

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

CLIFF IURI DE SOUZA GONÇALVES

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DISCRIMINAÇÃO
DE MODELOS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

São Cristóvão (SE)

2017

CLIFF IURI DE SOUZA GONÇALVES

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DISCRIMINAÇÃO
DE MODELOS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química,
como requisito parcial à obtenção do
título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Coorientador: Prof. Dr. João Baptista Severo Junior

São Cristóvão (SE)

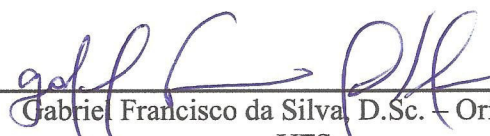
2017

CLIFF IURI DE SOUZA GONÇALVES

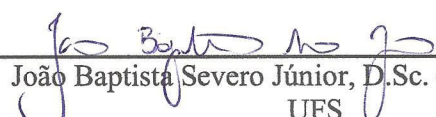
APLICAÇÃO DE TÉCNICAS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DISCRIMINAÇÃO
DE MODELOS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 24 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



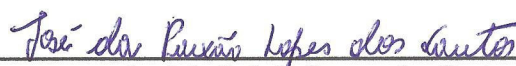
Gabriel Francisco da Silva, D.Sc. – Orientador
UFS



João Baptista Severo Júnior, D.Sc. – Coorientador
UFS



Helenice Leite Garcia, D.Sc.
UFS



José da Paixão Lopes dos Santos, D.Sc.
UFS

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

G635a Gonçalves, Cliff Iuri de Souza.
Aplicação de técnicas para estimação de parâmetros e discriminação de modelos em processos de adsorção / Cliff Iuri de Souza Gonçalves ; orientador Gabriel Francisco da Silva. – São Cristóvão, 2017.
91 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) –
Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Adsorção. 2. Planejamento experimental. 3. Estimativa de parâmetros. I. Silva, Gabriel Francisco da, orient. II. Título.

CDU 66.011

*Para Nicinha, Itamá, Cris, Déa, Celli, Anderson,
Mila, Júlia, Itamar e Miguel que dignamente me
mostraram quão importante é a família e o
caminho da honestidade e persistência.*

AGRADECIMENTOS

“Bom é louvar ao SENHOR, e cantar louvores ao teu nome, ó Altíssimo; Para de manhã anunciar a tua benignidade, e todas as noites a tua fidelidade”

Salmos 92: 1 e 2

Gratidão. Esta é a palavra que me resume, e não há nada melhor do que agradecer, quando se tem o coração cheio deste sentimento. Quero iniciar agradecendo a Deus, aquele que me deu forças para caminhar até aqui, e que me permitiu concluir mais esta etapa, colocando pessoas especiais no meu caminho. Sem Ele, eu não teria levantado da minha cama todos os dias, com esperança de que algo melhor estava por vir, e foi Ele que me levantou e caminhou comigo.

Agradeço aos meus pais, Itamar e Nicinha, que são minha inspiração para prosseguir. Peço perdão pela ausência nesses dois anos, mas ela foi necessária. Cada noite mal dormida, cada dia de trabalho sofrido, cada palavra colocada aqui neste trabalho, foi no intuito de não decepcionar vocês, amores de minha vida. Obrigado por ter me educado no caminho correto, e ter me ensinado o valor da vida. Vocês são demais.

Meus irmãos Cris, Déa, Celli, Anderson e Nana: obrigado pelo incentivo, pelas orações, pelas palavras de ânimo, por me ouvir nos dias difíceis e por me apoiar nos sonhos mais loucos. Obrigado por não desistir de mim e por sempre me amar. Esse amor é recíproco. Neste processo aprendi a amar mais cada um de vocês e a dar mais valor.

Quero pedir licença para agradecer de maneira especial ao meu orientador que tornou este trabalho possível: Dr. João, o fodão! Pode até não parecer, mas minha gratidão pela sua dedicação para comigo é imensurável. No momento que eu achei que tudo estava perdido, você me ajudou e, além de orientador, você se tornou meu amigo. Te agradeço por toda zueira, toda preocupação em me ligar, mandar mensagem, dar bronca, ensaiar apresentação até mesmo nos finais de semana. Sei que por baixo desse rockeirão marrento, tem um cara de coração bondoso (sem duplos sentidos). Desejo tudo de bom em sua vida, pois tudo que é plantado, também é colhido. Obrigado por tudo, professor João Severus Snape Junior. Este trabalho é nosso.

Agradeço também ao professor Gabriel que me apoiou desde o primeiro projeto na área da termodinâmica, me dando incentivo para mudar de área e contribuindo na minha vida acadêmica. Seus ensinamentos serão sempre lembrados. Um agradecimento especial também pela ajuda nos processos seletivos de doutorado, me colocando em contato com outras instituições.

Meus sobrinhos Júlia, Itamar, Nicolas, Miguel e Ozzy: cada um deles me proporcionou momentos de distração e diversão, momentos importantes para mim. Titio ama vocês.

Agradeço também a Deus por ter colocado uma mulher na minha vida, minha futura esposa e futura mãe dos meus 10 filhos. Camila, você é um ser humano incrível. Amar você é a

coisa mais fácil que existe, pois, seu amor por mim é nítido e se demonstrou principalmente nestes dois anos com paciência, disposição para ajudar, renúncias, choros, orações, alegrias, torcidas, conversas prolongadas, desabafos, discussões sobre engenharia e carinhos. Peço a Deus para manter-nos sempre assim, um casal que é amigo acima de tudo. TE AMO MUITO.

Agradeço a minha tia Elze, meus sogros Lenira e Benedito, pastor Alexandre, Iceleia e meus cunhados Mário, Fred, Vicente e Tarciana: vocês são a extensão da minha família e eu sei que vocês também torceram por mim. Obrigado por tudo. Amo vocês.

Aos meus pastores Rodrigo e Ana, meu agradecimento por estarem tão presentes em minha vida, me alertando dos perigos, cuidando da minha vida espiritual, se importando e cuidando. O amor de vocês por mim foi gerado em seus corações, vem de Deus, e eu vejo isso quando vocês olham para mim. Agradeço também aos meus irmãos Erick, Léo, Mariel, Caio e Sílvio por todo apoio e suporte nessa caminhada.

Aos meus manos da IPI e ABU/ABP: Magno, Dudu, Dd, Gabriel, Mari, Priscila, Rebeca e a todos da igreja e da célula que oraram nos momentos mais difíceis. Suas orações foram ouvidas e eu sou grato pelo apoio de vocês.

Ao melhor grupo de amigos que eu fiz na faculdade e levo para a vida: Milson, Belle, Rosinha, Talita, Fabrício, Débora e Michel. Vocês fazem meus dias mais divertidos! É bonito ver que nossa amizade não acaba, mesmo fazendo mestrados em locais diferentes, com a correria do dia a dia, conseguimos tempo para cuidar um do outro. Obrigado pela amizade de vocês.

Para minha coordenadora querida, Elayne Emília, todo meu carinho e apreço. Você é um ser humano de coração bondoso. Obrigado por estar presente, mesmo distante.

À minha turma do mestrado: Douglas, Thaynah, Elis, Jéssica, Liliane, Lucas e Paula. Passamos por muita coisa juntos, mas conseguimos sobreviver. Que Deus abençoe o caminho de cada um. Obrigado por cada almoço, cada ajuda, cada madrugada estudando. Obrigado pela companhia de vocês.

Agradeço ao LTA, meu laboratório do coração! Aqui eu fiz amizades que levarei para vida: Carla, Andréa, Luana, Corina, Adriane, Alan, Gabi, Stephane, Susana, Bia, Fernanda, Val... Por onde eu for, vocês sempre estarão comigo. Muito obrigado por ter me aceitado nessa família.

Agradeço também ao LABAM e ao LABITEC, por toda ajuda com mão de obra e até mesmo materiais, ou pausas para café: Rafael, Prof. Roberto, Diego, Jacqueline, Vinícius, Paulo e Humberto.

Agradeço aos professores Paixão e Helenice que bondosamente aceitaram fazer parte da minha banca. Obrigado por suas sugestões e contribuições para este trabalho.

Agradeço a todos que de maneira direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui, que Deus vos dê em dobro tudo o que a mim foi dispensado.

Não tinha quase nada além de fé: foi o suficiente.

Rafael Magalhães

RESUMO

Adsorção é um fenômeno de superfície que depende da tensão interfacial entre o fluido e os poros do adsorvente. A determinação das isotermas de adsorção é um passo fundamental para compreender o comportamento do processo, bem como projetar novas condições operacionais otimizadas e melhoradas. Este trabalho realiza um levantamento sobre a abordagem da literatura sobre a estimação de parâmetros em processos de adsorção, mostrando que muitos autores realizam linearização de funções que devem ser tratadas como não-lineares, bem como a utilização de variáveis que são de inferência e que são tratados como variáveis de saída, induzindo a sérios problemas para discriminar modelos. Além disso, a utilização da constante de equilíbrio 'K' para determinação dos parâmetros termodinâmicos como entalpia e entropia do sistema é bastante recorrente na literatura. A abordagem mais coerente é a de descrever esse efeito da temperatura em um único modelo. Diante disso, o objetivo é fazer uso de procedimentos de estimação de parâmetros e técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos em processos de adsorção. Para isso, foram realizados experimentos em tanque agitado para a determinação das isotermas do ácido acético em carvão ativado em diferentes temperaturas. Foram utilizadas as concentrações de 8, 15 e 22 g/L, com as temperaturas de 35, 45 e 55°C, com todos os pontos em triplicata. A metodologia analítica do HPLC foi empregada para determinar as concentrações de ácido acético. Dentre a vasta quantidade de modelos existentes, foram selecionados os de Langmuir (L), Langmuir Freundlich (LF), Freundlich (F) e Langmuir Toth (LT) por possuírem menores quantidades de parâmetros e comportamento das isotermas mais próximos aos dados experimentais. Foi realizada também a estimação de parâmetros e discriminação de modelos das isotermas em cada temperatura individual e levando em conta efeito da temperatura no modelo de isoterma. Os resultados obtidos mostraram que é possível realizar a discriminação de modelos utilizando poucos experimentos, com materiais de baixo custo laboratorial para obter um único modelo de isoterma de adsorção, quer seja com dependência da temperatura ou não. Esse trabalho mostrou a importância do uso adequado das ferramentas de estimação de parâmetros e discriminação de modelos no cenário de adsorção, bem como a seleção de modelos que representem os dados experimentais da melhor maneira possível. Também foi comparada a magnitude dos erros sistemáticos que são encontrados no processo de estimação quando se utiliza a linearização dos modelos ou a utilização de técnicas corretas de avaliação de dados de entrada e saída. A importância deste trabalho se dá na criação de uma fundamentação que poderá ser aplicada em outros processos mais custosos e em escala industrial, reduzindo os seus custos operacionais.

Palavras-Chave: Adsorção, Estimação de Parâmetros, Discriminação de Modelos, Planejamento Experimental.

ABSTRACT

Adsorption is a surface phenomenon that depends on the interfacial tension between the fluid and the pores of the adsorbent. The determination of the adsorption isotherms is a fundamental step in understanding the behavior of the process as well as designing new optimized and improved operating conditions. This work presents a literature review on the estimation of parameters in adsorption processes, showing that many authors perform linearization of functions that should be treated as non-linear, as well as the use of variables that are inference and are treated as exit variables, inducing serious problems to discriminate models. In addition, the use of the equilibrium constant 'K' to determine the thermodynamic parameters as enthalpy and entropy of the system is quite recurrent in the literature. The most consistent approach is to describe this temperature effect in a single model. Therefore, the objective is to make use of parameters estimation procedures and experiment planning techniques to discriminate models in adsorption processes. Thus, experiments were conducted in stirred tank to determine the isotherms of acetic acid in activated carbon at different temperatures. Concentrations of 8, 15 and 22 g / L were used, with temperatures of 35, 45 and 55 °C, with all points in triplicate. The HPLC analytical methodology was used to determine acetic acid concentrations. Langmuir (L), Langmuir Freundlich (LF), Freundlich (F) and Langmuir Tóth (LT) were selected among the vast number of models, because they had smaller amounts of parameters and behavior of the isotherms closer to the experimental data. It was also performed the estimation of parameters and discrimination of the isotherms models at each individual temperature and taking into account the effect of the temperature in the isotherm model. The results showed that it is possible to discriminate models using few experiments, with materials of low laboratorial cost to obtain a single adsorption isotherm model, whether with temperature dependence or not. This work showed the importance of the proper use of parameter estimation tools and model discrimination in the adsorption scenario, as well as the selection of models that represent the experimental data in the best possible way. We also compared the magnitude of the systematic errors that are found in the estimation process when using the linearization of the models or the use of correct evaluation techniques of input and output data. The importance of this work is given in the creation of a rationale that can be applied in other more costly processes and in industrial scale, reducing their operational costs.

Key Words: Adsorption, Parameter Estimation, Model Discrimination, Experimental Planning.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais modelos de adsorção e suas aplicações para superfícies homogêneas e heterogêneas.	25
Tabela 2 - Principais funções objetivo encontradas na literatura.	30
Tabela 3 – Forma linearizada das isothermas de Langmuir, DR, Tempkin, Freundlich e Tóth.	44
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do ácido acético.	46
Tabela 5 – Planejamento dos experimentos de adsorção em triplicata.	49
Tabela 6 – Função objetivo, probabilidade absoluta e teste chi quadrado a 35°C.	54
Tabela 7 – Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 35°C.	55
Tabela 8 - Valores de função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o novo conjunto de dados a 35°C.	56
Tabela 9 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 35°C, com inclusão do experimento planejado.	57
Tabela 10 - Função objetivo, probabilidade absoluta e teste Chi quadrado a 45°C.	59
Tabela 11 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 45°C.	60
Tabela 12 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o conjunto de dados a 45°C com inclusão do experimento planejado.	60
Tabela 13 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 45°C, com inclusão do experimento planejado.	61
Tabela 14 - Função objetivo, probabilidade absoluta e teste Chi quadrado a 55°C.	62
Tabela 15 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 55°C.	64
Tabela 16 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o conjunto de dados a 55°C com inclusão do experimento planejado.	64

Tabela 17 – Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 55°C, com inclusão do experimento planejado.....	65
Tabela 18 – Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado para estimação dos modelos considerando o efeito da temperatura.	67
Tabela 19 – Valores dos parâmetros estimados em conjunto e suas incertezas considerando o efeito de parâmetros termodinâmicos.	67
Tabela 20 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.	69
Tabela 21 - Valores dos parâmetros estimados e suas incertezas, usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.	69
Tabela 22 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente a 70°C.	71
Tabela 23 - Valores dos parâmetros estimados e suas incertezas, usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente a 70°C.	71
Tabela 24 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.	72
Tabela 25 - Valores dos parâmetros e suas incertezas usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.	73
Tabela 26 – Valores das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para o sistema linearizado.	75
Tabela 27 – Valores de Entalpia e Entropia e seus respectivos erros na estimação	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de adsorção das moléculas A e B, arbitrárias, na superfície do carvão ativado.	20
Figura 2 - Representação do processo de adsorção em (a) superfície homogênea e (b) superfície heterogênea.	23
Figura 3 - Exemplificação da importância da função objetivo.	29
Figura 4 – Representação dos pontos mínimos e máximos locais e globais.	31
Figura 5 - Fluxograma sequencial para discriminação de modelos.	38
Figura 6 – Sistema de agitação do processo de adsorção.	47
Figura 7 – Cromatograma dos ácidos (a) acético, (b) ascórbico, (c) cítrico, (d) málico, (e) oxálico, (f) sulfanílico e (g) propiônico.	48
Figura 8 – HPLC Agilent 1260.	50
Figura 9 - Dados de equilíbrio de adsorção a 35°C.	53
Figura 10 – Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 35°C.	55
Figura 11 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 35°C, com inclusão do experimento planejado.	56
Figura 12 - Dados de equilíbrio de adsorção a 45°C.	58
Figura 13 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 45°C.	59
Figura 14 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 45°C, com inclusão do experimento planejado.	61
Figura 15 - Dados de equilíbrio de adsorção a 55°C.	62
Figura 16 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 55°C.	63

Figura 17 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 55°C, com inclusão do experimento planejado.....	65
Figura 18 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C considerando o efeito de parâmetros termodinâmicos.....	68
Figura 19 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.....	70
Figura 20 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C e adição do ponto planejado experimental a 70°C e 100 g/L.....	72
Figura 21 - Dados experimentais e resultados da estimação para várias temperaturas usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.....	73
Figura 22 – Constante de equilíbrio em função de $1/RT$	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1. ADSORÇÃO.....	20
2.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	21
2.2.1. Modelos para Superfícies Homogêneas e Heterogêneas	22
2.2.2. Parâmetros termodinâmicos	26
2.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	27
2.3.1. Função Objetivo (FO).....	28
2.3.2. Minimização da Função Objetivo	31
2.3.3. Análise Estatística de Resultados.....	34
2.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DISCRIMINAÇÃO DE EXPERIMENTOS	36
2.4.1. Problemática da Estimação de Parâmetros no Cenário de Adsorção	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. EXPERIMENTO EM TANQUE AGITADO	46
3.2. METODOLOGIA ANALÍTICA	49

3.3. MODELAGEM, ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS PARA TEMPERATURAS INDIVIDUAIS.....	53
4.2. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS PARA UM CONJUNTO DE TEMPERATURAS	66
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	87

1. INTRODUÇÃO

Adsorção é um fenômeno no qual certos componentes de uma fase fluida (adsorvato) são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (MCCABE *et al.*, 2004). A relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato de um sistema é denominada de isoterma de adsorção (KUMAR *et al.*, 2008). São as isotermas que irão fornecer as informações de concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida do sistema. Na literatura é possível encontrar uma vasta gama de modelos matemáticos que podem representar os dados experimentais de um sistema de adsorção, a depender do tipo de superfície e da sua quantidade de sítios (GUIOCHON, 2006).

Diante destes inúmeros modelos e da importância da isoterma no processo de adsorção, existe um questionamento sobre qual dos modelos deve ser escolhido e quais critérios devem ser utilizados no processo da escolha. Assim, à luz da estatística, é necessário realizar uma discriminação de modelos com o auxílio da estimação de parâmetros e de técnicas específicas de planejamento de experimentos, com o objetivo de distinguir entre os mais variados modelos.

Há vários modelos de isotermas de adsorção que são utilizados para representar o equilíbrio de adsorção, e, consequentemente, esses modelos são constituídos, na sua totalidade, por mais de um parâmetro. Estes parâmetros devem ser tratados com cuidado, pois uma má interpretação estatística dos mesmos pode levar a conclusões incorretas, como mostra Severo Junior (2011). É muito comum a prática desordenada de estimativas sem significância estatística, já que muitos pesquisadores pensam que após o processo de estimação de parâmetros, o trabalho está terminado.

Neste trabalho é realizada uma breve discussão sobre a problemática da estimação de parâmetros nos processos que envolvem adsorção. É muito comum trabalhos que realizam a linearização dos modelos de adsorção, enquanto que os mesmos devem ser tratados como funções não lineares. A utilização desregrada de variáveis de entrada como dados de saída também é um tópico abordado neste trabalho, o que induz aos erros na escolha dos modelos. Uma terceira pontuação realizada é a determinação de parâmetros termodinâmicos, como a entalpia e entropia, avaliando a influência da temperatura nos mesmos. A forma mais tradicional de estimar esses parâmetros é por meio da determinação de isotermas em várias temperaturas e a partir dessas isotermas, com base na constante de equilíbrio (K_{eq} ou b) para cada temperatura, realizar a linearização da equação de van't Hoff, para obtenção desses parâmetros. Essa falha pode ser

corrigida ao colocar no modelo da isoterma a dependência da temperatura e, além disso, sem realizar nenhuma linearização.

As etapas de planejamento de experimentos e estimação de parâmetros devem ser feitas de maneira correta, para tornar possível a discriminação dos modelos, de modo que ao final desta, apenas um modelo seja escolhido como o que melhor se ajusta aos dados experimentais. A etapa final consiste então em planejar experimentos para aumentar a precisão dos parâmetros do modelo escolhido na etapa anterior. Desta forma, espera-se que, ao final deste procedimento sequencial, o modelo matemático obtido seja capaz de fazer previsões precisas sobre os processos em questão, sendo capaz de representar os dados experimentais.

Na indústria farmacêutica, por exemplo, a extração e purificação de fármacos ativos se faz necessária. Muitos destes fármacos, todavia, possuem altos custos de compra e processos de purificação. Para tanto, o conhecimento detalhado destes processos está sendo cada vez mais exigido por agências regulamentadoras. Isto implica que as isotermas de equilíbrio ou as relações entre as concentrações de cada componente nas duas fases, móvel e estacionária, a pressão e temperatura constante, devem ser determinadas para cada componente de forma precisa (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

O trabalho de Mansouri *et al.*, (2015) trata do processo de adsorção de fármacos como amoxicilina e ibuprofeno, bem como a representação deste processo através de isotermas de adsorção. Para a construção destas isotermas, foram realizados doze experimentos para cada carvão ativado (foram testados três tipos) e pontos em triplicatas, totalizando 72 experimentos para cada fármaco. Para o caso de fármacos de alto custo, este procedimento seria muito dispendioso, não somente de tempo, mas também em valores financeiros.

O objetivo deste trabalho é usar procedimentos de estimação de parâmetros e técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos em processos de adsorção em tanque agitado, com o intuito de fornecer uma contribuição ao cenário de adsorção, mostrando que o uso correto destas técnicas pode levar a uma redução do número de experimentos e, conseqüentemente, redução de custos. Assim, aqui é proposto, através de embasamento estatístico e experimental, uma redução na quantidade de experimentos para obtenção de isotermas de adsorção, bem como processos discriminatórios para escolha de modelos representativos. Vale ressaltar que os materiais utilizados na metodologia experimental deste trabalho são de baixo valor agregado em escala laboratorial, uma vez que a escolha destes não é o

foco principal do trabalho. O ácido acético e carvão ativado foram utilizados exclusivamente com o intuito de aprimorar a técnica nestas condições para então aplicá-las em condições mais custosas.

No Capítulo 2 será realizada uma revisão da literatura sobre temas relevantes à proposta do trabalho, como adsorção, isothermas de adsorção, estimação de parâmetros, planejamento experimental e uma problemática da estimação de parâmetros. O Capítulo 3 é voltado para os materiais e métodos que foram utilizados durante a parte experimental bem como no processo de discriminação dos modelos. O Capítulo 4, por sua vez, é dedicado à discussão dos resultados da estimação de parâmetros em um conjunto de dados que foram divididos em obtenção de isothermas individuais e em conjunto. Em seguida, são apresentadas as conclusões, referências e anexos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão bibliográfica trata de tópicos como adsorção, isothermas de adsorção, modelos para superfícies homogêneas e heterogêneas, parâmetros termodinâmicos, estimação de parâmetros, função objetivo, minimização da função objetivo, análise estatística de resultados, planejamento experimental para discriminação de modelos e a problemática da estimação de parâmetros no cenário de adsorção.

2.1. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (Figura 1). Geralmente, as pequenas partículas do adsorvente são mantidas em um leito fixo, e o fluido passa continuamente através do leito até que o sólido esteja próximo da saturação e a separação necessária não possa mais ser atingida (MCCABE *et al.*, 2004). Este fenômeno depende do sólido que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente tende a ter uma área específica alta (como, por exemplo, sílica gel que tem entre 340 a 800 m²/g) e isso geralmente só é encontrado em sólidos altamente porosos (RUTHVEN, 1984).

