



AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS NO  
RECONHECIMENTO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS  
CROMATOGRÁFICOS

João Baptista Severo Júnior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Amaro Gomes Barreto Júnior

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tito Lívio Moitinho Alves

Rio de Janeiro

Junho de 2011

AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS NO  
RECONHECIMENTO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS  
CROMATOGRÁFICOS

João Baptista Severo Júnior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

---

Prof. Ivanildo José da Silva Júnior, D.Sc.

---

Prof. Leôncio Diógenes Tavares Câmara, D.Sc.

---

Prof. Márcio Schwaab, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2011

Severo Júnior, João Baptista

Avaliação de Técnicas de Planejamento de Experimentos no Reconhecimento do Equilíbrio de Adsorção em Sistemas Cromatográficos/ João Baptista Severo Júnior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIV, 291 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Amaro Gomes Barreto Júnior

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tito Lívio Moitinho Alves

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 250-265.

1. Planejamento de experimentos. 2. Discriminação de modelos. 3. Isotermas de adsorção. I. Barreto Júnior, Amaro Gomes *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“A humildade não é mais que uma falsa submissão de que nos servimos para submeter os outros; é um artifício do orgulho, que se rebaixa para melhor se elevar. E, apesar de se transformar de mil maneiras, nunca se disfarça tão bem nem engana tão eficazmente como quando se esconde sob a capa da humildade.”*

**Francois la Rochefoucauld**

*Eu devia estar contente  
Porque eu tenho um emprego  
Sou um dito cidadão respeitável  
E ganho quatro mil cruzeiros  
Por mês...*

*Eu devia agradecer ao Senhor  
Por ter tido sucesso  
Na vida como artista  
Eu devia estar feliz  
Porque consegui comprar  
Um Corcel 73...*

*Eu devia estar alegre  
E satisfeito  
Por morar em Ipanema  
Depois de ter passado  
Fome por dois anos  
Aqui na Cidade Maravilhosa...*

*Ah!  
Eu devia estar sorrindo  
E orgulhoso  
Por ter finalmente vencido na vida  
Mas eu acho isso uma grande piada  
E um tanto quanto perigosa...*

*Eu devia estar contente  
Por ter conseguido  
Tudo o que eu quis  
Mas confesso abestalhado  
Que eu estou decepcionado...*

*Porque foi tão fácil conseguir  
E agora eu me pergunto "e daí?"  
Eu tenho uma porção  
De coisas grandes prá conquistar  
E eu não posso ficar aí parado...*

*Eu devia estar feliz pelo Senhor  
Ter me concedido o domingo  
Prá ir com a família  
No Jardim Zoológico  
Dar pipoca aos macacos...*

*Ah!  
Mas que sujeito chato sou eu  
Que não acha nada engraçado  
Macaco, praia, carro  
Jornal, tobogã  
Eu acho tudo isso um saco...*

*É você olhar no espelho  
Se sentir  
Um grandessíssimo idiota*

*Saber que é humano  
Ridículo, limitado  
Que só usa dez por cento  
De sua cabeça animal...*

*E você ainda acredita  
Que é um doutor  
Padre ou policial  
Que está contribuindo  
Com sua parte  
Para o nosso belo  
Quadro social...*

*Eu que não me sento  
No trono de um apartamento  
Com a boca escancarada  
Cheia de dentes  
Esperando a morte chegar...*

*Porque longe das cercas  
Embandeiradas  
Que separam quintais  
No cume calmo  
Do meu olho que vê  
Assenta a sombra sonora  
De um disco voador...*

*Ah!  
Eu que não me sento  
No trono de um apartamento  
Com a boca escancarada  
Cheia de dentes  
Esperando a morte chegar...*

*Porque longe das cercas  
Embandeiradas  
Que separam quintais  
No cume calmo  
Do meu olho que vê  
Assenta a sombra sonora  
De um disco voador...*

**Ouro de Tolo  
(Raul Seixas)**

A minha mãe.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe, Dona Josefina, por tudo. É muito complicado resumir tudo o que a senhora representa para mim nestas pouquíssimas linhas, mas vamos ver no que vai dar. Além de ter que dar conta do papel de mãe, a senhora precisou desempenhar o papel de pai, que por sinal desempenhou muito bem, pois os títulos de pai e mãe são para as pessoas que realmente criam os seus filhos. Como todo mundo já sabe, a senhora é um grande exemplo de mulher a ser seguido. Passar por tudo que aconteceu ao longo desses anos, vivenciando problemas nada triviais e que nem todo mundo iria conseguir superar, e dar a volta por cima tão bem quanto a senhora fez. Eu não tenho palavras para demonstrar o amor e o respeito que tenho pela senhora; então, Dona Josefina, muito obrigado por ser minha mãe.

Agradeço ao Amaro por ter me aceitado como aluno, bem como as minhas idéias malucas para a tese ao longo desse período. No início existia uma relação de aluno e professor entre a gente, que ao longo do tempo foi deixando de existir, dando lugar a uma relação de amizade. Grande parte do que constitui a tese surgiu a partir de muitas discussões que a gente tinha, discussões às vezes muito fervorosas, nas quais a gente quase saía no tapa. Mas na maioria das nossas discussões, a gente ficava mais na “fuleragem” do que discutindo a tese em si. “Véio” apesar de você viver me metendo em furada (que não foram poucas vezes) tenho grande consideração pela sua pessoa. Muito obrigado por toda consideração e confiança depositada em mim.

Ao Tito (O Patrão), por me acompanhar desde Aracaju, quando eu fiz meu estágio na UNIT sob a sua supervisão. Também gostaria de agradecer por ter aceitado continuar sendo o meu orientador no doutorado, mesmo sendo uma linha de pesquisa totalmente diferente do mestrado. Diferentemente do mestrado, a orientação que recebi do Tito nesse período foi mais voltada para minha formação, sempre me dando conselhos valiosos e me apoiando em minhas decisões profissionais. Patrão, obrigado por tudo ao longo desses anos em que estive aqui no PEQ.

Não poderia deixar de agradecer ao Zé Carlos, o Grande Pinto, por me acompanhar desde o mestrado, mesmo não sendo meu orientador na época. Em primeiro lugar gostaria de agradecer pela confiança em mim depositada, pois no início do doutorado, quando ainda não havia se tornado meu orientador, recebi o convite para ser monitor da disciplina de Planejamento de Experimentos e Estimação de Parâmetros, o

que me deixou muito feliz nesse dia. Logo em seguida, o Zé se tornou meu orientador. Não tenho palavras para agradecer o quanto sou grato a você por todo o conhecimento adquirido ao longo desse período sob sua orientação, bem como pelas aulas que você pedia para dar, que eram dadas com muito prazer mesmo sendo avisado com menos de 24 horas de antecedência. Meu Rei, você simplesmente é o Cara, muito obrigado por tudo.

Oficialmente esta tese possui 3 orientadores, mas existe um quarto orientador, o mais presente de todos, que sempre esteve ali do meu lado me ensinando programação no Fortran, estimação de parâmetros e planejamento de experimentos, além de discutir e de me ajudar em vários problemas apresentados nesta tese. Inúmeras foram às vezes que a gente ficava fazendo caminhadas entre o Bloco G e o prédio anexo do PEQ, conspirando contra as teorias do plano fatorial, coisa de “nerd” mesmo. Enquanto não encontrássemos ou criássemos um exemplo, nós não sossegávamos. Esse cara se chama André Luiz Alberton (Tina ou Anzezinhuuuu) e a sua ajuda, Anzezinhuuuu L.D.M.C., foi de fundamental importância para que esta tese chegasse ao fim; valeu “Véio”, muito obrigado mesmo.

Gostaria de agradecer ao meu grande amigo e irmão Beiçola (Zé da Paixão ou Joseph Beiçolê) por toda amizade e consideração ao longo desses anos, bem como pelas nossas discussões filosóficas que entravam madrugada a dentro aqui na Vila do Chaves.

Ao Fafazinho (Fabrício) grande amigo e companheiro de ralação desde a época do mestrado; vários foram os sábados, domingos e feriados que a gente se reunia na copa do Nucat, com vontade de quebrar tudo. Fafazinho, valeu mesmo por todas as “fuleragens” e os nossos campeonatos de sinuca. Ao Paulo André (a bicha cabeluda 2), criador da Suzy (eu, a bicha cabeluda original), por toda a amizade desde as matérias do mestrado. Não poderia deixar de agradecer ao Tigre Herval, a pessoa que mais trabalha no Laboratório de Bioprocessos. Herval, sua amizade foi um dos grandes presentes que eu ganhei ao longo desse período aqui no PEQ. Você foi e é um amigo para todas as horas.

Uma das coisas ruins do mestrado e doutorado é que um dia ele acaba e na maioria das vezes, é necessário ir em busca de novos objetivos, porque viver a vida toda de bolsa não dá. Assim, uma nova etapa se inicia geralmente em outra cidade. Portanto, é necessário partir e deixar de conviver com pessoas que acabaram sendo a sua nova família nestes anos e despedidas são sempre complicadas. Esse rodeio todo foi para dizer que para mim vai ser muito difícil deixar de conviver com todos os “manos”, mas,

mais difícil ainda, vai ser deixar de conviver com uma garota que se tornou muito especial para mim, minha grande amiga, irmã, confidente, companheira para todas as horas de vitórias e de fracassos do dia-a-dia. Kese, não tenho palavras para descrever o quanto você foi e é importante em minha vida.

Ao Monstro (Eduardo Lemos ou Duduzinho), o cara que mais sabe métodos numéricos! Graças a minha ida para a G130 tive o prazer de conhecer melhor esse cara e constatei que ele só tinha tamanho. Duduzinho, você é um amigo para todas as horas mesmo. Ao Seu Coruja (Cauê) e ao VAMPETA (Pedro, o cara do ADEMAIS) pelas amizades e por fazerem parte do melhor laboratório da face da Terra, a G130, o Lar dos Trogloditas. Não poderia deixar de agradecer ao nosso grande ídolo, que tem uma legião de seguidores, que são capazes de matar e de morrer por esse cara, devido a sua genialidade e simplicidade: Marcio Schwaab, Xuxu. Tudo bem que ele tem descendência européia, mas está longe de ser um Príncipe Charles da vida.

A Marcela, por toda amizade e todo companheirismo desde o mestrado e até boa parte do doutorado. Ao Wandir, grande amigo e companheiro, um grande exemplo de profissionalismo e de competência; infelizmente, não tive oportunidade de ter sido seu aluno. Se isto tivesse realmente acontecido a história teria sido outra. A Tchinho (Roberto Rodrigues) pela amizade e pelo companheirismo que temos desde que eu era seu aluno de IC no Departamento de Engenharia Química da UFS.

A uma pessoa que nunca mediu esforços para me ajudar na minha tese. No momento em que eu mais precisei, ele estava lá para me estender a mão, sempre com uma palavra amiga que emanava de seu coração puro: meu grande amigo Don Pikonnih. Obrigado por tudo. Seus atos de compaixão foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

A Candinha, Claudia Giraldo (minha futura esposa), Ísis e todo o pessoal do Laboratório de Bioprocessos. Bianca (do LabPol), Professor Volcan, Alessandra, Dora, Ayr, Macarrão, Gordinho e a todos os “fuleros” do Nucat. Ao pessoal da I-140, em especial a Beth, Laís e principalmente ao Matheus. Aos Professores Victor e Evaristo, pelas conversas sem conteúdo acadêmico e científico. A toda a Família G-130.

A FAPERJ pela bolsa de Aluno Nota 10.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS NO  
RECONHECIMENTO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS  
CROMATOGRÁFICOS

João Baptista Severo Júnior

Junho/2011

Orientadores: Amaro Gomes Barreto Júnior

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tito Lívio Moitinho Alves

Programa: Engenharia Química

A determinação de isotermas é de fundamental importância para o projeto de uma unidade cromatográfica. Assim, é necessário selecionar modelos que descrevam adequadamente os dados experimentais. Entretanto, os critérios utilizados na área de cromatografia líquida preparativa para selecionar modelos de isotermas apresentam algumas falhas e conduzem sempre à escolha de modelos com muitos parâmetros. Além disso, após a escolha do modelo, são atribuídos significados físicos aos parâmetros. Diante disto, o principal objetivo desta tese é utilizar as técnicas de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para avaliar o comportamento de modelos de equilíbrio de adsorção normalmente usados em sistemas cromatográficos, buscando sempre distinguir o fenômeno físico do erro experimental ou paramétrico. Mostra-se também que os procedimentos de estimação de parâmetros também possuem falhas, quando estes são aplicados ao cenário de experimentos dinâmicos, devido a hipóteses adotadas durante a formulação do problema de estimação, que negligenciam a ausência de correlação entre os dados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EVALUATION OF EXPERIMENTAL DESIGN TECHNIQUES FOR  
IDENTIFICATION OF ADSORPTION EQUILIBRIUM IN CROMATOGRAPHIC  
SYSTEMS

João Baptista Severo Júnior

June/2011

Advisors: Amaro Gomes Barreto Júnior

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tito Lívio Moitinho Alves

Department: Chemical Engineering

A fundamental step in the project of a chromatographic unit is the determination of a reliable isotherm model, in order to predict the experimental data satisfactorily. However, the criteria normally used in the liquid chromatography field to select isotherm models are not based on statistical grounds, always leading to selection of superparametrized models. In the context, the main objective of the present thesis is the analysis of parameter estimation and experimental design techniques in order to evaluate the behavior of adsorption equilibrium models commonly used in chromatographic systems. The results show that significant inconsistencies are present in the published literature procedures, due to the poor statistical analysis. It is finally shown that parameter estimation procedures also present serious drawbacks when applied to the dynamic experiments, due to neglect of the experimental correlation of measured data.

## ÍNDICE

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 – SISTEMAS CROMATOGRÁFICOS</b>	<b>4</b>
2.1 - Cromatografia Preparativa	5
2.2 – Parâmetros Cromatográficos	8
2.2.1 – Fenômenos Relacionados à Transferência de Massa	10
2.2.2 – Eficiência dos Processos Cromatográficos	14
2.3 – Isoterma de Adsorção	14
2.3.1 – Modelos para Superfícies Homogêneas	15
2.3.2 – Modelos para Superfícies Heterogêneas	16
2.3.3 – Isotermas Competitivas	20
2.4 – Modelagem de Sistemas Cromatográficos	22
2.5 – Determinação de Isotermas	30
2.5.1 – Métodos Estáticos	31
2.5.2 – Métodos Dinâmicos	32
2.6 – Estimação de Parâmetros e Discriminação de Modelos	35
2.6.1 – Adsorção: Banho Finito	35
2.6.2 – Cromatografia Líquida Preparativa	39
2.7 – Comentários Finais	44
<b>3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS</b>	<b>46</b>
3.1 – Estimação de Parâmetros	48
3.1.1 – Síntese da Função Objetivo	48
3.1.2 – A Minimização da Função Objetivo	52
3.1.3 – Análise Estatística dos Resultados	55
3.2 – Planejamento Seqüencial de Experimentos	60
3.2.1 – Planejamento para a Discriminação de Modelos	61
3.3 – Comentários Finais	74
<b>4 – OBJETIVOS</b>	<b>76</b>
<b>5 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>78</b>
5.1 – Experimentos em Tanque Agitado (Banho Finito)	78
5.2 – Modelagem Matemática	78
5.2.1 – Tanque Agitado (Banho Finito)	78

5.2.2 – Leito Fixo (Coluna de Separação)	79
5.3 – Estimação de Parâmetros e Discriminação de Modelos	80
<b>6 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: CONTRIBUIÇÕES AO CENÁRIO ATUAL DA CROMATOGRAFIA</b>	<b>82</b>
6.1 – Estudo de Caso 1 – Cenário atual	82
6.2 – Estudo de Caso 2 – Quantos experimentos são necessários para determinar uma isoterma de adsorção?	95
6.2.1 – Isotermas individuais	95
6.2.2 – Isotermas competitivas	120
6.2.3 – Validação: adsorção de corantes em carvão ativado	134
6.2.4 – Formulação do problema de equilíbrio adsorção	139
<b>7 – DETERMINAÇÃO DE ISOTERMAS USANDO O MÉTODO INVERSO</b>	<b>162</b>
7.1 – Estimação de parâmetros e determinação de isotermas individuais utilizando o método inverso	179
7.2 – Discriminação de modelos de isotermas individuais utilizando o método inverso	191
7.3 – Comparação entre o método inverso e a análise frontal	189
7.4 – Análise de correlação	217
7.5 – Determinação de isotermas competitivas usando o método inverso	223
<b>8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>248</b>
<b>9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>250</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>266</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>267</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>274</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>278</b>

# 1 – INTRODUÇÃO

Processos cromatográficos são aqueles em que ocorre a separação de componentes de uma mistura por causa das diferentes velocidades efetivas de deslocamento dos diferentes componentes no meio, induzidas pela presença de um sólido que interage de forma distinta com as diferentes substâncias presentes.

Ao longo do tempo a cromatografia passou a ser um método analítico muito popular. De forma geral, a cromatografia analítica visa a separação de misturas multicomponentes, para identificar e quantificar os componentes presentes na mistura, enquanto a cromatografia preparativa visa isolar uma determinada quantidade do componente purificado, para usá-lo em uma determinada aplicação. Assim, a cromatografia líquida preparativa deve ser vista como um processo de separação e não como uma ferramenta analítica (GUIOCHON, 2002).

Os produtos relacionados às ciências da vida constituem um mercado muito promissor para o futuro, devido aos altos valores agregados. Nessa área podem ser incluídos produtos químicos para aplicações nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos, de alimentos e que exigem produtos químicos com elevado grau de pureza. Para obter produtos com alta pureza, é necessário fazer uso de métodos de separação eficientes, que promovam a separação de um determinado componente a partir de uma mistura multicomponente. O processo cromatográfico é um processo de separação bastante eficaz e capaz de promover a separação de uma mistura multicomponente, conferindo aos produtos separados um elevado grau de pureza (GAO e ENGELL, 2005).

Os processos cromatográficos se baseiam principalmente no equilíbrio de adsorção que se estabelece entre a fase móvel e a fase estacionária da coluna, promovendo assim a separação dos componentes da mistura. Portanto, para projetar e otimizar condições de operações em sistemas cromatográficos, é necessário levar em conta as isotermas de adsorção e seus parâmetros característicos. Em muitas aplicações industriais a relação funcional existente entre as concentrações de equilíbrio nas duas fases pode ser bastante complexa, dependendo da faixa de concentrações utilizada e dos mecanismos de retenção envolvidos (GAO e ENGELL, 2005).

Assim, a determinação precisa da isoterma de adsorção é fundamental para projetar novas condições de operações em um sistema cromatográfico, bem como realizar o aumento de escala. Na literatura existem vários modelos de isotermas, que levam em conta, por exemplo, a heterogeneidade dos sítios e os efeitos de competição existentes entre as substâncias pelos sítios de adsorção (GUIOCHON *et al.*, 1994). Diante destes inúmeros modelos e da importância da isoterma de adsorção no processo, parece pertinente formular as seguintes questões: (i) Qual é o modelo apropriado para a isoterma de adsorção? (ii) Se existir mais de um modelo apropriado, o que deve ser feito? Essas perguntas estão relacionadas diretamente a um dos objetivos da tese, que é discriminar modelos com auxílio de técnicas de planejamento de experimentos, estimação de parâmetros e avaliação dos modelos, à luz da estatística.

A literatura especializada no assunto trata de forma pouco rigorosa a escolha do modelo de isoterma de adsorção, devendo ser ressaltado que o modelo escolhido para representar o fenômeno de adsorção usualmente possui muitos parâmetros. Após a escolha dos modelos, é normalmente feita uma discussão sobre os fenômenos envolvidos no processo de adsorção, representado pelo modelo de isoterma escolhido. No entanto, frequentemente não é feita qualquer análise estatística do modelo para avaliar a qualidade do mesmo e da significância estatística dos seus parâmetros. Com base nisso, surge outro questionamento pertinente: como é possível saber se um parâmetro tem significado físico, se não há conhecimento sobre seu grau de significância estatística?

Para responder essas perguntas é necessário fazer as réplicas dos experimentos, de modo a caracterizar as incertezas experimentais e utilizar estas informações durante o processo de estimação, o que não vem sendo feito de forma sistemática na literatura especializada no assunto. Por isso, os trabalhos apresentados até o momento não reportam informações sobre as incertezas paramétricas, como será mostrada no Capítulo 2. Um dos grandes problemas destes trabalhos é a maneira como a seleção dos modelos de isotermas é realizada. Quando parâmetros que não possuem significado estatístico são utilizados para elucidar os fenômenos envolvidos no mecanismo de adsorção, pode ocorrer uma “invenção” de fenômenos, ocasionado por uma má interpretação estatística do modelo obtido. Diante disso, um dos principais objetivos desta tese é distinguir o fenômeno físico do erro experimental ou paramétrico, mostrando as consequências que as incertezas paramétricas podem trazer ao projeto de um processo cromatográfico.

Com base nestas idéias, que serão mostradas e discutidas nos Capítulos 2 e 3, surge a idéia principal desta proposta de tese.

O presente documento, incluindo esta breve introdução, está dividido em oito capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre sistemas cromatográficos, mostrando o cenário atual e levantando críticas sobre como vem sendo feita a estimação dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção e a seleção dos modelos. No Capítulo 3 é mostrado como e o quê deve ser feito para corrigir as falhas de procedimento discutidas no Capítulo 2, por intermédio de uma revisão da literatura sobre os procedimentos de estimação de parâmetros e das técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos. No Capítulo 4 são apresentados os objetivos da tese. No Capítulo 5 são mostrados os materiais e métodos. No Capítulo 6 e 7 são apresentados resultados e discussões, que têm como objetivo responder as perguntas apresentadas anteriormente. Em seguida são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros. Por fim, são mostradas as referências bibliográficas.

## 2 – SISTEMAS CROMATOGRÁFICOS

Os métodos cromatográficos têm sido aplicados a separações de enantiômeros, oligossacarídeos e proteínas. Isto é devido principalmente à melhoria das fases estacionárias, decorrente do melhor entendimento sobre o transporte da frente de massa no leito empacotado e do equilíbrio termodinâmico. Além disso, o desenvolvimento de processos cada vez mais sofisticados, envolvendo várias colunas, vem permitindo a operação de modo contínuo em escala industrial. A aplicação da cromatografia em larga escala requer a otimização das condições de operação, visando sempre a assegurar um custo mínimo para o processo de separação (GEDICKE *et al.*, 2005).

A Figura 2.1 ilustra o princípio básico de um processo cromatográfico em batelada. Neste caso, uma mistura é inicialmente injetada na coluna, sendo arrastada pela fase móvel que percola o sistema. As moléculas presentes na mistura interagem com o meio sólido (a fase estacionária) de diferentes formas. Quase todos os processos relacionados à cromatografia líquida preparativa são baseados no equilíbrio de adsorção, com exceção da cromatografia de permeação em gel. Nesse caso, a separação ocorre em função do tamanho da molécula. O tipo de interação existente entre os componentes presentes na fase móvel e a fase estacionária promove a separação dos componentes presentes na mistura, fazendo com que os diferentes componentes sejam carregados pela fase móvel a diferentes velocidades. Desta forma, os componentes vão sendo gradativamente separados, enquanto se movem através da coluna (GAO e ENGELL, 2005).

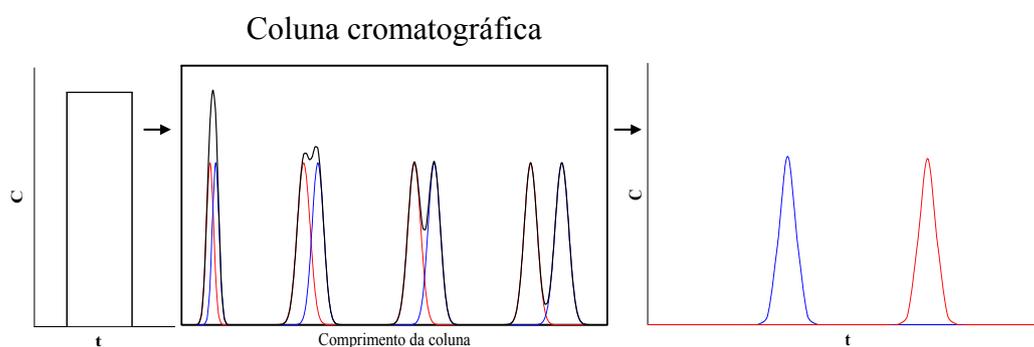


Figura 2.1 – Ilustração de um processo cromatográfico em batelada (adaptado de GAO e ENGELL, 2005).

Para projetar e otimizar condições de operação em sistemas cromatográficos, é necessário levar em conta os vários fenômenos físico-químicos a eles relacionados. O mais importante desses fenômenos é o equilíbrio de adsorção. Frequentemente, este equilíbrio é representado por uma relação que descreve a distribuição dos componentes entre a fase móvel e a fase estacionária em uma coluna cromatográfica a uma temperatura constante em condições de equilíbrio. Em muitas aplicações preparativas, a relação funcional existente entre as concentrações de equilíbrio nas duas fases pode ser bastante complexa, dependendo da faixa de concentrações utilizada e dos mecanismos de retenção envolvidos (GAO e ENGELL, 2005).

A representação matemática de sistemas cromatográficos constitui uma ferramenta importante para a compreensão dos fenômenos físico-químicos presentes no interior da coluna, permitindo a intervenção eficiente do projetista no comportamento da coluna de separação, de forma a manter o equipamento operando nas melhores condições possíveis. A grande maioria dos adsorventes é constituída de materiais muito porosos, de maneira que grande parte da área específica se encontra no interior dos poros. Diante disto, o processo de adsorção pode ser visualizado como uma seqüência de operações de transferência de massa, em que o soluto é transportado para o interior do adsorvente, onde ocorre a adsorção, propriamente dita. A representação destes fenômenos pode ser feita com auxílio da modelagem microscópica de cada fase presente na coluna cromatográfica (BARRETO Jr., 2005).

## **2.1 - Cromatografia Preparativa**

A cromatografia é um poderoso método de separação que foi desenvolvido originalmente para a extração e purificação de misturas complexas de origem vegetal. As frações coletadas podem ser analisadas, identificadas e usadas para outras aplicações, como por exemplo, a síntese de derivados. Com o tempo, a cromatografia se transformou em um método analítico muito popular. O poder de separação das técnicas cromatográficas desperta a atenção daqueles interessados na purificação e separação de bioprodutos e fármacos em grandes quantidades. De forma geral, a cromatografia analítica visa à separação de misturas complexas, para identificar e quantificar os componentes presentes na mistura, enquanto a cromatografia preparativa visa a isolar uma determinada quantidade do componente purificado, para usá-lo em uma determinada aplicação (GUIOCHON, 2002).

Assim, a cromatografia líquida preparativa deve ser vista como um processo de separação e não como uma ferramenta analítica, tornando-se um processo de separação cada vez mais importante para o isolamento e a purificação de fármacos, biomoléculas e outros produtos de alto valor agregado (BARRETO Jr., 2005; SEIDEL-MORGENSTERN, 2004).

Quando o processo cromatográfico preparativo está baseado no equilíbrio de adsorção, o projeto de condições de operação é feito com base no conhecimento prévio da isoterma de adsorção, que relaciona a concentração do componente na fase móvel com a fase estacionária de um sistema cromatográfico (COX, 2005).

O perfil de concentrações dos componentes na saída da coluna é influenciado fortemente pela isoterma de adsorção, além de outros fatores, como a fluidodinâmica do escoamento no interior do leito empacotado e os fenômenos relacionados à transferência de massa (SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Devido às várias formas possíveis de interação entre a fase móvel e a estacionária, existem vários modelos propostos para as isotermas de adsorção. Os modelos podem ser classificados genericamente como isotermas lineares, convexas e côncavas (Figuras 2.2(a), 2.2(b) e 2.2(c), respectivamente). O perfil de concentrações de um determinado componente na saída da coluna depende do tipo de isoterma de adsorção, como pode ser visto nas Figuras 2.2(d), 2.2(e) e 2.2(f) (SCHMIDT-TRAUB, 2005). Esta forte dependência é devida à relação de equilíbrio termodinâmico, uma vez que o tempo de retenção depende do tipo de isoterma, como mostra a Equação 2.1 (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; GUIOCHON *et al.*, 2006). A principal diferença entre as figuras relacionadas ao cromatograma ideal (Figuras 2.2(d), 2.2(e), 2.2(f)) e não ideal (Figuras 2.2(g), 2.2(h), 2.2(i)), é o efeito relacionado à transferência de massa, que também exerce influência sobre o perfil de concentrações de um dado componente na saída da coluna (SCHMIDT-TRAUB, 2005).

$$t_{R,i} = t_0 \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t} \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \Big|_{C_i} \right) \quad (2.1)$$

onde:  $t_0$  é o tempo de traçador (min),  $t_{R,i}$  é o tempo de retenção do componente  $i$  (min),  $q_i$  é a quantidade adsorvida (g/L),  $C_i$  é a concentração injetada do componente  $i$  (g/L) e  $\varepsilon_t$  é a porosidade total.

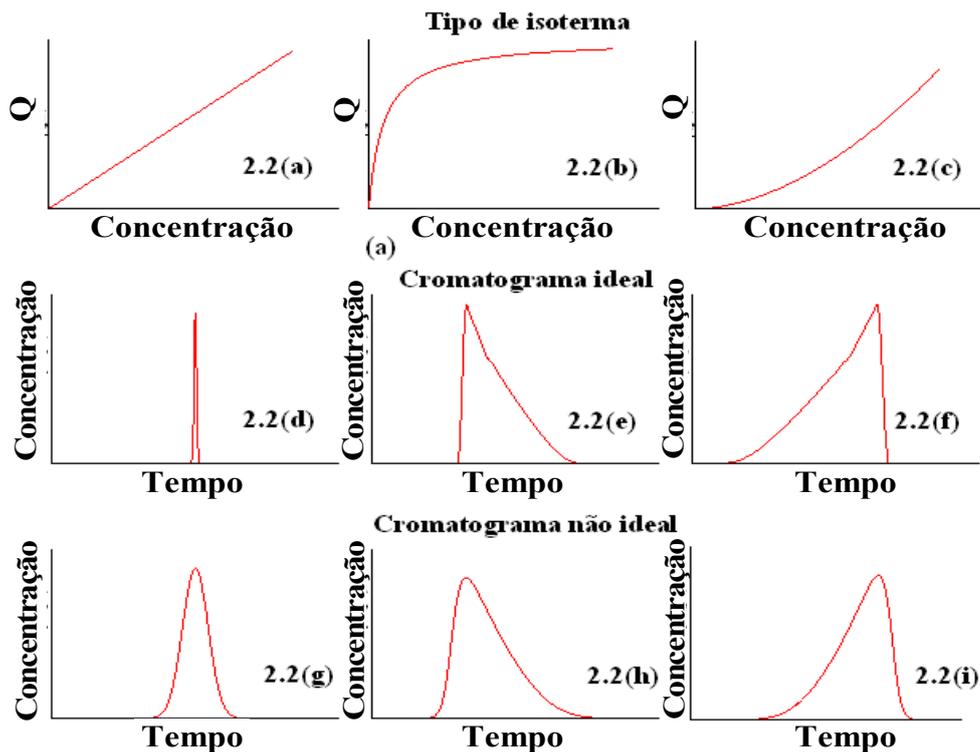


Figura 2.2 – Influência do tipo de isoterma sobre o cromatograma (adaptado de SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Alguns conceitos são de fundamental importância para o entendimento da cromatografia preparativa, como definido a seguir: (GUIOCHON *et al.*, 2006):

- **Cromatografia linear:** Ocorre quando as concentrações de equilíbrio dos componentes na fase móvel e estacionária são proporcionais. Neste caso, o modelo de isoterma é linear (modelo de Henry) e os perfis de concentração de cada componente são independentes da quantidade da amostra e dos componentes. Este comportamento é típico para cromatografia analítica;
- **Cromatografia não linear:** Ocorre quando as concentrações dos componentes na fase estacionária não são proporcionais às respectivas concentrações na fase móvel; ou seja, não são lineares. Além disto, a isoterma de equilíbrio de qualquer componente pode também depender da concentração dos demais componentes em solução. Este comportamento é típico de aplicações preparativas;

- **Cromatografia ideal:** Admite-se que a eficiência da coluna é infinita; ou seja, que a dispersão axial é muito pequena e que a resistência à transferência de massa é mínima. Na cromatografia ideal as superfícies das partículas estão em equilíbrio permanente com a solução que passa através do leito empacotado;
- **Cromatografia não ideal:** A coluna tem eficiência finita. Isso faz com que haja certa influência dos efeitos relacionados à transferência de massa sobre os perfis de concentrações dos componentes na saída da coluna.

## 2.2 – Parâmetros Cromatográficos

As informações básicas para o desenvolvimento de um processo cromatográfico podem ser obtidas a partir do perfil de concentrações na saída coluna, como, por exemplo, os tempos de retenção para cada componente (SCHMIDT-TRAUB, 2005; GUIOCHON, 2006). A Figura 2.3 mostra um típico cromatograma obtido a partir da injeção de três componentes diferentes em quantidade analíticas, ilustrando também algumas informações básicas que podem ser extraídas, como definidas a seguir:

- $t_{Planta}$  é o tempo morto da unidade; ou seja, o tempo que uma determinada substância leva para ser detectada desde o momento da injeção na unidade cromatográfica, na ausência da coluna;
- $t_0$  é o tempo morto da coluna ou tempo do traçador. O traçador é uma substância que é utilizada para determinar o tempo morto da coluna e que não interage com o adsorvente utilizado;
- $t_{Total}$  é o tempo para que a substância não retida seja detectada desde o momento de injeção na coluna. É conhecido também como tempo morto total; ou seja, a soma de  $t_{Planta}$  e  $t_0$ ;
- $t_{Ri,n}$  representa o tempo de retenção durante o qual a substância  $i$  é retida na coluna;
- $t_{Ri}$  é o tempo de retenção global de um componente retido  $i$ , que leva em conta  $t_{Ri,n}$  e o tempo do traçador,  $t_0$ .

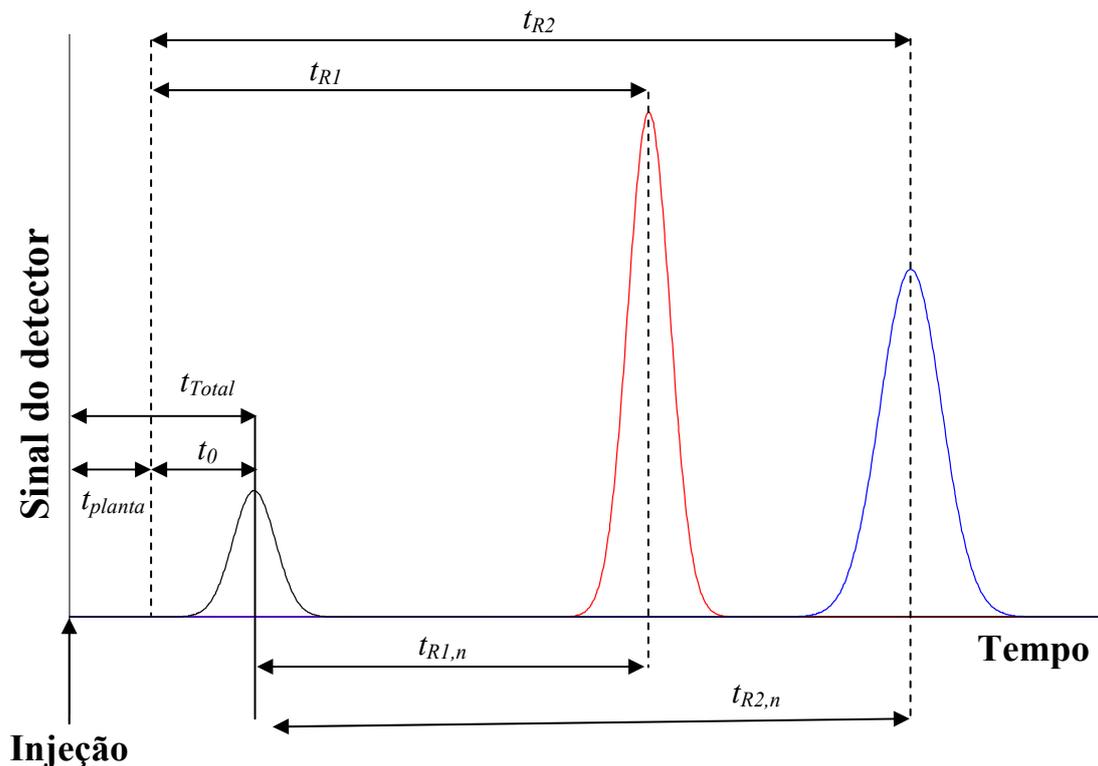


Figura 2.3 – Cromatograma padrão com três componentes (adaptado de SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Na Figura 2.3 é possível notar que o tempo de retenção de cada substância é determinado pela altura máxima da frente de massa de cada substância. Essa referência é utilizada apenas quando os picos são simétricos, o que acontece apenas em baixas concentrações, correspondente a região linear da isoterma. Caso a faixa de concentrações da substância em equilíbrio com o sólido no interior da coluna esteja na região não linear da isoterma de adsorção, o formato da frente de massa é frequentemente distorcido e assimétrico. Assim, o tempo de retenção do componente deve ser calculado usando a técnica dos momentos, que será discutida adiante (SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Como o processo cromatográfico tem como objetivo principal separar os componentes dissolvidos numa dada mistura, a distância entre os picos de dois ou mais componentes é de grande importância para o processo, uma vez que a seletividade dos componentes é determinada com base nos seus tempos de retenção (SCHMIDT-TRAUB, 2005). A Equação 2.2, representa a seletividade de dois componentes:

$$\alpha = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} \quad (2.2)$$

Por convenção, a substância mais retida está no numerador, de maneira que a seletividade entre os componentes é sempre maior que 1.

Além dos parâmetros obtidos a partir do perfil de concentrações dos componentes na saída da coluna, existem outros parâmetros importantes relacionados à técnica de cromatografia que não podem ser obtidos apenas observando o cromatograma. Alguns desses parâmetros são as dimensões da coluna (comprimento e diâmetro), as características do leito (distribuição do tamanho de partículas, porosidade do leito e das partículas), as características da fase móvel (composição, vazão, viscosidade e densidade), as propriedades da amostra (massa molar, difusividade molecular e viscosidade), dentre outras (GUIOCHON, 2006).

### **2.2.1 – Fenômenos Relacionados à Transferência de Massa**

Os fenômenos relativos à transferência de massa também influenciam a forma do cromatograma, particularmente quando a isoterma de equilíbrio é linear, embora também exerçam influência sobre o espalhamento e assimetria da frente de massa, quando a isoterma é não linear. Nas separações analíticas, a eficiência da coluna é afetada significativamente pelas propriedades cinéticas, mas os fatores mais importantes são a resistência à transferência de massa e a heterogeneidade da coluna (MIYABE e GUIOCHON, 2003).

A Figura 2.4 mostra uma ilustração esquemática do processo de transferência de massa em uma coluna. Na Figura 2.4 é possível observar os quatro principais mecanismos de transferência de massa, que são a dispersão axial, a transferência de massa no filme, a difusão intraparticular e a cinética de adsorção/dessorção sobre os sítios de adsorção (MIYABE e GUIOCHON, 2003). Inicialmente ocorre uma mistura na coordenada axial no seio da fase móvel, que percola as partículas da fase estacionária na coluna (dispersão axial) (etapa 1, Figura 2.4). Simultaneamente ocorre o transporte difusivo das moléculas para o filme externo, chamada de difusão no filme (etapa 2, Figura 2.4), e o transporte das moléculas do soluto para os sítios de adsorção no interior dos poros das partículas do adsorvente. O transporte nos poros pode ocorrer por meio da difusão no poro (etapa 3, Figura 2.4), ocorrendo a migração das moléculas para o

interior do poro, e da difusão na superfície (etapa 4, Figura 2.4), na qual a molécula é adsorvida e transportada para o interior dos poros sobre a superfície. Finalmente, ocorre ainda o processo de adsorção/dessorção sobre os sítios de adsorção (etapa 5, Figura 2.4) (MIYABE e GUIOCHON, 2003; SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Os fenômenos de transferência de massa apresentados anteriormente podem ser divididos em dois grupos: (1) a transferência de massa das moléculas na fase fluida, que ocorre sem interações com a superfície da fase estacionária; e a (2) migração molecular, que ocorre sob a influência das interações relacionadas ao processo de adsorção (SCHMIDT-TRAUB, 2005; GUIOCHON *et al.*, 2006; MIYABE *et al.*, 2008).

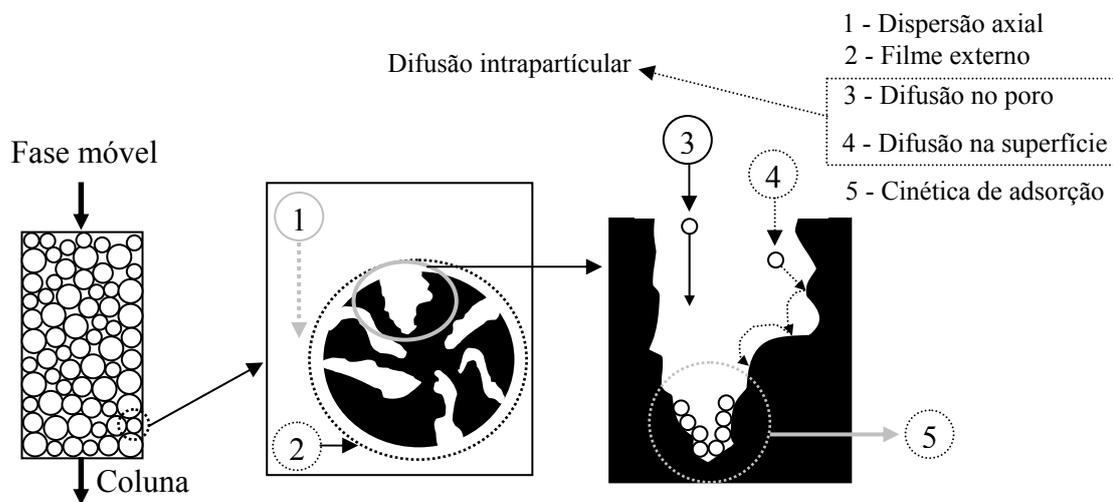


Figura 2.4 – Ilustração esquemática do processo de transferência de massa na coluna (adaptado de MIYABE e GUIOCHON, 2003).

### 2.2.2 – Eficiência dos Processos Cromatográficos

Um parâmetro importante para caracterizar um sistema cromatográfico preparativo é o número de pratos teóricos  $N$ , que está relacionado com a eficiência da coluna. Uma coluna cromatográfica pode ser vista como uma seqüência finita de separações em estágio, sendo que a altura referente a cada estágio de separação pode ser chamada de altura equivalente ao prato teórico (HETP, sigla em inglês), representada pela Equação 2.3 (BARRETO Jr., 2005; SCHMIDT-TRAUB, 2005).

$$HETP = \frac{L_c}{N} \quad (2.3)$$

onde  $L_c$  é comprimento da coluna.

De acordo com o modelo matemático criado por MARTIN e SYNGE (1941), o espalhamento da frente de massa na coluna cromatográfica é devido puramente ao equilíbrio de adsorção. Neste caso, a HETP depende da difusividade do soluto no solvente (no caso de moléculas grandes, como proteínas, isto resulta em grande aumento da HETP, quando comparado aos valores obtidos para moléculas menores). Uma limitação da teoria de pratos identificada pelos próprios autores é a consideração de equilíbrio linear entre as fases, que restringe a aplicação desta teoria a soluções diluídas.

LAPIDUS e AMUNDSON (1952) desenvolveram investigações a respeito da representação de sistemas cromatográficos, considerando os efeitos de transferência de massa no interior da coluna. Estes autores utilizaram a equação da continuidade, obtida a partir de um balanço de massa na fase fluida da coluna, para descrever o comportamento da concentração de soluto ao longo do tempo e da coordenada axial da coluna. Foi considerado que a difusão axial pode ser descrita pela Lei de Fick e que há convecção e acúmulo de soluto nas fases fluida e sólida. LAPIDUS e AMUNDSON (1952) trataram dois casos para descrever a taxa de acúmulo na fase sólida.

- Equilíbrio local instantâneo e linear;
- Existência de filme externo à partícula adsorvedora, com equilíbrio linear na superfície.

Em cada caso, os autores obtiveram uma solução analítica que representa o perfil de concentrações como função do tempo e da coordenada axial da coluna. Entretanto, para o primeiro caso a solução é semelhante à distribuição gaussiana de probabilidades obtida quando a difusividade é desprezível, como previamente observado por MARTIN e SYNGE (1941).

VAN DEEMTER *et al.* (1956) realizaram uma comparação entre a teoria de pratos desenvolvida por MARTIN e SYNGE (1941) e a abordagem de LAPIDUS e AMUNDSON (1952) e propuseram um modelo (Equação 2.4) para relacionar a HETP à velocidade intersticial da fase móvel.

$$HETP = A + \frac{B}{u_{int}} + Cu_{int} \quad (2.4)$$

A equação de Van Deemter constitui uma ferramenta fundamental para a otimização e dimensionamento de processos cromatográficos lineares e não lineares (LEE *et al.*, 1993). A altura equivalente do prato teórico (HETP) é controlada pelos três termos da Equação 2.4, representados por  $A$ ,  $B$  e  $C$ . O termo  $A$  representa a dispersão da amostra devido ao transporte entre as partículas empacotadas. O termo  $B$  representa a difusão do soluto ao longo da coluna. Por último, o termo  $C$  representa a transferência de massa do soluto entre a fase móvel que percola o leito e a fase líquida estagnada no interior da estrutura porosa da partícula sólida (GRITTI *et al.*, 2007).

O termo  $B$  é preponderante em baixas vazões, quando o tempo de residência na coluna é grande, e em altas temperaturas, quando a difusividade molecular é alta. Quando a eluição ocorre rapidamente no sistema cromatográfico, este termo é pequeno. O termo  $B$  aumenta com o diâmetro médio de partícula e depende da homogeneidade do leito. O termo  $C$  leva em conta as contribuições devidas aos diferentes mecanismos de transferência de massa. De uma maneira geral, o termo  $C$  provoca aumento da HETP com o aumento da vazão, sendo proporcional ao aumento do quadrado do diâmetro médio da partícula e inversamente proporcional à difusividade molecular (GRITTI *et al.*, 2007).

A Equação 2.4 pode ser também obtida a partir de uma definição mais geral, com o auxílio do método dos momentos, como mostram as Equações 2.5 a 2.7 (GUIOCHON, 2006).

$$HETP = \frac{\mu_2^*}{\mu_1^2} L \quad (2.5)$$

onde:

$$\mu_n = \frac{\int_0^{\infty} C(t, L) t^n dt}{\int_0^{\infty} C(t, L) dt} \quad (2.6)$$

$$\mu_2^* = \frac{\int_0^{\infty} C(t, L) (t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^{\infty} C(t, L) dt} \quad (2.7)$$

A Equação 2.6 representa o momento de ordem  $n$ . O momento de ordem 1 ( $n = 1$ ) mostra apenas a contribuição global dos mecanismos de adsorção sobre o tempo médio de retenção de um dado componente. A Equação 2.7 representa o segundo momento central e fornece informações sobre a dispersão dos tempos de retenção, permitindo obter informações também sobre os processos de transferência de massa entre a fase móvel e a fase estagnada no interior dos poros e entre as partículas que compõem o recheio (GRITTI e GUIOCHON, 2006c).

### 2.3 – Isoterma de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é usualmente representado pela isoterma de adsorção, que descreve a relação entre a quantidade do soluto adsorvido no adsorvente como função das concentrações do soluto presente na fase líquida. Em muitas aplicações de cromatografia analítica, sabe-se que a concentração do soluto na fase móvel é muito pequena; neste caso, a isoterma linear pode ser utilizada. Esta relação linear constitui a base fundamental da cromatografia analítica, enquanto na cromatografia preparativa esta relação é pouco útil, uma vez que a faixa de concentrações utilizada costuma ser muito maior. Por isso, a relação funcional existente entre as concentrações de equilíbrio nas duas fases do sistema cromatográfico pode se tornar bastante complexa, a depender da faixa de concentrações utilizada (SCHMIDT-TRAUB, 2005; GUIOCHON *et al.*, 2006).

A isoterma de adsorção é o “coração” de toda a representação matemática do processo cromatográfico, principalmente o preparativo. Devido aos diferentes tipos de interações existentes entre o soluto e a fase estacionária, vários modelos de isotermas de adsorção já foram propostos com o objetivo de tentar elucidar os fenômenos envolvidos no processo.

De acordo com GUIOCHON *et al.* (2006), os modelos de isotermas de adsorção podem ser divididos em quatro categorias principais:

- Modelos de isotermas para superfícies homogêneas quanto ao tipo de sítios, nos quais não há interações entre soluto-soluto;
- Modelos de isotermas para superfícies heterogêneas quanto ao tipo de sítios, nos quais não há interações entre soluto-soluto;

- Modelos de isothermas para superfícies homogêneas quanto ao tipo de sítios, nos quais há interações entre soluto-soluto;
- Modelos de isothermas para superfícies heterogêneas quanto ao tipo de sítios, nos quais há interações entre soluto-soluto.

Dentro das diferentes categorias, os modelos podem ser usados para descrever sistemas contendo um componente ou vários componentes (no caso de misturas). A seguir serão mostrados vários modelos de isothermas de adsorção que vêm sendo utilizados na literatura para descrever processos reais, bem com as características de cada modelo.

### 2.3.1 – Modelos para Superfícies Homogêneas

Existem dois importantes modelos que consideram a superfície do adsorvente homogênea: os modelos de Langmuir e Jovanovic. Estes modelos não levam em conta as interações existentes entre soluto-soluto. Admite-se neste caso que todos os sítios de adsorção são homogêneos; ou seja, têm a mesma energia. As Equações 2.8 e 2.9 representam os modelos de Langmuir e Jovanovic, respectivamente. A principal diferença entre estes dois modelos é o fato de que a derivação do modelo de Jovanovic admite que o equilíbrio de adsorção e dessorção pode não ser estabelecido de forma instantânea (GUIOCHON *et al.*, 1994; GUIOCHON *et al.*, 2006).

$$q = q_s \frac{bC}{1 + bC} \quad (2.8)$$

$$q = q_s (1 - \exp(-bC)) \quad (2.9)$$

onde  $q_s$  é a capacidade de saturação do adsorvente,  $b$  é uma constante de equilíbrio (também conhecida como 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.

Ambos os modelos admitem a formação de uma monocamada, que pode ser associada à saturação de todos os sítios de adsorção pelas moléculas do soluto, como ilustrado na Figura 2.5 (a).

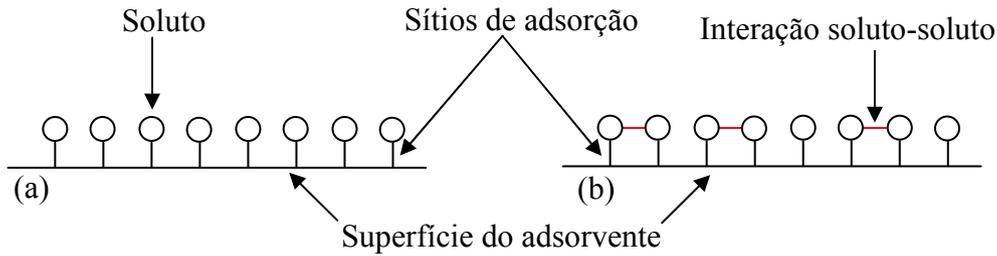


Figura 2.5 – Ilustração da formação da monocamada sem interações entre soluto-soluto (a) e com interações entre soluto-soluto (b).

A isoterma de Moreau (Equação 2.10) considera a superfície homogênea e leva em conta as possíveis interações existentes entre soluto-soluto, conforme é ilustrado na Figura 2.5 (b) (GUIOCHON *et al.*, 1994)

$$q = q_s \frac{bC + Ib^2C^2}{1 + 2bC + Ib^2C^2} \quad (2.10)$$

onde  $I$  é o parâmetro de interação entre soluto-soluto. Quando  $I$  é igual a zero, o modelo se reduz ao modelo usual de Langmuir.

### 2.3.2 – Modelos para Superfícies Heterogêneas

A Figura 2.6 ilustra graficamente o que ocorre quando o soluto adsorve sobre a superfície de um adsorvente que contém diferentes tipos de sítios de adsorção, caracterizando sistemas que apresentam superfície heterogênea.

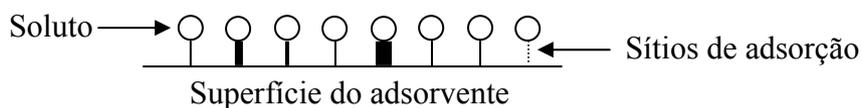


Figura 2.6 – Ilustração gráfica do fenômeno de adsorção de um dado soluto sobre uma superfície heterogênea.

Quando a superfície é coberta por mais de um tipo de sítio, a isoterma de equilíbrio é a resultante da adição da contribuição de cada um dos sítios (GUIOCHON

*et al.*, 2006). Os modelos de isotermas mostrados a seguir são na sua maioria derivados do modelo de Langmuir. Diferentes considerações são feitas para adaptação do modelo à condição de superfície heterogênea, como a ocorrência de mais de um tipo de sítio, a quantificação do grau de heterogeneidade dos sítios, a possibilidade de formação de mais do que uma monocamada, a não saturação dos sítios, a existência de interações entre soluto-soluto, etc. A seguir são mostrados alguns modelos que já foram reportados na literatura.

Bi Langmuir (GUIOCHON *et al.*, 2006):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{1 + b_2 C} \quad (2.11)$$

Tri Langmuir (GRITTI e GUIOCHON, 2006a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{1 + b_2 C} + q_{s,3} \frac{b_3 C}{1 + b_3 C} \quad (2.12)$$

Tetra Langmuir (KIM e GUIOCHON, 2005a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{1 + b_2 C} + q_{s,3} \frac{b_3 C}{1 + b_3 C} + q_{s,4} \frac{b_4 C}{1 + b_4 C} \quad (2.13)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i}$  e  $b_i$  representam a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio do sítio  $i$ , respectivamente.

Tóth (GUIOCHON *et al.*, 2006):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{(1 + b_1 C^{n_1})^{1/n_1}} \quad (2.14)$$

Bi Tóth (ASNIN *et al.*, 2007):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{(1 + b_1 C^{n_1})^{1/n_1}} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{(1 + b_2 C^{n_2})^{1/n_2}} \quad (2.15)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i}$  e  $b_i$  representam a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio do sítio  $i$ , respectivamente. Os parâmetros  $n_i$  representam o grau de heterogeneidade da superfície para cada componente. Quando  $n_i$  é igual 1, o modelo se reduz ao modelo de Langmuir.

Freundlich (GUIOCHON *et al.*, 2006):

$$q = bC^n \quad (2.16)$$

onde os parâmetros  $n$  e  $b$  representam o grau de heterogeneidade da superfície e a constante de equilíbrio, respectivamente.

Langmuir Freundlich (GUIOCHON *et al.*, 2006):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C^{n_1}}{1 + b_1 C^{n_1}} \quad (2.17)$$

Bi Langmuir Freundlich (ASNIN *et al.*, 2007):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C^{n_1}}{1 + b_1 C^{n_1}} + q_{s,2} \frac{b_2 C^{n_2}}{1 + b_2 C^{n_2}} \quad (2.18)$$

Langmuir - Langmuir Tóth (GRITTI e GUIOCHON, 2004d):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{(1 + b_2 C^{n_1})^{1/n_1}} \quad (2.19)$$

Langmuir - Langmuir Freundlich (GRITTI e GUIOCHON, 2004d):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{(b_2 C)^{n_1}}{1 + (b_2 C)^{n_1}} \quad (2.20)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i}$  e  $b_i$  representam a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio do sítio  $i$ , respectivamente. Os parâmetros  $n_i$  representam o grau de heterogeneidade da superfície para cada componente.

Bi Moreau (AHMAD e GUIOCHON, 2006a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C + I_1 b_1^2 C^2}{1 + 2b_1 C + I_1 b_1^2 C^2} + q_{s,2} \frac{b_2 C + I_2 b_2^2 C^2}{1 + 2b_2 C + I_2 b_2^2 C^2} \quad (2.21)$$

Tri Moreau (GRITTI e GUIOCHON, 2005a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C + I_1 b_1^2 C^2}{1 + 2b_1 C + I_1 b_1^2 C^2} + q_{s,2} \frac{b_2 C + I_2 b_2^2 C^2}{1 + 2b_2 C + I_2 b_2^2 C^2} + q_{s,3} \frac{b_3 C + I_3 b_3^2 C^2}{1 + 2b_3 C + I_3 b_3^2 C^2} \quad (2.22)$$

Langmuir Moreau (GRITTI e GUIOCHON, 2006a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_1 C}{1 + b_1 C} + q_{s,2} \frac{b_2 C + I b_2^2 C^2}{1 + 2b_2 C + I b_2^2 C^2} \quad (2.23)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i}$  e  $b_i$  representam a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio do sítio  $i$ , respectivamente. O parâmetro  $I$  representa a interação entre soluto-soluto na monocamada dos sítios  $i$ .

BET Langmuir (GRITTI e GUIOCHON, 2006a):

$$q = q_{s,1} \frac{b_s C}{(1 - b_L C)(1 - b_L C + b_s C)} + q_{s,2} \frac{b_2 C}{1 + b_2 C} \quad (2.24)$$

Os parâmetros  $b_s$  e  $b_L$  representam as constantes de equilíbrio entre o soluto e a superfície do adsorvente e entre o soluto e a camada das moléculas adsorvidas, respectivamente. Os parâmetros  $q_{s,1}$  e  $q_{s,2}$  representam a capacidade de saturação dos sítio 1 e 2, respectivamente,  $b_2$  representa a constante de equilíbrio do sítio 2.

Jovanovic Freundlich (ASNIN *et al.*, 2007):

$$q = q_{s,1} \left(1 - \exp(b_1 C)^{n_1}\right) + q_{s,2} \left(1 - \exp(b_2 C)^{n_2}\right) \quad (2.25)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i}$  e  $b_i$  representam a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio do sítio  $i$ , respectivamente. Os parâmetros  $n_i$  representam o grau de heterogeneidade da superfície para cada componente.

### 2.3.3 – Isotermas Competitivas

O comportamento da isoterma de equilíbrio, quando apenas um componente está presente, é bem mais simples que o comportamento das isotermas para cada componente em uma mistura que envolve vários componentes. Quando se tem uma mistura, a representação das isotermas de equilíbrio pode ser bem mais complexa, uma vez que a quantidade do componente adsorvido não é só função da sua própria concentração no meio, mas também da concentração de todos os demais componentes. A quantidade de cada componente adsorvido em equilíbrio com a solução quase sempre diminui com o aumento da concentração de qualquer outro componente adsorvido (GUIOCHON *et al.*, 2006). Este fato ilustra o caráter competitivo do fenômeno de adsorção. Por esta razão, as isotermas multicomponentes são também chamadas de isotermas competitivas. A disponibilidade da superfície do adsorvente para acomodar um determinado soluto é limitada pelos demais, já que o número total de moléculas que podem ser acomodadas na superfície é finito. Assim, com aumento da concentração, as moléculas competem pelo acesso aos sítios de adsorção. Aqueles componentes que são mais fortemente adsorvidos tendem a excluir os demais (GUIOCHON *et al.*, 2006). A Figura 2.7 ilustra o comportamento da adsorção em um sistema competitivo. Na figura é possível observar duas moléculas de espécies diferentes competindo pelo mesmo sítio.

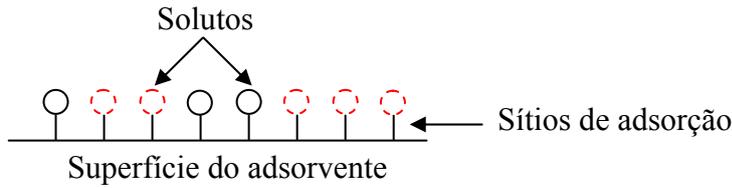


Figura 2.7 – Ilustração do comportamento de adsorção em um sistema competitivo.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para sistemas multicomponentes. Um modelo que comumente é utilizado para descrever este tipo de sistema é o modelo de Langmuir Competitivo, como mostra a Equação 2.26 (GUIOCHON *et al.*, 2006).

$$q_i = \frac{q_s b_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_i}, i = 1, \dots, N \quad (2.26)$$

onde  $q_s$  representa a capacidade de saturação do adsorvente e  $b_i$  representa a constante de equilíbrio do componente  $i$  no sítio. Algumas derivações óbvias desenvolvidas a partir do modelo Langmuir Competitivo e reportadas na literatura são apresentadas abaixo.

Bi Langmuir Competitivo (GRITTI e GUIOCHON, 2004b)

$$q_i = \frac{q_{s,i,1} b_{1,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{1,i} C_i} + \frac{q_{s,i,2} b_{2,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{2,i} C_i}, i = 1, \dots, N \quad (2.27)$$

Tri Langmuir Competitivo (GRITTI e GUIOCHON, 2005b)

$$q_i = \frac{q_{s,i,1} b_{1,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{1,i} C_i} + \frac{q_{s,i,2} b_{2,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{2,i} C_i} + \frac{q_{s,i,3} b_{3,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{3,i} C_i}, i = 1, \dots, N \quad (2.28)$$

onde os parâmetros  $q_{s,i,j}$  representam a capacidade de saturação do componente  $i$  no sítio  $j$ , enquanto os parâmetros  $b_{i,j}$  representam a constante de equilíbrio do componente  $i$  no sítio  $j$ .

Uma outra versão do modelo de Bi Langmuir Competitivo (Equação 2.27) bastante utilizada para estudar os mecanismos de adsorção de misturas de enantiômeros, é mostrada na Equação 2.29 (ASNIN *et al.*, 2006).

$$q = \frac{q_{s,i} b_{s,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_{s,i} C_i} + \frac{q_{ns} b_{ns} C_i}{1 + b_{ns} \left( \sum_{i=1}^N C_i \right)} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.29)$$

onde o parâmetro  $q_{s,i}$  representa a capacidade de saturação dos sítios seletivos para cada componente, enquanto o parâmetro  $b_{s,i}$  representa a constante de equilíbrio dos sítios seletivos para cada componente.  $q_{ns}$  é a capacidade de saturação dos sítios não seletivos e  $b_{ns}$  é a constante de equilíbrio dos sítios não seletivos.

A Figura 2.8 ilustra a adsorção nos sítios seletivos e não seletivos na superfície do adsorvente. Pela Figura 2.8 observa-se que tanto o soluto 1 quanto o soluto 2 podem adsorver nos sítios não seletivos com a mesma energia de ligação. No entanto, para os sítios seletivos a adsorção do soluto 1 é preferencial, uma vez que a energia de ligação é maior. Apesar disso, nada impede que o soluto 2 fique adsorvido sobre o sítio seletivo, embora a sua energia de ligação seja menor do que a do soluto 1 e, portanto, essa ligação seja menos estável e menos provável.

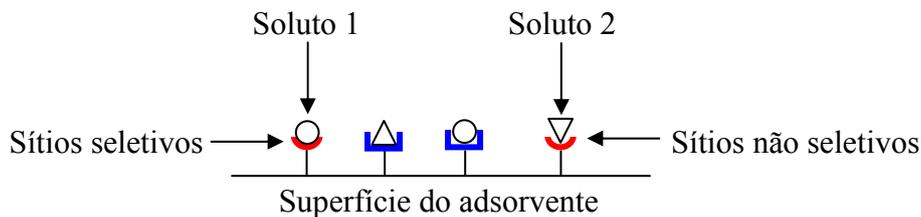


Figura 2.8 – Ilustração do fenômeno de adsorção na superfície de um adsorvente contendo sítios seletivos e não seletivos.

## 2.4 – Modelagem de Sistemas Cromatográficos

A representação matemática de sistemas cromatográficos constitui uma ferramenta importante para a compreensão dos fenômenos físico-químicos presentes no

interior da coluna, permitindo a intervenção eficiente do projetista no comportamento da coluna de separação, de forma a manter o equipamento operando nas melhores condições possíveis. Muitas investigações foram desenvolvidas desde a década de 40 a respeito da representação do comportamento de colunas cromatográficas (LIN e GUIOCHON, 1989).

Os fenômenos envolvidos no processo cromatográfico são bastante complexos e resultantes da superposição de vários efeitos. A fase móvel que percola o leito que contém as partículas porosas leva os componentes da mistura, que interagem com a fase estacionária em diferentes graus. Estes componentes se difundem no exterior e no interior das partículas, por meio de interações moleculares com a fase estacionária ou devido ao gradiente de concentração. Os efeitos relacionados à fluidodinâmica, à transferência de massa e ao equilíbrio termodinâmico exercem um importante papel sobre o processo de separação. O estudo e a compreensão dos fenômenos envolvidos no sistema cromatográfico são de fundamental importância para projetar as condições de operações do sistema, visando a atender uma determinada especificação (GUIOCHON *et al.*, 1994; SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Os modelos propostos são geralmente baseados em balanços de massa na coluna, respeitando a condição de equilíbrio termodinâmico entre o soluto e a fase móvel (SCHMIDT-TRAUB, 2005). Muitos desses modelos levam em conta dois ou mais dos seguintes efeitos:

- Convecção;
- Dispersão;
- Transferência de massa do seio da fase líquida para o filme externo da partícula porosa;
- Difusão dentro dos poros da partícula (difusão no poro);
- Difusão ao longo da superfície da fase sólida (difusão na superfície);
- Equilíbrio de adsorção.

As suposições feitas para obtenção do modelo que representa o balanço de massa para a fase fluida são usualmente as seguintes (SCHMIDT-TRAUB, 2005):

- O leito de adsorventes é homogêneo e empacotado com partículas esféricas de diâmetro constante;
- A densidade e a viscosidade do fluido são constantes;
- A variação radial de concentração é negligenciada;
- O processo é isotérmico;
- O eluente é inerte, de maneira que a influência do eluente sobre o processo de adsorção é levado em conta implicitamente pelos parâmetros da isoterma de adsorção;
- Não há convecção no interior das partículas, já que a fase líquida nos poros é estagnada e não é afetada pelo movimento da fase móvel;
- Não são levados em conta efeitos de exclusão por tamanho, de forma que todos os solutos podem penetrar livremente em todo o espaço poroso da partícula.

