriminante entre os modelos selecionados utilizando a variância experimental de C_e no lugar das variâncias preditas pela expansão por série de Taylor, resultando em:

$$\hat{D}_{m,n} = 0,10566 \quad (4.41)$$

mostrando que de fato a discriminação entre os modelos não é possível, já que os desvios entre as predições são menores do que os erros experimentais e de predição de cada modelo.

Tabela 69: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C₆, para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi^2_{v,95\%}$	ϕ_m	P_m
Langmuir	105,39	33,92	0,000	0,000
Freundlich	36,74	33,92	0,025	0,029
Sips	27,86	32,67	0,144	0,166
Redlich-Peterson	27,06	32,67	0,169	0,195
Toth	27,39	32,67	0,158	0,182
Jovanovich	210,72	33,92	0,000	0,000
Temkin	27,06	33,92	0,209	0,241
Khan	27,26	32,67	0,162	0,187

Mesmo não ocorrendo a discriminação entre os modelos de Sips e Khan com a obtenção de dados referentes à condição experimental C₆ foi dada sequência ao processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre os modelos propostos, havendo a seleção da condição experimental C₇, conforme já apresentado na Tabela 65. Os resultados obtidos durante o processo de estimação de parâmetros quando são adicionados os dados obtidos pela execução do experimento C₇ são mostrados na Tabela 70. É possível observar agora que os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Jovanovich e Khan não se ajustam adequadamente aos dados experimentais. Dessa forma, a condição experimental planejada levou não somente à discriminação entre as isotermas de Sips e Khan, como também levou a eliminação de mais isotermas da lista de modelos candidatos à descrição do sistema estudado. De acordo com os resultados do planejamento de experimentos, havia o indício de que a discriminação entre os modelos não seria possível, porém, mesmo assim, a discriminação foi alcançada, devido à obtenção de uma variância experimental menor do que as previstas. Vale ressaltar que o discriminante $\hat{D}_{m,n}$, quando o parâmetro Z é igual a zero, pode ser interpretado como uma razão entre variâncias apenas de um ponto de vista heurístico, de forma que mesmo em casos onde seu valor for menor do que 1 a discriminação pode ocorrer. O oposto também é válido, ou seja, mesmo em casos onde o valor do discriminante é ligeiramente maior do que 1 a discriminação entre modelos pode não ser alcançada.

Tabela 70: Resultados da estimação de parâmetros com a condição experimental C_7 , para o conjunto de dados C, quando o erro experimental não é considerado constante.

Modelo	$S(\hat{\theta})$	$\chi_{v,95\%}^2$	ϕ_m	P_m
Langmuir	152,96	38,88	0,000	0,000
Freundlich	61,78	38,88	0,000	0,000
Sips	32,08	37,65	0,156	0,349
Redlich-Peterson	38,38	37,65	0,042	0,095
Toth	32,26	37,65	0,151	0,338
Jovanovich	303,25	38,88	0,000	0,000
Temkin	37,68	38,88	0,065	0,146
Khan	39,64	37,65	0,032	0,071

Algumas observações podem ser realizadas referentes aos resultados encontrados pelo processo de planejamento sequencial de experimentos para a discriminação dos modelos propostos, ao analisar os dados mostrados na Tabela 71 onde, de forma resumida, são apresentados os resultados encontrados em cada uma das opções utilizadas para a realização do estudo da discriminação entre as isotermas selecionadas. Em primeiro lugar, é possível notar que a utilização de conjuntos de dados iniciais diferentes pode levar à planos experimentais diferentes e, até mesmo, à seleção de diferentes modelos como sendo os mais adequados para descrever o sistema estudado. Tomando os resultados do conjunto de dados A, quando a razão V/M é mantida fixa em 1 L/g, por exemplo, o processo de discriminação de modelos leva à conclusão de que o modelo que representa adequadamente os dados experimentais é a isoterma de Freundlich quando o erro experimental não é considerado como sendo constante, enquanto todos os modelos são considerados como inadequados quando assume-se que o erro experimental é constante na região experimental analisada. Já no caso dos conjuntos de dados B e C, chega-se à conclusão de que nenhum dos modelos avaliados descreve adequadamente o sistema estudado quando o erro experimental é uma função das variáveis independentes do sistema, enquanto que no caso onde o erro experimental é considerado como sendo constante não é alcançada a discriminação entre os modelos propostos, sendo o planejamento sequencial de experimentos encerrado. Vale ressaltar que em todo os casos onde a variância de C_e foi utilizada como uma função de C_0 , M e V , para uma razão de V/M constante, houve a seleção de uma condição experimental de baixa concentração inicial, sendo seguida, para os casos dos conjuntos de dados B e C, pelo uso de uma concentração inicial igual à concentração máxima

da região de busca. Esse comportamento é esperado, tendo em vista que o erro experimental tende a ser menor em regiões onde são obtidas concentrações de equilíbrio menores. Além disso, quando V/M é constante e igual a 1 L/g, as condições experimentais que levaram à obtenção de dados em regiões de menores valores de C_e apresentam uma variância relativa maior do que os experimentos realizados em concentrações elevadas, apesar de apresentar variâncias menores em termos absolutos.

Tabela 71: Resumo dos resultados encontrados para o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos utilizando os conjuntos iniciais de dados A, B e C.

Conjunto de dados	σ^2	Variáveis otimizadas	Modelos selecionados
A	Constante	C_0	Todos modelos descartados
		C_0 e V/M	Todos modelos adequados
	Função de C_0, M e V	C_0	Freundlich
B	Constante	C_0	Todos modelos descartados
		C_0 e V/M	Todos modelos adequados
	Função de C_0, M e V	C_0	Discriminação não alcançada
C	Constante	C_0	Discriminação não alcançada
		C_0 e V/M	Todos modelos adequados
	Função de C_0, M e V	C_0	Todos modelos descartados

Tabela 71 (conclusão): Resumo dos resultados encontrados para o planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos utilizando os conjuntos iniciais de dados A, B e C.

Conjunto de dados	σ^2	Variáveis otimizadas	Modelos selecionados
C	Função de C_0, M e V	C_0 e V/M	Sips, Toth e Temkin

Analisando os resultados encontrados nos casos onde V/M e C_0 atuam como as variáveis de busca do processo de planejamento de experimentos pode-se observar que, quando se considera que o erro experimental é constante, todos os modelos passam a ser considerados adequados para a descrição dos dados experimentais ao utilizar qualquer um dos conjuntos de dados iniciais disponíveis. Como já discutido, isso se deve ao grande aumento da variância de C_e , que resulta na diminuição das funções objetivo de todos os modelos. Quando essa variância é utilizada como uma função de C_0, M e V , por outro lado, conclui-se que nenhuma das isotermas avaliadas descreve o sistema de forma satisfatória para os conjuntos de dados A e B. No caso do conjunto de dados C, contudo, os modelos de Sips, Toth e Temkin apresentam um ajuste adequado aos dados experimentais coletados.

Em todos os casos avaliados onde C_0 e V/M atuam como as variáveis de planejamento houve a seleção de razões V/M baixas, o que leva, em muitos casos, a uma maior diferenciação entre as predições de cada par de modelos, facilitando a discriminação. No caso da concentração inicial, foram selecionados valores, na maioria dos experimentos planejados quando o erro experimental não é constante, contidos no intervalo de 180 a 300 mg/L. Como exceções temos as condições experimentais A_5 e C_7 , onde uma concentração inicial igual a 1000 mg/L foi selecionada. Assim, percebe-se que a grande maioria dos experimentos planejados quando V/M e C_0 atuam como as variáveis de busca se concentram na obtenção de informações sobre regiões de baixas concentrações de equilíbrio, onde a variância geralmente é menor para essa variável. De fato, ao analisar os dados experimentais, são obtidas variâncias menores quando concentrações iniciais menores foram utilizadas associadas a razões V/M baixas. Contudo, deve-se ressaltar que, apesar de levar a variâncias menores, o uso de concentrações iniciais e razões V/M menores leva a variâncias relativas maiores, quando comparadas aos casos onde é selecionada uma concentração inicial 1000 mg/L, por exemplo.

Outro ponto a ser avaliado é a qualidade das predições obtidas para a variância da concentração de equilíbrio através da Equação (4.35), que consiste na obtenção da variância como função das variáveis C_0, M e V através de uma propagação de erros. Observando os

resultados obtidos no caso onde V/M é mantida fixa em 1 L/g, é possível observar que todas as predições obtidas para variância de C_e foram equivalentes às variâncias calculadas após a aquisição dos dados de cada experimento, exceto o experimento A4. No caso dos planos experimentais obtidos utilizando V/M e C_0 como as variáveis de planejamento, por outro lado, é possível observar que as predições obtidas para as condições experimentais A4, B4, B5, C5 e C6 não são equivalentes à variância experimental. Todos esses experimentos levam à obtenção de medidas experimentais na região de baixas concentrações de equilíbrio, através da seleção de valores baixos para V/M e concentrações iniciais intermediárias. Além disso, as variâncias preditas, para todos experimentos citados, são menores do que o limites inferiores dos intervalos de confiança para σ^2 , mostrando que o modelo utilizado para a predição da variância apresenta uma tendência a subestimar o erro experimental em baixas concentrações, especialmente para valores reduzidos de V/M , o que favorece a seleção de concentrações iniciais e valores de V/M menores. Para todos experimentos que levam à obtenção de medidas experimentais em regiões mais elevadas de C_e , contudo, as predições obtidas para a variância são equivalentes às experimentais, independentemente do valor de V/M utilizado. Assim como no caso onde o erro experimental foi considerado como sendo constante, o uso de um número maior de réplicas poderia alterar as conclusões obtidas sobre a predição da variância de C_e , tendo em vista que diferentes valores para as variâncias experimentais e seus respectivos intervalos de confiança poderiam ser obtidos.

Um fator importante para a utilização da Equação (4.35) para a avaliação da variância de C_e em condições experimentais ainda não utilizadas é a definição das variâncias σ_V^2 , σ_M^2 e $\sigma_{C_0}^2$, referentes à pequenas flutuações nas variáveis independentes do sistema. Os valores utilizados nesse trabalho, mostrados nas Equações (4.36), (4.37) e (4.38) foram estabelecidos de forma empírica, ajustando as predições do modelo às variâncias referentes aos dados experimentais iniciais e aos dados obtidos com os experimentos planejados durante o processo de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos com erro experimental constante. Como, em todos casos, foi utilizado um número limitado de réplicas, os intervalos das variâncias experimentais acabam sendo grandes, de forma que as estimativas para a variância de C_e obtidas com a Equação (4.35) poderiam não ser consideradas como sendo adequadas caso um número maior de réplicas fosse utilizado em cada experimento. Portanto, seria ideal a realização de uma caracterização mais rigorosa da variância de C_e , em diferentes condições experimentais, permitindo que valores apropriados para σ_V^2 , σ_M^2 e $\sigma_{C_0}^2$ sejam

obtidos, seja estabelecendo estes como constantes e serem estimadas na Equação (4.35), seja considerando que estes também são funções de uma ou mais variáveis independentes que apresentam parâmetros que devem ser estimados. Outro ponto a ser levantado refere-se ao fato de que todos efeitos de correlações entre as variáveis independentes foram desconsiderados para a obtenção da Equação (4.35), o que pode não ser correto em toda região experimental avaliada. Sabe-se que as medidas da massa de adsorvente serão totalmente independentes das medidas do volume de solução utilizado e da concentração inicial dessa solução, contudo, o mesmo não pode ser dito para as medidas de volume e concentração inicial. Na realidade estas medidas estarão correlacionadas, tendo em vista que a concentração inicial é obtida pela diluição de uma quantidade de solução mãe no recipiente onde ocorrerá a adsorção. Portanto, um estudo mais detalhado sobre a dependência da variância de C_e é necessário para que seja possível a obtenção de predições dessa variância que facilitem a discriminação entre modelos de adsorção.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados planejamentos de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos e para a discriminação entre diferentes modelos de equilíbrio de adsorção, utilizando como variáveis independentes a concentração inicial, a massa de adsorvente e o volume de solução do sistema, que são as verdadeiras variáveis independentes em experimentos de equilíbrio de adsorção. Para o caso da obtenção de parâmetros precisos, foram realizados planejamentos iniciais de experimentos através da utilização do critério de planejamentos D-ótimo. No caso da discriminação entre modelos de adsorção, foram coletados dados experimentais prévios para a adsorção de Tartrazina em Óxido de Magnésio, com os quais foram realizados diferentes planos experimentais utilizando o critério de planejamento proposto por Schwaab e colaboradores (2008b).