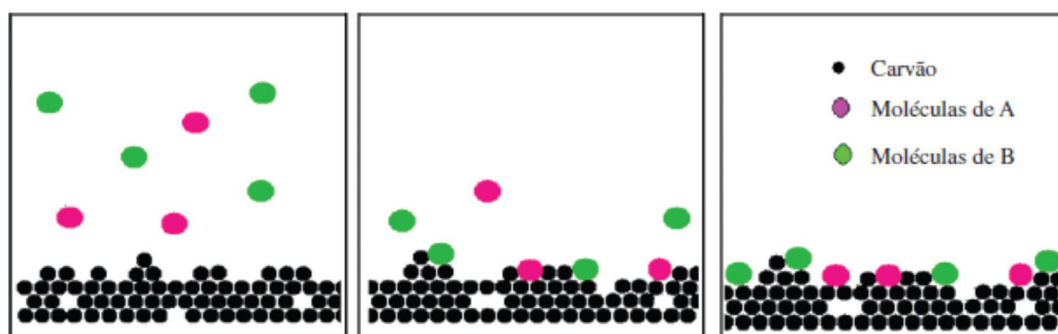


Figura 1 - Processo de adsorção das moléculas A e B, arbitrárias, na superfície do carvão ativado. Fonte: Mimura et al. (2010).

A maioria dos adsorventes é material altamente poroso, e a adsorção acontece primeiramente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula. Uma vez que os poros são geralmente muito pequenos, a área de superfície interna é maior, em ordens de magnitude, do que a área externa do adsorvente (MCCABE *et al.*, 2004). Dentre os adsorventes mais utilizados em processo de adsorção, está o carvão ativado.

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados em trabalhos de adsorção (COULSON e RICHARDSON, 1982). Normalmente, este é feito a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido da ativação utilizando vapor ou de dióxido de carbono a altas temperaturas (entre 700°C e 1100°C). A ativação é muito importante pois é ela que vai determinar o tamanho dos poros e a área específica, podendo ultrapassar valores de 1000 m²/g para esta última. Esse adsorvente é basicamente hidrofóbico (sem afinidade com água) e altamente organofílico (afinidade com material orgânico devido a sua superfície não polar). O carvão ativado é muito utilizado para purificação de águas (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases, sendo muito empregada em remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado (PUPIM e SCHEER, 2005).

A separação ocorre por causa da diferença no peso molecular, formato ou polaridade, o que causa algumas moléculas a serem mantidas mais fortemente na superfície do que outras. Outro fator que leva isso a acontecer é o fato dos poros serem pequenos demais para admitir as moléculas maiores (MCCABE *et al.*, 2004). O equilíbrio dos processos de adsorção é geralmente apresentado usando dependências das quantidades adsorvidas na composição da fase fluida para uma temperatura constante (RUTHVEN, 1984).

Essa relação entre a quantidade adsorvida e a fase fluida somente pode ser determinada experimentalmente. Em vários artigos, diferentes métodos experimentais foram comparados e avaliados (CHAYID e AHMED, 2015; EL-SHARKAWY *et al.*, 2016; NAOWANAT *et al.*, 2016). Entretanto, a importância e o benefício de conhecer o que são e como funcionam as isotermas de adsorção têm sido amplamente debatidos. Para projetar e otimizar as separações utilizando este conceito, o conhecimento das isotermas de adsorção é, portanto, necessário (MIGLIORINI *et al.*, 1998; KNIEP *et al.*, 2000; KASPEREIT *et al.*, 2002; CAN *et al.*, 2016).

2.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A capacidade e o desempenho de sistemas de adsorção de qualquer adsorvente são normalmente previstos a partir de isotermas de adsorção em equilíbrio. Isotermas de adsorção podem ser definidas como uma relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato de um sistema para uma determinada temperatura. A obtenção da isoterma permite obter informações

como a capacidade de adsorção para um determinado adsorvente, bem como esclarecer os fenômenos envolvidos (KUMAR *et al.*, 2008).

Reynolds e Richards (1995) mostraram que, por ser a adsorção uma reação reversível, ocorre um momento no qual o sistema atingiu o equilíbrio, ou seja, a mesma quantidade de adsorvato (soluto) que é adsorvido é também dessorvido, e as velocidades das reações de adsorção e de dessorção são iguais. Com os dados do equilíbrio da concentração, é possível representar as isotermas de maneira visual.

A formato e a concavidade da curva de uma isoterma são funções de vários fatores, tais como o estado físico da amostra (cristalina, vítrea ou amorfa), composição da amostra, temperatura etc. Conforme as isotermas são obtidas em condições de temperatura constante, justificando, assim, o termo “isoterma” (mesma temperatura), o efeito da temperatura altera o formato dessas curvas, devido ao seu efeito sobre as interações físico-químicas entre as moléculas do sistema (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007).

Os modelos de isotermas de adsorção podem ser divididos em quatro categorias principais: Modelos de isotermas para superfícies homogêneas quanto ao tipo de sítios: (1) sem interações entre soluto-soluto e (2) com interação entre soluto-soluto; superfícies heterogêneas quanto ao tipo de sítios: (3) sem interações entre soluto-soluto e (4) com interações entre soluto-soluto. Entre as diferentes categorias apresentadas, os modelos de isoterma de adsorção podem ser usados para descrever sistemas contendo um componente ou vários componentes (isotermas competitivas para o caso de misturas) (GUIOCHON, 2006).

2.2.1. Modelos para Superfícies Homogêneas e Heterogêneas

Nos modelos de adsorção para superfície homogênea que não são levadas em conta as interações existentes entre soluto-soluto, admite-se que todos os sítios de adsorção são homogêneos; ou seja, têm a mesma energia (

Figura 2). Enquanto isso nos modelos de adsorção para superfície heterogênea, a superfície do adsorvente contém diferentes tipos de sítios de adsorção. Para estes, a isoterma de equilíbrio é a resultante da adição da contribuição de cada um dos sítios (GUIOCHON, 2006).

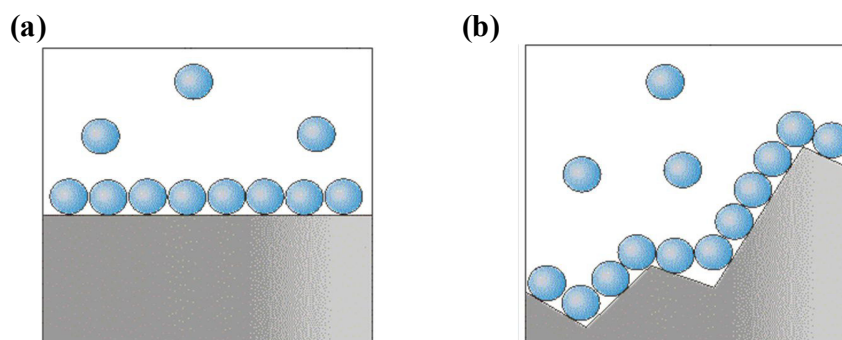


Figura 2 - Representação do processo de adsorção em (a) superfície homogênea e (b) superfície heterogênea.

Fonte: Pokrovskii (2000).

O mais clássico modelo de isoterma de adsorção para superfícies homogêneas é o de Langmuir, que originou a maioria dos outros modelos, e foi originalmente usado para descrever a quimisorção de um gás puro numa superfície não porosa (LANGMUIR, 1918; YOUNG e CROWELL, 1962). Subsequentemente, o modelo tem sido popular para descrever a sorção fisiológica de gases, líquidos e suas misturas em adsorventes micro/meso-porosos de interesse prático tais como carvões ativados, zeólitas, géis de alumina e de sílica, adsorventes poliméricos e outros (GREGG e SING 1967; RUTHVEN 1984; YANG 1987).

O modelo de Langmuir baseia-se na suposição de que (i) a superfície adsorvente consiste em um conjunto de sítios de adsorção, com energia de adsorção idêntica (energeticamente homogênea), (ii) uma molécula adsorvida ocupa um local (sítio) e (iii) não há interação entre as moléculas adsorvidas. Os sítios de adsorção estão localizados sobretudo dentro da rede porosa (constituída por micro, meso e macro poros) dentro de uma partícula adsorvente prática. A extensão máxima de adsorção num adsorvente é regulada pelo número total de locais no adsorvente (SIRCAR, 2016).

O modelo de Langmuir para descrever a isoterma de adsorção de equilíbrio numa superfície sólida (adsorvente) a uma pressão P (atm) e a temperatura T (K) é frequentemente expresso analiticamente (BLANC *et al.*, 2015).

$$q = q_s \frac{bC}{1+bC} \quad (2.1)$$

sendo q_s é a capacidade de saturação do adsorvente, b é a constante de equilíbrio (também denominada energia de ligação entre o soluto e o adsorvente), C é a concentração do soluto na fase fluida e q é a concentração do soluto no adsorvente. A Tabela 1 traz um resumo dos principais modelos homogêneos e heterogêneos e suas aplicações em literatura recente.

Tabela 1 - Principais modelos de adsorção e suas aplicações para superfícies homogêneas e heterogêneas.

Modelos de Superfície Homogênea		
Modelo	Equação	Referências
Jovanovic	$q = q_s(1 - \exp(bC))$	(2.2) FAROUQ e YOUSEF (2015)
Moreau	$q = q_s \frac{bC + Ib^2C^2}{1 + 2bC + Ib^2C^2}$	(2.3) LAATIKAINEN (2015)
Modelos de Superfície Heterogênea		
Bi Langmuir	$q = q_{s1} \frac{b_1C}{1 + b_1C} + q_{s2} \frac{b_2C}{1 + b_2C}$	(2.4) FLOCKERZI <i>et al.</i> (2013)
Dubinin–Radushkevich	$q = (q_s)\exp(-b\varepsilon^2)$	(2.5) DADA <i>et al.</i> (2012)
Tempkin	$q = \frac{RT}{b} \ln(A_t C)$	(2.6) RAHIMI e VADI (2014)
Tóth	$q = q_{s1} \frac{b_1C}{(1 + b_1C^{n_1})^{1/n_1}}$	(2.7) SAHOO e RAMGOPA (2016)
Bi Tóth	$q = q_{s1} \frac{b_1C}{(1 + b_1C^{n_1})^{1/n_1}} + q_{s2} \frac{b_2C}{(1 + b_2C^{n_2})^{1/n_2}}$	(2.8) LEŠKO <i>et al.</i> (2015)
Freundlich	$q = bC^n$	(2.9) ZANINA <i>et al.</i> (2017)
Langmuir Freundlich	$q = q_{s1} \frac{b_1C^{n_1}}{1 + b_1C^{n_1}}$	(2.10) NASRUDDIN <i>et al.</i> (2017)
Langmuir Tóth	$q = q_{s1} \frac{b_1C}{1 + b_1C} + q_{s2} \frac{b_2C}{(1 + b_2C^{n_1})^{1/n_1}}$	(2.11) GRITTI e GUIOCHON (2004)
Bi Moreau	$q = q_{s1} \frac{b_1C + I_1b_1^2C^2}{1 + 2b_1C + I_1b_1^2C^2} + q_{s2} \frac{b_2C + I_2b_2^2C^2}{1 + 2b_2C + I_2b_2^2C^2}$	(2.12) AHMAD (2012)
Langmuir Moreau	$q = q_{s1} \frac{b_1C}{1 + b_1C} + q_{s2} \frac{b_2C + Ib_2^2C^2}{1 + 2b_2C + Ib_2^2C^2}$	(2.13) GRITTI e GUIOCHON (2013)
Jovanovic Freundlich	$q = q_{s1}(1 - \exp(b_1C))^{n_1} + q_{s2}(1 - \exp(b_2C))^{n_2}$	(2.14) SALAZAR e OGNIBENE (2013)

2.2.2. Parâmetros termodinâmicos

Como dito anteriormente, as isotermas de adsorção são relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. Este equilíbrio, no entanto, depende não somente da quantidade de material adsorvido, mas também da temperatura em que foi realizada a adsorção. A equação de van't Hoff fornece informações sobre a dependência da temperatura e da constante de equilíbrio. A equação de van't Hoff pode ser derivada da equação de Gibbs-Helmholtz, que estabelece a dependência de temperatura com a energia livre de Gibbs. Para a energia livre de Gibbs padrão, utiliza-se a equação de Gibbs-Helmholtz..

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial(1/T)} \right)_P = \Delta H^\circ \quad (2.15)$$

Substituindo a expressão $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq})$ e dividindo os dois lados por “R”,

$$\left(\frac{\partial \ln(K_{eq})/\partial(1/T)}{\partial(1/T)} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (2.16)$$

Uma forma integrada da equação de van't Hoff pode ser obtida à pressão constante, multiplicando a equação anterior por $d(1/T)$ e integrando-a, obtém-se a Equação 2.19.

$$d \ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} d(1/T) \quad (2.17)$$

$$\int_1^2 d \ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \int_1^2 d(1/T) \quad (2.18)$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.19)$$

A integral no lado direito foi obtida supondo que a entalpia molar padrão de reação é constante na faixa de temperatura. Combinando os logs naturais, a forma integrada da equação de van't Hoff,

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.20)$$

A qualquer temperatura, a mudança na energia livre de Gibbs pode ser escrita a partir da definição da energia livre de Gibbs, como mostra a Equação 2.21.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.21)$$

Substituindo esta relação na expressão $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq})$, temos a equação de van't Hoff linearizada (Equação 2.22).

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.22)$$

São muitos os trabalhos que utilizam modelos de isothermas de adsorção e modelos termodinâmicos para representar os dados de adsorção em suas isothermas (BALARAK *et al.*, 2015; PEYDAYESH e RAHBAR-KELISHAMI, 2015; FAN *et al.*, 2016; SETIABUDI *et al.*, 2016). Para isso, os valores de ΔH° e ΔS° , bem como outros parâmetros dos modelos descritos na Tabela 1, como o '*b*' – que tem o mesmo significado do '*K_{eq}*' da equação de van't Hoff -, *n* – contido nos modelos de Freundlich, Bi Toth, entre outros e '*ε*', no modelo de Dubinin–Radushkevich, devem ser estimados de maneira correta para que estes modelos representem, da maneira mais realística possível, os dados experimentais.

2.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A estimação de parâmetros é uma técnica que fornece ferramentas para o uso eficiente de dados para auxiliar na modelagem matemática de fenômenos e a estimativa de constantes que aparecem nesses modelos. A estimativa pode, portanto, ser visualizada como um estudo de problemas inversos.

Schwaab e Pinto (2007) definiram a estimação de parâmetros como usar um modelo como referência e variar os parâmetros até que as predições do modelo passem o mais próximo possível dos dados experimentais, respeitadas as incertezas características da medição. Essa definição, segundo os autores, frisa pontos importantes no caminho do entendimento do que de fato é a atividade de estimar parâmetros:

a) Há um modelo de referência, que serve de molde, de exemplo. É em torno desse molde que os dados experimentais oscilam. Isso implica dizer que a estimação de parâmetros é o ajuste necessário para que os modelos representem uma realidade experimental. Por isso, para o problema de estimação de parâmetros, o modelo deve ser conhecido, bem como os dados de entrada que devem alimentar os mesmos.

b) Durante o procedimento de estimação de parâmetros, os parâmetros do modelo são as verdadeiras variáveis a serem consideradas no problema. Genericamente, durante uma simulação

com o modelo $y = f(x; \alpha)$, admite-se que os parâmetros α são conhecidos e são feitos estudos sobre como as variáveis independentes x influenciam as variáveis dependentes y . A estimação de parâmetros consiste em um processo contrário: observar a aproximação ou distanciamento dos dados experimentais x e y conhecidos, em relação ao modelo, quando os parâmetros α são modificados (problema inverso). Durante a estimação dos parâmetros podem ser feitas, portanto, muitas simulações das condições experimentais para diferentes conjuntos de valores de parâmetros.

c) Devem ser respeitadas as incertezas características da medição. Logo, não deve ser esquecido que as medidas experimentais contêm erros e que os erros influenciam o processo de inferência dos parâmetros. Assim, é fundamental reconhecer que o procedimento de estimação de parâmetros, por estar baseado na análise de dados experimentais que contém um certo grau de incerteza, resulta em valores que também contém um certo grau de incerteza. Portanto, o procedimento de estimação de parâmetros deve ser interpretado a luz dos conhecimentos básicos da Estatística.

d) O modelo deve passar o mais próximo possível dos dados experimentais. Logo, o procedimento de estimação de parâmetros pressupõe a existência de uma métrica (função objetivo); ou seja, de uma função que mede a distância existente entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo. Todo o procedimento de estimação de parâmetros depende da definição dessa função, que, em última análise, diz se as previsões feitas com o modelo são boas ou ruins.

A função objetivo, portanto, mostrará claramente como é possível considerar na etapa de estimação de parâmetros, tanto os erros na variável dependente como na independente (GALLON, 2011).

2.3.1. Função Objetivo (FO)

Cada modelo utilizado em um sistema contém coeficientes de equação ajustáveis cujos valores numéricos são obtidos por ajuste de curva dos dados experimentais de acordo com a forma matemática do modelo escolhido (ZHENGYOU, 2012). A Figura 3 ilustra que pode ser impossível decidir qual função está mais próxima dos dados experimentais quando uma medida matemática precisa não está disponível. Através desta, fica nítida a importância de utilizar uma

Função Objetivo (FO) que irá mensurar essa proximidade ou distanciamento (SCHWAAB e PINTO, 2007).

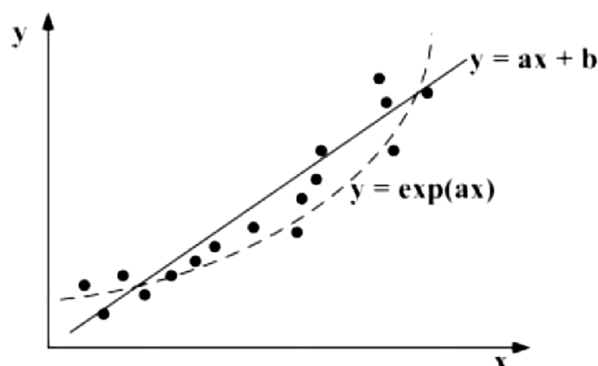


Figura 3 - Exemplificação da importância da função objetivo.

Fonte: Schwaab e Pinto (2007).

Uma das FO mais conhecida é a dos mínimos quadrados ponderados (*Weighted Least Squared Errors* - WLSE). Esta possui uma definição estatística rigorosa, que lhe é atribuída através do método da máxima verossimilhança. Este método introduz uma interpretação estatística no procedimento de estimação de parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007). Esse método consiste em minimizar a função descrita pela Equação 2.23, admitindo que os erros nas variáveis de entrada são controlados, contendo erros apenas nas variáveis de saída, além de seguirem uma distribuição normal.

$$FO = [(y^e - y^m)^T V_e^{-1} (y^e - y^m)] \quad (2.23)$$

sendo V_e a matriz de covariância, y^e e y^m os valores experimentais e do modelo, respectivamente.

Admitindo que o erro das variáveis dependentes seja constante (ou seja, que é o mesmo para todos os experimentos) chega-se à função de mínimos quadrados (Equação 2.24).

$$FO = \sum_{n=1}^N (y^e - y^m)^2 \quad (2.24)$$

Se as medidas das variáveis dependentes são realizadas de forma a não haver correlação entre elas (isto é, se os desvios entre as variáveis dependentes não estão correlacionados) a função objetivo é, então, escrita na forma dos mínimos quadrados ponderados (Equação 2.25).

$$FO = \frac{(y^e - y^m)^2}{\sigma^2} \quad (2.25)$$

No entanto, ao longo do desenvolvimento da FO de mínimos quadrados ponderados, diversas hipóteses são consideradas, a saber (SCHWAAB *et al.*, 2014):

- A soma das diferentes variáveis foi removida (entre os mínimos quadrados ponderados e os mínimos quadrados já não há mais dois somatórios), uma vez que o uso da função de mínimos quadrados não é apropriado em problemas multivariáveis,

- A matriz V de covariância é que fornece uma normalização adequada e o adimensionamento de cada termo da soma. Vale ressaltar essa importância da matriz de covariâncias das medidas experimentais.

Assim, uma FO necessita atender os seguintes requisitos no que diz respeito ao distanciamento entre o modelo e os dados experimentais: i) a distância entre os pontos precisa ser medida em um número real positivo e representável; ii) a distância entre esses pontos não pode ser zero, a não ser que os pontos sejam idênticos; iii) esta mesma distância, em valores, deve ser a mesma, desconsiderando o referencial (a distância entre A e B deve ser a mesma entre B e A) e iv) a menor distância entre estes dois pontos é aquela que liga estes de forma direta (SCHWAAB e PINTO, 2007). Além da função dos Mínimos Quadrados Ponderados, existem outras FO que são utilizadas em trabalhos de adsorção, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Principais funções objetivo encontradas na literatura.

Função	Abreviação	Definição/Expressão	Referência
Mínimos Quadrados Ponderados	WLSE (2.26)	$\sum_{n=1}^N \frac{(y^e - y^m)^2}{\sigma^2}$	SEVERO JUNIOR (2011)
Soma dos Erros Absolutos	EABS (2.27)	$\sum_{n=1}^N y^e - y^m $	FOO e HAMEED (2010)
Erro Médio	BIAS (2.28)	$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y^e - y^m)$	GERSHENSON <i>et al.</i> (2016)
Erro Quadrático Médio	MSE (2.29)	$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y^e - y^m)^2$	GERSHENSON <i>et al.</i> (2016)
Raiz da Média da Diferença Quadrática	RMSE (2.30)	$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y^e - y^m)^2}$	MACHUQUEIRO e BAPTISTA (2011)
Raiz do Erro Médio Quadrado Normalizado	NRSME (2.31)	$\sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y^e - y^m)^2}{\bar{Y}}}$	MADSEN <i>et al.</i> (2010)

Uma vez formulada a função objetivo, é necessário utilizar um procedimento numérico de otimização para minimizar a mesma (SCHWAAB e PINTO, 2007).

2.3.2. Minimização da Função Objetivo

Os problemas que envolvem maximização ou minimização de uma função de uma ou mais variáveis num determinado domínio também são conhecidos como problemas de otimização, sendo que, geralmente, existe um conjunto de restrições nas variáveis. Dada uma função diferenciável $f(x)$ definida sobre algum domínio de x , sendo que x é um escalar, é necessário encontrar o valor máximo e mínimo de $f(x)$, a depender do problema (HOLTZ, 2005).

Um extremo (valor máximo ou mínimo) pode ser global - o valor da função mais alto ou mais baixo - ou local: o valor da função mais alto ou mais baixo, restrito a uma região. (PRESS, *et al.*, 1992). Na Figura 4, por exemplo, os pontos B e F são mínimos locais, e os pontos A e E, são máximos locais. D e G, todavia, são pontos mínimo e máximo globais, respectivamente.