Feitas essas suposições, as equações do balanço de massa podem ser descritas em termos de duas variáveis independentes: o tempo  $t$  e o comprimento da coluna  $z$ . Duas variáveis devem ser consideradas como funções dessas variáveis: a concentração componentes na fase móvel ( $C_i$ ) e a concentração dos componentes na fase estacionária ( $C_{s,i}$ , que é expressa em termos da relação de equilíbrio,  $q_i$ ) (GUIOCHON *et al.*, 2006).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2.30)$$

As condições iniciais e de contorno de Danckwerts podem ser representadas na forma:

$$t = 0, C_i = C_{i_0} \text{ e } q_i = q_{i_0} \quad (2.31)$$

$$z = 0, \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{u}{D_{ax,i}} (C_i|_{z=0} - C_f(t)) \quad (2.32)$$

$$z = L, \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.33)$$

A relação de equilíbrio é dada ainda na forma:

$$q_i = f(C_i) \quad (2.34)$$

O modelo mostrado nas Equações 2.30 a 2.34 é conhecido como modelo de equilíbrio dispersivo, frequentemente usado para projetar e otimizar sistemas cromatográficos e utilizado quando a eficiência da coluna é finita (GUIOCHON *et al.*, 1994; SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; SCHMIDT-TRAUB, 2005). Quando a coluna possui eficiência infinita, admite-se que não há dispersão axial e as duas fases estão em constante equilíbrio. Assim, o termo de dispersão axial é desprezível e o balanço de massa para o componente  $i$  fica na forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (2.35)$$

com a seguinte condição de contorno:

$$z = 0, C_i|_{z=0} = C'_f(t) \quad (2.36)$$

O modelo apresentado nas Equações 2.35 a 2.36 é conhecido como modelo ideal e negligencia os efeitos fluidodinâmicos e difusivos. Usualmente este modelo é usado apenas para mostrar a influência do equilíbrio termodinâmico sobre os resultados obtidos (GUIOCHON *et al.*, 2006).

Além dos dois modelos apresentados anteriormente, outro modelo considera que a etapa controladora do processo de adsorção é o transporte difusivo nos poros das partículas. Este modelo é conhecido como modelo de difusão nos poros. Para a obtenção desse modelo são também feitas as seguintes hipóteses complementares (SCHMIDT-TRAUB, 2005):

- As partículas porosas são esféricas, com distribuição de tamanhos unimodal e com pequena dispersão;
- O fluido no interior dos poros encontra-se estagnado;
- O filme líquido que envolve a partícula é desprezível;
- As difusividades axial e intraparticular efetivas são independentes das coordenadas axial, radial e do tempo;
- O transporte intraparticular é entendido como a difusão nos macroporos;

- Há um equilíbrio termodinâmico local instantâneo entre o grupo funcional ligado à superfície do macroporo e o fluido estagnado.

Desta forma o balanço de massa para a fase fluida fica na forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} - 3 \frac{(1-\varepsilon) \varepsilon_p D_p}{\varepsilon R_p} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (2.37)$$

onde  $C_{pi}$  é a concentração do componente  $i$  na partícula,  $D_p$  é a difusão no poro,  $R_p$  é o raio da partícula e  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula. As condições iniciais e de contorno para a fase fluida são similares às Equações 2.31 a 2.33:

$$t = 0, C_i = C_{i_0} \text{ e } q_i = q_{i_0} \quad (2.38)$$

$$z = 0, \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{u}{D_{ax,i}} (C_i \Big|_{z=0} - C_f(t)) \quad (2.39)$$

$$z = L, \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (2.40)$$

O balanço de massa para a fase sólida pode ser escrito na forma:

$$(1-\varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} - \frac{\varepsilon_p D_p}{R_p} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (2.41)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$t = 0, C_{pi} = C_{pi_0} \text{ e } q_i = q_{i_0} \quad (2.42)$$

$$r = 0, \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (2.43)$$

$$r = R_p, C_{pi} \Big|_{r=R_p} = C_i(t, z) \quad (2.44)$$

A relação de equilíbrio é ainda dada na forma:

$$q_i = f(C_i) \tag{2.45}$$

Como apresentado até o momento, os modelos matemáticos dos sistemas cromatográficos correspondem a equações diferenciais parciais de segunda ordem acopladas a equações algébricas, que caracterizam o equilíbrio de adsorção e as condições de contorno e iniciais. A solução analítica deste tipo de sistema só é possível nos casos que apresentam a relação de equilíbrio de adsorção linear; isto é, quando a solução de adsorvato é muito diluída, o equilíbrio de adsorção segue a isoterma de Henry, quando a adsorção é muito favorável e não há competição pelos sítios ativos do adsorvente. Em função destas considerações a respeito do equilíbrio de adsorção, as soluções analíticas são pouco utilizadas para representação de sistemas cromatográficos reais. Nos casos reais, o equilíbrio de adsorção frequentemente não se enquadra nestes limites assintóticos, além de serem formados por sistemas multicomponentes com competição pelos sítios ativos do adsorvente. Por essas razões, soluções numéricas de sistemas cromatográficos se tornam ferramentas indispensáveis para a simulação do comportamento de colunas cromatográficas (LIN e GUIOCHON, 1989).

A resolução numérica de uma equação diferencial parcial (EDP) é desenvolvida substituindo-se as derivadas espaciais por aproximações discretas, gerando um problema de valor inicial. O sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) ou o sistema de equações diferenciais e algébricas (EAD) resultante é resolvido utilizando um integrador na variável tempo. Esta técnica de discretização no espaço e integração do sistema resultante é conhecida como método das linhas. Dentre as técnicas de discretização na variável espacial, as técnicas de diferenças finitas e elementos finitos são as mais utilizadas (PINTO e LAGE, 2001).

A técnica de diferenças finitas se baseia na substituição do operador diferencial por uma expressão algébrica obtida a partir da expansão da função em série de Taylor truncada no termo linear. A principal vantagem deste método é a facilidade de implementação; entretanto, a principal desvantagem é a necessidade de usar uma malha de discretização extensa para atingir a convergência, o que normalmente gera sistemas de grandes dimensões. LIN e GUIOCHON (1989) utilizaram esta abordagem para a

resolução de modelos de sistemas cromatográficos sem dispersão axial e desenvolveram uma técnica para a seleção do tamanho da malha de discretização.

A técnica de resíduos ponderados se baseia na aproximação da variável dependente do problema por um polinômio de grau  $n$ , definido como:

$$f(x, t) \cong f^{(n)}(x, t) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) a_j(t) \quad 0 = x_0 < x_1 \dots < x_n < x_{n+1} = 1 \quad (2.46)$$

onde  $l_j$  são os polinômios interpoladores de Lagrange e  $a_j(t)$  são os coeficientes de expansão polinomial a serem determinados.

O resíduo da equação diferencial é definido, substituindo-se a aproximação da função, representada pela Equação 2.46, na equação original do problema. O método de resíduos ponderados consiste em determinar os coeficientes  $a_j(t)$  de expansão por intermédio de um processo de minimização apropriado do resíduo. Quando o critério de otimização adotado é o de minimizar a integral do resíduo no domínio do problema, calculada por uma quadratura, a técnica dos resíduos ponderados resulta no método de colocação ortogonal. A integral pode ser minimizada quando o valor do resíduo é igual a zero nos pontos de colocação, definidos como as raízes de um polinômio ortogonal (BISCAIA Jr., 1992).

O método da colocação ortogonal em elementos finitos, muitas vezes também chamado de método de colocação *spline*, foi desenvolvido por CAREY e FINLAYSON (1975). Este método foi criado para ser aplicado em casos em que é necessária a utilização de um número maior de pontos de colocação em regiões específicas do domínio do problema, seja devido à existência de elevados gradientes ou à necessidade de desenvolver um estudo mais detalhado do comportamento do sistema em uma região específica. Nesta técnica, o domínio original do problema é subdividido em subdomínios e o método de colocação ortogonal é aplicado em cada subdomínio, utilizando poucos pontos de discretização. A continuidade da função e de suas derivadas deve ser garantida nos contornos dos domínios (*spline*).

BARRETO Jr. (2002) utilizou uma simplificação desta técnica para resolução de um modelo matemático que representa um sistema convectivo e difusivo, típico de sistemas cromatográficos que operam a baixa pressão, como no caso da cromatografia de troca iônica. Tal simplificação consiste em utilizar aproximações parabólicas em elementos finitos. Esta técnica de discretização apresentou bom desempenho para

resolução do modelo proposto, em condições de operação nas quais os perfis não apresentavam gradientes acentuados.

Visando a reduzir o esforço computacional necessário e o número de equações do sistema discretizado, a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos móveis tem sido usada para a resolução de sistemas com gradientes acentuados (ou predominantemente convectivos). Nesta técnica, o objetivo principal é variar o número de elementos finitos de acordo com a intensidade da frente de massa no interior da coluna. O algoritmo de resolução concentra mais elementos finitos quando o gradiente se torna mais acentuado, diminuindo o número de elementos automaticamente quando os gradientes são suaves. Este recurso da técnica de colocação ortogonal em elementos finitos móveis habilita a utilização de quantidades otimizadas de elementos finitos ao longo do tempo, levando a um menor tempo computacional (BARRETO Jr., 2005).

Seja qual for o método de discretização das EDP estabelecido para cada problema, o sistema de equações diferenciais ordinárias gerado deve ser integrado no tempo, em conjunto com as equações algébricas inerentes ao modelo matemático. Tradicionalmente, as equações algébricas eram diferenciadas para transformar o sistema original, após intensa manipulação algébrica, em um sistema de equações diferenciais ordinárias, a ser integrado pelo método de Runge-Kutta semi-implícito de terceira ordem (LEE *et al.*, 1997) ou por uma rotina de integração comercial, como o IVPAG do IMSL (GU, 1997). Este procedimento, quando possível, apresenta muitas desvantagens numéricas e computacionais (VIEIRA e BISCAIA Jr., 2000). Em face destas restrições, ao longo dos últimos 20 anos, as equações resultantes da discretização espacial e as restrições algébricas passaram a ser tratadas conjuntamente, sem a necessidade de manipulações algébricas, gerando a abordagem algébrico-diferencial. O código computacional DASSL (PETZOLD, 1989) tem sido empregado para a resolução numérica de sistemas algébrico-diferenciais, devido a sua robustez e aplicabilidade em sistemas implícitos (VIEIRA e BISCAIA Jr., 2000).

Uma dificuldade associada à integração de equações diferenciais e algébricas é a inicialização do sistema matemático. VIEIRA e BISCAIA Jr. (2000) discutiram a inicialização da integração de alguns modelos matemáticos típicos da Engenharia Química, como o modelo matemático de difusão nos poros, para a simulação de uma coluna de troca iônica. Neste trabalho, os autores verificaram a existência de mais variáveis diferenciais que equações diferenciais; por isso a inicialização da integração foi realizada considerando que a coluna estava em equilíbrio em  $t=0$ . A perturbação na

entrada da coluna foi suavizada com uma função de regularização adequada, de forma que o perfil real que caracteriza a perturbação do problema fosse atingido em poucos instantes. VIEIRA e BISCAIA (2000) realizaram investigações a respeito do tipo de função de regularização e da sensibilidade da solução obtida em relação ao parâmetro de regularização. Os autores mostraram que uma função de regularização com a forma típica da resposta de um CSTR com constante de tempo igual a  $10^{-4}$ , em que a constante de tempo é o parâmetro de regularização, permite obter resultados satisfatórios, como mostra a Figura 2.10.

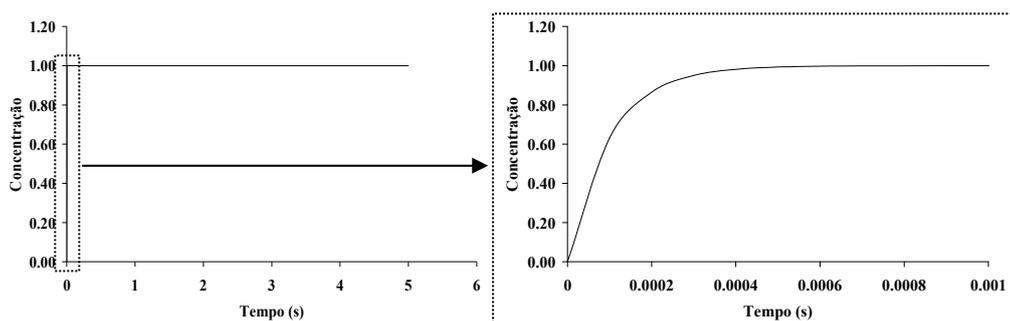


Figura 2.10 - Função de regularização com a forma da resposta de um CSTR.

## 2.5 – Determinação de Isotermas

A cromatografia preparativa vem exercendo um papel importante no cenário da indústria farmacêutica, permitindo a extração seletiva e a purificação de uma ampla variedade de fármacos ativos. O conhecimento detalhado deste processo está sendo cada vez mais exigido por agências regulatórias. 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).

De uma maneira geral, as isotermas só podem ser determinadas experimentalmente. Existem vários métodos na literatura utilizados para a obtenção de isotermas; entretanto, é necessário conhecer previamente o sistema cromatográfico a ser utilizado, devido às vantagens e desvantagens que cada método apresenta para um determinado sistema (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004).

Os métodos utilizados podem ser classificados em métodos estáticos (banho finito e o método da adsorção/dessorção) e métodos dinâmicos (análise frontal, eluição por pontos característicos, análise frontal por pontos característicos, método de pulsos

ou perturbações e o método inverso) (LINDHOLM *et al.*, 2004a; SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; GUIOCHON *et al.*, 2006; ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009). Os métodos estáticos e dinâmicos serão detalhados a seguir.

### **2.5.1 – Métodos Estáticos**

Os métodos estáticos para determinação de isothermas de adsorção fazem a análise das concentrações após o sistema atingir o equilíbrio. Estes métodos têm como desvantagens o fato de serem bastante dispendiosos e muitas vezes não serem tão precisos, quando comparado aos métodos dinâmicos (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; GRITTI e GUIOCHON, 2005a). Os métodos estáticos mais utilizados são descritos a seguir.

#### Banho finito:

O banho finito é um método clássico usado para obtenção de isothermas. Para fazer uso da técnica, é preciso medir o volume (ou a massa) do adsorvente, o volume da solução e as concentrações iniciais de cada componente. A solução de um dado componente é colocada em contato com adsorvente, que é mantida sob agitação constante por um tempo suficiente para garantir que o equilíbrio tenha sido atingido. No equilíbrio, a concentração de cada componente na solução é determinada e a quantidade do soluto adsorvido por massa ou volume de adsorvente são calculados por diferenças (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004).

Para a obtenção da isoterma de um dado componente, é necessária a realização de vários experimentos, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, variando-se a concentração de soluto e fixando a massa do adsorvente (ou o contrário). Entretanto, algumas dificuldades são relatadas para a obtenção de parâmetros precisos da isoterma. Um outro problema é o longo tempo necessário para atingir o equilíbrio (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004).

#### Método da adsorção e dessorção

O método estático de adsorção/dessorção é baseado em dois passos. Inicialmente a coluna é completamente equilibrada com a solução de alimentação, com concentração

conhecida. Em seguida, todo o soluto é eluído da coluna, coletado e analisado, com o objetivo de obter a quantidade de massa desorvida. Desta forma, é possível obter a quantidade adsorvida no equilíbrio para uma dada concentração da alimentação. Para a obtenção da isoterma é necessária a realização de vários experimentos, variando-se a concentração inicial da alimentação (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; SCHMIDT-TRAUB, 2005).

### **2.5.2 – Métodos Dinâmicos**

Como os métodos estáticos são dispendiosos e não são muito precisos, uma alternativa para a determinação das isotermas é fazer uso dos métodos dinâmicos, que são mais precisos e rápidos. Os métodos dinâmicos mais utilizados são a análise frontal, a eluição por pontos característicos, a análise frontal por pontos característicos, o método das perturbações ou de pulso e o método inverso (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

Os métodos dinâmicos apresentados acima, com exceção do método inverso, constituem problemas diretos; isto é, as respostas obtidas na saída da coluna são as concentrações de equilíbrio de cada perturbação inicial do sistema. Sendo assim, a isoterma de adsorção pode ser obtida sem a resolução do sistema de equações diferenciais parciais para o balanço de massa na fase fluida e sólida do sistema (GUIOCHON *et al.*, 2006). Estes métodos permitem obter a concentração adsorvida na superfície do adsorvente no equilíbrio, sem depender dos fenômenos relacionados à transferência de massa ou dispersão axial (KACZMARSKI, 2007).

#### Análise frontal

O método da análise frontal é considerado bastante preciso para determinação de isotermas de componentes individuais. Neste método, uma solução de concentração conhecida de um dado componente passa através da coluna empacotada com o adsorvente. Periodicamente, a concentração desta solução é mudada abruptamente na entrada da coluna; desta forma, é obtida a curva de saturação da coluna (FORSSÉN *et al.*, 2003; ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

A análise frontal, quando utilizada para determinação das isotermas competitivas de misturas binárias, também apresenta boa precisão e pode ser utilizada para a

caracterização de misturas ternárias (ARNELL e FORNSTEDT, 2006). Entretanto, a análise frontal apresenta algumas desvantagens, como o fato de ser necessário o uso de grandes quantidades de reagentes. Além disso, a técnica consome muito tempo de experimentação e, à medida que o número de componentes dos sistemas aumenta pode ser necessário o uso de colunas de alta eficiência para misturas ternárias, de modo a evitar a dispersão dos patamares por efeitos de transporte (LINDHOLM *et al.*, 2004b; ARNELL e FORNSTEDT, 2006; SAMUELSSON *et al.*, 2008). A Figura 2.11 mostra os típicos perfis obtidos quando se utiliza o método da análise frontal, onde cada patamar obtido representa a concentração de equilíbrio para uma dada concentração inicial da fase móvel.

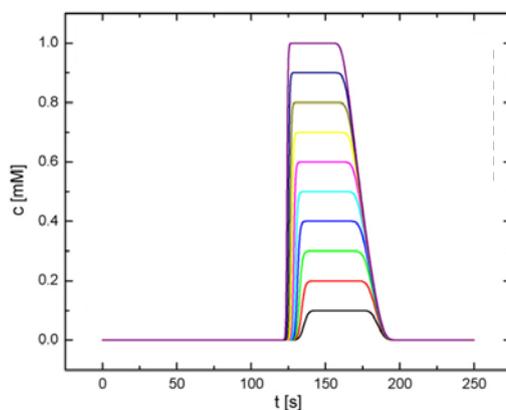


Figura 2.11 – Típicos perfis da análise frontal (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

#### Análise frontal e eluição por pontos característicos

A técnica de análise frontal por pontos característicos e de eluição por pontos característicos geralmente reduzem os esforços experimentais e as quantidades de amostra necessárias para a obtenção das isotermas, quando comparadas com a técnica de análise frontal. Existem duas formas diferentes para determinar os parâmetros da isoterma com esse método. Ao injetar um pulso na coluna, de modo que a concentração não seja suficiente para causar a saturação, a parte dispersa do perfil do cromatograma é analisada. Este método é chamado de eluição por pontos característicos. Caso a quantidade injetada na coluna seja suficiente para causar a saturação, o método é chamado de análise frontal por pontos característicos (SCHMIDT-TRAUB, 2005).

Essas técnicas são bastante precisas e permitem, com apenas um perfil de concentração na saída da coluna, determinar a isoterma. Os dois métodos descritos têm

sido muito utilizados para a determinação de isothermas com um componente. Entretanto, estes métodos têm como desvantagens o fato de não serem precisos, quando são utilizados para sistemas com mais de um componente (LINDHOLM *et al.*, 2004a). Assim, estes métodos só podem ser utilizados em colunas que apresentam alta eficiência (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004; ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

### Método das perturbações

No método das perturbações a coluna é equilibrada com a fase móvel a uma determinada concentração, que permanece constante. A perturbação é então feita por meio da injeção de pequenas amostras, contendo um excesso ou uma deficiência da substância, quando comparada com a concentração do mesmo componente na fase móvel. Dessa forma, as respostas na saída da coluna apresentam a forma de pequenos picos, como pode ser observado na Figura 2.12. Uma vez conhecidas essas perturbações e os respectivos tempos de retenção, é possível calcular os parâmetros da isoterma com o auxílio de um modelo. Esse método é prático e econômico, quando comparado com a técnica de análise frontal, podendo ser também utilizado para a determinação de isothermas em sistemas multicomponentes. Uma séria complicação surge quando misturas binárias consistem de solutos com propriedades idênticas de absorção a região do ultravioleta, como no caso de moléculas quirais (LINDHOLM *et al.*, 2004a; ARNELL e FORNSTEDT, 2006), uma vez que esta técnica é usada com frequência para detectar o sinal cromatográfico.

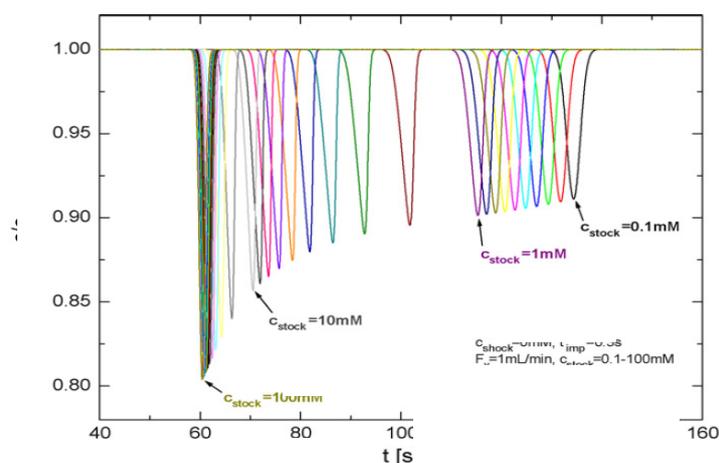


Figura 2.12 – Típicos perfis normalizados obtidos com o método das perturbações (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009).

## Método inverso

O método inverso consiste em estimar os parâmetros da isoterma de adsorção e os parâmetros relacionados com as equações do balanço de massa por intermédio da minimização da diferença entre os perfis experimentais e os calculados da concentração na saída da coluna (KACZMARSKI, 2007). Este método constitui uma alternativa muito atraente para a obtenção das isotermas de adsorção e vem sendo bastante estudado nos últimos anos. A grande vantagem do método inverso é o fato de requerer poucos experimentos em diferentes concentrações, resultando em um pequeno consumo do soluto e num tempo de experimentação relativamente curto. Essa vantagem também é válida quando sistemas multicomponentes são utilizados (ARNELL *et al.*, 2005). O método inverso também tem sido usado com sucesso para estimação dos parâmetros relacionados aos fenômenos de transferência de massa do processo cromatográfico, como, por exemplo, as difusividades na superfície e no poro (KACZMARSKI, 2007). Entretanto, uma desvantagem do método inverso está relacionado ao tempo computacional para obtenção dos parâmetros de isotermas.

## **2.6 – Estimação de Parâmetros e Discriminação de Modelos**

Esta seção mostra como vem sendo feita a estimação de parâmetros e quais são os critérios que vêm sendo usados para escolha de modelos na área da cromatografia líquida e dos sistemas de adsorção. São discutidas em particular as falhas dos procedimentos comumente empregados. No Capítulo 3 será mostrado como a estimação de parâmetros e discriminação de modelos deve ser feita à luz da Estatística.

### **2.6.1 – Adsorção: Banho Finito**

O banho finito é um processo de adsorção em batelada bastante utilizado para a remoção de metais pesados e corantes de efluentes. Os adsorventes empregados garantem o baixo custo do processo, quando comparado aos processos mais tradicionais de precipitação química e de osmose inversa (KUMAR *et al.*, 2008; PARAB *et al.*, 2006). Diante disso, vários trabalhos na literatura vêm realizando estudos relacionados ao comportamento do equilíbrio termodinâmico entre os adsorventes e as substâncias de interesse. O conhecimento das isotermas, como discutido ao longo deste capítulo, é de

fundamental importância para que se possa projetar condições de operação em uma escala maior. Entretanto, a forma como a literatura vem estimando os parâmetros dos modelos de isotermas e os critérios que vêm sendo utilizados para a seleção dos modelos possuem muitas falhas.

Uma das falhas recorrentes diz respeito ao uso da regressão linear para obtenção dos parâmetros das isotermas. Por exemplo, as equações de Freundlich e Langmuir são frequentemente reescritas na forma linear, como mostrado a seguir. No caso da equação de Langmuir, a estimação de parâmetros tem sido proposta para as diferentes formas da equação linear; ou seja, avalia-se que forma linear oferece um melhor ajuste entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos. Além disso, o critério usado para avaliar o melhor modelo se baseia apenas no coeficiente de correlação: o modelo que apresentar o maior coeficiente de correlação é considerado o melhor. Vale ressaltar que o que coeficiente de correlação mede de fato é se existe alguma tendência de variação linear entre as variáveis, entretanto, muito deve-se tomar ao utilizar o coeficiente de correlação, uma vez que este não pode ser utilizado para verificar a dependência em sistemas não lineares (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Linearizações da equação de Langmuir utilizadas na literatura podem ser escritas nas formas (ALLEN *et al.*, 2004; WONG *et al.*, 2004; KUMAR e SIVANESAN, 2005; KUMAR, 2006; XU *et al.*, 2006):

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_s} C + \frac{1}{b \cdot q_s} \quad (2.47)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \left( \frac{1}{b \cdot q_s} \right) \frac{1}{C} \quad (2.48)$$

$$q = q_s - \left( \frac{1}{b} \right) \frac{q}{C} \quad (2.49)$$

$$\frac{C}{q} = b \cdot q_s - b \cdot q \quad (2.50)$$

De forma similar, a equação de Freundlich pode ser escrita na forma:

$$\log(q) = \log(K) + n \log(C) \quad (2.51)$$

As formas lineares apresentadas anteriormente são absolutamente equivalentes às equações de Langmuir e de Freundlich, mas apenas do ponto de vista matemático. Apesar disso, essas transformações jamais devem ser efetuadas, porque elas não são equivalentes do ponto de vista da natureza dos dados medidos e das incertezas experimentais. A transformação nas medidas experimentais pode provocar transformações profundas no procedimento de estimação de parâmetros e no conjunto final dos resultados obtidos. Por isso, dados experimentais nunca devem ser transformados (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Além disso, os trabalhos abordados na literatura não propõem réplicas dos experimentos. Assim, o critério de avaliação e seleção destes modelos de isothermas, que deveriam ser feitos com base na Estatística, ignoram as incertezas experimentais. Um detalhamento maior será apresentado no Capítulo 3, que mostra um procedimento de estimação de parâmetros e seleção dos modelos à luz da Estatística. A Tabela 2.1 mostra o conjunto de trabalhos mais citados nos últimos anos, que fazem uso dos modelos de isothermas linearizados, sem análise do erro experimental e efetuando a seleção dos modelos com base apenas no coeficiente de correlação.

É possível observar na Tabela 2.1 que os artigos são bastante citados (aproximadamente 1450 citações), mostrando que a literatura especializada neste assunto vem apresentando falhas recorrentes em relação ao procedimento de estimação de parâmetros e seleção de modelos.

Além disso, costuma-se comparar as estimações feitas por regressão linear e a não linear de forma equivocada, como detalhado a seguir. Esta análise consiste em minimizar várias funções objetivo diferentes, como as mostradas abaixo, e comparar os coeficientes de correlação, obtidos com auxílio da regressão linear.

$$F_1 = \sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{exp})_i^2 \quad (2.52)$$

$$F_2 = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{calc} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \right]_i \quad (2.53)$$

$$F_3 = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{calc} - q_{exp}}{q_{exp}} \right)_i^2} \quad (2.54)$$

$$F_4 = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{calc} - q_{exp}}{q_{exp}} \right|_i \quad (2.55)$$

$$F_5 = \sum_{i=1}^n |q_{calc} - q_{exp}|_i \quad (2.56)$$

Tabela 2.1 – Artigos relacionados a estimação de parâmetros de modelos não lineares por regressão linear.

<b>Autores</b>	<b>Periódico</b>	<b>Citações</b>
AJMAL <i>et al.</i> , 2000	J. Hazardous Materials	140
MOHAN e SINGH, 2002	Water Research	264
NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002	Dyes and Pigments	308
GUPTA <i>et al.</i> , 2003	J. Colloid and Interface Science	142
CHO <i>et al.</i> , 2005	J. Hazardous Materials	61
KUMAR <i>et al.</i> , 2005	J. Colloid and Interface Science	117
KUMAR e KUMARAN, 2005	Biochemical Engineering J.	44
KUMAR e SIVANESAN, 2005	J. Hazardous Materials	40
HAMDAOUI, 2006	J. Hazardous Materials	40
KARADAG <i>et al.</i> , 2006	J. Hazardous Materials	58
KUMAR, 2006	J. Hazardous Materials	26
WANG <i>et al.</i> , 2006	J. Colloid and Interface Science	94
XU <i>et al.</i> , 2006	Chemical Engineering J.	23
NCIBI <i>et al.</i> , 2007	J. Hazardous Materials	61
PORKODI e KUMAR, 2007	J. Hazardous Materials	31

Os critérios utilizados para a seleção dos modelos são baseados na minimização da função objetivo (quanto mais próximo de zero, melhor) ou na maximização do coeficiente de correlação (quanto mais próximo de 1, melhor). A Tabela 2.2 mostra alguns trabalhos que fazem uso desse procedimento. Em nenhum dos trabalhos apresentados até o momento nesta área faz-se algum comentário sobre os erros dos

parâmetros ou sobre a importância da significância dos parâmetros. Caso todos esses trabalhos tivessem apenas mostrado preocupação com o comportamento preditivo do modelo, não haveria maiores problemas; contudo isso não é o que vem ocorrendo.

Tabela 2.2 - Artigos relacionados à estimação de parâmetros dos modelos por regressão linear e não linear.

<b>Autores</b>	<b>Periódico</b>	<b>Citações</b>
HO <i>et al.</i> , 2002	Water, Air, and Soil Pollution	209
NG <i>et al.</i> , 2002	J. Colloid and Interface Science	104
ALLEN <i>et al.</i> , 2003	Bioresource Technology	100
NG <i>et al.</i> , 2003	Chemosphere	72
ALLEN <i>et al.</i> , 2004	J. Colloid and Interface Science	152
WONG <i>et al.</i> , 2004	Process Biochemistry	127
MALL <i>et al.</i> , 2006	Dyes and Pigments	135
SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 2006	Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects	137
MANE <i>et al.</i> , 2007	Dyes and Pigments	46

Os procedimentos usados para a estimação dos parâmetros têm como objetivo avaliar os fenômenos que estão envolvidos durante o equilíbrio termodinâmico, para que depois seja possível projetar novas condições em escalas maiores. Para que este tipo de problema não ocorra, é necessário impor ao problema de estimação de parâmetros um significado estatístico à função objetivo. Isso pode ser feito levando-se em conta os erros experimentais. Torna-se dessa forma possível fazer uma avaliação estatística dos modelos e da significância dos parâmetros, para que posteriormente sejam conferidos significados físicos aos parâmetros (mais detalhes serão discutidos no Capítulo 3).

### **2.6.2 – Cromatografia Líquida Preparativa**

Alguns trabalhos publicados neste cenário e relacionados à determinação de isotermas fazem uso de alguns procedimentos (ou passos) para selecionar e discriminar os modelos de isotermas de adsorção. Entretanto, os passos propostos apresentam muitas falhas; essas falhas e o critério usado para a escolha do melhor modelo serão discutidos ao longo dessa seção.

De acordo com GRITTI e GUIOCHON (2005c), o modelo a ser escolhido deve ser aquele que apresenta o comportamento da Figura 2.13 (a), considerado como um excelente ajuste pelos autores (ou seja, os valores preditos têm que passar “em cima” dos pontos experimentais). Nesta figura é possível observar também o que os autores consideram como um pobre ajuste do modelo. Além disso, os erros experimentais não são levados em conta, o que pode ser considerado como uma falha muito grave, pois um modelo deve ser considerado bom quando sua predição é compatível com as suas incertezas experimentais. Uma desvantagem óbvia desse critério é que os modelos super-parametrizados sempre serão escolhidos. Vários trabalhos na literatura que se dedicam a determinação de isothermas em sistemas preparativos utilizam estes critérios para a escolha dos modelos. Em 2004d, GRITTI e GUIOCHON publicaram um artigo no qual se discutem todos os procedimentos que devem ser utilizados para selecionar os modelos de isothermas; nenhum deles tem fundamento estatístico.

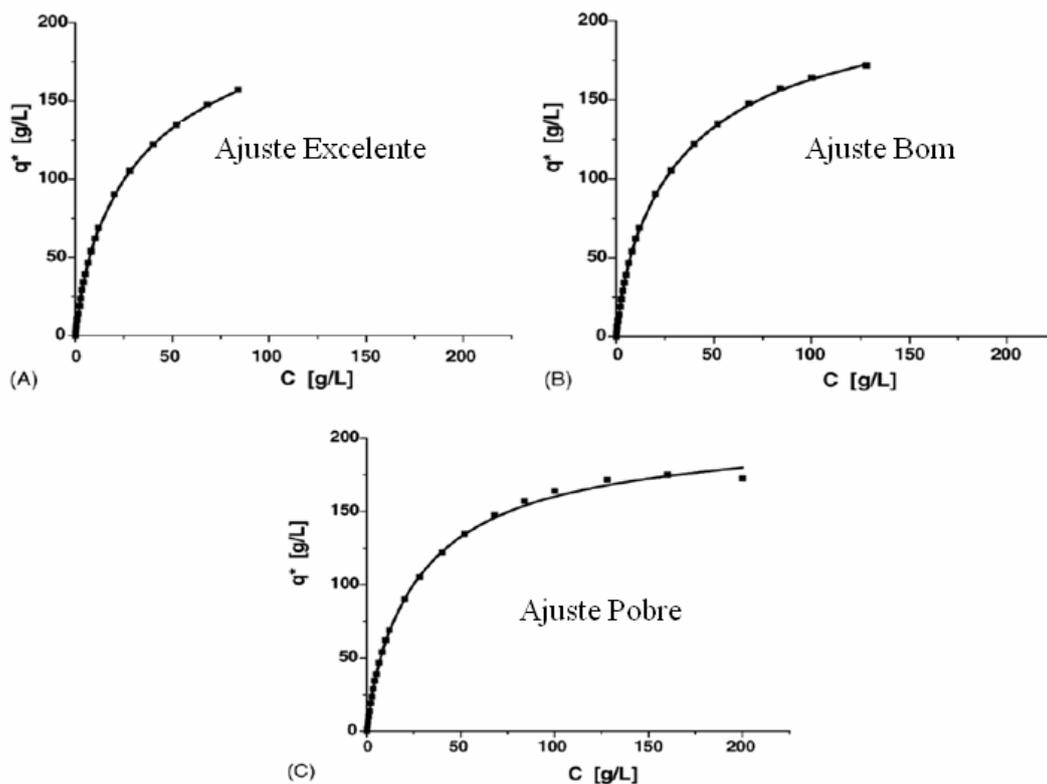


Figura 2.13 – Ajuste dos modelos de isothermas de adsorção, de acordo com GRITTI e GUIOCHON (2005c).

Os procedimentos propostos para a seleção dos modelos, também reportados por GRITTI e GUIOCHON (2005a), são:

- O primeiro passo do procedimento consiste em verificar o perfil da inclinação de um gráfico do tipo quantidade adsorvida/concentração ( $q^*/C$ ) versus a quantidade adsorvida ( $q^*$ ), como mostrado na Figura 2.14. Com base no perfil da inclinação, é possível fazer uma relação com o tipo de modelo de isoterma e assim saber que grupo de modelos de isotermas deve ser considerado;

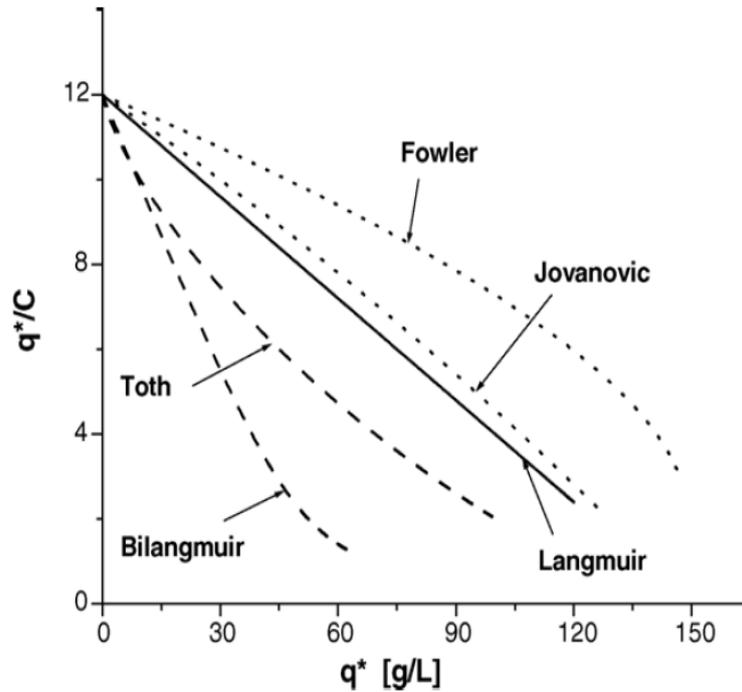


Figura 2.14 – Relação entre o perfil da inclinação e a natureza do modelo de isoterma (GRITTI e GUIOCHON, 2004d; GRITTI e GUIOCHON, 2005b).

- O segundo passo consiste em avaliar os modelos de isotermas do grupo selecionado na etapa anterior. Para isso, é necessário fazer a minimização dos resíduos da soma dos quadrados das diferenças relativas entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo. Em seguida é feita uma análise estatística entre os modelos com o parâmetro de Fisher, como mostra a Equação 2.57. Após o cálculo dos valores de  $F_{calc}$ , os modelos escolhidos são aqueles que apresentam o maior valor de  $F_{calc}$ .

$$F_{calc} = \frac{N - P}{N - 1} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (q_{exp,i} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^{i=N} (q_{exp,i} - q_{calc,i})^2} \quad (2.57)$$

onde  $N$  é o número de pontos experimentais;  $P$  é o número de parâmetros;  $q_{exp,i}$  é a quantidade adsorvida do componente para uma dada concentração  $C_i$ ;  $\overline{q_{exp}}$  é o valor médio da quantidade adsorvida do componente (não é réplica, mas apenas a média geral dos dados da isoterma);  $q_{calc,i}$  é o valor calculado pelo modelo da quantidade adsorvida do componente para uma dada concentração  $C_i$ ;

- O terceiro passo consiste em calcular a distribuição da energia de adsorção, ferramenta esta que é muito utilizada para verificar o comportamento da distribuição de energia em superfícies heterogêneas. Este passo permite selecionar o melhor modelo de isoterma e o mais consistente. Por exemplo, se é utilizada uma isoterma que possui 2 tipos de sítios, a distribuição da energia de adsorção tem que apresentar uma distribuição bimodal da energia de adsorção. Caso esse tipo de comportamento não aconteça, o modelo é descartado;
- O quarto passo consiste na comparação dos perfis dos dados preditos com os dados experimentais. Este procedimento só é feito se, após os três primeiros passos, ainda restarem mais de um modelo capaz de representar os dados experimentais. Neste caso, é verificada a qualidade do ajuste do modelo para os dados de alta e baixa concentração da isoterma, verificando-se qual modelo possui o “ajuste excelente”, conforme apresentado na Figura 2.13 (a). Caso este último passo não consiga selecionar um modelo (ou seja, se mais de um modelo conseguir representar os dados experimentais), a escolha final deverá ser feita com base no senso físico dos parâmetros das isotermas.

Como já mencionado anteriormente, muitas críticas podem ser feitas ao procedimento proposto. Primeiramente, os dados experimentais nunca devem ser transformados, pois isso pode provocar transformações profundas no procedimento de estimação de parâmetros e no conjunto final dos resultados obtidos. Importante observar que essas transformações são feitas já na primeira etapa do procedimento mostrado anteriormente.

Outra falha deste procedimento está relacionada à análise do parâmetro de Fisher que é utilizado. No teste proposto não são levados em conta os erros experimentais; contudo, a falha maior está associada ao denominador da Equação 2.57: para modelos super-parametrizados a diferença entre os valores preditos e os experimentais tende a ser muito pequena, fazendo com que o valor do  $F_{calc}$  fique elevado. No procedimento proposto, quanto maior for o valor do  $F_{calc}$ , melhor será o modelo; logo, os modelos super-parametrizados serão sempre os escolhidos. Finalmente, a Equação 2.57 não pode ser confundida com o teste F de Fisher, dado que o numerador não pode ter jamais a interpretação de uma variância experimental, já que os dados obtidos são obrigatoriamente medidos em condições distintas. Portanto, o uso do parâmetro de Fisher serve apenas para reforçar a escolha do modelo que passa mais perto dos dados experimentais, sem qualquer análise estatística mais aprofundada.

A Tabela 2.3 mostra alguns dos trabalhos que fazem uso da Equação 2.57 para a escolha dos modelos de isotermas de adsorção, modelos estes que são super-parametrizados. Esta tabela mostra a grave conseqüência resultante da utilização da Equação 2.57, que é a escolha de modelos com muitos parâmetros, para que se ajustem perfeitamente aos dados experimentais. Como depois são concebidas explicações fenomenológicas sobre os mecanismos de adsorção, sem uma análise estatística adequada dos modelos, é possível que muitos destes parâmetros não possuam significado estatístico e que as conclusões obtidas sejam meramente especulativas. Uma discussão maior será feita no Capítulo 6, onde é realizado um estudo de caso sobre esse assunto.

Uma outra falha do procedimento apresentado por GRITTI e GUIOCHON (2005a) está relacionada à análise do senso físico dos parâmetros. Parece lícito perguntar como um parâmetro pode ter senso físico, se não há conhecimento sobre a sua significância estatística: Para isso é necessário fazer as réplicas dos experimentos, de modo a conhecer as incertezas experimentais e fornecer estas informações ao processo de estimação, algo que não sendo realizado.

Tabela 2.3 – Trabalhos na área de cromatografia que utilizam a Equação 2.57 como critério para a seleção de modelos.

<b>Autor</b>	<b>Modelo - n° de parâmetros</b>	<b>Periódico</b>	<b>Citações</b>
GRITTI <i>et al.</i> , 2002	BET – 3	J. Chrom. A	64
FELINGER <i>et al.</i> , 2003	Bi Langmuir – 4	J. Chrom. A	88
FELINGER <i>et al.</i> , 2003	Bi Langmuir competitivo – 5	J. Chrom. A	64
GRITTI <i>et al.</i> , 2003	Bi Langmuir – 4	J. Chrom. A	35
GRITTI e GUIOCHON, 2003	Bi Langmuir – 4	J. Chrom. A	37
GRITTI e GUIOCHON, 2004c	Bimoreau – 6	J. Chrom. A	45
GRITTI e GUIOCHON, 2004d	Tetra Langmuir – 8	J. Chrom. A	28
GRITTI e GUIOCHON, 2004e	Bimoreau – 6	J. Chrom. A	31
KIM <i>et al.</i> , 2004	Bilangmuir – 4	J. Chrom. A	13
GRITTI e GUIOCHON, 2005d	Tri moreau – 9	J. Chrom. A	6
KIM e GUIOCHON, 2005a	Tri Langmuir – 6	Anal. Chem.	16
KIM e GUIOCHON, 2005b	Tri Langmuir – 6	J. Chrom. A	10
KIM e GUIOCHON, 2005c	Tetra Langmuir – 8	Anal. Chem.	21
KIM e GUIOCHON, 2005d	Tri Langmuir – 6	Anal. Chem.	17
AHMAD e GUIOCHON, 2006a	Bimoreau – 6	J. Chrom. A	5
AHMAD e GUIOCHON, 2006b	Bimoreau – 6	J. Chrom. A	5
GRITTI e GUIOCHON, 2006b	Tri Langmuir – 6	J. Chrom. A	32
KIM <i>et al.</i> , 2006a	Tri Langmuir – 6	J. Chrom. A	8
KIM <i>et al.</i> , 2006b	Tetra Langmuir – 8	J. Chrom. A	11

## 2.7 – Comentários Finais

O grande problema dos trabalhos que tratam da modelagem de processos cromatográficos e isotermas de adsorção encontrados na literatura é a maneira como a seleção dos modelos de isotermas vem sendo realizada. Os procedimentos propostos visam gerar modelos com uma excelente capacidade de interpolação e se propõe a estudar os fenômenos envolvidos no processo com os modelos obtidos, sem fundamentação estatística. É com base neste cenário que se propõe esta tese. No Capítulo 6 será mostrado como e o quê deve ser feito para corrigir essas falhas

apresentadas até o momento, mostrando a contribuição que esta tese pretende dar ao cenário da determinação de isotermas de adsorção.

### **3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS**

Modelos matemáticos são comumente utilizados para a interpretação dos dados experimentais e para o entendimento do processo. Estes modelos são utilizados para projeto, otimização e controle do processo. Geralmente, os modelos são constituídos por um conjunto de equações (algébricas e/ou diferenciais) que representam as relações entre as variáveis independentes fixadas pelo experimentador e as dependentes fornecidas pelo modelo.

Durante o desenvolvimento do modelo, algumas variáveis não podem ser facilmente medidas, como é o caso dos parâmetros relativos às isotermas de adsorção. De modo a avaliar estas variáveis, chamadas de parâmetros, e assim conferir confiabilidade ao modelo, os parâmetros devem ser estimados a partir dos dados experimentais com auxílio de alguma função objetivo que pondere as distâncias entre as previsões do modelo e os resultados experimentais. Este procedimento de inferência dos parâmetros de um modelo é chamado de estimação dos parâmetros e consiste em ajustar os valores dos parâmetros, de tal forma que as previsões do modelo sejam as mais próximas possíveis dos valores medidos experimentalmente (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Qualquer medida experimental apresenta algum desvio do valor verdadeiro, devido à precisão limitada dos instrumentos de medidas e à presença de efeitos ou fenômenos que foram desconsiderados ou que são desconhecidos. Assim também o são os parâmetros e as previsões realizadas a partir do modelo. O objetivo principal, portanto, deve ser aproximar-se o máximo possível dos valores verdadeiros desconhecidos, respeitando as incertezas experimentais (BOX *et al.*, 1978). Essa definição mostra a importância da realização das réplicas dos experimentos. Somente com a realização de experimentos é possível desvendar os fenômenos envolvidos em um determinado processo. Muitas vezes, a compreensão desses fenômenos é feita com auxílio de modelos. Isso mostra mais uma vez a importância da obtenção de parâmetros com confiabilidade e da caracterização das incertezas experimentais, para que desta forma seja possível inferir sobre os supostos fenômenos envolvidos no processo.

Por meio da experimentação, as dependências e interações entre as variáveis de um processo podem ser observadas e quantificadas de forma controlada, tornando possível o desenvolvimento de novas teorias, para explicar os mecanismos através do qual o processo ocorre ou comprovar e aperfeiçoar teorias já existentes. Para que um objetivo específico seja alcançado com a realização dos experimentos, a utilização do planejamento de experimentos surge como uma ferramenta de importância fundamental. O planejamento de experimentos consiste em determinar as condições experimentais mais adequadas para que os objetivos da experimentação sejam alcançados. Além disso, a definição de experimentos pode ser feita de forma ótima; ou seja, os experimentos podem ser fixados para que os objetivos sejam alcançados com um esforço mínimo, diminuindo assim o número de experimentos, o tempo e o custo da experimentação.

Algumas vezes, as informações preliminares que podem ser agrupadas não são suficientes, particularmente quando um processo novo está sendo investigado. Nestes casos, fica evidente a natureza iterativa da experimentação, em que alguns experimentos são realizados para fornecer um conjunto inicial de informações, que podem ser usadas para o planejamento de novos experimentos, aumentando a quantidade de informações sobre o sistema investigado de forma iterativa, até que os objetivos da investigação sejam alcançados. A realização de um planejamento seqüencial de experimentos permite que, a cada iteração do processo investigativo, seja possível verificar se o conjunto de informações disponível é suficiente ou se mais experimentos devem ser planejados e executados para que os objetivos sejam alcançados. Por isso, a forma com que os experimentos devem ser planejados depende em grande parte do objetivo da investigação. Dessa forma, fica clara a necessidade de definir muito bem o objetivo perseguido, para que os experimentos sejam planejados de forma adequada.

Quando um processo novo está sendo investigado, o conjunto de informações disponíveis é geralmente pequeno e o planejamento de experimentos deve ser feito de forma seqüencial. Uma metodologia interessante a ser aplicada nestes casos consiste em iniciar a investigação com um planejamento fatorial, já que não se conhece como as variáveis independentes do processo influenciam as variáveis dependentes, permitindo assim verificar como ocorre as interações entre as variáveis do processo. A partir dessas informações, torna-se possível propor mecanismos que permitam estabelecer os modelos matemáticos do processo (BOX *et al.*, 1978; BOX e DRAPER, 1987).

A etapa seguinte consiste em propor um planejamento de experimentos para tornar possível a discriminação dos modelos, de modo que ao final desta etapa 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 seqüencial, o modelo matemático obtido seja capaz de fazer previsões precisas sobre processo em questão.

### **3.1 – Estimação de Parâmetros**

O procedimento de estimação de parâmetros pode ser dividido em três etapas: a síntese da função objetivo, a minimização da função objetivo e a análise estatística dos resultados. A seguir serão abordados alguns aspectos relacionados a cada uma destas etapas (SCHWAAB e PINTO, 2007).

#### **3.1.1 – Síntese da Função Objetivo**

Uma definição estatisticamente rigorosa da função objetivo é um ponto de fundamental importância para o procedimento de estimação de parâmetros. É a partir da definição da função objetivo que as análises estatísticas dos resultados podem ser feitas com o rigor necessário. Uma forma de introduzir uma interpretação estatística no procedimento de estimação de parâmetros é usar o método da máxima verossimilhança. Como as variáveis medidas experimentalmente estão sujeitas aos erros, estas podem ser vistas como variáveis aleatórias, descritas por uma função de densidade de probabilidade:

$$P(z^e; z^*, V_e) \tag{3.1}$$

que fornece a probabilidade de se obterem os valores experimentais  $z^e$ , dados os valores reais desconhecidos  $z^*$  e uma medida do erro experimental  $V_e$  (matriz de covariância dos desvios experimentais). O método da máxima verossimilhança consiste em maximizar esta probabilidade, dadas as restrições do modelo

$$f(z, \theta) = 0 \tag{3.2}$$

onde  $z$  é um vetor que contém as variáveis independentes e dependentes,  $f$  é um vetor com as equações do modelo e  $\theta$  é um vetor que contém os parâmetros dos modelos.

Admitindo que o modelo seja perfeito e que os experimentos são bem feitos, de modo que seja plausível admitir que os resultados experimentais obtidos sejam os mais prováveis, parece razoável variar os parâmetros de forma a maximizar a probabilidade de observar os resultados experimentais obtidos (BARD, 1974). Assim, como o modelo é considerado perfeito, os valores reais e desconhecidos  $z^*$  podem ser considerados iguais aos valores calculados a partir do modelo, já que este é considerado perfeito, representados por  $z^m$ .

Por outro lado, a definição da função de densidade de probabilidades não é uma tarefa trivial, pois para isso um conjunto muito grande de experimentos seria necessário. Como a realização de experimentos é frequentemente custosa e pode levar muito tempo, a opção mais comum é admitir que os dados experimentais seguem uma distribuição normal de probabilidade, haja vista que também é muito difícil mostrar se um conjunto de dados é ou não é normalmente distribuído (RATKOWSKY, 1990). Além disto, esta hipótese é geralmente razoável por causa das características intrínsecas da distribuição normal, que são (BARD, 1974):

- Geralmente apresenta um comportamento próximo ao de muitas medidas experimentais reais;
- Com o aumento do número de medidas, muitas distribuições aproximam-se da distribuição normal;
- Dadas a média e a variância de um conjunto de medidas e usando os conceitos do cálculo variacional, é possível mostrar que a distribuição normal é a que a insere a menor quantidade de informações extras ao problema;
- A facilidade no tratamento matemático, que permite a definição das distribuições  $\chi^2$  e F, de fundamental importância para o estabelecimento de intervalos de confiança dos parâmetros e para o teste da qualidade do ajuste do modelo aos dados.

Assim, admitindo-se que os desvios experimentais sigam a distribuição normal, o método da máxima verossimilhança consiste em maximizar a seguinte função:

$$L(z^m, \theta) = \frac{(2\pi)^{-N/2}}{\sqrt{\det(V_e)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z^e - z^m)^T V_e^{-1}(z^e - z^m)\right] \quad (3.3)$$

onde  $N$  é o número total de medidas e  $V_e$  é a matriz de covariâncias dos erros experimentais. Maximizar a Equação 3.3 é o mesmo que minimizar a função:

$$S(z^m, \theta) = (z^e - z^m)^T V_e^{-1}(z^e - z^m) \quad (3.4)$$

Se os experimentos são realizados de forma independente, os termos da matriz de covariâncias  $V_e$  que correlacionam as variáveis de diferentes experimentos são nulos. Assim, pode-se rescrever a função objetivo como:

$$S(z^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} (z^e - z^m)^T V_e^{-1}(z^e - z^m) \quad (3.5)$$

onde  $i$  denota o experimento e  $NE$  é o número total de experimentos.

É muito comum dividir o vetor das variáveis  $z$  em dois outros vetores: o das variáveis independentes  $x$  e o das variáveis dependentes  $y$ . Geralmente, os valores das variáveis independentes são controlados, de forma a observar o efeito que exercem sobre as variáveis dependentes. Por outro lado, a medição das variáveis independentes não deve influenciar a medição das variáveis dependentes, já que geralmente resultam de procedimentos de medida independentes. Desta forma, a correlação entre as variáveis independentes e dependentes pode ser desprezada e a Equação 3.5 pode ser rescrita como:

$$S(x^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} [y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)]^T V_{y_i}^{-1} [y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)] + \sum_{i=1}^{NE} (x_i^e - x_i^m)^T V_{x_i}^{-1} (x_i^e - x_i^m) \quad (3.6)$$

onde  $V_{x_i}$  e  $V_{y_i}$  são as matrizes de covariâncias dos desvios experimentais relacionados às variáveis independentes e às variáveis dependentes, respectivamente, em cada condição experimental  $i$ .

É interessante observar que a Equação 3.6 mostra de forma clara que os desvios em ambos os grupos de variáveis podem ser considerados durante a estimação de

parâmetros. Entretanto, deve-se observar que os valores de  $y^m$  são calculados a partir de um modelo, dados os parâmetros  $\theta$  e as variáveis independentes  $x^m$ . Geralmente, os desvios nas variáveis independentes são descartados, já que estas variáveis podem ser controladas com certa precisão. Em experimentos conduzidos em escala laboratorial, as variáveis independentes têm seus valores controlados com maior cuidado. Dessa forma, os erros nestas variáveis podem ser desconsiderados (ou seja,  $x^m = x^e$ ), resultando na seguinte equação:

$$S(x^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} [y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)]^T V_{y_i}^{-1} [y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)] \quad (3.7)$$

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 pode ser reescrita em uma forma conhecida como função de mínimos quadrados ponderados:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (3.8)$$

onde  $NY$  é o número de variáveis dependentes e  $\sigma_{ij}^2$  é a variância associada à medida da variável dependente  $j$  no experimento  $i$ .

Admitindo que o erro das variáveis dependentes seja constante (ou seja, que é o mesmo para todas as variáveis dependentes e em todos os experimentos) chega-se à conhecida função de mínimos quadrados:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2 \quad (3.9)$$

Isto assegura uma interpretação estatística ao método de mínimos quadrados, conforme descrito por Gauss. Entretanto, ao longo do desenvolvimento acima realizado foram consideradas diversas hipóteses, as quais devem ser satisfeitas para que o método de mínimos quadrados tenha real interpretação estatística. Deve ser observado que a soma das diferentes variáveis foi removida, já que o uso da função de mínimos

quadrados não é apropriado em problemas multivariáveis, devido às óbvias diferenças entre as grandezas das respostas e à confusão resultante da soma de variáveis com diferentes unidades físicas. É a matriz  $V$  que fornece uma normalização adequada e o adimensionamento de cada termo da soma. É importante ressaltar a importância da matriz de covariâncias das medidas experimentais. Frequentemente a matriz de covariâncias dos erros experimentais é totalmente ou parcialmente desconhecida, o que é particularmente verdadeiro quando os desvios experimentais são correlacionados.

Deve-se ressaltar que a matriz de erros pode revelar importantes aspectos a respeito do problema em questão. Por exemplo, no trabalho de LARENTIS *et al.* (2003) a análise da matriz dos erros experimentais possibilitou a obtenção de informações sobre o mecanismo da reação estudada. Já CERQUEIRA *et al.* (1999) e RAWET *et al.* (2001) mostraram a importância de considerar os erros experimentais durante a avaliação de catalisadores de craqueamento catalítico e, em particular, de considerar os efeitos que as covariâncias entre as variáveis podem causar nesta avaliação.

Para finalizar, é importante ainda estar ciente das hipóteses que foram admitidas para a definição da função objetivo, já que os resultados obtidos no procedimento de estimação de parâmetros estão sujeitos à validade destas hipóteses. Dessa forma, a definição adequada da matriz de erros experimentais constitui o primeiro passo para que o procedimento de estimação de parâmetros forneça resultados confiáveis.

### **3.1.2 – A Minimização da Função Objetivo**

É importante observar que, uma vez definidos a função objetivo, o modelo e os dados experimentais, a etapa seguinte consiste na minimização desta função por intermédio da busca de um conjunto de parâmetros para o qual a função atinja o menor valor possível. Porém, esta tarefa pode ser muito difícil: pode haver muitos dados experimentais, os modelos podem ter comportamento fortemente não lineares, a função objetivo pode ter múltiplos mínimos locais, os parâmetros podem estar correlacionados (a matriz Hessiana pode ser mal condicionada e difícil de inverter), o número de parâmetros pode ser elevado, os modelos podem ter caráter fortemente não linear. Essas características podem tornar a minimização da função objetivo uma tarefa não trivial (SCHWAAB e PINTO, 2007).

A solução analítica do problema de minimização só é possível nos casos em que a função objetivo não considera os desvios nas variáveis independentes e que o modelo

é linear nos parâmetros. Por isto, a maioria dos problemas encontrados na engenharia, a minimização da função objetivo deve ser realizada com auxílio de um método numérico iterativo. Os métodos de otimização podem ser classificados genericamente em três grupos: os métodos com derivadas, os métodos de busca direta, e os métodos não determinísticos. Uma discussão sobre as vantagens e desvantagens sobre os métodos de otimização foge do escopo deste trabalho; entretanto, uma discussão mais aprofundada sobre o assunto pode ser encontrada nos trabalhos de EDGAR e HIMMELBLAU (1989) SCHWAAB (2005).

Neste trabalho será utilizado um método híbrido de otimização, que consiste de uma busca inicial do ótimo global por um método heurístico (enxame de partículas) e posterior refinamento por um método com derivadas (Gauss-Newton).

O método do Enxame de Partículas consiste em um algoritmo de otimização heurística inspirado no comportamento gregário de animais (peixes, pássaros, etc.). Proposto por KENNEDY e EBERHART (1995), este método consiste na otimização de uma função objetivo por meio da troca de informações entre os elementos (partículas) do grupo, resultando em um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional.

O movimento de cada partícula em cada iteração corresponde à soma de três termos distintos: o primeiro é um termo relativo à inércia da partícula e que traduz o modo com que a partícula vem se movendo; o segundo é um termo relativo à atração da partícula ao melhor ponto que já encontrou; e o terceiro termo é relativo à atração da partícula ao melhor ponto que todo o grupo (ou uma parte do grupo) já encontrou. O algoritmo original sofreu uma alteração, proposta por SHI e EBERHART (1998), que consistiu na introdução de um novo parâmetro, chamado de peso de inércia ou fator de inércia, que pondera o termo relativo à velocidade prévia da partícula. Apesar de outras modificações terem sido também propostas, é esta versão a mais utilizada na literatura.

Desta forma, as equações recursivas do método são as seguintes:

$$v_{i,d}^{k+1} = w \cdot v_{i,d}^k + c_1 \cdot r_1 \cdot (p_{i,d}^k - x_{i,d}^k) + c_2 \cdot r_2 \cdot (p_{global,d}^k - x_{i,d}^k) \quad (3.10)$$

$$x_{i,d}^{k+1} = x_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (3.11)$$

onde os índices  $k$ ,  $i$  e  $d$  denotam, respectivamente, a iteração, a partícula e a direção de busca;  $v$  é a velocidade e  $x$  a posição no espaço de busca;  $c_1$  e  $c_2$  são duas constantes

positivas, chamadas respectivamente de parâmetro cognitivo e social;  $w$  é o peso de inércia;  $r_1$  e  $r_2$  são dois números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo  $[0, 1]$  e são sempre diferentes para cada direção, partículas e iteração;  $p_i$  é o melhor ponto encontrado pela partícula  $i$  e  $p_{global}$  é o melhor valor encontrado por todo enxame.

O método do Enxame de Partículas apresenta uma característica interessante 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. Além disso, o caráter global ou local da busca pode ser facilmente controlado por meio da alteração dos valores dos parâmetros de busca, em particular do peso de inércia  $w$ .

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. Entretanto, SCHWAAB *et al.* (2008) mostraram que estes pontos podem ser utilizados para a determinação da região de confiança dos parâmetros, sem a necessidade de aproximações, como será visto com maiores detalhes na próxima seção. Desta forma, a principal desvantagem dos algoritmos não determinísticos é transformada em uma vantagem, já que permite uma análise estatística mais rigorosa dos resultados.

Os métodos com derivadas são aqueles que, como o próprio nome já diz, utilizam o cômputo de derivadas para a minimização da função objetivo. O método de Newton, Equação 3.12, faz uso do vetor gradiente e da matriz Hessiana da função objetivo (ou seja, as derivadas de segunda ordem).

$$\theta^{k+1} = \theta^k - \lambda^k \left( H_{\theta}^k \right)^{-1} \cdot \nabla S_{\theta}^k \quad (3.12)$$

onde  $k$  indica a iteração,  $\theta$  é o vetor dos parâmetros,  $\nabla S_{\theta}$  é o vetor gradiente (vetor que contém as derivadas primeiras),  $H_{\theta}$  é a matriz Hessiana (matriz que contém as derivadas segundas) e  $\lambda$  é o tamanho do passo que é dado na direção definida pelo produto da inversa da matriz Hessiana com o vetor gradiente. Esta equação mostra que, a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros, os mesmos podem ser recalculados até que a convergência seja alcançada.

Gauss propôs uma aproximação para o cálculo da matriz Hessiana, válida especificamente para alguns problemas de estimação de parâmetros. Considerando

como função objetivo a Equação 3.7 (ou seja, na ausência de erros na variável independente e na ausência de correlação entre os experimentos), os elementos  $h_{ij}$  da matriz Hessiana podem ser descritos por:

$$h_{rs} = -2 \sum_{i=1}^{NE} [y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)]^T V_{y_i}^{-1} \left( \frac{\partial^2 y_i^m}{\partial \theta_r \partial \theta_r} \right) + 2 \sum_{i=1}^{NE} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta_s} \right)^T V_{y_i}^{-1} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta_s} \right) \quad (3.13)$$

A aproximação consiste em desprezar o primeiro termo da direita da Equação 3.13, considerando a hipótese de que os desvios entre os valores experimentais e a predição do modelo são pequenos e flutuam em torno do zero. Assim, a matriz Hessiana pode ser aproximada por:

$$H \approx 2 \sum_{i=1}^{NE} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta_s} \right)^T V_{y_i}^{-1} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta_s} \right) \quad (3.14)$$

Geralmente, quando a aproximação de Gauss é usada num 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.

### 3.1.3 – Análise Estatística dos Resultados

Para conduzir a análise estatística dos resultados, é necessário, antes de tudo, que a função objetivo minimizada tenha sido formulada de acordo com as hipóteses mostradas em parágrafos anteriores. Quando isto é feito, a própria função objetivo pode ser interpretada como uma variável aleatória que segue uma certa distribuição de probabilidades, conferindo consistência à análise estatística dos resultados. A primeira análise estatística que pode ser feita corresponde ao próprio valor mínimo da função objetivo. Assim, 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  $\chi^2$  (chi-quadrado), possibilitando a interpretação

estatística da função objetivo com base nesta distribuição. O intervalo de confiança para a função objetivo pode então ser definido como (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\chi^2_{N-NP}\left(\frac{1-\alpha}{2}\right) < S(\hat{\theta}) < \chi^2_{N-NP}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right) \quad (3.15)$$

onde  $S(\hat{\theta})$  é o valor mínimo encontrado para a função objetivo,  $\alpha$  é o nível de confiança e  $N - NP$  é o número de graus de liberdade para o cálculo dos limites inferior (em  $\frac{1-\alpha}{2}$ ) e superior (em  $\frac{1+\alpha}{2}$ ) da distribuição  $\chi^2$ .

Quando o valor mínimo da função objetivo encontra-se dentro dos limites definidos na Equação 3.15, 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  $\chi^2$ , 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  $\chi^2$ , o modelo descreve os valores experimentais com uma precisão muito superior à dos erros experimentais, indicando uma possível super-parametrização do modelo.

Como a estimação dos parâmetros é feita com base em dados corrompidos por erro experimental, não é possível obter parâmetros absolutamente corretos, mas sim faixas de parâmetros admissíveis segundo algum critério estatístico. 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).

Como é feito em relação aos dados experimentais, tradicionalmente admite-se que os parâmetros se comportam como variáveis aleatórias normalmente distribuídas, sendo a incerteza destes parâmetros definida pela matriz de covariâncias 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):

$$V_{\theta} = \left[ \sum_{i=1}^{NE} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta} \right)^T V_y^{-1} \left( \frac{\partial y_i^m}{\partial \theta} \right) \right]^{-1} \quad (3.16)$$

onde  $V_y$  é a matriz de covariâncias experimental,  $V_\theta$  é a matriz de covariâncias dos parâmetros e  $y^m$  corresponde à variável dependente calculada com os valores estimados dos parâmetros. Os elementos da diagonal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros correspondem às variâncias de cada estimativa dos parâmetros, as quais podem ser usadas para a definição de intervalos de confiança dos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\hat{\theta}_r + u\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} < \theta_r < \hat{\theta}_r + u\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} \quad (3.17a)$$

$$\hat{\theta}_r + t_{N-NP}\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} < \theta_r < \hat{\theta}_r + t_{N-NP}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} \quad (3.17b)$$

onde  $v_{rr}$  é o elemento  $rr$  da diagonal da matriz de covariâncias dos parâmetros (Equação 3.16) e corresponde à variância do parâmetro  $\theta_r$ ;  $u\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$  e  $u\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)$  são os limites superior e inferior da variável com distribuição normal, com média 0 e variância 1 e  $t_{N-NP}\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$  e  $t_{N-NP}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)$  são os limites inferior e superior da variável com distribuição t-Student com  $N-NP$  graus de liberdade. A Equação 3.17b pode ser considerada uma forma mais conservadora, já que leva a um intervalo maior quando o número de graus de liberdade é pequeno. É importante observar que ambas as Equações 3.17a e 3.17b definem um intervalo de confiança simétrico, sendo o ponto central o valor estimado.

É interessante observar que, mesmo quando a matriz dos erros experimentais é diagonal (ou seja, as medidas são independentes), se o modelo é não linear, a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros é cheia, indicando que existe uma dependência entre as estimativas dos parâmetros. Os elementos de fora da diagonal principal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros são as covariâncias de cada par de estimativas dos parâmetros. Para facilitar a análise desta dependência, são calculadas as correlações entre as estimativas dos parâmetros:

$$p_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sqrt{v_{ii}v_{jj}}} \quad (3.18)$$

onde  $v_{ij}$ ,  $v_{ii}$  e  $v_{jj}$  são elementos da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros. A correlação entre as estimativas dos parâmetros pode assumir valores entre  $-1$  e  $+1$ . Quanto maior esse valor, em termos absolutos, maior é a correlação. Deve ser observado ainda que a correlação entre as estimativas dos parâmetros faz com que somente a definição dos intervalos de confiança (Equações 3.17a e 3.17b) seja insuficiente para a completa caracterização estatística das estimativas dos parâmetros, como será discutido adiante.