Realizando o planejamento inicial de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos, foi observado que um número de condições experimentais igual ao número de parâmetros do modelo avaliado é necessário para a obtenção de um plano D-ótimo, em todos os casos, corroborando alguns resultados encontrados por Mannarswamy e colaboradores (2009). Quando C_e é a variável independente, uma das condições experimentais consistirá sempre na seleção de uma concentração igual à concentração máxima da região experimental, enquanto as outras serão funções dos parâmetros presentes de forma não linear no modelo. Ainda, para os modelos de apenas dois parâmetros foi possível a obtenção de soluções analíticas para o planejamento de experimentos D-ótimo, permitindo a avaliação exata dos limites possíveis do plano experimental de acordo com os valores dos parâmetros do modelo avaliado.

Utilizando a concentração de equilíbrio como a variável dependente do sistema, sendo C_0 , M e V as variáveis independentes, o planejamento de experimentos foi realizado de duas formas distintas. A primeira consistiu em manter a razão entre o volume de solução, V , e a massa de adsorvente, M , fixa, utilizando apenas a concentração inicial, C_0 , como a variável a ser otimizada. Nesse caso, se observou que, assim como no caso onde C_e é a variável independente, uma das condições experimentais consiste na seleção da concentração inicial máxima da região experimental, enquanto as outras condições dependerão do valor dos parâmetros do modelo avaliado. Ainda, os resultados mostraram que o uso de razões V/M maiores levaram a resultados mais próximos daqueles obtidos quando C_e é a variável independente, sendo iguais quando esta razão tender ao infinito. Portanto, é demonstrado que os planos experimentais D-ótimos utilizando C_e como a variável independente do sistema não

passam de um caso particular do planejamento de experimentos utilizando C_0 como a variável de planejamento, sendo válido somente quando V/M tender ao infinito.

A segunda forma de obtenção de planos D-ótimos quando C_0 , M e V são as variáveis independentes do sistema consistiu no uso de C_0 e da razão V/M como variáveis a serem otimizadas. Assim como nos casos anteriores, o número de condições experimentais necessárias foi igual ao número de parâmetros do modelo avaliado. Para todos modelos avaliados, neste caso, foi observado que são obtidos planos D-ótimos mantendo a concentração inicial igual à concentração inicial máxima da região experimental, sendo os valores ótimos de V/M funções dos parâmetros de cada modelo. Além disso, caso uma faixa mais restrita de valores seja usada para a busca dos valores ótimos de V/M , uma ou mais condições experimentais podem recair ao planejamento de experimentos quando apenas C_0 é a variável de planejamento, sendo V/M mantido fixa no valor mínimo da faixa de valores possíveis. Essa informação é importante pois, em experimentos reais de adsorção, existem limites finitos para os valores possíveis para V/M que devem ser considerados ao realizar um planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros mais precisos. Em todos planos experimentais obtidos quando C_0 , M e V são as variáveis independentes do sistema foi observado, também, que todos os parâmetros do modelo avaliado influenciam nos resultados encontrados.

Comparando os resultados encontrados quando apenas C_0 é a variável de planejamento com quando C_0 e V/M são as variáveis e ser otimizadas, é possível observar que são obtidos menores valores para o determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros no segundo caso. Isso demonstra que são obtidos parâmetros mais precisos quando são planejados experimentos onde V/M é otimizada e C_0 é mantido fixo no valor máximo da região experimental. Vale ressaltar que para todos os resultados obtidos durante os estudos sobre o planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos foi considerado que o erro experimental é constante, o que pode não corresponder à realidade.

O processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos foi realizado para a diferenciação entre os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temkin e Khan, utilizando C_0 , M e V como as variáveis independentes do sistema. Foram obtidos planos experimentais de duas formas fundamentais: assumindo que o erro experimental é constante em toda região experimental; e assumindo que o erro experimental não é constante e varia com as variáveis independentes. Ainda, para cada um desses casos, foram obtidos planos experimentais utilizando apenas C_0 como a variável a

ser otimizada, mantendo V/M fixa em 1 L/g, ou utilizando C_0 e V/M como variáveis a serem otimizadas.

Ao analisar todos resultados obtidos partindo da hipótese de que o erro experimental é constante, é possível observar que esta hipótese pode ser válida apenas para faixas restritas de C_0 , mantendo a razão entre o volume de solução e massa de adsorvente fixa. Utilizando C_0 e V/M como as variáveis de planejamento, por outro lado, é observado que há a seleção de uma razão V/M baixa, para todos conjuntos iniciais de dados utilizados, levando a um aumento significativo da variância de C_e , o que demonstra que considerar como válida a hipótese de que o erro experimental permanece constante, nesse caso, dificulta a discriminação entre os modelos avaliados.

O planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos para os casos onde o erro experimental não é considerado constante foi realizado através da obtenção de uma função para a variância de C_e em relação às variáveis independentes C_0 , M e V pela realização de uma expansão em série de Taylor para a concentração de equilíbrio. Ainda, foi considerado que as correlações entre as variáveis independentes são desprezíveis ou inexistentes, além da adição de um termo constante referente às incertezas de medição de C_e . Foi observado que a utilização de diferentes conjuntos iniciais de dados experimentais pode levar a conclusões diferentes sobre que modelos são os mais adequados para a descrição do sistema avaliado. Isso demonstra que a seleção de um conjunto de dados inicial apropriado pode alterar o processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos e as conclusões obtidas ao final desse processo.

Foi observado, também, que, apesar de facilitar a discriminação entre modelos em alguns casos, os planos experimentais obtidos quando erro experimental não é constante apresentam uma tendência à seleção de condições experimentais que levam a obtenção de medidas experimentais em regiões de baixas concentrações de equilíbrio. Isso se deve ao fato de que o modelo utilizado para a predição da variância de C_e resulta na obtenção de variâncias baixas nesses casos, especialmente quando razões V/M baixas e concentrações iniciais com valores entre 180 e 300 mg/L são selecionadas.. Além disso, foi possível observar que as variâncias preditas, para algumas das condições experimentais planejadas nesse caso sendo menores do que os limites inferiores dos intervalos de confiança de σ^2 . Isso demonstra que o modelo utilizado para a predição da variância de C_e apresenta uma tendência a subestimar o erro experimental para valores menores de V/M e C_0 . Esse problema não é observado quando é

realizada a predição da variância com concentrações iniciais elevadas, ou quando V/M foi mantida fixa em 1 L/g.

Através dos resultados obtidos nesse trabalho foi possível avaliar que é fundamental o uso das verdadeiras variáveis independentes em experimentos de equilíbrio de adsorção para a realização de planejamentos sequenciais de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos ou para a discriminação entre modelos. Ainda, percebe-se que o uso das variáveis V/M e C_0 de forma simultânea pode ser vantajoso para a obtenção de planos experimentais ótimos, em ambos os casos. Contudo algumas sugestões podem ser feitas para trabalhos futuros, complementando os resultados apresentados aqui. São elas:

- Realização de estudos detalhados sobre a caracterização do erro experimental como função das variáveis C_0 , M e V em experimentos de adsorção, a fim de reavaliar o modelo utilizado ou desenvolver novos modelos para a predição de variância de C_e . Com isso é possível a obtenção de valores mais adequados para as variâncias σ_V^2 , σ_M^2 e $\sigma_{C_0}^2$, além de permitir a avaliação do efeito da correlação entre o volume de solução e a concentração inicial sobre a predição da variância de C_e .
- Avaliação do comportamento do erro experimental como função de C_0 , M e V para diferentes sistemas adsorvato-adsorvente, identificando possíveis diferenças e similaridades com o sistema avaliado neste trabalho.
- Avaliação do processo de estimação de parâmetros para isotermas de adsorção em misturas com múltiplos solutos, utilizando as concentrações de equilíbrio de cada soluto como variáveis dependentes do sistema, o que não é encontrado na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARULKUMAR, M.; SATISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 827-834, 2011.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 233-243, 2011.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzy. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143-152, 2003.

ASFARAM, A.; GHAEDI, M.; HAJATI, S.; REZAEINEJAD, M.; GOUDARZI, A.; PURKAIT, M. K. Rapid removal of Auramine-O and Methylene blue by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: A response surface methodology approach. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 80-91, 2015.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 10th. ed. New York: Oxford University Press, 2014.

ATKINSON, A. C.; FEDOROV, V. V. The design of experiments for discriminating between two rival models. **Biometrika**, v. 62, n. 1, p. 57-70, 1975.

ATKINSON, A. C; BOGACKA, B.; BOGACKI M. B. D- and T- optimum designs for the kinetics of a reversible chemical reaction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 43, p. 185-198, 1998.

ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N.; TOBIAS, R. D. **Optimum Experimental Designs, with SAS**. 1st. ed. New York: Oxford University Press, 2007.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. 1st. ed. San Diego: Academic Press, 1974.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. **Nonlinear Regression Analysis and Its Applications**. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P. WOLBERT, D. Revisiting the determination of Langmuir parameters – Application to Tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon. **Langmuir**, v. 24, p. 6420-6424, 2008.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

BOX, G. E. P.; HILL, W. J. Discrimination Among Mechanistic Models. **Technometrics**, v. 9, n. 1, p. 57-71, 1967.

BOX, G. E. P.; LUCAS, H. L. Design of experiments in non-linear situations. **Biometrika**, v. 46, n. 1/2, p. 77-90, 1959.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BRAUNER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUZZI-FERRARIS, G.; FORZATTI, P. A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 2, p. 225-232, 1983.

BUZZI-FERRARIS, G.; FORZATTI, P. Sequential experimental design for model discrimination in the case of multiple responses. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 1, p. 81-85, 1984.

CASSOL, G.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO Jr, J. B.; PINTO, J. C. Statistical evaluation of non-linear parameter estimation procedures for adsorption equilibrium models. **Adsorption Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 257-273, 2014.

DO, D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. 1st. ed. London: Imperial College Press, 1998.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

EL-KHAIARY, M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 73-87, 2008.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314-320, 2011.

ENGLEZOZ, P., KALOGERAKIS, N. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers**. 1st. ed. New York; Marcel Dekker Inc., 2001.

FOO, K. KY., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G., TRONCONI, E., Sequential design of experiments I: A review of the procedures for discriminating between rival models. **Chimica & L'Industria**, v. 68, pp. S8-S11, 1986.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3rd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

GATICA, J.E., PORRAS, J.A., ROMAGNOLI, J.A., A joint experimental design procedure for parameter estimation. **Chemical Engineering Communications**, v. 50, p. 135-153, 1987.

HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I: Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamics parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381-394, 2007.

HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.

HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, p. 2113-2114, 2004.