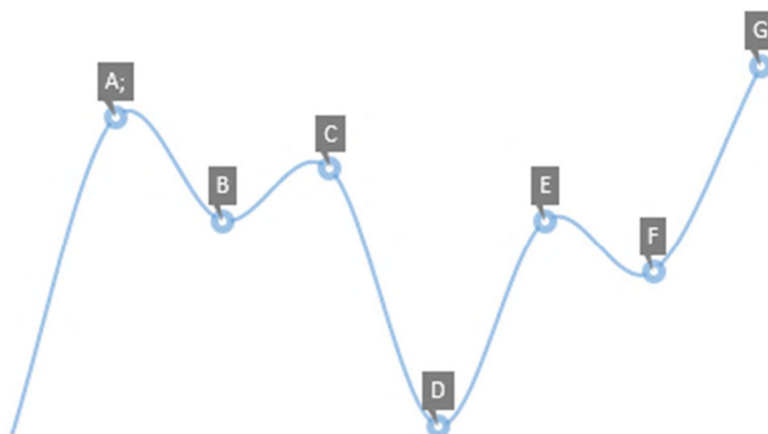


Figura 4 – Representação dos pontos mínimos e máximos locais e globais.

Fonte: Press *et al.* (1992).

É comum encontrar nos problemas da engenharia, problemas que envolvam a minimização da função objetivo. Na maioria dos casos, a minimização deve ser realizada com auxílio de um método numérico iterativo. Esses métodos podem ser classificados genericamente em três grupos: os métodos com derivadas; os métodos de busca direta; e os métodos não determinísticos (SCHWAAB, 2007):

I) Métodos com Derivadas

Os métodos com derivadas são aqueles que utilizam os artifícios matemáticos das derivadas para a minimização da função objetivo. Dentre esses, o método de Newton tem um destaque maior, pois utiliza além do vetor gradiente, a matriz Hessiana da função objetivo (derivadas de segunda ordem). A equação iterativa desta classe de métodos pode ser generalizada pela equação 2.32.

$$\theta^{k+1} = \theta^k - \lambda^k (H_{\theta}^k)^{-1} \nabla S_{\theta}^k \quad (2.32)$$

sendo k a iteração, θ o vetor dos parâmetros, ∇S_{θ} o vetor gradiente (derivadas primeiras), H_{θ} a matriz Hessiana (derivadas segundas) e λ o tamanho do passo que é dado na direção definida pelo produto da inversa da matriz Hessiana com o vetor gradiente.

Devido à dificuldade de calcular a matriz Hessiana, Gauss propôs uma aproximação para o cálculo da matriz, válida especificamente para alguns problemas de estimação de parâmetros. Geralmente, quando a aproximação de Gauss é usada em um procedimento de estimação de parâmetros, o método é chamado de Gauss-Newton. A principal vantagem desta aproximação é a possibilidade de calcular a matriz Hessiana somente com valores das derivadas de primeira ordem do modelo, as quais já são utilizadas para o cálculo do vetor gradiente da função objetivo (SCHWAAB, 2007).

Por outro lado, a necessidade do cálculo das derivadas (analíticas ou numéricas), a inversão da matriz Hessiana e as dificuldades associadas à necessidade de propor uma estimativa inicial para os parâmetros podem dificultar a utilização deste método (SCHWAAB, 2007).

II) Métodos de Busca Direta

Os métodos de busca direta não utilizam as derivadas da função objetivo. No entanto, a direção de busca é determinada a partir da inferência direta dos valores da função objetivo. Uma vez determinada a direção de busca, diversos critérios podem ser utilizados com o intuito de que a minimização avance nesta direção. Um dos critérios utilizados é o de dar passos continuamente ao longo da direção de busca enquanto a função objetivo estiver diminuindo. Os exemplos mais clássicos de métodos de busca direta são os métodos de Hooke e Jeeves, Rosenbrock, Powell, Simplex, dentre outros (HIMMELBLAU, 1972; EDGAR e HIMMELBLAU, 1989).

A principal desvantagem desses métodos, que não utilizam as derivadas, é o fato da busca ser baseada em uma quantidade pequena de informações a respeito da função objetivo, sendo usualmente necessário um número maior de iterações para que o mínimo seja alcançado. Isso se dá porque os chutes iniciais podem estar próximos de mínimos locais, e o intuito é o de encontrar um mínimo global. Assim, é preciso realizar vários chutes iniciais, para aumentar a confiança de que aquele valor é realmente o global (SCHWAAB, 2007).

III) Métodos Heurísticos

Estes métodos são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, com o intuito de aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo. Além disso, o caráter aleatório do procedimento de busca é elevado, para evitar que a busca fique restrita a um ótimo local. A vantagem deste método é o fato de que eles não precisam de uma estimativa inicial e não utilizam as derivadas para chegar ao ponto ótimo, evitando assim muitas das dificuldades associadas aos métodos tradicionais. Existem diversos métodos não determinísticos, como o método de Monte Carlo ou Busca Aleatória (DIXON e SZEGO, 1975), o Algoritmo Genético (GOLDBERG, 1989), o Recozimento Simulado (KIRKPATRICK *et al.*, 1983) e o Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995).

Schwaab (2005) avaliou a utilização dos quatro algoritmos não determinísticos citados acima em problemas de estimação de parâmetros e mostrou que o método do Enxame de Partículas leva em geral aos melhores resultados. Este método consiste na otimização de uma função objetivo através da troca de informações entre os elementos (partículas) do grupo, resultando em um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional. O método do Enxame de Partículas apresenta uma característica peculiar que é a realização de uma busca de caráter global no início da minimização, que ao longo das iterações torna-se local, aumentando a probabilidade de encontrar o mínimo global e permitindo que se encontre um valor com boa precisão.

Um problema geralmente encontrado na utilização dos algoritmos não determinísticos está relacionado à necessidade de realizar um número muito grande de avaliações da função objetivo.

Após a minimização da função objetivo, o passo seguinte consiste em realizar análises estatísticas de ambos parâmetros e função objetivo, com o objetivo de testar a representatividade dos mesmos.

2.3.3. Análise Estatística de Resultados

Admite-se frequentemente que o procedimento de estimação de parâmetros termina após a minimização da função objetivo. No entanto, esta ideia é errada. Após a finalização do procedimento de minimização da função objetivo e de obtenção dos parâmetros do modelo, é necessário analisar a qualidade dos parâmetros estimados e do modelo com as ferramentas estatísticas apropriadas. Algumas informações relevantes devem ser obtidas em relação a qualidade do modelo e dos parâmetros estimados, para que seja possível reavaliar a necessidade de modificar o modelo ou de continuar com ele (SCHWAAB e PINTO, 2007).

A primeira análise estatística que pode ser feita corresponde ao próprio valor mínimo da função objetivo. Admitindo que os desvios entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo seguem a distribuição normal, a função objetivo consiste em uma soma ponderada do quadrado de variáveis aleatórias com distribuição normal. Essa é justamente a definição da distribuição χ^2 (chi-quadrado), possibilitando a interpretação estatística da função objetivo com base nesta distribuição (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$\chi^2_{N-NP_{inf.}} < \frac{(y^e - y^m)^2}{\sigma^2} < \chi^2_{N-NP_{sup.}} \quad (2.33)$$

sendo a função central o valor mínimo encontrado para a função objetivo, N-NP é o cálculo do número de experimentos menos o número de graus de liberdade para o cálculo dos limites inferiores (lado esquerdo) e superiores (lado direito) da distribuição χ^2 . A Tabela dos valores para correlação da análise do χ^2 pode ser encontrada nos Anexos.

Quando o valor mínimo da função objetivo encontra-se dentro dos limites definidos na Equação 2.33, o modelo em questão é adequado e descreve os valores experimentais dentro de sua precisão. Se o valor mínimo está acima do limite superior da distribuição χ^2 , o modelo não descreve os valores experimentais e é considerado inadequado. Por fim, quando o valor mínimo da função objetivo é menor que o limite inferior da distribuição χ^2 , o modelo descreve os valores experimentais com uma precisão muito superior à dos erros experimentais, indicando uma possível super-parametrização do modelo (SCHWAAB, 2007).

Com o auxílio da estatística, portanto, é possível conseguir faixas de parâmetros que são admissíveis para um modelo. O conjunto de valores de parâmetros que podem descrever adequadamente os dados experimentais, segundo uma análise estatística, é denominado região de confiança dos parâmetros (BARD, 1974).

Da mesma maneira que é feito com os dados experimentais, é admitido tradicionalmente que os parâmetros se comportam como variáveis aleatórias normalmente distribuídas, sendo a incerteza destes parâmetros definida pela matriz de covariâncias (V_y) das estimativas dos parâmetros. Esta matriz pode ser obtida com auxílio da aproximação quadrática da função objetivo, que é o mesmo que uma aproximação linear do modelo, resultando na seguinte equação (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$V_{\theta} = \left[\left(\frac{\partial y_i^m}{\partial \theta} \right)^T V_y^{-1} \left(\frac{\partial y_i^m}{\partial \theta} \right) \right]^{-1} \quad (2.34)$$

com V_{θ} que é a matriz de covariâncias dos parâmetros e y^m que corresponde à variável dependente calculada com os valores estimados dos parâmetros.

A raiz quadrada dos valores encontrados na diagonal da matriz de covariância dos parâmetros (V_{θ}) fornece o valor do erro de cada um dos parâmetros estimados. Com esses valores, é possível calcular o intervalo de confiança dos parâmetros estimados.

$$\hat{\theta} + t_{N-NP}(\sqrt{v_{\theta}}) < \theta < \hat{\theta} + t_{N-NP}(\sqrt{v_{\theta}}) \quad (2.35)$$

sendo θ o parâmetro estimado, $\sqrt{v_{\theta}}$ o erro de cada parâmetro e t_{N-NP} são os limites inferiores e superiores da variável com distribuição *t-Student* com $N-NP$ graus de liberdade.

De igual modo, quando o valor do parâmetro estimado se encontra dentro dos limites definidos na Equação 2.35, o parâmetro em questão é adequado e descreve os valores experimentais dentro de sua precisão. Se o valor mínimo está acima do limite superior da distribuição *t-Student*, o parâmetro é considerado como não significativo e deve, portanto, ser descartado.

Assim, diante do exposto, ao realizar estas etapas durante o procedimento de estimação de parâmetros a partir dos resultados obtidos experimentalmente, é possível obter uma análise confiável sobre o ajuste do modelo aos dados experimentais. Entretanto, como mostrado, no cenário de adsorção, existem vários modelos de isotermas e mesmo realizando a estimação de parâmetros de forma adequada, não impede que mais de um modelo seja capaz de representar os

dados experimentais e, muitas vezes, é necessário saber qual o real modelo que consegue descrever os dados para que seja possível projetar novas condições operacionais e até mesmo entender a fenomenologia do processo.

Uma forma de contornar este problema é discriminar (descobrir) qual é o modelo verdadeiro que seja capaz de descrever os dados, se haverá somente um modelo ou mais. Isto pode ser feito utilizando técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos, que tem como objetivo planejar um novo experimento em uma condição na qual os modelos possuam perfis diferentes.

2.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DISCRIMINAÇÃO DE EXPERIMENTOS

A atividade experimental permite, aos cientistas e engenheiros, a investigação que proporcionará uma melhor compreensão dos processos ou fenômenos. Esses fenômenos podem ocorrer tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial. Para que determinado objetivo específico seja alcançado com a realização destes experimentos, uma ferramenta de importância fundamental surge para auxiliar nesta tarefa: as técnicas de planejamento de experimentos. O planejamento de experimentos consiste em determinar as condições experimentais mais adequadas para que os objetivos da experimentação sejam alcançados (SCHWAAB, 2007).

Uma vez estimados os valores dos parâmetros para os diferentes modelos a partir do conjunto inicial de experimentos, é possível realizar previsões para os diferentes modelos e identificar as regiões experimentais que são mais adequadas para atingir os objetivos desejados. Assim, o próximo experimento pode ser realizado na condição indicada pelas técnicas de planejamento. Os valores dos parâmetros podem ser re-estimados após a adição do novo ponto experimental e as regiões experimentais mais adequadas para atingir o objetivo desejado podem ser reavaliadas. O procedimento pode ser repetido até que os objetivos sejam atingidos ou até o momento em que se verifique que os objetivos não poderão ser atingidos (SEVERO JUNIOR, 2011).

O planejamento fatorial é uma das técnicas mais básicas de planejamento e tem como objetivo avaliar como as variáveis influenciam as variáveis de saída. Entretanto, esta técnica só permite ver efeitos lineares e não lineares (sob a forma de equações polinomiais) das variáveis de

entrada. Existem vários tipos de relações não-lineares que não conseguem ser descritas apenas por equações polinomiais, o que é muito comum na engenharia química. Quando isto ocorre, esta técnica e a forma de analisar os dados experimentais são inapropriados para observar tais efeitos (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Schwaab *et al.* (2008) propõem um fluxograma que sintetiza a estrutura de uma discriminação de modelos, como apresentado na Figura 5. A primeira ação consiste em estimar os parâmetros do modelo para cada caso que contem modelos envolvidos. Os valores da função objetivo mínimo, as estimativas dos parâmetros ideais e as matrizes de covariância de estimativas de parâmetros também devem ser obtidas para cada modelo. Após essas estimativas, a adequação do modelo será avaliada.

Se apenas um modelo for considerado suficiente, a discriminação dos modelos foi realizada; se não, uma nova condição experimental deve ser inserida. A etapa de concepção consiste na busca para as condições experimentais que permitem a maximização do critério do projeto selecionado. Deve-se observar que é necessário conhecer as estimativas dos parâmetros ideais e a matriz de covariância das estimativas de parâmetros, para fins de execução essa etapa.

O primeiro critério para realizar a discriminação de modelos foi proposto por Hunter e Reiner (1965). Para que a discriminação entre dois modelos seja possível, o experimento deve ser realizado na condição em que as respostas dos modelos sejam as mais distintas possíveis. Um aspecto desconsiderado no discriminante proposto por Hunter e Reiner (1965) é a influência do erro de predição e do erro experimental sobre o discriminante. Se a maior diferença entre os modelos ocorrer em regiões experimentais em que o erro de predição associado ao erro experimental é muito elevado, este ponto pode não ser bom para a discriminação entre os modelos. Neste caso, pode ser preferível escolher um ponto onde a diferença entre os modelos não seja máxima, mas onde o erro de predição associado é pequeno.

Há vários trabalhos na literatura que propuseram diferentes discriminantes levando em conta os seguintes critérios:

- Considerar a variância das flutuações experimentais e as probabilidades relativas de cada modelo com enfoque Bayesiano (BOX e HILL, 1967). Buzzy-Ferraris e Forzatti (1983) demonstraram que os resultados obtidos para a probabilidade dos modelos, por este discriminante, dependem da ordem com que os experimentos são realizados. Este fato indica uma

incoerência do discriminante, já que a avaliação dos modelos deve depender unicamente dos resultados disponíveis, independentemente da ordem em que foram obtidos;

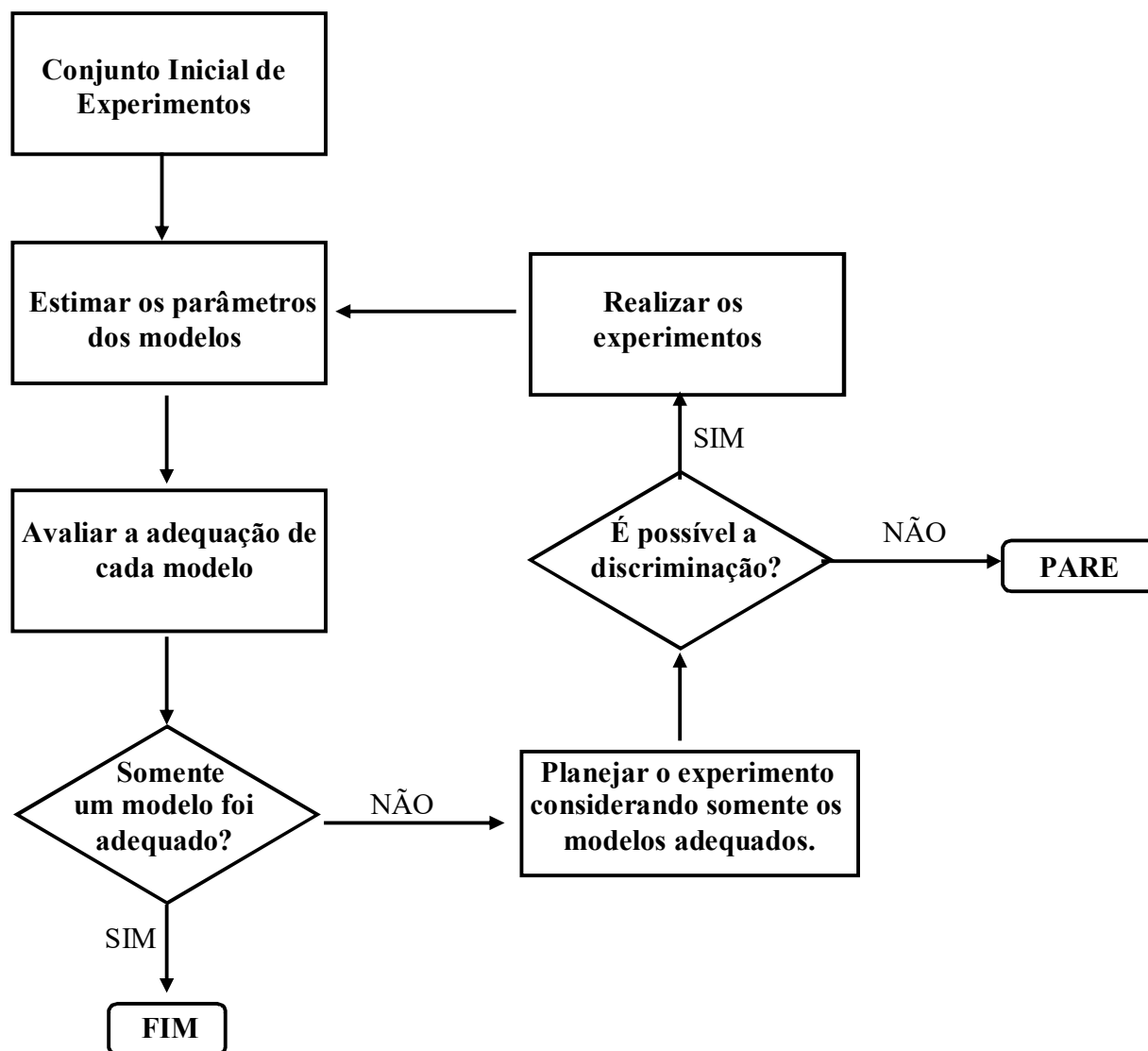


Figura 5 - Fluxograma sequencial para discriminação de modelos.

Fonte: Schwaab *et al.* (2008).

- No trabalho de Atkinson e Fedorov (1975), os autores aconselharam escolher a condição experimental que maximize a divergência entre os dois modelos com o melhor ajuste; ou seja, usar o critério proposto por Hunter e Reiner (1965) para os dois melhores modelos. Contudo, conforme salientado por Schwaab (2007), este critério não é realístico, já que considera

um modelo como verdadeiro e exige o conhecimento dos parâmetros do modelo, que usualmente também são desconhecidos;

- Um critério mais prático foi proposto no trabalho de Buzzy-Ferraris e Forzatti (1983). Para M modelos, o discriminante foi proposto como a razão entre os desvios dos modelos e a média das variâncias experimentais e de predição. Esse discriminante considera que M modelos pode indicar que o próximo experimento deve ser realizado em uma região em que a soma global das diferenças entre os modelos é máxima, mas que pode contribuir pouco para a discriminação de quaisquer dos modelos;

- Em uma versão melhorada do critério proposto por Oliveira (1997), Schwaab *et al.* (2006) propuseram um discriminante que alia as características dos trabalhos de Buzzy-Ferraris com o emprego de probabilidades de modelos. Contudo, diferentemente dos critérios que calculam as probabilidades segundo a estatística Baeyssiana, para o discriminante proposto pelos trabalhos de Schwaab *et al.* (2006), Schwaab (2007) e Schwaab *et al.* (2008), a ordem dos experimentos não afeta a avaliação global dos modelos. Além disto, o critério possui fundamentação estatística, uma vez que está baseado na forma da função objetivo (admitindo-se que a hipótese dos erros experimentais normalmente distribuídos é verdadeira).

Os trabalhos apresentados por Schwaab (2007) e Schwaab *et al.* (2008) propuseram um discriminante que leva em conta o efeito que um novo ponto experimental provoca nos erros de predição. Quando um ponto experimental é adicionado a um conjunto de dados disponíveis, inicialmente a predição neste ponto pode não ser precisa. No entanto, quando os parâmetros do modelo são re-estimados, o modelo se ajusta e a predição neste ponto melhora consideravelmente. Além disso, os erros das estimativas dos parâmetros diminuem com o aumento do número de experimentos e, conseqüentemente, o erro de predição também diminui, aumentando o potencial de discriminação entre os modelos (SCHWAAB, 2007).

Para incorporar este efeito do novo ponto experimental nas variâncias de predição, foi proposto um novo critério de discriminação de modelos, em que a matriz de covariâncias posterior das estimativas dos parâmetros é considerada. Esta matriz prevê como a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros muda após a adição de novos (um ou mais) pontos experimentais. O uso desta matriz para o cálculo do erro de predição torna possível obter uma melhor aproximação de como o erro de predição é influenciado pelo novo ponto experimental (SCHWAAB, 2007).

Assim, as etapas do procedimento de discriminação de modelos proposto por Schwaab *et al.* (2008) são:

1 – O procedimento inicia com a estimação de parâmetros de todos os M modelos considerados, usando os NE experimentos disponíveis;

2 – Os modelos são avaliados quanto a sua adequação com auxílio de testes estatísticos;

3 – Devem ser verificados dois critérios de parada:

- Se somente um modelo for considerado adequado, o procedimento atinge seu objetivo com sucesso;

- Se nenhum modelo for considerado adequado, o procedimento deve ser interrompido e revisto (os modelos devem ser melhorados e/ou a definição das variâncias experimentais deve ser revista);

4 – Um dos resultados fornecidos pela estimação de parâmetros é a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros, definida pela Equação 2.36 (BARD, 1974).

$$V_{\theta,m} = [\sum_{i=1}^N B_m^T V^1 B_m]^{-1} \quad (2.36)$$

sendo $V_{\theta,m}$ a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros do modelo m , V a matriz de covariâncias dos erros experimentais e B_m a matriz de sensibilidades que contém as derivadas primeiras das respostas do modelo m com relação a cada um dos seus NP_m parâmetros, como mostra a Equação 2.37.

$$B_m = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{1,m}} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{NP_m,m}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}}{\partial \theta_{1,m}} & \dots & \frac{\partial y_{NY}}{\partial \theta_{NP_m,m}} \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

5 - Define-se uma condição experimental x_{N+1} , candidata a ser a nova condição experimental;

6 - É calculada a matriz de covariâncias posterior das estimativas dos parâmetros (BARD, 1974), de acordo com a Equação 2.38.

$$\hat{V}_{\theta,m} = [\sum_{i=1}^N B_m^T V^1 B_m + V_{\theta,m}^{-1}]^{-1} \quad (2.38)$$

com o símbolo “ $\wedge$ ” sendo usado para indicar que a matriz $\hat{V}_{\theta,m}$ é uma previsão de como a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros mudará após a inclusão do novo ponto experimental;

7 - É calculada a matriz de covariâncias posteriores das predições de cada modelo m , onde é usada a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros (Equação 2.39).

$$\hat{V}_m = B_m \hat{V}_{\theta,m} B_m^T \quad (2.39)$$

8 - Em seguida, é calculada a matriz de covariâncias posteriores das diferenças entre as predições dos modelos m e n (Equação 2.40).

$$\hat{V}_{m,n} = 2V + V_m + V_n \quad (2.40)$$

9 - Finalmente, o critério de planejamento na condição experimental x_{N+1} é calculado (Equação 2.41).

$$\hat{D}_{m,n} = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m - \hat{y}_n]^T \hat{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m - \hat{y}_n] \quad (2.41)$$

com o P_m e o P_n sendo a probabilidade relativa dos modelos m e n , respectivamente.