Assim, sob a hipótese de que os erros dos parâmetros seguem uma distribuição normal, admitindo válida a aproximação linear do modelo em relação aos parâmetros, a região de confiança dos parâmetros tem uma forma elíptica e pode ser obtida com auxílio da seguinte equação (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$(\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \leq \chi_{NP, \alpha}^2 \quad (3.19)$$

Entretanto, rigorosamente, a matriz de covariâncias dos parâmetros não é conhecida com exatidão, já que é determinada por um certo número limitado de experimentos, que representam apenas uma amostra de todos os possíveis experimentos. Além disso, a matriz de erros experimentais é, quando disponível, também baseada em um conjunto pequeno de dados experimentais. Portanto, de um ponto de vista mais rigoroso, a região de confiança deve ser redefinida como (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$(\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \leq s(\hat{\theta}) \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^{\alpha} \quad (3.20)$$

onde  $F_{NP, N - NP}^{\alpha}$  é o valor do limite superior da distribuição  $F$  com  $NP$  e  $N - NP$  graus de liberdade e com um nível de confiança  $\alpha$ .

Embora as regiões obtidas pelas Equações 3.19 e 3.20 sejam exatas apenas para modelos lineares, estas regiões são simétricas em relação ao ponto estimado, facilitando a interpretação geométrica. Adicionalmente, toda região é definida pelo ponto mínimo e

pela matriz de covariâncias dos parâmetros, o que facilita a utilização desta região para procedimentos subseqüentes ao da estimação, como o planejamento de experimentos (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Quando a aproximação linear do modelo e, conseqüentemente, a aproximação quadrática da função objetivo não apresenta boa qualidade, os resultados obtidos pela Equação (3.20) podem levar a conclusões equivocadas sobre os parâmetros e sobre a região de confiança. Na literatura existem alguns trabalhos que procuram determinar de forma mais precisa o intervalo e a região de confiança dos parâmetros (BEALE, 1960; WILLIAMS, 1962; HALPERIN, 1962; HARTLEY, 1964). Entretanto, DONALDSON e SCHNABEL (1987) compararam com o auxílio de extensivas simulações as regiões de confiança obtidas por diferentes métodos e não conseguiram observar diferenças significativas entre as regiões obtidas pelos métodos exatos e as obtidas por um método chamado de razão de verossimilhança, apesar de este ser um método aproximado.

A região de confiança determinada por meio da região de verossimilhança é definida pelos conjuntos de parâmetros que satisfazem a seguinte equação:

$$S(\theta) \leq S(\hat{\theta}) \left( 1 + \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^{\alpha} \right) \quad (3.21)$$

Além de obter regiões de confiança muito próximas das regiões exatas, como observado por DONALDSON e SCHNABEL (1987), a utilização da Equação (3.21) em conjunto com um método heurístico de otimização, como o Enxame de Partículas, permite a obtenção da região de confiança simultaneamente à minimização da função objetivo, já que os pontos previamente avaliados para a minimização podem ser usados para construir a região de confiança (SCHWAAB, 2005; SCHWAAB *et al.*, 2008). Desta forma, é possível realizar uma análise estatística mais adequada dos parâmetros estimados, sem impor a forma elíptica à região de confiança. Além disso, como os pontos usados para a construção da região de confiança de verossimilhança já foram previamente calculados para a minimização da função objetivo, o custo computacional adicional é muito pequeno, limitando-se apenas à seleção dos pontos que satisfazem a Equação (3.21).

Segundo a Equação 3.21, para um número muito grande de pontos experimentais, a hiperelipse fica limitada por um pequeno conjunto de valores e o erro paramétrico é pequeno. Isto acontece mesmo em casos em que o modelo não descreve

adequadamente os resultados experimentais. Ou seja, parâmetros bem estimados não são “sinônimos” de modelos adequados. Alguns testes estatísticos podem ser empregados para avaliar a adequação dos modelos aos resultados experimentais, conforme mostrado a seguir (ALBERTON, 2010).

### **3.2 – Planejamento Seqüencial de Experimentos**

Neste trabalho as técnicas de planejamento de experimentos serão utilizadas para entender os fenômenos que estão envolvidos nos mecanismos de adsorção, e, a partir destas informações, realizar o projeto de novas condições de operação em sistemas cromatográficos. Logo, é necessário utilizar técnicas de planejamento de experimentos visando à discriminação de modelos de isotermas de adsorção, pois como foi mostrado no Capítulo 2, existem vários modelos possíveis e os modelos super-parametrizados têm sido privilegiados. Além disso, como as incertezas paramétricas não têm sido reportadas na literatura relacionada à cromatografia líquida preparativa, os parâmetros do modelo verdadeiro ou que melhor descreve os resultados experimentais, utilizando a discriminação de modelos, devem ser estimados de forma precisa. Para isso, faz-se uso dos procedimentos de planejamento de experimentos seqüenciais para estimação precisa dos parâmetros.

Os objetivos perseguidos são atingidos por meio da constante atualização dos parâmetros dos modelos, à medida que são realizados os experimentos. Com os dados experimentais disponíveis até o momento, as técnicas de planejamento permitem avaliar as melhores regiões experimentais para que se atinjam objetivos especificados, como discriminar modelos ou estimar de forma precisa os parâmetros do modelo. O esforço experimental deve ser constantemente avaliado, sendo necessário rever a estratégia, caso o esforço experimental seja demasiadamente excessivo.

Outra informação necessária é a precisão de cada medida experimental. Contudo, geralmente o comportamento do erro experimental nas diferentes condições de experimentação não é conhecido. Esta informação é negligenciada na maior parte dos casos pelo experimentador, o que é um erro. A falta de conhecimento a respeito das incertezas experimentais do sistema em estudo faz com que as técnicas de planejamento e estimação se tornem falhas, devido ao fato do experimentador não levar em conta os erros experimentais do sistema em estudo.

Quando se dá início ao planejamento seqüencial de experimentos, geralmente são realizados alguns experimentos exploratórios iniciais. A escolha destes experimentos é normalmente realizada com base em planejamentos fatoriais. De posse de experimentos iniciais (e de modelos possíveis), pode ser feita a estimação dos parâmetros e a análise da qualidade do ajuste obtido com os diferentes modelos. 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 (SCHWAAB, 2007).

A seguir serão abordados alguns aspectos relacionados às técnicas de planejamento seqüenciais para discriminação de modelos e estimação e parâmetros precisos.

### **3.2.1 – Planejamento para a Discriminação de Modelos**

A discriminação entre modelos matemáticos é um procedimento de grande interesse na engenharia química, em especial para a determinação de mecanismos cinéticos (BOX e HILL, 1967; BUZZI-FERRARIS, 1999). Como mostrado no Capítulo 2, a discriminação de modelos pode ser muito útil no “mundo” da cromatografia. Entretanto, o procedimento que deve ser usado para escolher um modelo como o melhor de todos os modelos não é uma tarefa trivial. Para que a escolha seja feita de forma consistente, é necessário que esta esteja fundamentada em conceitos estatísticos.

O principal fator que diz se um modelo é melhor que outro é a capacidade que cada modelo tem de representar os dados experimentais, sempre de acordo com o erro experimental. Assim, através do procedimento de estimação de parâmetros, cada modelo deve ser ajustado aos dados experimentais e a escolha de um ou outro modelo deve ser baseada no valor da função objetivo, que é uma medida da qualidade do ajuste de cada modelo. O planejamento de experimentos para a discriminação de modelos tem como objetivo determinar as condições experimentais que maximizam o potencial de

discriminação entre os modelos. Além disso, é interessante utilizar um planejamento seqüencial, em que após cada experimento todos os modelos são reavaliados, aumentando o conjunto de informações para o planejamento seguinte e possibilitando o descarte de modelos que já se mostram inadequados (SCHWAAB, 2007).

O fluxograma mostrado na Figura 3.1 prevê dois cenários: o primeiro consiste na obtenção de somente um único modelo adequado e o procedimento termina em FIM; o segundo consiste na verificação de que não é possível discriminar os modelos (isto é, na região experimental considerada, nenhuma condição é capaz de promover a discriminação entre os modelos) e o procedimento termina em PARE. Neste segundo caso, o objetivo da discriminação entre os modelos não pode ser alcançado, o que, apesar de ruim, é um resultado perfeitamente plausível. Isso ocorre quando os modelos apresentam desempenhos muito próximos na região experimental estudada ou quando o erro experimental é muito grande. Quando isto ocorre, pode ser necessário reavaliar todo o procedimento, verificar a possibilidade de expandir a região experimental e/ou procurar diminuir o erro experimental (SCHWAAB, 2007).

Apesar dos procedimentos propostos na literatura para discriminação de modelos diferirem tanto na avaliação da adequação dos modelos quanto no critério de planejamento dos experimentos, o fluxograma apresentado na Figura 3.1 representa de uma forma geral os procedimentos de planejamento de experimentos usados para a discriminação de modelos.

O trabalho de HUNTER e REINNER (1965) foi pioneiro na análise do problema de planejamento seqüencial de experimentos para a discriminação de modelos. Segundo os autores, 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. Assim, deve ser buscada a condição experimental que maximize a Equação 3.22.

$$D_{1,2}(x_{N+1}) = [\hat{y}_1(x_{N+1}) - \hat{y}_2(x_{N+1})]^2 \quad (3.22)$$

onde  $D_{1,2}(x_{N+1})$  é o discriminante entre os modelos 1 e 2,  $x_{N+1}$  é a condição experimental que maximiza  $D_{1,2}(x_{N+1})$ ,  $\hat{y}_1(x_{N+1})$  é o resultado simulado para o modelo 1 na condição  $x_{N+1}$  e  $\hat{y}_2(x_{N+1})$  é o resultado simulado para o modelo 2 na condição  $x_{N+1}$ .

Deve ser observado que rigorosamente o discriminante  $D_{1,2}(x_{N+1})$  é função, além da nova condição experimental  $x_{N+1}$ , das estimativas dos parâmetros dos dois modelos, já que estas estimativas são usadas na predição de cada modelo. Estas estimativas, por sua vez, dependem dos  $N$  experimentos disponíveis e do procedimento de estimação utilizado.

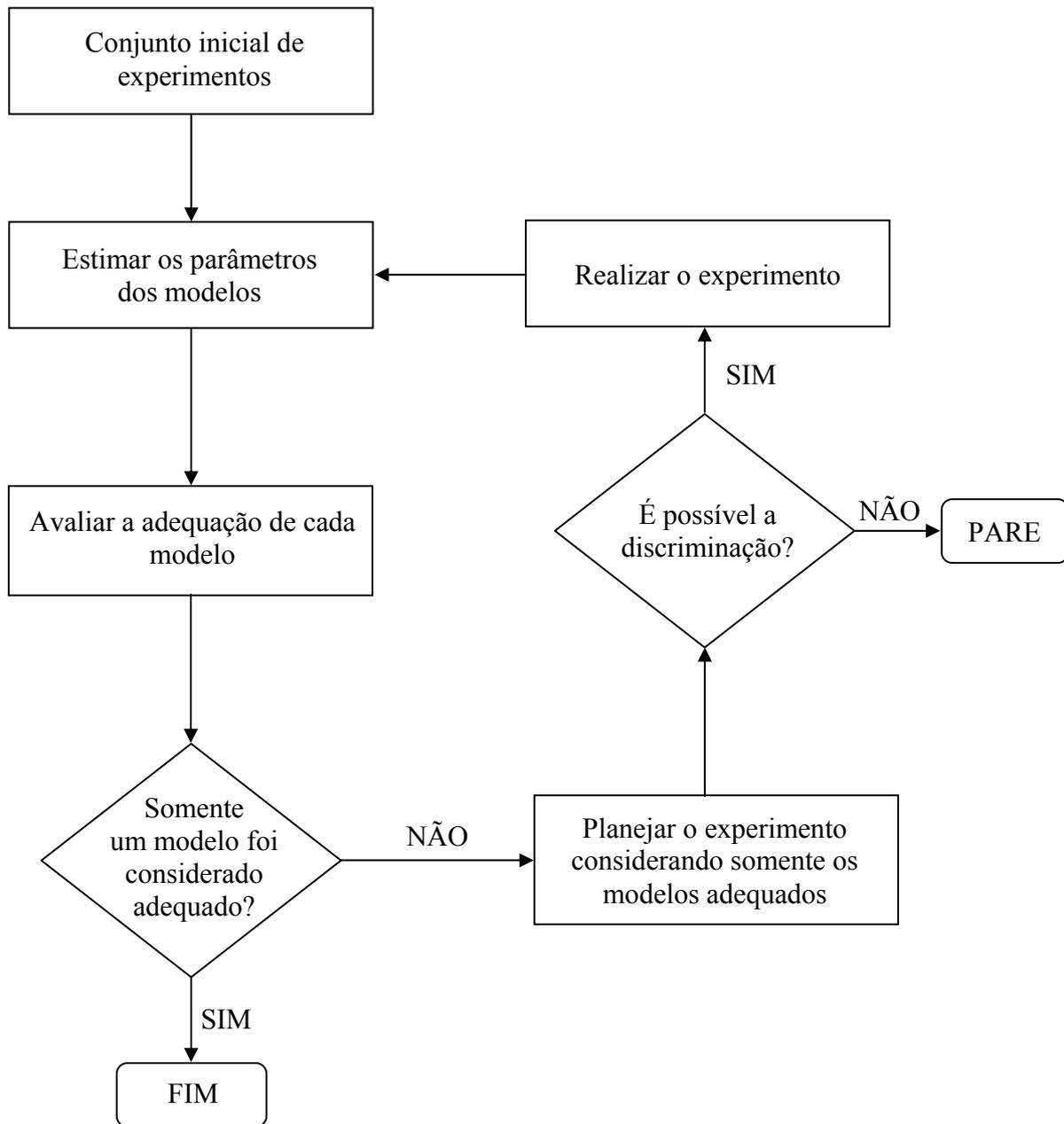


Figura 3.1 – Fluxograma de um planejamento seqüencial de experimentos para a discriminação de modelos.

Apesar de ser aplicável apenas para a discriminação entre dois modelos, o critério proposto pode ser facilmente estendido para a discriminação entre  $M$  modelos (FROMENT, 1975), de acordo com a seguinte equação:

$$D(x_{N+1}) = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})]^2 \quad (3.23)$$

Uma outra forma de estender o método de HUNTER e REINER (1965) foi desenvolvida por Roth (REILLY, 1970; PRITCHARD e BACON, 1978), fazendo uso de probabilidades para cada modelo e considerando o produto das diferenças absolutas entre as respostas dos vários pares de modelos, de acordo com a seguinte equação:

$$D(x_{N+1}) = \sum_{m=1}^M P_m \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^M [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})] \quad (3.24)$$

onde  $P_m$  é a probabilidade posterior do modelo  $m$ , calculada de acordo com a Teoria Bayesiana. A probabilidade  $P_m$  do modelo  $m$  pode ser obtida como função do desempenho do modelo para explicar os dados experimentais disponíveis.

Um aspecto desconsiderado nos discriminantes propostos por HUNTER e REINER, ROTH e outros 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.

A Figura 3.2 ilustra um caso de discriminação entre dois modelos rivais. Segundo os discriminantes apresentados até o momento, o ponto escolhido para o próximo experimento seria o maior valor de  $x$ ; contudo, nesta região os erros associados sugerem que este ponto não seria o mais adequado para a discriminação entre os modelos.

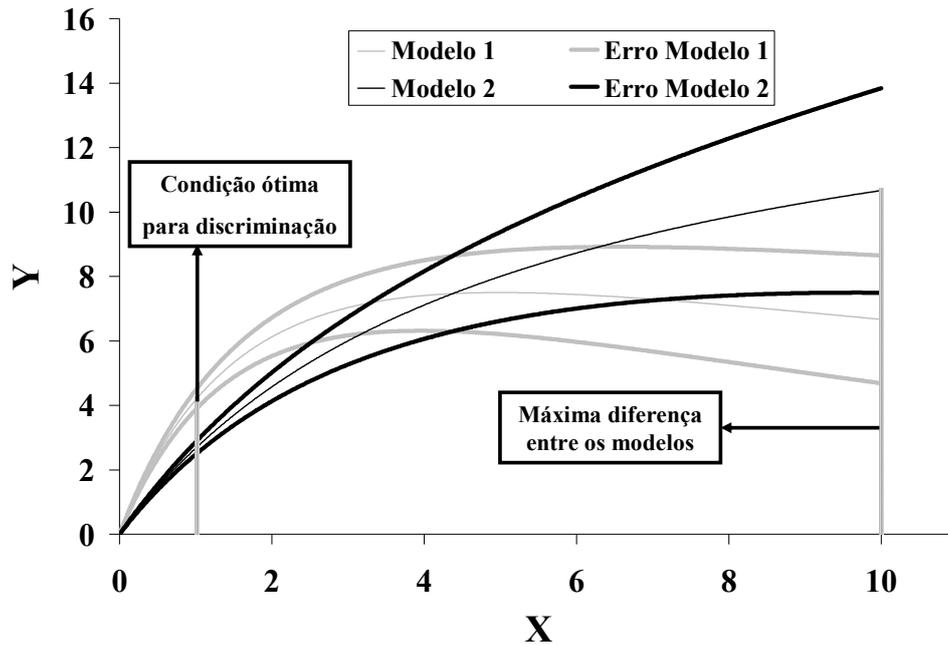


Figura 3.2 - Ilustração da influência do erro de predição e erro experimental para um problema de discriminação entre dois modelos rivais (ALBERTON, 2010).

Tendo em vista a necessidade de considerar as variâncias das flutuações experimentais no critério de planejamento para discriminação de modelos, baseados nos resultados da Teoria de Informação e com um enfoque Bayesiano, BOX e HILL (1967) propuseram um novo procedimento para a discriminação dos modelos, como mostra a Equação 3.25. O procedimento é baseado nas probabilidades relativas de cada modelo.

$$\begin{aligned}
 D(x_{N+1}) = & \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M P_{m,N} P_{n,N} \left[ \frac{(\sigma_m^2(x_{N+1}) - \sigma_n^2(x_{N+1}))^2}{(\sigma^2(x_{N+1}) + \sigma_m^2(x_{N+1})) \cdot (\sigma^2(x_{N+1}) + \sigma_n^2(x_{N+1}))} \right] + \\
 & + [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})]^2 \left[ \frac{1}{\sigma^2(x_{N+1}) + \sigma_m^2(x_{N+1})} + \frac{1}{\sigma^2(x_{N+1}) + \sigma_n^2(x_{N+1})} \right] \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

onde  $P_{m,N}$  é a probabilidade do modelo  $m$  após a realização de  $N$  experimentos,  $\sigma^2$  a variância experimental e  $\sigma_m^2$  é a variância de predição do modelo  $m$ . Deve ser observado que, além das predições, as variâncias experimentais e de predição também dependem da nova condição experimental  $x_{N+1}$ . As probabilidades de cada modelo podem ser

atualizadas após a execução de cada um dos experimentos com a aplicação do Teorema de Bayes, como mostra a equação abaixo:

$$P_{m,N+1} = \frac{P_{m,N} P_{m,N+1}}{\sum_{n=1}^M P_{m,N} P_{m,N+1}} \quad (3.26)$$

onde  $P_{m,N+1}$  é a função de densidade de probabilidade associada com a  $(N+1)$ -ésima observação, admitindo o modelo  $m$  como correto.

De acordo com o procedimento proposto por BOX e HILL (1967), a nova condição experimental deve ser selecionada de modo a maximizar a Equação 3.25, enquanto a adequação de cada modelo deve ser avaliada pela sua probabilidade, que é atualizada após cada experimento com auxílio da Equação 3.26. Uma característica interessante deste procedimento é que o planejamento experimental e avaliação dos modelos são realizados simultaneamente (HILL, 1978), já que as probabilidades dos modelos são usadas no planejamento e na avaliação dos modelos.

O discriminante apresentado na Equação 3.25 busca a região de maior mudança no valor da entropia, de forma a obter a máxima informação sobre o sistema. Trabalhos de REILLY (1970) e FEDOROV (1972) apresentam variantes do discriminante proposto por BOX e HILL (1967). Contudo, nos exemplos analisados por estes autores não foram detectadas diferenças significativas em relação ao desempenho obtido com o discriminante apresentado na Equação 3.25, além disso a atualização da probabilidade segundo a estatística Baesiana não parece adequada.

BUZZY-FERRARIS e FORZATTI (1983) demonstraram que os resultados obtidos para a probabilidade dos modelos, segundo a Equação 3.26, 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. Outro problema do discriminante proposto por BOX e HILL, salientado por BUZZY-FERRARIS e FORZATTI (1983), é o fato de que valores altos da variabilidade experimental podem elevar o valor do discriminante. Assim, o experimentador pode ser informado de que o melhor ponto experimental é aquele que apresenta o maior erro associado, o que é obviamente um absurdo.

Alguns trabalhos descrevem a utilização de discriminantes para planejamentos iniciais, quando não se dispõe de um conjunto inicial de experimentos. Alguns trabalhos de FEDOROV (ATKINSON e FEDOROV, 1975a; ATKINSON e FEDOROV, 1975b; FEDOROV e PAZMAN, 1968) propõem planejamentos, considerando que um dos modelos rivais é verdadeiro. No procedimento proposto por ATKINSON e FEDOROV (1975b), admite-se que um modelo é verdadeiro e que seus parâmetros são conhecidos. O conjunto de  $N$  experimentos a ser realizado deve ser definido para maximizar a seguinte função:

$$\Delta_2(x) = \max_x \left\{ \min_{\theta_2} \sum_{k=1}^N [y_1(x_k, \theta_1) - y_2(x_k, \theta_2)] \right\} \quad (3.27)$$

onde  $\Delta_2$  é o parâmetro de não-centralidade para o modelo 2 quando o modelo 1 é verdadeiro, cujos parâmetros são admitidos conhecidos. Na Equação 3.27 os parâmetros do modelo 2 são estimados com as respostas do modelo 1, considerado o verdadeiro. Isso é feito para cada conjunto de condições experimentais ( $X$  é uma matriz com  $N$  colunas, sendo que cada coluna  $x_k$  de  $X$  é um vetor das condições experimentais com dimensão igual ao número de variáveis independentes). São planejados  $N$  experimentos simultaneamente; entretanto, para um planejamento seqüencial, quando um conjunto inicial de experimentos é disponível, este procedimento recai no critério de HUNTER e REINER (1965), descrito na Equação 3.22. Para a discriminação entre  $M$  modelos, ATKINSON e FEDOROV (1975a) aconselham escolher a condição experimental que maximize a divergência entre os dois modelos com o melhor ajuste; ou seja, aplicar a Equação 3.22 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, segundo a equação:

$$D(x_{N+1}) = \frac{\sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})]^2}{(M-1) \left[ M\sigma^2(x_{N+1}) + \sum_{m=1}^M \sigma_m^2(x_{N+1}) \right]} \quad (3.28)$$

O discriminante que considera  $M$  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. Conforme salientam os autores, pode ser preferível tomar o discriminante aos pares (considerando os modelos dois a dois), e então escolher o maior dos discriminantes para determinar o próximo experimento. Desta forma, garante-se ao menos que um dos modelos do conjunto poderá ser discriminado dos demais. Trabalhos posteriores de BUZZY-FERRARIS *et al.*, (1984; 1990) apresentaram variantes do discriminante apresentados na Equação 3.28, incluindo a extensão para problemas com várias respostas. Contudo, as idéias básicas que levaram ao discriminante apresentado na Equação 3.28 foram mantidas.

Apesar dos problemas apresentados pelo critério de BOX e HILL (1967), o emprego de discriminantes que contêm probabilidades de modelos é útil e funcional. A probabilidade do modelo, calculada ao mesmo tempo em que se estimam os parâmetros, permite uma avaliação mais simples e não-ambígua da qualidade das respostas do modelo, além de permitir a concentração dos esforços experimentais na escolha dos modelos mais prováveis (SCHWAAB *et al.*, 2006).

Em uma versão melhorada do critério proposto por OLIVEIRA (1997) e utilizada por DARIVA *et al.* (1998), 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 Baeysiana, 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).

Em tese a definição da probabilidade de um modelo deve ser baseada em conceitos estatísticos e fornecer uma medida da adequação do modelo. Além disso, sua

definição deve ser baseada no conjunto disponível de dados experimentais e ser independente da seqüência particular que os experimentos foram realizados.

Na Equação 3.8, a função objetivo usada no procedimento de estimação de parâmetros é também a função  $\chi^2$ . Assim, o valor mínimo da função objetivo do modelo  $m$ ,  $S_m$ , segue uma distribuição  $\chi^2$  com  $NE \times NY - NP_m$  graus de liberdade, onde  $NE$  é o número de experimentos,  $NY$  é o número de variáveis dependentes em cada experimento e  $NP_m$  é o número de parâmetros do modelo  $m$ . Deve ser observado mais uma vez a importância da definição da distribuição de probabilidade dos erros experimentais e do cálculo das variâncias destes erros. A idéia básica no uso da distribuição é que modelos ruins apresentam um valor alto da função objetivo. Assim, uma probabilidade pode ser atribuída a cada modelo da seguinte forma:

$$\phi_m = 1 - p[\chi_v^2 \leq S_m] \quad (3.29)$$

onde  $\chi_v^2$  é o valor da distribuição chi-quadrado com  $v = NE \cdot NY - NP_m$  graus de liberdade e  $\phi_m$  é a probabilidade do modelo. Quando  $S_m$  é muito grande, a probabilidade de  $S_m$  ser maior que  $\chi_v^2$  se aproxima de 1, de modo que a probabilidade do modelo se aproxima de 0. Por outro lado, quando  $S_m$  é muito pequeno, a probabilidade de  $S_m$  ser maior que  $\chi_v^2$  se aproxima de 0, de modo que a probabilidade do modelo se aproxima de 1. O valor  $\phi_m$  pode ser visto como uma probabilidade absoluta do modelo  $m$  e pode ser usada para avaliar a adequação do modelo de forma similar à definida na Equação 3.15. Dados um nível de confiança  $\alpha$  (por exemplo, 0.95), se  $\phi_m$  é menor que  $(1-\alpha)/2$ , o modelo é ruim e deve ser descartado; se  $\phi_m$  é maior que  $(1+\alpha)/2$ , o modelo é bom demais e o procedimento deve ser revisto (ou o modelo está super-parametrizado ou as variâncias experimentais estão muito altas).

ATKINSON (1978) observou que critérios que usam probabilidades forçam a seleção de um modelo, mesmo quando todos os modelos são ruins. Deve ser ressaltado que as probabilidades usadas no critério de BOX e HILL (1967) são probabilidades relativas, o que pode levar a problemas como observado por ATKINSON (1978), já que dois modelos podem ser ruins, mas um ser relativamente muito superior ao outro. Entretanto, a probabilidade calculada com a Equação (3.29) é baseada em um teste estatístico e é uma probabilidade absoluta, de forma que cada modelo é avaliado

independentemente. Assim, quando as probabilidades absolutas  $\phi_m$  de todos os modelos assumem valores muito baixos, o procedimento deve ser interrompido para o desenvolvimento dos modelos e/ou a inclusão de novos modelos.

Para a utilização das probabilidades no critério de planejamento, são calculadas as probabilidades relativas a partir de  $\phi_m$  :

$$P_m = \frac{\phi_m}{\sum_{n=1}^M \phi_n} \quad (3.30)$$

Esta probabilidade relativa nada diz em relação à qualidade do modelo, constituindo apenas um artifício matemático útil para concentrar esforços em bons modelos, a partir de um valor normalizado de probabilidade. Conforme salientado por SCHWAAB (2007), quando o valor da probabilidade absoluta de todos os modelos for baixa, o procedimento deve ser interrompido para a inclusão de mais modelos.

O discriminante proposto por SCHWAAB *et al.* (2006) é semelhante ao apresentado nos trabalhos de BUZZY-FERRARIS (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; BUZZI-FERRARIS *et al.*, 1984; BUZZI-FERRARIS *et al.*, 1990); contudo, incluindo termos de probabilidade relativa de cada modelo:

$$D_{m,n}(x) = (P_m P_n)^Z \frac{[\hat{y}_m(x) - \hat{y}_n(x)]^2}{2\sigma^2(x) + \sigma_m^2(x) + \sigma_n^2(x)} \quad (3.31)$$

ou quando os modelos têm mais de uma resposta:

$$D_{m,n}(x) = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(x) - \hat{y}_n(x)]^T V_{m,n}^{-1}(x) [\hat{y}_m(x) - \hat{y}_n(x)] \quad (3.32)$$

sendo a matriz  $V_{m,n}$  definida como (BUZZI-FERRARIS *et al.*, 1984):

$$V_{m,n}(x) = 2V_{m,n}(x) + V_m(x) + V_n(x) \quad (3.33)$$

Nas Equações 3.31 e 3.32  $m$  e  $n$  variam de 1 até  $M$ , sendo  $M$  o número total de modelos. A condição experimental que leva ao maior valor de  $D_{m,n}$ , para qualquer par de modelos, deve ser selecionada para o próximo experimento.

O parâmetro  $Z$  introduzido nas Equações 3.31 e 3.32 se assemelha ao parâmetro de Tsallis, usado para a generalização da entropia e do conteúdo de informação (TSALLIS, 1988). Valores altos de  $Z$  (por exemplo, maiores que 1) acentuam as diferenças entre modelos e devem ser usados para direcionar o planejamento na direção dos melhores modelos. Valores baixos de  $Z$  (por exemplo, menores que 1) tendem a equalizar as probabilidades dos modelos e desprezar o desempenho dos modelos no planejamento. De certa forma, o parâmetro  $Z$  pode ser usado para ajustar o nível de risco que o usuário está disposto a aceitar durante a seleção do modelo. Altos valores de  $Z$  tendem a aumentar a aposta na seleção dos melhores modelos, podendo levar à seleção do modelo com menor número de experimentos. Valores baixos de  $Z$  tendem a diminuir a aposta nos melhores modelos, levando a um maior número de experimentos necessários para alcançar a discriminação.

De acordo com SCHWAAB (2007), o parâmetro  $Z$  dá flexibilidade à metodologia, de tal forma que, se o experimentador sentir confiança no progresso do planejamento seqüencial, poucos experimentos são necessários para confirmar o resultado. Por outro lado, uma posição mais conservadora pode retardar o procedimento até que os resultados sejam validados por um conjunto maior de informação. Assim, o uso de valores altos para  $Z$  deve ser incentivado, já que o procedimento é acelerado. Entretanto, deve-se tomar cuidado com conclusões baseadas em poucos experimentos. Por outro lado, mesmo após a discriminação entre os modelos, experimentos podem ser necessários para aumentar a precisão do modelo escolhido e nada impede que os demais modelos continuem sendo avaliados com estes experimentos adicionais, permitindo a correção de qualquer eventual falha.

Nessa seção foi possível perceber que os procedimentos descritos na literatura para o planejamento de experimentos que visa à discriminação entre modelos não levam em consideração o efeito que o novo ponto experimental provoca nos erros de predição. Com base nisso, 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).

Disctem-se a seguir as etapas do procedimento de discriminação de modelos proposto por SCHWAAB *et al.* (2008):

1- O procedimento se 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; por exemplo, usando as probabilidades absolutas definidas na Equação 3.28;

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 como (BARD, 1974):

$$V_{\theta,m}(x^e, \hat{\theta}_m) = \left[ \sum_{i=1}^N B_m^T(x_i^e, \hat{\theta}_m) V^{-1}(x_i^e) B_m(x_i^e, \hat{\theta}_m) \right]^{-1} \quad (3.34)$$

onde  $V_{\theta,m}$  é a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros do modelo  $m$ ,  $X^e$  é uma matriz onde cada coluna  $i$  corresponde a uma condição experimental  $x_i^e$ ,  $V$  é a

matriz de covariâncias dos erros experimentais e  $B_m$  é a matriz de sensibilidades que contém as derivadas primeiras das respostas do modelo  $m$  com relação a cada um dos seus  $NP_m$  parâmetros, definida como:

$$B_m(x_i^e, \hat{\theta}_m) = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1(x_i^e, \hat{\theta}_m)}{\partial \theta_{1,m}} & \dots & \frac{\partial y_1(x_i^e, \hat{\theta}_m)}{\partial \theta_{NP_m,m}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}(x_i^e, \hat{\theta}_m)}{\partial \theta_{1,m}} & \dots & \frac{\partial y_{NY}(x_i^e, \hat{\theta}_m)}{\partial \theta_{NP_m,m}} \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

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 seguinte equação:

$$\hat{V}_{\theta,m}(x_{N+1}) = \left[ \sum_{i=1}^N B_m^T(x_{N+1}) V^{-1}(x_{N+1}) B_m(x_{N+1}) + V_{\theta,m}^{-1} \right]^{-1} \quad (3.36)$$

onde o símbolo “ $\hat{\phantom{x}}$ ” é 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:

$$\hat{V}_m(x_{N+1}) = B_m(x_{N+1}) \hat{V}_{\theta,m}(x_{N+1}) B_m^T(x_{N+1}) \quad (3.37)$$

8- Em seguida, é calculada a matriz de covariâncias posteriores das diferenças entre as predições dos modelos  $m$  e  $n$ :

$$\hat{V}_{m,n}(x_{N+1}) = 2V(x_{N+1}) + V_m(x_{N+1}) + V_n(x_{N+1}) \quad (3.38)$$

9- Finalmente, o critério de planejamento na condição experimental  $x_{N+1}$  é calculado como:

$$\hat{D}_{m,n}(x_{N+1}) = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})]^T \hat{V}_{m,n}^{-1}(x_{N+1}) [\hat{y}_m(x_{N+1}) - \hat{y}_n(x_{N+1})] \quad (3.39)$$

O uso da matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros pode ser justificado pelo fato de que os desempenhos dos modelos (isto é, a adequação de cada modelo) são comparados após a execução do experimento planejado e a re-estimação dos parâmetros do modelo. É importante observar que a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros é uma previsão de como a inclusão do novo ponto experimental afetará as incertezas paramétricas, como observado. Esta previsão é tão mais correta quanto menor for a mudança nos valores re-estimados das estimativas dos parâmetros; isto é, se os valores das estimativas dos parâmetros não forem alterados, a previsão é exata. Por outro lado, mesmo não sendo exata, a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros deve fornecer um valor bem mais razoável do que matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros, que é baseada somente nos dados já disponíveis.

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. Além disso, pode ser esperado que, com o uso da Equação 3.38, em que é utilizada a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros, os erros das estimativas dos parâmetros também sejam minimizados. 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).

### 3.3 – Comentários finais

É importante observar que o procedimento mostrado neste capítulo para estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para discriminação de modelos pode vir a contribuir significativamente ao cenário apresentado no Capítulo 2.

Cenário este que apresenta algumas falhas nos procedimentos utilizados para a estimação de parâmetros e seleção dos modelos de isotermas.

Embora este capítulo tenha mostrado um procedimento baseado em critérios estatísticos, é necessário um certo cuidado no seu uso e análise dos resultados obtidos devido as simplificações adotadas, como, por exemplo, que os dados seguem uma distribuição normal e que os experimentos são realizados de forma independentes. Estas hipóteses são usualmente adotadas, entretanto, elas podem não ser verdadeiras, assim, para verificar a veracidade dessas simplificações é necessário a realização de inúmeras réplicas dos experimentos, o que na maioria das vezes isso não é possível. No Capítulo 7 apresenta um estudo que trata das conseqüências que ocorrem ao fazer uso de uma destas hipóteses

Mesmo levando em conta as simplificações mostradas neste capítulo, isso não invalida a aplicação dessas ferramentas, que possuem grande potencial de aplicação na determinação de isotermas, como será mostrado no Capítulo 6, além de ser aplicado em diversas áreas.

## 4 – OBJETIVOS

O principal objetivo desta tese é utilizar as técnicas de planejamento de experimentos e estimação de parâmetros para avaliar o comportamento de modelos de equilíbrio de adsorção normalmente usados em sistemas cromatográficos.

Como mostrado no Capítulo 2, o cenário atual da aplicação de técnicas de estimação de parâmetros na cromatografia líquida preparativa apresenta algumas falhas, por não tratar de forma rigorosa os critérios utilizados para a seleção de modelos de isotermas, comprometendo, assim, a descrição dos fenômenos envolvidos no equilíbrio de adsorção. Para fazer este tipo de interpretação fenomenológica, é necessário realizar uma análise estatística adequada, com o intuito de verificar se os parâmetros do modelo possuem significância estatística. Diante deste problema, um dos objetivos da tese é distinguir o fenômeno físico do erro experimental ou paramétrico, usando para isso ferramentas apresentadas no Capítulo 3, referentes à estimação de parâmetros e à seleção de modelos. Mostra-se em particular como estas ferramentas podem contribuir para o desenvolvimento da área. Ademais, verificam-se as conseqüências advindas do uso dos critérios de seleção de modelos apresentados no Capítulo 2, bastante empregadas na literatura.

Uma das conseqüências deste estudo, como apresentado no Capítulo 6, está relacionada ao fato de que múltiplos modelos conseguem representar os dados experimentais. Como conseqüência, surge outro questionamento, que constitui um dos grandes alvos desta tese: saber quantos experimentos são necessários para determinar uma isoterma de adsorção.

Como não existe apenas um método para determinação da isoterma de adsorção, como discutido no Capítulo 2, os procedimentos experimentais adotados por estes métodos diferem uns dos outros (por exemplo, no banho finito ou tanque agitado e na análise frontal). Tanto a abordagem dinâmica quanto a abordagem estática são muito utilizadas para obtenção dos dados de equilíbrio. Além destes métodos, um que vem despertando interesse nos últimos anos é o método inverso, que também é classificado como um método dinâmico para a determinação de isotermas. Apesar dos procedimentos experimentais serem diferentes, do ponto de vista da estimação de parâmetros, as técnicas de banho finito e de análise frontal são semelhantes, pois fazem

uso apenas de equações algébricas para obtenção dos modelos das isotermas, enquadrando-se em um cenário estático no que diz respeito à estimação de parâmetros. Entretanto, para obter informações sobre a isoterma de adsorção pelo método inverso, é necessário resolver as equações diferenciais que descrevem o balanço de massa na coluna, resultando em um experimento dinâmico, sob o ponto de vista da estimação de parâmetros. Por isso, o questionamento anterior a respeito da quantidade de experimentos é aplicado a estes dois cenários, o estático (banho finito e análise frontal) e o dinâmico (método inverso), com objetivo de verificar se é possível promover a discriminação de modelos utilizando procedimentos experimentais diferentes.

À medida que os questionamentos propostos foram sendo respondidos, outros questionamentos vão sendo respondidos tornando-se alvos de estudos adicionais desta tese. Por exemplo:

- Qual o efeito induzido pela correlação existente entre os dados experimentais em sistemas dinâmicos sobre o cálculo das incertezas paramétricas?
- Para discriminar modelos de isotermas competitivas (sistema binário), qual a melhor forma de abordar as variáveis de entrada? Existe alguma diferença entre realizar experimentos utilizando as concentrações dos dois componentes sempre iguais ou independentes?

Desta forma, esta tese pretende fornecer uma contribuição original para a área de cromatografia, procurando desenvolver um conjunto de procedimentos de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos que permitam separar o fenômeno físico do erro experimental ou paramétrico com o amparo mais rigoroso da análise estatística.

## 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados para a realização dos experimentos de adsorção são também apresentados os procedimentos usados para a modelagem matemática e estimação dos parâmetros de equilíbrio para o banho finito e em colunas de leito fixo.

### 5.1 – Experimentos em Tanque Agitado (Banho Finito)

Os experimentos em tanque agitado foram conduzidos para quantificação das relações de equilíbrio existentes entre os corantes azul de bromofenol e violeta cristal em solução aquosa e o adsorvente carvão ativado, individualmente. Para tal, foram realizados experimentos em diferentes faixas de concentrações para cada substância. Desta forma, serão utilizados 50 mL de soluções com concentrações distintas dos corantes, colocadas em contato com 0,05 g de carvão ativado em erlenmeyers de 100 mL. Os erlenmeyers foram colocados em um agitador orbital, com a temperatura da câmara mantida constante e igual a 25°C. Ao final de 72 horas, foram retiradas alíquotas do sobrenadante, diluídas quando necessário, e analisadas quantitativamente por espectrofotometria. O equipamento usado foi em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini 1240) com fonte de luz na faixa do ultravioleta operado no comprimento de onda de 595 nm para o azul de bromofenol e de 575 nm para o violeta cristal. As curvas de calibração são apresentadas no Apêndice A.

### 5.2 – Modelagem Matemática

#### 5.2.1 – Tanque Agitado (Banho Finito)

Para os experimentos realizados em tanque agitado foi utilizado um modelo obtido a partir de balanços de massa no frasco de adsorção (Equação 5.1), resultando em um sistema de equações algébricas e não-lineares, definidas por:

$$C_{0_i} \cdot V \cdot \varepsilon_b - C_{eq_i} \cdot (V_s \cdot \varepsilon_p + V \cdot \varepsilon_b) - (1 - \varepsilon_p) \cdot V_s \cdot C_{s_i}(C_{eq_i}) = 0, \quad i=1,ncp \quad (5.1)$$

onde  $V$  é o volume do frasco;  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula;  $\varepsilon_b$  é a fração de líquido da suspensão;  $V_s$  é o volume de sólido;  $C_{eq_i}$  é concentração de equilíbrio na fase fluida;  $C_{0_i}$  é concentração inicial;  $C_{s_i}$  é a concentração no sólido ou a quantidade adsorvida, expresso pela isoterma, e  $n_{cp}$  é número de componentes.

Neste sistema, as concentrações iniciais de cada componente ( $C_{0_i}$ ) são tratadas como variáveis de entrada e as concentrações em equilíbrio ( $C_{eq_i}$ ) são tratadas como variáveis de saída. O sistema não linear de equações foi resolvido numericamente como método de Newton Raphson multivariável, utilizando uma rotina do IMSL, que faz uso da matriz jacobiana computada por diferenças finitas. A tolerância do método numérico foi de  $10^{-4}$ .

### 5.2.2 – Leito Fixo (Coluna de Separação)

O modelo matemático utilizado para representar a operação em leito fixo admite o equilíbrio com dispersão (Equação 5.2). Mostra-se a seguir o adimensionamento do modelo utilizado.

$$\frac{\partial C'_i}{\partial t'} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q'_i}{\partial t'} + u \frac{\partial C'_i}{\partial z'} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 C'_i}{\partial z'^2} \quad (5.2)$$

As condições iniciais e de contorno são:

$$t' = 0, C'_i = C'_{i_0} \text{ e } q'_i = q'_{i_0} \quad (5.3)$$

$$z' = 0, \left. \frac{\partial C'_i}{\partial z'} \right|_{z'=0} = \frac{u}{D_{ax,i}} \left( C'_i \Big|_{z'=0} - C_f(t) \right) \quad (5.4)$$

$$z' = L, \left. \frac{\partial C'_i}{\partial z'} \right|_{z'=L} = 0 \quad (5.5)$$

A seguinte mudança de variáveis foi utilizada para adimensionar as equações do modelo:

$$C_i = \frac{C'_i}{C'_{i_0}} \quad (5.6)$$

$$\tau = \frac{t \cdot u}{L} \quad (5.7)$$

$$z = \frac{z'}{L} \quad (5.8)$$

$$q_i = \frac{q'_i}{C'_{i_0}} \quad (5.9)$$

Substituindo as Equações 5.6 a 5.9 nas Equações 5.2 a 5.5, a equação do balanço de massa e as condições iniciais e de contorno assumem a seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial \tau} + \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (5.10)$$

$$\tau = 0, C_i = 1 \text{ e } q_i = \frac{q'_{i_0}}{C'_{i_0}} \quad (5.11)$$

$$z = 0, -\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} + C_i \Big|_{z=0} = C_f(\tau) \quad (5.12)$$

$$z = 1, \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (5.13)$$

onde:

$$Pe = \frac{L \cdot u}{D_{ax,i}} \quad (5.14)$$

Para a resolução da EDP proposta foi utilizado o método de aproximação parabólica em elementos finitos conhecido, como “método de colocação *spline*”, em que as equações foram discretizadas em relação a variável espacial (BISCAIA Jr., 1992). Maiores detalhes sobre o método numérico empregado e a implementação proposta são mostrados no Apêndice B.

### 5.3 – Estimação de Parâmetros e Discriminação de Modelos

Os estudos de casos que serão apresentados nos Capítulos 6 e 7 para avaliação dos procedimentos de estimação de parâmetros e discriminação de modelos utilizam

dados experimentais de trabalhos reportados na literatura obtidos com o auxílio do software Pega Ponto (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Para os estudos relacionados a análise frontal foram utilizados dados de equilíbrio de adsorção dos enantiômeros R e S indanol em coluna quirál (ZHOU *et al.*, 2003) e do fenol em uma coluna C18 (GRITTI e GUIOCHON, 2004a). No que diz respeito ao método inverso foram utilizados os dados de experimentos de pulso na coluna dos enantiômeros R e S indanol em coluna quirál (ZHOU *et al.*, 2003).

Após a obtenção dos dados experimentais foi realizada a estimação de parâmetros para alguns modelos de isotermas para os dados obtidos pelos métodos da análise frontal e o método inverso. Os modelos de isotermas e a equação do balanço de massa na coluna de separação foram implementados em linguagem Fortran nos softwares de estimação de parâmetros e discriminação de modelos, ESTIMA e DISCRIMINA, respectivamente (NORONHA *et al.*, 1993; SCHWAAB, 2007). Após a estimação dos parâmetros foi realizada uma análise da adequação dos modelos aos dados experimentais pelo Teste do  $\chi^2$ , seguido da análise das incertezas paramétricas.

# 6 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: CONTRIBUIÇÕES AO CENÁRIO ATUAL DA CROMATOGRAFIA

Este capítulo apresenta dois estudos de caso que foram realizados com o objetivo de responder os seguintes questionamentos:

- 1) Qual o cenário atual da utilização das técnicas de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para discriminar modelos de isothermas, e como as ferramentas discutidas no Capítulo 3 podem contribuir com o desenvolvimento da área?
- 2) Quantos experimentos são necessários para determinar uma isoterma de adsorção?

O segundo questionamento se desdobra em outros estudos, que são aplicados aos diferentes métodos usados para determinação de isothermas. Quando o estudo é direcionado ao método inverso (sistema dinâmico), questionamentos adicionais foram feitos e respondidos, como será mostrado no Capítulo 7. Como discutido ao longo do texto, as respostas obtidas podem ser de grande relevância para a compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos cromatográficos.

## 6.1 – Estudo de Caso 1 – Cenário atual

Este primeiro estudo de caso tem como objetivo avaliar criticamente as técnicas que vêm sendo usadas para a estimação dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção, conforme discutido no Capítulo 2. Além disso, faz-se a ilustração de como os modelos devem ser analisados com base em procedimentos de estatística, conforme mostrado no Capítulo 3. Para isso, foram utilizados os dados experimentais de dois artigos, obtidos com auxílio do software Pega Ponto (OLIVEIRA *et al.*, 2006). O método utilizado para a determinação da isoterma em ambos os artigos foi a análise frontal. O primeiro problema está relacionado à adsorção dos enantiômeros R e S indanol em coluna quiral (ZHOU *et al.*, 2003), enquanto que o segundo problema trata

da adsorção de fenol em uma coluna C18 (GRITTI e GUIOCHON, 2004a). Ambos os artigos fizeram uso da análise de Fisher, apresentada no Capítulo 2 e como mostra a Equação 6.1, para a escolha do melhor modelo de isoterma, conforme descrito na metodologia apresentada por GRITTI e GUIOCHON (2005a). Os dados obtidos não contêm réplicas; desta forma, para fazer uma análise à luz da estatística, foi admitido um erro de 2,5 % para cada dado experimental. Este valor foi atribuído, partindo do pressuposto que as flutuações experimentais são baixas.

$$F_{calc,i} = \frac{NE - NP}{NE - 1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{NE} (q_{exp,i} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum_{i=1}^{NE} (q_{exp,i} - q_{mod,i})^2} \quad (6.1)$$

Nos dois problemas serão utilizados 8 modelos de isotermas adsorção para representar os dados experimentais, que são:

Langmuir (L):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{1 + \theta_2 C} \quad (6.2)$$

Bilangmuir (LL):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{1 + \theta_2 C} + \theta_3 \frac{\theta_4 C}{1 + \theta_4 C} \quad (6.3)$$

Trilangmuir (LLL):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{1 + \theta_2 C} + \theta_3 \frac{\theta_4 C}{1 + \theta_4 C} + \theta_5 \frac{\theta_6 C}{1 + \theta_6 C} \quad (6.4)$$

Tetralangmuir (LLLL):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{1 + \theta_2 C} + \theta_3 \frac{\theta_4 C}{1 + \theta_4 C} + \theta_5 \frac{\theta_6 C}{1 + \theta_6 C} + \theta_7 \frac{\theta_8 C}{1 + \theta_8 C} \quad (6.5)$$

Freundlich (F):

$$q = \theta_1 C^{\theta_2} \quad (6.6)$$

Langmuir Tóth (LT):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C}{(1 + \theta_2 C^{\theta_3})^{1/\theta_3}} \quad (6.7)$$

Langmuir Freundlich (LT):

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C^{\theta_3}}{1 + \theta_2 C^{\theta_3}} \quad (6.8)$$

Jovanovic (J):

$$q = \theta_1 (1 - \exp(-\theta_2 C)) \quad (6.9)$$

onde  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{g.l}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{g.l}^{-1}$ ) e os vários  $\theta$  representam os parâmetros de cada modelo.

### **Problema 1.** Adsorção do R e S indanol em coluna quiral

ZHOU *et al.* (2003) utilizaram os modelos de Langmuir, Tóth e Bilangmuir para avaliar o mecanismo de adsorção dos isômeros R e S indanol sobre o adsorvente tribenzoato de celulose (fase estacionária). Vale ressaltar que neste trabalho não foi feita qualquer análise sobre as incertezas paramétricas. Esta análise, no entanto, é de fundamental importância para este tipo de estudo, uma vez que os autores fazem uso dos parâmetros do modelo para interpretar os fenômenos envolvidos durante o mecanismo de adsorção.

As Figuras 6.1 (a) e (b) mostram os dados experimentais reportados para o R e o S indanol respectivamente, bem como os valores preditos por cada um dos modelos. Embora, quase todos os modelos representem satisfatoriamente os dados experimentais, é necessário utilizar critérios baseados na estatística para selecionar o melhor modelo.

A Tabela 6.1 (bloco 1 e 2) apresenta os valores dos parâmetros estimados para os modelos de isotermas, usando os dados de equilíbrio de adsorção do R e S indanol. Assim, utilizando o critério da análise do parâmetro de Fisher (GRITTI E GUIOCHON, 2005a), pode se dizer que o modelo que melhor representa os dados de adsorção do R e S indanol são os modelos de Tetralangmuir e Bilangmuir, respectivamente, uma vez que estes modelos apresentam o maior valor do parâmetro de Fisher. Logo, é possível concluir com base nos modelos selecionados que a fase estacionária da coluna quiral utilizada apresenta mais de um sítio de adsorção para os isômeros. Mas, como discutido anteriormente, não é possível fazer nenhuma inferência sobre o significado físico dos parâmetros de um modelo antes de conhecer a sua significância estatística.

Entretanto, a análise do parâmetro de Fisher para selecionar modelos pode levar a conclusões errôneas, uma vez que o teste proposto sempre favorece os modelos super-parametrizados. Assim, para selecionar os modelos capazes de representar os dados experimentais à luz da estatística, é necessário conhecer as incertezas experimentais. Por isso, a estimação de parâmetros para os modelos de isotermas foi realizada novamente, atribuindo um desvio padrão de 2.5 % para cada dado experimental, como pode ser observado na Figura 6.2 (a) e (b). A Figura 6.2 mostra que grande parte dos modelos se ajusta perfeitamente à realidade experimental, as previsões se encontram na região das incertezas experimentais.

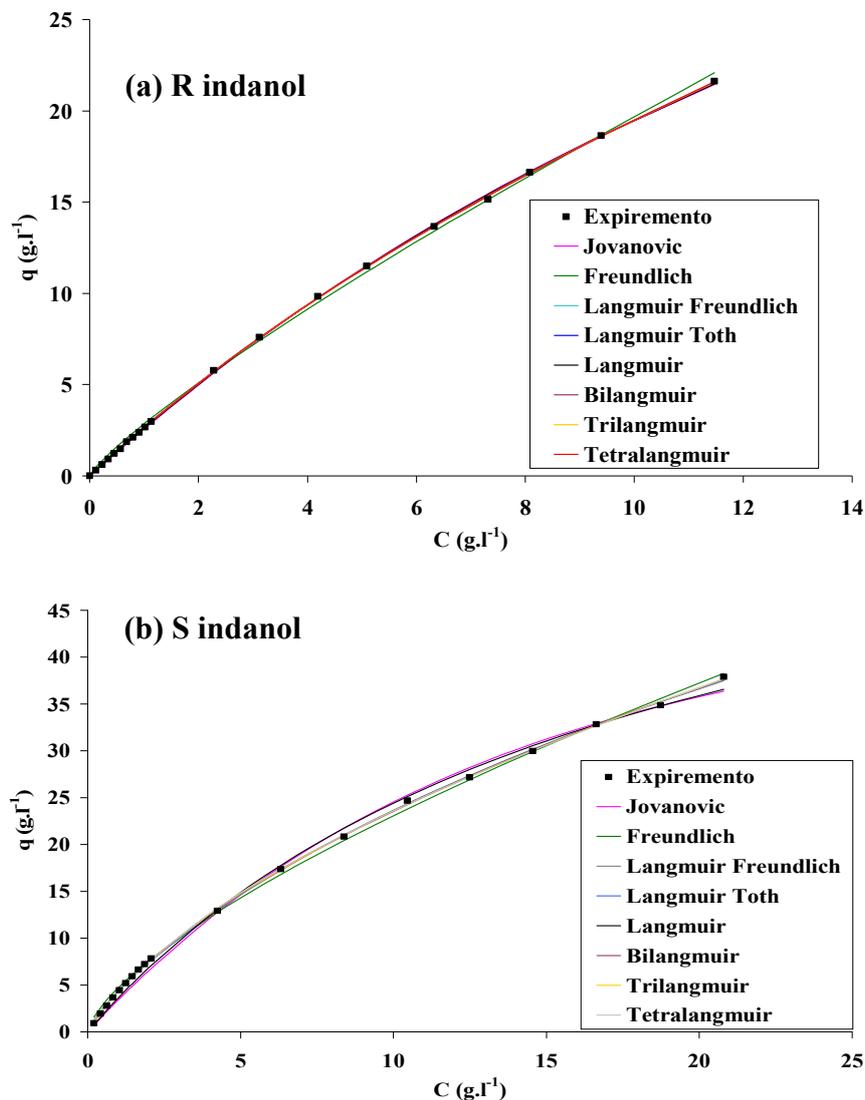


Figura 6.1 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do R (a) e S (b) indanol e os valores preditos para cada modelo.

Tabela 6.1 – Parâmetros estimados e análise do parâmetro de Fisher para cada modelo de isoterma de adsorção do R e S indanol.

<b>Bloco 1 – R indanol.</b>									
<b>Modelo</b>	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$	<b>Fisher</b>
L	69.8	$3.9 \cdot 10^{-2}$							1693.2
LL	11.0	$1.1 \cdot 10^{-1}$	97.1	$1.6 \cdot 10^{-2}$					3417.7
LLL	83.7	$2.6 \cdot 10^{-2}$	3.0	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$			3769.7
LLLL	26.0	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	9.9	306.7	$2.1 \cdot 10^{-3}$	248.0	$8.2 \cdot 10^{-4}$	<b><u>5276.7</u></b>
F	2.9	$8.0 \cdot 10^{-1}$							227.3
LT	115.4	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-1}$						2987.8
LF	80.4	$3.4 \cdot 10^{-2}$	1.0						2485.4
J	40.5	$6.6 \cdot 10^{-2}$							1103.5
<b>Bloco 2 – S indanol.</b>									
<b>Modelo</b>	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$	<b>Fisher</b>
L	67.3	$5.6 \cdot 10^{-2}$							322.2
LL	10.1	$3.3 \cdot 10^{-1}$	121.6	$1.5 \cdot 10^{-2}$					<b><u>4305.2</u></b>
LLL	33.8	$4.7 \cdot 10^{-2}$	6.6	$4.5 \cdot 10^{-1}$	449.6	$1.6 \cdot 10^{-3}$			3812.9
LLLL	19.1	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$	10.0	164.7	$3.1 \cdot 10^{-3}$	140.4	$4.6 \cdot 10^{-3}$	2549.4
F	4.7	$6.9 \cdot 10^{-1}$							733.0
LT	666.6	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$						3808.4
LF	141.9	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-1}$						2869.3
J	45.3	$7.8 \cdot 10^{-2}$							203.1

Entretanto, é necessária uma análise mais rigorosa dos resultados obtidos após a estimação de parâmetros. Uma primeira análise que pode ser feita diz respeito ao valor mínimo da função objetivo, representada pela Equação 6.10 e que segue a distribuição  $\chi^2$  (chi-quadrado), possibilitando a interpretação estatística da função objetivo com base nesta distribuição (BARD 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007). A Tabela 6.2 (Bloco 1) apresenta os valores mínimos da função objetivo para cada modelo, bem com o intervalo do  $\chi^2$  com 95 % de confiança. A Tabela 6.2 também mostra o valor da probabilidade absoluta dos modelos.

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (6.10)$$

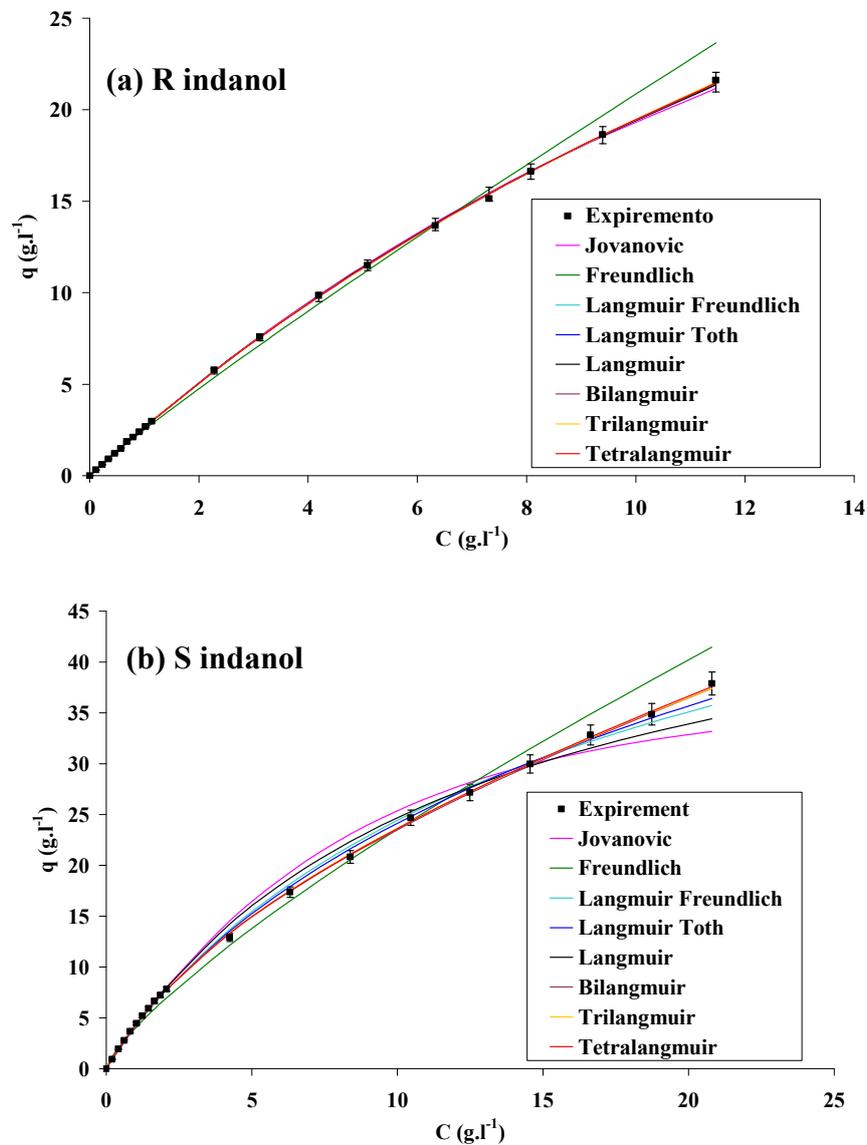


Figura 6.2 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do R (a) e S (b) indanol com um erro de 2.5 % para cada dado experimental e os valores preditos pelos modelos.

De acordo com a Tabela 6.2 (bloco 1), para o R indanol, apenas o modelo de Freundlich apresenta probabilidade absoluta igual a zero, devido ao valor residual alto da função objetivo. Já os demais modelos, apresentam altas probabilidades para representarem os dados experimentais, embora todos os modelos levem a um valor de função objetivo abaixo do intervalo inferior do  $\chi^2$ , indicando uma possível super-parametrização do modelo. Para o caso do S indanol, a Tabela 6.2 (bloco 2) mostra que

os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir Freundlich e Jovanovic não são capazes de representar a realidade experimental, pois apresentam probabilidades iguais zero, enquanto que os demais modelos apresentam um valor de função objetivo dentro do intervalo  $\chi^2$ , mostrando que são capazes de representar os dados experimentais de maneira adequada.

Tabela 6.2 – Análise do  $\chi^2$  de cada modelo de isoterma do R e S indanol.

<b>Bloco 1 – R indanol.</b>				
<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>Inferior</b>	<b>Superior</b>
L	<u>4.14</u>	1.00	<u>7.56</u>	30.19
LL	<u>4.07</u>	1.00	<u>6.26</u>	27.48
LLL	<u>4.00</u>	0.99	<u>5.01</u>	24.74
LLLL	<u>4.03</u>	0.97	<u>3.81</u>	21.92
F	<u>76.55</u>	0.00	7.56	<u>30.19</u>
LT	<u>4.10</u>	1.00	<u>6.91</u>	28.84
LF	<u>4.13</u>	1.00	<u>6.91</u>	28.84
J	<u>4.99</u>	1.00	<u>7.56</u>	30.19
<b>Bloco 2 – S indanol.</b>				
<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>Inferior</b>	<b>Superior</b>
L	<u>49.35</u>	0.00	7.56	<u>30.19</u>
LL	<u>7.96</u>	0.93	<u>6.26</u>	<u>27.48</u>
LLL	<u>8.15</u>	0.83	<u>5.01</u>	<u>24.74</u>
LLLL	<u>7.92</u>	0.72	<u>3.81</u>	<u>21.92</u>
F	<u>194.00</u>	0.00	7.56	<u>30.19</u>
LT	<u>18.23</u>	0.31	<u>6.91</u>	<u>28.84</u>
LF	<u>29.67</u>	0.00	6.91	<u>28.84</u>
J	<u>94.95</u>	0.00	7.56	<u>30.19</u>

Além disso, é possível observar nas Figuras 6.1(a) e 6.2 (a), 6.1(b) e 6.2(b) que os valores preditos pelos modelos são diferentes. Isto se deve ao fato da função objetivo

utilizada, que para o caso das Figuras 6.2(a) e (b) foi a função de mínimo quadrados ponderados, que prioriza o ajuste do modelo aos dados experimentais nas regiões em que o erro experimental é baixo, além disso, como na região de baixa concentração a quantidade de dados é alta, o ajuste nas regiões de altas concentrações não são bons para alguns podemos. Vale ressaltar que foi adotado um erro relativo constante para cada experimental.

Análise do  $\chi^2$  indica para o caso de adsorção do R e S indanol uma possível super-parametrização de alguns modelos; assim, é necessário avaliar a qualidade dos parâmetros estimados com esses modelos (ou seja, a significância estatística de cada parâmetro). A Tabela 6.3 apresenta os parâmetros estimados e os seus respectivos intervalos de confiança para os parâmetros de cada modelo para o R indanol. De acordo com a Tabela 6.3, os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir não possuem nenhum parâmetro significativo; ou seja, as incertezas paramétricas são maiores que os valores dos parâmetros e, com 95 % de confiança, pode-se dizer que os valores dos parâmetros passam pelo zero. Para os demais modelos, os parâmetros são significativos e capazes de representar os dados experimentais, com exceção do modelo de Freundlich.

Resultados similares podem ser obtidos para o caso do S indanol, conforme pode ser observado na Tabela 6.4. Os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir apresentam parâmetros sem significância estatística, enquanto que o modelo de Langmuir Tóth possui parâmetros com significância estatística e é capaz de representar os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do S indanol.

Portanto, a análise do  $\chi^2$  e a análise das incertezas paramétricas mostram que o uso do parâmetro de Fisher para selecionar os modelos é falha e leva a modelos super-parametrizados. Isto mostra que não é possível atribuir (e nem mesmo inferir) significado físico aos parâmetros antes de conhecer a significância estatística de cada parâmetro. No caso analisado, não parece haver argumentos técnicos que justifiquem a proposição de modelos multisítios para os dados experimentais obtidos apesar do parâmetro de Fisher indicar o contrário.

É também importante enfatizar que é possível representar os dados de adsorção do R e S indanol com modelos simples de sítio único, com poucos parâmetros e com significância estatística. Entretanto, não foi possível escolher um único modelo para representar os dados experimentais, justificando a implementação de procedimentos de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos.