HOSTEN, L. H. A sequential experimental design procedure for precise parameter estimation based upon the shape of the joint confidence region. **Chemical Engineering Science**, v. 29, p. 2247-2252, 1974.

HUNTER W.G., REINER, A.M. Design for discriminating between two rival models. **Technometrics**, v. 7, p. 307-323, 1965.

JACQUEZ, J.A. Design of experiments. **Journal of the Franklin Institute**, v.335B, p. 259-279, 1998.

JOSHI, M.; KREMLING, A.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Model based statistical analysis of adsorption equilibrium data. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 7805-7818, 2006.

JOVANOVICH, D. S. Physical adsorption of gases. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur Polymere**, v.235, n. 1, p. 1203-1213, 1969.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C. Particle swarm optimization. **Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia**. pp. 1942-1948, 1995.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C. **Swarm Intelligence**. 1st. ed. San Diego: Morgan Kaufmann Publishers, 2001.

KHAN, A. R.; AL-WAHEAB, I. R.; AL-HADDAD, A. A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solutions. **Environmental Technology**, v. 17, p. 13-23, 1996.

KHAN, A. R.; ATUALLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 194, p. 154-165, 1997.

KIEFER, J. Optimal experimental designs. **Journal of the Royal Statistical Society B**, v. 21, p. 272-319.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B123, p. 288-292, 2005a.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, v. B126, p. 198-201, 2005b.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of Methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 237-244, 2006a.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 147-150, 2006b.

KUMAR, K. V. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for Malachite green onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 197-202, 2006.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 435-440, 1998.

MAPLESOFT. Maple 15: The essential Tool for Mathematics, 2011 Disponível em: <<https://www.maplesoft.com/>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

MANNARSWAMY, A.; MCGEE, S. H. M.; STEINER, R.; ANDERSEN, P. K. D-optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 97, p. 146-151, 2009.

McGEE, S. H. M.; MANNARSWAMY, A.; ANDERSEN, P. K. Designing experiments to differentiate between adsorption isotherms using T-optimal designs. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 386-393, 2010.

MEETER, D.; PIRIE, W.; BLOT, W. A comparison of two model-discrimination criteria. **Technometrics**, v. 12, n. 3, p. 457-470, 1970.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments**. 8th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

MOUSAVI, S. J.; PARVINI, M. Experimental design data for the zinc ions adsorption based on mesoporous modified chitosan using central composite design method. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, p. 197-212, 2018.

MUTHUKKUMARAN, A.; ARAVAMUDAN, K. Combined homogeneous surface diffusion model – Design of experiments approach to optimize dye adsorption considering both equilibrium and kinetics aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 424-435, 2017.

NEVES, S. B. **Adsorção líquido-sólido: Estudo experimental e modelagem de uma coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia. PPEQ, Salvador, BA, Brasil, 1995.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Science**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.

OSMARI, T. A.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO Jr., J. B; PINTO, J. C. Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 5, p. 433-458, 2013.

PARIMAL, S.; PRASAD, M.; BHASKAR, U. Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 49, p. 2882-2888, 2010.

PINTO, J.C. On the costs of parameter uncertainties. Effects of parameter uncertainties during optimization and design of experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 2029-2040, 1998.

PINTO, J.C., 2001, On the costs of parameter uncertainties. Part 2: Impact of EVOP procedures on the optimization and design of experiments. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, p. 412-421.

PINTO, J.C., LOBÃO, M.W., MONTEIRO, J.L. Sequential experimental design for parameter estimation: a different approach. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 883-892, 1990.

PINTO, J.C., LOBÃO, M.W., MONTEIRO, J.L. Sequential experimental design for parameter estimation: analysis of relative deviations. **Chemical Engineering Science**, v. 46, p. 3129-3138, 1991.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. S. G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 398-414, 2014.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1024, 1959.

RODRÍGUEZ-ARAGÓN, L.; LÓPEZ-FIDALGO, J. T-, D- and c-optimum designs for BET and GAB adsorption isotherms. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 89, p. 36-44, 2007.

ROOSTA, M., *et al.* Experimental design based response surface methodology optimization of ultrasonic assisted adsorption of safranin O by tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, p. 223-231, 2014.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M.; TIAR, C.; KAHOUL, ABDELKRIM. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, 391-398, 2018.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. 2005. 156f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; SILVA, F. M.; QUEIPO, C. A.; BARRETO, A. G.; NELE, M.; PINTO, J. C. A new approach for sequential experimental design for model discrimination. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5791-5806, 2006.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2007.

SCHWAAB, M. **Desenvolvimento e Implementação de Novas Técnicas de Estimação de Parâmetros e Planejamento Sequencial de Experimentos**. 2007. 179f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 2007.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. C.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through Particle Swarm Optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1542-1552, 2008a.

SCHWAAB, M.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Sequential experimental design for model discrimination. Taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 2408-2419, 2008b.

SIPS, R. On the structure of catalyst surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9th. ed. Belmont: Cengage Learning, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. 1st. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.

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

TOTH, J. Calculation of the BET-Compatible surface area from any type I isotherms measured above critical temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 378-383, 2000.

TSALLIS, C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. **Journal of Statistical Physics**, v. 52, p. 479-487, 1988.

YANG, R. T. **Gas separation by adsorption processes**. 1st. ed. London: Imperial College Press, 1997.

ANEXO A

Ao considerar a concentração de equilíbrio como a variável dependente em sistemas de adsorção, sendo as C_0 , M e V as variáveis independentes, a derivada dessa variável em relação a um parâmetro θ_i qualquer será dada por:

$$\frac{\partial C_e}{\partial \theta_i} = - \frac{\frac{\partial [Q_e(C_e)]}{\partial \theta_i}}{\frac{\partial [Q_e(C_e)]}{\partial C_e} + \frac{V}{M}} \quad (\text{A1})$$

onde $Q_e(C_e)$ representa a isoterma sendo avaliada. A seguir serão apresentados os resultados encontrados para a derivada apresentada na Equação (A1) para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Jovanovich, Sips, Redlich-Peterson e BET, em relação a cada parâmetro desses modelos

A.1 Isoterma de Langmuir

Realizando a derivação implícita de C_e em relação aos parâmetros Q_m e K_L para o modelo de Langmuir, dado pela Equação (2.1), são obtidos os resultados apresentados nas Equações (A2) e (A3), mostradas a seguir. É possível observar, na Equação (A2), que o parâmetro Q_m apresentará uma relação não linear com C_e , já que a derivada em relação a esse parâmetro é função dele.

$$\frac{\partial C_e}{\partial Q_m} = - \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e) \left(\frac{Q_m K_L}{(1 + K_L C_e)^2} + \frac{V}{M} \right)} \quad (\text{A2})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_L} = - \frac{Q_m C_e}{(1 + K_L C_e)^2 \left(\frac{Q_m K_L}{(1 + K_L C_e)^2} + \frac{V}{M} \right)} \quad (\text{A3})$$

A.2 Isoterma de Freundlich

Realizando o mesmo processo para a isoterma de Freundlich, dada pela Equação (2.3), são obtidas as Equações (A4) e (A5), representando as derivadas de C_e em relação aos parâmetros K_F e n . Nota-se que ambos parâmetros apresentam uma relação não linear com a variável dependente do sistema já que a derivada de C_e em relação a cada parâmetro é função destes.

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_F} = -\frac{C_e^n}{\left(nK_F C_e^{n-1} + \frac{V}{M}\right)} \quad (\text{A4})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial n} = -\frac{K_F C_e^n \ln(C_e)}{\left(nK_F C_e^{n-1} + \frac{V}{M}\right)} \quad (\text{A5})$$

A.3 Isoterma de Jovanovich

Tomando agora a isoterma de Jovanovich, dada pela Equação (2.8), as derivadas de C_e em relação aos parâmetros Q_m e K_J são dadas pelas Equações (A6) e (A7), respectivamente.

$$\frac{\partial C_e}{\partial Q_m} = -\frac{1 - \exp(-K_J C_e)}{\left[Q_m K_J \exp(-K_J C_e) + \frac{V}{M}\right]} \quad (\text{A6})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_J} = -\frac{Q_m C_e \exp(-K_J C_e)}{\left[Q_m K_J \exp(-K_J C_e) + \frac{V}{M}\right]} \quad (\text{A7})$$

Como as duas derivadas são funções dos respectivos parâmetros em relação a derivação de C_e é realizada, podemos afirmar que existe uma relação não linear com a variável dependente do sistema.

A.4 Isoterma de Sips

Aplicando a Equação (A1) à isoterma de Sips, dada pela Equação (2.4), são obtidas as derivadas de C_e em relação aos parâmetros Q_m , K_S e n . Essas derivadas são mostradas nas

Equações (A8), (A9) e (A10), representando as derivadas em relação aos parâmetros Q_m , K_S e n , respectivamente.

$$\frac{\partial C_e}{\partial Q_m} = - \frac{MC_e \left[1 + (K_S C_e)^n \right] (K_S C_e)^n}{nQ_m M (K_S C_e)^n + VC_e \left[1 + (K_S C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A8})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_S} = - \frac{MnQ_m K_S^{n-1} C_e^{n+1}}{nQ_m M (K_S C_e)^n + VC_e \left[1 + (K_S C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A9})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial n} = - \frac{MQ_m K_S^n C_e^{n+1} \left[\ln(C_e) + \ln(K_S) \right]}{nQ_m M (K_S C_e)^n + VC_e \left[1 + (K_S C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A10})$$

Assim como nos outros casos, todos os parâmetros estão presentes em todas derivadas obtidas para C_e , de forma que todos apresentam uma relação não linear com essa variável.

A.5 Isoterma de Redlich-Peterson

O mesmo procedimento realizado anteriormente para as isotermas mencionadas acima é agora aplicado à isoterma de Redlich-Peterson, dada pela Equação (2.6). As resultantes, nesse caso, para os parâmetros Q_{RP} , K_{RP} e n são mostradas nas Equações (A11), (A12) e A(13), respectivamente. As mesmas conclusões obtidas anteriormente são alcançadas aqui, ou seja, todos parâmetros desse modelo apresentam uma relação não linear com a variável dependente do sistema, C_e .

$$\frac{\partial C_e}{\partial Q_{RP}} = - \frac{M \left[1 + (K_{RP} C_e)^n \right] K_{RP} C_e}{Q_{RP} M K_{RP} \left\{ (K_{RP} C_e)^n [1-n] + 1 \right\} + V \left[1 + (K_{RP} C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A11})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_{RP}} = - \frac{MQ_{RP} \left[K_{RP}^n C_e^{n+1} (1-n) + C_e \right]}{Q_{RP} M K_{RP} \left\{ (K_{RP} C_e)^n [1-n] + 1 \right\} + V \left[1 + (K_{RP} C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A12})$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial n} = \frac{MQ_{RP} (K_{RP} C_e)^{n+1} \left[\ln(C_e) + \ln(K_{RP}) \right]}{Q_{RP} M K_{RP} \left\{ (K_{RP} C_e)^n [1-n] + 1 \right\} + V \left[1 + (K_{RP} C_e)^n \right]^2} \quad (\text{A13})$$

A.6 Isoterma de BET

Por fim, é realizada a aplicação da Equação (A1) para a derivação de C_e em relação aos parâmetros Q_m , K_{BET1} , K_{BET2} , do modelo de BET, dado pela Equação (2.12), obtendo:

$$\frac{\partial C_e}{\partial Q_m} = \frac{K_{BET1} C_e M (1 - K_{BET2} C_e) [(K_{BET1} - K_{BET2}) C_e + 1]}{D1 + D2} \quad (A14)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_{BET1}} = - \frac{Q_m C_e M (1 - K_{BET2} C_e)^2}{D1 + D2} \quad (A15)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial K_{BET2}} = - \frac{Q_m K_{BET1} C_e^2 M [C_e (K_{BET1} - 2K_{BET2}) + 2]}{D1 + D2} \quad (A16)$$

onde $D1$ e $D2$ são termos em comum entre todas derivadas, dados pelas Equações (A17) e (A18).

$$D1 = Q_m K_{BET1} M [K_{BET2} C_e (K_{BET1} C_e - K_{BET2} C_e) + 1] \quad (A17)$$

$$D2 = V (1 - K_{BET2} C_e)^2 [(K_{BET1} - K_{BET2}) C_e + 1]^2 \quad (A18)$$

Como todos outros casos avaliados, quando C_e atua como a variável dependente do sistema, sendo C_0 , M e V as variáveis independentes, nota-se que todos os parâmetros apresentam uma relação não linear em relação a C_e . No caso do modelo de BET isso é percebido pelo fato de que o denominador em todas derivadas de C_e em relação aos parâmetros é função de todos parâmetros do modelo.