A probabilidade absoluta de cada modelo pode ser calculada como mostra a Equação (2.42).

$$\phi_m = 1 - p[\chi^2_v \leq Fo] \quad (2.42)$$

sendo χ^2_v o valor da distribuição Chi quadrado, com $v = NE.NY - N_{Pm}$. NE é o número de experimentos, NY é o número de variáveis dependentes de cada experimento e N_{Pm} , o número de parâmetros do modelo m . ϕ_m é a probabilidade absoluta do modelo m .

Assim, a probabilidade relativa é calculada através da Equação (2.43).

$$P_m = \frac{\phi_m}{\sum_{n=1}^N \phi_n} \quad (2.43)$$

A principal vantagem do uso da matriz de covariâncias posteriores das diferenças entre as predições dos modelos é que o valor do discriminante é maior, indicando uma maior facilidade na discriminação entre os modelos. Deve ser observado que o menor erro nas estimativas dos parâmetros leva a menor erro nas predições e, conseqüentemente, a maior valor do discriminante (ou seja, maior o potencial de discriminação) (SCHWAAB *et al.*, 2008).

Severo Júnior (2011) utilizou técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos para seleção de modelos de isothermas em processos cromatográficos, por meio de experimentos simulados e dados obtidos da literatura e mostrou que ser possível realizar a discriminação de modelos com a realização apenas de quatro experimentos, para o caso de isothermas individuais. Todavia, apesar do avanço com o decaimento da quantidade de experimentos para construção de isothermas, algumas problemáticas da estimação de parâmetros

surtem, as quais podem ser prejudiciais e tendenciosas, levando o pesquisador a conclusões errôneas, induzindo à escolha de um modelo incorreto.

2.4.1. Problemática da Estimação de Parâmetros no Cenário de Adsorção

No cenário da adsorção, é muito comum após a determinação das isoterma de adsorção, realizar a estimação dos parâmetros e verificar qual o melhor modelo que se ajusta aos dados. Para isso, um procedimento muito comum é obter a quantidade adsorvida (Equação 2.44), que é uma relação entre a concentração inicial e concentração após equilíbrio em um determinado volume de solução por massa de adsorvente (Equação 2.44).

$$q = \frac{(C - C_{0i})v}{m} \quad (2.44)$$

sendo C a concentração de equilíbrio, C_{0i} a concentração inicial, v o volume e m a massa de adsorvente.

O ajuste dos modelos de isothermas aos dados experimentais, no entanto, dá-se de maneira equivocada. Nesta equação, as variáveis de entrada são a concentração inicial, o volume e a massa; enquanto que a concentração de equilíbrio é variável de saída, pois a verdadeira variável que é mensurada no final do processo é a concentração de equilíbrio. Muitos autores ajustam os modelos de isothermas aos dados experimentais com a quantidade adsorvida como variável de saída e a concentração inicial, concentração de equilíbrio, volume e massa como variáveis de entrada.

A maneira mais correta de prever a concentração de equilíbrio, todavia, seria aliar a Equação (2.44) com cada modelo que se deseja avaliar, como mostrado a seguir, para o caso de Langmuir (SEVERO JUNIOR, 2011; SCHWAAB *et al.*, 2013, SCHWAAB *et al.*, 2014):

$$q = q_s \frac{bC}{1+bC} \quad (2.1)$$

Com as equações 2.1 e 2.44, tem-se:

$$\frac{(C - C_{0i})v}{m} = q_s \frac{bC}{1+bC} \quad (2.45)$$

Assim, esta expressão é formada por dados de saída (C), dados de entrada (massa, concentração inicial e volume) e parâmetros a serem estimados (b e q_s). Utilizar somente a equação 2.1 para estimar parâmetros não é correto, pois a quantidade adsorvida não é variável de

saída, ela é inferida por meio das variáveis de entrada e saída do problema (SEVERO JUNIOR, 2011; SCHWAAB *et al.*, 2013, SCHWAAB *et al.*, 2014).

Embora as isotermas de Langmuir e Freundlich tenham sido introduzidas pela primeira vez há cerca de 70 anos, elas continuam a ser as duas equações de isoterma de adsorção mais utilizadas. Ambos os modelos podem ser transformados em uma forma linear e assim seus dois parâmetros ajustáveis são facilmente estimados quer por meios gráficos ou por regressão linear. Para muitas isotermas, incluindo aquelas com três ou mais parâmetros ajustáveis, não é mais possível estimar os parâmetros ajustáveis por regressão linear ordinária ou por quaisquer meios gráficos confiáveis, e por isso é necessário usar a regressão não linear (KINNIBURGH, 1986).

Assim, a linearização matemática de modelos isotérmicos não lineares leva a estimativas tendenciosas (HO, 2004; HAMDAOUL, 2006; BADERTSCHER E PRETSCH, 2006) dos parâmetros das isotermas e, portanto, alguns pesquisadores aplicam a regressão não-linear iterativa para determinar o melhor modelo de isoterma de ajuste e avaliar seus parâmetros. A Tabela 3 traz um resumo de algum dos modelos apresentados na Tabela 1, com suas formas linearizadas e os tipos de eixos que são utilizados na construção dos gráficos que são utilizados como estratégias para estimar parâmetros.

Como exemplo, tem-se o modelo de Langmuir que possui 4 maneiras distintas de linearização da sua equação (Tabela 3). Kinniburgh (1986) realizou um estudo no qual, utilizando os dados de equilíbrio de Kinniburgh e Jackson (1981), fez uma previsão dos valores estimados para cada um dos modelos linearizados de Langmuir. O autor levanta um questionamento sobre a estimação de parâmetros: qual dos modelos linearizados seria considerado o melhor?

A resposta para esta pergunta seria nenhum. A linearização das equações isotérmicas de adsorção usando tais transformações de dados implicaria a alteração da estrutura do erro e também poderia violar as suposições de variância e distribuição normal dos mínimos quadrados padrão (BARD, 1974). A forma correta de tratar esses problemas é fazer uso da regressão não-linear, para determinar valores de parâmetros das isotermas.

Esses questionamentos sobre a linearização dos modelos estão relacionados a segunda problemática a ser abordada neste trabalho, que se refere justamente estimação de parâmetros da constante de equilíbrio ('*b*' ou '*Keq*'). A constante é inteiramente dependente dos parâmetros termodinâmicos e da temperatura, como mostrados na Equação 2.22.

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.22)$$

Tabela 3 – Forma linearizada das isotermas de Langmuir, DR, Tempkin, Freundlich e Tóth.

Isoterma	Forma não linear	Forma Linear	
Langmuir	$q = q_s \frac{bC}{1 + bC}$	$\frac{C}{q} = \frac{1}{bq_s} + \frac{C}{q_s}$	$\frac{C}{q} \text{ vs } C$
		$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{bq_s C}$	$\frac{1}{q} \text{ vs } \frac{1}{C}$
		$q = q_s - \frac{q}{bC}$	$q \text{ vs } \frac{q}{bC}$
		$\frac{q}{C} = bq_s - bq$	$\frac{q}{C} \text{ vs } q$
Dubinin– Radushkevich (D-R)	$q = (q_s) \exp(-b\varepsilon^2)$	$\ln(q) = \ln(q_s) - b\varepsilon^2$	$\ln(q) \text{ vs } \varepsilon^2$
Tempkin	$q = \frac{RT}{b} \ln(A_t C)$	$q = \frac{RT}{b} \ln(A_t) + \frac{RT}{b} \ln(C)$	$q \text{ vs } \ln(C)$
Freundlich	$q = bC^n$	$\log(q) = \log(b) + n \log(C)$	$\log(q) \text{ vs } \log(C)$
Tóth	$q = \frac{bC}{(A_t + C)^{1/n}}$	$\ln\left(\frac{q}{b}\right) = \ln(C) - \frac{1}{n} \ln(A_t + C)$	$\ln\left(\frac{q}{b}\right) \text{ vs } \ln(C)$

Fonte: Foo e Hameed (2010).

É muito comum na literatura obter as isotermas em diferentes temperaturas e para cada temperatura estimar os parâmetros dos modelos de isotermas. Para cada modelo de isoterma em uma dada temperatura, obtém-se um valor da constante de equilíbrio “b” e ao determinar as isotermas para várias temperaturas, têm-se várias constantes de equilíbrio e com isso é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de forma linearizada por meio da Equação 2.22.

No que diz respeito às estimativas de parâmetros, este procedimento é errado pois os vários experimentos realizados em cada temperatura são transformados em uma única informação que é a constante de equilíbrio. Além disso, segundo a Equação 2.22, a constante de equilíbrio se transforma em variável de saída, retornando a problemática inicial: a variável de saída em processos de adsorção é a concentração de equilíbrio (SCHWAAB *et al.*, 2013). Ademais, se a temperatura também exerce influência sobre o processo de adsorção, por que não levar em conta o efeito da temperatura nos modelos de isotermas? De acordo com Schwaab *et al.* (2014), é possível obter um único de modelo de isoterma tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, volume da solução, massa do adsorvente e a temperatura, como pode ser observado na Equação (2.47).

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = q_s \frac{bC}{1+bC} \quad (2.45)$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.22)$$

Mas $K_{eq} = b$, logo:

$$b = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (2.46)$$

Das equações 2.45 e 2.46 tem-se:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = q_s \frac{\exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)C}{1 + \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)C} \quad (2.47)$$

Assim, é possível obter os parâmetros termodinâmicos e os parâmetros do modelo de maneira assertiva, uma vez que este modelo carrega todos os dados de entrada, parâmetros a serem estimados e constantes. Vale ressaltar que a Equação 2.47 é para o exemplo de Langmuir e, para cada modelo trabalhado, é necessário realizar as substituições nos respectivos modelos.

A revisão é de fundamental importância para embasar a teoria que será aplicada na metodologia deste trabalho. No campo das isotermas de adsorção, a aplicação desta teoria deve ser feita com cuidado, para não levar a conclusões e escolha de modelos que na verdade não são os melhores para representar os dados experimentais. Para cada modelo estudado, os seus parâmetros possuem significância fenomenológicas (como por exemplo entalpia e entropia). A escolha precipitada de um modelo, portanto, tenderá a valores de parâmetros que não são corretos e que por consequência não possuem o significado físico que realmente está sendo atribuído.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão detalhados os procedimentos experimentais para a parte de tanque agitado, a metodologia analítica e o processo de modelagem, estimação e discriminação de modelos utilizados nesta dissertação.

3.1. EXPERIMENTO EM TANQUE AGITADO

Os experimentos de adsorção realizados seguiram a metodologia de tanque agitado utilizada por Gonçalves *et al.* (2005) e Grimes e Liapis, (2002). O ácido orgânico utilizado foi o acético, e suas propriedades físico-químicas podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do ácido acético.

Especificações	Ácido Acético
Marca/Fabricante	Vetec
Massa Molar	60,05 g/mol
pH	4,76
Densidade	1,05 g/cm ³
Ponto de Ebulição	118,1°C
Estado Físico	Líquido
Solubilidade em água	Miscível

O carvão utilizado como adsorvente foi da marca Vetec®. A granulometria empregada foi a 14-16 Mesh, que segundo trabalho anterior (SANTOS e SEVERO JUNIOR, 2016) foi comprovada a melhor para o processo de adsorção, pois fornece uma menor variabilidade das medidas. O carvão foi, portanto, moído e peneirado para atingir a granulometria escolhida. Depois deste processo, o carvão foi levado à estufa e mantido por 24h na temperatura de 100°C. O processo de adsorção foi realizado em três temperaturas: 35, 45 e 55°C. A quantidade de carvão ativado no processo foi de 1g. Foram utilizados tubos tipo Falcon de 15 mL para a adsorção do sistema. O volume da solução utilizado foi de 10ml.

Os experimentos foram realizados em um aparelho desenvolvido no Laboratório de Inovações Tecnológicas (Labitec/UFS), que possibilitou o devido controle de temperatura a partir de um termopar ligado em série com a alimentação elétrica das lâmpadas. Esse sistema permitia que as lâmpadas ficassem acesas somente pelo tempo necessário a manter a temperatura desejada. Esse aparelho também foi munido de um motor rotatório, e nele foi empregada uma

inclinação e rotação, que foram responsáveis pela contínua homogeneização da solução, tornando a agitação eficiente para o processo de adsorção. O sistema de agitação é apresentado na Figura 6.

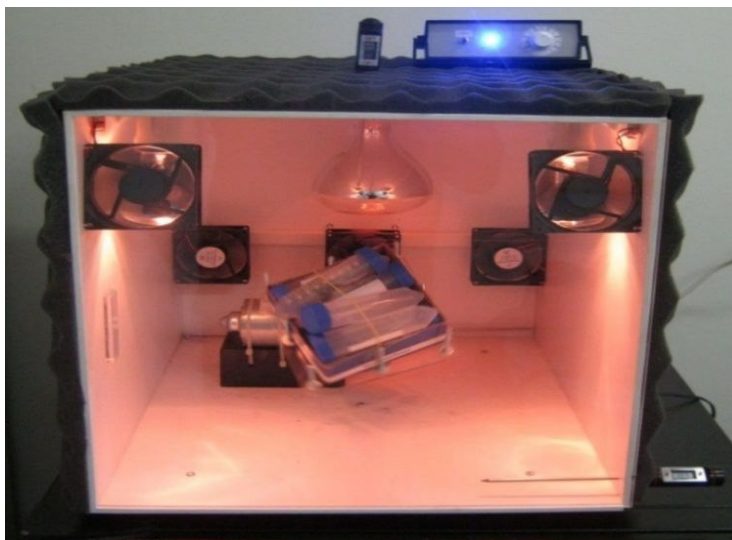
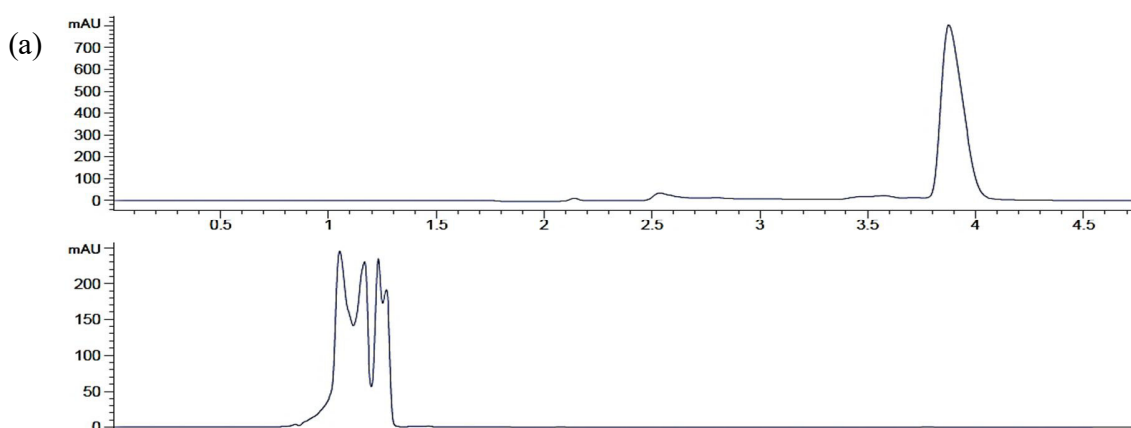


Figura 6 – Sistema de agitação do processo de adsorção.

A escolha do material adsorvente e adsorvato foi realizada levando em consideração o custo do processo, bem como a disponibilidade de materiais nos laboratórios. Foram testados carvão ativado e zeólitas como materiais adsorventes. A zeólita, ao ser aquecida no sistema de agitação acabava por tornar o fluido mais viscoso, o que seria um problema para o sistema analítico. O carvão ativado por sua vez não alterava esta propriedade do fluido. Os ácidos orgânicos foram selecionados como adsorvato não só pela sua disponibilidade como também a existência da coluna necessária para determinação dos mesmos em cromatografia líquida no LTA. Todos os materiais utilizados podem ser considerados de baixo custo na escala laboratorial.

Quanto a escolha do ácido a ser trabalhado, foram testados dez ácidos através da metodologia analítica (Figura 7). Foi levada em consideração a resolução da imagem e a pureza dos ácidos. Os ácidos acético, sulfanílico e propiônico obtiveram cromatogramas considerados ideais para este trabalho. O ácido sulfanílico, todavia, foi descartado por possuir baixo limite de solubilidade, dificultando o preparo de soluções em altas concentrações. Portanto, as análises foram feitas para os ácidos acético e propiônico, sendo os resultados deste trabalho baseados no ácido acético.



(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Figura 7 – Cromatograma dos ácidos (a) acético, (b) ascórbico, (c) cítrico, (d) málico, (e) oxálico, (f) sulfanílico e (g) propiônico.

Assim, foram preparadas soluções de ácido acético nas concentrações de 8, 15 e 22 g/L. Após a preparação das soluções, estas foram quantificadas através do HPLC para analisar a real concentração da solução. Para cada temperatura e concentração, a adsorção era realizada em triplicata. A Tabela 5 mostra o planejamento de experimentos inicial utilizados para o ácido acético.

Tabela 5 – Planejamento dos experimentos de adsorção em triplicata.

Ácido	Temperatura (°C)	Concentração (g/L)
Acético	35	8
	35	15
	35	22
	45	8
	45	15
	45	22
	55	8
	55	15
	55	22

3.2. METODOLOGIA ANALÍTICA

A quantificação das amostras foi determinada pela Cromatografia Líquida de Alta Performance. O HPLC Agilent Technologies 1260 (Figura 8) foi utilizado com a coluna Zorbax Eclipse Plus C18, 4.6x250mm, 5µm e a pré-coluna Zorbax Eclipse Plus C18 4-Pack, 4.6x12.5mm, 5µm.

Para a análise da concentração, foi construída a curva de calibração do ácido acético (ANEXO 3). Esta curva foi feita numa faixa de concentração de 1-10 g/L, com triplicata para cada ponto. Para cada análise do HPLC, um gráfico mostrava o tamanho da área do pico, que variava para cada concentração. As concentrações fora da faixa citada eram diluídas, afim de continuar dentro do intervalo estudado.



Figura 8 – HPLC Agilent 1260.

Como fase móvel da análise do HPLC, a metodologia utilizada seguiu Monteiro e Trugo, 2005 com uma solução de água:metanol (95:5 v/v). A água utilizada tanto para preparação das soluções quanto para eluente foi ultrapura. O metanol era de pureza HPLC da marca Vetec.

As condições cromatográficas foram, para volume de injeção, de 20 μ L, temperatura de 30°C e comprimento de onda de 210,4 nm, semelhante a Naves *et al.*, 2014. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL/min seguindo Monteiro e Trugo, 2005. O tempo de retenção foi de $3,9 \pm 0,3$ min para o ácido acético. Assim como Laghari *et al.*, 2011, a composição da fase móvel seguiu o método isocrático. A unidade de medida da área do pico é o mAU (*milli Absorption Units* – Unidades de Absorção).

3.3. MODELAGEM, ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS

Após a obtenção dos dados experimentais, foi realizada a estimação de parâmetros para alguns modelos de isotermas, com os dados obtidos pelo processo de adsorção. Os modelos de isotermas foram implementados em linguagem Fortran nos softwares de estimação de parâmetros, Estima, como proposto por Noronha *et al.*, 1993 e discriminação de modelos, Discrimina, segundo Schwaab, 2007. Após a estimação dos parâmetros foi realizada uma análise da adequação dos modelos aos dados experimentais pelo Teste do χ^2 , seguido da análise das incertezas paramétricas. Para minimização da função objetivo, um método híbrido foi utilizado.

Inicialmente é realizado uma busca do ótimo global através do enxame de partículas (método heurístico). Este ótimo global é posteriormente apurado pelo método de Gauss-Newton.

Os modelos utilizados para estimação são:

a) Langmuir (L);

$$q = q_s \frac{bC}{1+bC} \quad (3.1)$$

b) Langmuir Freundlich (LF);

$$q = q_{s1} \frac{b_1 C^{n_1}}{1+b_1 C^{n_1}} \quad (3.2)$$

c) Freundlich (F) e,

$$q = bC^n \quad (3.3)$$

d) Langmuir Tóth (LT).

$$q = q_{s1} \frac{b_1 C}{(1+b_1 C^{n_1})^{1/n_1}} \quad (3.4)$$

Para cada um dos modelos apresentados nas equações 3.1-4, foi realizada a junção dos mesmos com a equação 2.44. Os parâmetros foram padronizados em θ_1 , θ_2 e θ_3 , obtendo para a primeira parte dos resultados:

Langmuir:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{1+\theta_2 C} \quad (3.5)$$

Langmuir Freundlich:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \theta_1 \frac{\theta_2 C^{\theta_3}}{1+\theta_2 C^{\theta_3}} \quad (3.6)$$

Freundlich:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \theta_1 C^{\theta_2} \quad (3.7)$$

Langmuir Tóth:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{(1+\theta_2 C^{\theta_3})^{1/\theta_3}} \quad (3.8)$$

sendo v o volume (L), m a massa (g), C_{0i} a concentração inicial (g.L^{-1}), C a concentração de equilíbrio (g.L^{-1}). Para a segunda parte dos resultados na qual a influência da temperatura foi considerada, as equações foram rearranjadas:

Langmuir Freundlich:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \theta_1 \frac{\exp(\frac{\theta_2}{R} - \frac{\theta_3}{RT})C^{\theta_4}}{1 + \exp(\frac{\theta_2}{R} - \frac{\theta_3}{RT})C^{\theta_4}} \quad (3.9)$$

Freundlich:

$$\frac{(C-C_{0i})v}{m} = \exp(\frac{\theta_1}{R} - \frac{\theta_2}{RT})C^{\theta_3} \quad (3.10)$$

Estas equações foram resolvidas com auxílio do método de Newton Raphson, implementadas no Fortran®.

A função objetivo utilizada foi a dos mínimos quadrados ponderados.

$$FO = \frac{(y^e - y^m)^2}{\sigma^2} \quad (3.5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão abordados os resultados e as análises do processo de adsorção. Na primeira parte, os dados serão analisados levando em conta que as temperaturas são individuais (as isotermas serão obtidas para cada temperatura). No segundo momento, os parâmetros dos modelos serão estimados levando em consideração o efeito de todas as temperaturas em um único modelo, considerando a influência dos parâmetros termodinâmicos, os quais serão estimados e comparados com as estimações da literatura.

4.1. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS PARA TEMPERATURAS INDIVIDUAIS

Os resultados mostrados a seguir se referem a determinação das isotermas de ácido acético em carvão ativado para o conjunto inicial de experimentos em cada temperatura. Após a realização dos experimentos foram estimados os parâmetros de quatro modelos de isotermas de adsorção. Vale a pena destacar que as estimações foram feitas com as Equações 3.5 a 3.8, mas os gráficos são plotados com q vs. C_{eq} para fins didáticos e melhor visualização das isotermas.

Para os dados obtidos na temperatura de 35°C, a Figura 9 apresenta os dados de equilíbrio de adsorção. Os valores na íntegra podem ser encontrados no ANEXO 4. Como os dados foram analisados em triplicata, cada ponto representa uma média desses valores com as suas respectivas incertezas. Por se tratar de uma metodologia precisa como o HPLC, os erros de medição são muito pequenos, e os pontos acabam por sobrepor a intervalo de erros experimental.