Tabela 6.3 – Parâmetros estimados e análise das incertezas paramétricas para cada modelo de isoterma do R indanol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$\theta_7 \pm \varepsilon_7$	$\theta_8 \pm \varepsilon_8$
<b>L</b>	66.5 $\pm 3.4$	$4.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.3 \cdot 10^{-3}$						
<b>LL</b>	<u>3.1</u> $\pm 258.3$	<u>0.1</u> $\pm 2.8$	<u>68.2</u> $\pm 152.9$	<u><math>3.5 \cdot 10^{-2}</math></u> $\pm 0.2$				
<b>LLL</b>	<u>34.6</u> $\pm 1.3 \cdot 10^7$	<u>0.1</u> $\pm 646.4$	<u>7.5</u> $\pm 1.3 \cdot 10^7$	<u>0.1</u> $\pm 3322.7$	<u>212.1</u> $\pm 4.2 \cdot 10^5$	<u><math>2.3 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 5.7$		
<b>LLLL</b>	<u>9.7</u> $\pm 3.4 \cdot 10^4$	<u>0.1</u> $\pm 53.4$	<u><math>7.7 \cdot 10^{-8}</math></u> $\pm 0.2$	<u>6.3</u> $\pm 1.2 \cdot 10^7$	<u>3244.8</u> $\pm 5.6 \cdot 10^9$	<u><math>4.0 \cdot 10^{-5}</math></u> $\pm 69.9$	<u>54.6</u> $\pm 3.7 \cdot 10^4$	<u><math>3.4 \cdot 10^{-2}</math></u> $\pm 40.7$
<b>F</b>	2.5 $\pm 1.5 \cdot 10^{-2}$	0.9 $\pm 4.1 \cdot 10^{-3}$						
<b>LT</b>	70.8 $\pm 24.2$	$3.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.3 \cdot 10^{-2}$	1.0 $\pm 0.2$					
<b>LF</b>	67.0 $\pm 7.4$	$4.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.9 \cdot 10^{-3}$	1.0 $\pm 1.1 \cdot 10^{-2}$					
<b>J</b>	37.1 $\pm 1.7$	0.1 $\pm 3.8 \cdot 10^{-3}$						

Tabela 6.4 – Parâmetros estimados e análise das incertezas paramétricas para cada modelo de isoterma do S indanol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$\theta_7 \pm \varepsilon_7$	$\theta_8 \pm \varepsilon_8$
<b>L</b>	54.1 $\pm 1.3$	$8.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.7 \cdot 10^{-3}$						
<b>LL</b>	17.9 $\pm 9.2$	$2.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 7.0 \cdot 10^{-2}$	<u>289.3</u> $\pm 1139.3$	$4.1 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.9 \cdot 10^{-2}$				
<b>LLL</b>	<u>95.0</u> $\pm 4.2 \cdot 10^7$	<u><math>8.0 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 466.4$	<u>15.8</u> $\pm 106.2$	<u><math>2.2 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 5.9 \cdot 10^{-1}$	<u>63.7</u> $\pm 4.2 \cdot 10^7$	<u><math>9.9 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 613.8$		
<b>LLLL</b>	<u>15.7</u> $\pm 2.9 \cdot 10^6$	<u><math>2.2 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 1021.7$	<u><math>8.1 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 28.7 \cdot 10^5$	<u><math>2.1 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 2.1 \cdot 10^4$	<u>108.4</u> $\pm 3.0 \cdot 10^8$	<u><math>6.5 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 564.1$	<u>99.5</u> $\pm 29.7 \cdot 10^7$	<u><math>6.1 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 668.0$
<b>F</b>	4.0 $\pm 3.4 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$ $\pm 4.6 \cdot 10^{-3}$						
<b>LT</b>	112.9 $\pm 23.6$	$4.7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$ $\pm 6.2 \cdot 10^{-2}$					
<b>LF</b>	67.4 $\pm 4.4$	$6.6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.8 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-2}$					
<b>J</b>	36.0 $\pm 7.2 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3.2 \cdot 10^{-3}$						

### Problema 2. Adsorção de fenol em C18

Com os dados obtidos para a adsorção do fenol em uma coluna C18 (GRITTI e GUIOCHON, 2004a) foi feita a estimativa dos parâmetros dos modelos de diferentes isotermas de adsorção (Equações 6.2 a 6.9). A Figura 6.3 (a) mostra os dados experimentais e os valores preditos para cada um dos modelos. É possível observar que alguns modelos conseguem representar bem os dados experimentais, enquanto outros não conseguem, como no caso dos modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovic.

A Tabela 6.5 apresenta os valores dos parâmetros estimados e a análise de Fisher para cada modelo. De acordo com a análise do parâmetro de Fisher, pode-se dizer que o modelo que melhor representa os dados de adsorção do fenol é o Tetralangmuir, pois apresenta o maior valor do parâmetro de Fisher. Logo, com base no

modelo selecionado, pode-se que a fase estacionária da coluna C-18 possui 4 sítios heterogêneos de adsorção. O modelo que melhor representou os dados experimentais para a adsorção do fenol, como mostrado no trabalho de GRITTI e GUIOCHON (2004a), foi o modelo de trilingmuir, entretanto, os autores só utilizaram o modelo de trilingmuir para estimar os parâmetros.

A estimação dos parâmetros foi realizada novamente, levando em conta o erro atribuído a cada dado experimental, como pode ser observado na Figura 6.3 (b). A Figura 6.3 (b) mostra que grande parte dos modelos se ajusta perfeitamente à realidade experimental uma vez que as predições estão consistentes com as regiões das incertezas experimentais.

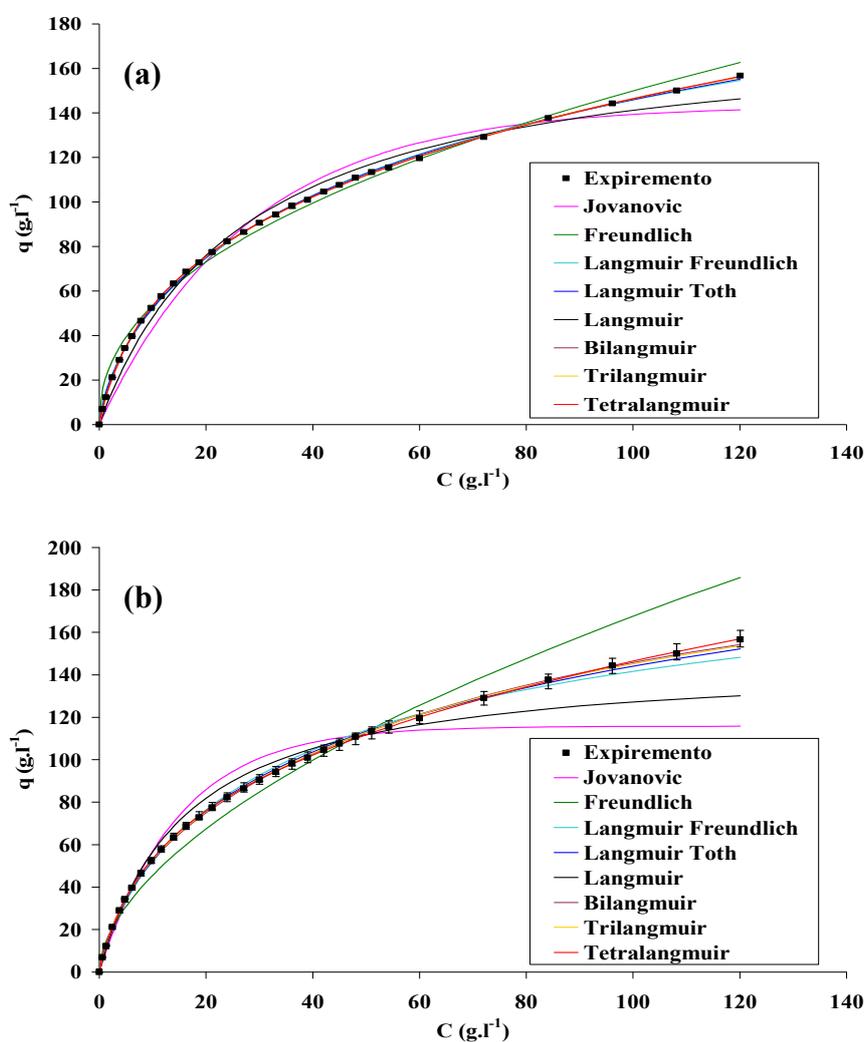


Figura 6.3 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do fenol sem erro (a) com um erro de 2.5 % para cada dado experimental (b) e os valores preditos pelos modelos.

De acordo com a Tabela 6.6, é possível perceber que os modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovic apresentam probabilidade absoluta iguais a zero. Já os modelos de Bilangmuir, Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich possuem um valor de função objetivo dentro do intervalo do  $\chi^2$ . Embora o modelo de Langmuir Tóth possua o maior valor de probabilidade, isto não significa dizer que ele seja necessariamente melhor que o modelo Bilangmuir ou o modelo Langmuir Freundlich. De acordo com o teste  $\chi^2$ , se o valor da função objetivo está dentro do intervalo de confiança, o modelo é capaz de descrever a realidade experimental em conformidade com a precisão da medida experimental.

Os modelos de Trilangmuir e Tetralangmuir possuem as maiores probabilidades e o valor da função objetivo abaixo do intervalo inferior do  $\chi^2$ ; assim, esses modelos conseguem representar os valores experimentais com uma precisão muito superior à dos erros experimentais, indicando uma possível super-parametrização do modelo. A Tabela 6.7 apresenta os parâmetros estimados e os seus respectivos intervalos de confiança para os parâmetros de cada modelo. De acordo com a Tabela 6.7 é possível observar que o modelo de Trilangmuir possui três parâmetros sem significância estatística, enquanto que o modelo de Tetralangmuir não possui nenhum parâmetro significativo. Esses resultados confirmam a expectativa de que esses modelos apresentam-se super-parametrizados, não parecendo haver razões técnicas que justifiquem a proposição desses modelos multisítios para representar os dados experimentais. A despeito disso, o parâmetro de Fisher leva a uma conclusão oposta.

Tabela 6.5 – Parâmetros estimados e análise do parâmetro de Fisher para cada modelo de isoterma de adsorção do fenol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$	<b>Fisher</b>
<b>L</b>	179.7	$3.6 \cdot 10^{-2}$							72.3
<b>LL</b>	201.1	$6.6 \cdot 10^{-3}$	71.3	$1.3 \cdot 10^{-1}$					9132.5
<b>LLL</b>	196.6	$7.1 \cdot 10^{-3}$	14.7	$2.9 \cdot 10^{-1}$	69.1	$1.4 \cdot 10^{-1}$			9218.7
<b>LLLL</b>	211.5	$5.2 \cdot 10^{-3}$	5.8	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-1}$	640.9	74.4	$1.0 \cdot 10^{-1}$	<b>10327.6</b>
<b>F</b>	19.1	$4.5 \cdot 10^{-1}$							109.1
<b>LT</b>	467.1	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-1}$						2594.1
<b>LF</b>	287.3	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-1}$						1137.4
<b>J</b>	143.4	$3.6 \cdot 10^{-2}$							28.0

Tabela 6.6 – Análise do  $\chi^2$  para cada modelo de isoterma de adsorção do fenol.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do $\chi^2$	
	Objetivo	Absoluta	Inferior	Superior
L	<u>353.46</u>	0.00	15.31	<u>44.46</u>
LL	<u>19.93</u>	0.79	<u>13.84</u>	<u>41.92</u>
LLL	<u>8.93</u>	0.99	<u>12.40</u>	34.36
LLLL	<u>5.23</u>	1.00	<u>10.98</u>	36.78
F	<u>668.57</u>	0.00	15.31	<u>44.46</u>
LT	<u>17.70</u>	0.91	<u>14.57</u>	<u>43.19</u>
LF	<u>36.94</u>	0.09	<u>14.57</u>	<u>43.19</u>
J	<u>889.59</u>	0.00	15.31	<u>44.46</u>

Tabela 6.7 – Parâmetros estimados e análise das incertezas paramétricas para cada modelo de isoterma do fenol.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$\theta_7 \pm \varepsilon_7$	$\theta_8 \pm \varepsilon_8$
L	147.6 $\pm 2.9$	$6.2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.5 \cdot 10^{-3}$						
LL	180.0 $\pm 23$	$1.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.9 \cdot 10^{-3}$	52.6 $\pm 13.2$	$1.9 \cdot 10^{-1}$ $\pm 4.4 \cdot 10^{-2}$				
LLL	171.7 $\pm 28.9$	$1.0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 9.7 \cdot 10^{-3}$	<u>1.2</u> $\pm 6.7$	<u>15.0</u> $\pm 506.0$	62.3 $\pm 37.3$	<u><math>1.4 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 1.8 \cdot 10^{-1}$		
LLLL	<u>260.6</u> $\pm 809.3$	<u><math>3.3 \cdot 10^{-3}</math></u> $\pm 2.7 \cdot 10^{-2}$	<u>8.8</u> $\pm 2.2 \cdot 10^4$	<u><math>1.5 \cdot 10^{-1}</math></u> $\pm 79.6$	<u>1.6</u> $\pm 28.0$	<u>403.6</u> $\pm 8.9 \cdot 10^5$	<u>79.1</u> $\pm 2.1 \cdot 10^4$	<u><math>9.3 \cdot 10^{-2}</math></u> $\pm 7.0$
F	12.4 $\pm 2.6 \cdot 10^{-1}$	$5.6 \cdot 10^{-1}$ $\pm 6.3 \cdot 10^{-3}$						
LT	315.6 $\pm 48.37$	$5.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$ $\pm 4.5 \cdot 10^{-2}$					
LF	211.9 $\pm 13.5$	$5.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3.2 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.1 \cdot 10^{-2}$					
J	115.9 $\pm 6.7 \cdot 10^{-2}$	1.9 $\pm 2.2 \cdot 10^{-3}$						

Como no caso anterior, com base na análise da função objetivo e da significância dos parâmetros, observou-se que vários modelos podem descrever a realidade experimental de maneira adequada. Logo, parece pertinente desenvolver e implementar procedimentos para discriminar o melhor modelo à luz da estatística.

Foi possível observar nos dois casos analisados a realização de um grande número de experimentos para discriminar (sem sucesso) a isoterma de adsorção. ZHOU *et al.* (2003) e GRITTI e GUIOCHON (2004a) usaram cerca de 20 experimentos no primeiro caso e mais de 30 experimentos no segundo caso, para construir a isoterma de adsorção, sem a apresentação de réplicas. Com base nesse fato e no questionamento anterior, surge uma pergunta natural: quantos experimentos afinal são necessários para determinar uma isoterma de adsorção? Para responder essas perguntas, foi proposto o segundo estudo de caso, mostrado a seguir.

## **6.2 – Estudo de Caso 2 – Quantos experimentos são necessários para determinar uma isoterma de adsorção?**

Para responder a pergunta que dá título a essa seção é preciso fazer uso das técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos, mostradas no Capítulo 3. Inicialmente, é feito um conjunto inicial de experimentos, para que em seguida os parâmetros de cada modelo sejam estimados. Avaliam-se, então, quais são os modelos mais prováveis. Em seguida, planejam-se novos experimentos, com o objetivo de fazer a discriminação dos modelos. Esse estudo de caso foi feito para sistemas mono-componentes e para sistemas competitivos com dois componentes, como mostrado a seguir.

### **6.2.1 – Isotermas individuais**

Para o caso das isotermas individuais, foram avaliados os modelos de Langmuir, Jovanovic, Freundlich e Henry. Inicialmente um modelo era considerado como o mais adequado (“verdadeiro”), para que fosse feita a geração dos dados pseudo-experimentais com uma perturbação na variável de saída. Admitiu-se uma distribuição uniforme nos erros com uma amplitude nunca superior a 10 % do valor da variável de saída. O modelo de Langmuir foi escolhido como o “verdadeiro”. Após a geração dos dados pseudo-experimentais, eram estimados os parâmetros de todos os modelos e,

assim, o procedimento de discriminação de modelos era implementado. O mesmo procedimento foi repetido considerando o modelo de Jovanovic e o de Freundlich como “verdadeiros”.

Para avaliar o procedimento de discriminação de modelos para o caso de isotermas de adsorção, é necessário que haja um conhecimento prévio sobre o sistema pelo experimentador, pois é necessário que o experimentador conheça o limite de solubilidade do componente em um dado solvente e o limite de detecção do detector. Diante destas informações, é possível definir as faixas de experimentação a serem utilizadas no procedimento de discriminação de modelos; ou seja, a faixa de concentração onde é possível fazer um experimento.

Além da avaliação dos modelos, foram avaliados também 5 conjuntos iniciais de experimentos. Um conjunto inicial foi gerado com base no plano fatorial, admitindo-se pontos uniformemente espaçados na região viável de experimentação. Os demais conjuntos iniciais foram gerados aleatoriamente na faixa de experimentação, com sorteio com uma distribuição uniforme (método de Monte Carlo). Cada conjunto inicial contém 3 experimentos, tendo como única variável a concentração do soluto em um dado solvente, a ser adsorvido por um dado adsorvente. Cada pseudo-experimento foi feito em triplicata, para a caracterização do erro experimental. A faixa de concentrações a ser utilizada foi de 0,05 a 20,00 g/L, os limites inferior e superior da faixa foram adotados partindo do pressuposto que o limite de detecção do método é até 0,05 g/L e a solubilidade do componente em um dado solvente é até 20,00 g/L, visto que alguns fármacos quirais possuem limite de solubilidade nessa faixa. Na Tabela 6.8 é possível observar o conjunto inicial de experimentos utilizados.

A Tabela 6.9 mostra o resultado da estimação para o conjunto inicial, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”. Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais foram  $\theta_1 = 35,00$  e  $\theta_2 = 0,40$ . Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Langmuir na faixa estudada. Com base na Tabela 6.9, os resultados referentes ao conjunto inicial indicam que os modelos de Langmuir e Jovanovic são prováveis e adequados para descreverem os dados pseudo experimentais. A Tabela 6.9 mostra ainda o experimento planejado seqüencialmente, visando à discriminação dos modelos.

Tabela 6.8 – Conjunto inicial de experimentos

<b>Conjunto inicial – Concentração (g/L)</b>				
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Plano fatorial</i>		<i>Monte Carlo</i>		
1,00	2,47	3,56	4,88	6,19
8,50	3,61	8,39	6,47	13,33
15,00	6,24	16,79	19,37	18,72

Tabela 6.9 – Discriminação de modelos para o primeiro conjunto inicial, considerando modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	35,36 ± 0,82	0,39 ± 0,02	6,24	<b><u>0,51</u></b>
	Jovanovic	29,29 ± 0,52	0,41 ± 0,01	9,45	<b><u>0,22</u></b>
	Henry	2,54 ± 0,04	----	1454,00	0,00
	Freundlich	10,07 ± 0,21	0,42 ± 0,01	26,60	0,00
Experimento planejado Sequencialmente em <b><u>4,22 g/L</u></b>	Langmuir	35,12 ± 0,75	0,39 ± 0,02	8,76	<b><u>0,55</u></b>
	Jovanovic	28,09 ± 0,46	0,42 ± 0,02	34,48	0,00
	Henry	2,89 ± 0,03	----	1995,00	0,00
	Freundlich	10,50 ± 0,20	0,42 ± 0,01	71,18	0,00

O critério utilizado para fazer a discriminação de modelos foi o proposto por SCHWAAB (2007) e SCHWAAB *et al.* (2008), conforme discutido no Capítulo 3. Este critério leva em conta a expectativa do experimentador em relação ao procedimento de discriminação de modelos, que é representado pelo parâmetro  $Z$ , parâmetro de Tsallis. Além disso, é levada em conta no discriminante a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros, que mostra como a inclusão do novo ponto experimental afetará as incertezas paramétricas.

Os critérios tradicionais usados para o planejamento de experimentos para a discriminação de modelos desprezam o fato de que as variâncias das estimativas dos parâmetros e, conseqüentemente, as variâncias de predição diminuem quando um novo ponto experimental é incluído no conjunto de dados. Por este motivo, no planejamento as variâncias de predição são superestimadas e o potencial de discriminação é subestimado. SCHWAAB (2007) e SCHWAAB *et al.* (2008) mostraram que a matriz

de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros deve ser considerada durante o planejamento para a discriminação de modelos. Além de levar a uma estimação mais realística das variâncias de predições dos modelos, o novo critério leva a uma melhora simultânea das estimativas dos parâmetros durante o planejamento de experimentos, já que a redução das variâncias das estimativas dos parâmetros também contribui para o aumento do potencial de discriminação.

Na Figura 6.4 (a) é possível observar que os modelos de Langmuir e Jovanovic também descrevem os dados pseudo experimentais adequadamente. Com o objetivo de identificar o modelo mais adequado, foi planejado um novo experimento levando em conta a matriz de covariância posteriores dos parâmetros, apostando na probabilidade dos modelos; ou seja, fazendo com que a discriminação fosse feita apenas entre os modelos prováveis, com  $Z = 1$ .

Com base no critério usado para a discriminação entre os modelos de isothermas, a condição experimental selecionada para fazer o novo experimento, visando à discriminação entre os modelos, foi a concentração de 4,22 g/L, como mostra a Tabela 6.9. A Tabela 6.9 mostra que a inclusão deste novo ponto tornou possível a discriminação entre os modelos, reduzindo a probabilidade do modelo de Jovanovic a 0 (tornando, assim, o modelo de Langmuir como o mais adequado). Esse efeito da inclusão do novo ponto experimental também pode ser observado na Figura 6.4 (b), que mostra graficamente que a discriminação entre os modelos foi de fato possível. Deve-se ainda observar que os valores dos parâmetros estimados para o modelo de Langmuir ficaram bastante próximos dos valores utilizados para a geração dos dados.

Comportamentos similares podem ser observados para os demais conjuntos iniciais gerados pelo método de Monte Carlo. Em todos os casos foi preciso apenas planejar um experimento adicional para discriminar os modelos e achar o modelo “verdadeiro” (que, no caso, era o modelo de Langmuir) com os parâmetros estimados próximos aos valores utilizados para a geração dos dados. Para o segundo conjunto inicial de experimentos, é possível observar na Tabela 6.10 que os modelos de Langmuir, Jovanovic e Freundlich, são simultaneamente prováveis para descrever os dados pseudo experimentais. Diante disso, foi planejado um novo experimento na condição de 20,00 g/L. Ao realizar o pseudo-experimento na condição planejada, a probabilidade dos modelos de Jovanovic e Freundlich caíram a 0, enquanto que a probabilidade do modelo de Langmuir aumentou, tornando a discriminação entre os modelos possível. A Figura 6.5 (a) mostra que todos os modelos de isothermas, exceto o

de Henry, se ajustam bem aos dados. Ao utilizar o critério de discriminação de modelos proposto por SCHWAAB *et al.* (2008) e SCHWAAB (2007), o novo experimento foi planejado visando à discriminação entre os modelos de Langmuir e Freundlich, devido aos altos valores de probabilidade desses modelos, quando comparados com o modelo de Jovanovic.

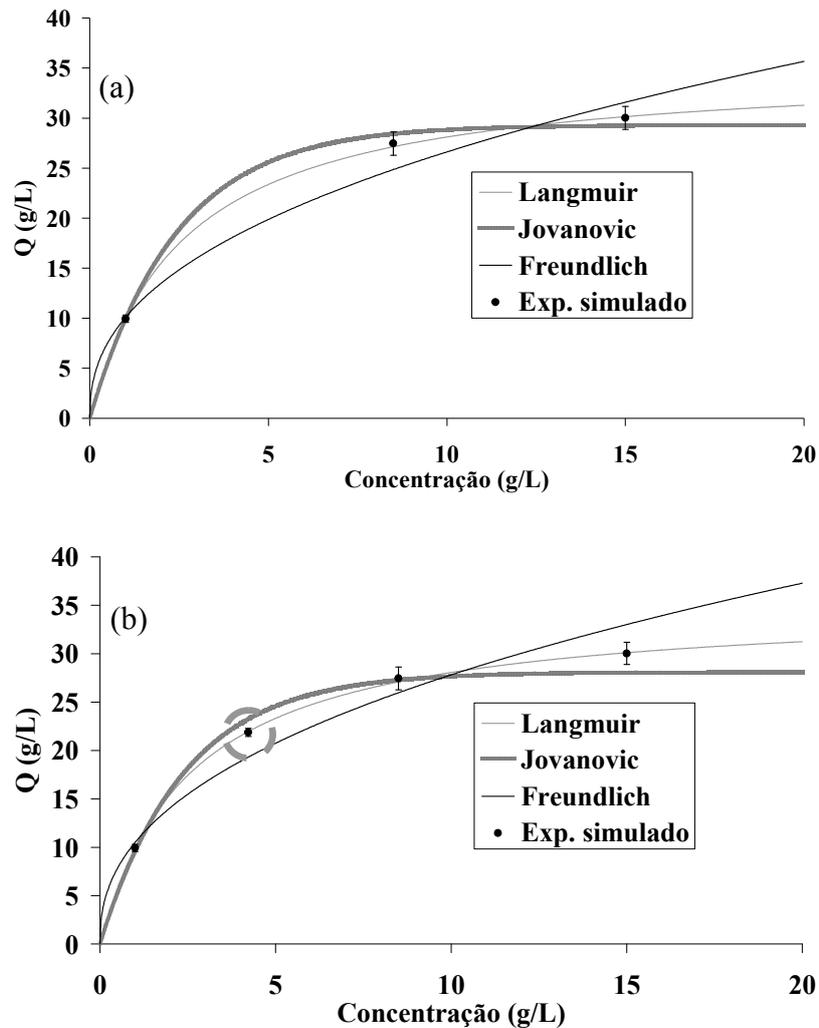


Figura 6.4 – Ajuste dos modelos ao primeiro conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

A Figura 6.5 (a) mostra que a região experimental de máxima diferença entre os modelos é a condição de 20,00 g/L, condição esta que foi planejada sequencialmente para discriminar os modelos. Isso mostra que o critério de discriminação utilizado é coerente, uma vez que um novo experimento foi planejado na região experimental com máxima diferença entre os modelos mais prováveis.

A Figura 6.6 mostra o efeito de levar em consideração (Figura 6.6 (b)) ou não (Figura 6.6 (a)) a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros durante a discriminação dos modelos. Ao comparar as Figuras 6.6 (a) e (b), observa-se que há uma redução notável nos intervalos de confiança das previsões para ambos os modelos, quando se leva em conta a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros. A comparação entre as Figuras 6.6 (a) e (b) mostra o efeito da inclusão da nova condição experimental a ser planejada sobre as incertezas paramétricas. De acordo com SCHWABB (2007) e SCHWAAB *et al.* (2008), os erros das estimativas dos parâmetros são menores quando a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros é usada. Dessa forma a discriminação dos modelos e as estimativas dos parâmetros são simultaneamente melhores quando a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros é considerada.

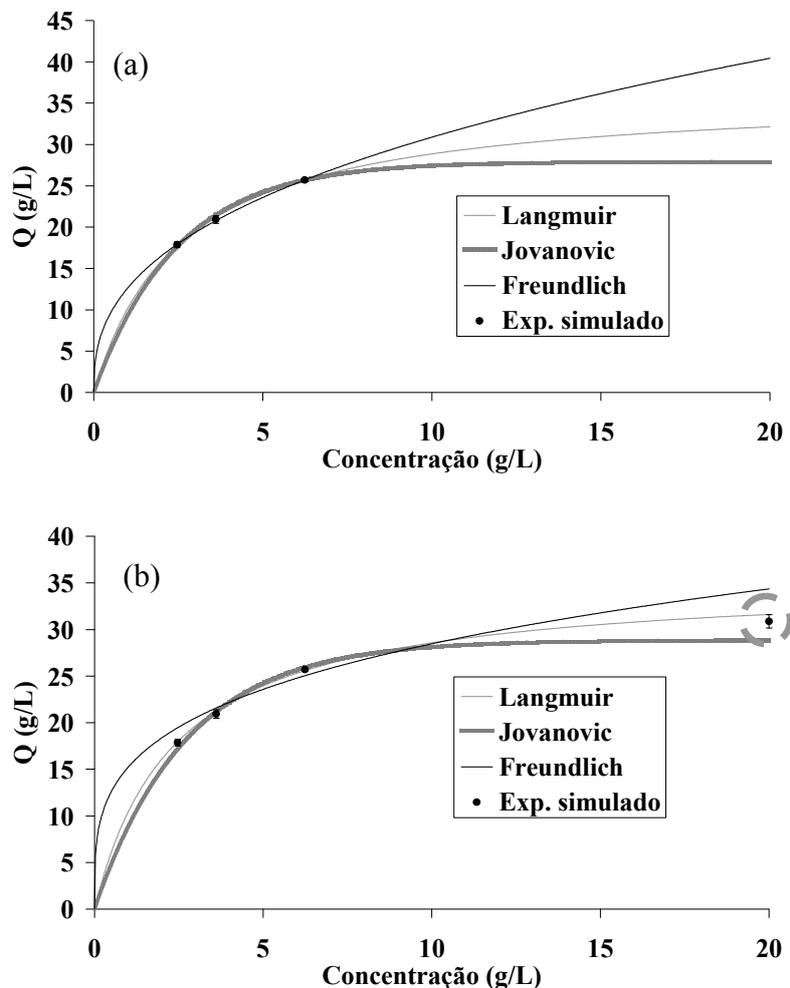


Figura 6.5 – Ajuste dos modelos ao segundo conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Para o terceiro e o quarto conjuntos iniciais de experimentos, foram planejadas novas condições experimentais para discriminação entre os modelos mais prováveis (para estes conjuntos, os modelos de Langmuir e Freundlich, como mostram as Tabelas 6.11 para o terceiro conjunto e 6.12 para o quarto conjunto). Em ambos os casos o experimento a ser realizado para a discriminação entre os modelos é para a condição de baixa concentração de 0,15 g/L (terceiro conjunto) e 0,11 g/L (quarto conjunto), como também pode ser observado nas Figuras 6.7 (a) e (b) e 6.8 (a) e (b), respectivamente.

Tabela 6.10 – Discriminação de modelos para o segundo conjunto inicial, considerando modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	36,26 ± 0,61	0,39 ± 0,02	7,22	<b><u>0,41</u></b>
	Jovanovic	27,89 ± 0,25	0,41 ± 0,01	11,09	<b><u>0,13</u></b>
	Henry	4,30 ± 0,02		1825,00	0,00
	Freundlich	12,62 ± 0,26	0,39 ± 0,01	6,38	<b><u>0,50</u></b>
Experimento planejado sequencialmente em <b><u>20,00 g/L</u></b>	Langmuir	35,40 ± 0,44	0,42 ± 0,02	14,55	<b><u>0,15</u></b>
	Jovanovic	28,84 ± 0,24	0,37 ± 0,01	49,83	0,00
	Henry	3,32 ± 0,01		13240,00	0,00
	Freundlich	15,23 ± 0,20	0,27 ± 0,1	189,90	0,00

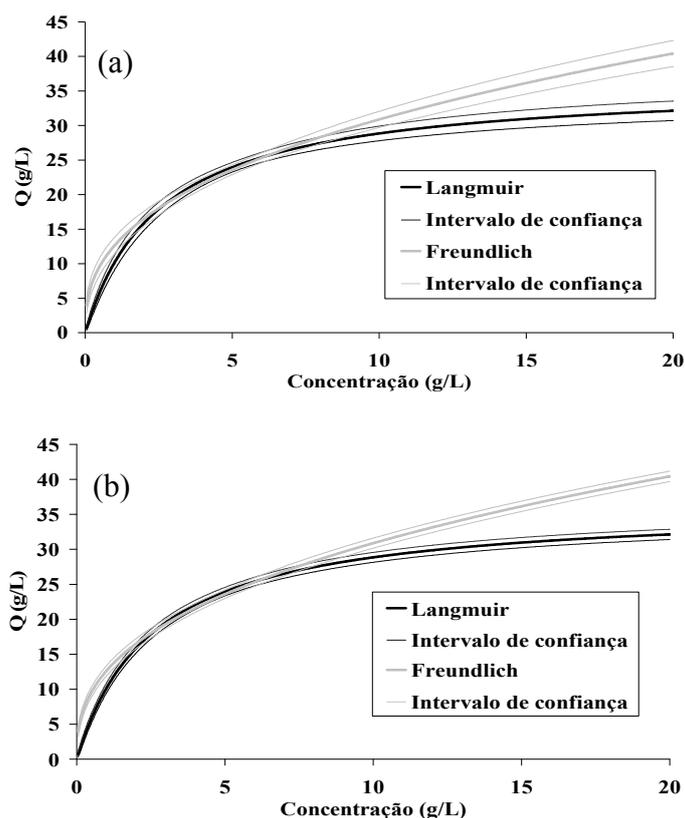


Figura 6.6 – Predições e intervalos de confiança para os modelos de Langmuir e Freundlich, sem a matriz de covariâncias posterior (a) e levando em conta a matriz de covariâncias posterior (b).

Tabela 6.11 – Discriminação de modelos para o terceiro conjunto inicial, considerando modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$35,16 \pm 0,61$	$0,41 \pm 0,66$	0,02	<b><u>0,23</u></b>
	Jovanovic	$30,07 \pm 0,38$	$0,33 \pm 0,01$	28,63	0,00
	Henry	$2,62 \pm 0,02$		4002,00	0,00
	Freundlich	$15,10 \pm 0,33$	$0,26 \pm 0,01$	7,55	<b><u>0,37</u></b>
Experimento planejado sequencialmente em <b><u>0,15 g/L</u></b>	Langmuir	$35,45 \pm 0,41$	$0,40 \pm 0,01$	0,41	<b><u>0,31</u></b>
	Jovanovic	$27,71 \pm 0,27$	$0,46 \pm 0,01$	0,27	0,00
	Henry	$2,75 \pm 0,02$		0,02	
	Freundlich	$7,00 \pm 0,05$	$0,60 \pm 3,48 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,00

Tabela 6.12 – Discriminação de modelos para o quarto conjunto inicial, considerando modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$33,22 \pm 1,05$	$0,50 \pm 0,06$	10,46	<b><u>0,16</u></b>
	Jovanovic	$28,93 \pm 0,61$	$0,34 \pm 0,02$	26,19	0,00
	Henry	$3,64 \pm 0,02$		4123,00	0,00
	Freundlich	$17,45 \pm 0,55$	$0,19 \pm 0,02$	6,00	<b><u>0,54</u></b>
Experimento planejado sequencialmente em <b><u>0,11 g/L</u></b>	Langmuir	$35,15 \pm 0,28$	$0,41 \pm 4,50 \cdot 10^{-3}$	15,68	<b><u>0,11</u></b>
	Jovanovic	$25,82 \pm 0,16$	$0,55 \pm 4,88 \cdot 10^{-3}$	59,10	0,00
	Henry	$4,47 \pm 0,02$		24350,00	0,00
	Freundlich	$6,96 \pm 0,03$	$0,68 \pm 1,77 \cdot 10^{-3}$	1221,00	0,00

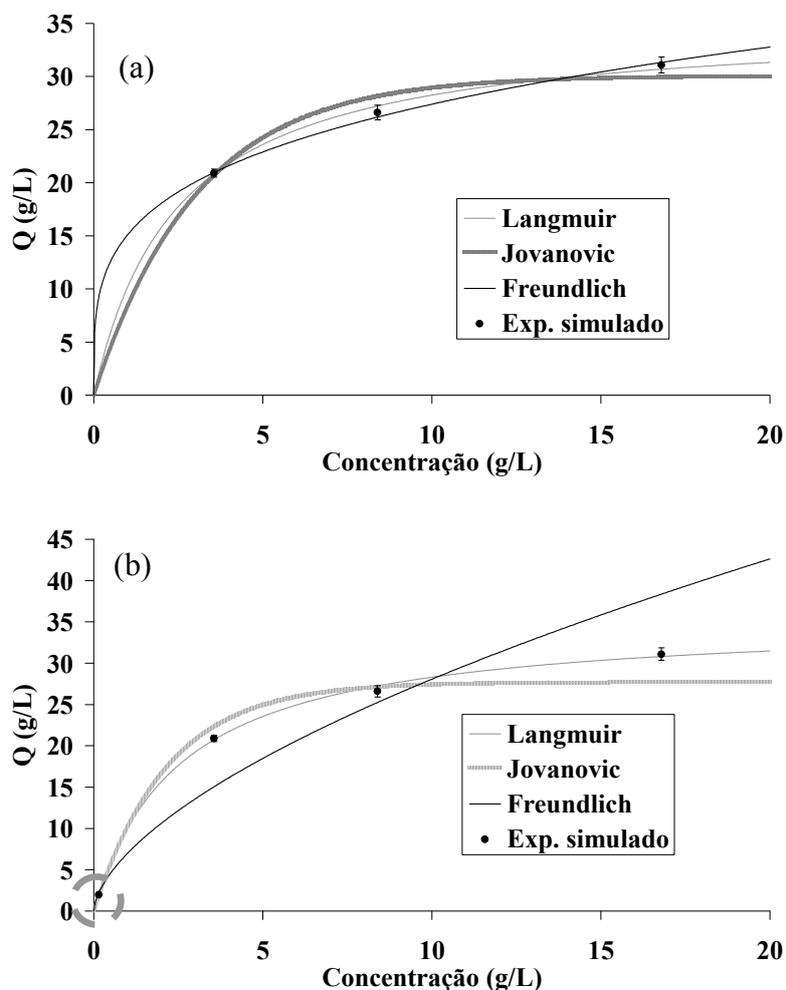


Figura 6.7 – Ajuste dos modelos ao quarto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Comportamento semelhante aconteceu para o quinto conjunto inicial de experimentos, no qual os modelos de Langmuir, Jovanovic e Freundlich foram os mais prováveis, com as respectivas probabilidades de 54 %, 47 % e 44 %, conforme mostra a Tabela 6.13. O novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos foi para uma condição de baixa concentração, que neste caso foi de 0,31 g/L, como também pode ser observado nas Figuras 6.9 (a) e (b). Entretanto, a nova condição experimental foi planejada visando à discriminação entre os modelos de Jovanovic e Freundlich, modelos com probabilidades menores, quando comparados com o modelo de Langmuir. Nessa nova condição experimental, foi possível realizar a discriminação entre os modelos e chegar ao modelo “verdadeiro” (neste caso, o modelo de Langmuir).

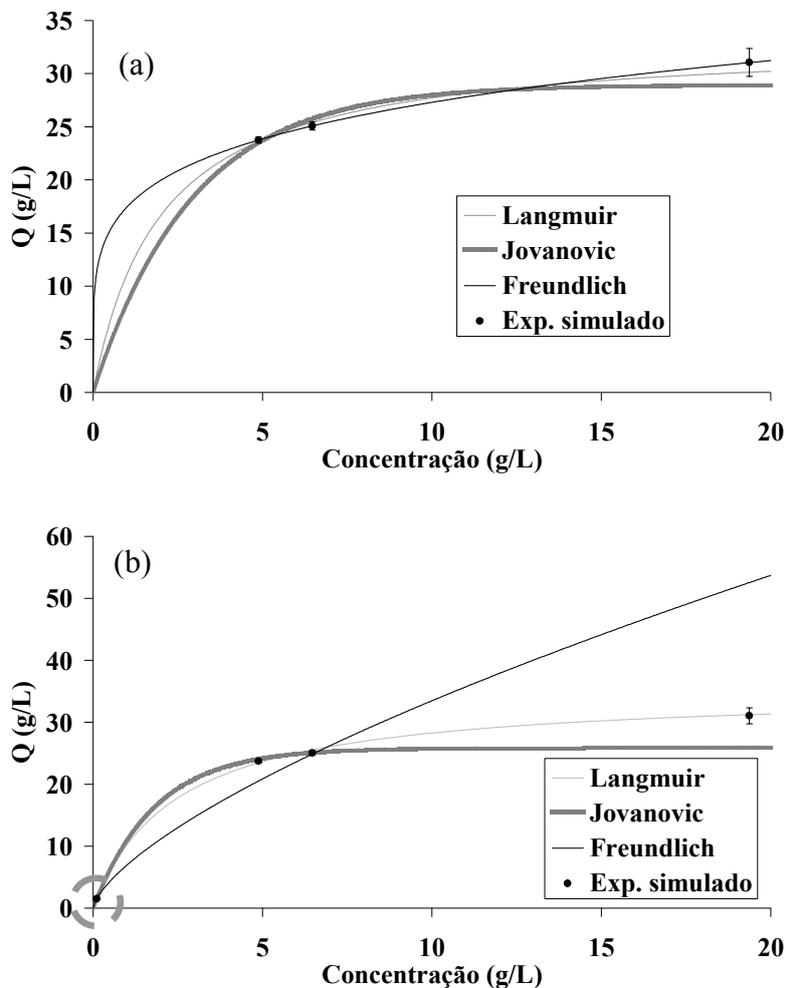


Figura 6.8 – Ajuste dos modelos ao quarto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.13 – Discriminação de modelos para o quinto conjunto inicial, considerando modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$36 \pm 1,00$	$0,33 \pm 0,03$	6,02	<b><u>0,54</u></b>
	Jovanovic	$31,3 \pm 0,54$	$0,24 \pm 0,01$	6,62	<b><u>0,47</u></b>
	Henry	$2,47 \pm 0,02$		2295,00	0,00
	Freundlich	$16,25 \pm 0,61$	$0,23 \pm 0,02$	6,91	<b><u>0,44</u></b>
Experimento planejado sequencialmente em <b><u>0,31 g/L</u></b>	Langmuir	$35,0 \pm 0,38$	$0,39 \pm 0,01$	10,15	<b><u>0,43</u></b>
	Jovanovic	$27,22 \pm 0,25$	$0,48 \pm 0,01$	109,50	0,00
	Henry	$3,95 \pm 0,02$		34460,00	0,00
	Freundlich	$7,31 \pm 0,03$	$0,57 \pm 2,59 \cdot 10^{-3}$	468,30	0,00

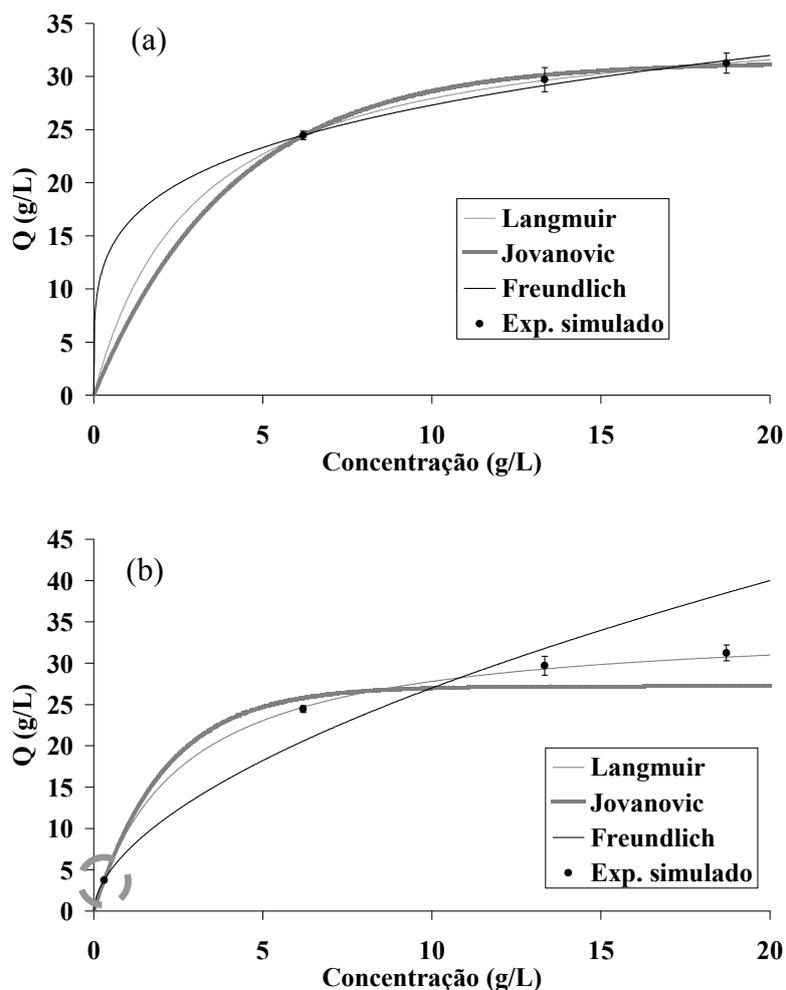


Figura 6.9 – Ajuste dos modelos ao quinto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

A Figura 6.10 mostra por que a nova condição experimental não foi planejada visando à discriminação entre os modelos mais prováveis, que neste caso são os modelos de Langmuir e Jovanovic. A Figura 6.10 mostra as previsões dos três modelos prováveis e os discriminantes entre os modelos de Langmuir e Jovanovic e Freundlich e Jovanovic, ao longo de toda a faixa experimental. Apesar dos modelos de Langmuir e Jovanovic serem os mais prováveis, o valor do discriminante é menor quando comparado ao valor do discriminante dos modelos de Freundlich e Jovanovic. Como a discriminação entre os modelos tem mais chance de sucesso em condições que buscam a máxima diferença entre os modelos, prefere-se inicialmente discriminar entre os modelos de Jovanovic e Freundlich.

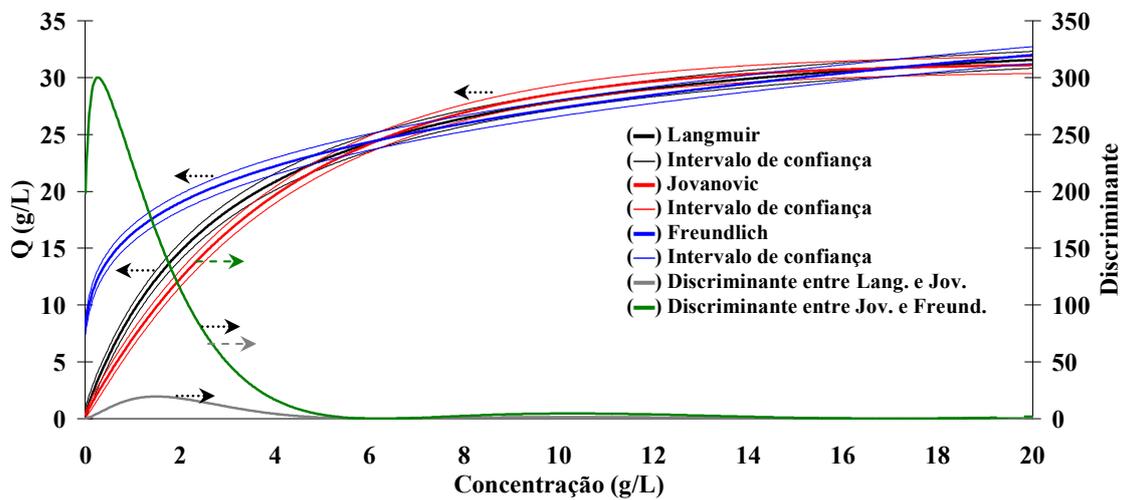


Figura 6.10 – Previsões e intervalos de confiança para os modelos de Langmuir, Jovanovic e Freundlich, e o discriminante entre os modelos de Langmuir e Jovanovic e Jovanovic e Freundlich.

O mesmo procedimento foi utilizado, considerando como “verdadeiro” o modelo de Freundlich (Equação 6.3). Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais foram  $\theta_1 = 12,00$  e  $\theta_2 = 0,40$ . Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Freundlich na faixa estudada. Para o primeiro, terceiro e quarto conjuntos iniciais, não foi preciso planejar um novo conjunto de experimentos, pois as Tabelas 6.14, 6.16 e 6.17 mostram que foi possível encontrar o modelo “verdadeiro” com o conjunto inicial. Este comportamento também pode ser observado nas Figuras 6.11, 6.13 e 6.14.

Tabela 6.14 – Discriminação de modelos para o primeiro conjunto inicial, considerando modelo de Freundlich como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$38.14 \pm 0.66$	$0.45 \pm 0.02$	29.81	0.00
	Jovanovic	$31.18 \pm 0.36$	$0.47 \pm 0.02$	69.25	0.00
	Henry	$3.07 \pm 0.03$		1111.00	0.00
	Freundlich	$12.09 \pm 0.30$	$0.41 \pm 0.01$	7.10	<b><u>0.42</u></b>

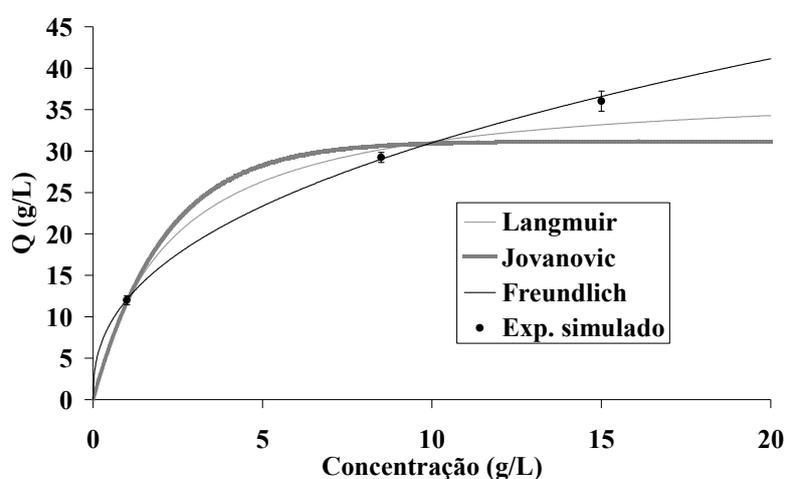


Figura 6.11 – Ajuste dos modelos ao primeiro conjunto inicial de experimentos.

Para o segundo e quinto conjuntos iniciais de experimentos, foram planejadas novas condições experimentais para discriminação entre os modelos mais prováveis, que para estes conjuntos foram os modelos de Langmuir, Jovanovic e Freundlich, como mostram as Tabelas 6.15 (segundo conjunto) e 6.18 (quinto conjunto). Para ambos os casos, o experimento a ser realizado para a discriminação entre os modelos é uma condição de baixa concentração, igual a 0,31 g/L (segundo conjunto) e 0,55 g/L (quinto conjunto). Os resultados também podem ser observados nas Figuras 6.12 (a) e (b) e 6.15 (a) e (b), respectivamente. Para todos os conjuntos utilizados, os valores dos parâmetros estimados para o modelo de Freundlich ficaram próximos aos valores utilizados para a geração dos dados.

Tabela 6.15 – Discriminação de modelos para o segundo conjunto inicial, considerando modelo de Freundlich como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$43.14 \pm 0.97$	$0.26 \pm 0.01$	7.18	<b><u>0.41</u></b>
	Jovanovic	$34.65 \pm 0.49$	$0.26 \pm 0.01$	9.93	<b><u>0.19</u></b>
	Henry	$2.64 \pm 0.03$		917.00	0.00
	Freundlich	$12.18 \pm 0.41$	$0.39 \pm 0.01$	6.40	<b><u>0.49</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0.31 g/L</u></b>	Langmuir	$36.36 \pm 0.59$	$0.53 \pm 0.03$	219.35	0.00
	Jovanovic	$33.17 \pm 0.43$	$0.35 \pm 0.01$	360.30	0.00
	Henry	$2.67 \pm 0.03$		1691.71	0.00
	Freundlich	$11.90 \pm 0.21$	$0.39 \pm 0.08$	7.05	<b><u>0.53</u></b>

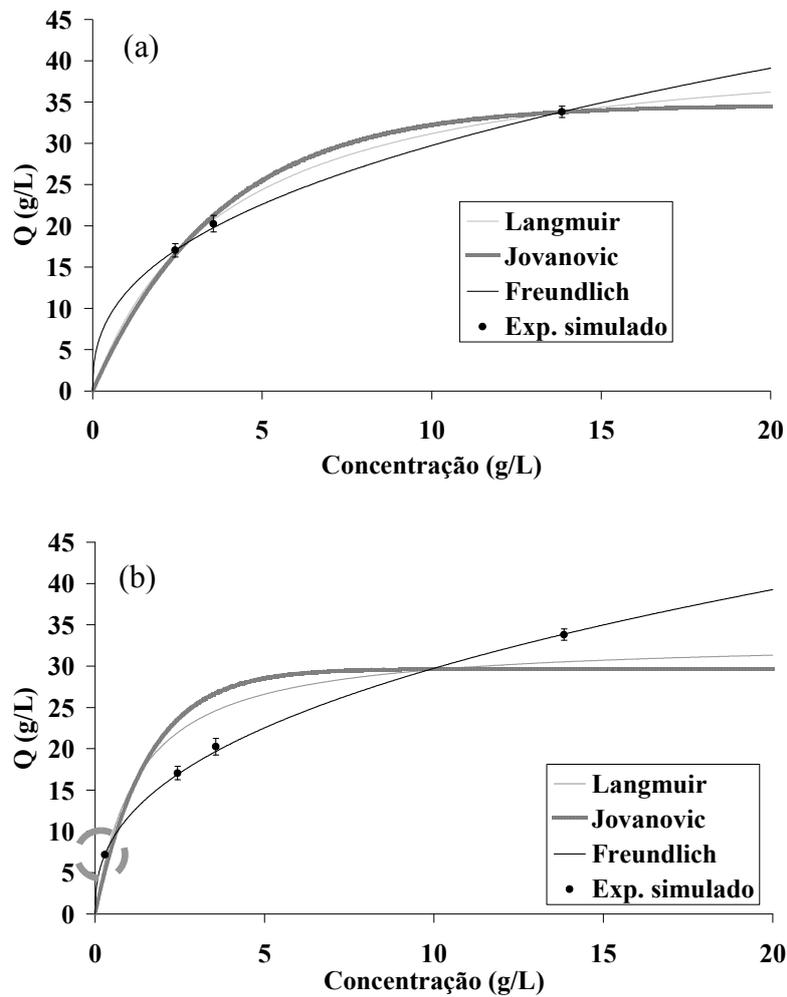


Figura 6.12 – Ajuste dos modelos ao segundo conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.16 – Discriminação de modelos para o terceiro conjunto inicial, considerando modelo de Freundlich como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$52.29 \pm 0.82$	$0.16 \pm 0.01$	19.10	0.01
	Jovanovic	$40.35 \pm 0.38$	$0.17 \pm 4.91 \cdot 10^{-3}$	48.02	0.00
	Henry				
	Freundlich	$11.59 \pm 0.31$	$0.43 \pm 0.01$	8.06	<b><u>0.33</u></b>

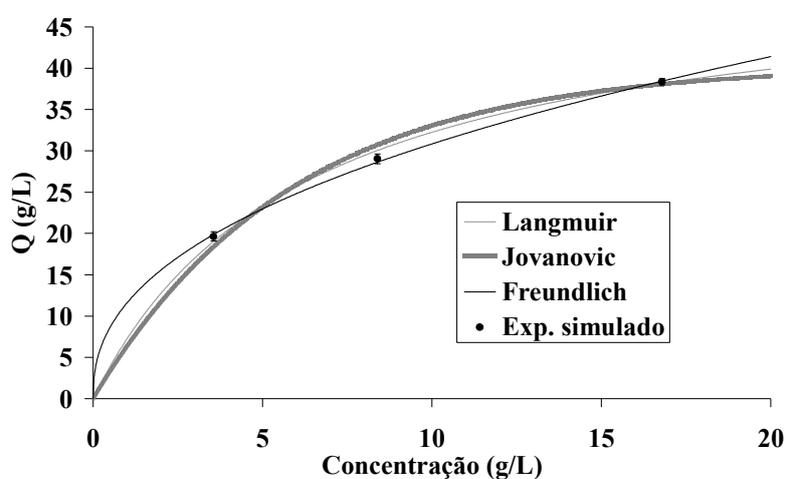


Figura 6.13 – Ajuste dos modelos ao terceiro conjunto inicial de experimentos.

Tabela 6.17 – Discriminação de modelos para o quarto conjunto inicial, considerando modelo de Freundlich como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$54.18 \pm 0.97$	$0.14 \pm 0.01$	19.88	0.01
	Jovanovic	$41.78 \pm 0.47$	$0.15 \pm 4.09 \cdot 10^{-3}$	28.16	0.00
	Henry	$2.28 \pm 0.01$		2167.00	0.00
	Freundlich	$11.58 \pm 0.32$	$0.41 \pm 0.01$	9.04	<b><u>0.25</u></b>

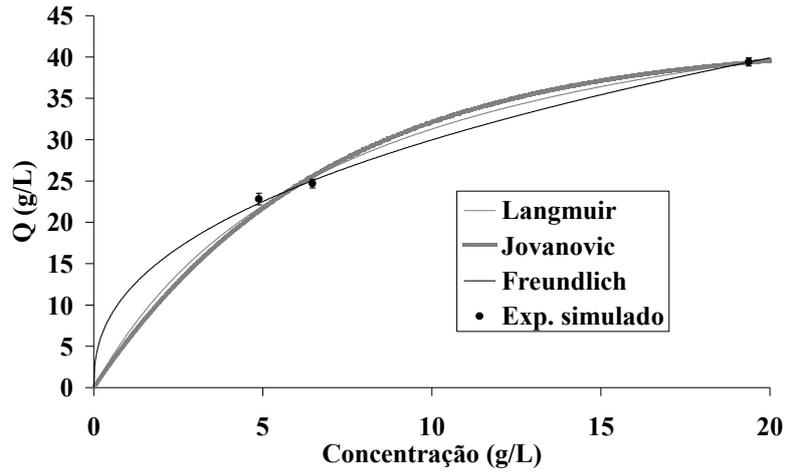


Figura 6.14 – Ajuste dos modelos ao quarto conjunto inicial de experimentos.

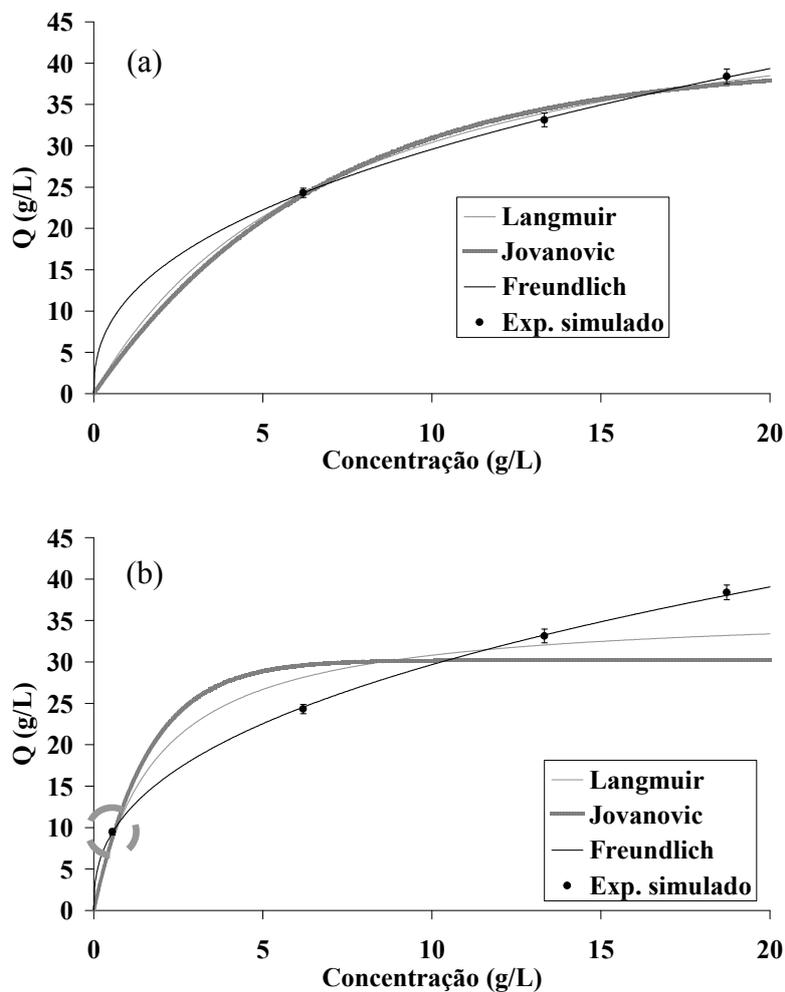


Figura 6.15 – Ajuste dos modelos ao quinto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.18 – Discriminação de modelos para o quinto conjunto inicial, considerando modelo de Freundlich como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	52.40 ± 1.53	0.14 ± 0.01	10.52	<b><u>0.16</u></b>
	Jovanovic	39.93 ± 0.73	0.15 ± 0.01	17.17	<b><u>0.02</u></b>
	Henry	2.46 ± 0.02		997.00	0.00
	Freundlich	11.46 ± 0.48	0.41 ± 0.02	6.16	<b><u>0.52</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0.55 g/L</u></b>	Langmuir	36.44 ± 0.43	0.55 ± 0.02	276.20	0.00
	Jovanovic	30.23 ± 0.26	0.62 ± 0.02	567.70	0.00
	Henry	2.50 ± 0.02		2459.00	0.00
	Freundlich	11.91 ± 0.20	0.40 ± 0.01	9.16	<b><u>0.52</u></b>

O mesmo procedimento utilizado anteriormente foi repetido, considerando como “verdadeiro” o modelo de Jovanovic (Equação 6.2), sendo que os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais foram  $\theta_1 = 30,00$  e  $\theta_2 = 0,50$ . Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Jovanovic na faixa estudada. Para todos os conjuntos iniciais foi necessária a execução de apenas mais um experimento planejado sequencialmente, como é possível observar nas Tabelas 6.19, 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23 e nas Figuras 6.16, 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20. Para todos os conjuntos utilizados, os valores dos parâmetros estimados para o modelo de Jovanovic ficaram próximos aos valores utilizados para a geração dos dados.

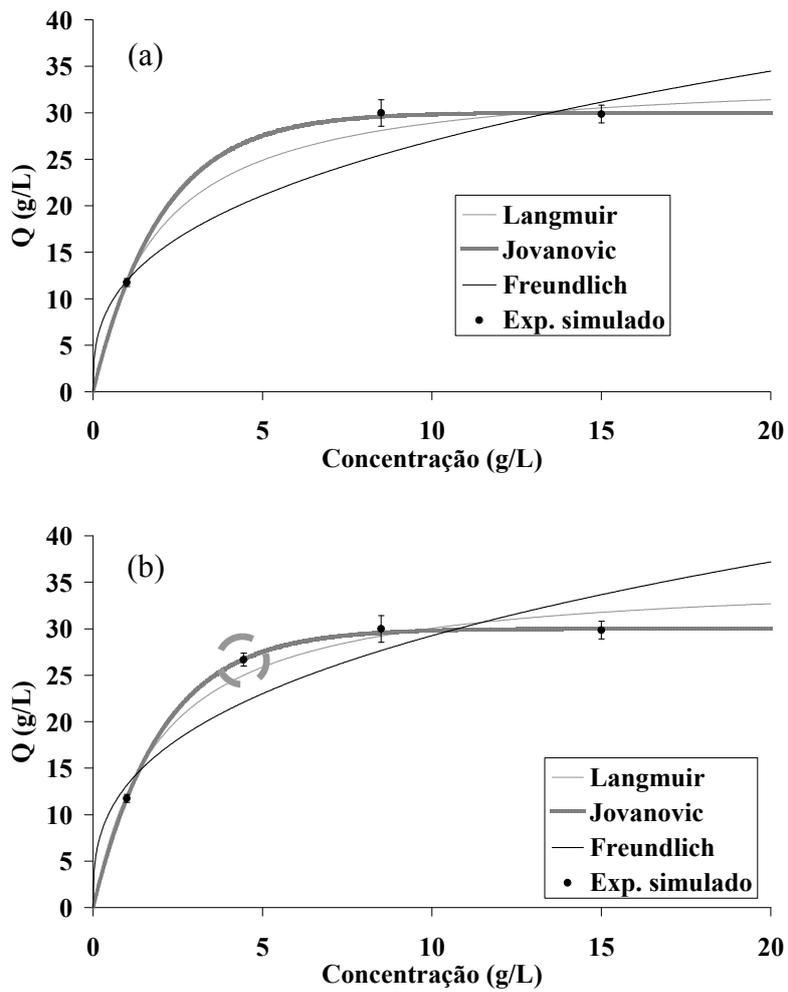


Figura 6.16 – Ajuste dos modelos ao primeiro conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.19 – Discriminação de modelos para o primeiro conjunto inicial, considerando modelo de Jovanovic como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	34,41 ± 0,69	0,52 ± 0,03	12,67	<b><u>0,08</u></b>
	Jovanovic	30,03 ± 0,47	0,50 ± 0,02	6,30	<b><u>0,51</u></b>
	Henry	2,36 ± 0,03		1686,00	0,00
	Freundlich	11,93 ± 0,25	0,35 ± 0,01	41,44	0,00
Experimento planejado sequencialmente <b><u>4,44 g/L</u></b>	Langmuir	35,85 ± 0,63	0,52 ± 0,02	42,39	0,00
	Jovanovic	30,00 ± 0,41	0,50 ± 0,02	8,31	<b><u>0,60</u></b>
	Henry	2,82 ± 0,03		3124,00	0,00
	Freundlich	13,18 ± 0,23	0,35 ± 0,01	228,50	0,00

Tabela 6.20 – Discriminação de modelos para o segundo conjunto inicial, considerando modelo de Jovanovic como “verdadeiro”.