ANEXO B

Para que seja possível a obtenção de planos experimentais D-ótimos, considerando que Q_e seja a variável dependente do sistema e C_e a variável independente, é necessária a avaliação da matriz de sensibilidades do modelo avaliado. A matriz de sensibilidades, ao avaliar isotermas de adsorção de dois parâmetros, pode ser calculada pela Equação (B1), onde θ_1 representa os parâmetros Q_m , para as isotermas de Langmuir e Jovanovich, e K'_F , para a isoterma de Freundlich, enquanto o parâmetro θ_2 representa os parâmetros K'_L , K'_J e n para as isotermas de Langmuir, Jovanovich e Freundlich, respectivamente. Com esta matriz, é possível o cálculo da matriz dada por $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, que representa uma forma aproximada do inverso da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, quando o erro experimental é constante em toda região experimental analisada.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,1})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,1})}{\partial \theta_2} \\ \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,2})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial Q_e^m(C'_{e,2})}{\partial \theta_2} \end{bmatrix} \quad (\text{B1})$$

Os resultados encontrados para o determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ ao avaliar o modelo de Freundlich são mostrados na Figura 47. Analisando a Figura 47(a), que é obtida quando $K'_F = 10$ mg/g e $n = 0,5$, é possível observar que serão encontrados valores máximos para o determinante mencionado quando umas das condições experimentais utilizar uma concentração de equilíbrio adimensional igual a um, enquanto a outra corresponde ao uso de uma concentração de equilíbrio adimensional com valor intermediário. Realizando novamente o cálculo deste determinante, porém fazendo $K'_F = 10$ mg/g e $n = 1$, são obtidos os resultados apresentados na Figura 47(b), onde se observa novamente que são obtidos planos experimentais D-ótimos quando uma das condições experimentais utiliza uma concentração de equilíbrio adimensional igual a um, enquanto a outra condição experimental faz o uso de um valor intermediário. Ainda, se observa que este valor intermediário é diferente quando diferentes valores para o parâmetro n são utilizados, mostrando que uma das condições experimentais é dependente dos valores dos parâmetros do modelo avaliado.

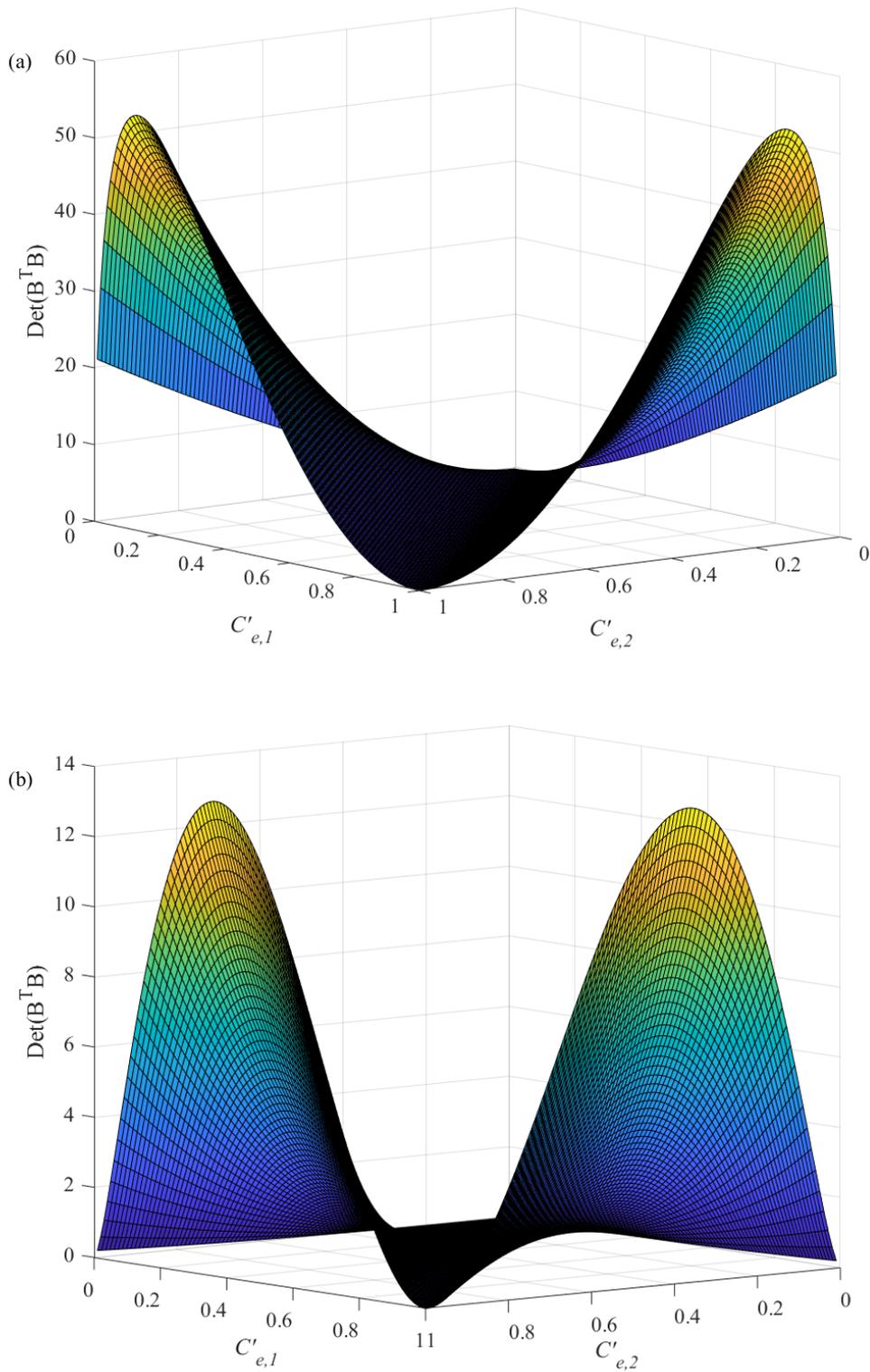


Figura 47: Determinantes para a matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$ ao avaliar o modelo de Freundlich quando $K'_F = 10$ mg/g e $n = 0,5$ (a) ou quando $K'_F = 10$ mg/g e $n = 1$ (b).

Levando em conta os resultados mostrados na Figura 47, podemos definir que $C'_{e,2} = 1$, sendo $C'_{e,1}$ a condição experimental que tem seu valor alterado de acordo com os parâmetros do modelo avaliado. Nesse caso o determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, para a isoterma de Freundlich, será dado por:

$$|\mathbf{B}^T\mathbf{B}| = K'_F \left[C_e'^m \ln(C_e') \right]^2 \quad (\text{B2})$$

Para que sejam obtidos os valores de C'_e que maximizam este determinante é necessária a obtenção da derivada da Equação (B2) em relação à concentração de equilíbrio adimensional, que deve ser igualada a zero, obtendo assim a Equação (B3). Com isso, as concentrações de equilíbrio adimensionais que fornecem planos D-ótimos para a isoterma de Freundlich serão dados pelas Equação (B4) e (B5), descrevendo as condições experimentais $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$, respectivamente.

$$2K'_F C_e'^{2n-1} \ln(C_e') \left[n \ln(C_e') + 1 \right] = 0 \quad (\text{B3})$$

$$C'_{e,1} = e^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{B4})$$

$$C'_{e,2} = 1 \quad (\text{B5})$$

A mesma análise pode ser realizada para a isoterma de Jovanovich. Os resultados encontrados para o determinante de $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, ao se avaliar a isoterma de Jovanovich, são apresentados na Figura 48. Percebe-se que novamente o determinante desta matriz é máximo quando uma condição experimental consiste do uso de uma concentração de equilíbrio adimensional igual a um, enquanto a outra condição experimental consiste de um valor intermediário. Ainda, da mesma forma que no caso do modelo de Freundlich, percebe-se que a concentração de equilíbrio adimensional com valor intermediário terá seu valor ótimo alterado de acordo com o valor utilizado para o parâmetro K'_J , ao comparar os resultados mostrados na Figura 48(a) com os resultados mostrados na Figura 48(b).

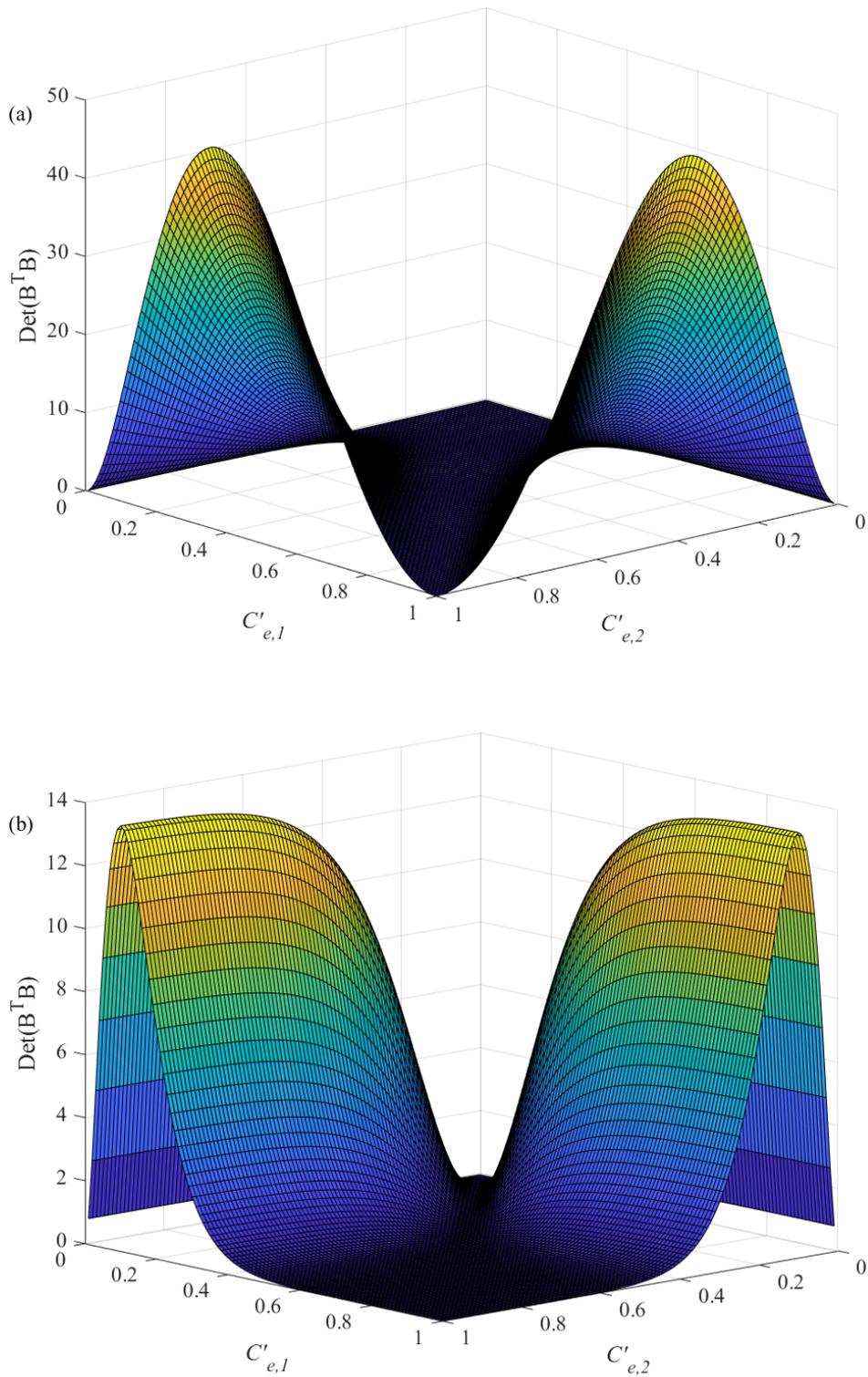


Figura 48: Determinantes para a matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$ ao avaliar o modelo de Jovanovich quando $Q_m = 100$ mg/g e $K'_j = 1,5$ (a) ou quando $Q_m = 100$ mg/g e $K'_j = 10$ (b).