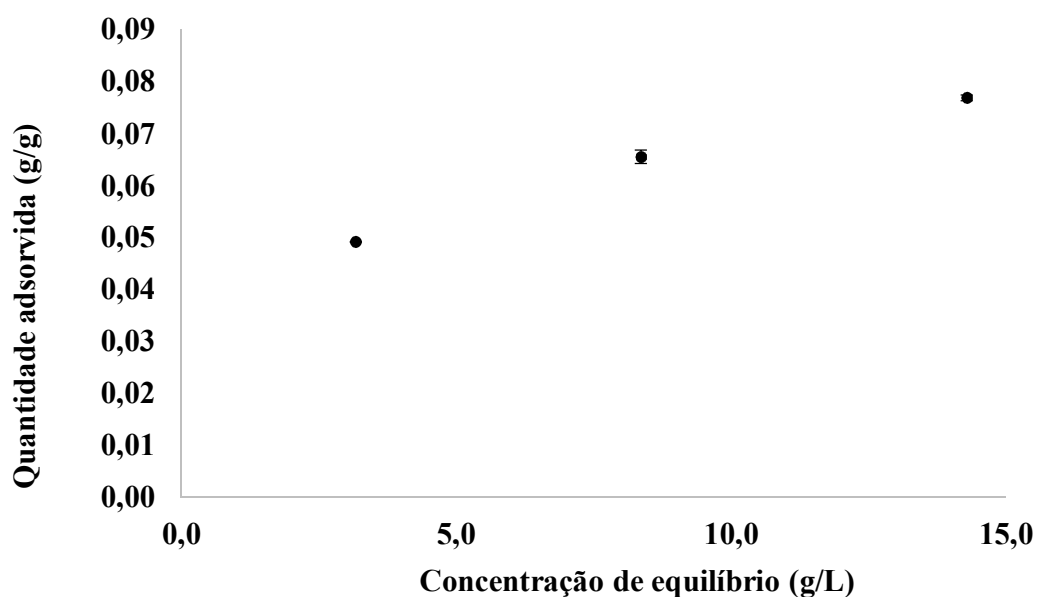


Figura 9 - Dados de equilíbrio de adsorção a 35°C.

Os parâmetros foram estimados, e a função objetivo, a probabilidade absoluta, bem como o intervalo do Chi quadrado para cada modelo estão dispostos na Tabela 6. De acordo com a Tabela 6, somente 3 dos 4 modelos possuem probabilidade de representar os dados experimentais. O modelo de Langmuir pode ser descartado por possuir probabilidade absoluta muito baixa, se comparado com os outros modelos em questão.

Com uma confiança de 95%, também é possível dizer que somente a função objetivo do modelo de Langmuir não se encontra dentro da faixa do intervalo Chi, pois seu valor está muito acima do limite superior. O modelo de Freundlich possui o menor valor da função objetivo, bem como a maior probabilidade absoluta, indicando uma melhor correlação dos parâmetros. O modelo de Langmuir Freundlich possui mais parâmetros que o modelo de Freundlich e é o segundo modelo mais provável de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Função objetivo, probabilidade absoluta e teste chi quadrado a 35°C.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
L	19,84	0,006	1,69	<u>16,01</u>
LF	<u>6,2</u>	0,40	<u>1,24</u>	<u>14,45</u>
F	<u>6,13</u>	0,53	<u>1,69</u>	<u>16,01</u>
LT	<u>6,57</u>	0,36	<u>1,24</u>	<u>14,45</u>

A Figura 10 ratifica que os modelos de Langmuir Freundlich, Freundlich e Langmuir Toth podem representar bem os dados experimentais. A Tabela 7 traz os valores dos parâmetros com suas respectivas incertezas paramétricas. Nesta tabela é possível perceber que dois parâmetros de ambos os modelos de Langmuir Freundlich e Langmuir Toth são não significativos, uma vez que o valor do erro do parâmetro é maior que o próprio valor do parâmetro. Mesmo com os modelos sendo prováveis para representar os dados, neste momento faz se necessário o uso do planejamento sequencial para planejar um quarto ponto, em uma região que a discriminação ocorra, já que este é um dos objetivos deste trabalho.

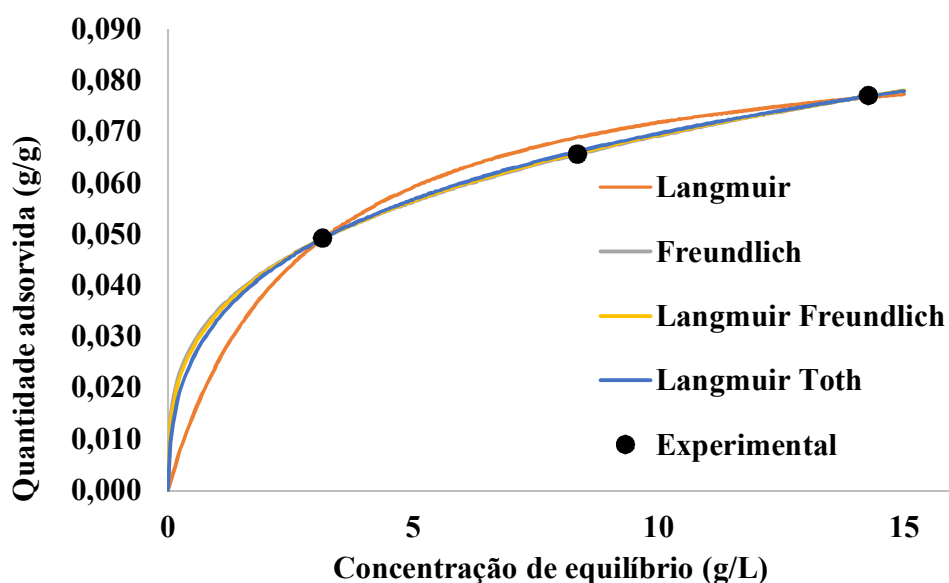


Figura 10 – Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 35°C.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 35°C.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$9,1 \cdot 10^{-2} \pm 5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-1} \pm 5,5 \cdot 10^{-3}$	
LF	$0,5 \pm 2,1$	$0,07 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$
F	$0,04 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	
LT	$9,8 \pm 109,5$	$1,7 \pm 0,8$	$0,2 \pm 0,3$

De acordo com Severo Júnior (2011), são necessários três pontos iniciais mais um quarto ponto planejado sequencialmente para a discriminação de modelos em sistemas de adsorção monocomponente. O quarto ponto foi, portanto, planejado para discriminar os modelos. O critério utilizado visa selecionar um ponto de máxima diferença entre os modelos, definido por Schwaab *et al.* (2013). A condição experimental a ser realizado o novo experimento visando a discriminação foi de concentração inicial de 100 g/L, 2,5 g de carvão ativado e 10 ml de volume da solução. Vale ressaltar, que para realizar a discriminação dos modelos é necessário fornecer a faixa de cada variável de entrada de forma que seja possível ser executada experimentalmente, devido a isso a faixa de concentração utilizada foi de 5 a 100 g/L, massa de carvão de 1,0 a 2,5 g e um volume de solução de 10 a 50 mL.

Com o novo experimento planejado sequencialmente, os parâmetros foram re-estimados e os novos dados estão dispostos na Tabela 8. Pelo novo conjunto de dados estimados, já é possível observar através da probabilidade absoluta que os modelos de Langmuir e Langmuir Toth tem uma tendência a serem descartados, uma vez que possuem probabilidade nula, além de possuir valores residuais da função objetivo muito altos, e que se encontram fora do intervalo Chi quadrado, com valores muito acima do limite superior. A Figura 10 corrobora com esta afirmativa, já que é notória a diferença entre os modelos de Langmuir e Langmuir Toth com relação aos dados experimentais, principalmente no ponto de planejamento sequencial.

Tabela 8 - Valores de função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o novo conjunto de dados a 35°C.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
L	962,24	0	3,25	<u>20,48</u>
LF	<u>8,81</u>	0,49	<u>2,70</u>	<u>19,02</u>
F	<u>8,47</u>	0,55	<u>3,25</u>	<u>20,48</u>
LT	37,12	0	2,70	<u>19,02</u>

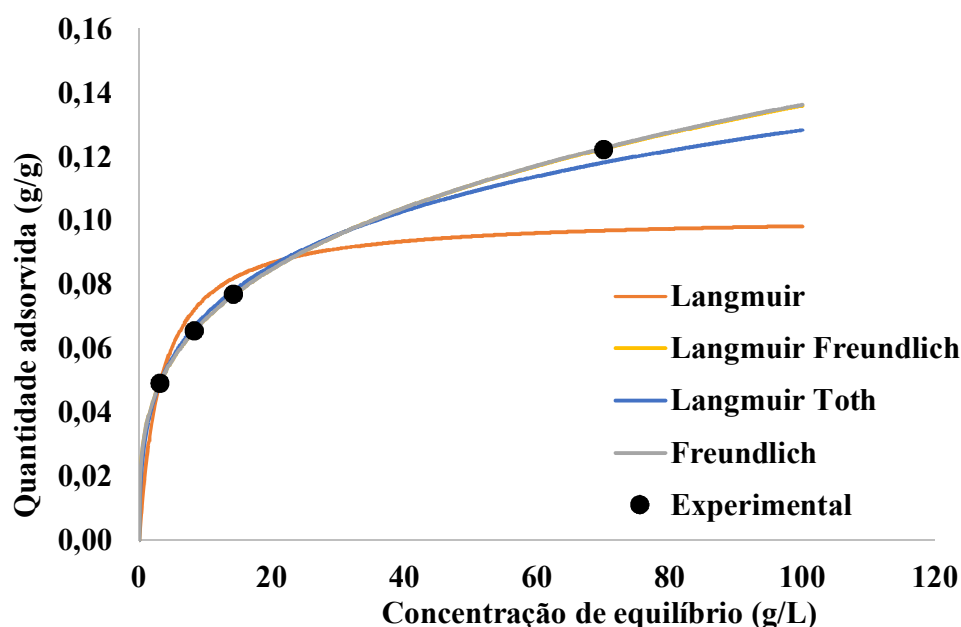


Figura 11 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 35°C, com inclusão do experimento planejado.

Para os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich, os mesmos possuem valores de função objetivo dentro dos limites do teste Chi quadrado. O modelo de Freundlich neste cenário obteve o menor valor de função objetivo, mesmo com uma menor quantidade de parâmetros. Os novos parâmetros estimados que se encontram na Tabela 9 mostram que o modelo de Langmuir Freundlich ainda possui dois parâmetros não significativos, o que faz tender a ideia de que o modelo de Freundlich continua sendo o melhor.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 35°C, com inclusão do experimento planejado.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$0,1 \pm 5,8.10^{-4}$	$0,3 \pm 3,5.10^{-3}$	
LF	$5,5 \pm 21,6$	$6,4.10^{-3} \pm 2,5.10^{-2}$	$0,3 \pm 1,6.10^{-2}$
F	$0,04 \pm 1,1.10^{-4}$	$0,3 \pm 2,2.10^{-3}$	
LT	$10,8 \pm 13,3$	$1,7 \pm 9,9.10^{-2}$	$0,2 \pm 0,03$

Após a obtenção das isotermas de 35°C, os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich ainda não haviam sido discriminados entre si, pois os dois possuíam probabilidades válidas para representar os modelos. No entanto, é necessário frisar que o modelo de Langmuir Freundlich mostrou uma super-parametrização, com parâmetros não significativos. Desta forma, pode-se dizer que o modelo de Freundlich é o modelo mais provável.

Para fundamentar esta hipótese, é necessário analisar a estrutura dos dois modelos em questão:

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C^{\theta_3}}{1 + \theta_2 C^{\theta_3}} \quad (3.2)$$

$$q = \theta_1 C^{\theta_2} \quad (3.3)$$

Observa-se que o modelo de Langmuir Freundlich (3.2) tende ao modelo de Langmuir (3.3) quando o termo do denominador $\theta_2 C^{\theta_3} \rightarrow 0$. Na determinação das isotermas a 35°C, os valores deste termo são muito baixos, tendo pouca ou quase nenhuma influência no valor do q calculado (para a concentração mínima de 0,1 g/L, este termo vale 0,0032 e para a concentração máxima de 100 g/L, este mesmo termo vale 0,025). Assim, é possível perceber o motivo desta sobreposição de modelos nos gráficos. No processo da discriminação, foi possível concluir que o modelo de Freundlich é o válido para representar os dados.

Do mesmo modo da isoterma de 35°C, os dados de equilíbrio foram testados para a temperatura de 45°C e encontram-se na Figura 12.

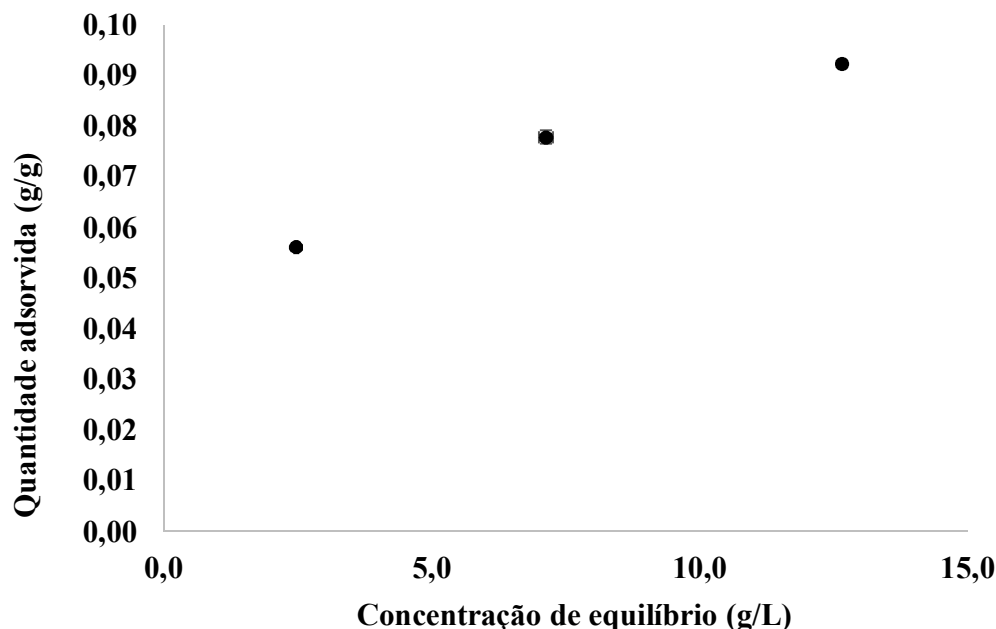


Figura 12 - Dados de equilíbrio de adsorção a 45°C.

Somente com os testes iniciais para a temperatura de 45°C, o modelo de Langmuir já foi descartado, pois possui um valor de função objetivo muito alto se comparado com outros modelos, além de uma probabilidade 0 e o valor da função fora dos limites do intervalo Chi quadrado. A Tabela 10 confirma que, mais uma vez, os modelos de Langmuir Freundlich, Freundlich e Langmuir Toth são os mais prováveis para representar os dados experimentais inicialmente. Estes modelos possuem probabilidades maiores que 0 e intervalos dentro da faixa do teste de Chi quadrado, o que os torna modelos prováveis. Dentre eles, Freundlich possui o maior valor de probabilidade absoluta e menor valor de função objetivo.

O valor da probabilidade igual a zero indica que o modelo não se adequa aos pontos experimentais. Valores maiores do que zero, no entanto, indicam que os modelos podem representar os dados. Um valor de probabilidade maior que outro não significa que este é o modelo que deve ser escolhido. A Figura 13 confirma que o modelo de Langmuir está fora de cogitação para representar os dados. Os outros modelos, por outro lado, sobrepõem-se nesta faixa de concentração, o que dificulta a escolha entre os mesmos.

Tabela 10 - Função objetivo, probabilidade absoluta e teste Chi quadrado a 45°C.

Modelo	Função Objetivo	Probabilidade Absoluta	Intervalo do χ^2	
			Inferior	Superior
L	29,07	0	1,69	<u>16,01</u>
LF	<u>6,09</u>	0,42	<u>1,24</u>	<u>14,45</u>
F	<u>6,01</u>	0,53	<u>1,69</u>	<u>16,01</u>
LT	<u>6,32</u>	0,39	<u>1,24</u>	<u>14,45</u>

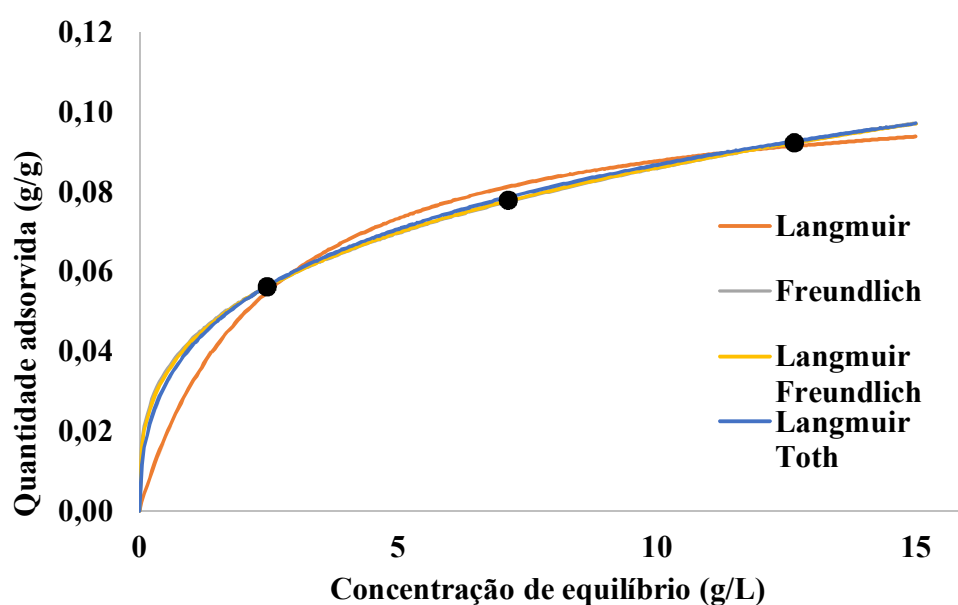


Figura 13 - Dados experimentais e resultados da estimativa para cada modelo a 45°C.

A Tabela 11, por outro lado, mostra que os modelos tri-paramétricos (Langmuir Freundlich e Langmuir Toth) possuem dois parâmetros não significativos. Mais uma vez, os dados experimentais tendem para uma decisão de que os modelos não necessitam de tantos parâmetros para representar os modelos. O modelo de Freundlich seguiu com todos os seus parâmetros na estimativa como significativos, mesmo possuindo uma menor quantidade destes. Ainda na temperatura de 45°C foi adicionado o quarto experimento planejado experimentalmente e os novos parâmetros foram estimados, bem como a variância dos parâmetros.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 45°C.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$0,11 \pm 1.10^{-3}$	$0,41 \pm 0,02$	
LF	$0,82 \pm \underline{3,27}$	$0,05 \pm \underline{0,23}$	$0,33 \pm 0,13$
F	$0,04 \pm 7.10^{-4}$	$0,3 \pm 8.10^{-3}$	
LT	$10,8 \pm \underline{187,1}$	$1,7 \pm 1,1$	$0,16 \pm \underline{0,41}$

O novo conjunto de dados apresentado na Tabela 12 exclui mais uma vez o modelo de Langmuir e Langmuir Toth com a adição do experimento planejado sequencialmente. Isso pode ser confirmado pelo valor da probabilidade e pelo valor mínimo da função objetivo (valores elevados). Dentre as estimações realizadas até o momento, este foi o cenário no qual o modelo de Freundlich apresentou uma maior probabilidade absoluta, o que indica uma maior chance de ser o modelo verdadeiro. Para o modelo de Langmuir Toth, o valor da função objetivo ultrapassa o limite superior do intervalo Chi quadrado, indicando mais uma vez uma super-parametrização do modelo. O valor da função objetivo de Langmuir Freundlich encontra-se dentro da faixa de intervalo do teste Chi quadrado, embora este tenha sido a menor probabilidade absoluta dentre todas as estimações.

Tabela 12 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o conjunto de dados a 45°C com inclusão do experimento planejado.

Modelo	Função Objetivo	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
		Absoluta	Inferior	Superior
L	746,16	0	3,25	<u>20,48</u>
LF	<u>10,72</u>	0,3	<u>2,70</u>	<u>19,02</u>
F	<u>8,13</u>	0,62	<u>3,25</u>	<u>20,48</u>
LT	25,35	0,003	2,70	<u>19,02</u>

A super-parametrização é confirmada com o intervalo de confiança mostrado na Tabela 13 para os modelos de Langmuir Freundlich e Langmuir Toth, sendo que um parâmetro para cada modelo é não significativo, ou seja, não são necessários para representar os dados experimentais em questão. A Figura 14 mostra que os dois modelos mais prováveis para representar os dados em questão se sobrepõem mais uma vez, eliminando de vez Langmuir e Langmuir Toth. Aplicando a mesma hipótese utilizada para a temperatura de 35°C, é possível corroborar com o fato de que o modelo verdadeiro é mais uma vez o de Freundlich, tornando as estimações e os resultados mais consistentes.

Tabela 13 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 45°C, com inclusão do experimento planejado.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$0,17 \pm 6.10^{-4}$	$0,13 \pm 2.10^{-3}$	
LM	$1,23 \pm 0,96$	$0,04 \pm 0,28$	$0,33 \pm 0,02$
F	$0,04 \pm 4.10^{-3}$	$0,302 \pm 3.10^{-3}$	
LT	$31,01 \pm 4,66$	$1,58 \pm 0,14$	$0,13 \pm 0,03$

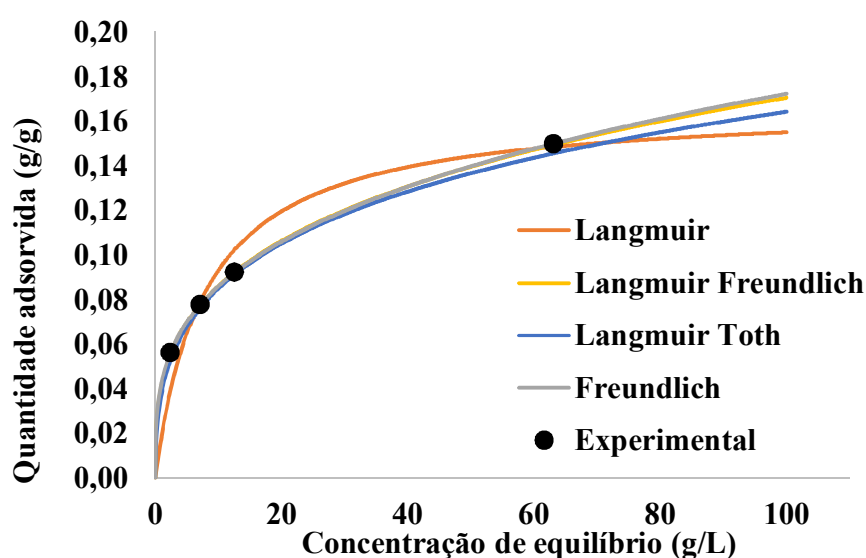


Figura 14 - Dados experimentais e resultados da estimacão para cada modelo a 45°C, com inclusão do experimento planejado.

A última temperatura analisada para este primeiro momento foi a de 55°C. Os dados iniciais para o equilíbrio de adsorção a 55°C encontram-se na Figura 14.