<b>Experimentos</b>	<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	33,91 ± 0,47	0,63 ± 0,02	7,62	<b><u>0,37</u></b>
	Jovanovic	30,47 ± 0,31	0,46 ± 0,01	5,43	<b><u>0,61</u></b>
	Henry	3,81 ± 0,02		20260,00	0,00
	Freundlich	16,84 ± 0,14	0,22 ± 0,01	12,71	<b><u>0,08</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0,19 g/L</u></b>	Langmuir	35,91 ± 0,42	0,53 ± 0,01	78,31	0,00
	Jovanovic	30,33 ± 0,30	0,47 ± 0,01	8,79	<b><u>0,36</u></b>
	Henry	3,83 ± 0,02		20800,00	0,00
	Freundlich	11,97 ± 0,06	0,45 ± 3,71·10 <sup>-3</sup>	284,90	0,00

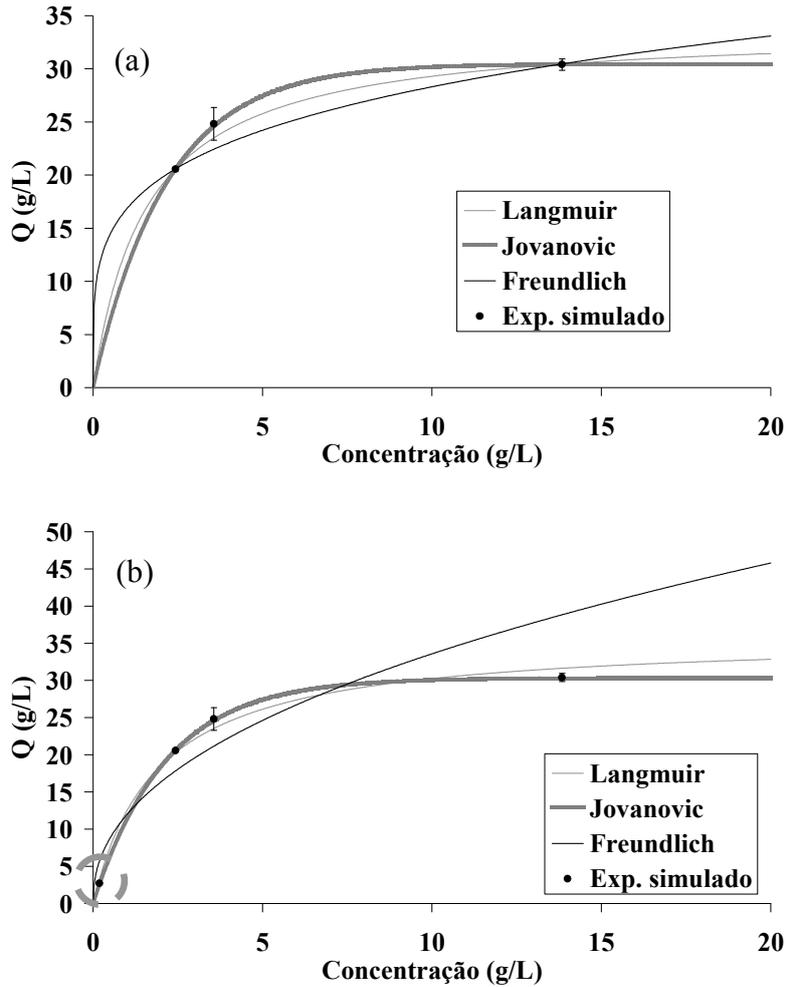


Figura 6.17 – Ajuste dos modelos ao segundo conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.21 – Discriminação de modelos para o terceiro conjunto inicial, considerando modelo de Jovanovic como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$35,08 \pm 1,39$	$0,64 \pm 0,11$	9,64	<b><u>0,20</u></b>
	Jovanovic	$31,12 \pm 0,79$	$0,42 \pm 0,36$	6,42	<b><u>0,49</u></b>
	Henry	$2,92 \pm 0,05$		918,00	0,00
	Freundlich	$19,56 \pm 0,98$	$0,18 \pm 0,05$	15,54	<b><u>0,03</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0,13 g/L</u></b>	Langmuir	$39,12 \pm 0,95$	$0,39 \pm 0,02$	23,37	0,00
	Jovanovic	$30,50 \pm 0,61$	$0,47 \pm 0,02$	10,83	<b><u>0,37</u></b>
	Henry	$3,11 \pm 0,05$		1719,00	0,00
	Freundlich	$7,31 \pm 0,11$	$0,62 \pm 0,07$	345,00	0,00

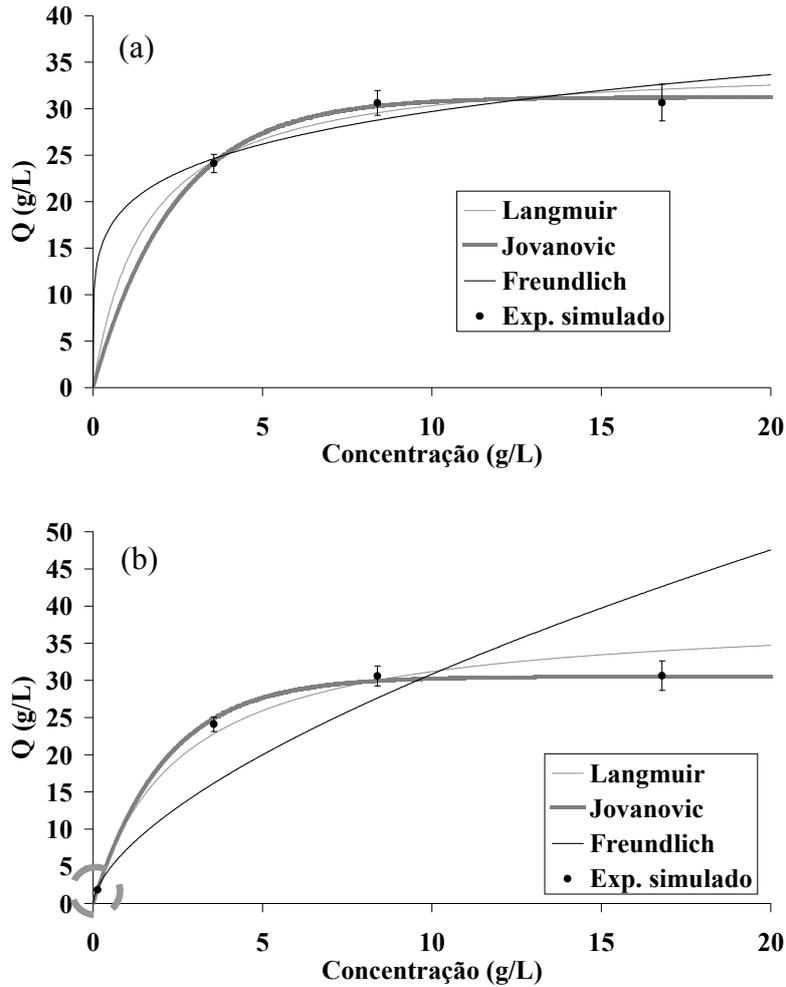


Figura 6.18 – Ajuste dos modelos ao terceiro conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.22 – Discriminação de modelos para o quarto conjunto inicial, considerando modelo de Jovanovic como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$29,93 \pm 0,91$	$1,97 \pm 0,82$	7,24	<b><u>0,40</u></b>
	Jovanovic	$28,22 \pm 0,37$	$0,64 \pm 0,12$	11,54	<b><u>0,12</u></b>
	Henry	$3,93 \pm 0,01$		5638,00	0,00
	Freundlich	$25,06 \pm 0,94$	$0,05 \pm 0,02$	6,25	<b><u>0,51</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0,05 g/L</u></b>	Langmuir	$38,39 \pm 0,28$	$0,40 \pm 0,01$	75,66	0,00
	Jovanovic	$28,79 \pm 0,12$	$0,52 \pm 0,01$	14,87	<b><u>0,14</u></b>
	Henry	$3,97 \pm 0,01$		8023,00	0,00
	Freundlich	$7,09 \pm 0,04$	$0,71 \pm 2,62 \cdot 10^{-3}$	2147,00	0,00

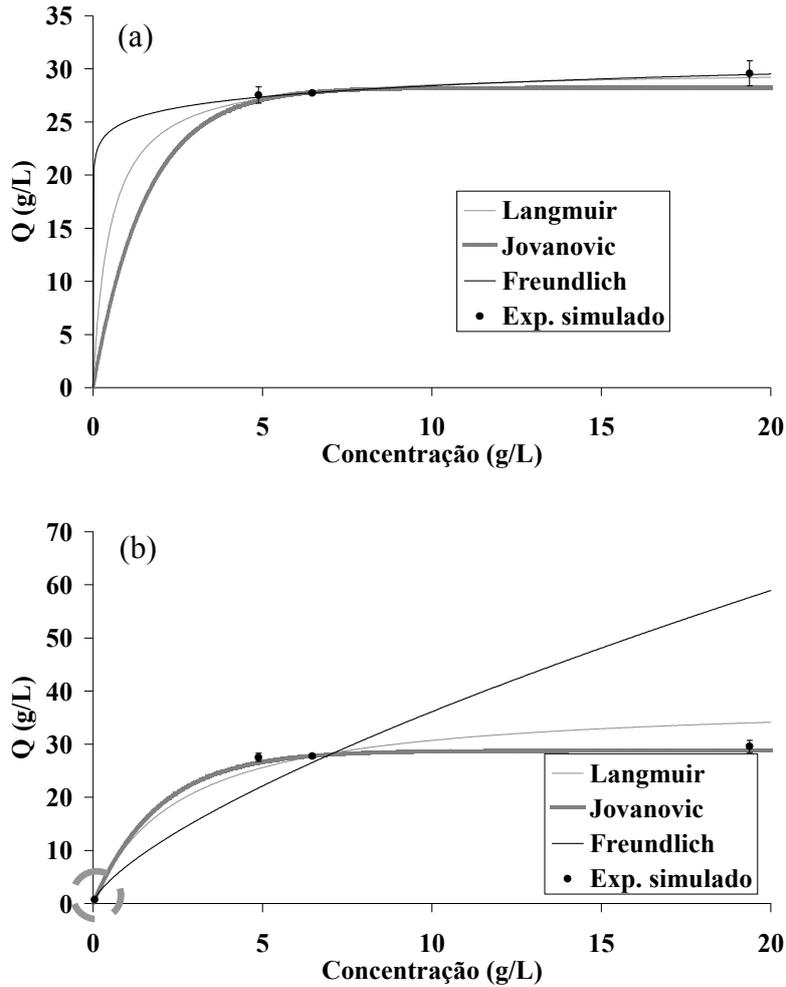


Figura 6.19 – Ajuste dos modelos ao quarto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Tabela 6.23 – Discriminação de modelos para o quinto conjunto inicial, considerando modelo de Jovanovic como “verdadeiro”.

Experimentos	Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$S_m$	$P_{abs}$
Conjunto inicial	Langmuir	$32,05 \pm 1,15$	$1,15 \pm 0,47$	6,01	<b><u>0,54</u></b>
	Jovanovic	$30,45 \pm 0,60$	$0,41 \pm 0,06$	6,22	<b><u>0,51</u></b>
	Henry	$2,09 \pm 0,03$		680,10	0,00
	Freundlich	$24,33 \pm 1,78$	$0,08 \pm 0,03$	6,03	<b><u>0,54</u></b>
Experimento planejado sequencialmente <b><u>0,05 g/L</u></b>	Langmuir	$36,17 \pm 0,65$	$0,42 \pm 0,01$	0,65	0,00
	Jovanovic	$30,06 \pm 0,46$	$0,49 \pm 0,01$	0,46	<b><u>0,50</u></b>
	Henry	$2,38 \pm 0,03$		0,03	
	Freundlich	$5,36 \pm 0,06$	$0,66 \pm 3,67 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,00

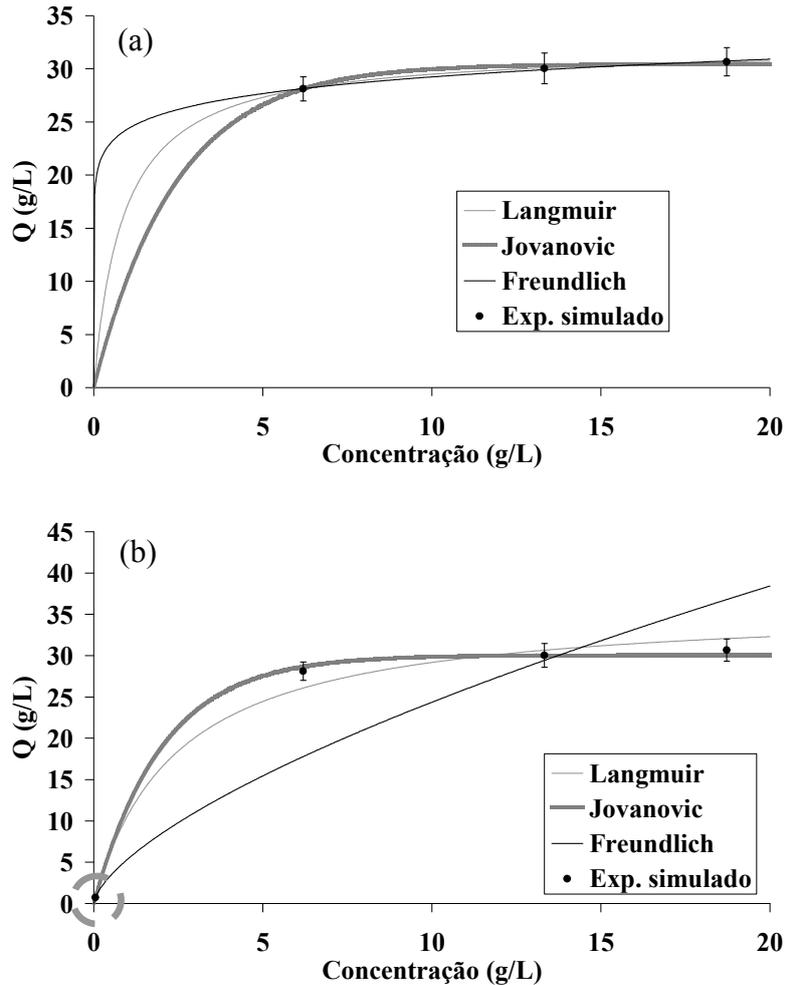


Figura 6.20 – Ajuste dos modelos ao quinto conjunto inicial de experimentos (a); inclusão do novo experimento planejado para a discriminação entre os modelos (b).

Para todos os casos testados para as isotermas individuais, foi possível observar que são necessários apenas 3 experimentos iniciais e mais 1 planejado sequencialmente para a discriminação dos modelos. Como os pseudo-experimentos foram feitos em triplicata com objetivo de levar em conta o erro experimental, o total de experimentos foi sempre igual a 12. Além disso, foi possível observar a robustez do critério proposto por SCHWAAB (2007) e SCHWAAB *et al.* (2008), uma vez que os pseudo-experimentos foram feitos em diferentes condições experimentais e, mesmo assim, foi possível realizar sempre a discriminação dos modelos com apenas mais um pseudo-experimento.

O procedimento anterior mostrou que é necessário realizar apenas 3 experimentos iniciais e mais 1 planejado sequencialmente para discriminar o modelo, entretanto, é necessário ainda saber se a realização de 4 experimentos permite sempre

realizar a discriminação dos modelos. Em outras palavras, é necessário saber se o procedimento sequencial é de fato preciso para discriminar os modelos. Diante dessa indagação, foram gerados 4 conjuntos iniciais com 4 pseudo-experimentos, como mostra a Tabela 6.24. O primeiro conjunto foi baseado em um plano fatorial e os demais foram gerados aleatoriamente pelo método de Monte Carlo. A Tabela 6.25 e a Figura 6.21 mostram que não é possível realizar a discriminação dos modelos com quatro experimentos iniciais em nenhum dos casos avaliados, este resultado mostra mais uma vez a importância da realização de um conjunto inicial contendo 3 experimentos e mais 1 planejado sequencialmente visando à discriminação dos modelos. Portanto, o elevado número de experimentos apresentados em trabalhos publicados pode estar relacionado ao fato de não ter sido usado o procedimento sequencial para o planejamento experimental.

Tabela 6.24 – Conjuntos iniciais contendo 4 pseudo-experimentos

<b>Conjunto inicial de experimentos</b>			
<b>Conjunto 1</b>	<b>Conjunto 2</b>	<b>Conjunto 3</b>	<b>Conjunto 4</b>
1,00	3,72	5,48	4,53
5,00	5,42	13,64	5,54
9,00	9,14	17,70	13,35
14,00	14,90	18,96	17,92

Tabela 6.25 – Probabilidade absoluta de cada modelo para os conjuntos contendo 4 pseudo-experimentos iniciais

<b>Modelos</b>	<b>Probabilidades absoluta dos modelos</b>			
	<b>Conjunto 1</b>	<b>Conjunto 2</b>	<b>Conjunto 3</b>	<b>Conjunto 4</b>
Langmuir	<b><u>0,95</u></b>	<b><u>0,72</u></b>	<b><u>0,99</u></b>	<b><u>0,10</u></b>
Jovanovic	<b><u>0,26</u></b>	<b><u>0,27</u></b>	<b><u>0,90</u></b>	<b><u>0,64</u></b>
Henry	0,00	0,00	<b><u>0,87</u></b>	0,00
Freundlich	0,00	0,00	0,00	0,00

Portanto, baseado nos resultados obtidos, pode-se propor o seguinte procedimento experimental para discriminação de modelos de equilíbrio de adsorção em sistemas mono-componentes:

- 1- Defina o intervalo de concentração de viabilidade experimental;
- 2- Escolha três condições experimentais de forma aleatória ou em conformidade com um plano fatorial clássico;
- 3- Execute os experimentos, incluindo réplicas para a caracterização dos erros experimentais; se possível, ordene os 9 experimentos de forma aleatória;
- 4- Estime os parâmetros dos modelos; caso seja necessário, projete um experimento adicional, para a discriminação dos modelos;
- 5- Retorne à etapa 3 enquanto houver modelos prováveis.

A análise proposta sugere que não mais que 4 experimentos serão suficientes para a caracterização do modelo de isoterma de adsorção se modelos biparamétricos forem considerados.

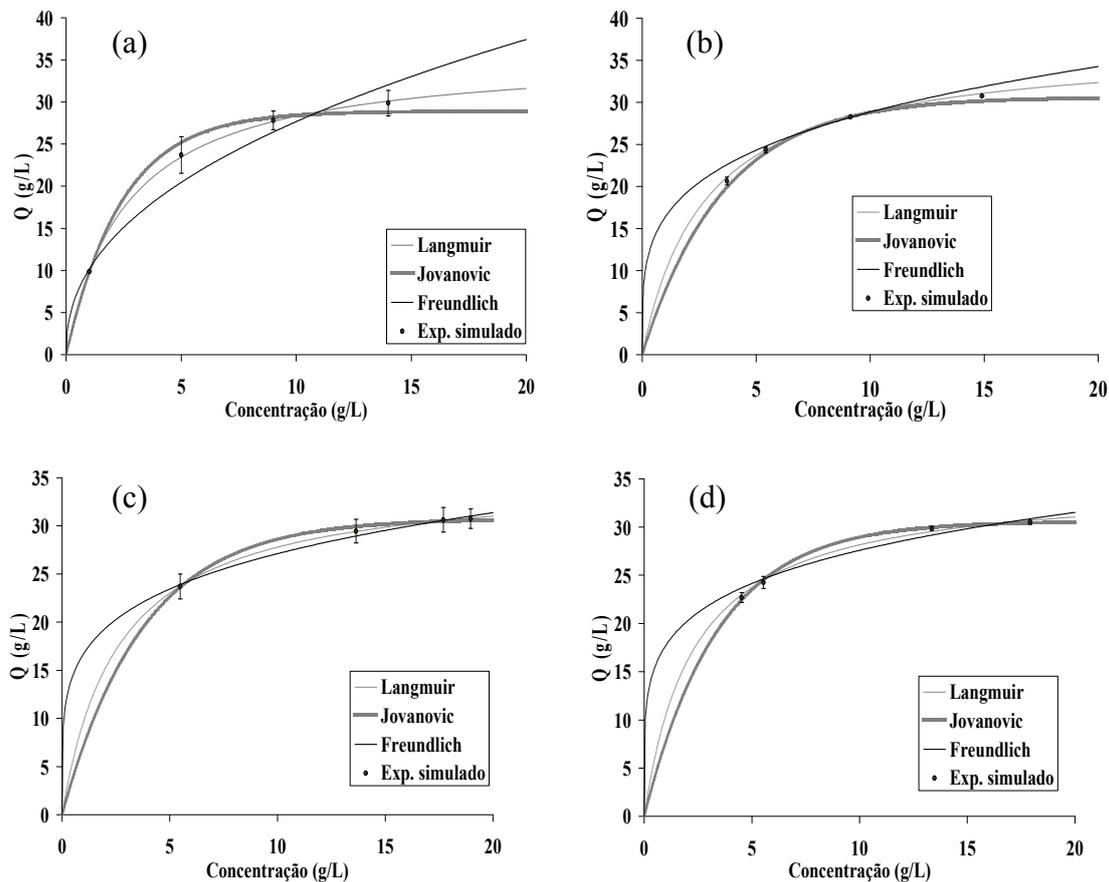


Figura 6.21 – Ajuste dos modelos para os conjuntos iniciais de experimentos contendo 4 experimentos iniciais, onde: (a) conjunto 1; (b) conjunto 2; (c) conjunto 3; (d) conjunto 4.

### 6.2.2 – Isotermas competitivas

Para o caso das isotermas competitivas (mistura binária) foram avaliados os modelos de Langmuir Tóth, Langmuir Competitivo, Langmuir Freundlich e Bilangmuir Competitivo. Inicialmente, o modelo de Langmuir Tóth para dois componentes foi considerado como “verdadeiro” durante a geração dos dados pseudo experimentais. O mesmo procedimento foi repetido posteriormente, considerando como “verdadeiro” o modelo de Langmuir Competitivo para os dois componentes. Os modelos de isotermas são mostrados nas Equações 6.11 a 6.14.

$$\text{Langmuir Tóth: } q_1 = \theta_1 \frac{\theta_2 \cdot C_1}{\left(1 + (\theta_2 \cdot C_1 + \theta_3 \cdot C_2)^{\theta_4}\right)^{\frac{1}{\theta_4}}} \quad (6.11)$$

$$\text{Langmuir Competitivo: } q_1 = \theta_1 \frac{\theta_2 \cdot C_1}{1 + \theta_2 \cdot C_1 + \theta_3 \cdot C_2} \quad (6.12)$$

$$\text{Langmuir Freundlich: } q_1 = \theta_1 \frac{\theta_2 \cdot C_1^{\theta_4}}{1 + \theta_2 \cdot C_1^{\theta_4} + \theta_3 \cdot C_2^{\theta_5}} \quad (6.13)$$

$$\text{Bil. Comp. não Ssletivo: } q_1 = \theta_1 \frac{\theta_2 \cdot C_1}{1 + \theta_2 \cdot (C_1 + C_2)} + \theta_3 \frac{\theta_4 \cdot C_1}{1 + \theta_4 \cdot C_1 + \theta_5 \cdot C_2} \quad (6.14)$$

Para o caso das isotermas competitivas, foi testado apenas um conjunto inicial de experimentos, que foi baseado em um plano fatorial do tipo  $2^2$  com um ponto central; ou seja, 5 condições experimentais, com réplicas em todas as condições. A faixa de experimentação adotada para cada componente foi de 0,00 a 20,00 g/L, o limite superior da faixa foi adotado que a solubilidade do componente em um dado solvente é até 20,00 g/L, enquanto que o valor do limite inferior foi escolhido com o objetivo de verificar se a discriminação dos modelos irá ocorrer ou não na ausência de um dos componentes. Será feito um estudo para um caso de uma mistura binária, no qual haverá um modelo de isoterma para cada componente do sistema. A Tabela 6.26 mostra o conjunto inicial de pseudo-experimentos gerados pelo modelo de Langmuir Tóth (Equação 6.11) para o componente 1, com os seguintes parâmetros:  $\theta_1 = 50,00$ ,  $\theta_2 = 1,50$ ,  $\theta_3 = 3,50$  e  $\theta_4 = 0,50$ . Admitiu-se uma distribuição uniforme nos erros com uma amplitude nunca superior a 10 % do valor da variável de saída. Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma

de Langmuir Tóth na faixa estudada. A Tabela 6.26 também mostra os pseudo-experimentos adicionais que foram planejados sequencialmente para a discriminação dos modelos, como discutido a seguir.

A Tabela 6.27 mostra que os quatro modelos conseguem descrever adequadamente os dados pseudo experimentais para conjunto inicial, uma vez que todos os modelos são prováveis. Na Tabela 6.28 encontram-se os valores dos parâmetros estimados para cada modelo, para o conjunto inicial de experimentos, bem como as respectivas incertezas paramétricas. Em função do resultado obtido, foi projetada uma nova condição pseudo experimental, visando à discriminação entre os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich. De acordo com a Tabela 6.26 a nova condição pseudo experimental para a realização do pseudo-experimento foi de 3,65 g/L do componente 1 e 0,00 g/L do componente 2. É interessante observar que esse resultado é função dos comportamentos diferenciados dos dois modelos, uma vez que as probabilidades iniciais de todos os modelos são muito semelhantes, como mostrado na Tabela 6.27.

Tabela 6.26 – Conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente para o modelo de Langmuir Tóth (componente 1).

<b>Experimentos</b>		<b>Comp. 1 (g/L)</b>	<b>Comp. 2 (g/L)</b>	<b>q<sub>1</sub> (g/L)</b>
Conj. inicial de experimentos	1	0,50	0,50	5,85 ± 0,24
	2	0,50	20,00	0,42 ± 0,01
	3	20,00	0,50	35,36 ± 0,07
	4	20,00	20,00	12,35 ± 0,42
	5	10,25	10,25	11,75 ± 0,47
Experimentos adicionados	1	3,65	0,00	25,08 ± 0,33
	2	0,45	0,00	10,12 ± 0,26

Após a realização do pseudo-experimento planejado sequencialmente, as probabilidades dos modelos Langmuir Competitivo e Bilangmuir Competitivo tendem a zero, como mostra a Tabela 6.27. Na Tabela 6.29 são apresentados os valores dos parâmetros estimados e suas respectivas incertezas, obtidos com a adição da nova condição planejada sequencialmente. Entretanto, ainda existe mais de um modelo capaz de representar os dados pseudo experimentais. Com base nesse fato, foi planejado mais um experimento sequencialmente para uma condição de 0,45 g/L do componente 1 e

0,00 g/L do componente 2, como é mostrado na Tabela 6.26, visando à discriminação entre os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich.

Tabela 6.27 – Avaliação estatística dos modelos para o conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente.

Avaliação dos modelos						
Modelos	Conjunto inicial		1° Exp. planejado sequencialmente		2° Exp. planejado sequencialmente	
	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$
Langmuir Tóth	10,58	0,48	13,73	0,47	15,82	0,54
Langmuir Competitivo	11,98	0,45	25,99	0,04	369,70	0,00
Langmuir Freundlich	10,00	0,44	17,88	0,16	345,10	0,00
Bilangmuir Competitivo	10,00	0,44	25,10	0,02	89,99	0,00

Tabela 6.28 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos para o conjunto inicial de experimentos.

Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	$47,15 \pm 7,03$	$0,89 \pm 0,55$	$2,11 \pm 1,41$	$0,63 \pm 0,23$	
Langmuir Competitivo	$41,00 \pm 0,20$	$0,50 \pm 0,03$	$1,13 \pm 0,06$		
Langmuir Freundlich	$40,79 \pm 0,30$	$0,70 \pm 0,25$	$2,18 \pm 1,28$	$1,01 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,08$
Bilangmuir Competitivo	$36,25 \pm 4,71$	$0,66 \pm 0,22$	$1,71 \pm 0,83$	$7,99 \pm 5,77$	$0,04 \pm 0,04$

Com a adição do 2° pseudo-experimento, a discriminação entre os modelos se torna possível. Verifica-se então que o modelo de Langmuir Tóth, utilizado para gerar os dados pseudo experimentais, é o único capaz de descrever a realidade experimental. A Tabela 6.30 mostra os valores dos parâmetros estimados, bem como suas incertezas paramétricas, sendo possível observar que os valores dos parâmetros encontrados para o modelo de Langmuir Tóth ficaram bastante próximos dos valores dos parâmetros utilizados para gerar os dados pseudo experimentais. Além do segundo experimento

planejado seqüencialmente tornar possível a discriminação entre os modelos, também foi possível observar que a incerteza dos parâmetros diminuiu, à medida que os experimentos foram planejados e adicionados seqüencialmente, como já pode ser esperado.

Tabela 6.29 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 1º experimento planejado seqüencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	52,80 ± 8,61	1,26 ± 0,92	3,10 ± 2,37	0,51 ± 0,16	
Langmuir Competitivo	41,63 ± 0,13	0,42 ± 0,01	0,96 ± 0,03		
Langmuir Freundlich	41,25 ± 0,27	0,43 ± 0,01	0,80 ± 0,07	1,00 ± 0,01	1,06 ± 0,03
Bilangmuir Competitivo	40,47 ± 6,11	0,45 ± 0,12	1,05 ± 0,43	6,91 ± 78,86	0,01 ± 0,13

Tabela 6.30 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 2º experimento planejado seqüencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	55,25 ± 2,03	1,55 ± 0,16	3,84 ± 0,42	0,47 ± 0,03	
Langmuir Competitivo	40,35 ± 0,09	0,59 ± 0,01	1,31 ± 0,03		
Langmuir Freundlich	41,11 ± 0,27	0,56 ± 0,01	1,25 ± 0,07	0,96 ± 0,01	1,00 ± 0,02
Bilangmuir Competitivo	29,48 ± 0,66	1,09 ± 0,04	3,76 ± 0,28	23,68 ± 3,05	0,03 ± 0,01

O mesmo procedimento foi repetido, admitindo que o modelo de isoterma de adsorção do componente 2 da mistura é o Langmuir Tóth (Equação 6.15). Os demais modelos de isotermas avaliados para adsorção do componente são mostrados nas Equações 6.15 a 6.18.

$$\text{Langmuir Tóth: } q_2 = \theta_1 \frac{\theta_3 \cdot C_2}{\left(1 + (\theta_2 \cdot C_1 + \theta_3 \cdot C_2)^{\theta_4}\right)^{\frac{1}{\theta_4}}} \quad (6.15)$$

$$\text{Langmuir Competitivo: } q_2 = \theta_1 \frac{\theta_3 \cdot C_2}{1 + \theta_2 \cdot C_1 + \theta_3 \cdot C_2} \quad (6.16)$$

$$\text{Langmuir Freundlich: } q_2 = \theta_1 \frac{\theta_3 \cdot C_2^{\theta_5}}{1 + \theta_2 \cdot C_1^{\theta_4} + \theta_3 \cdot C_2^{\theta_5}} \quad (6.17)$$

$$\text{Bilangmuir Competitivo: } q_2 = \theta_1 \frac{\theta_2 \cdot C_2}{1 + \theta_2 \cdot (C_1 + C_2)} + \theta_3 \frac{\theta_5 \cdot C_2}{1 + \theta_4 \cdot C_1 + \theta_5 \cdot C_2} \quad (6.18)$$

A Tabela 6.31 mostra o conjunto inicial de experimentos gerado com o modelo de Langmuir Tóth (Equação 6.15) para o componente 2, com os seguintes parâmetros:  $\theta_1 = 50,00$ ,  $\theta_2 = 1,50$ ,  $\theta_3 = 3,50$  e  $\theta_4 = 0,50$ . Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Langmuir Tóth na faixa estudada. A Tabela 6.31 também mostra as novas condições experimentais planejadas sequencialmente para a discriminação dos modelos, como discutido a seguir. Para o caso da isoterma do componente 2, foi obtido um comportamento muito semelhante ao do procedimento de discriminação de modelos para o caso do componente 1.

Tabela 6.31 – Conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente para o modelo de Langmuir Tóth (componente 2).

Experimentos	Comp. 1 (g/L)	Comp. 2 (g/L)	$q_2$ (g/L)	
Conj. inicial de experimentos	1	0,50	0,50	$13,48 \pm 0,43$
	2	0,50	20,00	$40,41 \pm 0,69$
	3	20,00	0,50	$2,02 \pm 0,07$
	4	20,00	20,00	$29,95 \pm 1,01$
	5	10,25	10,25	$27,42 \pm 0,50$
Experimentos adicionados	1	0,00	18,50	$38,98 \pm 0,83$
	2	0,00	0,10	$6,70 \pm 0,15$

A Tabela 6.32 mostra que os quatro modelos conseguem descrever os dados pseudo experimentais do conjunto inicial, uma vez que todos os modelos são prováveis.

Os valores dos parâmetros estimados para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e as respectivas incertezas paramétricas são mostradas na Tabela 6.33. A nova condição experimental obtida pelo planejamento seqüencial foi de 0,00 g/L do componente 1 e 18,50 g/L do componente 2, condição esta que fornece a máxima diferença entre os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich, conforme mostra a Tabela 6.31. Após a realização do pseudo-experimento planejado seqüencialmente, as probabilidades dos modelos Langmuir Competitivo e Langmuir Freundlich tendem a zero, como mostra a Tabela 6.32. Na Tabela 6.34 se encontram os valores dos parâmetros estimados e as suas respectivas incertezas, após a adição da nova condição planejada seqüencialmente.

Tabela 6.32 – Avaliação estatística dos modelos para o conjunto inicial de experimentos e os planejados seqüencialmente.

Modelos	Avaliação dos modelos					
	Conjunto inicial		1° Exp. planejado seqüencialmente		2° Exp. planejado seqüencialmente	
	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$
Langmuir Tóth	11,01	0,44	18,57	0,18	20,76	0,24
Langmuir Competitivo	13,58	0,33	24,26	0,06	188,40	0,00
Langmuir Freundlich	10,00	0,44	23,52	0,04	29,64	0,02
Bilangmuir Competitivo	10,00	0,44	18,26	0,15	30,14	0,02

Tabela 6.33 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos para o conjunto inicial de experimentos.

Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	48,84 ± 6,18	1,21 ± 0,82	2,66 ± 1,87	0,56 ± 0,19	
Langmuir Competitivo	42,63 ± 0,40	0,54 ± 0,03	1,13 ± 0,05		
Langmuir Freundlich	42,57 ± 0,53	1,66 ± 1,47	1,79 ± 0,89	0,78 ± 0,13	1,02 ± 0,02
Bilangmuir Competitivo	36,25 ± 4,71	0,66 ± 0,22	1,71 ± 0,83	7,99 ± 5,77	0,04 ± 0,04

Mesmo após a realização do novo experimento planejado sequencialmente, os modelos de Langmuir Tóth e Bilangmuir Competitivo ainda são capazes de representar os dados pseudo experimentais. Com base nesse fato, foi planejado mais um experimento seqüencialmente para uma condição de 0,00 g/L do componente 1 e 0,10 g/L do componente 2, como é mostrado na Tabela 6.31, visando à discriminação entre os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich. Após a realização dessa nova condição, a discriminação entre os modelos se torna possível. Conclui-se que o modelo de Langmuir Tóth, utilizado para gerar os dados pseudo experimentais, é o único capaz de descrever a realidade experimental. Os parâmetros estimados ficaram próximos dos valores dos parâmetros utilizados para gerar os dados pseudo experimentais, como mostra a Tabela 6.35.

A adição do segundo experimento planejado seqüencialmente provocou o comportamento similar ao observado para o caso da isoterma do primeiro componente; isto é, tornou possível a discriminação entre os modelos e também diminuiu as incertezas dos parâmetros, à medida que os experimentos foram planejados e adicionados sequencialmente. A Figura 6.22 resume o efeito que a adição dos experimentos planejados sequencialmente para a discriminação dos modelos causa nas probabilidades dos modelos para as isotermas dos componentes 1 e 2. As probabilidades dos modelos mudam à medida que os experimentos planejados sequencialmente vão sendo adicionados.

Tabela 6.34 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 1º experimento planejado seqüencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	53,45 ± 9,86	2,07 ± 1,94	4,75 ± 4,55	0,44 ± 0,16	
Langmuir Competitivo	41,95 ± 0,32	0,54 ± 0,02	1,16 ± 0,05		
Langmuir Freundlich	41,69 ± 0,46	0,72 ± 0,38	1,28 ± 0,25	0,93 ± 0,12	1,02 ± 0,02
Bilangmuir Competitivo	35,04 ± 5,85	0,67 ± 0,13	1,56 ± 0,44	23,80 ± 14,75	0,02 ± 0,03

Tabela 6.35 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 2º experimento planejado seqüencialmente.

Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	$49,92 \pm 1,79$	$1,45 \pm 0,11$	$3,28 \pm 0,29$	$0,51 \pm 0,03$	
Langmuir Competitivo	$41,03 \pm 0,30$	$0,91 \pm 0,02$	$1,86 \pm 0,03$		
Langmuir Freundlich	$41,20 \pm 0,37$	$2,12 \pm 0,13$	$2,20 \pm 0,09$	$0,76 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,01$
Bilangmuir Competitivo	$23,13 \pm 1,20$	$1,35 \pm 0,06$	$4,03 \pm 0,30$	$38,52 \pm 5,52$	$0,04 \pm 0,01$

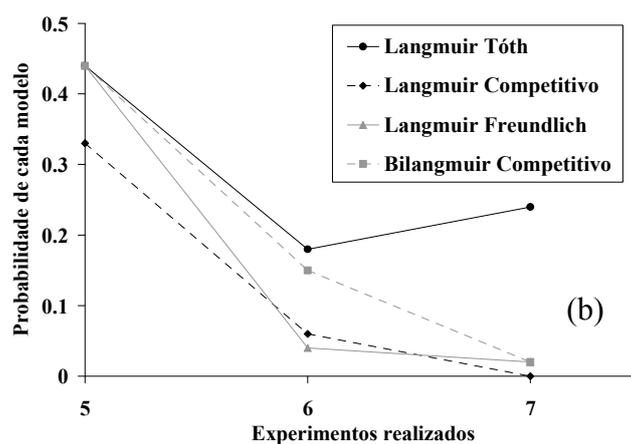
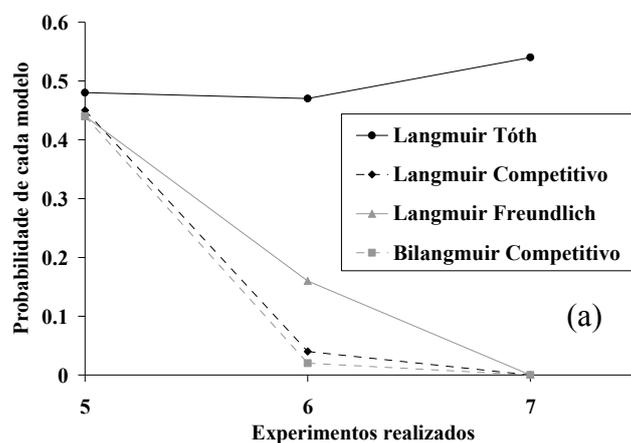


Figura 6.22 – Avaliação das probabilidades dos modelos à medida que os experimentos planejados vão sendo realizados, (a) componente 1e (b) componente 2.

É curioso observar nos exemplos anteriores que as condições ótimas escolhidas para a discriminação dos modelos os componentes puros. Dessa forma, o planejamento fatorial proposto inicialmente foi suficiente para permitir a identificação precisa dos efeitos sinérgicos. Não é possível garantir, no entanto, que isso sempre será verdade.

Os estudos mostrados anteriormente admitiram os dois componentes da mistura adsorvem segundo o modelo de isoterma de Langmuir Tóth (Equação 6.11 e 6.15). A seguir é mostrado um estudo no qual se admite que os componentes da mistura binária seguem o do modelo de Langmuir Competitivo (Equações 6.12 e 6.16). Entretanto, foram testados apenas os modelos de Langmuir Competitivo, Langmuir Freundlich e Langmuir Tóth. O modelo de Bilangmuir Competitivo não foi usado durante o procedimento de discriminação de modelos, uma vez que a derivada do modelo em relação a alguns parâmetros tende a zero. Logo, o modelo não é sensível a esses parâmetros, causando assim problemas de inversibilidade na matriz de covariância paramétrica. Esse efeito é capturado durante o procedimento de estimação e indica a inadequação do modelo.

A Tabela 6.36 mostra o conjunto inicial de pseudo-experimentos gerados pelo modelo de Langmuir Competitivo para o componente 1 (Equação 6.12), com os seguintes parâmetros:  $\theta_1 = 50,00$ ,  $\theta_2 = 1,50$ ,  $\theta_3 = 3,50$ . Admitiu-se uma distribuição uniforme nos erros com uma amplitude nunca superior a 10 % do valor da variável de saída. Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Langmuir Competitivo na faixa estudada. A Tabela 6.36 também mostra as novas condições experimentais planejadas sequencialmente para a discriminação dos modelos, como discutido a seguir.

A Tabela 6.37 mostra que os três modelos conseguem descrever os dados pseudo experimentais do conjunto inicial, uma vez que todos os modelos são prováveis. Os valores dos parâmetros estimados para cada modelo e as respectivas incertezas paramétricas se encontram na Tabela 6.38.

Diferentemente do que foi mostrado nos exemplos anteriores para o modelo de Langmuir Tóth, mesmo com a adição dos experimentos planejados sequencialmente não foi possível fazer a discriminação dos modelos, conforme pode ser observado na Tabela 6.37. Entretanto, observando-se os parâmetros estimados para todos os modelos para o 1° e o 2° experimento planejados sequencialmente, mostrados nas Tabelas 6.39 e 6.40, respectivamente, vê-se que os parâmetros  $\theta_4$  e  $\theta_5$  dos modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich, tendem a 1, à medida que os experimentos planejados

sequencialmente são adicionados. Quando estes parâmetros tendem 1, os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich assumem a forma do modelo de Langmuir Competitivo. Além disso, com a adição do segundo experimento planejado sequencialmente, os parâmetros  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\theta_3$  possuem basicamente os mesmos valores para todos os modelos, valores estes que são muito próximos dos parâmetros “verdadeiros” utilizados para gerar os dados pseudo experimentais, mostrando que foi possível chegar ao modelo “verdadeiro”; ou seja, foi possível realizar a discriminação dos modelos quando foi adicionado o segundo experimento planejado sequencialmente.

Tabela 6.36– Conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente para o modelo de Langmuir Competitivo (componente 1).

<b>Experimentos</b>		<b>Comp. 1 (g/L)</b>	<b>Comp. 2 (g/L)</b>	<b>q<sub>1</sub> (g/L)</b>
Conj. inicial de experimentos	1	0,50	0,50	10,61 ± 0,47
	2	0,50	20,00	0,51 ± 0,02
	3	20,00	0,50	44,54 ± 1,40
	4	20,00	20,00	14,61 ± 0,52
	5	10,25	10,25	15,05 ± 0,26
Experimentos adicionados	1	3,00	0,00	40,95 ± 0,90
	2	0,40	0,00	19,27 ± 0,24

Tabela 6.37 – Avaliação estatística dos modelos para o conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente.

<b>Modelos</b>	<b>Avaliação dos modelos</b>					
	<b>Conjunto inicial</b>		<b>1º Exp. planejado sequencialmente</b>		<b>2º Exp. planejado sequencialmente</b>	
	<i>S<sub>m</sub></i>	<i>P<sub>abs</sub></i>	<i>S<sub>m</sub></i>	<i>P<sub>abs</sub></i>	<i>S<sub>m</sub></i>	<i>P<sub>abs</sub></i>
Langmuir Tóth	15,03	0,18	17,24	0,24	21,48	0,21
Langmuir Competitivo	16,02	0,19	19,25	0,20	21,59	0,25
Langmuir Freundlich	10,00	0,44	16,79	0,21	18,79	0,28

O mesmo comportamento foi obtido para o caso do modelo de Langmuir Competitivo para o componente 2 (Equação 6.16), com os parâmetros  $\theta_1 = 50,00$ ,  $\theta_2 = 1,50$ ,  $\theta_3 = 3,50$ , utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais, como

mostrado na Tabela 6.41. Esses valores de parâmetros foram escolhidos conferem ao modelo um comportamento não linear típico de uma isoterma de Langmuir Competitivo na faixa estudada. As novas condições experimentais planejadas sequencialmente para a discriminação dos modelos são também apresentados na Tabela 6.41 como discutido a seguir.

Tabela 6.38 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos para o conjunto inicial de experimentos.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	47,43 ± 3,61	1,12 ± 18,89	3,14 ± 168,46	0,51 ± 8,62	
Langmuir Competitivo	48,99 ± 0,95	1,45 ± 0,14	3,25 ± 0,31		
Langmuir Freundlich	48,49 ± 1,04	1,01 ± 0,17	1,70 ± 0,52	1,00 ± 0,01	1,10 ± 0,05

Tabela 6.39 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 1º experimento planejado sequencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	47,78 ± 1,19	1,76 ± 0,57	1,52 ± 0,40	0,80 ± 0,24	
Langmuir Competitivo	49,53 ± 0,82	1,53 ± 0,14	3,48 ± 0,27		
Langmuir Freundlich	48,74 ± 1,02	1,67 ± 0,24	3,82 ± 0,63	1,01 ± 0,01	1,00 ± 0,02

Comportamento semelhante foi obtido para os resultados do modelo de Langmuir Competitivo do componente 2, quando comparado com os resultados relativos às isoterma do componente 1. De acordo com as probabilidades dos modelos para o conjunto inicial de experimentos e para os experimentos planejados sequencialmente, como mostra a Tabela 6.42, não é possível fazer a discriminação dos modelos. À medida que os experimentos vão sendo planejados sequencialmente e adicionados ao procedimento de estimação de parâmetros, é possível observar que todos

os modelos assumem a forma do modelo de Langmuir Competitivo, como mostram as Tabelas 6.43, 6.44 e 6.45, tornando assim a discriminação dos modelos possível. Para este caso, foi necessária apenas a adição de um experimento planejado sequencialmente, para encontrar o “verdadeiro” modelo, conforme mostra a Tabela 6.44.

Tabela 6.40 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 2º experimento planejado sequencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	49,51 ± 1,05	1,63 ± 0,09	3,71 ± 0,25	0,98 ± 0,07	
Langmuir Competitivo	49,25 ± 0,65	1,60 ± 0,04	3,64 ± 0,06		
Langmuir Freundlich	48,78 ± 0,70	1,65 ± 0,05	3,79 ± 0,17	1,01 ± 0,01	1,00 ± 0,01

Tabela 6.41 – Conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente para o modelo de Langmuir Competitivo (componente 2).

<b>Experimentos</b>		<b>Comp. 1 (g/L)</b>	<b>Comp. 2 (g/L)</b>	<b>q<sub>2</sub> (g/L)</b>
Conj. inicial de experimentos	1	0,50	0,50	25,43 ± 0,45
	2	0,50	20,00	49,09 ± 0,83
	3	20,00	0,50	2,58 ± 0,05
	4	20,00	20,00	35,56 ± 0,68
	5	10,25	10,25	34,02 ± 1,31
Experimentos adicionados	1	0,00	0,05	7,74 ± 0,08
	2	20,00	11,15	27,32 ± 1,02

É curioso observar que na Tabela 6.41 que um dos experimentos ótimos selecionados propõe a adição de uma mistura ao meio de adsorção, corroborando a afirmação de que nem sempre o plano fatorial permite a identificação precisa dos efeitos sinérgicos do sistema.

Tabela 6.42 – Avaliação estatística dos modelos para o conjunto inicial de experimentos e os planejados sequencialmente.

Avaliação dos modelos						
Modelos	Conjunto inicial		1º Exp. planejado sequencialmente		2º Exp. planejado sequencialmente	
	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$	$S_m$	$P_{abs}$
Langmuir Tóth	10,11	0,52	18,25	0,20	20,78	0,24
Langmuir Competitivo	16,21	0,18	18,28	0,25	20,84	0,29
Langmuir Freundlich	10,04	0,44	13,51	0,41	18,33	0,30

Tabela 6.43 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos para o conjunto inicial de experimentos.

Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth		859,94 $\pm 6024,70$	2000,00 $\pm 14051,30$	0,26 $\pm$ 0,21	
Langmuir Competitivo	50,86 $\pm$ 0,44	1,63 $\pm$ 0,08	3,63 $\pm$ 0,17		
Langmuir Freundlich	50,16 $\pm$ 0,55	10,00 $\pm$ 35,60	13,83 $\pm$ 43,01	0,84 $\pm$ 0,14	1,03 $\pm$ 0,01

Tabela 6.44 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 1º experimento planejado seqüencialmente.

Modelos	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	50,87 $\pm$ 0,46	1,61 $\pm$ 0,03	3,58 $\pm$ 0,06	1,00 $\pm$ 0,03	
Langmuir Competitivo	50,90 $\pm$ 0,41	1,61 $\pm$ 0,02	3,59 $\pm$ 0,04		
Langmuir Freundlich	50,16 $\pm$ 0,55	1,77 $\pm$ 0,11	3,95 $\pm$ 0,19	0,99 $\pm$ 0,01	1,03 $\pm$ 0,01

Tabela 6.45 – Parâmetros estimados e incertezas paramétricas dos modelos de isotermas obtidos com a adição do 2º experimento planejado seqüencialmente.

<b>Modelos</b>	$\theta_1 \pm \sigma_1$	$\theta_2 \pm \sigma_2$	$\theta_3 \pm \sigma_3$	$\theta_4 \pm \sigma_4$	$\theta_5 \pm \sigma_5$
Langmuir Tóth	50,81 ± 0,45	1,61 ± 0,03	3,58 ± 0,06	1,01 ± 0,03	
Langmuir Competitivo	50,86 ± 0,41	1,62 ± 0,02	3,59 ± 0,04		
Langmuir Freundlich	50,32 ± 0,54	1,70 ± 0,10	3,82 ± 0,16	1,00 ± 0,01	1,02 ± 0,01

Para todos os casos testados para as isotermas competitivas, foi possível observar que foram necessários apenas 5 experimentos iniciais e mais 2 planejados seqüencialmente para a discriminação dos modelos. Como os pseudo-experimentos foram feitos em triplicata, com o objetivo de levar em conta o erro experimental, o total de 21 experimentos foi executado.

Este estudo permitiu mostrar que é possível determinar as isotermas de adsorção com apenas 3 experimentos iniciais e mais 1 experimento planejado seqüencialmente (repetidos em triplicata) para o caso de um sistema mono componente. Para um sistema com dois componentes, são necessários ao menos 5 experimentos iniciais e mais 2 planejados seqüencialmente (repetidos em triplicata). Os resultados obtidos são bem diferentes dos trabalhos mostrados no primeiro estudo de caso, em que foram feitos cerca de 20 a 30 experimentos sem réplicas e para os quais mais de um modelo era capaz de descrever os dados experimentais. Portanto, parece evidente o ganho resultante do uso de procedimentos seqüências de planejamento experimental.

Baseado nos resultados obtidos, pode-se propor o seguinte procedimento experimental para discriminação de modelos de isotermas de adsorção em sistemas multicomponentes:

- 1- Defina o intervalo de concentração de viabilidade experimental de cada componente;
- 2- O conjunto inicial de experimentos poderá ser baseado em um plano fatorial ou meio fatorial, a depender do número de variáveis;

- 3- Execute os experimentos, incluindo tréplicas para a caracterização dos erros experimentais; se possível, ordene os experimentos de forma aleatória;
- 4- Estime os parâmetros dos modelos; caso seja, necessário, projete um experimento adicional, para a discriminação dos modelos;
- 5- Retorne a etapa 3 enquanto houver modelos prováveis. Espera-se que o procedimento convirja com apenas dois experimentos planejados.

### 6.2.3 – Validação: adsorção de corantes em carvão ativado

Os resultados apresentados no segundo estudo de caso mostram que é possível discriminar o modelo de isoterma de adsorção, utilizando um conjunto inicial de experimentos e, em seguida, realizando mais dois experimentos planejados sequencialmente. Apesar deste estudo apresentar resultados que mostram o grande potencial das técnicas de planejamento de experimentos, é necessário realizar experimentos que possam validar os resultados apresentados neste estudo teórico.

Para validar os resultados experimentalmente, foram realizados experimentos de adsorção de corantes (azul de bromofenol e violeta cristal) em carvão ativado. Para os conjuntos iniciais usados para avaliar as isotermas de cada corante foram realizados três experimentos nas seguintes condições: 50 mg de carvão ativado, 50 mL soluções contendo os corantes com concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L (violeta cristal) e 50, 75 e 100 mg/L (azul de bromofenol). Os experimentos referentes ao violeta cristal foram realizados em quintuplicata, enquanto que para o azul de bromofenol foram realizados em triplicata. Após 72 horas de contato, foram determinadas as quantidades adsorvidas, de acordo com a Equação 6.19, a partir da determinação das concentrações de equilíbrio.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (6.19)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida ( $\text{g}_{\text{corante}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial (g/L),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio (g/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente (g). As concentrações foram medidas com auxílio de técnicas espectroscopia UV, como descrito no Capítulo 5.

As Figuras 6.23 e 6.24 mostram os dados referentes ao equilíbrio de adsorção para os corantes azul de bromofenol e violeta cristal em carvão ativado, respectivamente, juntamente com erros experimentais associados às medidas da concentração de equilíbrio e da quantidade adsorvida. Os erros experimentais observados não devem ser supervalorizados, em função das baixas concentrações de equilíbrio atingidas, em particular para o azul de bromofenol. Esses erros experimentais são usualmente omitidos dos trabalhos realizados na área.

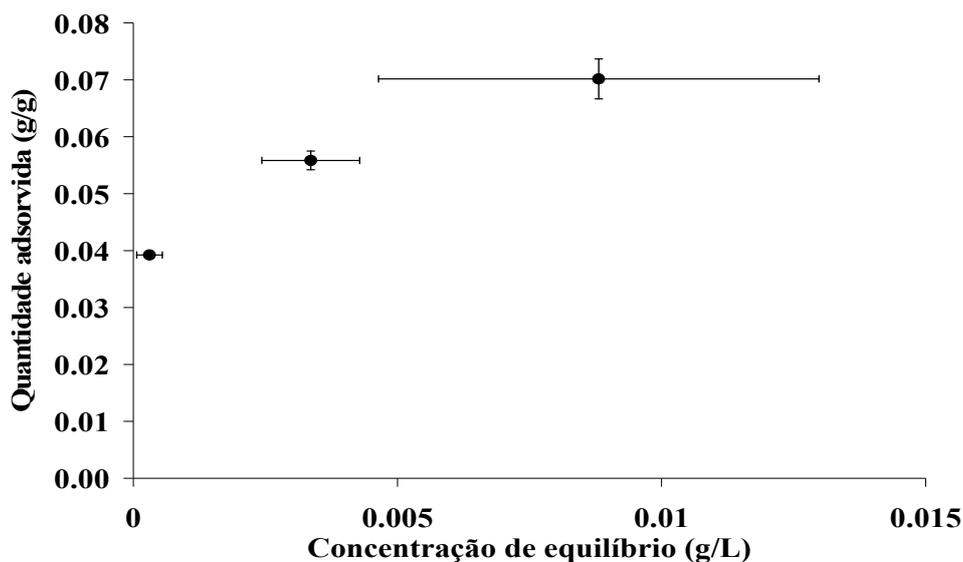


Figura 6.23 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol em carvão ativado.

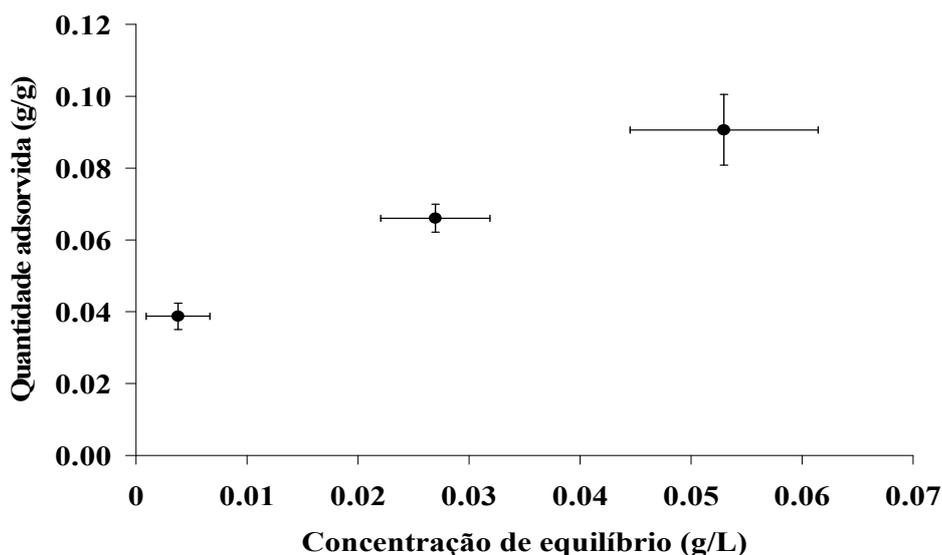


Figura 6.24 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal em carvão ativado.

Após a realização dos experimentos, foram utilizados cinco modelos de isotermas para realizar a estimação de parâmetros dos dados de equilíbrio de adsorção. Os modelos utilizados foram: Langmuir (L) (Equação 6.2), Freundlich (F) (Equação 6.6), Langmuir Tóth (LT) (Equação 6.7), Langmuir Freundlich (LF) (Equação 6.8) e Jovanovic (J) (Equação 6.9).

As Figuras 6.25 e 6.26 e as Tabelas 6.46 a 6.49 mostram os resultados obtidos das estimativas dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção referente aos dados de equilíbrio dos corantes em carvão ativado. Entretanto, como há erros nas variáveis de entrada e saída, faz-se necessário levar em conta estas informações durante o procedimento de estimação de parâmetros, utilizando a função objetivo mostrada na Equação 6.20. Esse problema normalmente é designado de reconciliação de dados.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \left[ \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_i^e - y_i^m)^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} + \sum_{j=1}^{NX} \frac{(x_i^e - x_i^m)^2}{\sigma_{x_{ij}}^2} \right] \quad (6.20)$$

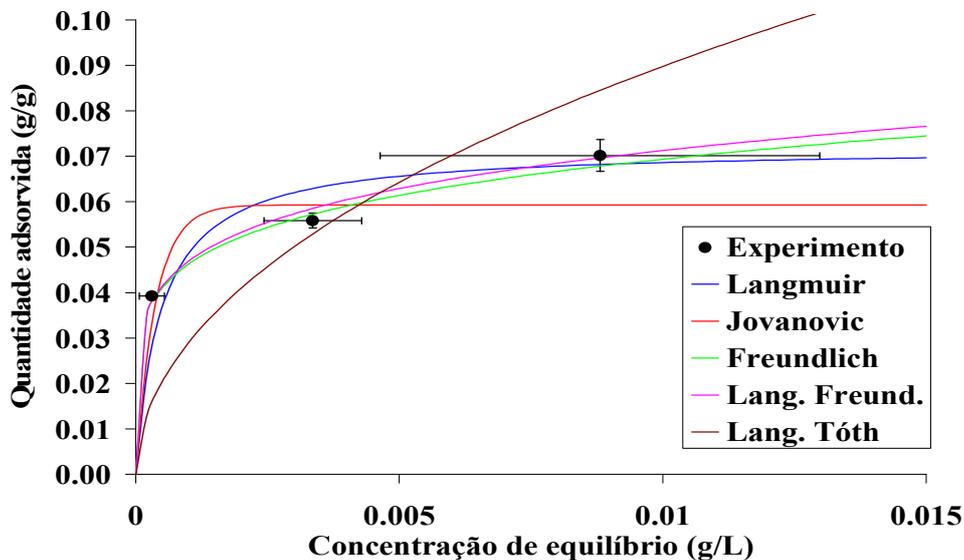


Figura 6.25 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol e valores preditos pelos modelos de isoterma.

As Tabelas 6.46 e 6.47 mostram os parâmetros estimados e os valores de probabilidades de cada modelo para os dados de equilíbrio do azul de bromofenol em carvão ativado, respectivamente. Além disso, é possível observar que apenas os modelos de Freundlich e Langmuir Freundlich são considerados como prováveis de

representar os dados experimentais, embora o modelo de Langmuir Freundlich não possua parâmetros significativos.

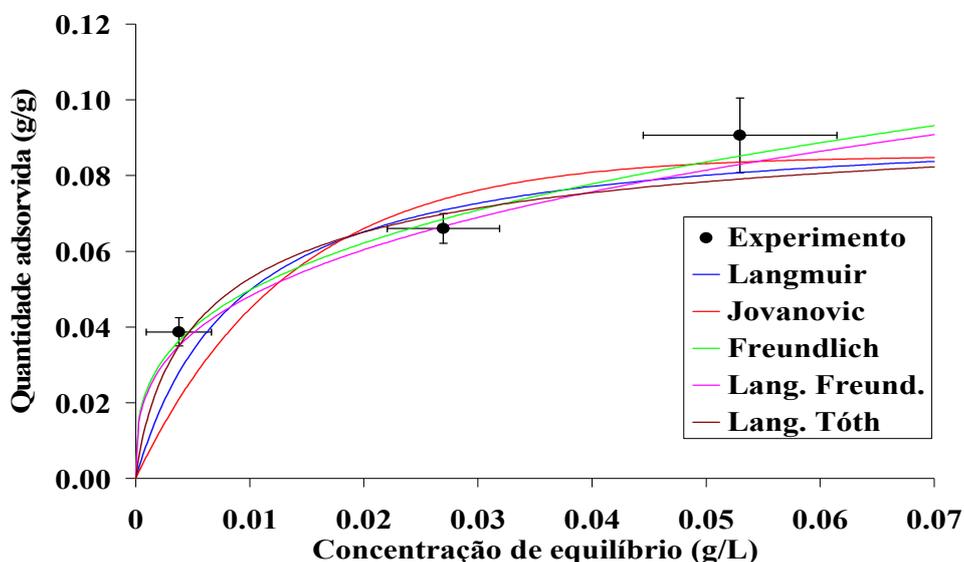


Figura 6.26 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal e valores preditos pelos modelos de isoterma.

As Tabelas 6.48 e 6.49 mostram os parâmetros estimados e os valores de probabilidades de cada modelo para os dados de equilíbrio do violeta cristal em carvão ativado, respectivamente. Para este caso, foi possível a discriminação dos modelos de isothermas com apenas 3 experimentos iniciais, tendo um único modelo provável, que neste caso é o modelo de Freundlich.

Tabela 6.46 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial da adsorção do azul de bromofenol.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
<b>L</b>	$7.19 \cdot 10^{-2} \pm 2.68 \cdot 10^{-3}$	$2084.25 \pm 518.36$	
<b>J</b>	$5.93 \cdot 10^{-2} \pm 1.00 \cdot 10^{-3}$	$2665.03 \pm 856.00$	
<b>F</b>	$1.56 \cdot 10^{-1} \pm 2.35 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-1} \pm 2.51 \cdot 10^{-2}$	
<b>LF</b>	$9.98 \cdot 10^{-1} \pm 227.02$	$1.87 \cdot 10^{-1} \pm 4.60$	$1.93 \cdot 10^{-1} \pm 2.44 \cdot 10^{-1}$
<b>LT</b>	$5.17 \cdot 10^4 \pm 5.45 \cdot 10^7$	$606.84 \pm 1.47 \cdot 10^4$	$4.94 \cdot 10^{-2} \pm 3.75$

Tabela 6.47 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial da adsorção do azul de bromofenol.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			inferior	superior
L	21.86	0.00	1.69	16.01
J	46.61	0.00	1.69	16.01
F	<b><u>9.91</u></b>	0.19	<b><u>1.69</u></b>	<b><u>16.01</u></b>
LF	<b><u>10.61</u></b>	0.10	<b><u>1.24</u></b>	<b><u>14.45</u></b>
LT	75.19	0.00	1.24	14.45

Tabela 6.48 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial da adsorção do violeta cristal.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$9.45 \cdot 10^{-2} \pm 7.57 \cdot 10^{-3}$	$111.17 \pm 33.15$	
J	$8.52 \cdot 10^{-2} \pm 5.12 \cdot 10^{-3}$	$74.50 \pm 13.00$	
F	$2.20 \cdot 10^{-1} \pm 3.69 \cdot 10^{-2}$	$3.23 \cdot 10^{-1} \pm 4.58 \cdot 10^{-2}$	
LF	$3.80 \pm 211.43$	$5.92 \cdot 10^{-2} \pm 3.41$	$3.32 \cdot 10^{-1} \pm 2.94 \cdot 10^{-1}$
LT	$1.03 \cdot 10^{-1} \pm 4.28 \cdot 10^{-2}$	$259.26 \pm 357.57$	$6.53 \cdot 10^{-1} \pm 1.07$

Tabela 6.49 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial da adsorção do violeta cristal.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			inferior	superior
L	<u>29.32</u>	0.01	5.01	<u>25.74</u>
J	36.48	0.00	5.01	25.74
F	<b><u>21.60</u></b>	0.07	<b><u>5.01</u></b>	<b><u>25.74</u></b>
LF	<u>23.89</u>	0.02	4.40	<u>23.34</u>
LT	44.31	0.00	4.40	23.34

Este resultado confirma a análise feita nas seções anteriores porque mostra que os três experimentos foram suficientes para discriminar vários modelos de isotermas. Na verdade as Figuras 6.23 e 6.24 mostram que a isoterma de adsorção é caracterizada

pela existência de uma alta capacidade de adsorção inicial, que é reduzida à medida que o adsorvente se satura.

Ainda é necessário planejar um novo experimento visando a discriminação dos modelos de isotermas para adsorção do corante azul de bromofenol em carvão ativo. Entretanto, isto não pode ser feito devido a uma formulação errada do problema de equilíbrio de adsorção e que é alvo de discussão da próxima seção. Além disso, será abordada nessa seção a importância da qualidade dos dados experimentais e caracterização adequada dos erros experimentais.

#### 6.2.4 – Formulação do problema de equilíbrio adsorção

De acordo com as Figuras 6.23 e 6.24, os erros relativos são maiores na concentração de equilíbrio (variável de entrada) do que na quantidade adsorvida (variável de saída). Entretanto, a abordagem oriunda da análise da Equação 6.19 é errônea, uma vez que, no experimento de adsorção em tanque agitado (banho finito), as variáveis de entrada medidas experimentalmente são a concentração inicial, o volume da solução e massa de adsorvente. Nesse caso, a concentração de equilíbrio é a única variável de saída medida experimentalmente; assim, a quantidade adsorvida não deveria ser encarada como uma variável de saída para o caso dos experimentos em tanque agitado e sim como uma variável inferida a partir dos dados experimentais. Esta só pode ser obtida por meio de inferência, a partir de um modelo baseado em balanços de massa no frasco de adsorção, conforme mostra a Equação 6.21.

$$C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b - C_{eq} \cdot (V_s \cdot \varepsilon_p + V \cdot \varepsilon_b) - (1 - \varepsilon_p) \cdot V_s \cdot Q = 0 \quad (6.21)$$

onde  $V$  é o volume do frasco;  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula;  $\varepsilon_b$  é a fração de líquido da suspensão;  $V_s$  é o volume de sólido;  $C_{eq}$  é concentração de equilíbrio na fase fluida;  $C_0$  é concentração inicial;  $Q$  é a concentração no sólido ou a quantidade adsorvida, expressa pela isoterma.

O exemplo usado da Figura 6.27 mostra dois modelos que se ajustam aos dados experimentais, sendo possível observar que no valor extremo da concentração de equilíbrio os modelos apresentam máxima divergência. Assim, se o objetivo é

discriminar modelos, o próximo experimento deveria ser feito na condição de máxima diferença entre os modelos fornecida pelas variáveis de entrada do problema; por exemplo, quando a concentração de equilíbrio é 20 g/L. Observando a Equação 6.19, cabe a pergunta: qual o valor de concentração inicial ( $C_0$ ) que fornece uma concentração de equilíbrio de 20 g/L, para que, ocorra a máxima diferença entre as quantidades adsorvidas previstas por cada modelo de isoterma de adsorção?

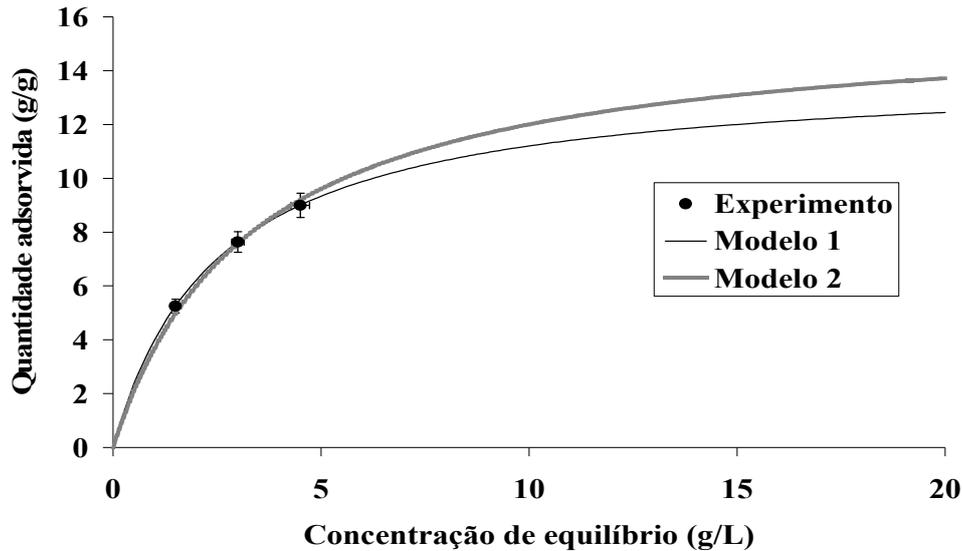


Figura 6.27 – Exemplo ilustrativo sobre discriminação de modelos para experimentos em tanque agitado.

A pergunta proposta ilustra a problemática que o uso da Equação 6.19 traz. A resposta para esta pergunta é que não é possível resolver o problema da forma proposta. Primeiro, é necessário definir quais são as verdadeiras variáveis de entrada e saída do problema, para realmente definir em que condição deve ser o feito experimento, para que ocorra a discriminação entre modelos. Para o caso dos experimentos de adsorção em tanque agitado, a discriminação de modelos deveria ser feita utilizando a Equação 6.21. Logo, a pergunta correta a ser feita é: com base na Equação 6.21, que valores de concentração inicial, volume de solução e massa de adsorvente proporcionam a máxima diferença entre as concentrações de equilíbrio? Para isto, é preciso resolver a equação do balanço de massa no frasco de adsorção, utilizando os vários modelos de isotermas, para obter o valor da concentração de equilíbrio.