Definindo que $C'_{e,2} = 1$, o determinante da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$, para a isoterma de Jovanovich, será dado por:

$$|\mathbf{B}^T\mathbf{B}| = Q_m^2 \left\{ \left[(C'_e - 1)e^{-K'_j} - C'_e \right] e^{-K'_j C'_e} + e^{-K'_j} \right\}^2 \quad (\text{B6})$$

Os valores de C'_e que maximizam este determinante, por sua vez, são obtidos pela solução da Equação (B7), gerada pela derivação da Equação (B6) em relação à concentração de equilíbrio adimensional. As soluções encontradas para a Equação (B7) são mostradas nas Equações (B8) e (B9), representando, portanto, a solução analítica do planejamento inicial de experimentos D-ótimo para a isoterma de Jovanovich, quando Q_e é a variável dependente do sistema e C_e é a variável independente.

$$-2Q_m^2 e^{-K'_j C'_e} \left[(K'_j C'_e - K'_j - 1)e^{-K'_j} - K'_j C'_e + 1 \right] \left\{ \left[(C'_e - 1)e^{-K'_j} - C'_e \right] e^{-K'_j C'_e} + e^{-K'_j} \right\} = 0 \quad (\text{B7})$$

$$C'_{e,1} = \frac{K'_j + 1 - e^{K'_j}}{K'_j (1 - e^{K'_j})} \quad (\text{B8})$$

$$C'_{e,2} = 1 \quad (\text{B9})$$

ANEXO C

Assim como no caso das isotermas de dois parâmetros, é possível a obtenção de planos D-ótimos para as isotermas de três parâmetros avaliadas nesse trabalho quando C_e atua como a variável independente do sistema, sendo Q_e a variável dependente. Nesse caso, os parâmetros de proporcionalidade não apresentarão efeito sobre o planejamento de experimentos, já que apresentam uma relação linear com Q_e . Além disso, não é possível a obtenção de soluções analíticas para estes modelos, sendo utilizado o método de Enxame de Partículas para a obtenção dos planos D-ótimos desejados. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os modelos de Sips, Redlich-Peterson e BET, apresentando os efeitos das variáveis de cada uma dessas isotermas sobre os valores de C_e que fornecem planos D-ótimos.

C.1 Isoterma de Sips

Realizando o processo de planejamento de experimentos D-ótimo quando C_e atua como a variável independente do sistema para o modelo de Sips são necessárias três condições experimentais com a realização de réplicas igualmente distribuídas entre cada uma delas. Uma das condições experimentais consistirá sempre da seleção da concentração de equilíbrio máxima da região experimental, sendo as outras duas condições, $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$ funções dos parâmetros do modelo. Isso é válido para todas isotermas de três parâmetros avaliadas aqui. Os resultados encontrados para $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$ ao considerar a isoterma de Sips são mostrados nas Figuras 49 e 50, respectivamente.

Analisando a Figura 49, é possível observar que o valor ótimo de $C'_{e,1}$ aumenta à medida que n aumenta e K_S diminui. Para valores de n suficientemente pequenos nota-se que o parâmetro K_S apresenta pouco efeito sobre os resultados obtidos para essa condição experimental. Para valores maiores de n , por outro lado, percebe-se uma relação decrescente de $C'_{e,1}$ com K_S . Analisando a Figura 50, nota-se que $C'_{e,2}$ também será maior para valores menores de K_S e maiores de n . Nesse caso o parâmetro K_S deixa de ter efeito sobre o planejamento de experimentos somente quando n é muito pequeno. De forma geral, $C'_{e,2}$ apresentará uma função decrescente em relação a K_S , quando n for suficientemente grande, e uma relação crescente com o parâmetro n para toso valores de K_S avaliados.

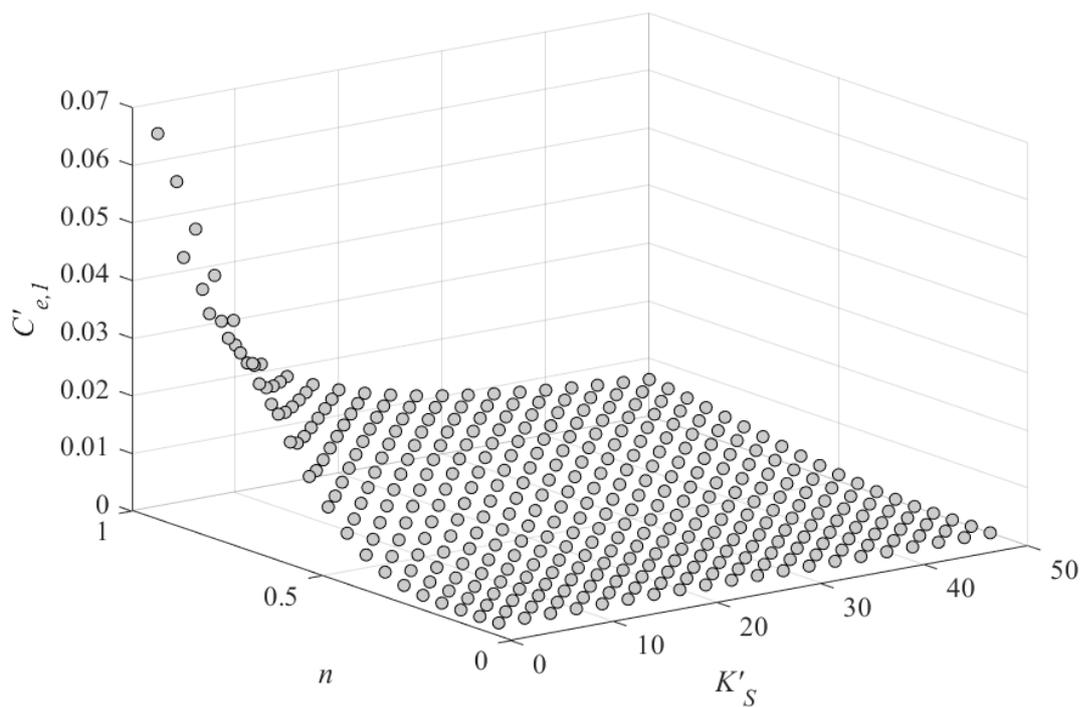


Figura 49: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de Sips.

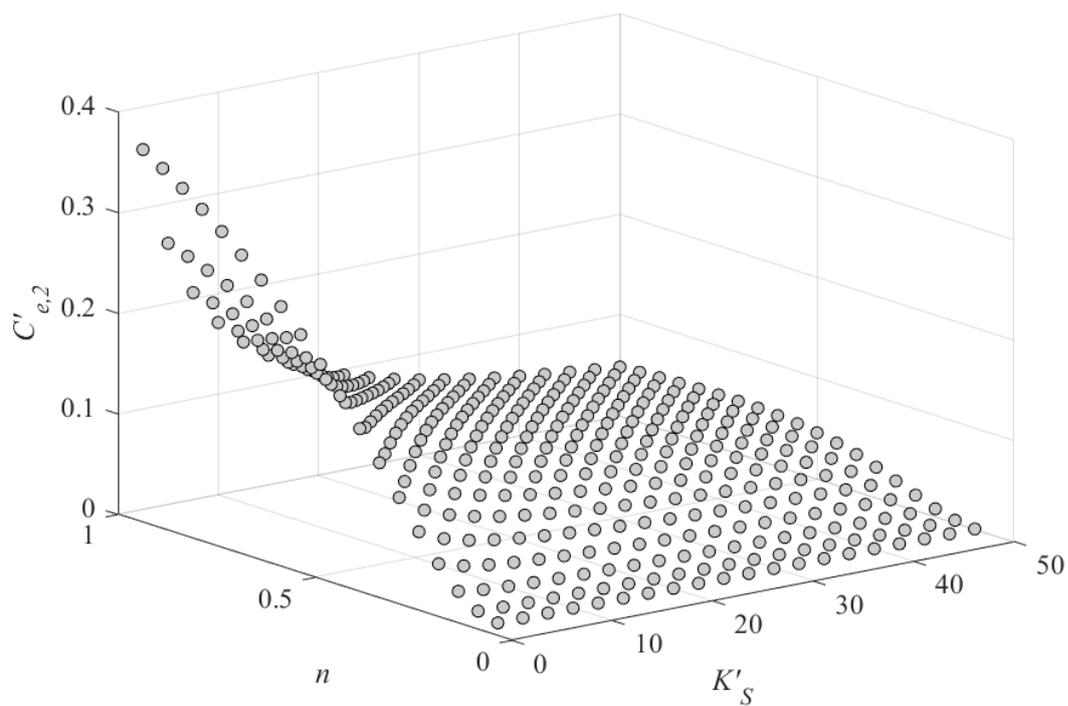


Figura 50: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de Sips.

C.2 Isoterma de Redlich-Peterson

Realizando o mesmo procedimento para a isoterma de Redlich-Peterson são obtidos os resultados apresentados nas Figuras 51 e 52, que representam os valores ótimos de $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$ como funções dos parâmetro K_{RP} e n , respectivamente. Analisando a Figura 51 é possível observar que a condição experimental $C'_{e,1}$ apresenta uma relação decrescente com o aumento de K_{RP} , sendo este parâmetro menos influente sobre essa condição experimental quando n for pequeno. Ainda, percebe-se que $C'_{e,1}$ apresenta uma função decrescente em relação a n para valores suficientemente grandes de K_{RP} e uma função crescente em relação a n quando K_{RP} apresentar valores menores. Um comportamento similar é encontrado para a condição experimental $C'_{e,2}$, que apresenta uma relação decrescente com o aumento de K_{RP} . Da mesma forma que o no caso da condição experimental anterior, $C'_{e,2}$ apresentará uma função decrescente em relação a n quando K_{RP} for suficientemente grande e uma função decrescente em relação a n para valores pequenos de K_{RP} .