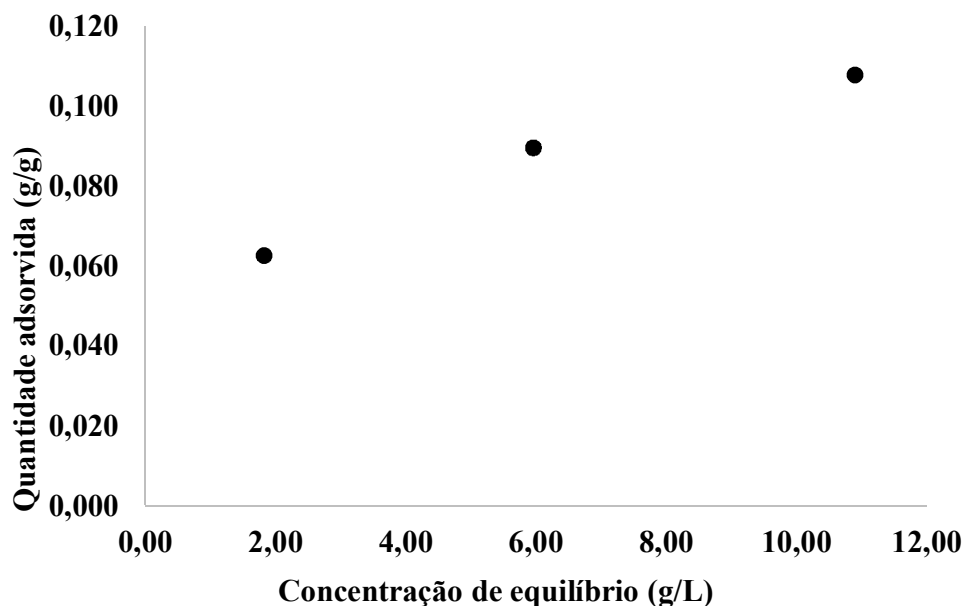


Figura 15 - Dados de equilíbrio de adsorção a 55°C.

Com os dados iniciais para a temperatura de 55°C, os modelos de Langmuir e Langmuir Toth foram eliminados, como mostra a Tabela 14. Na estimação sem o ponto sequencial planejado para as temperaturas de 35 e 45°C, o modelo de Langmuir Toth teve probabilidade diferente de 0. Para este cenário, no entanto, este modelo foi eliminado logo de início, mostrando que este modelo não é, de fato, uma boa representação para os dados. Para as outras temperaturas, era necessário o quarto ponto para discriminar entre os três últimos modelos. No entanto, na primeira estimação para a temperatura de 55°C, já foi possível eliminar dois dos quatro modelos.

Tabela 14 - Função objetivo, probabilidade absoluta e teste Chi quadrado a 55°C.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
L	540,09	0	1,69	<u>16,01</u>
LF	<u>9,34</u>	0,16	<u>1,24</u>	<u>14,45</u>
F	<u>6,39</u>	0,50	<u>1,69</u>	<u>16,01</u>
LT	28,97	0	1,24	<u>14,45</u>

O distanciamento dos modelos de Langmuir e Langmuir Toth para 55°C fica mais nítido ainda com a Figura 16, na qual o terceiro ponto experimental se distancia por completo dos dois modelos. Os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich seguem consistentes com as estimações dos parâmetros, sempre se sobrepondo nas isotermas individuais. A Tabela 15 trata dos intervalos de confiança dos parâmetros de cada modelo. O modelo de Langmuir Toth teve mais uma vez um dos seus parâmetros como não significativo, descartando de vez este modelo. Esta é a primeira vez na qual o modelo de Langmuir Freundlich possui todos os seus modelos como significativos. Por conta disso, foi necessário realizar o último planejamento sequencial para estes dados de temperaturas individuais.

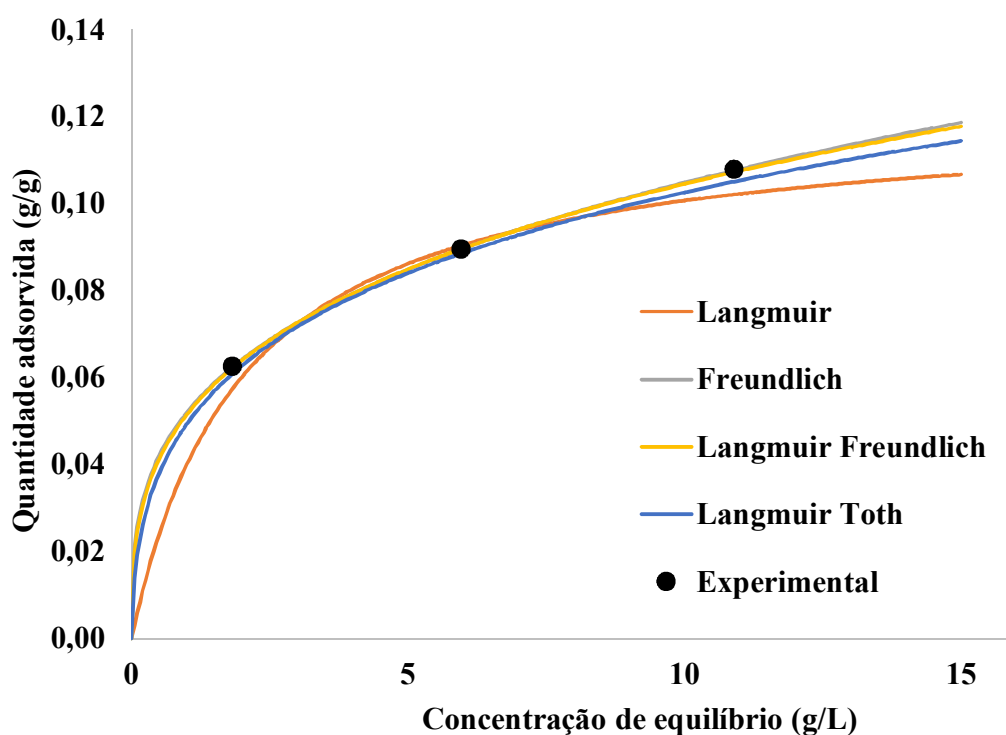


Figura 16 - Dados experimentais e resultados da estimaco para cada modelo a 55°C

Tabela 15 - Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 55°C.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$0,12 \pm 6.10^{-4}$	$0,49 \pm 9.10^{-3}$	
LF	$0,86 \pm 0,68$	$0,06 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,03$
F	$0,05 \pm 3.10^{-4}$	$0,3 \pm 3.10^{-3}$	
LT	$9,6 \pm \underline{16,25}$	$1,76 \pm 0,12$	$0,17 \pm 0,05$

No último conjunto de dados para isotermas individuais, após a adição do ponto discriminante, os modelos de Langmuir e Langmuir Toth continuaram com probabilidade igual a zero. Os valores de função objetivo destes modelos continuaram com valor residual elevado e seus valores de função objetivo fora do intervalo Chi quadrado, como mostra a Tabela 16. Dentre todos os cenários analisados, este foi o primeiro em que as curvas de Langmuir Toth e os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich se distanciaram muito, como mostra a Figura 16. Este ponto foi importante para discriminar de vez estes modelos.

Tabela 16 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo de Chi quadrado para o conjunto de dados a 55°C com inclusão do experimento planejado.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
L	3081,16	0	3,25	<u>20,48</u>
LF	<u>8,64</u>	0,47	<u>2,70</u>	<u>19,02</u>
F	<u>8,89</u>	0,54	<u>3,25</u>	<u>20,48</u>
LT	77,27	0	2,70	<u>19,02</u>

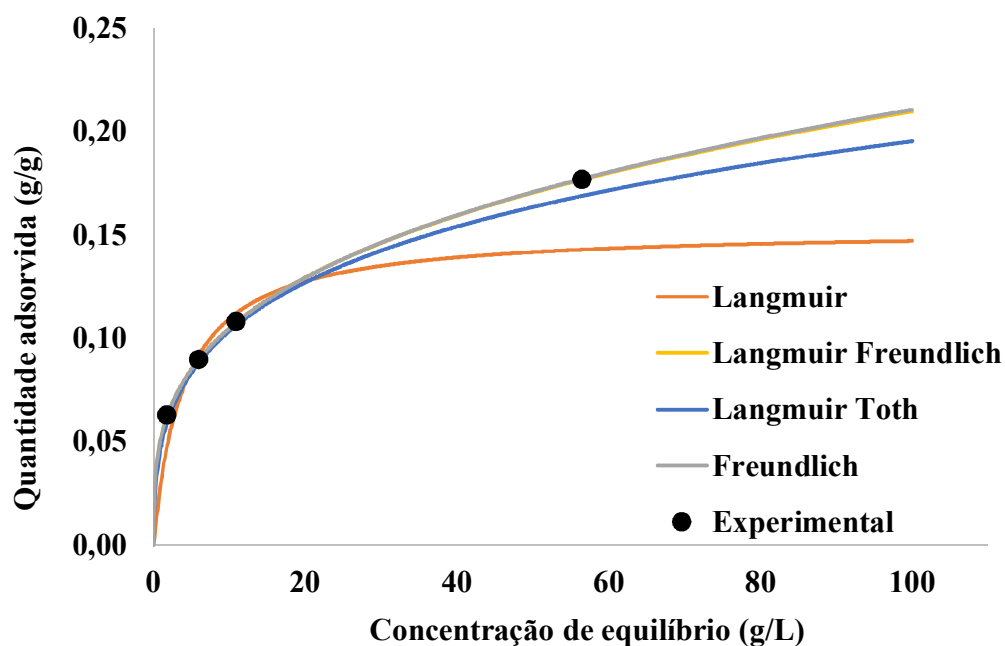


Figura 17 - Dados experimentais e resultados da estimação para cada modelo a 55°C, com inclusão do experimento planejado.

A Tabela 17 traz os valores para intervalo de confiança dos parâmetros para a temperatura de 55°C, com o ultimo experimento sequencial planejado. Langmuir Freundlich mais uma vez obteve dois parâmetros não significativos, e este cenário final contribuiu de vez para confirmar que o modelo de Freundlich é o que melhor representa as três temperaturas de maneira individual.

Tabela 17 – Valores dos parâmetros e suas incertezas para o ácido acético a 55°C, com inclusão do experimento planejado.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$0,15 \pm 8.10^{-4}$	$0,25 \pm 4.10^{-3}$	
LF	$7,23 \pm 10,34$	$0,007 \pm 0,01$	$0,31 \pm 7.10^{-3}$
F	$0,05 \pm 2.10^{-4}$	$0,30 \pm 2.10^{-3}$	
LT	$97,66 \pm 104,04$	$1,72 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,14$

Segundo Severo Junior (2011), existe uma tendência errada de escolher modelos com maior quantidade de parâmetros, para supostamente aumentar a correlação dos dados com o modelo. No entanto, aumentar a quantidade de parâmetros de um modelo acaba por diminuir o número de graus de liberdade do sistema, o que diminui o intervalo de confiança dos parâmetros. Aumentar o número de parâmetros de um modelo e encontrar algum deles como não significativos é o indício que um modelo com menos parâmetros é o mais provável.

Portanto, no processo de discriminação de modelos, o modelo de Freundlich foi o que melhor conseguiu representar os dados, com um menor número de parâmetros e sempre com parâmetros significativos.

4.2. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS PARA UM CONJUNTO DE ANÁLISE TERMODINÂMICA

Para a obtenção de isotermas considerando a temperatura como variável de entrada, os modelos de Langmuir e Langmuir Toth foram eliminados, uma vez que não conseguem descrever os dados experimentais nas diferentes temperaturas, como mostrado anteriormente. Assim, para esta estimação serão utilizados, portanto, os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich. A constante de equilíbrio foi reescrita em função dos parâmetros termodinâmicos da Equação 2.22. Os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich possuem agora, três e quatro parâmetros respectivamente, como mostram as equações 4.1 e 4.2.

Langmuir Freundlich:

$$\frac{(C-C_{oi})v}{m} = \theta_1 \frac{\exp(\frac{\theta_2}{R} - \frac{\theta_3}{RT})C^{\theta_4}}{1 + \exp(\frac{\theta_2}{R} - \frac{\theta_3}{RT})C^{\theta_4}} \quad (4.1)$$

Freundlich:

$$\frac{(C-C_{oi})v}{m} = \exp(\frac{\theta_1}{R} - \frac{\theta_2}{RT})C^{\theta_3} \quad (4.2)$$

A primeira estimação de parâmetros foi realizada com o conjunto de experimentos nas temperaturas de 35, 45 e 55°C, com as concentrações de 8, 15 e 22 g/L, em triplicata, totalizando 27 experimentos, com o intuito de verificar se, com apenas este conjunto inicial, seria capaz de encontrar a partir da estimação dos parâmetros um modelo que descreva os dados experimentais. Através da Tabela 18 pode-se perceber que os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich

obtiveram probabilidades absolutas em torno de 50 a 60 %. Ambos os valores das funções objetivo encontraram-se dentro do intervalo Chi quadrado.

Tabela 18 – Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado para estimação dos modelos considerando o efeito da temperatura.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
LF	<u>21,9</u>	0,52	<u>11,69</u>	<u>38,08</u>
F	<u>21,7</u>	0,60	<u>12,4</u>	<u>39,36</u>

Este é o primeiro conjunto de dados no qual os parâmetros termodinâmicos foram levados em consideração, uma vez que as temperaturas são variadas. Os valores de ΔS° e ΔH° para os modelos de Langmuir Freundlich e Freundlich podem ser vistos na Tabela 19, através dos parâmetros θ_1 e θ_2 para o modelo de Freundlich e θ_2 e θ_3 para o modelo de Langmuir Freundlich. O valor da entalpia estimada para o modelo de Langmuir Freundlich é não significativo, uma vez que o seu erro é muito maior, em ordem de grandeza, que o próprio parâmetro. Para o modelo de Freundlich, este valor é positivo, o que indica uma reação endotérmica, levando à conclusão de que houve absorção de calor pelo sistema. O modelo de Freundlich teve todos os seus parâmetros como significativos, mostrando mais uma vez a sua capacidade de representar os dados com uma menor quantidade de parâmetros. A entropia, por sua vez, obteve valores iguais para ambos os modelos, sendo parâmetros significativos para estes modelos.

Tabela 19 – Valores dos parâmetros estimados em conjunto e suas incertezas considerando o efeito de parâmetros termodinâmicos.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$
LF	$28,8 \pm 11,6$	$4,95 \pm \underline{218}$	$1.10^6 \pm 6,9.10^3$	$0,3 \pm 2,5.10^{-3}$
F	$1672 \pm 17,71$	$1.10^6 \pm 5,4.10^3$	$0,3 \pm 2.10^{-3}$	

Através da Figura 18 é possível observar que os dois modelos se sobrepõem para todas as temperaturas e conseguem representar os dados experimentais. Estes modelos tem o mesmo comportamento dos pontos experimentais, demonstrando que ambos os modelos são possíveis de representar os dados. No entanto, é necessário enfatizar que para este trabalho, numa possível possibilidade de os dois modelos em questão poderem representar os dados, o modelo de Freundlich é o escolhido, por questões discutidas anteriormente.

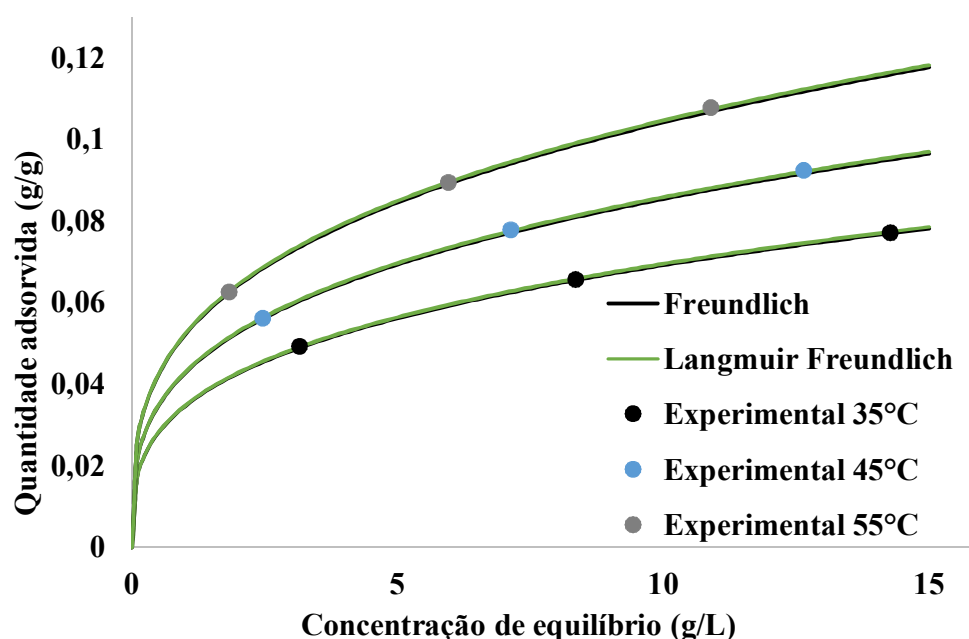


Figura 18 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C considerando o efeito de parâmetros termodinâmicos.

A segunda estimação de parâmetros foi feita com os dados nas concentrações de 8, 15 e 22 g/l e nas temperaturas de 35, 45 e 55°C, com adição de pontos planejados nestas mesmas temperaturas, a uma concentração de 100 g/L. A Tabela 20 mostra que os valores de função objetivo dos dois modelos aumentaram se comparado com o cenário anterior, mas continuam com seus valores dentro do intervalo Chi quadrado. Ainda sobre o intervalo Chi quadrado, é importante frisar que o mesmo aumentou, uma vez que a quantidade de experimentos também aumentou. Enquanto que no primeiro cenário havia 27 experimentos, agora há um conjunto com 36 experimentos, com os parâmetros estimados em conjunto. O conjunto de dados planejados sequencialmente para esta estimação continuam dentro da faixa de temperaturas trabalhadas

desde o início do trabalho, variando somente a concentração. Este cenário ainda não extrapola os valores de temperatura e massa de adsorvente.

Tabela 20 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
LF	<u>36</u>	0,29	<u>18,32</u>	<u>49,45</u>
F	<u>35,4</u>	0,36	<u>19,08</u>	<u>50,69</u>

A Tabela 21 traz os valores dos parâmetros estimados e suas respectivas incertezas. O modelo de Langmuir Freundlich possui mais uma vez o seu segundo parâmetro como não significativo, indicando mais uma vez a super-parametrização do mesmo. Já para Freundlich, todos os seus parâmetros são significativos. Os valores de entalpia do processo de adsorção foram novamente consistentes, obtendo os mesmos valores para os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich.

Tabela 21 - Valores dos parâmetros estimados e suas incertezas, usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$
LF	$29,3 \pm 11,4$	$1,01 \pm \underline{1,8.10^3}$	$1.10^6 \pm 4,4.10^3$	$0,3 \pm 1.10^{-3}$
F	$1676,9 \pm 15,2$	$1.10^6 \pm 4,7.10^3$	$0,3 \pm 9,2.10^{-4}$	

A Figura 19 é a representação gráfica dos valores experimentais e dos modelos que mais uma vez foram sobrepostos. Ambos os modelos ainda conseguem representar os dados experimentais, como também mostram as probabilidades e os valores de função objetivo dentro da faixa Chi quadrado. Os pontos planejados sequencialmente ratificam esta afirmativa.

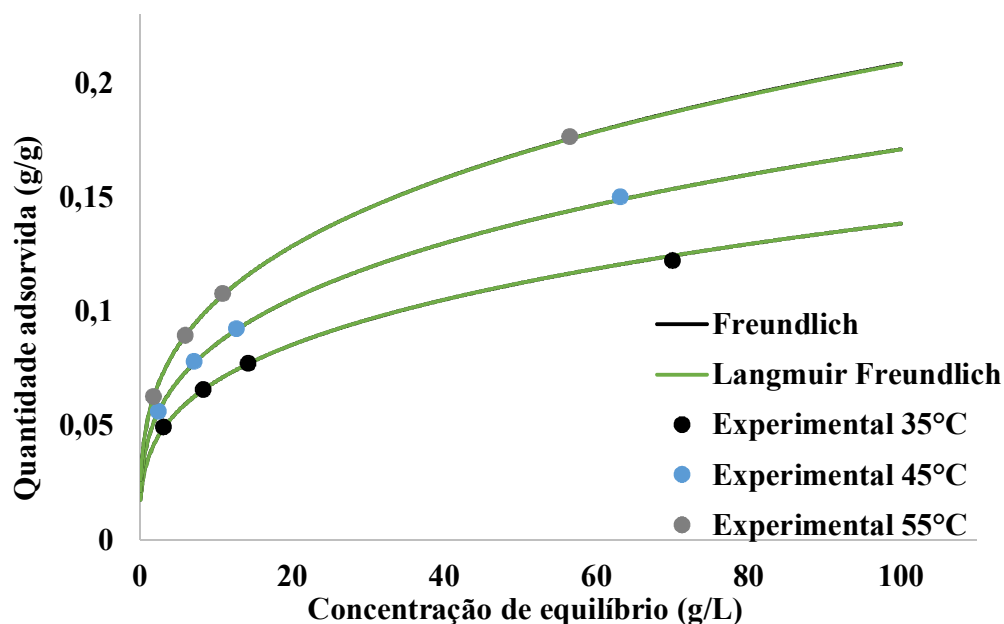


Figura 19 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente.

O terceiro conjunto de dados utilizado para estimar os parâmetros contou com as concentrações de 8, 15 e 22 g/L, nas temperaturas de 35, 45 e 55°C e a adição de um ponto a 70°C, com concentração de 100 g/L e massa de adsorvente igual a 1g. Os valores de concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para este ponto também podem ser encontrados no ANEXO 4. Como o conjunto de dados iniciais e os dados planejados sequencialmente não haviam discriminado os modelos, foi necessário um ponto extrapolado, fora da temperatura já trabalhada. Assim, a temperatura de 70°C foi selecionada como uma última tentativa de discriminar os modelos. Vale a pena ressaltar que o processo de adsorção não foi realizado nas 4 concentrações, mas naquela que visa realizar discriminação (100 g/L). A Tabela 22 exibe os valores de função objetivo para ambos os modelos, os quais se encontram dentro do intervalo Chi quadrado. Suas probabilidades que são diferentes de 0, continuam a indicar que ambos os modelos podem representar os dados experimentais.

Tabela 22 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente a 70°C.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
LF	<u>28,1</u>	0,36	<u>13,84</u>	<u>41,92</u>
F	<u>28,5</u>	0,38	<u>14,57</u>	<u>43,20</u>

Na Tabela 23, os parâmetros estimados estão mais uma vez com a mesma ordem de grandeza aos cenários anteriores. Todas as outras estimações foram feitas com pontos nas temperaturas de 35, 45 e 55°C, variando apenas a concentração. Este foi o primeiro ponto planejado sequencialmente com temperatura fora desta faixa. Ainda assim, o mesmo parâmetro dos outros cenários mostrou ser não significativo para o modelo de Langmuir Freundlich, além de todos os parâmetros serem considerados significativos para Freundlich. Como os graus de liberdade para esta estimacão diminuíram (número de experimentos foi reduzido), as incertezas da maioria dos parâmetros aumentaram se comparadas com o cenário anterior na qual o grau de liberdade era mais elevado.