Além desse questionamento, existe ainda um outro problema, que está relacionado à qualidade dos dados experimentais. Com o objetivo de verificar como se

comportam os erros experimentais em função da massa do adsorvente, admitindo que a principal fonte de erro é devido a quantidade de sítios de adsorção (parâmetro  $\theta$ ), foi deduzido um modelo para descrever a variância experimental baseado na Equação 6.21, partindo do pressuposto que a isoterma é linear, modelo de Henry, assim:

$$C_{eq} \cdot (V_s \cdot \varepsilon_p + V \cdot \varepsilon_b) + (1 - \varepsilon_p) \cdot V_s \cdot H \cdot C_{eq} = C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b \quad (6.22)$$

$$C_{eq} \cdot [(V_s \cdot \varepsilon_p + V \cdot \varepsilon_b) + (1 - \varepsilon_p) \cdot V_s \cdot H] = C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b \quad (6.23)$$

$$C_{eq} \cdot [V_s \cdot \varepsilon_p + V \cdot \varepsilon_b + V_s \cdot H - \varepsilon_p \cdot V_s \cdot H] = C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b \quad (6.24)$$

$$C_{eq} \cdot [V_s \cdot (\varepsilon_p + H - \varepsilon_p \cdot H) + V \cdot \varepsilon_b] = C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b \quad (6.25)$$

Como o volume do sólido pode ser obtido por meio da razão massa de adsorvente por densidade do sólido ( $\rho_s$ ), a Equação 6.25 fica;

$$C_{eq} \cdot \left[ \frac{Massa}{\rho_s} \cdot (\varepsilon_p + H - \varepsilon_p \cdot H) + V \cdot \varepsilon_b \right] = C_0 \cdot V \cdot \varepsilon_b \quad (6.26)$$

$$\theta = \frac{(\varepsilon_p + H - \varepsilon_p \cdot H)}{\rho_s} \quad (6.27)$$

$$V_1 = V \cdot \varepsilon_b \quad (6.28)$$

Substituindo as Equações 6.27 e 6.28 na 6.26, tem-se:

$$C_{eq} = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_1 + \theta \cdot Massa} \quad (6.29)$$

Derivando a concentração de equilíbrio em relação a  $\theta$ , tem-se:

$$\frac{\delta C_{eq}}{\delta \theta} = - \frac{C_0 \cdot V_1 \cdot Massa}{(V_1 + \theta \cdot Massa)^2} \quad (6.30)$$

$$\delta C_{eq} = - \frac{Massa}{C_0 \cdot V_1} \cdot \frac{(C_0 \cdot V_1)^2}{(V_1 + \theta \cdot Massa)^2} \cdot \delta \theta \quad (6.31)$$

Substituindo a Equação 6.29 a 6.31, tem-se

$$\delta C_{eq} = -\frac{Massa}{C_0 \cdot V_1} \cdot C_{eq}^2 \cdot \delta\theta \quad (6.32)$$

Logo, a variância da concentração de equilíbrio é:

$$\sigma_{C_{eq}}^2 = \frac{Massa^2}{(C_0 \cdot V_1)^2} \cdot C_{eq}^4 \cdot \sigma_\theta^2 \quad (6.33)$$

$$\sigma_{C_{eq}}^2 = \frac{Massa^2 \cdot (C_0 \cdot V_1)^2 \cdot \sigma_\theta^2}{(V_1 + \theta \cdot Massa)^4} \quad (6.34)$$

A Equação 6.34 pode ser representada de forma análoga pela Equação 6.35:

$$\sigma_{C_{eq}}^2 = \frac{Massa^2}{(k_1 + k_2 \cdot Massa)^4} \quad (6.35)$$

Logo, a Equação 6.35 representa a variância da concentração de equilíbrio em função da massa de adsorvente, e com base na análise a seguir é possível observar que a variância passa por um máximo e diminui com o aumento da massa de adsorvente, como pode ser observado na Figura 6.28.

$$\left\{ \begin{array}{l} Massa \rightarrow \infty, \sigma_{C_{eq}}^2 \rightarrow 0 \\ Massa = 0, \sigma_{C_{eq}}^2 \rightarrow 0 \\ Massa \rightarrow 0, \sigma_{C_{eq}}^2 \rightarrow \frac{1}{k_2 \cdot Massa^2} \end{array} \right. \quad (6.36)$$

Entretanto, é necessária a realização de experimentos para verificar se a Equação 6.35 é capaz de descrever os erros experimentais. Novos experimentos foram feitos fixando-se a concentração inicial (750 mg/L para o azul de bromofenol e 500 mg/L para o violeta cristal) e o volume da solução (30 mL) e variando-se a massa de adsorvente

(0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 g). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

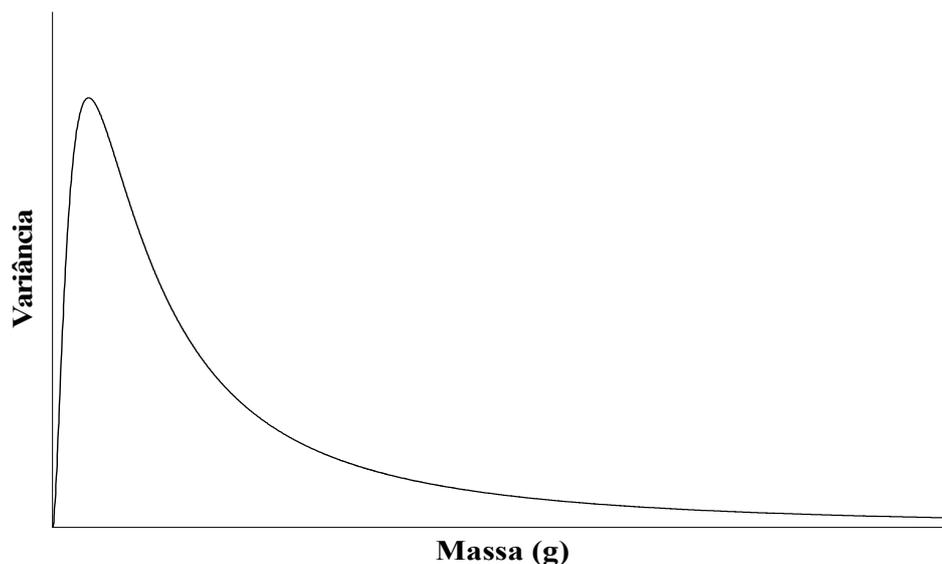


Figura 6.28 – Comportamento do erro experimental como função da massa de adsorvente.

As Figuras 6.29 e 6.30 mostram os valores de concentração de equilíbrio em função da massa de adsorvente para cada corante. As figuras mostram que, à medida que a massa de carvão ativado aumenta, as concentrações de equilíbrio e os respectivos erros experimentais tendem a diminuir. Com base no comportamento dos erros experimentais, avaliou-se o comportamento da variância experimental como função da massa de adsorvente, como mostram as Figuras 6.31 e 6.32, construídas para os corantes azul de bromofenol e violeta cristal, respectivamente. Os resultados apresentados nas Figuras 6.31 e 6.32 mostram que, para baixos valores de massa de adsorvente, os erros são maiores. Isso explica o comportamento obtido e ilustrado nas Figuras 6.23 e 6.24, relativo aos dados de equilíbrio dos corantes em carvão ativado, uma vez que estes experimentos foram realizados utilizando 0.05 g de adsorvente.

Além disso, o comportamento da variância experimental mostrada nas Figuras 6.31 e 6.32 reforçam e validam as conclusões obtidas a partir do modelo apresentado na Equação 6.35, mostrando que os erros experimentais da concentração de equilíbrio passam por um máximo em baixos valores de massa e diminuem com o aumento da massa de adsorvente.

A análise realizada para avaliar o comportamento dos erros experimentais em função da massa de adsorvente mostra que é possível reduzir as incertezas

experimentais em torno de 22 mil vezes para o azul de bromofenol e 58 mil vezes para o violeta cristal, em relação às variâncias obtidas com 0.05 e 0.01 g de carvão ativado. Essa diferença abissal de variâncias não deveria ser jamais ser negligenciada no problema de análise de dados, estimação de parâmetros e discriminação de modelos.

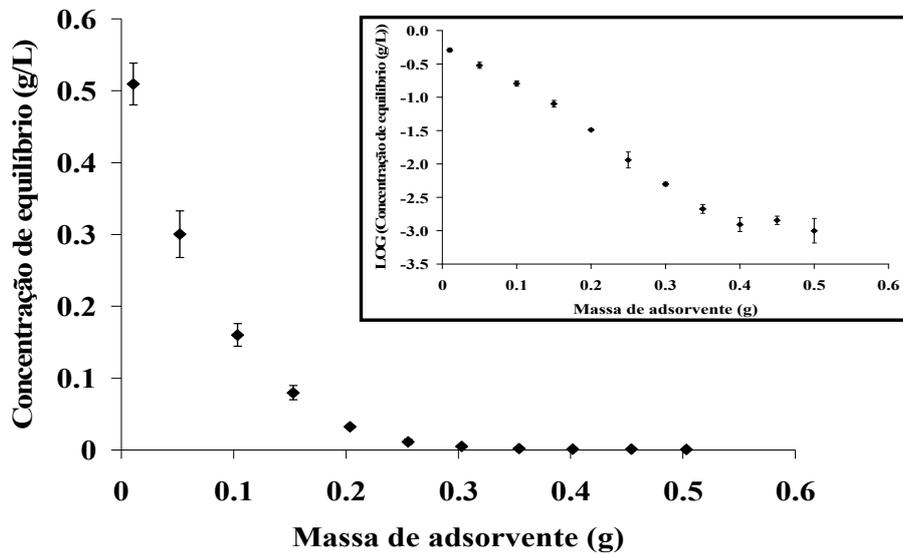


Figura 6.29 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol variando a massa de carvão ativado.

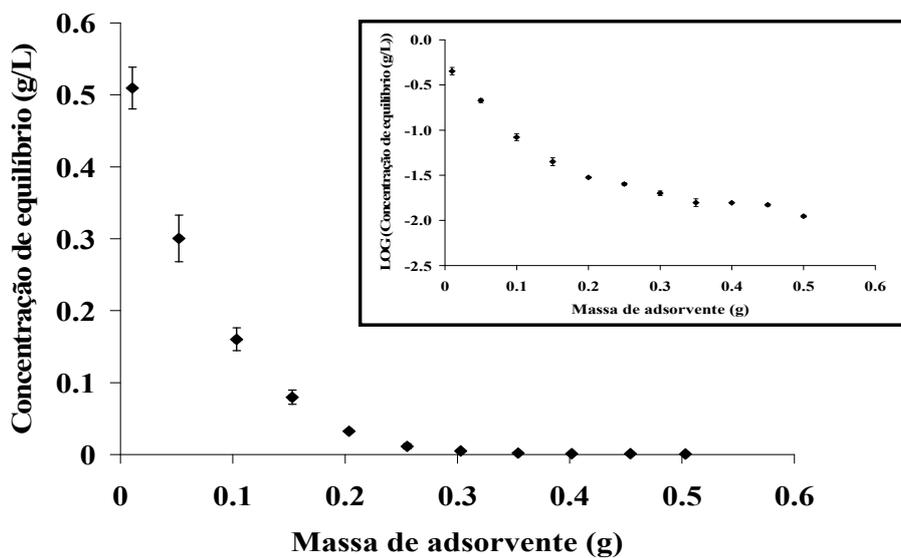


Figura 6.30 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal variando a massa de carvão ativado.

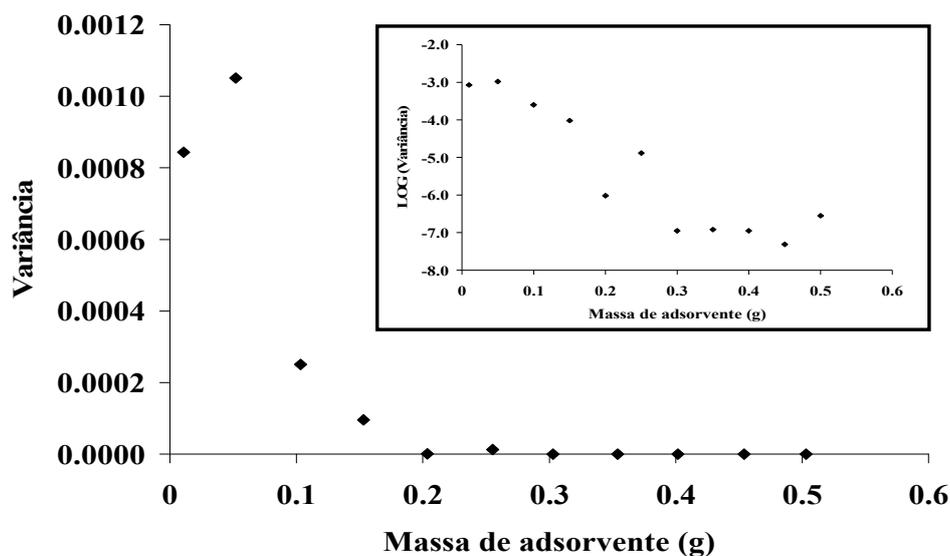


Figura 6.31 – Influência da massa de carvão ativado sobre a variância experimental para os dados de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol.

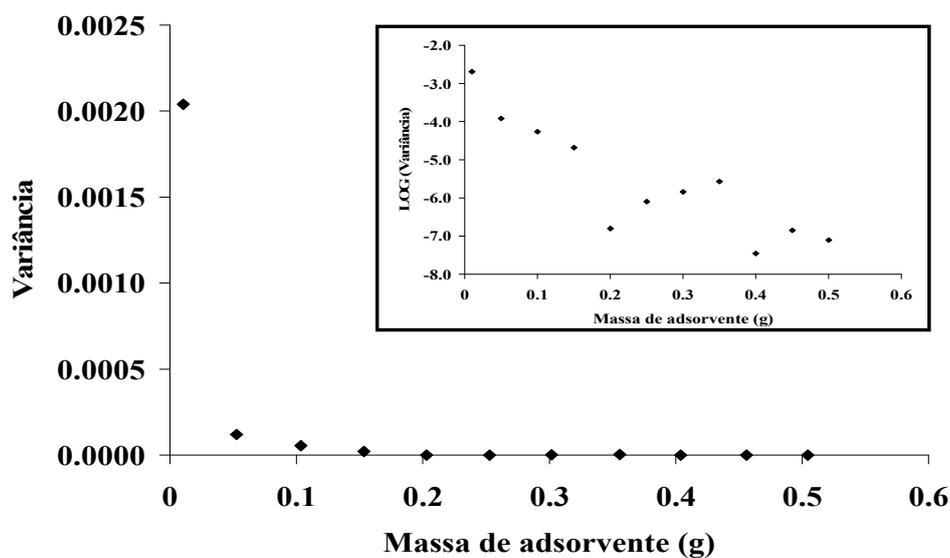


Figura 6.32 – Influência da massa de carvão ativado sobre a variância experimental para os dados de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal.

Diante destes resultados e com base no modelo proposto para variância experimental, foi realizada a modelagem dos erros experimentais, conforme pode ser visto nas Figuras 6.33 e 6.34, para dos dados de equilíbrio de adsorção do azul de bromofenol e violeta cristal, respectivamente. A Tabela 6.50 apresenta os valores dos

parâmetros e função objetivo do modelo para cada corante. Os resultados mostram que o modelo é capaz de descrever as variâncias experimentais, além de comprovar uma das hipóteses do modelo, que uma das fontes de erro é devido a massa do adsorvente.

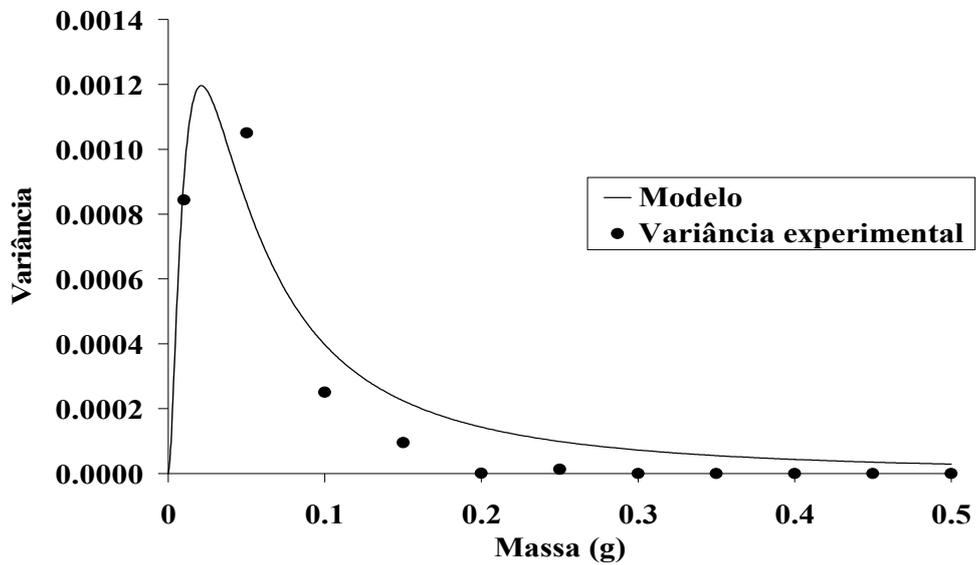


Figura 6.33 – Modelagem da variância experimental para os dados de equilíbrio de adsorção do corante azul de bromofenol.

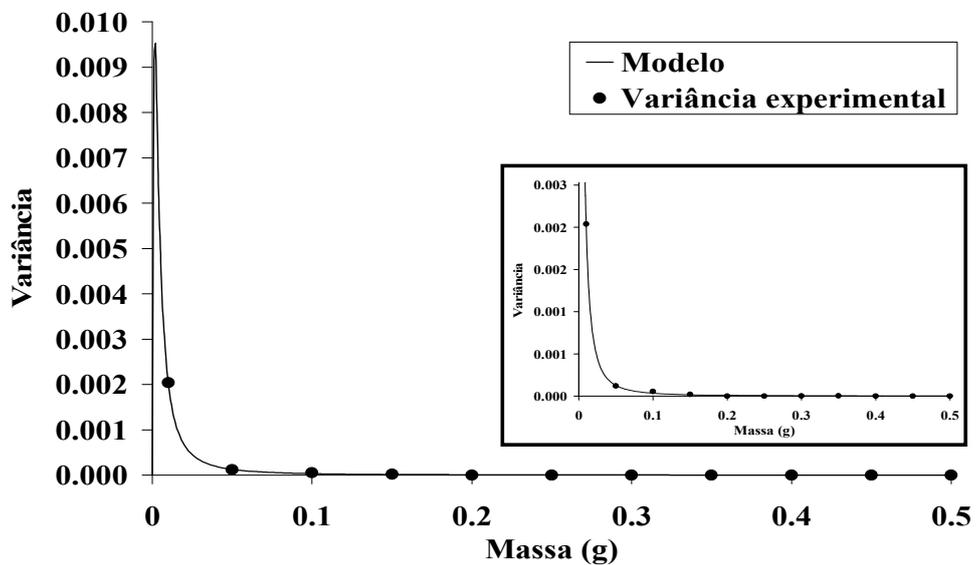


Figura 6.34 – Modelagem da variância experimental para os dados de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal.

Tabela 6.50 – Valores dos parâmetros e função objetivo referentes a modelagem do erro experimental para cada corante, usando a Equação 6.35.

Corante	Parâmetros		Função objetivo
	$k_1$	$k_2$	
Azul de bromofenol	$3.91 \cdot 10^{-1}$	18.49	$1.28 \cdot 10^{-5}$
Violeta cristal	$6.13 \cdot 10^{-2}$	40.92	$6.23 \cdot 10^{-8}$

Mesmo ocorrendo uma redução dos erros experimentais com o aumento da massa do adsorvente, é necessário estabelecer qual a faixa da massa de adsorvente que pode ser utilizada para realizar os experimentos de adsorção. Afinal, se a massa de adsorvente for suficientemente alta, os resultados são triviais ( $C_{eq} = 0,0$  g/L) e inúteis para fins de modelagem. Para verificar se os erros experimentais obtidos para cada valor de massa de adsorvente são semelhantes entre si, é necessário aplicar o teste F (Equação 6.36), que é um razão entre as variâncias de dois grupos amostrais.

$$F_{ij}^{calc} = \frac{\sigma_{grupo\_i}^2}{\sigma_{grupo\_j}^2} \quad (6.36)$$

onde  $F_{ij}^{calc}$  é o valor de F calculado; e  $\sigma_{grupo\_i}^2$  e  $\sigma_{grupo\_j}^2$  são as variâncias dos grupos amostrais.

Em seguida, avalia-se se o valor de  $F_{ij}^{calc}$  obtido encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela Equação 6.37.

$$\left( \frac{1}{F_{100-p\%}}, v_2, v_1 \right) < F^* < (F_{p\%}, v_1, v_2) \quad (6.37)$$

onde  $v_1$  e  $v_2$  representam o grau de liberdade dos conjuntos amostrais analisados e  $F_{p\%}$  e  $F_{100-p\%}$  são valores tabelados de F para um determinado nível de confiança.

Assim, para a 95 % de confiança ( $p = 0,025$  %), se o valor do  $F_{ij}^{calc}$  (F calculado) for maior que  $F_{0,025}$  ou menor que  $\frac{1}{F_{0,975}}$  (ou seja, ficar fora do limite

tabelado) os erros não podem ser considerados equivalentes (ou seja, os erros cometidos entre os grupo  $i$  e  $j$  são diferentes). Vale ressaltar que todos os testes estatísticos mostrados admitem implicitamente que as medidas experimentais estão distribuídas de forma normal.

As Tabelas 6.51 e 6.52 mostram os valores de  $F_{ij}^{calc}$  (F calculado) entre as diferentes massas de adsorvente. Como foram realizadas 3 réplicas para cada uma das condições, os limites inferior e superior do teste F são 0.025 e 39, respectivamente. Os valores em negrito nestas tabelas são aqueles que ficaram fora do intervalo tabelado do teste F. Para ambos os corantes, na faixa de 0.20 a 0.50 g de adsorvente os erros podem ser considerados equivalentes, de acordo com o teste F. Contudo, nas outras faixas os erros não são equivalentes, o que caracteriza a mudança das variâncias, como analisado e admitido nos parágrafos anteriores.

As Tabelas 6.51 e 6.52 também mostram que as variâncias calculadas para valores inferiores a 0.20 g de massa, quando comparados entre si, também são equivalentes. Por exemplo, o teste F realizado entre a massa de 0.01 e 0.05 g resulta em valores de  $F_{ij}^{calc}$  de 0.80 e 16.90, que estão dentro do intervalo tabelado do teste F; entretanto, quando o teste F é realizado entre massa 0.01 g e com as demais, verifica-se que os valores do F calculado ficam fora do intervalo de confiança. Isto significa dizer que os erros cometidos são diferentes; ou seja, não são os mesmos. Na verdade, como já discutido, os erros são muito maiores quando são utilizadas valores de massa de adsorvente inferiores a 0.20 g. Este comportamento ocorre para ambos os corantes.

Após a caracterização dos erros experimentais, foram realizados novos experimentos, com o objetivo de determinar a isoterma de adsorção dos corantes em carvão ativado. Para o novo conjunto inicial de experimentos de ambos os corantes, os valores das concentrações iniciais dos corantes foram fixados variando-se apenas a massa de carvão ativado. A Tabela 6.53 mostra o conjunto inicial de experimentos e os experimentos planejados sequencialmente, realizados em triplicata para a adsorção do violeta cristal em carvão ativado. Após a execução dos experimentos do conjunto inicial, foi realizada a estimação dos parâmetros para seis modelos de isotermas de adsorção, utilizando a Equação 6.21 (o modelo que representa o balanço de massa no frasco).

Tabela 6.51 – Valores de  $F_{ij}^{calc}$  entre as diferentes massas de adsorvente para a adsorção do azul de bromofenol.

$i$	$i/0.05$ g	$i/0.10$ g	$i/0.15$ g	$i/0.20$ g	$i/0.25$ g	$i/0.30$ g	$i/0.35$ g	$i/0.40$ g	$i/0.45$ g	$i/0.50$ g
$i = 1 - 0.01$ g	<u>0.80</u>	<u>3.36</u>	<u>8.82</u>	<b>882.94</b>	<b>493.58</b>	<b>7533.43</b>	<b>7031.90</b>	<b>7533.43</b>	<b>17422.68</b>	<b>3005.33</b>
$i = 2 - 0.05$ g		<u>4.19</u>	<u>10.98</u>	<b>1099.43</b>	<b>614.60</b>	<b>9380.57</b>	<b>8756.07</b>	<b>9380.57</b>	<b>21694.59</b>	<b>3742.22</b>
$i = 3 - 0.10$ g			<u>2.62</u>	<b>262.56</b>	<b>146.77</b>	<b>2240.20</b>	<b>2091.06</b>	<b>2240.20</b>	<b>5180.95</b>	<b>893.69</b>
$i = 4 - 0.15$ g				<b>100.15</b>	<b>55.98</b>	<b>854.49</b>	<b>797.60</b>	<b>854.49</b>	<b>1976.18</b>	<b>340.88</b>
$i = 5 - 0.20$ g					<u>0.56</u>	<u>8.53</u>	<u>7.96</u>	<u>8.53</u>	<u>19.73</u>	<u>3.40</u>
$i = 6 - 0.25$ g						<u>15.26</u>	<u>14.25</u>	<u>15.26</u>	<u>35.30</u>	<u>6.09</u>
$i = 7 - 0.30$ g							<u>0.93</u>	<u>1.00</u>	<u>2.31</u>	<u>0.40</u>
$i = 8 - 0.35$ g								<u>1.07</u>	<u>2.48</u>	<u>0.43</u>
$i = 9 - 0.40$ g									<u>2.31</u>	<u>0.40</u>
$i = 10 - 0.45$ g										<u>0.17</u>

Tabela 6.52 – Valores de  $F_{ij}^{calc}$  entre as diferentes massas de adsorvente para a adsorção do violeta cristal.

$i$	$i/0.05$ g	$i/0.10$ g	$i/0.15$ g	$i/0.20$ g	$i/0.25$ g	$i/0.30$ g	$i/0.35$ g	$i/0.40$ g	$i/0.45$ g	$i/0.50$ g
$i = 1 - 0.01$ g	<u>16.90</u>	<u>37.27</u>	<b>97.98</b>	<b>12975.43</b>	<b>2563.05</b>	<b>1412.97</b>	<b>760.67</b>	<b>5751.27</b>	<b>14367.88</b>	<b>25850.41</b>
$i = 2 - 0.05$ g		<u>2.21</u>	<u>5.80</u>	<b>767.89</b>	<b>151.68</b>	<b>83.62</b>	<b>45.02</b>	<b>340.36</b>	<b>850.30</b>	<b>1529.84</b>
$i = 3 - 0.10$ g			<u>2.63</u>	<b>348.11</b>	<b>68.76</b>	<u>37.91</u>	<u>20.41</u>	<b>154.30</b>	<b>385.46</b>	<b>693.52</b>
$i = 4 - 0.15$ g				<b>132.43</b>	<u>26.16</u>	<u>14.42</u>	<u>7.76</u>	<b>58.70</b>	<b>146.64</b>	<b>263.83</b>
$i = 5 - 0.20$ g					<u>0.20</u>	<u>0.11</u>	<u>0.06</u>	<u>0.44</u>	<u>1.11</u>	<u>1.99</u>
$i = 6 - 0.25$ g						<u>0.55</u>	<u>0.30</u>	<u>2.24</u>	<u>5.61</u>	<u>10.09</u>
$i = 7 - 0.30$ g							<u>0.54</u>	<u>4.07</u>	<u>10.17</u>	<u>18.30</u>
$i = 8 - 0.35$ g								<u>7.56</u>	<u>18.89</u>	<u>33.98</u>
$i = 9 - 0.40$ g									<u>2.50</u>	<u>4.49</u>
$i = 10 - 0.45$ g										<u>1.80</u>

Os resultados da estimação de parâmetros são mostrados nas Tabelas 6.54 e 6.55. Todos os modelos são capazes de representar os dados experimentais iniciais, uma vez que, conforme mostra a Tabela 6.55, os valores da função objetivo de todos os modelos se encontram dentro do intervalo do  $\chi^2$ . De acordo com a Tabela 6.54, observa-

se que os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich apresentam parâmetros não significativos e talvez pudessem ser removidos de conjunto de modelos analisado.

Tabela 6.53 – Experimentos do conjunto inicial e dos planejados sequencialmente relativos à adsorção do violeta cristal em carvão ativado.

Conjunto inicial de experimentos			
Experimento	Concentração inicial (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de equilíbrio (g/L)
1	0.5	$2.509 \cdot 10^{-1} \pm 1.732 \cdot 10^{-4}$	$2.464 \cdot 10^{-2} \pm 5.919 \cdot 10^{-4}$
2	0.5	$3.017 \cdot 10^{-1} \pm 1.058 \cdot 10^{-3}$	$1.953 \cdot 10^{-2} \pm 4.220 \cdot 10^{-4}$
3	0.5	$3.557 \cdot 10^{-1} \pm 3.100 \cdot 10^{-3}$	$1.570 \cdot 10^{-2} \pm 1.637 \cdot 10^{-3}$
1º Experimento planejado sequencialmente			
Experimento	Concentração inicial (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de equilíbrio (g/L)
4	5.0	$2.517 \cdot 10^{-1} \pm 1.986 \cdot 10^{-3}$	$3.308 \pm 8.239 \cdot 10^{-3}$
2º Experimento planejado sequencialmente			
Experimento	Concentração inicial (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de equilíbrio (g/L)
5	5.0	$7.004 \cdot 10^{-1} \pm 9.000 \cdot 10^{-4}$	$0.619 \pm 3.093 \cdot 10^{-3}$

Tabela 6.54 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial da adsorção do violeta cristal.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
<b>L</b>	$395.89 \pm 92.02$	$15.59 \pm 4.85$	
<b>J</b>	$234.71 \pm 45.36$	$25.62 \pm 6.63$	
<b>F</b>	$1752.21 \pm 393.34$	$7.47 \cdot 10^{-1} \pm 5.84 \cdot 10^{-2}$	
<b>H*</b>	$4623.53 \pm 44.31$		
<b>LF</b>	$343.75 \pm 1353.62$	$23.22 \pm 280.09$	$1.05 \pm 1.69$
<b>LT</b>	$419.65 \pm 1.22 \cdot 10^4$	$14.77 \pm 401.42$	$9.86 \cdot 10^{-1} \pm 7.09$

\* isoterma de Henry,  $q = \theta \cdot C$ .

Tabela 6.55 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial da adsorção do violeta cristal.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			inferior	superior
L	<u>5.33</u>	0.62	<u>1.69</u>	<u>16.01</u>
J	<u>5.35</u>	0.62	<u>1.69</u>	<u>16.01</u>
F	<u>5.24</u>	0.63	<u>1.69</u>	<u>16.01</u>
H	<u>16.0</u>	0.04	<u>2.18</u>	<u>17.53</u>
LF	<u>5.35</u>	0.50	<u>1.24</u>	<u>14.45</u>
LT	<u>5.30</u>	0.50	<u>1.24</u>	<u>14.45</u>

A Figura 6.35 mostra os valores de concentrações de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo para cada experimento, sendo possível observar que os dados preditos pelos modelos conseguem representar a realidade experimental.

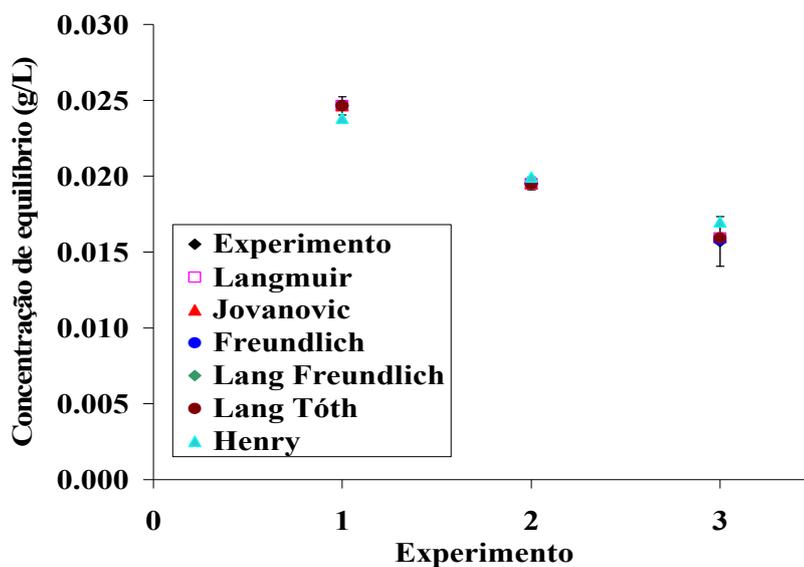


Figura 6.35 – Valores preditos para cada modelo e dados experimentais das concentrações de equilíbrio para cada experimento.

Como mais de um modelo é capaz de representar os dados experimentais, foi planejado um experimento, visando à discriminação de modelos. Para isso, é necessário fornecer a faixa de trabalho das variáveis de entrada dos modelos (neste caso, a massa de adsorvente e a concentração inicial dos corantes). A faixa adotada para a massa de

adsorvente foi de 0.2 a 3.0 g, pois abaixo de 0.2 g os erros experimentais são grandes, enquanto que o limite superior foi fixado arbitrariamente, entretanto, valores acima de 3.0 g de adsorvente não foram utilizados com o objetivo de evitar a remoção do total dos corantes, o que poderia dificultar o processo de modelagem. Já para a concentração inicial de corantes a faixa foi de 0.3 a 5.0 g/L, devido a alta capacidade de adsorção do carvão ativado, valores abaixo de 0.3 g/L pode resultar em concentrações de equilíbrio muito próximos a zero, dificultando a modelagem, bem como a sua quantificação, enquanto que o limite inferior foi escolhido de forma arbitrária.

De acordo com a Tabela 6.53, o primeiro experimento planejado sequencialmente definiu a condição de 5.0 g/L de concentração inicial e 0.25 g de adsorvente. Após a execução desta nova condição experimental, os parâmetros dos modelos foram re-estimados. Os resultados da estimação de parâmetros são mostrados nas Tabelas 6.56 e 6.57.

Com a realização do 1º experimento planejado sequencialmente, os modelos de Jovanovic, Freundlich e Henry apresentaram probabilidades iguais a zero, enquanto que os modelos de Langmuir, Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich ainda são prováveis de representar os dados experimentais, conforme pode ser observado na Tabela 6.57 na faixa de confiança estabelecida. Além disso, com a inclusão do novo experimento, as incertezas paramétricas de todos os modelos diminuíram, tornando os parâmetros dos modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich significativos. A Figura 6.36 mostra os valores de concentrações de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo para os experimentos do conjunto inicial, bem como do 1º experimento planejado sequencialmente.

Como não foi possível realizar a discriminação dos modelos de isothermas, mais um experimento foi planejado sequencialmente, visando à discriminação. A nova condição experimental planejada foi a concentração inicial de 5 g/L e 0.70 g de adsorvente, conforme pode ser observado na Tabela 6.53. Após a realização do experimento planejado, o procedimento de estimação de parâmetros para todos os modelos foi repetido novamente e os resultados são mostrados nas Tabelas 6.58 e 6.59.

Após a realização do 2º experimento planejado sequencialmente, não foi possível fazer a discriminação dos modelos de isothermas. Embora os modelos de Jovanovic, Freundlich e Henry possuam probabilidades iguais a zero, os modelos de Langmuir, Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich ainda são prováveis de representar os dados experimentais, conforme pode ser observado na Tabela 6.59 na faixa de confiança

estabelecida. A Figura 6.37 mostra os valores de concentrações de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo para os experimentos do conjunto inicial, bem como do 1° e 2° experimentos planejados sequencialmente.

Tabela 6.56 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial juntamente com o 1° experimento planejado sequencialmente da adsorção do violeta cristal.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
<b>L</b>	396.52 ± 1.10	15.56 ± 0.17	
<b>J</b>	388.95 ± 10.97	13.72 ± 1.40·10 <sup>-1</sup>	
<b>F</b>	282.66 ± 7.15·10 <sup>-1</sup>	2.70·10 <sup>-1</sup> ± 8.68·10 <sup>-4</sup>	
<b>H</b>	1302.72 ± 3.95		
<b>LF</b>	396.67 ± 3.42	15.31 ± 4.50	9.96·10 <sup>-1</sup> ± 8.04·10 <sup>-2</sup>
<b>LT</b>	541.81 ± 239.32	12.46 ± 3.69	8.93·10 <sup>-1</sup> ± 1.45·10 <sup>-1</sup>

Tabela 6.57 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial juntamente com o 1° experimento planejado sequencialmente da adsorção do violeta cristal.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>objetivo</b>	<b>absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	<b><u>17.88</u></b>	0.06	<b><u>3.25</u></b>	<b><u>20.48</u></b>
<b>J</b>	20.82	0.02	3.25	20.48
<b>F</b>	422.39	0.00	3.25	20.48
<b>H</b>	1302.72	0.00	3.82	21.92
<b>LF</b>	<b><u>17.88</u></b>	0.04	<b><u>2.70</u></b>	<b><u>19.02</u></b>
<b>LT</b>	<b><u>18.34</u></b>	0.03	<b><u>2.70</u></b>	<b><u>19.02</u></b>

Os resultados experimentais mostrados parecem divergir dos resultados apresentados no 2° estudo de caso, a respeito da quantidade de experimentos necessária para se determinar uma isoterma de adsorção, que mostrou que era possível realizar a discriminação de modelos utilizando um conjunto inicial de 3 experimentos e mais 1 planejado sequencialmente. Entretanto, ao observar as Tabelas 6.56 e 6.58, o valor do parâmetro  $\theta_3$ , para os modelos de Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich é próximo de 1, para o 1° experimento planejado, enquanto que para o segundo experimento

planejado o valor de  $\theta_3$  é igual a 1. Quando o parâmetro  $\theta_3$  é igual a 1, os modelos e Langmuir Tóth e Langmuir Freundlich se reduzem ao modelo de Langmuir. Além disso, os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$  dos três modelos prováveis são os mesmos, de acordo com o seus respectivos intervalos de confiança. Esta análise, mostra que os resultados experimentais obtidos para a adsorção do violeta cristal em carvão ativado não divergem dos resultados do segundo estudo de caso, uma vez que os experimentos planejados sequencialmente permitiram a discriminação dos modelos de isothermas de adsorção, indicando que o modelo mais provável para descrever os dados experimentais é o modelo de Langmuir.

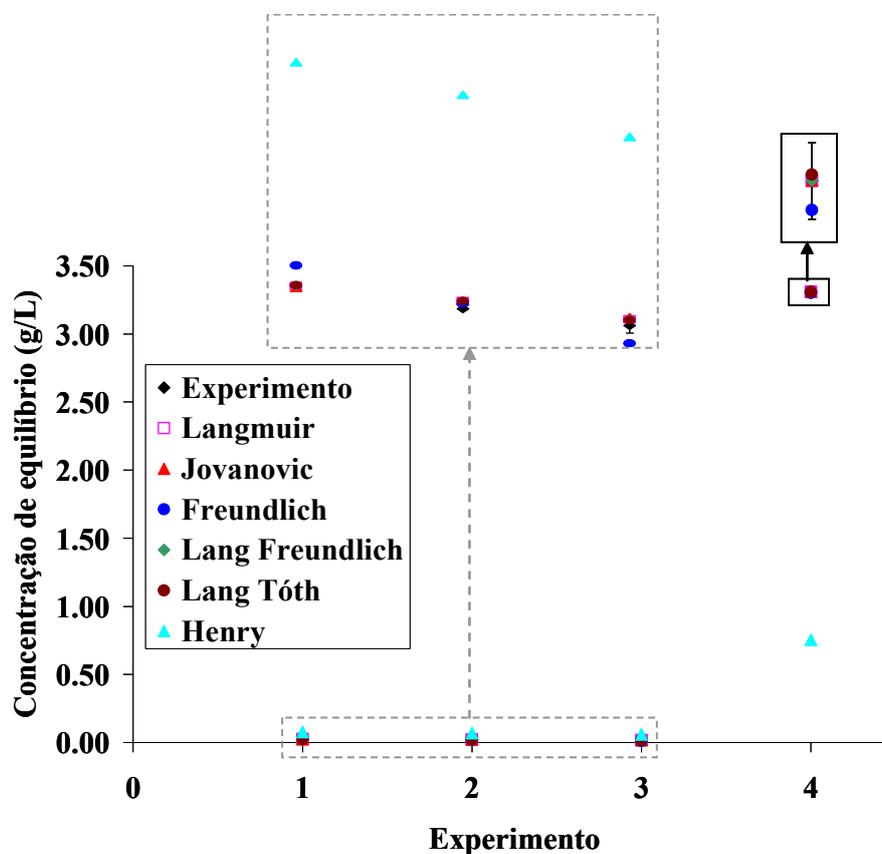


Figura 6.36 – Valores preditos para cada modelo e dados experimentais das concentrações de equilíbrio para os experimentos do conjunto inicial e do 1º experimento planejado sequencialmente.

Tabela 6.58 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial juntamente com o 1º e 2º experimento planejado sequencialmente da adsorção do violeta cristal.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
<b>L</b>	$396.61 \pm 4.82 \cdot 10^{-1}$	$15.55 \pm 1.66 \cdot 10^{-1}$	
<b>J</b>	$359.84 \pm 1.47 \cdot 10^{-1}$	$15.02 \pm 1.45 \cdot 10^{-1}$	
<b>F</b>	$383.38 \pm 3.61 \cdot 10^{-1}$	$2.33 \cdot 10^{-1} \pm 1.99 \cdot 10^{-6}$	
<b>H</b>	$1067.39 \pm 2.53$		
<b>LF</b>	$396.50 \pm 1.58$	$15.61 \pm 7.67 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \pm 1.18 \cdot 10^{-2}$
<b>LT</b>	$395.11 \pm 19.14$	$15.59 \pm 5.71 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \pm 1.62 \cdot 10^{-2}$

Tabela 6.59 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial juntamente com o 1º e 2º experimento planejado sequencialmente da adsorção do violeta cristal.

<b>Modelo</b>	<b>Função objetivo</b>	<b>Probabilidade absoluta</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
			<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	<b><u>18.62</u></b>	0.15	<b><u>5.01</u></b>	<b><u>24.73</u></b>
<b>J</b>	739.16	0.00	5.01	24.73
<b>F</b>	19849.00	0.00	5.01	24.73
<b>H</b>	1067.34	0.00	5.63	26.12
<b>LF</b>	<b><u>18.26</u></b>	0.11	<b><u>4.40</u></b>	<b><u>23.34</u></b>
<b>LT</b>	<b><u>18.26</u></b>	0.11	<b><u>4.40</u></b>	<b><u>23.34</u></b>

Para o caso da adsorção do azul de bromofenol em carvão ativado, a Tabela 6.60 mostra o conjunto inicial de experimentos, bem como o 1º experimento planejado sequencialmente, todos realizados em triplicata. Após a execução dos experimentos do conjunto inicial, foi realizada a estimação dos parâmetros para seis modelos de isotermas de adsorção, conforme foi realizado para o caso da adsorção do violeta cristal.

Os resultados da estimação de parâmetros são apresentados nas Tabelas 6.61 e 6.62 e mostram que todos os modelos, exceto o de Freundlich, são capazes de representar os dados experimentais na faixa de confiança estabelecida, conforme mostra a Tabela 6.62. Além disso, a Tabela 6.61 mostra que quase todos os modelos prováveis possuem incertezas paramétricas elevadas, tornando os parâmetros de alguns modelos não significativos; ou seja, para esses experimentos realizados, os modelos mais simples

podem descrever muito bem a realidade experimental, como no caso do modelo de Henry.

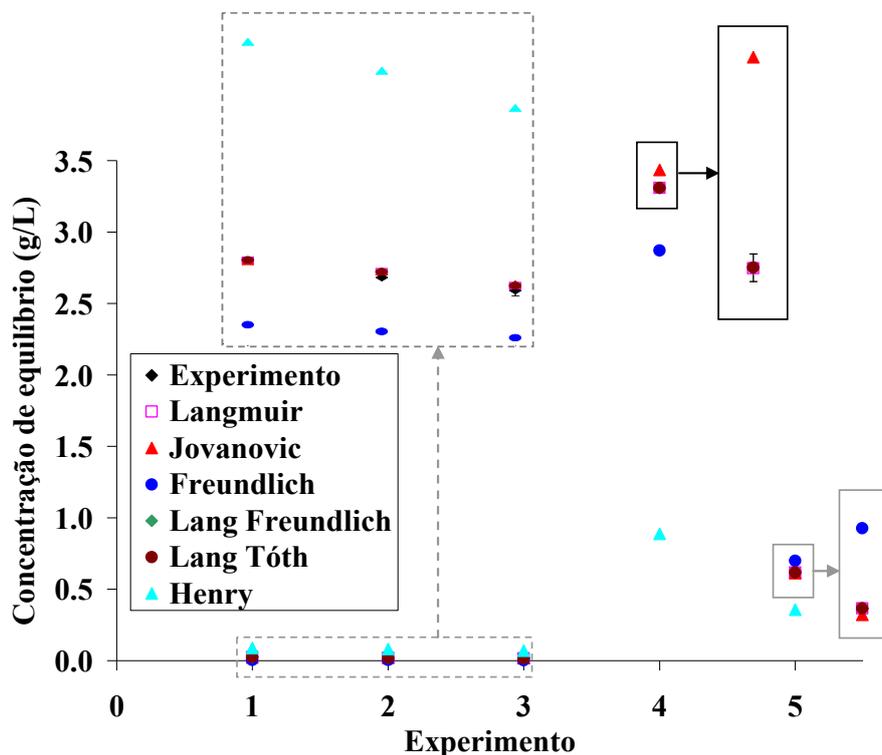


Figura 6.37 – Valores preditos para cada modelo e dados experimentais das concentrações de equilíbrio para os experimentos do conjunto inicial e do 1º e 2º experimentos planejados sequencialmente.

Tabela 6.60 – Experimentos do conjunto inicial e dos planejados sequencialmente relativos à adsorção do azul de bromofenol em carvão ativado.

Conjunto inicial de experimentos			
Experimento	Concentração Inicial (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de equilíbrio (g/L)
1	0.75	$4.018 \cdot 10^{-1} \pm 7.234 \cdot 10^{-4}$	$1.184 \cdot 10^{-3} \pm 1.093 \cdot 10^{-4}$
2	0.75	$4.542 \cdot 10^{-1} \pm 1.680 \cdot 10^{-3}$	$1.163 \cdot 10^{-3} \pm 6.876 \cdot 10^{-5}$
3	0.75	$5.030 \cdot 10^{-1} \pm 1.756 \cdot 10^{-3}$	$1.041 \cdot 10^{-3} \pm 1.109 \cdot 10^{-4}$
1º Experimento planejado sequencialmente			
Experimento	Concentração inicial (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de equilíbrio (g/L)
4	1.00	$2.015 \cdot 10^{-1} \pm 1.732 \cdot 10^{-4}$	$1.044 \cdot 10^{-2} \pm 1.015 \cdot 10^{-4}$

Tabela 6.61 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial da adsorção do azul de bromofenol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
<b>L</b>	$9607.97 \pm 3.17 \cdot 10^4$	$8.85 \pm 295.92$	
<b>J</b>	$1.22 \cdot 10^5 \pm 1.06 \cdot 10^8$	$6.86 \cdot 10^{-1} \pm 582.87$	
<b>F</b>	$1928.27 \pm 954.83$	$4.33 \cdot 10^{-1} \pm 7.21 \cdot 10^{-2}$	
<b>H</b>	$8.43 \cdot 10^4 \pm 2202.57$		
<b>LF</b>	$5.31 \cdot 10^4 \pm 5.02 \cdot 10^7$	$3.13 \pm 2012.48$	$1.10 \pm 2.12$
<b>LT</b>	$9.93 \cdot 10^4 \pm 1.41 \cdot 10^{11}$	$8.48 \cdot 10^{-1} \pm 1.21 \cdot 10^6$	$1.49 \pm 2.10 \cdot 10^5$

A Figura 6.38 mostra os valores de concentrações de equilíbrio experimentais e preditos pelos modelos para cada experimento, sendo possível observar que os dados preditos pelos modelos conseguem representar a realidade experimental.

Como mais de um modelo é capaz de representar os dados experimentais, foi planejado sequencialmente um experimento visando à discriminação de modelos. A faixa adotada para a massa de adsorvente foi de 0.2 a 3.0 g, enquanto que a faixa da concentração inicial de azul de bromofenol foi de 0.3 a 1.0 g/L, valores acima de 1 g/L não foram utilizados devido a baixa solubilidade do corante em água. De acordo com a Tabela 6.60, o primeiro experimento planejado sequencialmente definiu a condição de 1.0 g/L de concentração inicial e 0.20 g de adsorvente. Após a execução desta nova condição experimental, os parâmetros dos modelos foram re-estimados. Os resultados da estimação de parâmetros são mostrados nas Tabelas 6.63 e 6.64.

Tabela 6.62 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial da adsorção do azul de bromofenol.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>objetivo</b>	<b>absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	<b><u>9.34</u></b>	0.23	<b><u>1.69</u></b>	<b><u>16.01</u></b>
<b>J</b>	<b><u>9.25</u></b>	0.24	<b><u>1.69</u></b>	<b><u>16.01</u></b>
<b>F</b>	51.83	0.00	1.69	16.01
<b>H</b>	<b><u>9.25</u></b>	0.32	<b><u>2.18</u></b>	<b><u>17.53</u></b>
<b>LF</b>	<b><u>8.53</u></b>	0.20	<b><u>1.24</u></b>	<b><u>14.45</u></b>
<b>LT</b>	<b><u>9.25</u></b>	0.16	<b><u>1.24</u></b>	<b><u>14.45</u></b>

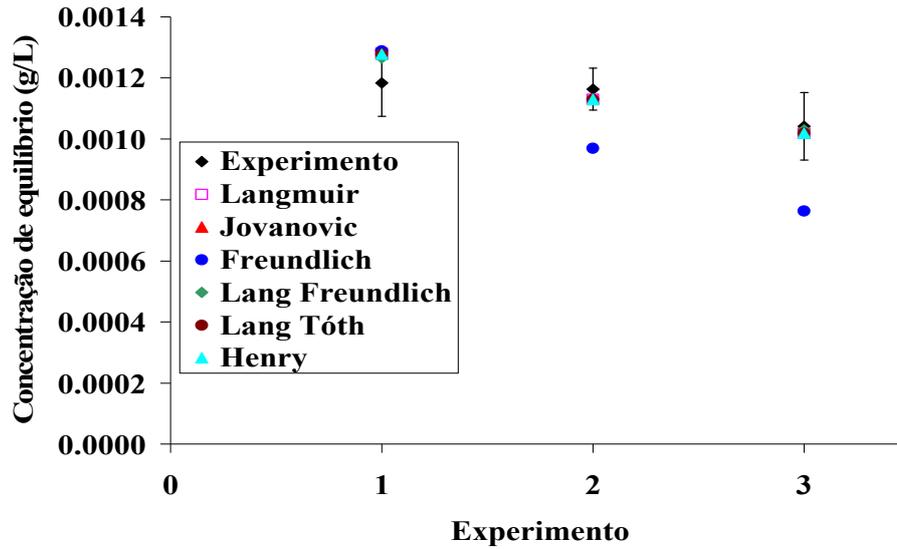


Figura 6.38 – Valores preditos para cada modelo e dados experimentais das concentrações de equilíbrio para cada experimento.

Com a realização do 1º experimento planejado sequencialmente, todos os modelos, exceto o de Langmuir, ficaram com probabilidades iguais a zero (ver Tabela 6.64). Portanto, foi possível realizar a discriminação dos modelos de isothermas de adsorção do azul de bromofenol em carvão ativado com apenas 1 experimento adicional. A Figura 6.40 mostra os valores de concentrações de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo para os experimentos do conjunto inicial, bem como do 1º experimento planejado sequencialmente.

Tabela 6.63 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma para o conjunto inicial juntamente com o 1º experimento planejado sequencialmente da adsorção do azul de bromofenol.

Modelo	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$
L	$375.18 \pm 3.55$	$303.73 \pm 11.72$	
J	$310.85 \pm 1.83$	$240.54 \pm 6.11$	
F	$2271.59 \pm 5.84$	$4.54 \cdot 10^{-1} \pm 1.28 \cdot 10^{-7}$	
H	$3.44 \cdot 10^4 \pm 204.69$		
LF	$4745.24 \pm 1.21 \cdot 10^{14}$	$1.51 \pm 4.57$	$6.88 \cdot 10^{-1} \pm 6.58 \cdot 10^{-2}$
LT	$5.44 \cdot 10^4 \pm 2.72 \cdot 10^5$	$7.41 \pm 18.34$	$3.45 \cdot 10^{-1} \pm 4.35 \cdot 10^{-1}$

Tabela 6.64 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o conjunto inicial juntamente com o 1º experimento planejado sequencialmente da adsorção do azul de bromofenol.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			inferior	superior
L	<u>15.79</u>	0.11	<u>3.25</u>	<u>20.48</u>
J	198.75	0.00	3.25	20.48
F	61.96	0.00	3.25	20.48
H	4417.94	0.00	3.82	21.92
LF	820.48	0.00	2.70	19.02
LT	24.22	0.00	2.70	19.02

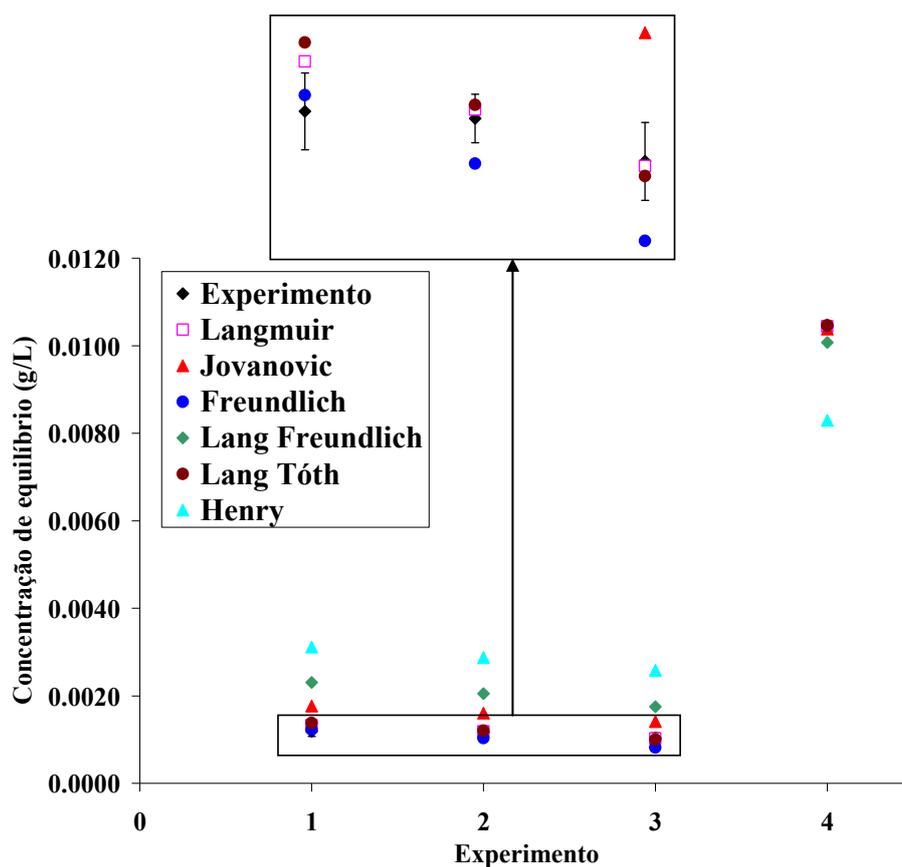


Figura 6.40 – Valores preditos para cada modelo e experimentais das concentrações de equilíbrio para os experimentos do conjunto inicial e do 1º experimento planejado sequencialmente.

Os resultados obtidos validam o estudo caso mostrado anteriormente para a determinação de isotermas individuais, comprovando, assim, o grande potencial de uso prático das técnicas de planejamento de experimentos para discriminação de modelos que foram desenvolvidas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE.

Outro resultado muito importante está relacionado à importância da qualidade dos dados experimentais, mostrando os benefícios que podem ser obtidos quando se realiza uma caracterização adequada dos dados experimentais. Assim como as medidas experimentais possuem erros, o modelo também apresenta incertezas e essas incertezas influenciam o processo de inferência dos parâmetros. Portanto, é de fundamental importância reconhecer que o procedimento de estimação de parâmetros e as técnicas de planejamento de experimentos devem ser interpretadas à luz dos conhecimentos básicos da Estatística (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Por fim, as Figuras 6.39 e 6.40 mostram os valores preditos de quantidade adsorvida para os corantes azul e bromofenol e violeta cristal, respectivamente, por meio dos modelos selecionados utilizando a Equação 6.19 e 6.21 durante a estimação de parâmetros.

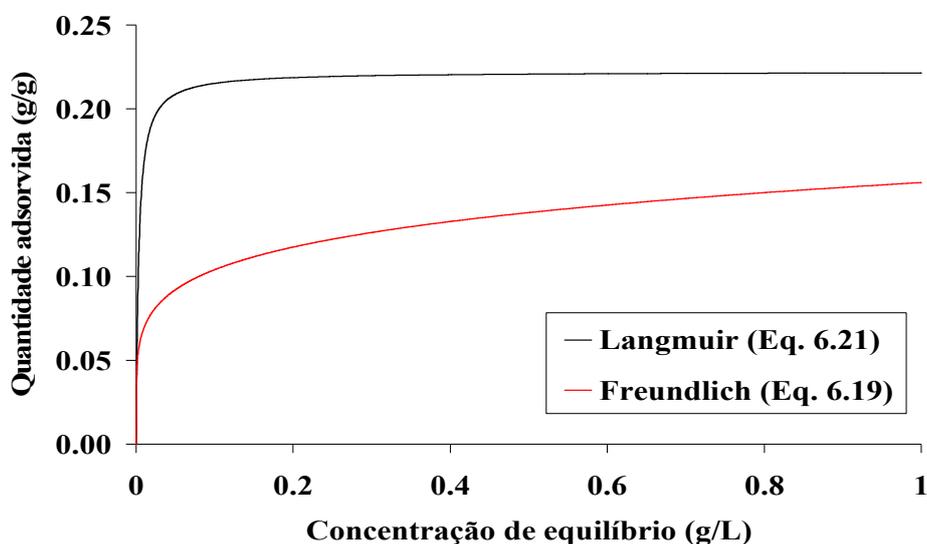


Figura 6.39 – Valores preditos de quantidade adsorvida do corante azul de bromofenol em carvão ativado, para os modelos discriminados usando as Equações 6.19 e 6.21 durante a estimação dos parâmetros.

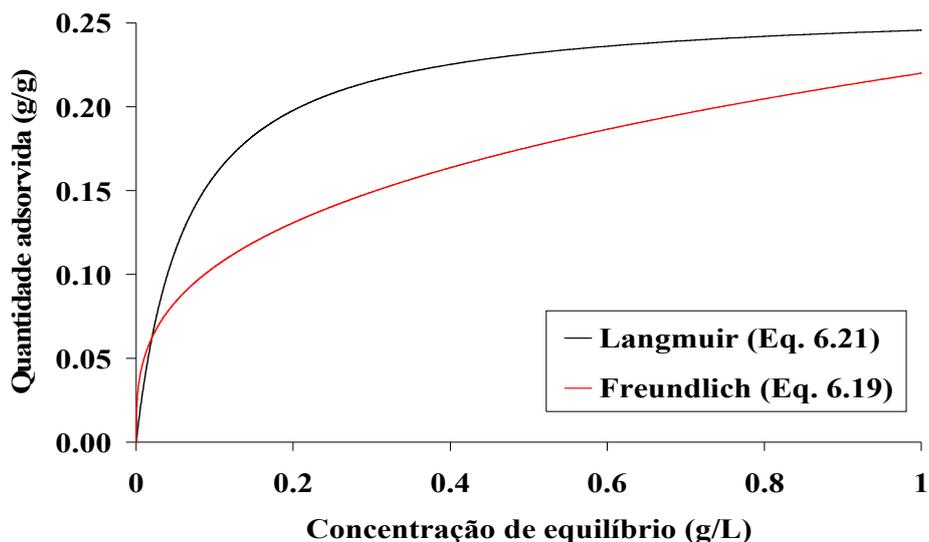


Figura 6.40 – Valores preditos de quantidade adsorvida do corante violeta cristal em carvão ativado, para os modelos discriminados usando as Equações 6.19 e 6.21 durante a estimação dos parâmetros.

Como discutido em parágrafos anteriores, o uso Equação 6.19 para estimar parâmetros de isoterma de adsorção é errado para experimentos de adsorção em tanque agitado, uma vez que esta equação considera a quantidade adsorvida uma variável de saída, e que na verdade não é. A quantidade adsorvida só pode ser obtida por meio de inferência, a partir de um modelo baseado em balanços de massa no frasco de adsorção, conforme mostra a Equação 6.21. Além disso, o uso da Equação 6.19 leva seleção de modelos diferentes do que os obtidos pela Equação 6.21, e como consequência, as capacidades de adsorção de cada corante em carvão ativado, podem ser subestimadas quando a Equação 6.19 é utilizada.

## 7 – DETERMINAÇÃO DE ISOTERMAS USANDO O MÉTODO INVERSO

Este capítulo apresenta um estudo relacionado sobre aplicação das técnicas de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos utilizando o método inverso (sistema dinâmico).

O questionamento apresentado no capítulo anterior a respeito da quantidade de experimentos é aplicado ao cenário dinâmico (método inverso), com objetivo de verificar se é possível promover a discriminação de modelos utilizando procedimentos experimentais diferentes, quando comparado ao estudo anterior. Além disso, este capítulo levanta alguns questionamentos importantes, como, por exemplo, o efeito induzido pela correlação existente entre os dados experimentais em sistemas dinâmicos sobre o cálculo das incertezas paramétricas.

Como discutido ao longo do texto, as respostas obtidas podem fornecer grandes contribuições aos cenários da cromatografia líquida preparativa e da estimação de parâmetros.

### 7.1 – Estimação de parâmetros e determinação de isotermas individuais utilizando o método inverso

O método inverso consiste em estimar os parâmetros da isoterma de adsorção e os parâmetros relacionados com as equações do balanço de massa por meio da minimização da diferença entre os perfis experimentais e os calculados da concentração na saída da coluna cromatográfica. A grande vantagem do método inverso é que ele requer apenas poucos experimentos das amostras em diferentes concentrações, havendo pouco consumo do soluto num tempo relativamente curto de experimentação. Essa vantagem também é observada quando sistemas multicomponentes são utilizados (KACZMARSKI, 2007; ARNELL *et al.*, 2005). Entretanto, este método é pouco utilizado, quando comparado a outros métodos dinâmicos usados para a determinação de isotermas, como, por exemplo, a análise frontal. Entretanto, o método inverso tem como desvantagem a necessidade de um grande tempo de processamento.

Os dados do trabalho de ZHOU *et al.* (2003), que foram utilizados no primeiro estudo de caso, diziam respeito a isotermas de adsorção dos isômeros R e S indanol

sobre adsorvente tribenzoato de celulose (fase estacionária), obtidos através da análise frontal. Após a obtenção das isotermas, os autores utilizaram estes modelos para serem validados com experimentos de pulso na coluna, sendo realizadas 5 injeções para cada um dos enantiômeros puros, em diferentes concentrações. Entretanto, não foi realizada a modelagem destes experimentos; ou seja, não foi utilizado o método inverso para a determinação das isotermas de adsorção.

Assim, um dos objetivos deste capítulo é realizar a determinação de isotermas individuais do R e S indanol, utilizando o método inverso. Para isto, foi utilizado o software Pega Ponto (OLIVEIRA *et al.*, 2006) para a obtenção dos dados experimentais, atribuindo-se um erro de 5 % para cada dado. Este valor de erro atribuído é o dobro quando comparado ao primeiro estudo de caso, no qual fazia uso do método da análise frontal que é considerado um método de determinação de isoterma bastante preciso (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009). Como o método inverso é um método relativamente novo e há poucas informações sobre o seu uso em comparação com a análise frontal, foi adotado um erro equivalente 5 % para cada ponto experimental. Além disso, este estudo também tem como objetivo realizar uma comparação entre os resultados dos parâmetros estimados pelos dois métodos de determinação de isotermas: a análise frontal e o método inverso.

Para realizar a modelagem dos dados experimentais é necessário resolver o sistema de equações diferenciais parciais que descrevem o balanço de massa na coluna. O modelo a ser utilizado para representar o balanço de massa na coluna de adsorção é o modelo de equilíbrio dispersivo, admitindo a hipótese de equilíbrio instantâneo (GUIOCHON *et al.*, 2006). As Equações 7.1 a 7.5 representa o sistema de equações diferenciais parciais que representam o processo, como já discutido no Capítulo 2.

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial \tau} + \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (7.1)$$

$$\tau = 0, C_i = 1 \text{ e } q_i = 0 \quad (7.2)$$

$$z = 0, -\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} + C_i \Big|_{z=0} = C_f(\tau) \quad (7.3)$$

$$z = 1, \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (7.4)$$

$$q_i = f(C_i) \quad (7.5)$$

Os modelos de isothermas utilizados para realizar a estimação de parâmetros e a discriminação de modelos, caso seja possível, são os modelos de Langmuir (Equação 6.2), Bilangmuir (Equação 6.3), Trilangmuir (Equação 6.4), Tetralangmuir (Equação 6.5) e Langmuir Tóth (Equação 6.7). As condições experimentais e de operação são apresentadas nas Tabelas 7.1. As informações sobre número de elementos finitos, bem como as informações sobre a convergência da malha, estão no Apêndice C.

Tabela 7.1 – Condições experimentais e de operação para determinação das isothermas individuais do R e S indanol (ZHOU *et al.*, 2003).

R indanol		S indanol		Condições de Operação
$C_0$ (g/L)	Vol. de inj. ( $\mu$ L)	$C_0$ (g/L)	Vol. de inj. ( $\mu$ L)	
2.0	20	2.5	10	Diam. int. da coluna (cm) - 0.107
3.7	20	6.7	10	Comp. da coluna (cm) - 15
5.6	20	10.5	10	$\varepsilon_T - 0.694$
7.1	20	15.2	10	Vazão (mL/min) - 0.015
9.7	20	21.9	10	$Pe_{(R\ indanol)} - 1400$
				$Pe_{(S\ indanol)} - 1200$

As Tabelas 7.2 e 7.3 mostram os valores dos parâmetros estimados para os diferentes modelos de isothermas para o R e S indanol, respectivamente. De acordo com estas tabelas, é possível perceber que todos os modelos possuem incertezas paramétricas inferiores aos valores dos parâmetros; ou seja, os parâmetros de todos os modelos de isothermas são significativos. A qualidade dos ajustes obtidos é discutida e apresentada nos próximos parágrafos.