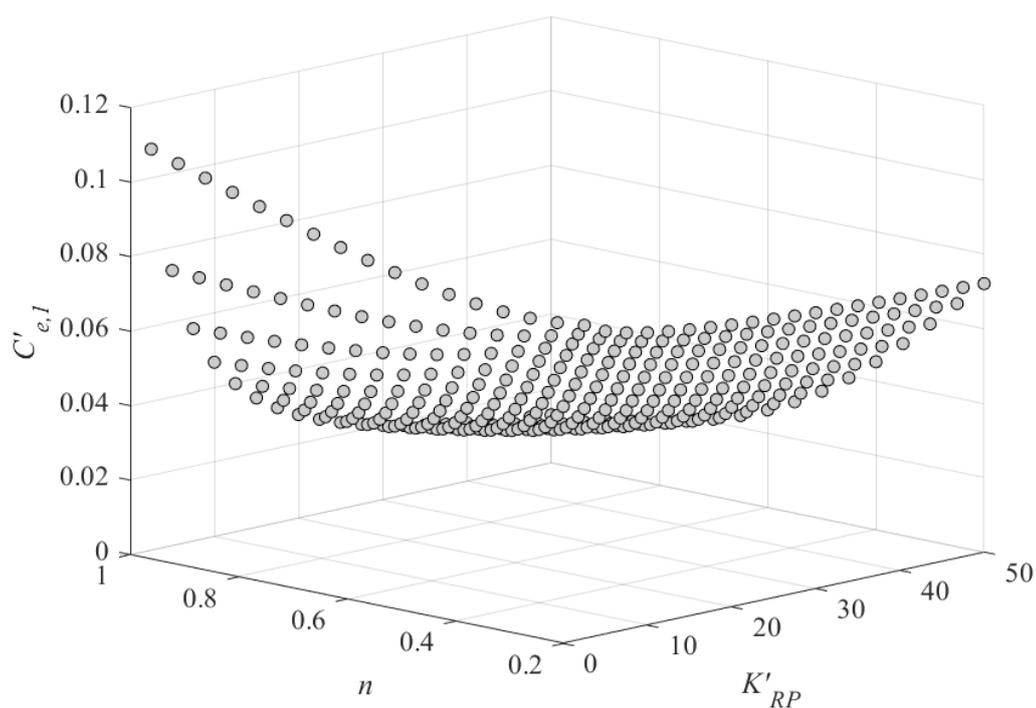


Figura 51: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson.

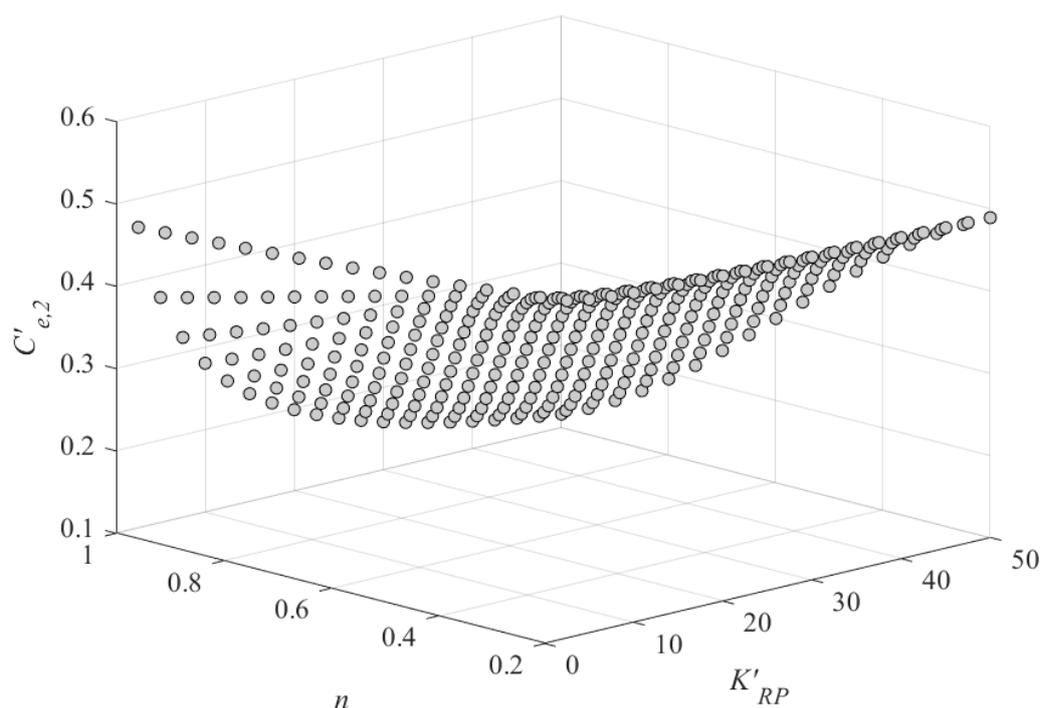


Figura 52: Efeito dos parâmetros K_{RP} e n sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de Redlich-Peterson.

C.3 Isoterma de BET

Analisando agora o planejamento de experimentos para a obtenção de parâmetros precisos aplicado à isoterma de BET, quando C_e é a variável independente do sistema, são obtidos os resultados apresentados nas Figuras 53 e 54, que representam os valores ótimos encontrados para as condições experimentais $C'_{e,1}$ e $C'_{e,2}$. Vale ressaltar que a terceira condição experimental necessária será sempre igual à seleção da concentração de equilíbrio máxima da região experimental avaliada, independentemente dos valores dos parâmetros do modelo.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 53, é possível observar que a condição experimental $C'_{e,1}$ apresenta uma função decrescente em relação à K_{BET1} , com comportamento assintótico. Para valores elevados de K_{BET1} , é possível observar que o parâmetro K_{BET2} não apresentará um efeito significativo sobre $C'_{e,1}$, influenciando mais o plano D-ótimo obtido à medida que K_{BET1} diminui. Para valores de K_{BET1} suficientemente pequenos, $C'_{e,1}$ apresentará um comportamento crescente com o aumento do parâmetro K_{BET2} , apresentando um crescimento exponencial nesse caso.

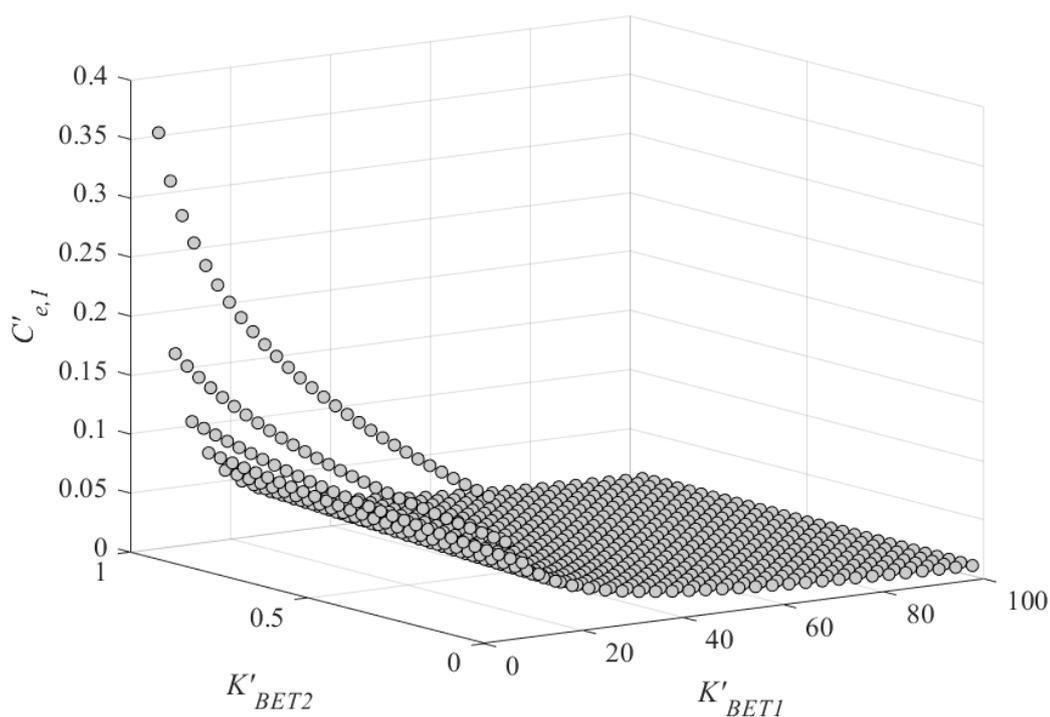


Figura 53: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,1}$ ao utilizar a isoterma de BET.

Analisando agora os resultados obtidos para a condição experimental $C'_{e,2}$, mostrados na Figura 54, é possível observar $C'_{e,2}$ apresenta uma função crescente em relação ao parâmetro K_{BET2} , sendo que o contrário ocorre em relação ao parâmetro K_{BET1} . Por fim, à medida que K_{BET2} aumenta o parâmetro K_{BET1} deixa de apresentar um efeito significativo sobre o planejamento de experimentos, especialmente quando K_{BET2} for igual a $C_{e,max}$.

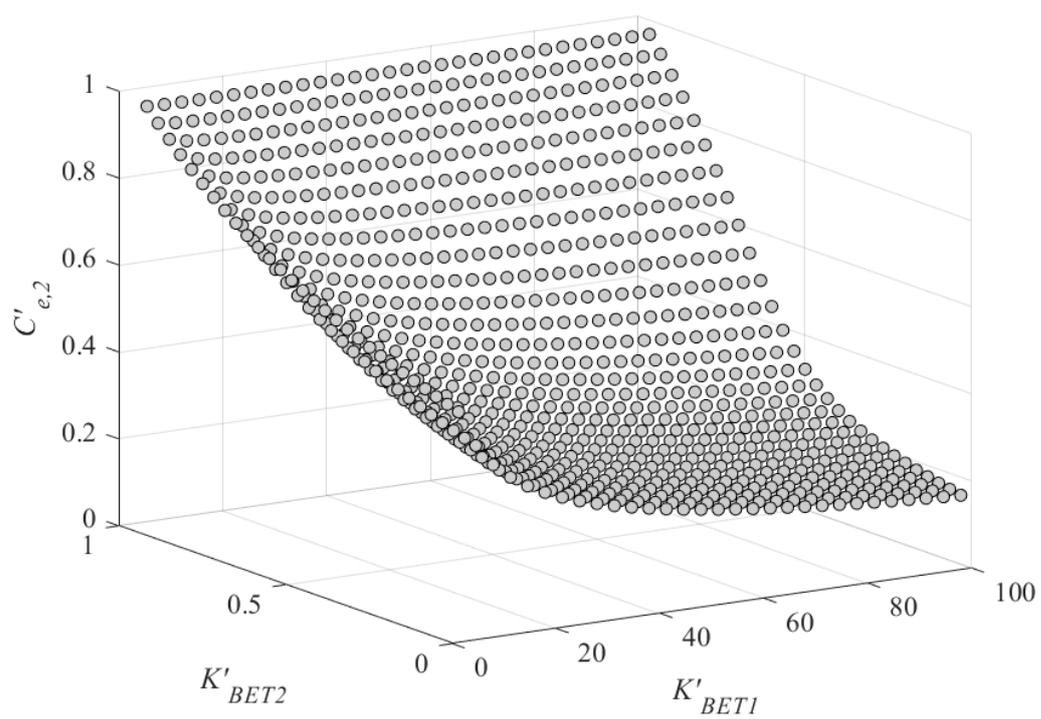


Figura 54: Efeito dos parâmetros K_{BET1} e K_{BET2} sobre o planejamento de experimentos para $C'_{e,2}$ ao utilizar a isoterma de BET.