Tabela 23 - Valores dos parâmetros estimados e suas incertezas, usando a temperatura como variável de entrada e as condições planejadas sequencialmente a 70°C.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$
LF	$29 \pm 2,11$	$2,35 \pm \underline{32,1}$	$1.10^6 \pm 5,3.10^3$	$0,3 \pm 2,3.10^{-3}$
F	$1674,1 \pm 17,7$	$1.10^6 \pm 5,3.10^3$	$0,3 \pm 2.10^{-3}$	

A Figura 20 mostra que mais uma vez os modelos conseguiram representar os dados experimentais, mesmo aqueles a uma temperatura fora da faixa estudada até o momento. Ao considerar os parâmetros termodinâmicos na estimacão dos parâmetros, essa influência permite prever novas isotermas, em temperaturas diferentes. O ponto experimental a 70°C    a validação dos parâmetros estimados, mostrando que a estimacão foi feita de maneira correta.

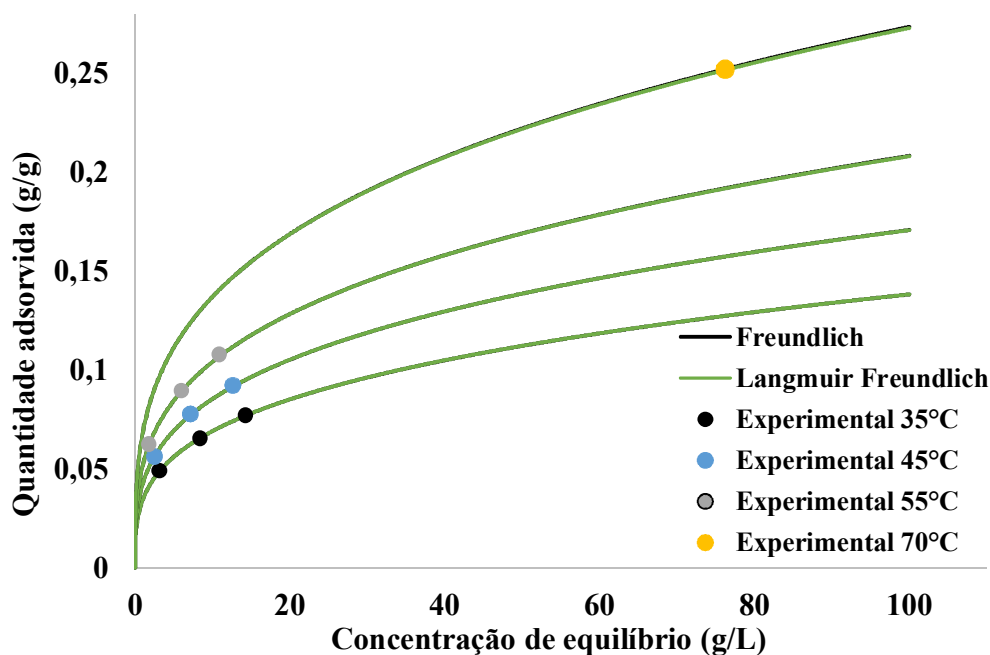


Figura 20 - Dados experimentais e resultados da estimação para as temperaturas de 35, 45 e 55°C e adição do ponto planejado experimental a 70°C e 100 g/L.

A última estimação foi realizada levando em consideração todos os 36 + 3 experimentos realizados. A Tabela 24 traz os valores de probabilidade de 21% para Freundlich e 18% para Langmuir Freundlich. É necessário deixar claro que a ideia do valor da probabilidade não implica em um modelo melhor que o outro. A probabilidade é um meio de mensurar a capacidade de representar os dados ou não. A qualidade da representação não está vinculada à probabilidade relativa. Os valores da função objetivo encontram-se dentro do intervalo Chi quadrado.

Tabela 24 - Função objetivo, probabilidade absoluta e intervalo Chi quadrado dos modelos usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.

Modelo	Função Objetivo	Probabilidade	Intervalo do χ^2	
		Absoluta	Inferior	Superior
LF	<u>42,61</u>	0,18	<u>20,61</u>	<u>53,16</u>
F	<u>42,63</u>	0,21	<u>21,38</u>	<u>54,4</u>

A Tabela 25 trata dos valores dos parâmetros desta última estimação, mostrando que os mesmos foram consistentes. Neste último cenário, o aumento do grau de liberdade acaba por reduzir as incertezas dos parâmetros estimados. Os valores de entalpia para o modelo de Freundlich praticamente se mantiveram constantes, com pequenas variações de valores. Ainda sobre o modelo de Freundlich, todos os seus parâmetros foram significativos. Os valores de entropia também se mantiveram praticamente constante, mesmo no modelo de Freundlich ou no de Langmuir Freundlich.

Tabela 25 - Valores dos parâmetros e suas incertezas usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$
LF	$28,9 \pm 2$	$1,1 \pm 18,3$	$1.10^6 \pm 6,1.10^3$	$0,3 \pm 9,6.10^{-4}$
F	$1674,1 \pm 15,1$	$1.10^6 \pm 4,7.10^3$	$0,3 \pm 9,1.10^{-4}$	

A Figura 21 sintetiza todo o processo discutido até aqui, mostrando que os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich representam muito bem ambos os modelos. No entanto, mesmo levando em consideração as constantes termodinâmicas e a influência da temperatura na estimação, o modelo de Freundlich é o verdadeiro. A hipótese lançada no início deste capítulo foi apenas reforçada com estas estimações.

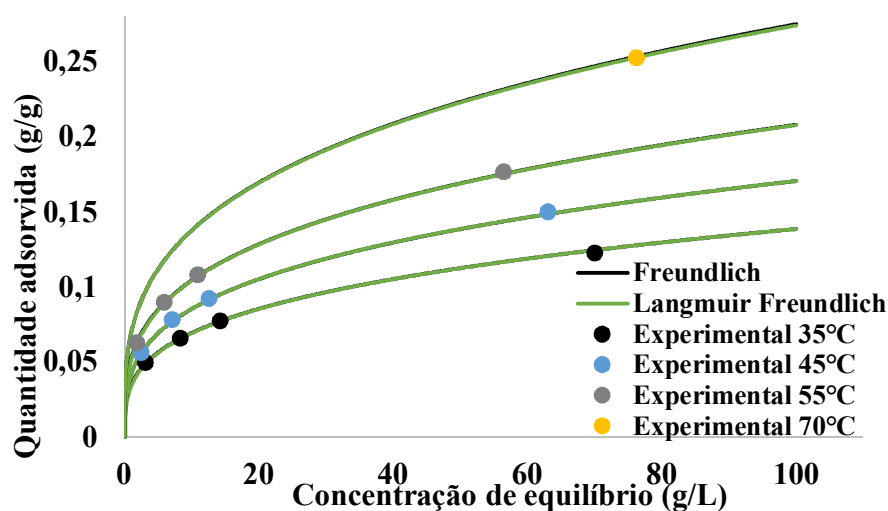


Figura 21 - Dados experimentais e resultados da estimação para várias temperaturas usando a temperatura como variável de entrada e todas as condições planejadas sequencialmente.

A última análise realizada leva em consideração os valores de ΔS e ΔH para os modelos. Quando a isoterma de adsorção é realizada em diferentes temperaturas, é comum trabalhos na literatura que estimam os valores de entalpia e entropia por meio da linearização da equação de vant' Hoff, com base no gráfico de $\ln K_{eq}$ em função de $1/T$. Da equação da reta são retirados os valores de ΔH e ΔS (Figura 22): o coeficiente angular é considerado como a entalpia e o coeficiente linear, a entropia do sistema.

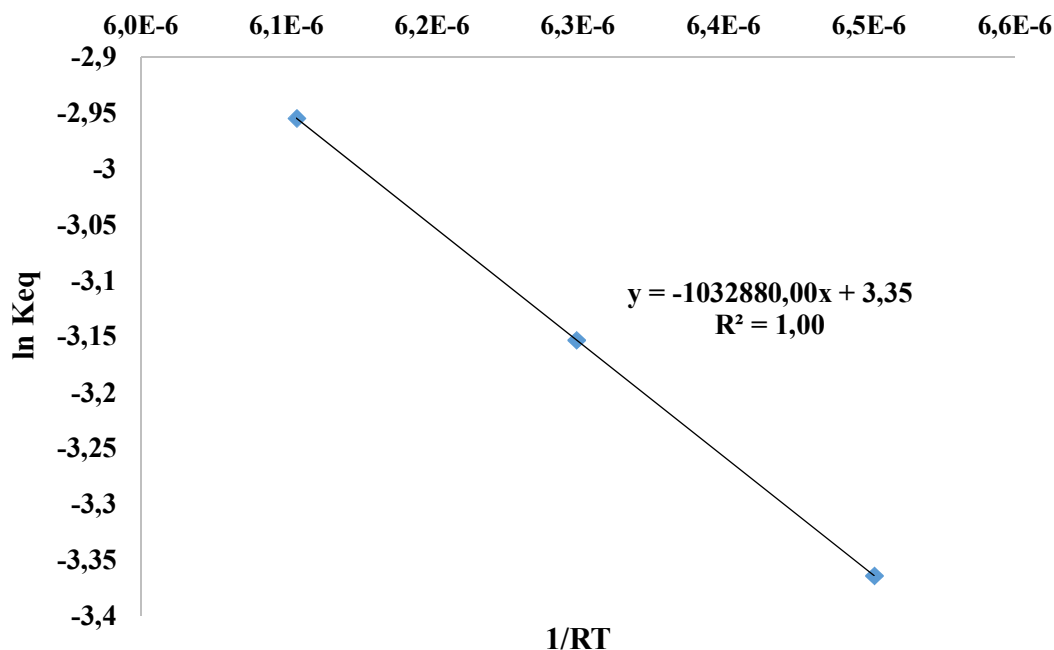


Figura 22 – Constante de equilíbrio em função de $1/RT$.

Para o cálculo da energia livre de Gibbs foi utilizada a Equação 2.21, uma vez que os valores de entalpia e entropia já haviam sido estimados utilizando a forma não linear do modelo selecionado no processo de discriminação (Tabela 26). Os valores de ΔG mostraram-se positivos, indicando uma possível não-espontaneidade no sistema. Isso pode indicar que, nas menores temperaturas, o processo de adsorção ocorre em menor escala. Com temperaturas mais elevadas, a temperatura acaba por influenciar no aumento da quantidade adsorvida do sistema. O valor da Energia livre de Gibbs no sistema diminui com o aumento da temperatura, corroborando com o fato de que, quanto maior a temperatura, maior a espontaneidade do processo, o que pode acarretar em um processo com maior quantidade adsorvida.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.21)$$

Tabela 26 – Valores das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para o sistema linearizado.

T	1/RT	K_{eq}	ln K_{eq}	R (J/K)	ΔH (J)	ΔS (J/K)	ΔG (J)
308	0,00325	0,0346	-3,3639	499,256	1032880	1674,054	517251,5
318	0,00315	0,0427	-3,1527				500510,9
328	0,00305	0,0521	-2,9544				483770,4

A primeira ressalva para este método de estimar os valores de entalpia e entropia deve ser feita com relação à quantidade de experimentos realizados. Os valores de $\ln K_{eq}$ são baseados na estimação do parâmetro do coeficiente de equilíbrio. Para obter cada valor de K_{eq} estimado, foi preciso realizar os 12 experimentos. Mas ao determinar esses parâmetros termodinâmicos utilizando a equação linearizada para os experimentos realizados em três diferentes temperaturas, é como se esse problema de estimação de parâmetros possuísse apenas três condições experimentais (3 temperaturas) e as variáveis de entrada e saída fossem, respectivamente, o inverso da temperatura e logaritmo natural de K_{eq} .

Vale ressaltar que as variáveis de entradas reais de um processo de adsorção são a concentração do soluto, volume da solução, massa do adsorvente e a temperatura do sistema, enquanto que a variável de saída é a concentração de equilíbrio. Todavia, a utilização da concentração de equilíbrio como dado de entrada e a quantidade adsorvida como dado de saída em trabalhos de adsorção é cada vez mais recorrente. É possível observar que ao trabalhar com equação linearizada para determinar os parâmetros termodinâmicos, para cada 12 experimentos feitos em uma dada temperatura para determinar a isoterma, esses dados são resumidos a um valor ou experimento, causando com isso uma perda no grau de liberdade, aumentando com isso os intervalos de confiança (incertezas) de cada parâmetro.

A segunda lacuna que este trabalho vem preencher se refere à utilização de parâmetros estimados para estimar novos parâmetros, como é o caso da constante de equilíbrio. Esta prática leva a criação de erros sistemáticos, como mostrado na Tabela 27. A primeira estimação foi realizada com os 36 experimentos e os valores dos erros para os parâmetros são baixos, comprovando que estes parâmetros são significativos.

Para a estimação da forma linearizada foram utilizados os valores de K_{eq} , que já são valores estimados, para estimar a entalpia e a entropia. Os valores dos dois parâmetros estimados (ΔS e ΔH) nos dois cenários são muito próximos. Neste segundo caso, os valores dos erros são maiores que os da estimação não linear e levando em conta o efeito da temperatura no modelo de isoterma, sendo que a entalpia é um parâmetro não significativo, já que o valor do erro ultrapassa os valores do próprio parâmetro, mostrando que a linearização da constante pode levar a considerações incorretas.

Tabela 27 – Valores de Entalpia e Entropia e seus respectivos erros na estimação

	ΔS (J/K)	Erro	ΔH (J)	Erro
Estimação 1	1674,05	15,13	1032880	4703,4
Estimação 2	1674,02	22,48	1032870	3565830

Assim, fica nítida a importância da estimação de parâmetros de forma correta no cenário da adsorção, ao ser comparado com os métodos que são empregados de maneira insatisfatória. O processo de purificação de fármacos de alto valor agregado que empregam a adsorção como processo de separação, por exemplo, demanda a construção de isotermas. O conhecimento da teoria e da parte experimental deste trabalho, se conhecidos a fundo, podem reduzir os custos operacionais. A utilização de forma correta da variável de inferência e o efeito da temperatura no processo de adsorção, aliado a técnicas de discriminação de modelos, podem ser aplicadas nas mais diversas áreas.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram aplicadas técnicas de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos e estimações de parâmetros em isotermas de adsorção. A primeira etapa deste trabalho consistiu em realizar a estimação de parâmetros de uma maneira coerente matemática, física e estatisticamente. A correção feita, ao comparar com outros trabalhos da literatura, se deu ao utilizar a concentração de equilíbrio como variável de saída e, como variáveis de entrada, massa, volume e concentração inicial. A partir desse rearranjo de equações dos modelos, foi possível avaliar os modelos de isotermas do ácido acético em carvão ativado. A quantidade adsorvida somente foi utilizada para melhor visualização dos gráficos das isotermas de adsorção, uma vez que este é um dado inferido, e não deve ser estimado.

Dos modelos que conseguiram representar os dados experimentais, Langmuir Freundlich, que é uma variação do modelo de Freundlich, apresentou parâmetros não significativos em praticamente todos os cenários. Devido a análise das incertezas paramétricas, foi possível concluir que Freundlich é o modelo provável, conseguindo assim, discriminar os modelos em questão com apenas 3 experimentos iniciais mais 1 experimento planejado sequencialmente. Outro dado que levou este modelo a ser considerado o melhor modelo, foi sua menor quantidade de parâmetros, os quais foram todos significativos para este conjunto de dados.

Outra abordagem foi levar em conta o efeito da variável de entrada temperatura nos modelos de isotermas, sem realizar a linearização. A análise da linearização da equação de van't Hoff para o cálculo de entalpia e entropia mostrou que este processo de estimar parâmetros utilizando valores de parâmetros estimados acaba por acumular erros sistemáticos. Esta análise comprova o fato de que, apesar de encontrar valores de parâmetros semelhantes, a estimação com dados de uma regressão não linear levando em conta o efeito da temperatura nas isotermas, retornou todos os parâmetros como significativos, enquanto que na estimação com a linearização dos pontos estimados, um dos parâmetros foi não significativo. Além disso, os valores de erros são bem superiores para o caso onde a linearização foi aplicada.

Este processo utilizou materiais que podem ser considerados de baixo custo em escala de bancada, como o carvão ativado e ácidos orgânicos. No entanto, os resultados aqui obtidos podem ser estendidos para as diversas áreas que utilizam o fenômeno da adsorção em seus

processos de separação ou purificação, por exemplo. A depender do processo, estas atividades podem ser bastante custosas e a redução destes custos ao reduzir experimentos é de grande preciosidade. Vale ressaltar que a escolha do material experimental não possui grande peso, uma vez que eles só foram necessários para provar uma fundamentação como verdadeira.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se estudar a aplicação destas técnicas de discriminação de modelos em processos de adsorção em leito fixo, além de discriminar os modelos em com mais de um componente em tanque agitado e leito fixo.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T., SRIHARI, B., ALRESHEEDI, B., CHANDRAJU, S., GOWDA, N. Modeling of Ibuprofen II: Effect of pH on the Adsorption Behavior on Reversed Phase Liquid Chromatography. *International Journal of Applied Science and Technology*, V. 2, No. 1; 2012.
- ANDRZEJEWSKA, A., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G. Theoretical study of the accuracy of the pulse method, frontal analysis, and frontal analysis by characteristic points for the determination of single component adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 1067-1083, 2009.
- ATKINSON, A.C., FEDOROV, V.V. The design of experiments for discriminating between two rival models. *Biometrika*, v. 62, pp. 57-70, 1975.
- BADERTSCHER, M., PRETSCH E. Bad results from good data. *Trends Anal. Chem.* v. 25, p. 1131–1138, 2006.
- BALARAK, D., JAAFARI, J., HASSANI, G., MAHDAVI, Y., TYAGI, I., AGARWAL, S., GUPTA, V.K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 7, p. 16-19, 2015.
- BARD, Y. Nonlinear parameter estimation. San Diego, Academic Press, 1974.
- BATRA, P.K. e SEEMA, J. Factorial Experiment. Indian Agricultural Statistics Research Institute. Disponível em: goo.gl/bI1cZQ. Acessado em: 28/12/2016.
- BHUIYAN, T. I., TAK J. K., SESSAREGO, S., HARFIELD, D., HILL J. M. Adsorption of acid-extractable organics from oil sands process affected water onto biomass-based biochar: Metal content matters. *Chemosphere*, p. 1-8, 2016.
- BLANC, C., THEOLEYRE, M., LUTIN, F., PAREAU, D., STAMBOULI, M. Purification of organic acids by chromatography: Adsorption isotherms and impact of elution flow rate. *Separation and Purification Technology*, v. 141, p. 105–112, 2015.
- BLOBEL, V. Function Minimization. University of Hamburg, 2005. Acessado em 23/12/2016. Disponível em: http://www.desy.de/~blobel/blobel_minimize.pdf.
- BOX, G.E.P., DRAPER, N.R., 1987, Empirical model-building and response surfaces. New York, John Wiley & Sons.
- BOX, G.E.P., HILL, W.J. Discrimination among mechanistic models. *Technometrics*, v. 9, pp. 57-71, 1967.
- BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J. S., 1978, Statistics for experimenters. New York, John Wiley & Sons.

Box, G.E.P. e Hunter, W. G., "The Experimental Study of Physical Mechanisms," *Technometrics*, p. 23-42; Vol. 7, No. 1, 1965.

BRANCH, S. e SARVESTAN, I. Langmuir, Freundlich and Temkin Adsorption Isotherms of Propranolol on Multi-Wall Carbon Nanotube. *Journal of Modern Drug Discovery and Drug Delivery Research*, 2014.

BRUNAUER, S. *The Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford Univ. Press, London, p. 150, 1944.

BUZZI-FERRARIS, G., FORZATTI, P. A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models, *Chemical Engineering Science*, v. 38, pp. 225-232, 1983.

CAN, N., ÖMÜR B. C., ALTINDAL A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 237, p. 953-961, 2016

CHAYID M. A., AHMED M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Journal of Env. Chem. Eng.*, v. 3, p. 1592-1601, 2015.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J. F. *Tecnologia Química*. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 3, p 573 – 576, 606 – 610, 1982.

DADA, A.O., OLALEKAN, A.P., OLATUNYA, A.M., DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry* v. 3, p. 38-45, 2012.

DIXON, L.C.W., SZEGO, G.P. *Towards global optimization*, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1975.

EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M. *Optimization of chemical processes*. New York, McGraw-Hill., 1989.

EL-KHAIARY, M. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 73–87, 2008.

EL-SHARKAWY, M.M., ASKALANY, A.A., HARBY, K., AHMED, M.S. Adsorption isotherms and kinetics of a mixture of Pentafluoroethane, 1,1,1,2-Tetrafluoroethane and Difluoromethane (HFC-407C) onto granular activated carbon. *Applied Thermal Engineering*, v.93, p. 988-994, 2016.

FAN, S., TANG, J., WANG Y., LI, H., ZHANG, H., TANG, J., WANG, Z., LI, X. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 432-441, 2016.

FAROUQ, R., YOUSEF, N.S. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of Cooper (II) Ions on Natural Biosorbent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 6, n° 5, 2015.

FLOCKERZI, D., KASPEREIT, M., KIENLE, A. Spectral properties of Bi-Langmuir isotherms. *Chemical Engineering Science*, v. 104, p. 957-959, 2013.

FOO, K.Y., HAMEED B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.

FORSSÉN, P., SAMUELSSON J., Fornstedt, T. Relative importance of column and adsorption parameters on the productivity in preparative liquid chromatography II: Investigation of separation systems with competitive Langmuir adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A*, v. 1347, p. 72–79, 2014.

GALLON, R. Modelagem e estimação de parâmetros da adsorção de corantes em carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Santa Maria, 2011.

GAO, J-J., QIN, Y-B., ZHOU, T., CAO, D-D., XU, P., HOCHSTETTER, D., WANG, Y-F. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. *Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol)*, v. 14, p. 650-658, 2013.

GERSHENSON, C., SANTAMARÍA-BONFIL, G., REYES-BALLESTEROS, A. Wind speed forecasting for wind farms: A method based on support vector regression. *Renewable Energy*, v. 85 p. 790-809, 2016.

GILES AND MACEWAN, Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, Giles, Discuss Faraday SOC., v. 18, 1957.

GILES, C.H., MAC EWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Am. Chem. Soc.*, 3973, 1960.

GOLDBERG, D.E. Genetic algorithms in search, optimization and machine learning. Boston, Addison Wesley Longman, 1989.

GOLSHAN-SHIRAZI, S., GHODBANE, S., & GUIOCHON, G. (1988). Comparison between experimental and theoretical band profiles in nonlinear liquid chromatography with a pure mobile phase. *Analytical Chemistry*, 60(23), 2630-2634, 1988

GONÇALVES, L.R.B., ADRIANO, W.S., VEREDAS, V., SANTANTA, C.C. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models, *Biochemical Engineering Journal*. v. 27, p.132-137, 2005.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. Academic Press, London, 1967.

GRIMES, B.A., LIAPIS, A.I. The Interplay of Diffusional and Electrophoretic Transport Mechanisms of Charged Solutes in the Liquid Film Surrounding Charged Nonporous Adsorbent Particles Employed in Finite Bath Adsorption Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 248, p. 504-520, 2002.

GRITTI, F., GUIOCHON, G. Adsorption isotherms of the fullerenes C60 and C70 on a tetraphenylporphyrin-bonded silica. *Journal of Chromatography A*, v. 1053, pp. 59–69, 2004.

GRITTI, F., GUIOCHON, G. Effect of the ionic strength on the adsorption process of an ionic surfactant onto a C18-bonded charged surface hybrid stationary phase at low pH. *Journal of Chromatography A*, v. 1282, p. 46-57, 2013.