Apesar de todos os modelos levarem à estimação de parâmetros significativos, as Tabelas 7.4 e 7.5, mostram que nenhum modelo é capaz de representar os dados experimentais na precisão estabelecida para os dados experimentais, uma vez que os valores de probabilidades de cada modelo são iguais a zero. Além disso, estas tabelas mostram que os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir, para ambos os isômeros, possuem valores finais de função objetivo muito próximos. Geralmente, quando o número de parâmetros aumenta e a variação na função objetivo é pequena, os parâmetros adicionados não apresentam significância estatística. Entretanto, para o caso dos três modelos avaliados, que possuem de 4 a 8 parâmetros, os resultados

apresentados nas Tabelas 7.2 e 7.3 chamam a atenção, pois os parâmetros de todos os modelos isotermas são significativos.

Tabela 7.2 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas de adsorção para o caso do R indanol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$\theta_7 \pm \varepsilon_7$	$\theta_8 \pm \varepsilon_8$
<b>L</b>	60.2 $\pm 1.6 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-4}$						
<b>LL</b>	91.4 $\pm 2.2 \cdot 10^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$	7.6 $\pm 1.7 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.6 \cdot 10^{-3}$				
<b>LLL</b>	87.6 $\pm 9.5 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.2 \cdot 10^{-4}$	5.6 $\pm 2.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5.2 \cdot 10^{-3}$	1.6 $\pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.6 \cdot 10^{-2}$		
<b>LLLL</b>	66.4 $\pm 4.6 \cdot 10^{-1}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.1 \cdot 10^{-4}$	4.4 $\pm 1.1 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5.2 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.9 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.9 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-2}$
<b>LT</b>	67.6 $\pm 1.1 \cdot 10^{-1}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.5 \cdot 10^{-2}$					

Tabela 7.3 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas de adsorção para o caso do S indanol.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$\theta_7 \pm \varepsilon_7$	$\theta_8 \pm \varepsilon_8$
<b>L</b>	37.6 $\pm 3.8 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.3 \cdot 10^{-4}$						
<b>LL</b>	103.6 $\pm 2.2 \cdot 10^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5.2 \cdot 10^{-5}$	9.0 $\pm 2.4 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-1}$ $\pm 8.2 \cdot 10^{-4}$				
<b>LLL</b>	64.3 $\pm 1.4 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8.8 \cdot 10^{-5}$	7.6 $\pm 2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.0 \cdot 10^{-3}$	1.2 $\pm 4.7 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3.3 \cdot 10^{-3}$		
<b>LLLL</b>	84.3 $\pm 1.8 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 9.7 \cdot 10^{-5}$	8.3 $\pm 1.8 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.0 \cdot 10^{-3}$	2.7 $\pm 5.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.4 \cdot 10^{-3}$	1.6 $\pm 1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.9 \cdot 10^{-3}$
<b>LT</b>	500.8 $\pm 2.6 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 9.8 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5.1 \cdot 10^{-4}$					

Tabela 7.4 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para os experimentos do R indanol.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	1692.5	0.0	1089.5	1280.2
<b>LL</b>	1391.2	0.0	1087.6	1278.1
<b>LLL</b>	1378.4	0.0	1085.7	1276.1
<b>LLLL</b>	1400.7	0.0	1083.8	1273.9
<b>LT</b>	3733.0	0.0	1088.6	1279.1

Tabela 7.5 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para os experimentos do S indanol.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	3756.8	0.0	1017.6	1202.1
<b>LL</b>	2276.6	0.0	1015.7	1200.1
<b>LLL</b>	2247.0	0.0	1013.2	1198.0
<b>LLLL</b>	2184.4	0.0	1011.9	1195.9
<b>LT</b>	8262.2	0.0	1016.7	1201.1

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram os valores experimentais e os preditos por cada modelo de isoterma para o R e S indanol, respectivamente. De acordo com essas figuras, é possível perceber que o modelo de Langmuir Tóth não permite um bom ajuste à medida que ocorre o aumento da concentração, justificando, assim, o alto valor de função objetivo deste modelo para ambos os isômeros.

As Figuras 7.3 a 7.7 e 7.8 a 7.12 mostram os valores experimentais e os preditos pelos modelos de isotermas para cada condição experimental do R e S indanol, respectivamente. Além disso, os resultados obtidos para R indanol mostram que os valores preditos pelos modelos de Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir são muito semelhantes e com uma boa predição. O mesmo comportamento ocorre para o caso do S indanol, com exceção do modelo de Langmuir.

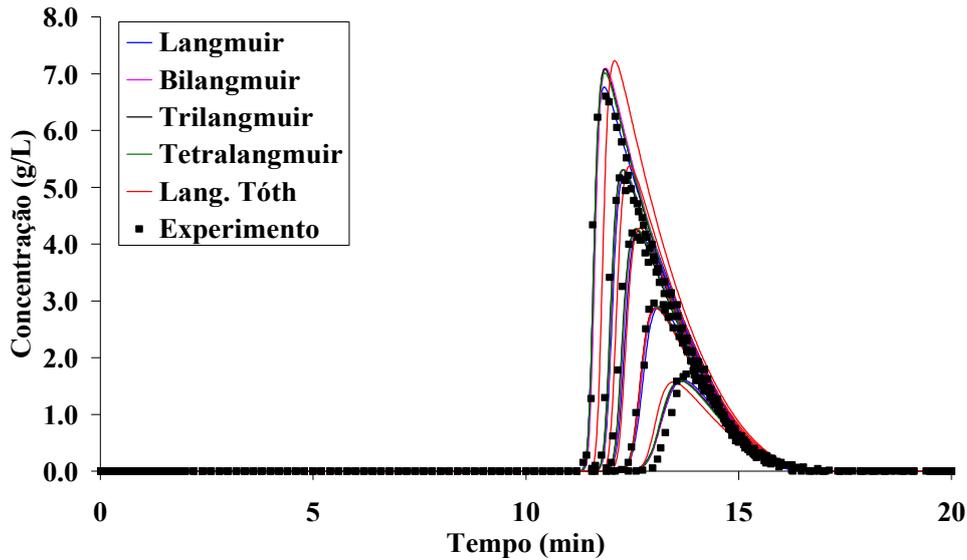


Figura 7.1 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol.

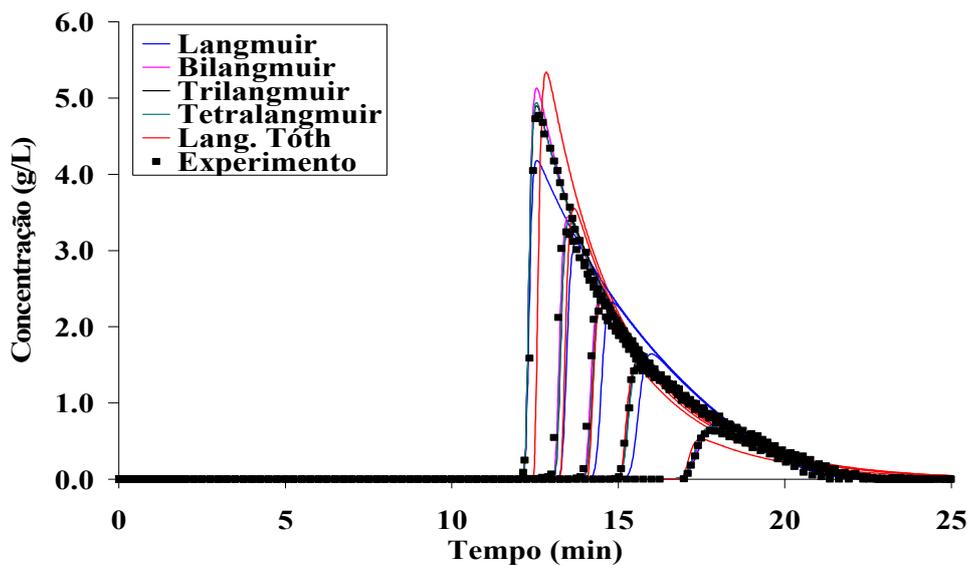


Figura 7.2 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol.

De forma geral, os ajustes são bons. No entanto, fica clara em várias condições a existências de um desvio permanente que não pode ser especificado pela variabilidade das medidas experimentais. Isso ajuda a explicar o porquê das probabilidades dos modelos serem baixas. O problema é particularmente importante para as isotermas de Langmuir e Langmuir Tóth. Como mostrado nas Tabelas 7.4 e 7.5, os desempenhos das demais isotermas em geral são bons e muito semelhantes (justificando provavelmente o

uso da isoterma de Bilangmuir, pela maior simplicidade e menor número de parâmetros).

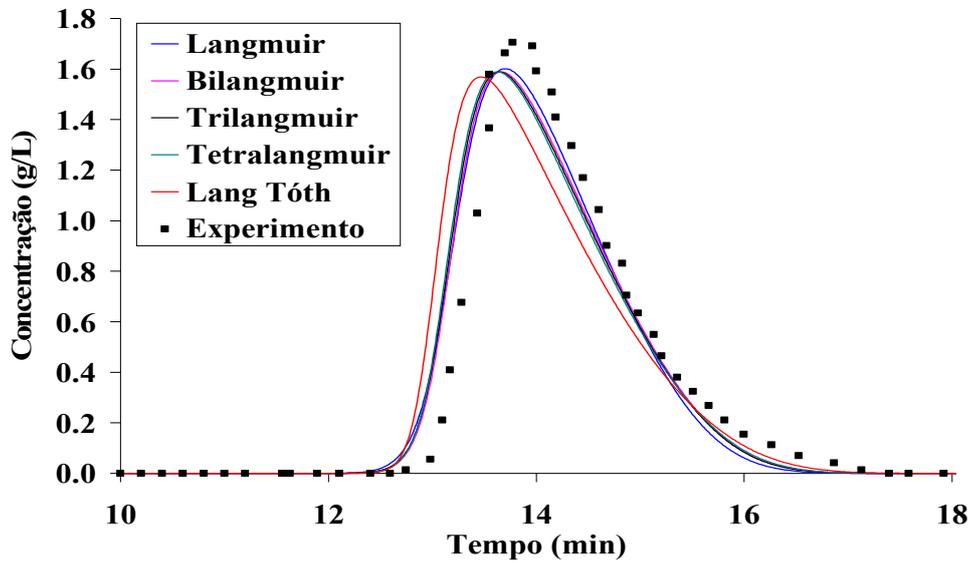


Figura 7.3 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol, na condição de 2.0 g/L e 20  $\mu$ L.

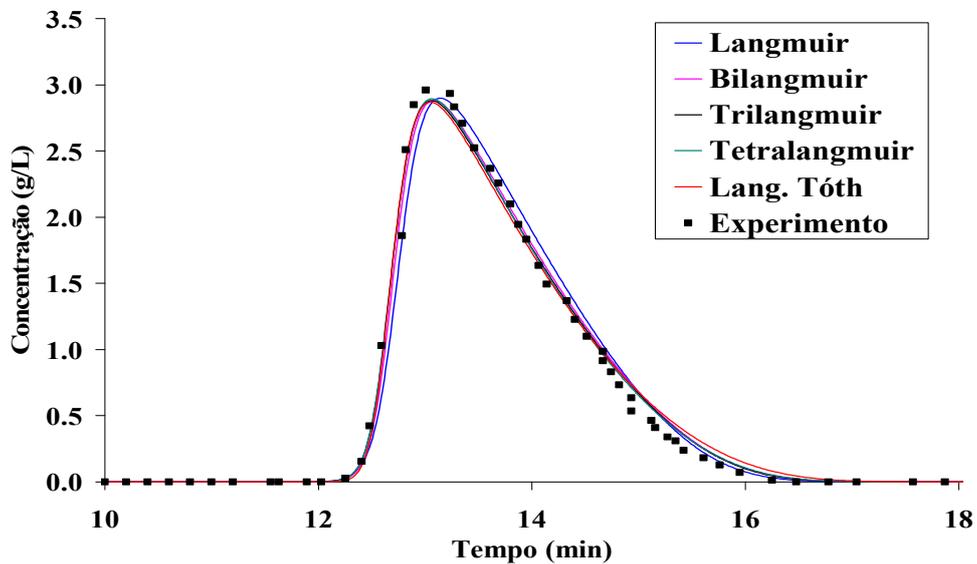


Figura 7.4 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol, na condição de 3.7 g/L e 20  $\mu$ L.

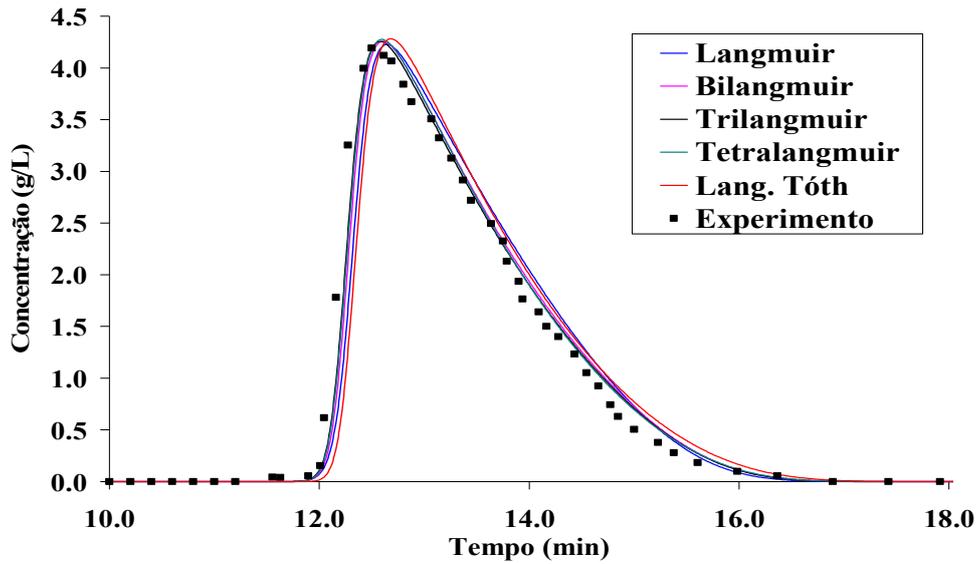


Figura 7.5 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol, na condição de 5.6 g/L e 20  $\mu$ L.

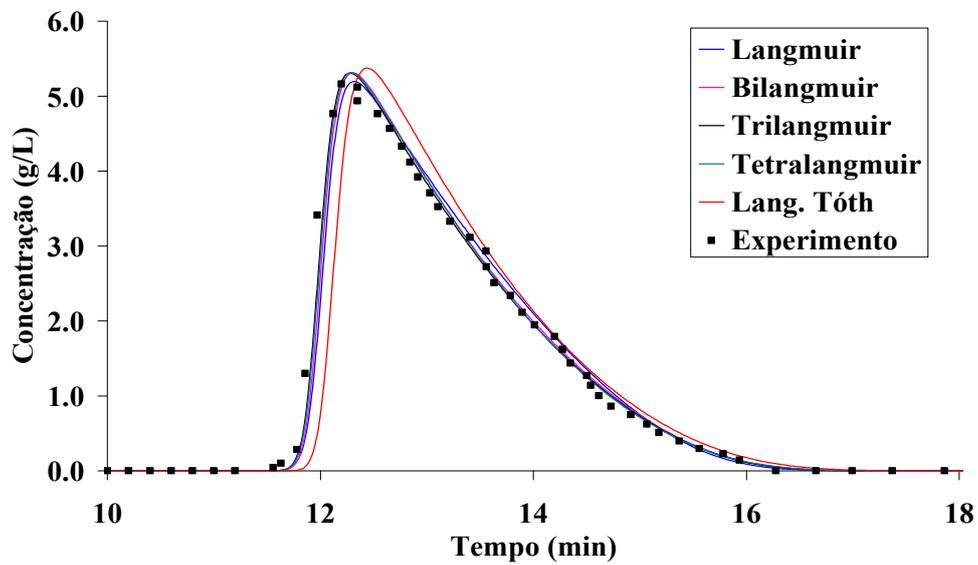


Figura 7.6 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol, na condição de 7.1 g/L e 20  $\mu$ L.

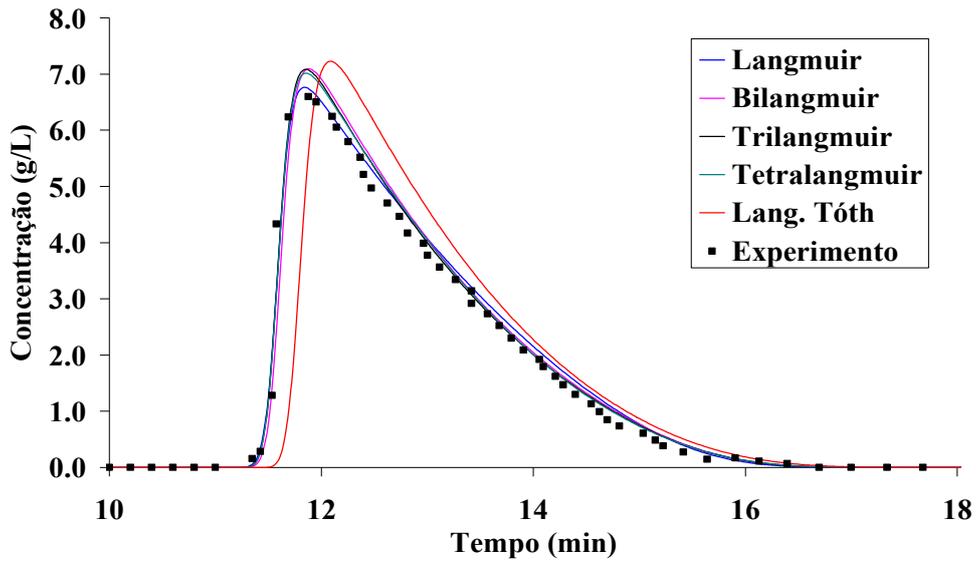


Figura 7.7 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do R indanol, na condição de 9.7 g/L e 20  $\mu$ L.

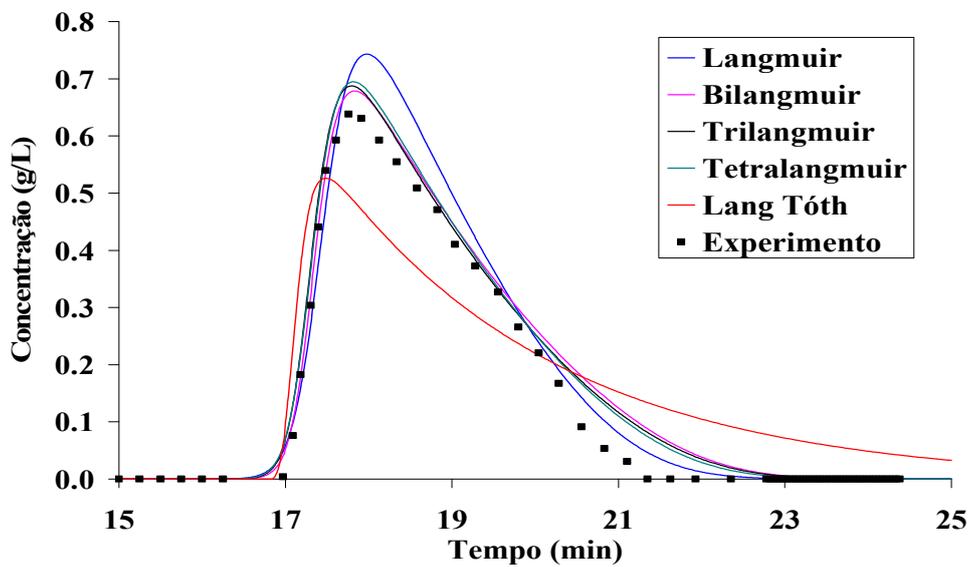


Figura 7.8 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol, na condição de 2.5 g/L e 10  $\mu$ L.

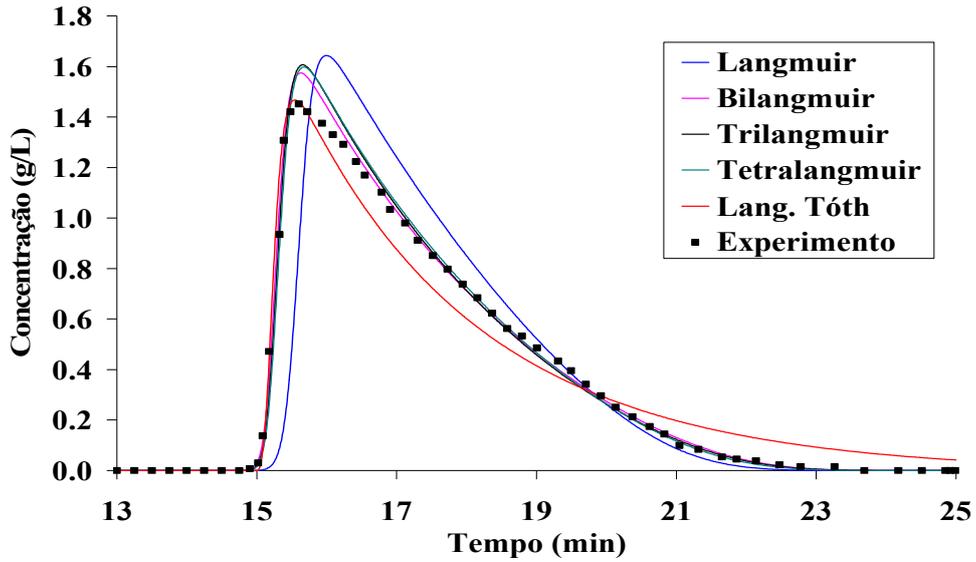


Figura 7.9 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol, na condição de 6.7 g/L e 10  $\mu$ L.

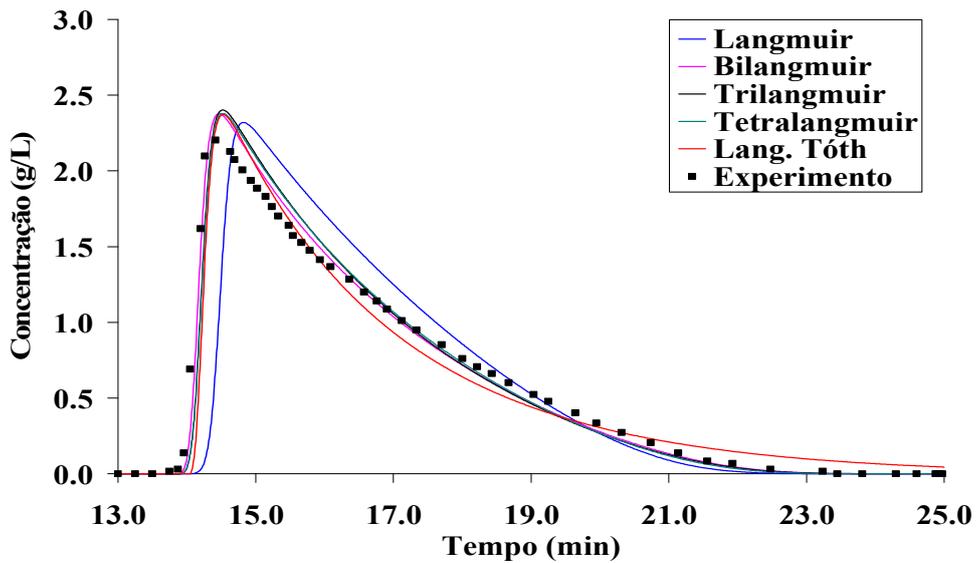


Figura 7.10 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol, na condição de 10.7 g/L e 10  $\mu$ L.

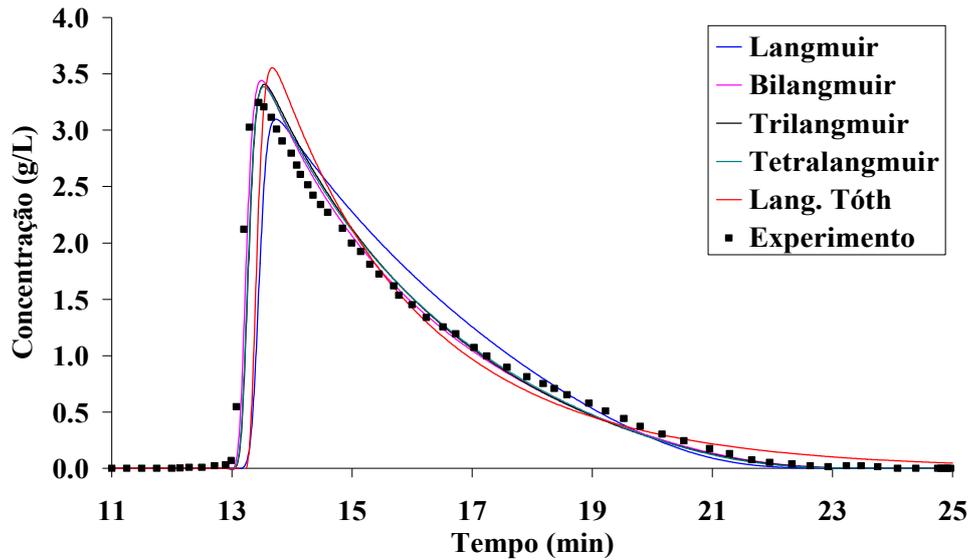


Figura 7.11 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol, na condição de 15.2 g/L e 10  $\mu$ L.

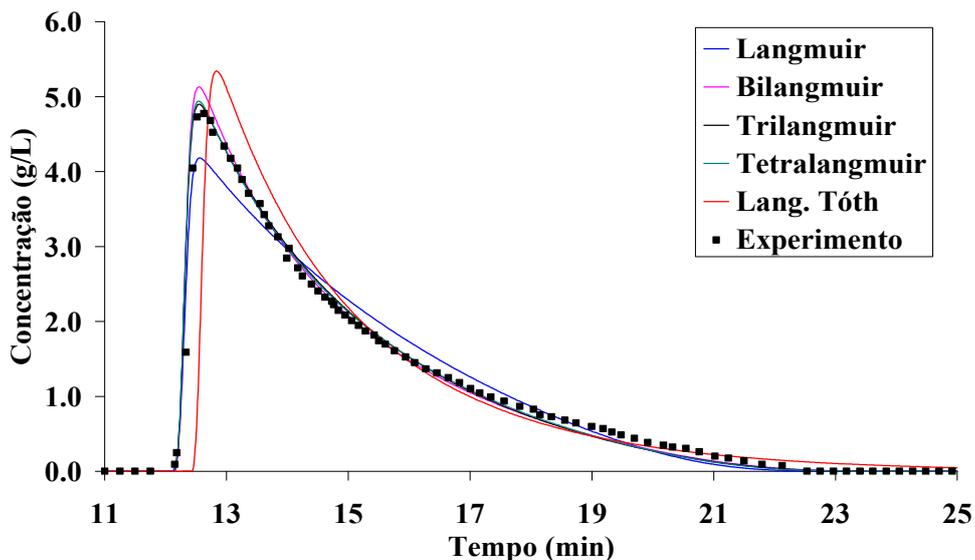


Figura 7.12 – Valores experimentais e preditos para cada modelo para os dados experimentais do S indanol, na condição de 21.9 g/L e 10  $\mu$ L.

Embora nenhum modelo tenha sido capaz de representar os dados experimentais na precisão estabelecida para os isômeros do indanol, é possível perceber nas Figuras 7.1 a 7.12 que boa parte dos modelos resulta em predições muito próximas dos dados experimentais. Diante disso, foi proposto um novo modelo, mudando uma das hipóteses original do modelo que descreve o balanço de massa na coluna, admitindo-se agora que não se estabelece um equilíbrio instantâneo entre a fase fluida e a superfície da

partícula. Assim, a cinética de transferência de massa pode ser expressa pela Equação 7.6:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = St(f(C_i) - q^*) \quad (7.6)$$

$$St = \frac{k_f L}{u} \quad (7.7)$$

onde  $St$  é o número de Stanton,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa e  $q^*$  é quantidade adsorvida a cada instante de tempo.

A estimação dos parâmetros foi realizada apenas com os dados do R indanol, utilizando três modelos de isothermas: Langmuir, Bilangmuir e Trilangmuir. A Tabela 7.6 mostra os valores dos parâmetros estimados dos modelos de isothermas, considerando a cinética de transferência de massa. De acordo com a Tabela 7.6, é possível observar que os valores dos parâmetros das isothermas para todos os modelos, permaneceram praticamente os mesmos, conforme pode ser observado também na Tabela 7.2. Os valores encontrados para o número de Stanton mostram que a resistência à transferência de massa pode ser desprezível, mostrando que a hipótese de equilíbrio instantâneo é válida e não é responsável pelo desajuste observado entre os dados experimentais e os modelos analisados.

Comparando-se os valores finais das funções objetivos para os três modelos de isothermas avaliados, admitindo ou não hipótese de equilíbrio instantâneo, conforme mostra a Tabela 7.8, observa-se que houve uma pequena variação da função objetivo. Este resultado chama atenção, pois, além dos parâmetros das isothermas, foi estimado um parâmetro adicional: o número de Stanton. Como houve apenas uma pequena variação da função objetivo após a adição destes parâmetros, o parâmetro adicional não exerce influência muito significativa sobre o desempenho do modelo. Entretanto, de acordo com a Tabela 7.6, os parâmetros de todos os modelos são significativos. Uma discussão mais aprofundada sobre estes resultados será apresentada posteriormente

Tabela 7.6 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas de adsorção para o caso do R indanol considerando a cinética de transferência de massa.

<b>Modelo</b>	$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$\theta_3 \pm \varepsilon_3$	$\theta_4 \pm \varepsilon_4$	$\theta_5 \pm \varepsilon_5$	$\theta_6 \pm \varepsilon_6$	$St \pm \varepsilon$
<b>L</b>	60.2 $\pm 7.7 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6.9 \cdot 10^{-5}$					5699.2 $\pm 4.2$
<b>LL</b>	91.0 $\pm 3.4 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-4}$	7.6 $\pm 2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3.3 \cdot 10^{-4}$			5451.2 $\pm 3.7$
<b>LLL</b>	87.7 $\pm 2.0 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6.9 \cdot 10^{-5}$	5.3 $\pm 1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.2 \cdot 10^{-3}$	1.9 $\pm 7.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3.7 \cdot 10^{-3}$	5572.9 $\pm 7.7$

Tabela 7.7 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para o caso do R indanol considerando a cinética de transferência de massa.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilities</b>	<b>Interval do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absolute</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	1674.4	0.0	1089.5	1280.2
<b>LL</b>	1332.8	0.0	1087.6	1278.1
<b>LLL</b>	1384.6	0.0	1085.7	1276.1

Tabela 7.8 – Comparação entre as funções objetivos para as duas hipóteses adotadas para o modelo que descreve o balanço de massa na coluna.

<b>Modelo</b>	<b>Função objetivo (Eq. Instantâneo)</b>	<b>Função objetivo (Cinética de T. M.)</b>
<b>L</b>	1692.5	1674.4
<b>LL</b>	1391.2	1332.8
<b>LLL</b>	1378.4	1384.6

As Figuras 7.13 a 7.15 comparam os valores preditos por cada modelo de isoterma, considerando ou não a hipótese de equilíbrio instantâneo. De acordo com essas figuras, percebe-se que não há diferença relevante entre os modelos adotados e que é possível representar os dados experimentalmente com os mais simples, admitindo a hipótese de equilíbrio instantâneo.

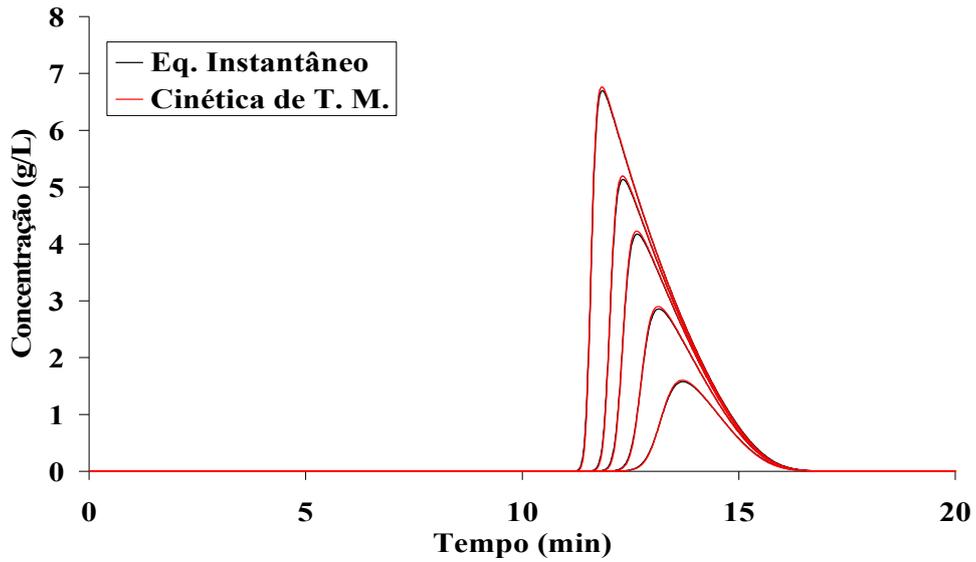


Figura 7.13 – Valores preditos pelo modelo de Langmuir considerando as hipóteses de equilíbrio instantâneo e a cinética de transferência de massa.

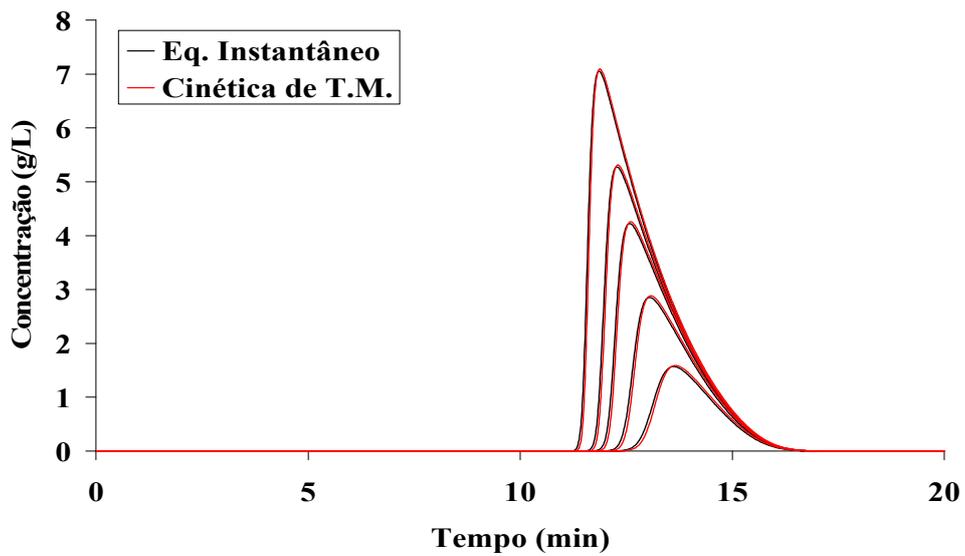


Figura 7.14 – Valores preditos pelo modelo de Bilangmuir considerando as hipóteses de equilíbrio instantâneo e a cinética de transferência de massa.

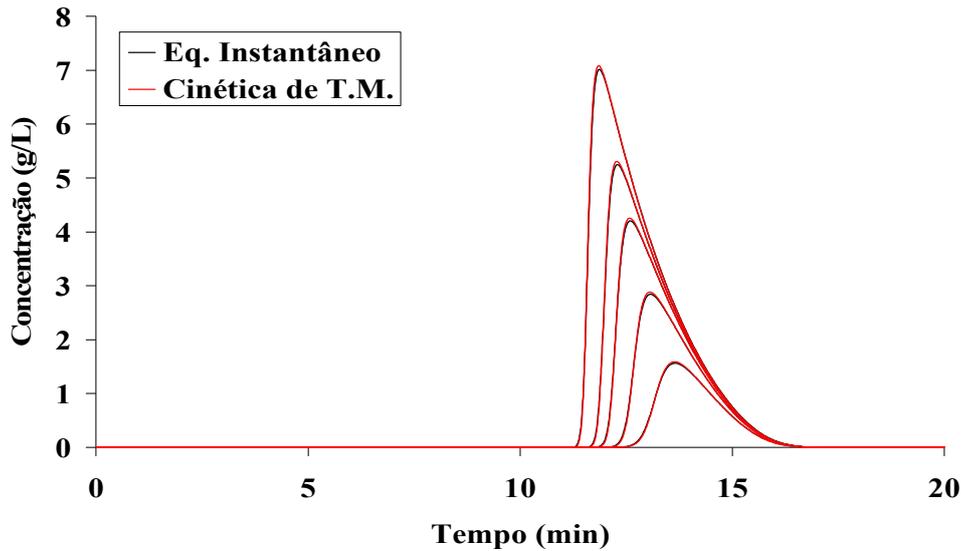


Figura 7.15 – Valores preditos pelo modelo de Trilangmuir considerando as hipóteses de equilíbrio instantâneo e a cinética de transferência de massa.

Baseado nos resultados anteriores, não foi possível selecionar um modelo de isoterma de adsorção utilizando os experimentos de pulso na coluna, mesmo atribuindo um erro experimental de 5 % para cada medida. Uma possível explicação para isto pode estar relacionada à forma dos erros experimentais e a como levar em conta esses erros durante a estimação de parâmetros. Por exemplo, a análise usual despreza as variações de concentração do pulso, a possível existência de dispersão no meio fluido, variações das vazões de alimentação, dentre outros.

No caso da cromatografia preparativa, que normalmente utiliza volumes de injeção e concentrações maiores, quando comparada com a cromatografia analítica, pequenas perturbações nas variáveis de entrada (concentração) podem provocar mudanças nos tempos de retenção. Este comportamento pode ser facilmente entendido com o auxílio da Equação 7.8, que mostra que o tempo de retenção é dependente da derivada da isoterma em relação a concentração (GUIOCHON *et al.*, 2006).

$$t_{R,i} = \frac{L}{u} \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_i}{dC_i} \Big|_C \right) \quad (7.8)$$

onde  $L$  é o comprimento da coluna (cm),  $t_{R,i}$  é o tempo de retenção do componente  $i$  (min),  $u$  é a velocidade superficial (cm/min),  $\varepsilon$  é a porosidade da coluna,  $q$  é a isoterma de adsorção (g/L) e  $C$  é concentração do componente  $i$  (g/L).

Na cromatografia analítica, a isoterma de adsorção é essencialmente linear (Henry); logo, a derivada desta isoterma em relação à concentração é a constante de Henry. Dessa forma, variações na concentração de injeção provocam apenas um deslocamento da altura do pico, conforme pode ser observado na Figura 7.16. Teoricamente as variações dos perfis de concentração ocorrem apenas ao longo do eixo “ $y$ ” em um dado instante de tempo, como mostra a Figura 7.16.

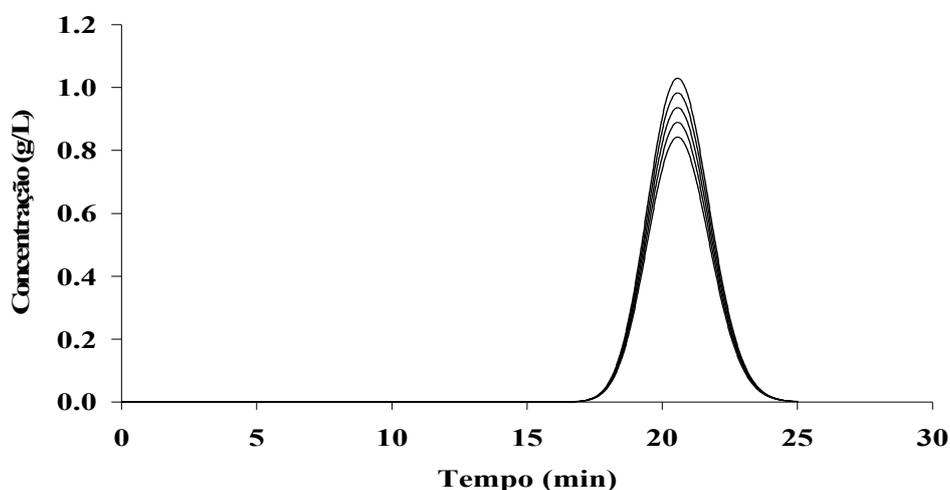


Figura 7.16 – Influência da concentração em sistemas de cromatografia analítica.

Já para a cromatografia preparativa, a isoterma de adsorção segue uma relação não linear; logo, o tempo de retenção depende da concentração. Assim, variações nas variáveis de entrada, como, por exemplo, a concentração, provocam deslocamento nos perfis de concentrações, causando simultaneamente erros ao longo de “ $x$ ” e “ $y$ ” (altura dos picos). Sendo assim, durante a estimação dos parâmetros é necessário levar em conta os erros nas variáveis de entrada (“ $x$ ”) e saída (“ $y$ ”). Quando isto é necessário, o problema de estimação de parâmetros passa a se chamar de reconciliação de dados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

As Figuras 7.17 e 7.18 mostram os experimentos do tipo pulso em uma coluna quiral dos enantiômeros do mitotano, que é um fármaco utilizado no tratamento do carcinoma adrenocortical (CAC). Essa doença é rara, atingindo 0,3 milhão de crianças de até 15 anos. No sul do Brasil a incidência é singular e cerca de 10-15 vezes maior do

que em outros locais do mundo (RIBEIRO *et al.*, 2000). Estes dados experimentais foram fornecidos pelo Laboratório de Biosseparação (LBIOSP) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Os experimentos foram realizados variando a concentração e o volume de injeção, todos em triplicatas.

As Figuras 7.17 e 7.18 mostram as réplicas de cada experimento e ilustram o comportamento dos erros experimentais. Deve ser observado que há um deslocamento dos tempos de retenções para as mesmas réplicas, bem como variações na altura dos picos. Como observado no parágrafo anterior, esse efeito já poderia ser esperado.

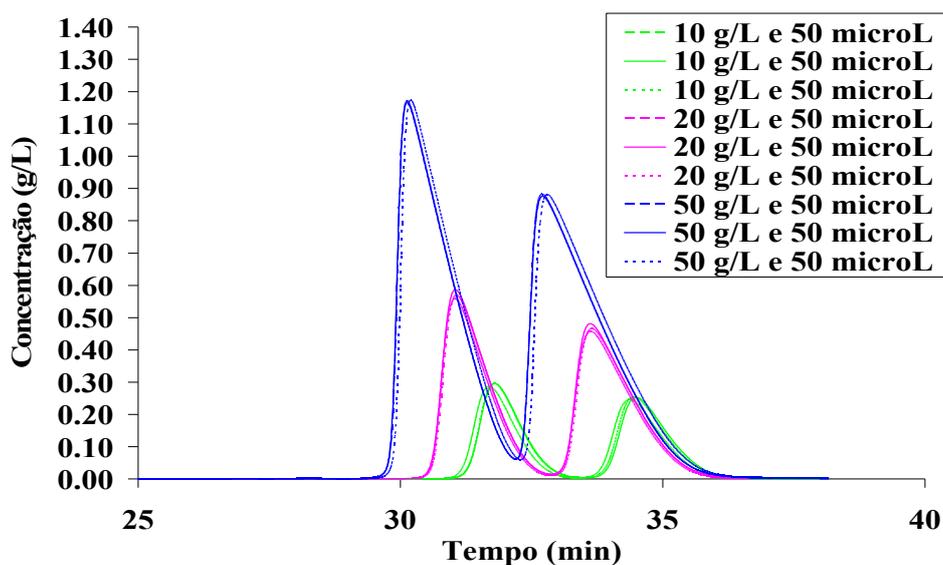


Figura 7.17 – Experimentos de pulso para separação do mitotano em coluna quiral, nas concentrações de 10, 20 e 50 g/L da mistura racêmica e 50 µL de injeção.

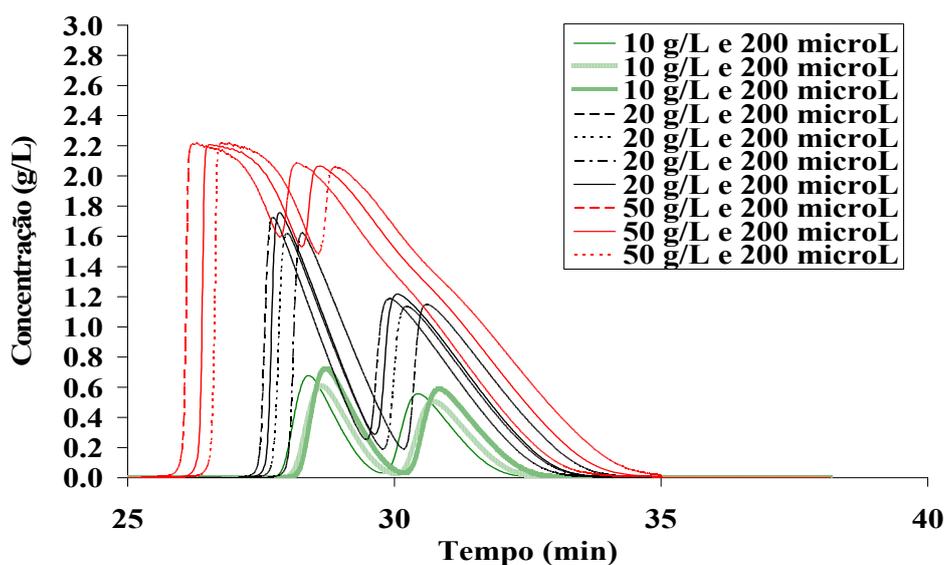


Figura 7.18 – Experimentos de pulso para separação do mitotano em coluna quiral, nas concentrações de 10, 20 e 50 g/L da mistura racêmica e 200 µL de injeção.

Os dados experimentais analisados fortalecem a hipótese de que, para identificar de forma apropriada as isothermas de adsorção utilizando o método inverso, é necessário fazer a reconciliação dos dados. Entretanto, para isso é necessária a realização de réplicas dos experimentos. Os dados dos experimentos de pulso do mitotano não foram utilizados para a determinação de isothermas pelo método inverso, devido à elevada eficiência da coluna (número de pratos teóricos acima de 10000), que torna o tempo de processamento exageradamente elevado.

Comportamento similar deve ocorrer para o caso dos isômeros do indanol, caso as réplicas dos experimentos tivessem sido realizadas. Apesar de não ter sido feita a seleção do modelo de isoterma de adsorção, a próxima seção, mostra um estudo sobre a quantidade de experimentos necessários para selecionar modelos de isothermas, utilizando o método inverso.

## **7.2 – Discriminação de modelos de isothermas individuais utilizando o método inverso**

Para a realização deste estudo, que tem como objetivo avaliar a quantidade de experimentos necessários para promover a discriminação de modelos, será adotado o mesmo procedimento do segundo estudo de caso. Inicialmente, será considerado o modelo de Langmuir como o mais adequado (“verdadeiro”), sendo fornecida uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 2.5 %, na concentração de injeção, partindo do pressuposto que o erro de preparo das soluções é baixo. Após a geração dos dados pseudo-experimentais, eram estimados os parâmetros de todos os modelos (Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir). Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais do modelo de Langmuir foram  $\theta_1 = 70.0$  e  $\theta_2 = 0.40$ , a ordem de grandeza dos parâmetros do modelo de Langmuir é baseada nos parâmetros estimados para os experimentos do R indanol (Tabela 7.1). Foi utilizado um conjunto inicial com poucos pseudo experimentos, 3 no caso, nas condições de 5, 10 e 15 g/L, estes valores foram escolhidos com o objetivo cobrir boa parte da faixa experimental viável, admitindo-se que a solubilidade do componente na fase móvel é de 20 g/L, valor muito semelhante a solubilidade dos isômeros do R e S indanol. Além disso, as condições operação na coluna para a realização dos pseudo experimentos, são as mesmas para o caso dos isômeros do indanol, como é mostrado na Tabela 7.1.

As Tabelas 7.9 e 7.10 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 7.10 mostram que todos os modelos de isotermas são prováveis para os dados do conjunto inicial de experimentos. Além disso, conforme pode ser observado na Tabela 7.9, todos os modelos possuem parâmetros significativos.

Tabela 7.9 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>LL</b>	<b>LLL</b>	<b>LLLL</b>
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$70.0 \pm 5.0 \cdot 10^{-5}$	$66.1 \pm 5.4 \cdot 10^{-5}$	$65.5 \pm 8.5 \cdot 10^{-5}$	$66.3 \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 5.7 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-2} \pm 6.9 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 7.7 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-2} \pm 7.8 \cdot 10^{-7}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$4.4 \pm 8.5 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \pm 6.5 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \pm 2.2 \cdot 10^{-5}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$5.6 \cdot 10^{-2} \pm 8.0 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-2} \pm 3.7 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-1} \pm 9.1 \cdot 10^{-5}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$2.0 \cdot 10^{-1} \pm 1.7 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-4}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$1.0 \cdot 10^{-1} \pm 7.6 \cdot 10^{-6}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$1.9 \cdot 10^{-1} \pm 2.2 \cdot 10^{-4}$

A Figura 7.19 mostra que os valores preditos pelos modelos de isotermas são praticamente idênticos. Vale lembrar que os dados foram gerados por um modelo contendo dois parâmetros, enquanto que os demais modelos possuem maior número de parâmetros e levam a perfis de concentrações praticamente iguais. Quando este tipo de comportamento ocorre, parâmetros dos modelos que apresentam maior número de parâmetros usualmente não possuem significado estatístico; ou seja, as incertezas paramétricas são maiores que os valores dos parâmetros. Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 7.9 mostram o contrário.

Como todos os modelos são prováveis, foi planejado um novo pseudo experimento. A faixa experimental fornecida foi de 0.05 a 20 g/L, valores estes que foram baseados no limite de solubilidade e admitindo que o limite de detecção do detector é de 0.05 g/L. A nova condição experimental planejada seqüencialmente, levando em conta a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros foi a concentração de 20 g/L. As Tabelas 7.11 e 7.12 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Embora

tenha sido planejado um experimento visando à discriminação dos modelos de isotermas, isto não ocorreu. Todos os modelos continuam prováveis após o experimento adicional, como mostra a Tabela 7.12. A Tabela 7.11 mostra que todos os modelos possuem parâmetros significativos. A Figura 7.20 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas e pseudo experimentos.

Tabela 7.10 – Probabilidade absoluta função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do $\chi^2$	
	Objetivo	Absoluta	inferior	superior
L	500.8	1.0	668.4	819.3
LL	513.0	1.0	666.5	817.2
LLL	464.7	1.0	664.6	815.1
LLLL	653.1	1.0	662.7	813.0

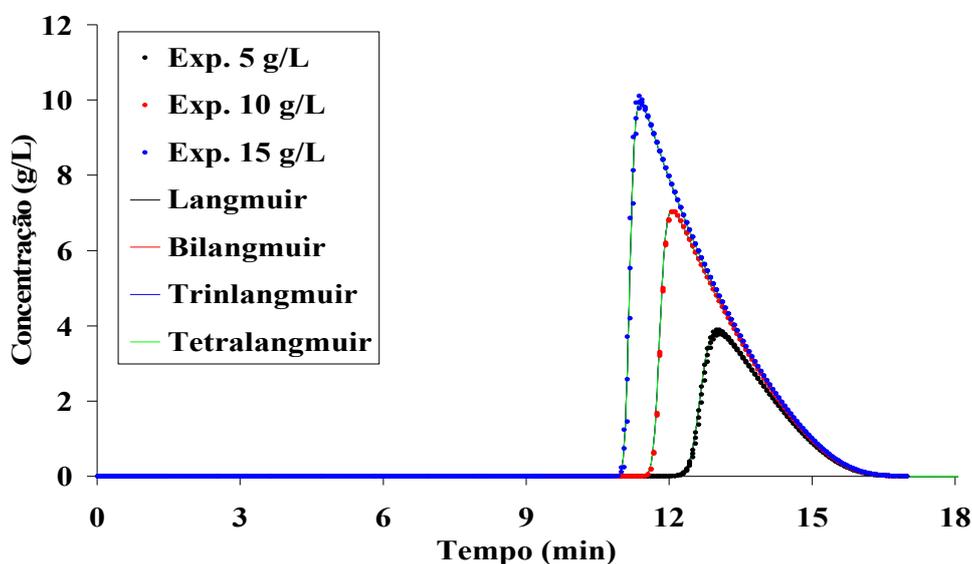


Figura 7.19 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

Tabela 7.11 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1º experimento planejado, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>LL</b>	<b>LLL</b>	<b>LLLL</b>
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$69.9 \pm 2.9 \cdot 10^{-5}$	$64.0 \pm 5.2 \cdot 10^{-5}$	$66.0 \pm 6.8 \cdot 10^{-5}$	$69.8 \pm 5.0 \cdot 10^{-5}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 5.4 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 6.5 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-2} \pm 6.1 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-2} \pm 6.7 \cdot 10^{-7}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$6.0 \pm 4.2 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \pm 1.7 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-1} \pm 6.8 \cdot 10^{-5}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 4.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 7.5 \cdot 10^{-7}$	$9.5 \cdot 10^{-2} \pm 2.5 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$5.0 \cdot 10^{-3} \pm 2.8 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.8 \cdot 10^{-6}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$3.1 \cdot 10^{-1} \pm 2.0 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-4} \pm 2.3 \cdot 10^{-6}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$6.7 \cdot 10^{-5} \pm 2.0 \cdot 10^{-5}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$6.0 \cdot 10^{-2} \pm 5.7 \cdot 10^{-6}$

Tabela 7.12 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1º experimento planejado, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	503.5	1.0	904.7	1079.1
<b>LL</b>	518.9	1.0	902.8	1077.0
<b>LLL</b>	675.6	1.0	900.9	1074.9
<b>LLLL</b>	871.2	1.0	899.0	1072.8

Diante dos resultados, um novo pseudo experimento foi planejado sequencialmente. A nova condição experimental selecionada foi novamente a concentração de 20 g/L, mostrando que não foi possível realizar a discriminação de modelos dentro da faixa estudada. Este resultado mostra que é possível representar os dados pseudo experimentais por modelos mais simples, como no caso do modelo de Langmuir, apesar dos outros modelos com mais parâmetros serem também prováveis por incluírem o modelo de Langmuir como solução particular. Além disso, vale ressaltar que os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$  mostrados na Tabela 7.11 são parecidos para todos os modelos.

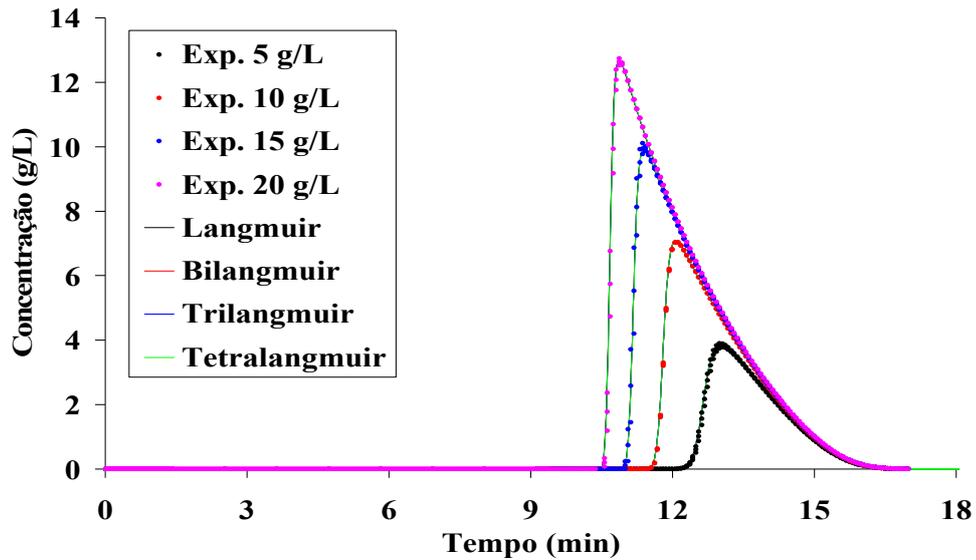


Figura 7.20 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos mais o 1º experimento planejado, considerando o modelo de Langmuir como “verdadeiro”.

O mesmo procedimento foi repetido, considerando como o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro” sendo fornecida uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 2.5 %, na concentração de injeção, partindo do pressuposto que o erro de preparo das soluções é baixo. Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais do modelo de Bilangmuir foram  $\theta_1 = 89$ ,  $\theta_2 = 0.02$ ,  $\theta_3 = 6.0$  e  $\theta_4 = 0.15$ , a ordem de grandeza dos parâmetros do modelo de Bilangmuir é baseada nos parâmetros estimados para os experimentos do R indanol por ZHOU *et al.* (2003). E um conjunto inicial contendo 3 pseudo experimentos (5, 10 e 15 g/L).

As Tabelas 7.13 e 7.14 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 7.14 mostram que todos os modelos de isotermas são prováveis para os dados do conjunto inicial de experimentos, exceto o modelo de Langmuir. Além disso, conforme pode ser observado na Tabela 7.13, todos os modelos possuem parâmetros significativos. A Figura 7.21 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas e pseudo experimentos.

Tabela 7.13 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>LL</b>	<b>LLL</b>	<b>LLLL</b>
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$74.7 \pm 1.8 \cdot 10^{-4}$	$89.1 \pm 2.1 \cdot 10^{-4}$	$88.6 \pm 1.2 \cdot 10^{-4}$	$89.0 \pm 2.6 \cdot 10^{-3}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$3.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-6}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$6.0 \pm 1.5 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \pm 1.6 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \pm 1.9 \cdot 10^{-4}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$1.5 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-1} \pm 9.9 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$4.0 \cdot 10^{-1} \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 3.0 \cdot 10^{-4}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$1.7 \cdot 10^{-1} \pm 9.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-1} \pm 1.2 \cdot 10^{-3}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$7.0 \cdot 10^{-1} \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$3.4 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-5}$

Tabela 7.14 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	25876.5	0.0	668.4	819.3
<b>LL</b>	328.4	1.0	666.5	817.2
<b>LLL</b>	239.4	1.0	664.6	815.1
<b>LLLL</b>	547.8	1.0	662.7	813.0

Como os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir são prováveis, foi planejado um novo pseudo experimento. A nova condição experimental planejada seqüencialmente foi para a concentração de 19.2 g/L. As Tabelas 7.15 e 7.16 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Entretanto, de acordo com resultados apresentados nestas tabelas, apenas o modelo de Langmuir não é provável, enquanto que os demais modelos são prováveis e possuem parâmetros significativos. A Figura 7.22 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas e os pseudo experimentos.

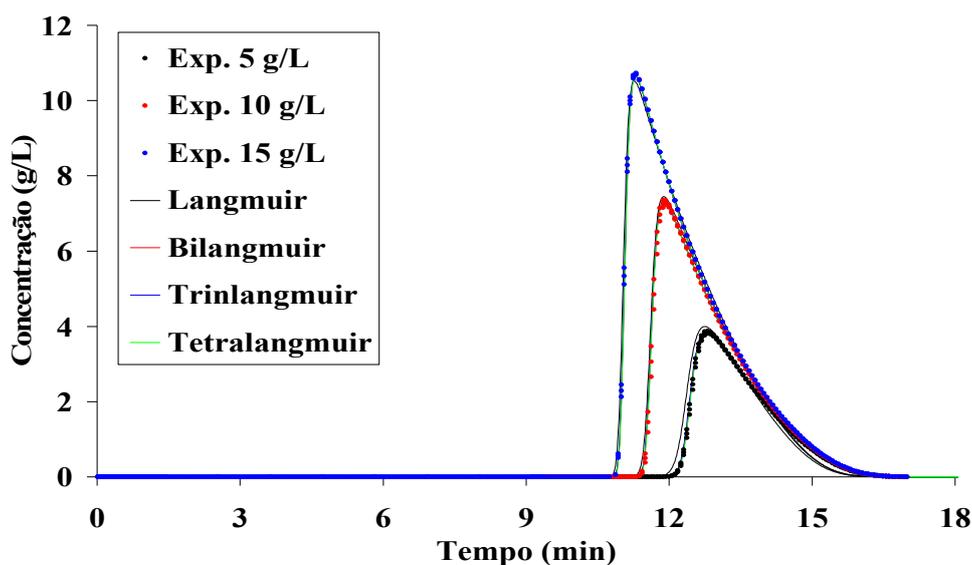


Figura 7.21 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

Novamente, apenas os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir são prováveis. Sendo assim, foi planejado um novo pseudo experimento e a condição experimental planejada seqüencialmente foi a concentração de 20 g/L.

Tabela 7.15 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1º experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

Modelo	L	LL	LLL	LLLL
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$75.4 \pm 6.7 \cdot 10^{-5}$	$88.9 \pm 2.0 \cdot 10^{-4}$	$87.2 \pm 1.4 \cdot 10^{-4}$	$89.6 \pm 2.2 \cdot 10^{-4}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$3.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.4 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 9.8 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 1.2 \cdot 10^{-6}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$7.3 \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \pm 3.5 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \pm 1.5 \cdot 10^{-5}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 2.9 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$9.5 \cdot 10^{-1} \pm 7.5 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-1} \pm 7.6 \cdot 10^{-6}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 6.1 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-1} \pm 4.1 \cdot 10^{-6}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$6.3 \cdot 10^{-1} \pm 9.3 \cdot 10^{-6}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$1.5 \cdot 10^{-1} \pm 3.2 \cdot 10^{-6}$

Tabela 7.16 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1º experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

Modelo	Função Objetivo	Probabilidade	Intervalo do $\chi^2$	
		Absoluta	inferior	superior
L	35912.5	0.0	904.7	1079.1
LL	396.1	1.0	902.8	1077.0
LLL	462.2	1.0	900.9	1074.9
LLLL	757.0	1.0	899.0	1072.8

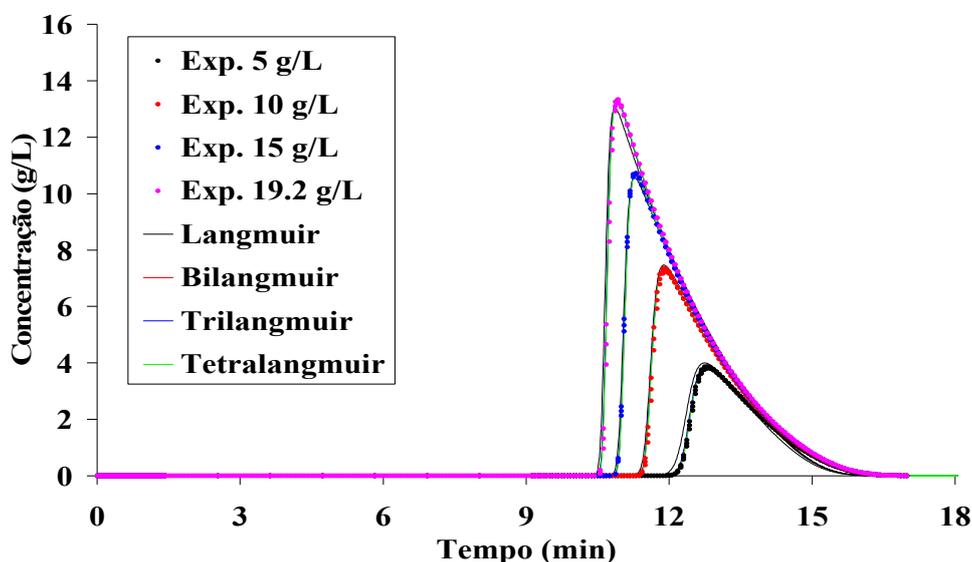


Figura 7.22 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos mais o 1º e 2º experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

As Tabelas 7.17 e 7.18 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Mais uma vez, os modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir continuam sendo capazes de representar os dados pseudo experimentais e todos os modelos possuem parâmetros significativos. A Figura 7.23 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas e pseudo experimentos.

Tabela 7.17 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1° e 2° experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>LL</b>	<b>LLL</b>	<b>LLLL</b>
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$75.5 \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	$87.6 \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	$87.1 \pm 2.3 \cdot 10^{-4}$	$87.0 \pm 2.1 \cdot 10^{-4}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$3.5 \cdot 10^{-2} \pm 8.1 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-2} \pm 9.3 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-6}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$5.1 \pm 1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \pm 1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \pm 6.8 \cdot 10^{-6}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$1.6 \cdot 10^{-1} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-1} \pm 3.6 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 2.8 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$1.0 \cdot 10^{-2} \pm 4.8 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-1} \pm 7.3 \cdot 10^{-6}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$5.0 \cdot 10^{-1} \pm 1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-1} \pm 4.0 \cdot 10^{-6}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$3.6 \cdot 10^{-1} \pm 4.1 \cdot 10^{-6}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 3.8 \cdot 10^{-6}$

Tabela 7.18 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos mais o 1° e 2° experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilities</b>	<b>Interval do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absolute</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	48431.1	0.0	1132.4	1337.4
<b>LL</b>	536.6	1.0	1140.4	1335.3
<b>LLL</b>	839.1	1.0	1138.5	1333.2
<b>LLLL</b>	422.9	1.0	1136.6	1331.2

Um novo pseudo experimento foi planejado sequencialmente e a nova condição experimental foi novamente a concentração de 20 g/L, mostrando que não foi possível realizar a discriminação dos modelos. Isso mostra que é possível representar os dados pseudo experimentais por modelos mais simples como é caso do modelo de Bilangmuir. Este resultado não surpreende, porque o modelo de Bilangmuir é um caso particular dos modelos de Trilangmuir e Tetralangmuir. Novamente, é possível observar que os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$  mostrados na Tabela 7.17 são parecidos para todos os modelos.

Apesar de não ser possível realizar a discriminação dos modelos de isotermas de adsorção para os exemplos mostrados anteriormente, foram gerados 20 pseudo experimentos na faixa de 1 a 20 g/L (variação de 1 g/L), utilizando o modelo de

Langmuir como “verdadeiro”, com os mesmos parâmetros mostrados no primeiro exemplo. Assim, após a geração destes dados, foram estimados os parâmetros para os quatro modelos de isotermas de adsorção, para verificar se com estes experimentos que exploram toda faixa experimental adotada a discriminação pode ser realizada. O critério utilizado para a discriminação de modelos proposto por SCHWAAB *et al.* (2008) e SCHWAAB (2007), que leva em conta a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros mostrou que não foi possível realizar a discriminação, como ocorreu nos exemplos mostrados anteriormente. O resultado não surpreende porque o modelo de Langmuir é um caso particular dos demais.

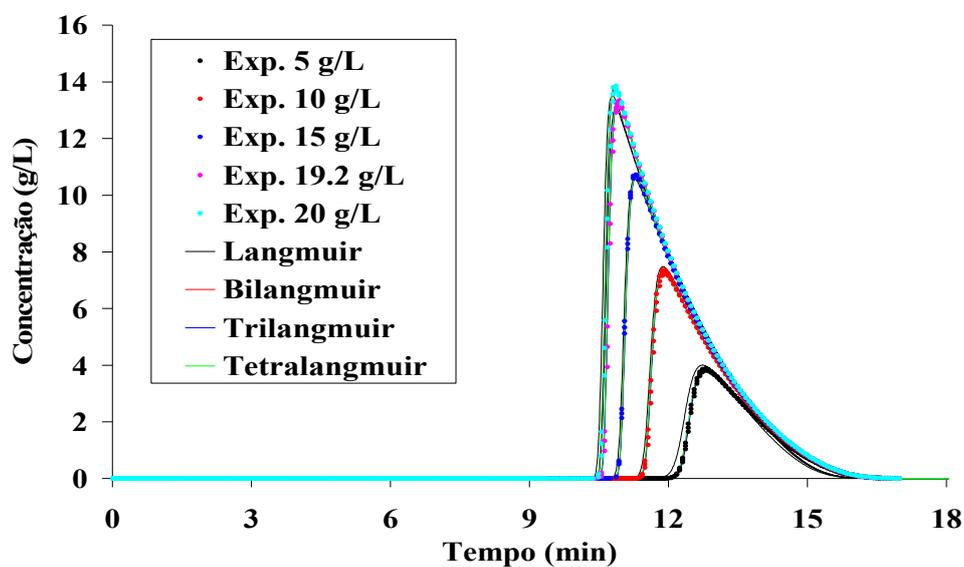


Figura 7.23 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos mais o 1º e 2º experimento planejado, considerando o modelo de Bilangmuir como “verdadeiro”.