ANEXO D

Ao realizar o planejamento de experimentos para obtenção de parâmetros precisos utilizando C_e como a variável dependente do sistema, sendo C_0 , M e V as variáveis independentes, é possível a obtenção de planos D-ótimos onde C_0 e a razão V/M atuam como as variáveis de planejamento, que devem ser otimizadas. Como discutido na Seção 4.2, nesse caso, são obtidos experimentos D-ótimos onde a concentração inicial é mantida em seu valor máximo, sendo as condições experimentais caracterizadas pelos valores de V/M ótimos do problema de planejamento. Ainda, diferentes resultados podem ser obtidos quando um limite finito para a razão V/M é utilizada. Esse fator foi explorado para o modelo de Sips, sendo o planejamento de experimentos descrito pela Equação (4.24).

Os resultados encontrados, nesse caso, para as condições experimentais caracterizadas por $(V/M)_1$ e $(V/M)_2$ são mostrados na Figura 55. É possível notar que os resultados obtidos apresentarão o mesmo comportamento encontrado quando não é estabelecido um limite restrito para os valores possíveis de V/M , que são mostrados nas Figuras 29 e 30. Portanto, os máximos encontrados para cada condição experimental são obtidos para os mesmos valores dos parâmetros n e K'_s que fornecem os valores máximos quando não é utilizada uma faixa de valores restrita para V/M . O valor máximo encontrado para $(V/M)_1$, aqui, foi de 2.06 L/g, enquanto que para a condição $(V/M)_2$ o valor máximo encontrado não foi alterado. Assim, é observado que as duas condições experimentais mencionadas apresentam seus resultados pouco alterados ao se restringir a faixa de busca utilizada para V/M . É importante ressaltar que caso um faixa de busca mais restrita fosse utilizada diferentes resultados poderiam ser obtidos.

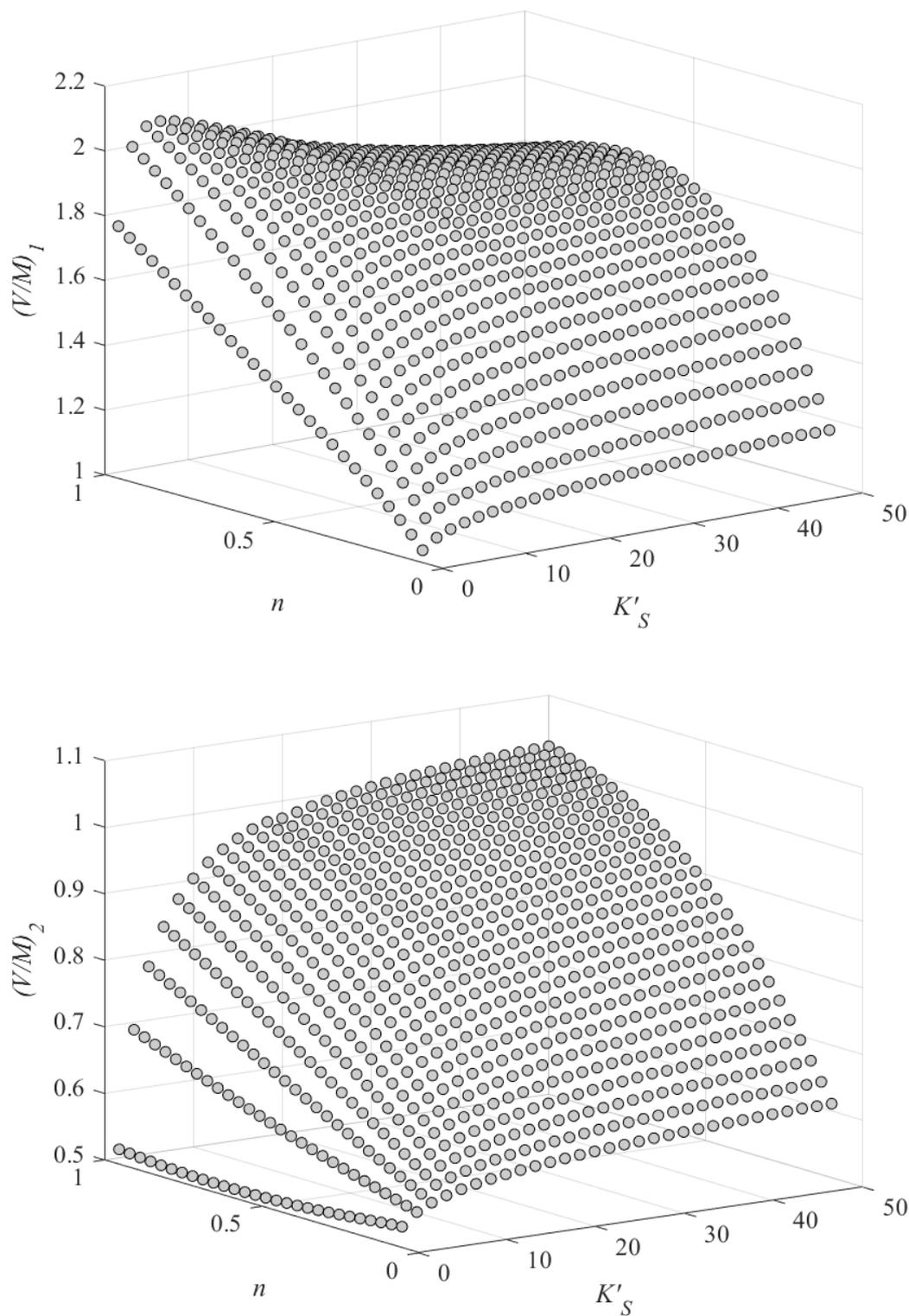


Figura 55: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre $(V/M)_1$ (acima) e $(V/M)_2$ (abaixo) obtidos para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 1$ L/g quando a faixa de busca para V/M está contida no intervalo $[0,5; 10]$.

ANEXO E

Para avaliar o efeito do parâmetro de proporcionalidade sobre o planejamento de experimentos quando C_e atua como a variável dependente do sistema, sendo C_0 , M e V as variáveis independentes, foi realizada a obtenção de planos experimentais D-ótimos utilizando C_0 e V/M como as variáveis de planejamento para a isoterma de Sips, com $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 4 L/g. Esses resultados pode ser comparados com os resultados obtidos para o caso onde $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g, observando divergências entre esses resultados.

Os resultados encontrados para as condições experimentais caracterizadas por $(V/M)_2$ e $(V/M)_3$ são mostrados nas Figuras 56 e 57, respectivamente. É possível observar que, ao analisar as duas figuras, os mesmos comportamentos encontrados quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g são obtidos ao utilizar um valor maior para $Q_m/C_{0\max}$. Assim como discutido na Seção 4.2, há apenas uma diferença de proporcionalidade entre os resultados encontrado. Por exemplo, para a condição experimental $(V/M)_2$, o valor máximo obtido quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 4 L/g é igual a 4,09 L/g, exatamente igual a 4 vezes o valor máximo obtido quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 1 L/g. O mesmo é observado para a condição experimental $(V/M)_3$, sendo que o valor máximo igual a 2,618 L/g, quando $Q_m/C_{0\max}$ é igual a 4 L/g. Dessa forma, fica evidente que os resultados apresentam uma relação diretamente proporcional em relação ao parâmetro Q_m .

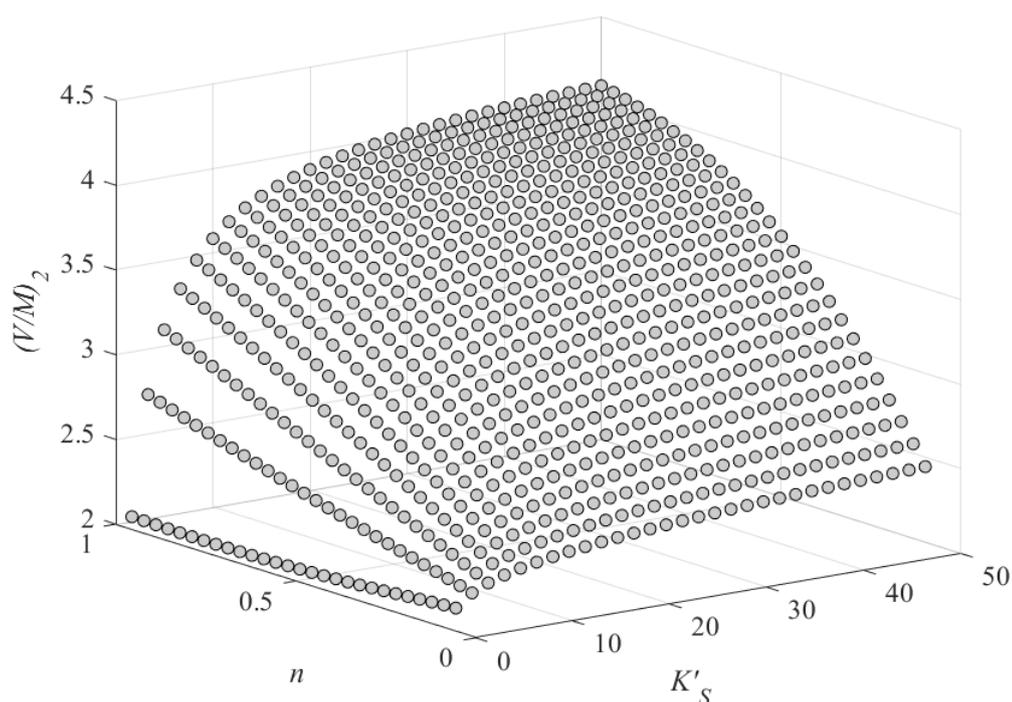


Figura 56: Efeito dos parâmetros K'_S e n sobre $(V/M)_2$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 4$ L/g.

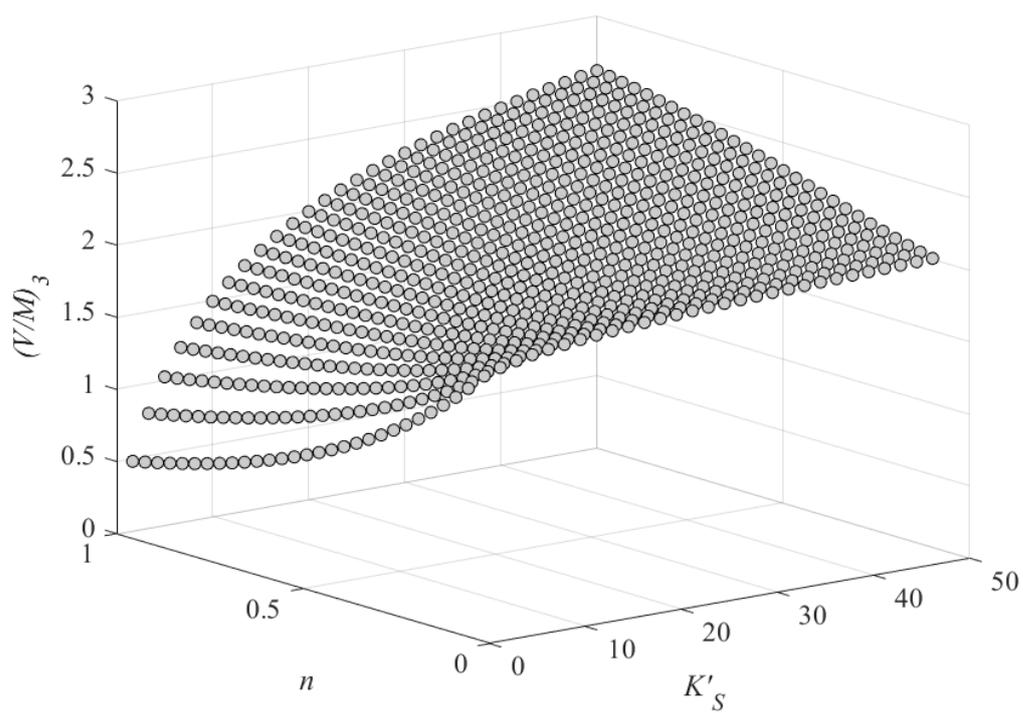


Figura 57: Efeito dos parâmetros K_S e n sobre $(V/M)_3$ obtido para o modelo de Sips quando $Q_m/C_{0\max} = 4 \text{ L/g}$.