GRITTI, F., GUIOCHON, G. Heterogeneity of the surface energy on unused C18-Chromolith adsorbents in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1028, p. 105–119, 2004.

GUIOCHON, G. The limits of the separation power of unidimensional column liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, v. 1126, pp. 6–49, 2006.

GUIOCHON, G., FELINGR, A., SHIRAZI, D. G., KATTI, A. M. *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, 2 ed, Elsevier Inc., United Kingdom, 2006.

GUIOCHON, G., JAMES, F., SEPÚLVEDA, M., CHARTON, F., QUIÑONES, I. Determination of binary competitive equilibrium isotherms from the individual chromatographic band profiles, *Chemical Engineering Science*, v. 54, i. 11, p. 1677-1696, 1999.

HAMDAOUI, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.* p. 264–273, 2006.

HIMMELBLAU, D.M. *Applied nonlinear programming*. New York, McGraw-Hill, 1972.

HO, Y.S., Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 42, p. 2113–2130, 2004.

HOLTZ, G.C.C. Traçado automático de envoltórias de esforços em estruturas planas utilizando um algoritmo evolucionário. Rio de Janeiro: PUC, v. 123, Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2005.

KANNEL, P.R., GAN, T.Y. Naphthenic acids degradation and toxicity mitigation in tailings wastewater systems and aquatic environments: a review. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 47ed, p. 1-21, 2012.

KASPEREIT, M., JANDERA, P., SKAVRADA, M. AND SEIDEL MORGENSTERN, A. Impact of adsorption isotherm parameters on the performance of enantioseparation using simulated moving bed chromatography 944, 249, 2002.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C. Particle swarm optimization. In: Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, pp. 1942-1948, 1995

KING, A.J., WALLACE, S.W. Modeling with Stochastic Programming. Springer Science+ Business Media, 2012.

KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L. In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp 91-160, 1981.

KINNIBURGH, D.G. General Purpose Adsorption Isotherms. Environ. Sci. Technology. v. 20, p. 895-904, 1986.

KIRKPATRICK, S., GELLAT JR., C.D., VECCHI, M.P. Optimization by simulated annealing. Science, v. 220, pp. 671-680, 1983.

KNIEP, H., MANN, G., VOGEL, C., & SEIDEL-MORGENSTERN, A. Separation of Enantiomers through Simulated Moving-Bed Chromatography. Chemical engineering & technology, 23(10), 853-857, 2000.

KUMAR K. V., PORKODI K., ROCHA F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. Journal of Hazardous Materials, v. 151 p. 794–804, 2008.

LAATIKAINEN, M., SRITHAMMAVUT, W., TOUKONIITTY, B., TURUNEN, I., e SAINIO, T. Phospholipid adsorption from vegetable oils on acid-activated sepiolite. Adsorption, 21(5), 409-417, 2015.

LAGHARI, A.H., MEMON, S., NELOFAR, A., KHAN, K.M. Alhagi maurorum: A Convenient source of lupeol. Industrial Crops and Products. v. 34, p. 1141-1145, 2011.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403, 1918.

LEE, C.K.M. Competitive Adsorption of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethy lenetetranitramine (HMX). Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil, University of California, Los Angeles (UCLA), 1996.

LEŚKO, M., ÅSBERG, D., ENMARK, M., SAMUELSSON, J., FORNSTEDT, T., e KACZMARSKI, K. (2015). Choice of model for estimation of adsorption isotherm parameters in gradient elution preparative liquid chromatography. Chromatographia, 78(19-20), 1293-1297, 2015.

MACHUQUEIRO, M., BAPTISTA, A. M. Is the prediction of pKa values by constant-pH molecular dynamics being hindered by inherited problems? Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, v.79, p. 3437-3447, 2011.

MACKOWIAK, P.A., WASSERMAN, S.S., LEVINE, M.M. A Critical Appraisal of 98.6 Degrees F, the Upper Limit of the Normal Body Temperature, and Other Legacies of Carl

Reinhold August Wunderlich. *Journal of the American Medical Association*, v. 268, p. 1578-1580, 1992.

MADSEN, H., PINSON, P., KARINIOTAKIS G., NIELSEN, T. S. A Protocol for Standardizing the performance evaluation of short term wind power prediction models. *Wind Engineering, Multi-Science Publishing*, v.29, p. 475-489, 2010.

MALEK, A., FAROOQ, S. Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon. *AIChE Journal*, v. 42, p. 3191-3201, 1996.

MANSOURI, H., ROCIO, J., CARMONA, R. J., GOMIS-BERENGUER, A., SOUISSI-NAJAR, S., OUEDERNI A., ANIA, C.O. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 449, p. 252–260, 2015.

MCCABE, W., SMITH, J., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill Education; 7 ed, 2004.

MIGLIORINI, C., MAZZOTTI, M., & MORBIDELLI, M. Continuous chromatographic separation through simulated moving beds under linear and nonlinear conditions. *Journal of Chromatography A*, 827(2), 161-173, 1998.

MIMURA, A.M.S., SALES, J.R.C., PINHEIRO, P.C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, Vol. 32, Nº 1, 2010.

MONTEIRO, Mariana Costa; TRUGO, Luiz Carlos. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. *Quím. Nova*, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

NAOWANAT N., THOUCHPRASITCHAI N., PONGSTABODEE S. Adsorption of emulsified oil from metalworking fluid on activated bleaching earth-chitosan-SDS composites: Optimization, kinetics, isotherms. *Journal of Environmental Management*, v. 169, p. 103-115, 2016.

NASRUDDIN, MARTIN, A., ALHAMID, M. I., e TAMPUBOLON, D. Adsorption Isotherms of Hydrogen on Granular Activated Carbon Derived From Coal and Derived From Coconut Shell. *Heat Transfer Engineering*, v. 38, n. 4, p. 403-408, 2017.

NAVES, L.N., SILVA, M.A.A., SANTOS, A.P., DINIZ, D.G.A. Development of analytical method for measurement of lupeol in polymeric nanocapsules by high-performance liquid chromatography (HPLC). *Ciencias Farmaceuticas Basica e Aplicada*. v. 35, p. 473-478, 2014.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W., SANTOS, T.J. ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

OLIVEIRA, S.L. Planejamento Sequencial de Experimentos para Discriminação de Modelos. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

OTSWALD, W., IZAGUIRRE R. Über eine allgemeine Theorie der Adsorption von Lösungen. 30, 279, 1922.

PEYDAYESH, M., RAHBAR-KELISHAMI, A. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 1014-1019, 2015.

POKROVSKII, B.I. Influence of the surface contact on the velocity of chemical reaction. Department of Chemistry. Moscow State University, 1994. Acessado em 07/08/2017. Disponível em: <http://www.chem.msu.su/eng/teaching/Kinetics-online/chapter4e.html>

PRESS, W.H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING, W. T., FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1992.

PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P.; Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo, Curitiba. Monografia (iniciação científica) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR, 2005.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering. 2ª ed. Boston: PWS Pub. Co, 1995.

RIBEIRO, Eliana Paula; SEVARALLI, Elisena A. G. Química de Alimentos. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2007.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 1984.

SAHOO, S. e RAMGOPAL, M. Experimental studies on an indigenous coconut shell based activated carbon suitable for natural gas storage. Sādhanā, v. 41, n. 4, p. 459-468, 2016.

SALAZAR, G. e OGNIBENE, T. Design of a secondary ionization target for direct production of a C- beam from CO 2 pulses for online AMS. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 294, p. 300-306, 2013.

SANTOS, R.L, SEVERO JUNIOR, J.B. Characterization of Experimental Errors in Adsorption Processes. Revipi, v. 2, p. 1-10, 2016.

SCHWAAB, M. Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SCHWAAB, M. Desenvolvimento e Implementação de Novas Técnicas de Estimação de Parâmetros e Planejamento Sequencial de Experimentos. Rio de Janeiro. VIII, 171 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2007). Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

SCHWAAB, M., CASSOL, G.O., GALLON, R., COUTINHO, E.B., SEVERO JUNIOR, J.B., PINTO, J. C. Statistical Evaluation of Non-Linear Parameter Estimation Procedures for Adsorption Equilibrium Models. Adsorption Science and Technology, v. 32(4), p. 257-274, 2013.

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, 2008.

SCHWAAB, M., OSMARI, T. A., GALLON, R., BARBOSA-COUTINHO, E., SEVERO JR, J. B., e PINTO, J. C. Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. *Adsorption Science & Technology*, 31(5), 433-458, 2013.

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., PINTO, J.C. *Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos*. Rio de Janeiro: E-papers, 2011.

SCHWAAB, M., SILVA, F. M., QUEIPO, C. A., BARRETO Jr., A. G., NELE, M., PINTO, J. C. A New Approach for Sequential Experimental Design for Model Discrimination. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 17, pp. 5791-580, 2006.

SETIABUDI, H.D., JUSOH, R., SUHAIMI, S.F.R.M., MASRUR, S.F. Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 63, p. 363-370, 2016.

SEVERO JUNIOR, J.B. *Avaliação de técnicas de planejamento de experimentos no reconhecimento do equilíbrio de adsorção em sistemas cromatográficos*. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE/UFRJ: Rio de Janeiro, 2011.

SIRCAR S. Comments on practical use of Langmuir gas adsorption isotherm model. *Science Business Media*, 2016.

WWH. Adsorption of Polymers and Proteins on Heterogeneous Surfaces – Part 2: Nanotechnology. Disponível em: <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/adsorption-of-polymers-and-proteins-on-heterogeneous-surfaces-part-2nanotechnology/>. Acessado em: 08/12/2016.

YANG, R.T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworths, London, 1987.

YOUNG, D.M., CROWELL, A.D. *Physical Adsorption of Gases*. Butterworths, London, 1962.

ZANINA, E., SCAPINELLO J., OLIVEIRA M., RAMBO C. L., FRANCESCON F., FREITAS L., MELLO J. M. M. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection* v. 105, p. 194–200, 2017.

ZHENGYOU, Z. *Parameter Estimation Techniques: A Tutorial with Application to Conic Fitting*. Research Report, RR-2676, INRIA. 2012.

ANEXOS

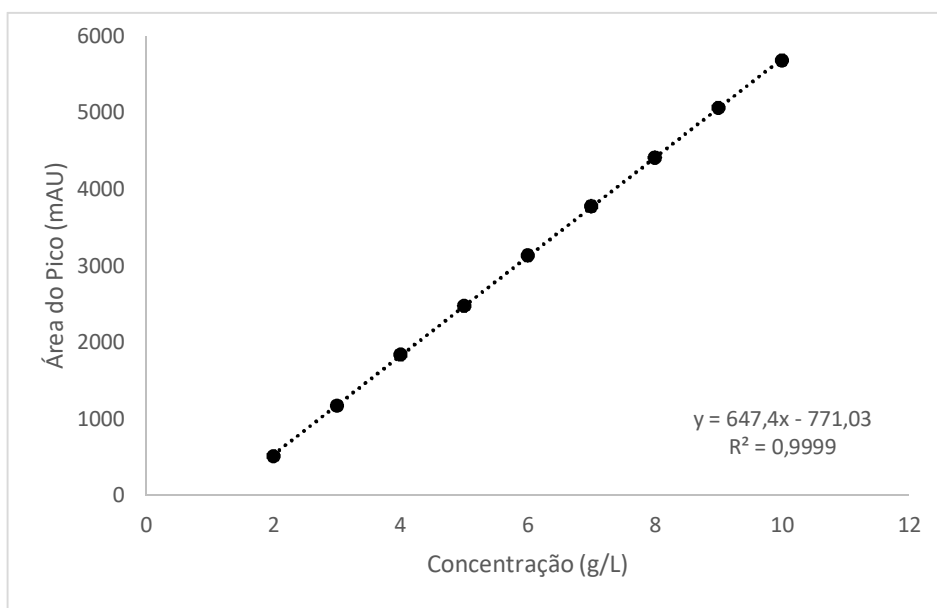
ANEXO 1 – Tabela de Distribuição χ^2 .

	0.005	0.01	0.02	0.025	0.05	0.20	0.25	0.50	0.75	0.90	0.95	0.975	0.98	0.99	0.995	0.999
1	0.00004	0.00016	0.00062	0.00098	0.00393	0.0642	0.102	0.455	1.323	2.706	3.841	5.024	5.412	6.635	7.879	10.827
2	0.0100	0.0201	0.0404	0.0506	0.103	0.446	0.575	1.386	2.772	4.605	5.991	7.378	7.824	9.210	10.597	13.815
3	0.0717	0.115	0.185	0.216	0.352	1.005	1.213	2.366	4.108	6.251	7.815	9.348	9.837	11.345	12.838	16.268
4	0.207	0.297	0.429	0.484	0.711	1.649	1.923	3.357	5.385	7.779	9.488	11.143	11.668	13.277	14.860	18.465
5	0.412	0.554	0.752	0.831	1.145	2.343	2.675	4.351	6.626	9.236	11.070	12.833	13.388	15.086	16.750	20.517
6	0.676	0.872	1.134	1.237	1.635	3.070	3.455	5.348	7.841	10.645	12.592	14.449	15.033	16.812	18.548	22.457
7	0.989	1.239	1.564	1.690	2.167	3.822	4.255	6.346	9.037	12.017	14.067	16.013	16.622	18.475	20.278	24.322
8	1.344	1.646	2.032	2.180	2.733	4.594	5.071	7.344	10.219	13.362	15.507	17.535	18.168	20.090	21.955	26.125
9	1.735	2.088	2.532	2.700	3.325	5.380	5.899	8.343	11.389	14.684	16.919	19.023	19.679	21.666	23.589	27.877
10	2.156	2.558	3.059	3.247	3.940	6.179	6.737	9.342	12.549	15.987	18.307	20.483	21.161	23.209	25.188	29.588
11	2.603	3.053	3.609	3.816	4.575	6.989	7.584	10.341	13.701	17.275	19.575	21.920	22.618	24.725	26.757	31.264
12	3.074	3.571	4.178	4.404	5.226	7.807	8.438	11.340	14.845	18.549	21.026	23.337	24.054	26.217	28.299	32.909
13	3.565	4.107	4.765	5.009	5.892	8.634	9.299	12.340	15.984	19.812	22.362	24.736	25.472	27.688	29.819	34.528
14	4.075	4.660	5.368	5.629	6.571	9.467	10.165	13.339	17.117	21.064	23.685	26.119	26.873	29.141	31.319	36.123
15	4.601	5.229	5.985	6.262	7.261	10.307	11.037	14.339	18.245	22.307	24.996	27.488	28.259	30.578	32.801	37.697
16	5.142	5.812	6.614	6.908	7.962	11.152	11.912	15.338	19.369	23.542	26.296	28.845	29.633	32.000	34.267	39.252
17	5.697	6.408	7.255	7.564	8.672	12.002	12.792	16.338	20.489	24.769	27.587	30.191	30.995	33.409	35.719	40.790
18	6.265	7.015	7.906	8.231	9.390	12.857	13.675	17.338	21.605	25.989	28.869	31.526	32.346	34.805	37.156	42.312
19	6.844	7.633	8.567	8.907	10.117	13.716	14.562	18.338	22.718	27.204	30.144	32.852	33.687	36.191	38.582	43.820
20	7.434	8.260	9.237	9.591	10.851	14.578	15.452	19.337	23.828	28.412	31.410	34.170	35.020	37.566	39.997	45.315
21	8.034	8.897	9.915	10.283	11.591	15.445	16.344	20.337	24.935	29.615	32.671	35.479	36.343	38.932	41.401	46.797
22	8.643	9.542	10.600	10.982	12.338	16.314	17.240	21.337	26.039	30.813	33.924	36.781	37.659	40.289	42.796	48.268
23	9.260	10.196	11.293	11.689	13.091	17.187	18.137	22.337	27.141	32.007	35.172	38.076	38.968	41.638	44.181	49.728
24	9.886	10.856	11.992	12.401	13.848	18.062	19.037	23.337	28.241	33.196	36.145	39.364	40.270	42.980	45.559	51.179
25	10.520	11.524	12.697	13.120	14.611	18.940	19.939	24.337	29.339	34.382	37.652	40.647	41.566	44.314	46.928	52.620

Anexo 2 – Tabela de distribuição t-Student.

	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	636,62	63,66	31,82	12,71	6,31	3,08	1,96	1,38	1	0,727	0,51	0,325	0,158
2	31,598	9,925	6,965	4,303	2,92	1,89	1,39	1,06	0,82	0,617	0,445	0,289	0,142
3	12,924	5,541	4,541	3,182	2,35	1,64	1,25	0,98	0,77	0,584	0,424	0,277	0,137
4	8,61	4,604	3,747	2,776	2,13	1,53	1,19	0,94	0,74	0,569	0,414	0,271	0,134
5	6,869	4,032	3,365	2,571	2,02	1,48	1,16	0,92	0,73	0,559	0,408	0,267	0,132
6	5,959	3,707	3,143	2,447	1,94	1,44	1,13	0,91	0,72	0,553	0,404	0,265	0,131
7	5,408	3,499	2,365	2,365	1,9	1,42	1,12	0,9	0,71	0,549	0,402	0,263	0,13
8	5,041	3,355	2,896	2,306	1,86	1,4	1,11	0,89	0,71	0,546	0,399	0,262	0,13
9	4,781	3,25	2,821	2,262	1,83	1,38	1,1	0,88	0,7	0,543	0,398	0,261	0,129
10	4,587	3,169	2,764	2,228	1,81	1,37	1,09	0,88	0,7	0,542	0,397	0,26	0,129
11	4,437	3,106	2,718	2,201	1,8	1,36	1,09	0,88	0,7	0,54	0,396	0,26	0,129
12	4,318	3,055	2,681	2,179	1,78	1,36	1,08	0,87	0,7	0,539	0,395	0,259	0,128
13	4,221	3,012	2,65	2,16	1,77	1,35	1,08	0,87	0,69	0,538	0,394	0,259	0,128
14	4,14	2,977	2,624	2,145	1,76	1,35	1,08	0,87	0,69	0,537	0,393	0,258	0,128
15	4,073	2,947	2,602	2,131	1,75	1,34	1,07	0,87	0,69	0,536	0,393	0,258	0,128
16	4,015	2,921	2,583	2,12	1,75	1,34	1,07	0,87	0,69	0,535	0,392	0,258	0,128
17	3,965	2,898	2,567	2,11	1,74	1,33	1,07	0,86	0,69	0,534	0,392	0,257	0,128
18	3,922	2,878	2,552	2,101	1,73	1,33	1,07	0,86	0,69	0,534	0,392	0,257	0,127
19	3,883	2,861	2,539	2,093	1,73	1,33	1,07	0,86	0,69	0,533	0,391	0,257	0,127
20	3,85	2,845	2,528	2,086	1,73	1,33	1,06	0,86	0,69	0,533	0,391	0,257	0,127
21	3,819	2,831	2,518	2,08	1,72	1,32	1,06	0,86	0,69	0,532	0,391	0,257	0,127
22	3,792	2,819	2,508	2,074	1,72	1,32	1,06	0,86	0,69	0,532	0,39	0,256	0,127
23	3,767	2,807	2,5	2,069	1,71	1,32	1,06	0,86	0,69	0,532	0,39	0,256	0,127
24	3,745	2,797	2,492	2,064	1,71	1,32	1,06	0,86	0,69	0,531	0,39	0,256	0,127
25	3,726	2,787	2,485	2,06	1,71	1,32	1,06	0,86	0,68	0,531	0,39	0,256	0,127
120	3,373	2,617	2,358	1,98	1,66	1,29	1,04	0,85	0,68	0,526	0,386	0,254	0,126
i	3,291	2,576	2,326	1,96	1,65	1,28	1,04	0,84	0,67	0,524	0,385	0,253	0,126

Anexo 3 – Curva de Calibração do Ácido Acético.



Anexo 4 – Dados de equilíbrio do Ácido Acético

Equilíbrio do Ácido Acético a 35°C + Experimento Planejado.

C_0 (g/L)	M (g)	V (L)	T (°C)	C_{eq}	$\bar{C}_{eq}$	σ_C^2	Q	$\bar{Q}$	σ_Q^2
8,078	1	0,01	35	3,16			0,0492		
8,078	1	0,01	35	3,17	3,16	0,00743	0,0491	0,0491	0,0001
8,078	1	0,01	35	3,17			0,0491		
14,905	1	0,01	35	8,22			0,0669		
14,905	1	0,01	35	8,48	8,35	0,133	0,0642	0,0655	0,0013
14,905	1	0,01	35	8,37			0,0654		
21,976	1	0,01	35	14,24			0,0774		
21,976	1	0,01	35	14,28	14,28	0,0532	0,0770	0,0769	0,0005
21,976	1	0,01	35	14,34			0,0764		
100,574	2,5	0,01	35	69,64			0,1237		
100,574	2,5	0,01	35	70,05	70,05	0,4137	0,1221	0,12208	0,0017
100,574	2,5	0,01	35	70,47			0,1204		

Equilíbrio do Ácido Acético a 45°C + Experimento Planejado.

C_0 (g/L)	M (g)	V (L)	T (°C)	C_{eq}	$\bar{C}_{eq}$	σ_C^2	Q	$\bar{Q}$	σ_Q^2
8,078	1	0,01	45	2,40			0,0568		
8,078	1	0,01	45	2,52	2,47	0,064	0,0556	0,0561	0,0006
8,078	1	0,01	45	2,48			0,0559		
14,905	1	0,01	45	7,13			0,0778		
14,905	1	0,01	45	7,02	7,13	0,110	0,0788	0,0778	0,0011
14,905	1	0,01	45	7,24			0,0766		
21,874	1	0,01	45	12,73			0,0914		
21,874	1	0,01	45	12,57	12,65	0,081	0,0930	0,0922	0,0008
21,874	1	0,01	45	12,65			0,0922		
100,574	2,5	0,01	45	63,26			0,1493		
100,574	2,5	0,01	45	63,10	63,103	0,157	0,1499	0,1499	0,0006
100,574	2,5	0,01	45	62,95			0,1505		

Equilíbrio do Ácido Acético a 55°C + Experimento Planejado.

C_0 (g/L)	M (g)	V (L)	T (°C)	C_{eq}	$\bar{C}_{eq}$	σ_C^2	Q	$\bar{Q}$	σ_Q^2
8,078	1	0,01	55	1,82			0,0626		
8,078	1	0,01	55	1,81	1,83	0,0244	0,0627	0,0625	0,0002
8,078	1	0,01	55	1,86			0,0622		
14,905	1	0,01	55	5,96			0,0894		
14,905	1	0,01	55	5,98	5,96	0,0168	0,0893	0,0894	0,0002
14,905	1	0,01	55	5,95			0,0896		
21,668	1	0,01	55	10,90			0,1077		
21,668	1	0,01	55	10,94	10,90	0,0483	0,1073	0,1077	0,0005
21,668	1	0,01	55	10,85			0,1082		
100,574	2,5	0,01	55	56,87			0,1748		
100,574	2,5	0,01	55	56,48	56,48	0,3977	0,1764	0,1764	0,0016
100,574	2,5	0,01	55	56,08			0,1780		

Experimento planejado a 100 g/L e 1 g de carvão ativado, a 70°C.

C_0 (g/L)	M (g)	V (L)	T (°C)	C_{eq}	$\bar{C}_{eq}$	σ_C^2	Q	$\bar{Q}$	σ_Q^2
100,574	1	0,01	70	76,98			0,24		
100,574	1	0,01	70	75,54	76,22	0,73	0,25	0,252	0,01
100,574	1	0,01	70	76,13			0,25		