ANEXO F

Para dar início ao processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos de equilíbrio de adsorção, que apresentam uma estrutura não linear em relação aos parâmetros, na grande maioria dos casos, é necessária a obtenção de estimativas prévias para os parâmetros de cada modelo avaliado, através do uso de dados experimentais adquiridos no início do estudo do sistema. Os dados experimentais iniciais utilizados para dar início ao processo de discriminação apresentado nesse trabalho estão presentes na Tabela 72. Nessa tabela são apresentadas as medidas realizadas para todas as variáveis envolvidas em processos de adsorção, sendo a concentração de equilíbrio a variável de resposta do sistema.

Tabela 72: Dados experimentais iniciais para o processo de planejamento de experimentos para a discriminação entre modelos

Exp.	M (g)	V (mL)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)
I _{1,1}	0,0502	50,0155	49,77545	16,59866	33,05486
I _{1,2}	0,0499	50,0059	49,79101	16,05339	33,80922
I _{1,3}	0,0509	50,0327	50,21427	15,93210	33,69803
I _{1,4}	0,0503	50,0031	49,79580	15,13172	34,45947
I _{2,1}	0,0503	50,0122	99,53747	54,28251	44,99602
I _{2,2}	0,0509	50,0003	99,54515	57,79410	41,01306
I _{2,3}	0,0504	50,0211	99,66777	56,28585	43,05578
I _{2,4}	0,0503	50,0036	99,50457	56,89923	42,35427
I _{3,1}	0,0502	49,9934	199,13379	153,21986	45,72497
I _{3,2}	0,0506	50,0862	200,01930	154,10491	45,44817
I _{3,3}	0,0511	50,0213	199,10873	152,50297	45,62193
I _{3,4}	0,0503	49,9860	199,19930	154,27595	44,64291
I _{4,1}	0,0498	50,0237	497,71493	444,70221	53,25085
I _{4,2}	0,0499	50,0074	497,66109	443,76815	54,00893
I _{4,3}	0,0506	50,0047	497,68596	443,31534	53,73096
I _{4,4}	0,0500	50,0387	497,78368	447,88868	49,93361

Com os dados iniciais apresentados na Tabela 72 são obtidas as estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich, Temin e Khan. O conjunto completo de dados é dividido em três subconjuntos A, B e C. O

conjunto de dados A é caracterizado pelo uso dos dados experimentais referentes aos experimentos I₁, I₂ e I₃, enquanto o conjunto de dados B faz o uso dos dados referentes aos experimentos I₂, I₃ e I₄. Já o conjunto de dados C faz o uso de todos os dados iniciais disponíveis. As estimativas paramétricas obtidas para cada modelo quando o erro experimental é assumido como sendo constante, utilizando cada um desses conjuntos iniciais de dados, são mostradas nas Tabelas 73, 74 e 75, para os conjuntos de dados A, B e C, respectivamente. No caso onde o erro experimental não é constante são obtidas as estimativas paramétricas mostradas nas Tabelas 76, 77 e 78, para os conjuntos de dados A, B e C, respectivamente.

Tabela 73: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados A quando o erro experimental é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	47,3866	0,1582	-
Freundlich	-	24,9985	0,1223
Sips	46,6145	0,1443	1,1595
Redlich-Peterson	50,2467	0,1323	1,0188
Toth	46,5801	0,1201	1,1834
Jovanovich	44,3588	0,0869	-
Temkin	50,4290	62,4328	-
Kahn	50,8199	0,1338	1,0215

Tabela 74: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados B quando o erro experimental é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	52,8655	0,0651	-
Freundlich	-	27,5198	0,1049
Sips	2316,7576	$1,1820 \cdot 10^{-17}$	1,0717
Redlich-Peterson	8,2491	$9,6705 \cdot 10^5$	0,8950
Toth	$2,1757 \cdot 10^5$	$2,2467 \cdot 10^{50}$	0,0181
Jovanovich	49,3628	0,0343	-
Temkin	4,8706	98,1650	-
Kahn	10,3250	$1,1398 \cdot 10^5$	0,8950

Tabela 75: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados C quando o erro experimental é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	51,2386	0,1006	-
Freundlich	-	24,9739	0,1225
Sips	81,3962	0,0199	0,2695
Redlich-Peterson	30,6014	0,6578	0,9048
Toth	94,1338	936,9212	0,1728
Jovanovich	47,9897	0,0601	-
Temkin	5,3794	38,1987	-
Kahn	31,0077	0,5062	0,9030

Tabela 76: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados A quando o erro experimental não é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	47,3111	0,1570	-
Freundlich	-	23,7620	0,1301
Sips	46,6152	0,1444	1,1584
Redlich-Peterson	50,2340	0,1324	1,0188
Toth	46,5804	0,1203	1,1822
Jovanovich	44,9157	0,0867	-
Temkin	5,1770	44,6499	-
Kahn	50,8056	0,1339	1,0214

Tabela 77: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados B quando o erro experimental não é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	49,8901	0,0864	-
Freundlich	-	27,8075	0,0999
Sips	9,8896E+04	3,1822E-36	0,1000
Redlich-Peterson	9,5137	46151,70	0,9001
Toth	4,6862E+03	5,0380E+39	0,0228
Jovanovich	46,4399	0,0446	-
Temkin	4,4462	204,3435	-
Kahn	4,4649	9,0400E+07	0,9002

Tabela 78: Estimativas iniciais para os parâmetros dos modelos para o conjunto de dados C quando o erro experimental não é constante.

Isoterma	Q_m	K_i	n
Langmuir	48,3897	0,1420	-
Freundlich	-	23,7191	0,1306
Sips	85,2243	0,0122	0,2526
Redlich-Peterson	29,9562	0,7037	0,9053
Toth	101,7253	3684,2613	0,1540
Jovanovich	45,8193	0,0826	-
Temkin	5,3237	36,6669	-
Kahn	30,4125	0,5390	0,9038

ANEXO G

Para que seja possível avaliar a variância de C_e em condições experimentais ainda não executadas, permitindo o planejamento de experimentos considerando o erro experimental como sendo uma função das variáveis independentes do sistema, é realizada uma propagação de erros sobre a concentração de equilíbrio, resultando na obtenção de um modelo dado por:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial C_e}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial C_e}{\partial C_0}\right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \sigma_A^2 \quad (G1)$$

onde σ_V^2 , σ_M^2 e $\sigma_{C_0}^2$ são variâncias relacionadas as variáveis V , M e C_0 , respectivamente, enquanto σ_A^2 representa a variância relacionada exclusivamente ao erro de medição de C_e .

Para que a Equação (G1) possa ser utilizada é necessária a definição destas variâncias, de acordo com dados experimentais coletados para o sistema estudado. Utilizando os dados experimentais obtidos durante o processo de discriminação entre modelos onde se considera que o erro experimental é constante, foram determinados que as variâncias de V , M , C_0 e erro de medição de C_e são dadas por:

$$\sigma_V^2 = 1 \cdot 10^{-12} \quad (G2)$$

$$\sigma_M^2 = 2 \cdot 10^{-4} M \quad (G3)$$

$$\sigma_{C_0}^2 = \frac{C_0}{300} \quad (G4)$$

$$\sigma_A^2 = 0,05 \quad (G5)$$

que podem ser utilizados para avaliar a variância de C_e em condições experimentais ainda não executadas. A fim de analisar a qualidade do modelo apresentado na Equação (G1), utilizando as variâncias apresentadas nas Equações (G2), (G3), (G4) e (G5), foram calculados valores para a variância de C_e , partindo dos parâmetros obtidos quando se utiliza todos dados experimentais preliminares apresentados na Tabela 72, para todos os experimentos disponíveis ao final do estudo de discriminação entre modelos realizado quando se assume que o erro experimental é constante. Os resultados obtidos nesse caso são apresentados na Tabela 79, utilizando as isotermas de Langmuir (L), Freundlich (F), Sips (S) e Redlich-Peterson (RP), e demonstram que o modelo apresentado na Equação (F1) é capaz de fornecer valores para σ_m^2 que são equivalentes aos valores de σ^2 em todas condições experimentais avaliadas, exceto na condição experimental caracterizada pelo uso de $V/M = 0,1$ L/g e $C_0 = 342,74$ mg/L.

Tabela 79: Variância de C_e obtida através da propagação de erros, utilizando os dados experimentais coletados durante a discriminação entre modelos com σ^2 constante.

Modelo	V/M (L/g)	C_0 (mg/L)	σ^2 (mg^2/L^2)	Intervalo de confiança para σ^2		σ_m^2 (mg^2/L^2)
L	1	50	0.367	0.118	5.095	1.863
F	1	50	0.367	0.118	5.095	3.039
S	1	50	0.367	0.118	5.095	2.833
RP	1	50	0.367	0.118	5.095	2.559
L	1	100	2.220	0.713	30.867	6.797
F	1	100	2.220	0.713	30.867	5.994
S	1	100	2.220	0.713	30.867	6.081
RP	1	100	2.220	0.713	30.867	6.214
L	1	200	0.679	0.218	9.444	9.366
F	1	200	0.679	0.218	9.444	8.754
S	1	200	0.679	0.218	9.444	8.888
RP	1	200	0.679	0.218	9.444	8.939
L	1	500	4.254	1.365	59.140	11.594
F	1	500	4.254	1.365	59.140	13.227
S	1	500	4.254	1.365	59.140	12.911
RP	1	500	4.254	1.365	59.140	12.812
L	1	1000	7.082	2.273	98.454	14.269
F	1	1000	7.082	2.273	98.454	18.221
S	1	1000	7.082	2.273	98.454	17.134
RP	1	1000	7.082	2.273	98.454	17.074
L	1	27.30	0.232	0.075	3.230	0.258
F	1	27.30	0.232	0.075	3.230	0.378
S	1	27.30	0.232	0.075	3.230	0.378
RP	1	27.30	0.232	0.075	3.230	0.284
L	1	32.13	0.275	0.088	3.820	0.425
F	1	32.13	0.275	0.088	3.820	0.925
S	1	32.13	0.275	0.088	3.820	0.815
RP	1	32.13	0.275	0.088	3.820	0.567
L	0.1	1000	153.196	49.162	2129.734	93.941
F	0.1	1000	153.196	49.162	2129.734	89.175
S	0.1	1000	153.196	49.162	2129.734	92.352
RP	0.1	1000	153.196	49.162	2129.734	91.614
L	0.1	342.74	178.397	57.249	2480.084	0.726
F	0.1	342.74	178.397	57.249	2480.084	2.360
S	0.1	342.74	178.397	57.249	2480.084	1.956
RP	0.1	342.74	178.397	57.249	2480.084	1.415
L	0.16	1000	186.634	59.893	2594.592	61.813
F	0.16	1000	186.634	59.893	2594.592	71.302
S	0.16	1000	186.634	59.893	2594.592	70.076
RP	0.16	1000	186.634	59.893	2594.592	69.314