Entretanto, mesmo sendo realizado vários pseudo experimentos abrangendo toda a faixa experimental, as Tabelas 7.19 e 7.20, que apresentam os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, mostram que todos os modelos de isotermas são prováveis e apresentam parâmetros significativos. As Figuras 7.24 e 7.25 mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas e os pseudo experimentos.

Os resultados obtidos e mostrados nas Tabelas 7.19 e 7.20 e Figuras 7.24 e 7.25, chamam mais uma vez a atenção, pois os resultados preditos pelos modelos foram praticamente idênticos e todos os modelos possuem parâmetros significativos. Entretanto, sabe-se que, quando o número de parâmetros de um modelo aumenta e os valores preditos são semelhantes aos preditos por modelos com número menor de

parâmetros, os parâmetros adicionados ao modelo não exercem influência sobre a predição e não possuem. Logo, estes parâmetros podem ser retirados dos modelos, resultando em sistemas mais simples. No entanto, esse não foi o resultado obtido.

Tabela 7.19 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas do conjunto inicial de experimentos para os 20 pseudo experimentos gerados pelo modelo de Langmuir.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>LL</b>	<b>LLL</b>	<b>LLLL</b>
$\theta_1 \pm \varepsilon_1$	$70.0 \pm 4.9 \cdot 10^{-5}$	$66.2 \pm 5.5 \cdot 10^{-5}$	$66.1 \pm 7.5 \cdot 10^{-5}$	$66.3 \pm 6.6 \cdot 10^{-4}$
$\theta_2 \pm \varepsilon_2$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 5.6 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-2} \pm 6.2 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-2} \pm 8.1 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-2} \pm 7.8 \cdot 10^{-7}$
$\theta_3 \pm \varepsilon_3$		$5.7 \pm 6.2 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \pm 7.2 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$
$\theta_4 \pm \varepsilon_4$		$7.2 \cdot 10^{-2} \pm 9.8 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-2} \pm 8.2 \cdot 10^{-7}$
$\theta_5 \pm \varepsilon_5$			$3.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-1} \pm 1.9 \cdot 10^{-6}$
$\theta_6 \pm \varepsilon_6$			$3.0 \cdot 10^{-1} \pm 2.3 \cdot 10^{-5}$	$2.62 \cdot 10^{-1} \pm 2.7 \cdot 10^{-6}$
$\theta_7 \pm \varepsilon_7$				$3.1 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-6}$
$\theta_8 \pm \varepsilon_8$				$8.2 \cdot 10^{-2} \pm 2.8 \cdot 10^{-6}$

Tabela 7.20 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas para os 20 pseudo experimentos gerados pelo modelo de Langmuir.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>Objetivo</b>	<b>Absoluta</b>	<b>inferior</b>	<b>superior</b>
<b>L</b>	1333.3	1.0	4764.7	5155.1
<b>LL</b>	2611.9	1.0	4762.7	5153.0
<b>LLL</b>	1222.9	1.0	4760.8	5151.0
<b>LLLL</b>	2149.5	1.0	4758.8	5148.9

Um dos motivos que pode ocasionar a obtenção de parâmetros sempre significativos e com os valores de incertezas paramétricas muito inferiores à ordem de grandeza dos parâmetros, é a natureza do modelo. Neste caso, as equações que descrevem os balanços de massa ao longo da coluna são equações que variam ao longo tempo e espaço; ou seja, são modelos em que as saídas espaciais e temporais estão fortemente correlacionadas. Em sistemas dinâmicos, o grau de liberdade do modelo é

usualmente maior, pois cada medida experimental obtida ao longo do tempo é encarada como uma variável de saída. Assim, mesmo sendo realizado poucos experimentos, como vários dados são obtidos ao longo tempo para cada experimento, o grau de liberdade se torna muito grande. O grau de liberdade é calculado da mesma forma mostrada no Capítulo 3, sendo expressa na forma: (Número de experimentos)·(Número de variáveis de saída) - (Número de parâmetros).

Em sistemas dinâmicos, as variáveis são altamente correlacionadas e uma das hipóteses utilizadas para a obtenção da função objetivo de mínimos quadrados ponderada pelos erros experimentais é que os dados não estão correlacionados. Portanto, os dados são tratados como medidas independentes ao longo do tempo, o que não é verdade. Maiores discussões sobre estes aspectos, são apresentadas a seguir.

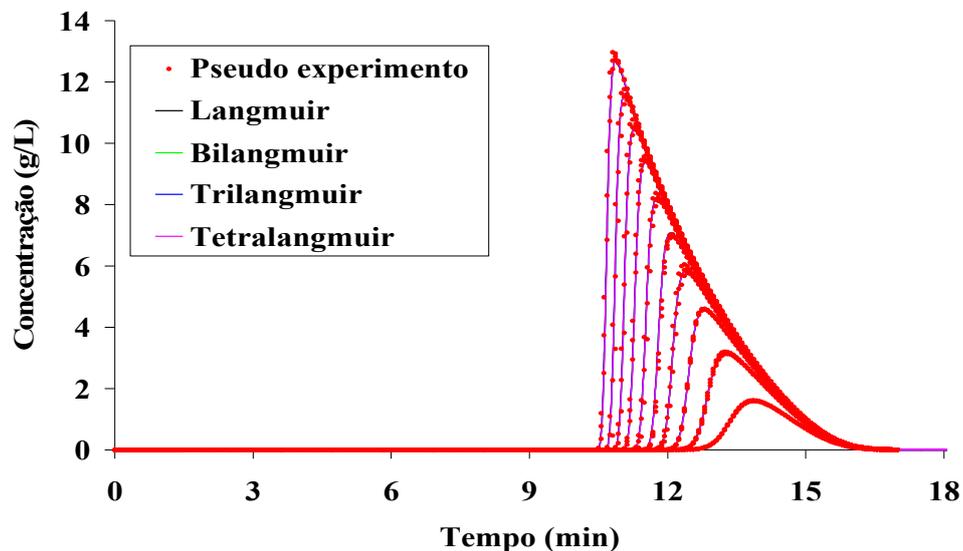


Figura 7.24 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para os 10 pseudo experimentos, de valores pares entre a faixa de 1 a 20 g/L, gerados pelo modelo de Langmuir.

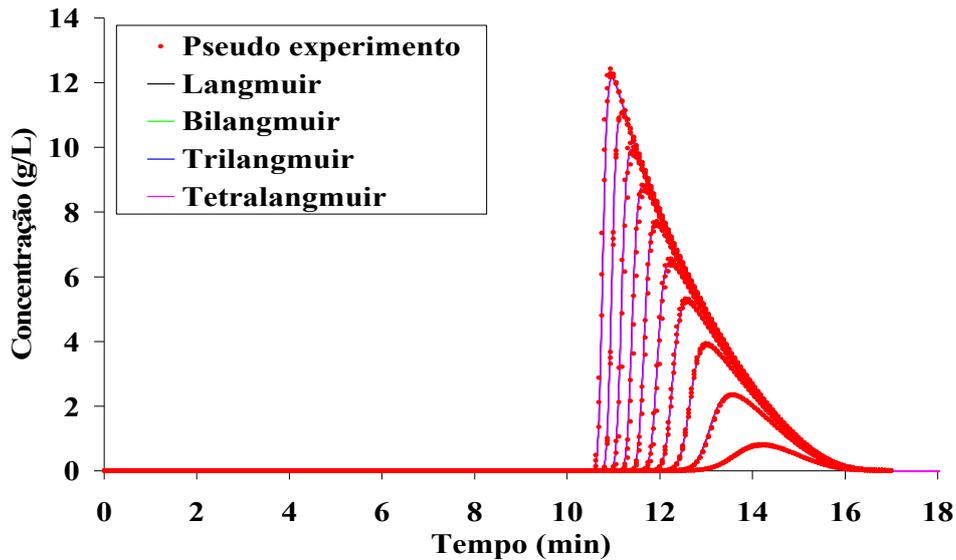


Figura 7.25 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para os 10 pseudo experimentos, de valores ímpares entre a faixa de 1 a 20 g/L, gerados pelo modelo de Langmuir.

### 7.3 – Comparação entre o método inverso e a análise frontal

De acordo com o trabalho de ZHOU *et al.* (2003), após a obtenção dos modelos de isotermas utilizando o parâmetro de Fisher, com dados de análise frontal, foram realizados experimentos do tipo pulso na mesma coluna e para cada isômero, com objetivo de validar os modelos de isoterma. Apesar do método da análise frontal ser considerado um dos mais precisos para determinação de isotermas de componentes individuais, este método apresenta algumas desvantagens, como o fato de ser necessário o uso de grandes quantidades de reagentes e de consumir muito tempo de experimentação (FORSSÉN *et al.*, 2003; LINDHOLM *et al.*, 2004b; ARNELL e FORNSTEDT, 2006; SAMUELSSON *et al.*, 2008; ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2009). Já o método inverso é uma alternativa muito atraente para a obtenção das isotermas de adsorção, tendo como grande vantagem a realização de poucos experimentos das amostras em diferentes concentrações, havendo pouco consumo do soluto e realizando os experimentos num tempo relativamente curto (ARNELL *et al.*, 2005; KACZMARSKI, 2007).

Diante disto, faz-se a seguir uma comparação entre os valores preditos pelos modelos obtidos após a estimação dos parâmetros utilizando os dados de análise frontal e o método inverso, comparando os resultados com os dados experimentais do tipo

pulso. Um dos objetivos desta análise é verificar se existe alguma diferença entre estes dois métodos para determinação de isotermas; ou seja, verificar se os parâmetros obtidos para cada modelo ao realizar procedimentos experimentais diferentes são capazes de representar os dados dos experimentos de pulso na coluna. As Figuras 7.26 a 7.30 mostram os valores calculados pelos modelos de isotermas (Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir, Tetralangmuir e Langmuir Tóth), através dos métodos de análise frontal (Tabela 6.1) e inverso (Tabelas 7.2 e 7.3), comparados aos dados experimentais do R indanol. As Figuras 7.31 a 7.35, mostram a mesma comparação, mas para os dados de S indanol.

Para alguns modelos, observa-se que existe uma divergência entre os parâmetros dos modelos obtidos pelos dois métodos, como no caso do modelo de Langmuir (Figuras 7.26 e 7.31), Langmuir Tóth (Figuras 7.30 e 7.35), Trilangmuir (Figura 7.33) e Tetralangmuir (Figura 7.34). Para estes casos, as estimações de parâmetros realizadas utilizando o método inverso permitiram um melhor ajuste dos dados experimentais, quando comparado com os resultados da análise frontal.

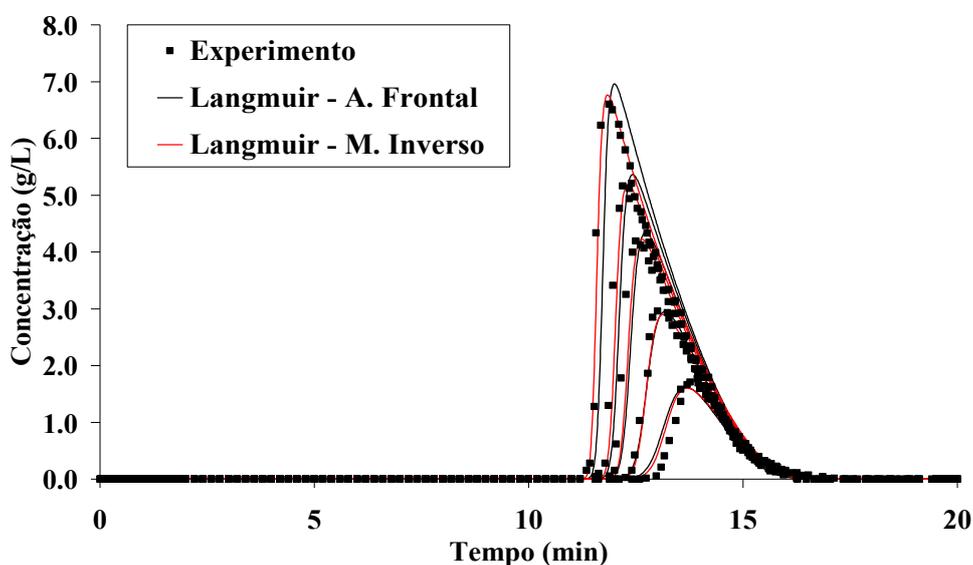


Figura 7.26 – Comparação entre os valores experimentais do R indanol e os preditos pelo modelo de Langmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

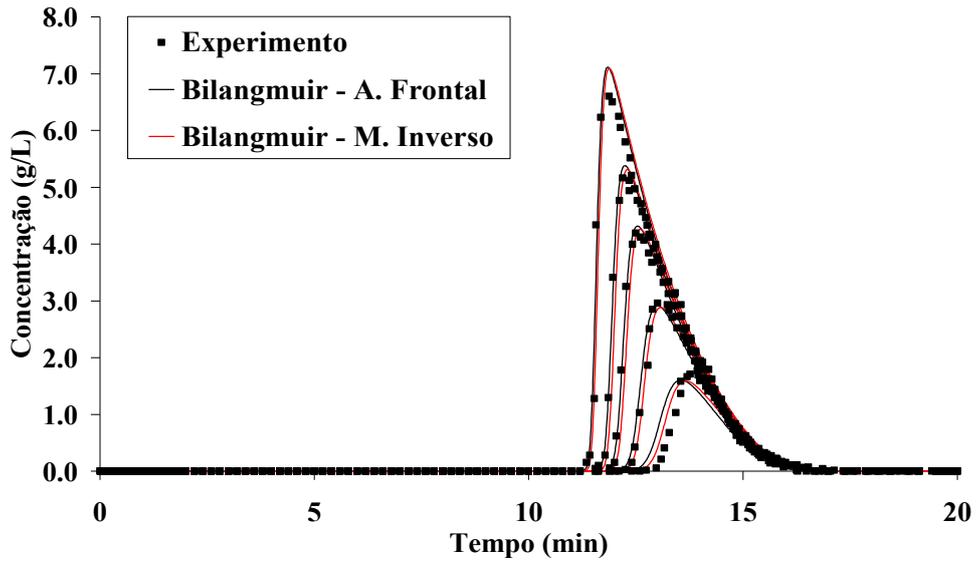


Figura 7.27 – Comparação entre os valores experimentais do R indanol e os preditos pelo modelo de Bilangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

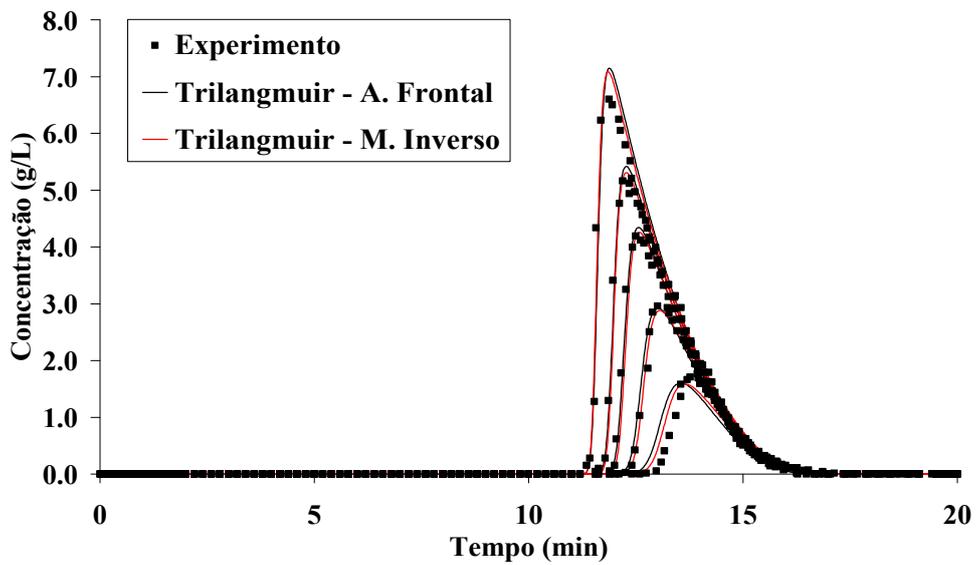


Figura 7.28 – Comparação entre os valores experimentais do R indanol e os preditos pelo modelo de Trilangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

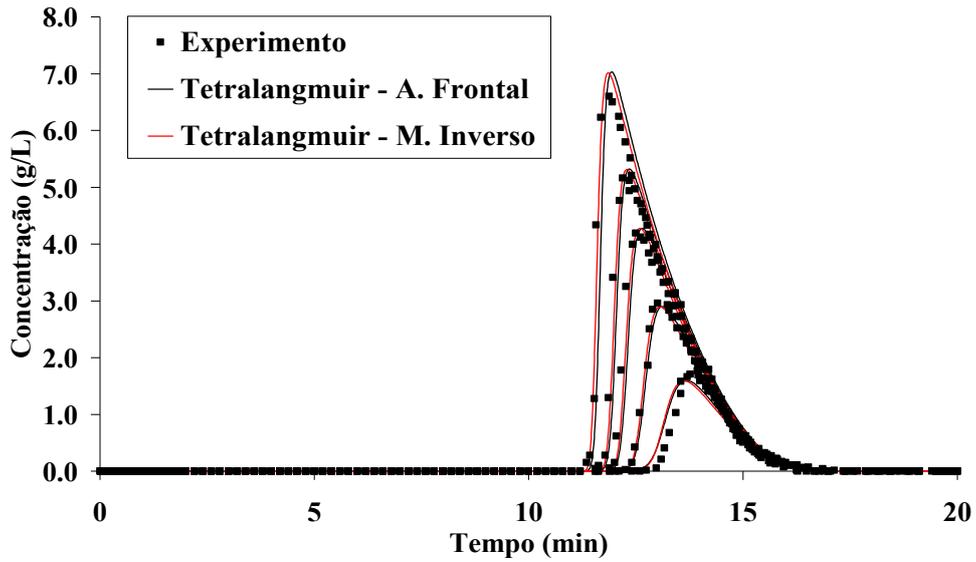


Figura 7.29 – Comparação entre os valores experimentais do R indanol e os preditos pelo modelo de Tetralangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

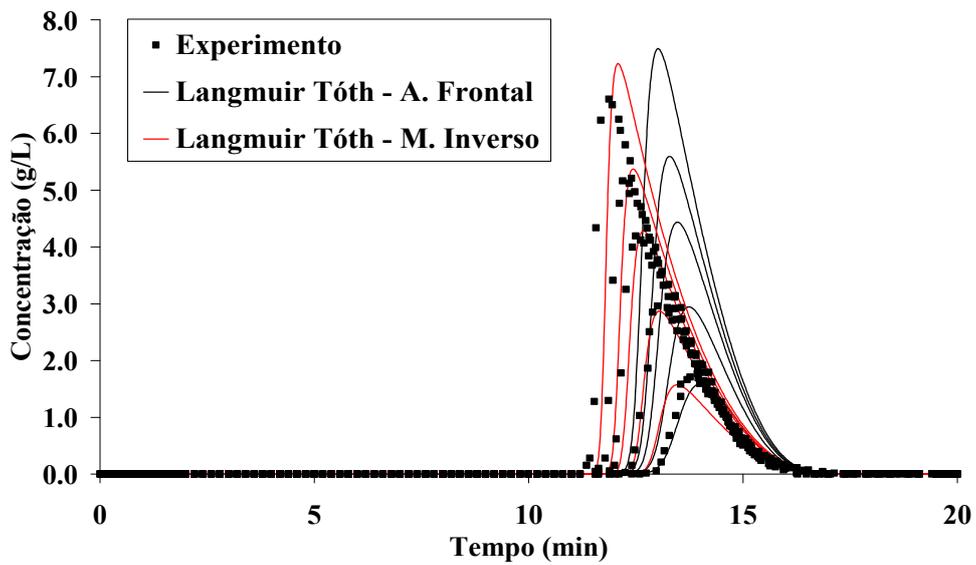


Figura 7.30 – Comparação entre os valores experimentais do R indanol e os preditos pelo modelo de Langmuir Tóth utilizando o método inverso e a análise frontal.

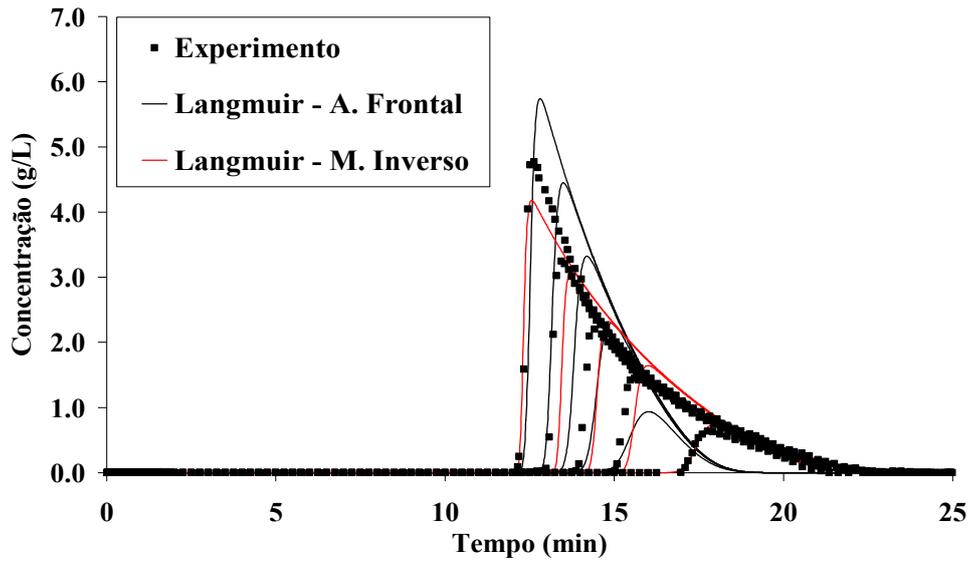


Figura 7.31 – Comparação entre os valores experimentais do S indanol e os preditos pelo modelo de Langmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

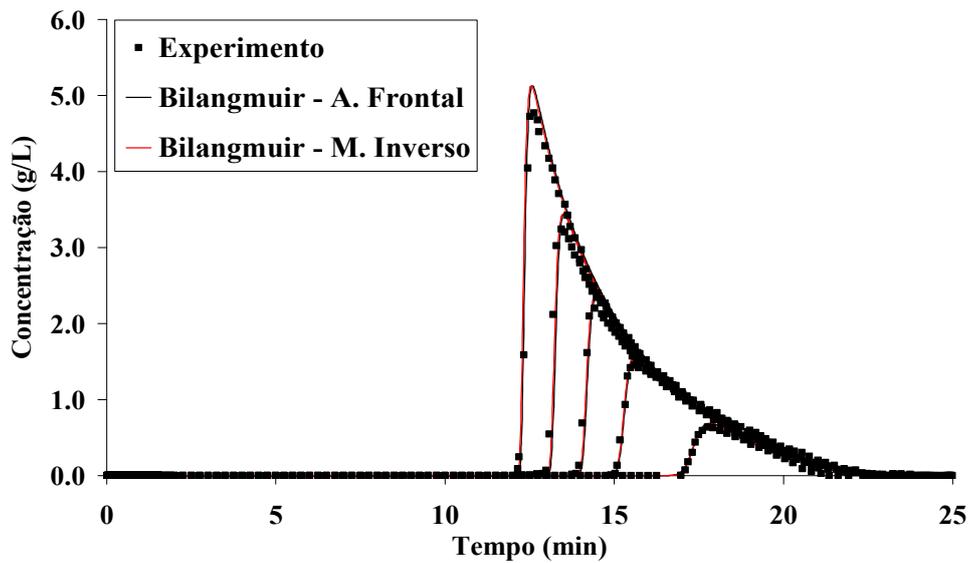


Figura 7.32 – Comparação entre os valores experimentais do S indanol e os preditos pelo modelo de Bilangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

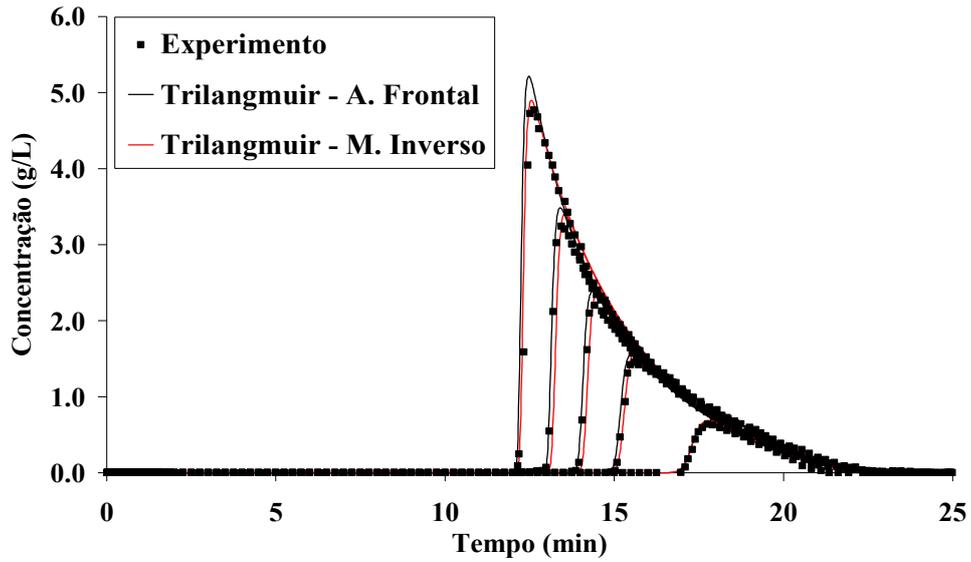


Figura 7.33 – Comparação entre os valores experimentais do S indanol e os preditos pelo modelo de Trilangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

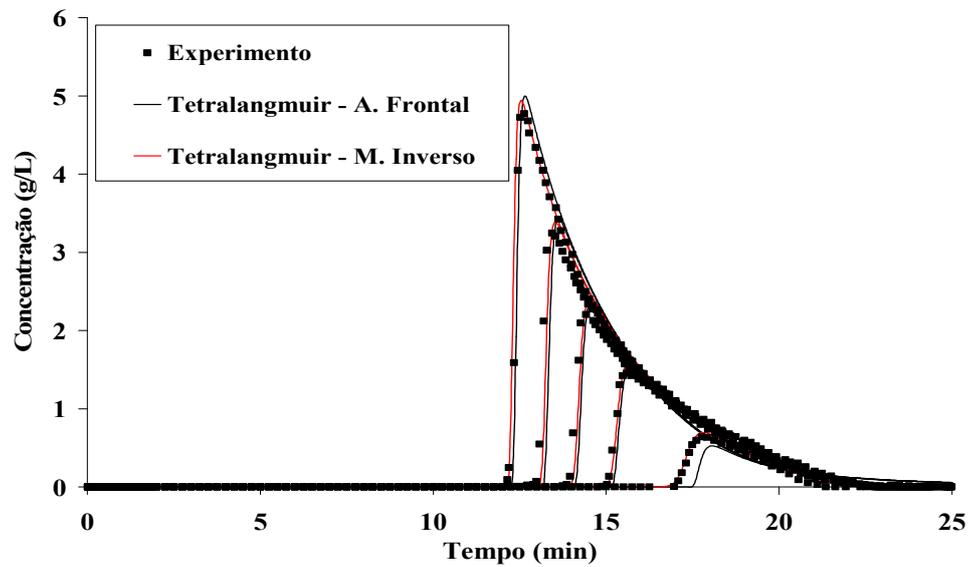


Figura 7.34 – Comparação entre os valores experimentais do S indanol e os preditos pelo modelo de Tetralangmuir utilizando o método inverso e a análise frontal.

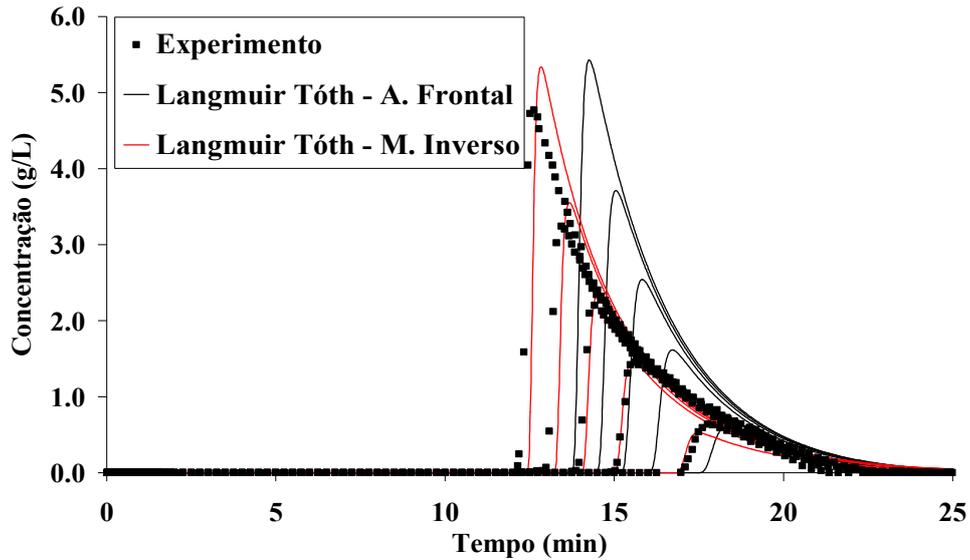


Figura 7.35 – Comparação entre os valores experimentais do S indanol e os preditos pelo modelo de Langmuir Tóth utilizando o método inverso e a análise frontal.

De acordo com o trabalho de ZHOU *et al.* (2003), os autores utilizaram apenas o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de análise frontal de ambos os isômeros para validar com experimentos de pulso na coluna. Entretanto, muitos modelos rejeitados pela análise do parâmetro de Fisher também conseguiram representar os dados dos experimentos de pulso. Além disso, este resultado mostra que nem sempre os valores obtidos pelos métodos inverso e análise frontal conseguem ter a mesma capacidade de predição, apesar de se tratar da adsorção do mesmo componente na mesma fase estacionária, mudando apenas a forma como experimentos são conduzidos. Apesar do fenômeno envolvido ser o mesmo, os resultados obtidos não são necessariamente os mesmos.

Diferenças entre os valores dos parâmetros estimados pelo método inverso (MI) e análise frontal (AF) também são reportadas na literatura, como mostra a Figura 7.36, que apresenta os perfis das isotermas de adsorção calculados a partir dos parâmetros obtidos pelos dois métodos, conforme pode ser observado na Tabela 7.21. Os modelos de isotermas selecionados pelos autores, baseados no parâmetro de Fisher, foram os modelos de Bilangmuir e Bimoreau (Equação 7.9).

$$q = \theta_1 \frac{\theta_2 C + \theta_3 \theta_2^2 C^2}{1 + 2\theta_2 C + \theta_3 \theta_2^2 C^2} + \theta_4 \frac{\theta_5 C + \theta_6 \theta_5^2 C^2}{1 + 2\theta_5 C + \theta_6 \theta_5^2 C^2} \quad (7.9)$$

As Figuras 7.36 (a) e (b), mostram a isoterma de adsorção de fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$  (GRITTI e GUIOCHON, 2004b), enquanto que a Figura 7.36 (c), se refere à isoterma do triptofano (AHMAD e GUIOCHON, 2007).

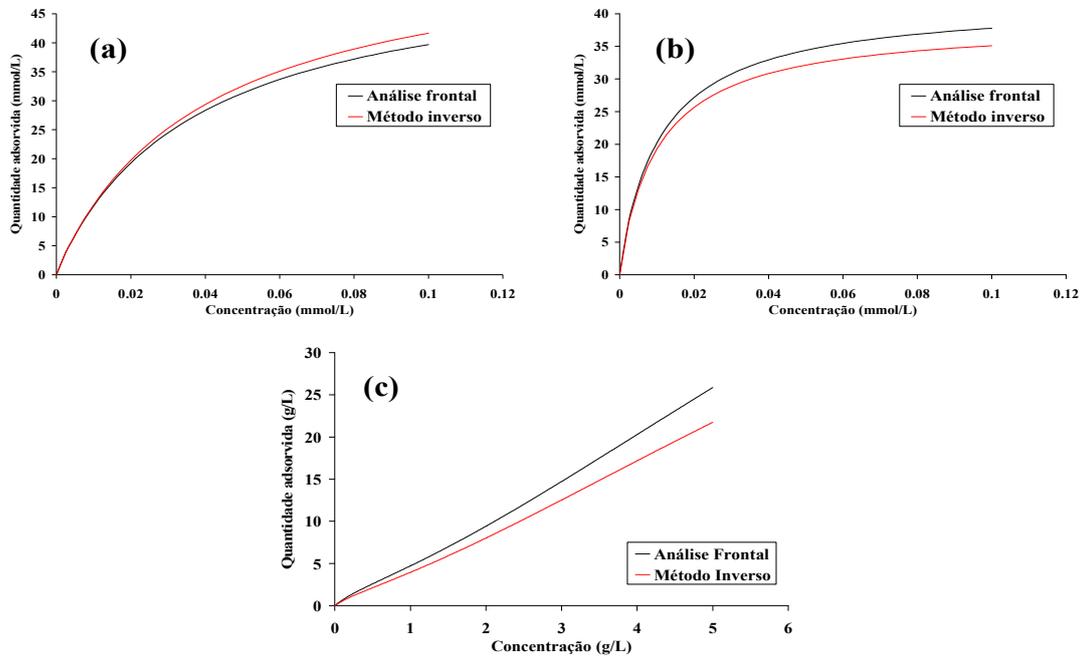


Figura 7.36 – Comparação entre os valores calculados para as isotermas de adsorção, a partir de parâmetros obtidos de dados de análise frontal e método inverso, para  $C_{60}$  (a),  $C_{70}$  (b) e triptofano (c) (GRITTI e GUIOCHON, 2004b; AHMAD e GUIOCHON, 2007).

Tabela 7.21 – Parâmetros de isotermas obtidos a partir de dados de análise frontal e método inverso, para adsorção de fulerenos ( $C_{60}$  e  $C_{70}$ ) e triptofano (GRITTI e GUIOCHON, 2004b; AHMAD e GUIOCHON, 2007).

Modelo	$C_{60}$		$C_{70}$		Triptofano	
	LL (AF)	LL (MI)	LL (AF)	LL (MI)	BM (AF)	BM (MI)
$\theta_1$	53.8	57.4	41.0	37.8	93.9	72.2
$\theta_2$	26.8	25.3	89.3	95.0	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
$\theta_3$	0.5	0.5	0.9	0.9	12.9	11.6
$\theta_4$	2101.0	2101.0	4226.0	4183.0	1.6	1.3
$\theta_5$					3.1	2.9
$\theta_6$					0.3	1.1

Além dos trabalhos citados anteriormente, os trabalhos de AHMAD e GUIOCHON (2006a), ANDRZEJEWSKA *et al.* (2009), FELINGER *et al.* (2003a) e FELINGER *et al.* (2003b), mostram que na maioria dos casos existem diferenças entre os parâmetros obtidos a partir de dados análise frontal e o método inverso. Infelizmente, as réplicas dos experimentos não foram realizadas. Com base nas incertezas experimentais, seria possível saber se, mesmo obtendo valores de parâmetros diferentes, as predições dos modelos eram comparáveis à realidade experimental.

O resultado que mais chama a atenção está relacionado a qualidade dos parâmetros obtidos. As Figuras 7.27 a 7.29 e 7.32, mostram que os valores preditos utilizando os parâmetros a partir dos dois métodos são praticamente os mesmos, embora os parâmetros dos modelos de isothermas obtidos a partir dos dados da análise frontal não sejam significativos para os casos dos modelos de Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir (Tabelas 7.4 e 7.5). Entretanto, quando os parâmetros destes mesmos modelos são obtidos utilizando o método inverso, todos se tornam significativos, sendo possível, atribuir um significado físico a estes parâmetros.

Este resultado mostra que, de acordo com os parâmetros obtidos pela análise frontal, a fase estacionária não pode ter mais do que um sítio de adsorção; entretanto, os resultados obtidos pelo método inverso mostram o contrário, podendo haver até 4 sítios de adsorção. Diante disto, é conveniente perguntar como o emprego de diferentes métodos para determinação de isothermas individuais podem gerar resultados tão conflitantes.

Isto pode ser explicado em termos dos procedimentos de estimação de parâmetros empregados. Para a análise frontal e o método inverso existem dois cenários: o primeiro é um cenário estático (análise frontal), e o segundo é um cenário dinâmico (método inverso). Embora os dois métodos sejam classificados fenomenologicamente como métodos dinâmicos, existem diferenças do ponto de vista dos métodos matemáticos utilizados para a determinação de isothermas.

A Figura 7.37 (a) ilustra o princípio da análise frontal e como os dados de equilíbrio são obtidos a partir deste método. As áreas  $A_1$  e  $A_2$  representam a massa de soluto na fase móvel, fora e dentro da coluna cromatográfica, respectivamente. O volume referente à área  $A_1$  é denominado volume morto do sistema,  $V_M$ , e o volume referente à área  $A_2$  é o volume morto da coluna,  $V_0$  ( $V_0 = V_{c\epsilon_T}$ ). A área  $A_3$  representa a massa de soluto adsorvida na fase estacionária e a área  $A_4$  corresponde à massa de soluto que sai da coluna durante o tempo do experimento (GRITTI e GUIOCHON,

2005a). Consequentemente, a concentração de soluto adsorvido na fase estacionária ( $q_i$ ) em equilíbrio com uma dada concentração de soluto na fase móvel ( $c_i$ ) é dada pela Equação 7.10 (GRITTI e GUIOCHON, 2005a):

$$q_i = \frac{A_3}{V_c - V_0} = \frac{c_i(V_1 - V_T)}{V_a} \quad (7.10)$$

onde  $V_c$  é o volume da coluna,  $V_1$  é o volume de retenção do ponto de inflexão da curva de ruptura,  $V_T$  é o volume morto total, volume morto do sistema mais o volume morto da coluna, e  $V_a$  é o volume de adsorvente.

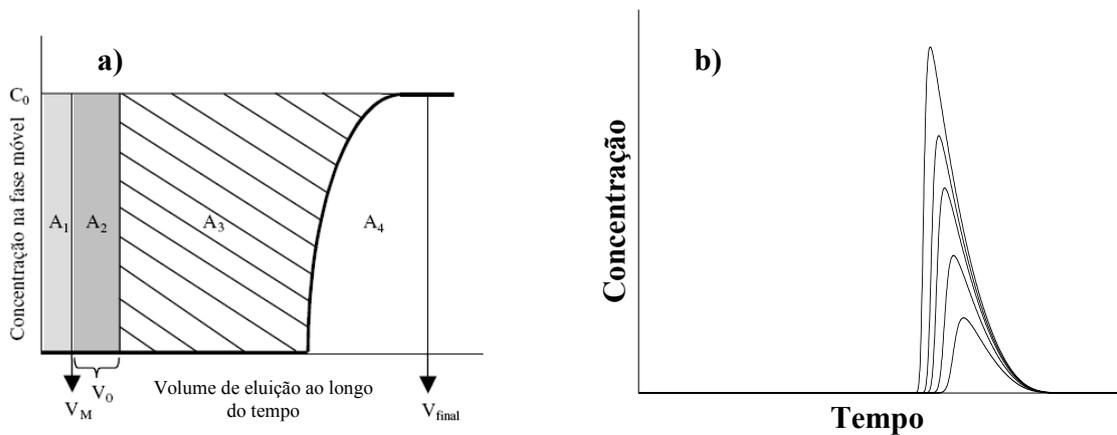


Figura 7.37 – Perfil de eluição de um único componente obtido pela análise frontal (a) e pelo método inverso (b).

Apesar de ser um experimento dinâmico (ou seja, há uma variação do perfil de concentração na saída da coluna ao longo do tempo), a isoterma de adsorção pode ser obtida sem a resolução do sistema de equações diferenciais parciais para o balanço de massa na fase fluida e sólida do sistema (GUIOCHON *et al.*, 2006). Isto se deve ao fato de que as respostas obtidas na saída da coluna são as concentrações de equilíbrio referente a cada perturbação inicial do sistema, constituindo um problema direto. Mesmo sendo um experimento dinâmico, o problema matemático é tratado como um sistema estático, composto apenas por equações algébricas, que neste caso são representados pelos modelos de isotermas.

A Figura 7.37 (b) ilustra o método inverso e como as informações experimentais referentes ao equilíbrio de adsorção podem ser obtidas a partir de injeções, variando-se o volume e a concentração da injeção na entrada da coluna. Para obter estas

informações, é preciso resolver o sistema de equações diferenciais parciais que descreve o balanço de massa na coluna para cada instante de tempo (GUIOCHON *et al.*, 2006).

Diferentemente da análise frontal, que transforma todas as informações obtidas na saída de coluna ao longo do tempo em um único dado, a quantidade adsorvida, o método inverso utiliza todos os dados ao longo do tempo para o cálculo da quantidade adsorvida para cada experimento. Assim, do ponto de vista da estimação de parâmetros, o método inverso se enquadra em um cenário dinâmico, pois, para representar estas informações experimentais ao longo do tempo, faz-se necessário o uso de modelos constituídos por equações diferenciais.

Em experimentos dinâmicos, como mencionado anteriormente, o grau de liberdade é calculado admitindo que cada dado experimental medido ao longo do tempo é uma variável de saída. Isto explica, em parte, o motivo das incertezas paramétricas serem menores que os valores dos parâmetros para o caso do método inverso: à medida que o grau de liberdade aumenta, os intervalos de confiança diminuem (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Além disso, um outro motivo que pode ocasionar estas diferenças entre a qualidade dos parâmetros obtidas utilizando o método inverso e a análise frontal, pode estar relacionada a uma das simplificações feitas ao utilizar o método máxima verossimilhança, durante a síntese da função objetivo (Capítulo 2). Admite-se que os experimentos sejam realizados de forma independente. Assim, os termos da matriz de covariâncias  $V_e$  que correlacionam as variáveis de diferentes experimentos são nulos; ou seja, os dados não estão correlacionados (BARD, 1974).

Essa hipótese admitida, ela é cabível para sistemas estáticos, conforme pode ser observado na Figura 7.38 (a), que ilustra os experimentos realizados para a obtenção da quantidade adsorvida a partir de cada valor de concentração injetada na coluna, utilizando o método da análise frontal. De acordo com esta figura, é possível admitir que os experimentos sejam realizados de forma independente, pois os valores obtidos para uma determinada condição experimental não são afetados pelas condições experimentais posteriores ou anteriores.

A Figura 7.38 (b) mostra um típico perfil de concentrações na saída da coluna em função do tempo para o método inverso. Neste caso, observa-se que os valores de concentrações ao longo tempo não podem ser tratados como eventos independentes, uma vez que o valor de concentração “ $c$ ” em um dado instante de tempo “ $t$ ” está

correlacionado ao valor de concentração medido antes, bem como ao valor medido depois.

A correlação nasce do fato de que todas as medidas experimentais obtidas respondem a uma mesma perturbação inicial. Se os erros experimentais são concentrados no processo e injeção e operação da coluna, não há como admitir que as flutuações das diferentes medidas sejam independentes. Portanto, é bastante provável que a análise usual dos dados do método inverso estejam errados.

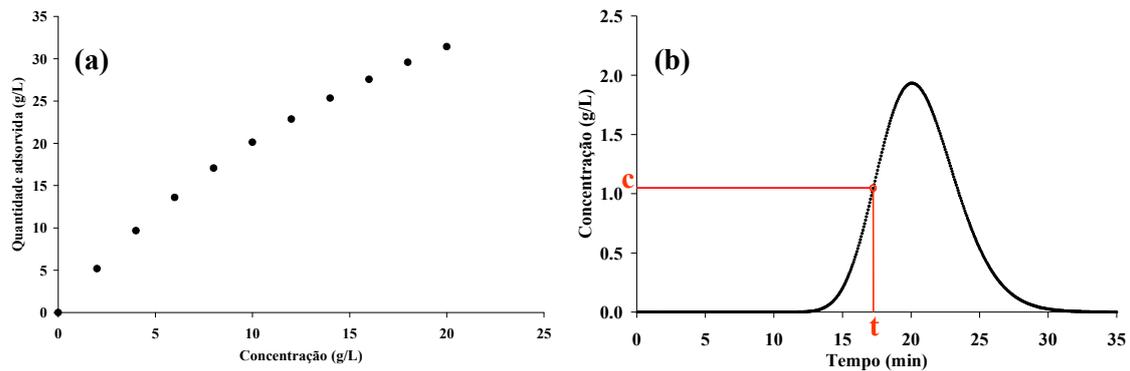


Figura 7.38 – Ilustração de experimentos realizados de forma independente (a) e dependente (b).

O grande problema no caso de experimentos dinâmicos é saber como as informações experimentais estão correlacionadas entre si e ao longo do tempo. Isso não constitui uma tarefa trivial, além de requerer a realização de várias réplicas para cada experimento. Uma alternativa que pode ser utilizada para verificar como os dados se correlacionam é fazer uso da técnica de propagação de erros, para realizar a modelagem da variância juntamente com a dos valores médios das variáveis. Esse é um tema bem estabelecido na literatura técnica (COOK e WEISBERG, 1982).

Antes de aprofundar a discussão sobre o uso da técnica propagação de erros, mostra-se a seguir uma análise preliminar sobre o cálculo das incertezas paramétricas para os dois métodos de determinação de isotermas. Inicialmente será utilizado um conjunto inicial de experimentos. A partir deste conjunto, serão gerados os dados pseudo experimentais perturbados dentro de uma margem de erro. Depois disso, a estimação de parâmetros será realizada. A diferença deste procedimento para o que vem sendo feito até o momento está no fato de não usar a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, e sim a função de mínimos quadrados, como mostra a Equação

7.11. A Figura 7.39 ilustra o procedimento a ser utilizado. É importante salientar que a remoção da variância experimental nada tem a ver com a constância dos erros experimentação, mas com o desejo de simular um cenário em que o experimentador não possui as réplicas e, portanto, desconhece o erro experimental.

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2 \quad (7.11)$$

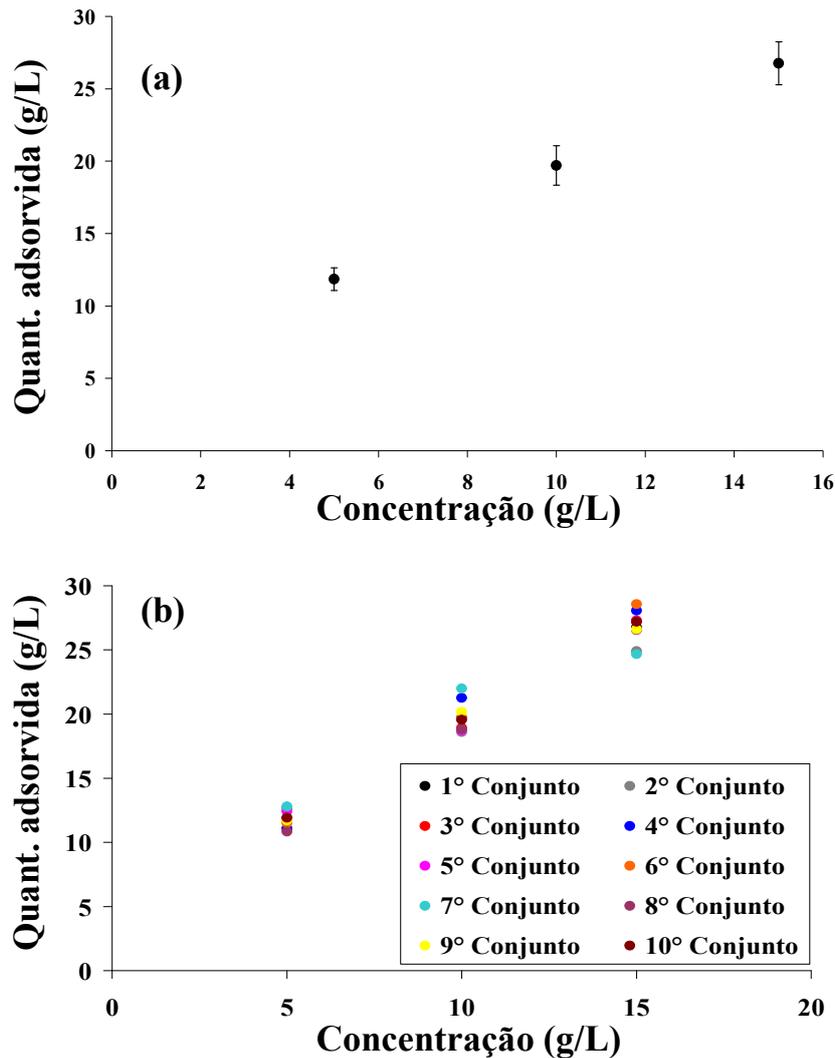


Figura 7.39 – Ilustração do procedimento utilizado para estimar parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados.

A Figura 7.39 (a) representa o procedimento utilizado até o momento, onde as informações fornecidas durante a estimação de parâmetros são a média e a variância experimental. Estas duas entidades, média e variância, têm a função de representar as

réplicas experimentais realizadas, com uso do valor médio das medidas e das flutuações experimentais representadas pela variância. Já a Figura 7.39 (b) é equivalente à Figura 7.39 (a), sem levar em conta os valores médios e as variâncias, mostra apenas as várias réplicas para cada condição experimental. O procedimento agora adotado é o de estimar os parâmetros dos modelos para cada conjunto inicial. Após a obtenção dos parâmetros dos modelos para cada conjunto inicial, deve ser calculado um valor médio para cada parâmetro, a partir dos “ $n$ ” valores estimados para cada conjunto, bem como calcular o desvio padrão dos parâmetros. Teoricamente não deve haver diferença entre o procedimento proposto e o procedimento adotado anteriormente.

Para executar o procedimento proposto considerou-se o modelo de Langmuir para a geração dos dados pseudo experimentais, sendo fornecida uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 5 %, o valor de erro foi atribuído de forma arbitrária. Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais do modelo de Langmuir foram  $\theta_1 = 70.0$  e  $\theta_2 = 0.40$ , a ordem de grandeza dos parâmetros do modelo de Langmuir é baseada nos parâmetros estimados para os experimentos do R indanol (Tabela 7.1), sendo utilizado o mesmo conjunto inicial contendo 3 pseudo experimentos (5, 10 e 15 g/L), adotado na seção anterior. Além disso, foram realizadas 10 réplicas para cada conjunto inicial, sendo em seguida feita a estimação dos parâmetros do modelo de Langmuir para cada conjunto inicial, como mostra a Figura 7.40.

Os valores dos parâmetros estimados para cada conjunto inicial são mostrados na Tabela 7.22 (bloco 1), assim como os valores finais da função objetivo para cada conjunto de dados. Na mesma tabela (bloco 2) são apresentados as médias e os desvios padrões dos parâmetros. Comparando-se estes valores com aqueles obtidos utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderado, levando em conta a média e a variância de cada condição, como mostra a Tabela 7.22 (bloco 3), os valores dos parâmetros e os seus respectivos desvios padrões se equivalem. Isso já poderia ser previsto para este tipo de modelo, que se enquadra em um cenário estático.

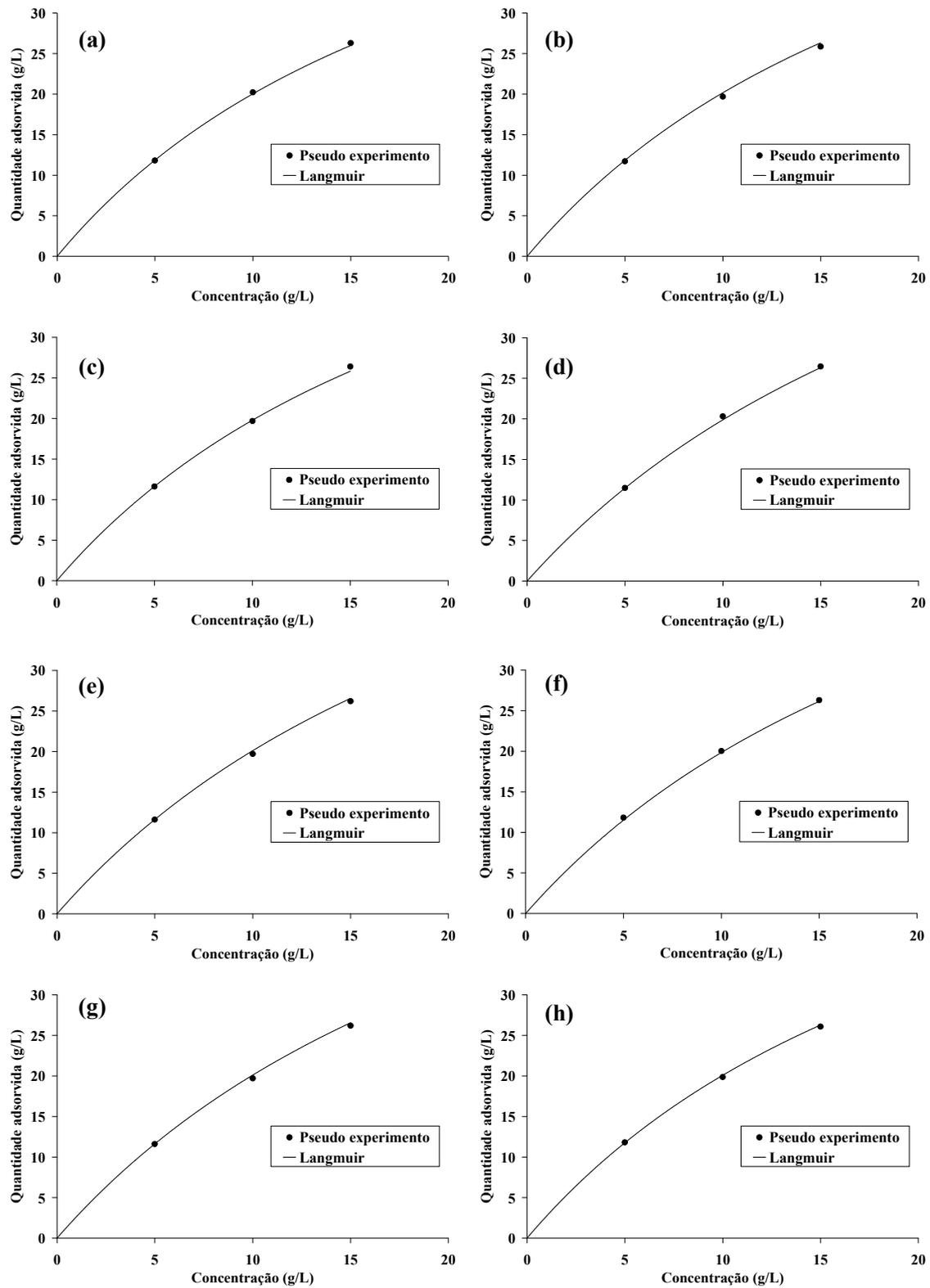


Figura 7.40 – Resultados das estimações de parâmetros do modelo de Langmuir para o 1º ao 8º conjunto inicial de experimentos.

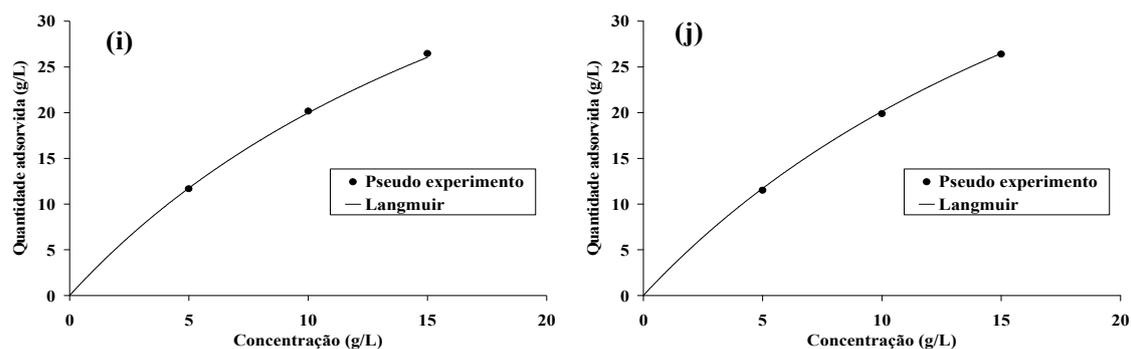


Figura 7.40 – Resultados das estimações de parâmetros do modelo de Langmuir para o 9º ao 10º conjunto inicial de experimentos (continuação).

Tabela 7.22 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados e o método de monte carlo.

<b>Mínimos quadrados</b>			
Bloco 1			
Conjunto	$\theta_1$	$\theta_2$	$S(\theta)$
1	64.28	$4.52 \cdot 10^{-2}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$
2	67.69	$4.24 \cdot 10^{-2}$	$6.51 \cdot 10^{-2}$
3	66.12	$4.27 \cdot 10^{-2}$	$1.97 \cdot 10^{-2}$
4	74.75	$3.62 \cdot 10^{-2}$	$6.63 \cdot 10^{-2}$
5	74.08	$3.72 \cdot 10^{-2}$	$7.53 \cdot 10^{-2}$
6	71.81	$3.81 \cdot 10^{-2}$	$2.82 \cdot 10^{-2}$
7	68.53	$4.14 \cdot 10^{-2}$	$4.92 \cdot 10^{-2}$
8	66.59	$4.28 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$
9	71.63	$3.91 \cdot 10^{-2}$	$2.92 \cdot 10^{-2}$
10	75.12	$3.60 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$
Bloco 2			
$\theta_{1\_medio} \pm \sigma_1$		$70.06 \pm 3.91$	
$\theta_{2\_medio} \pm \sigma_2$		$4.01 \cdot 10^{-2} \pm 3.20 \cdot 10^{-3}$	
<b>Mínimos quadrados ponderado</b>			
Bloco 3			
$\theta_1 \pm \sigma_1$		$69.79 \pm 4.05$	
$\theta_2 \pm \sigma_2$		$4.01 \cdot 10^{-2} \pm 3.26 \cdot 10^{-3}$	

A mesma análise é feita agora para os experimentos dinâmicos (método inverso), sendo considerado o modelo de Langmuir para a geração dos dados pseudo experimentais. Admite-se uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 5 %, escolhido de forma arbitrária, na concentração injetada na coluna. Os parâmetros utilizados para a geração dos dados pseudo experimentais do modelo de Langmuir foram  $\theta_1 = 70.0$  e  $\theta_2 = 0.40$  para um conjunto inicial contendo 3 pseudo experimentos (5, 10 e 15 g/L). Além disso, foram realizadas 10 réplicas para cada conjunto inicial, com mesmas condições de operação mostradas na seção 7.2. Em seguida foi feita a estimação dos parâmetros para os modelos de Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir para cada conjunto inicial considerado, como mostram a Figura 7.41.

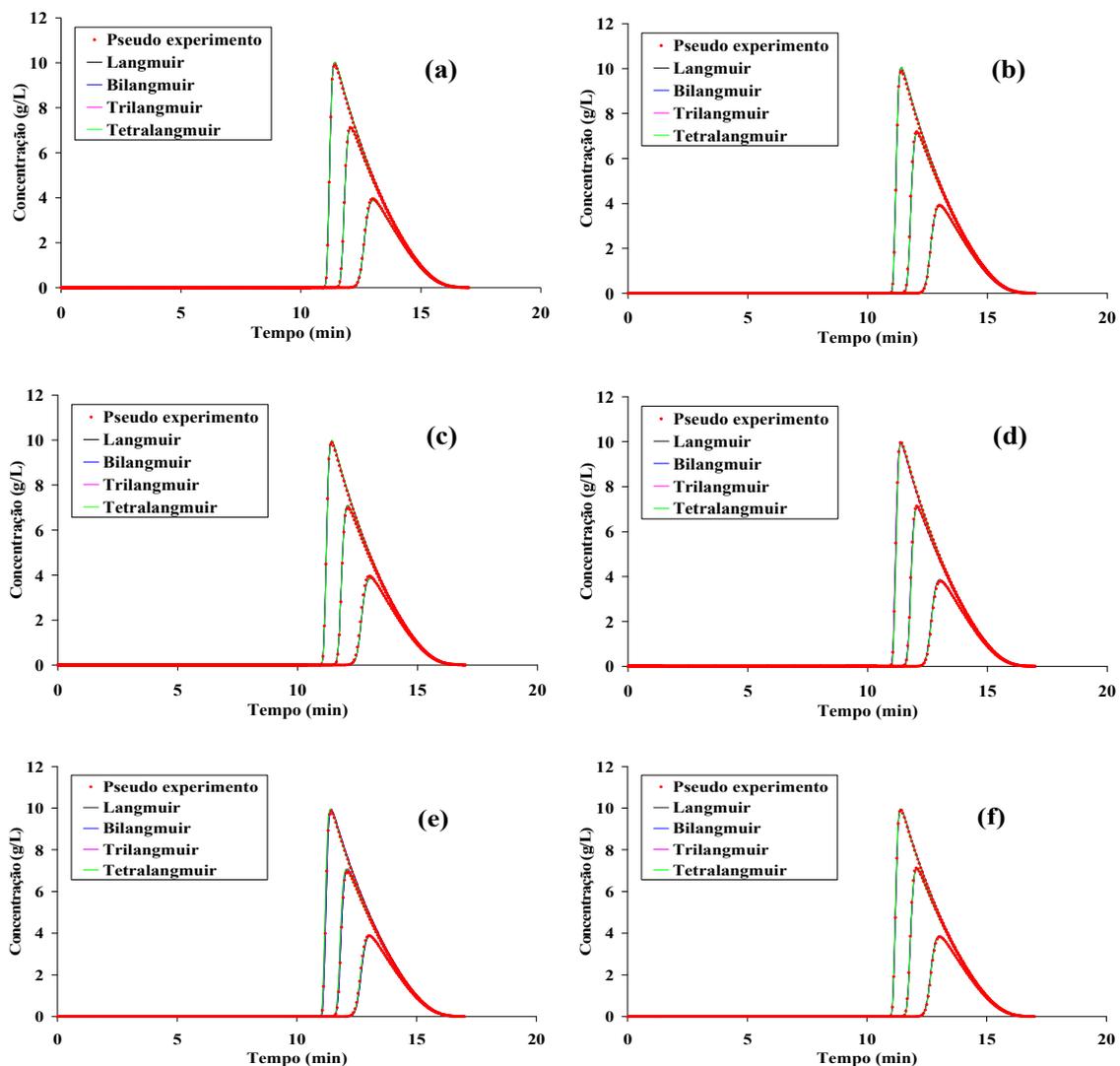


Figura 7.41 – Resultados das estimações de parâmetros do modelo de isoterma, utilizando o método inverso, para o 1° ao 6° conjunto inicial de experimentos.

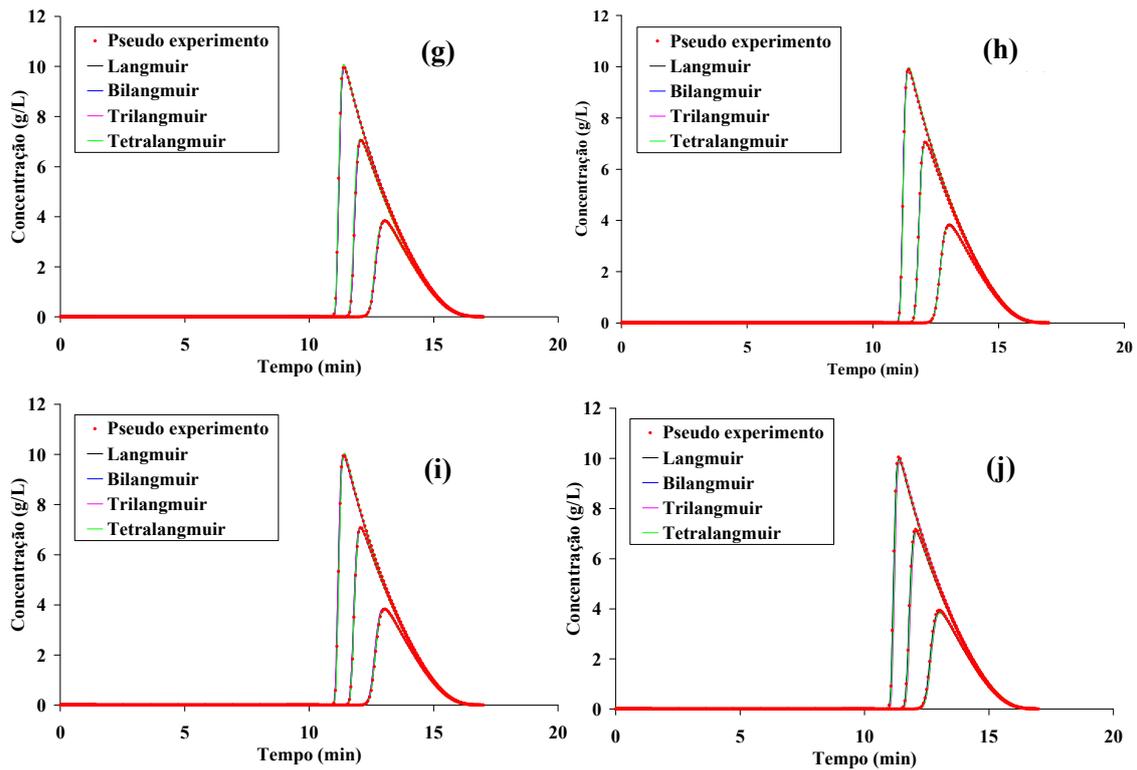


Figura 7.41 – Resultados das estimações de parâmetros do modelo de isotermas, utilizando o método inverso, para o 7° ao 10° conjunto inicial de experimentos (continuação).

Os valores dos parâmetros estimados para cada conjunto inicial de todos os modelos são mostrados nas Tabelas 7.23 a 7.26 (bloco 1), bem como os valores da função objetivo para cada conjunto de dados. São também mostrados as médias e os desvios padrões dos parâmetros (bloco 2). Os mesmos resultados são encontrados para os valores finais da função objetivo, mesmo quando se aumenta o número de parâmetros dos modelos, como já poderia ser esperado. Entretanto, os desvios padrões dos parâmetros aumentam à medida que o número de parâmetros dos modelos também aumenta, como não havia sido observado antes para o caso dos experimentos dinâmicos. A Tabela 7.27 mostra os valores dos parâmetros e as incertezas paramétricas obtidas com esses mesmo dados, utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderado. A Tabela 7.27 mostra que todos os parâmetros são significativos e que a ordem de grandeza das incertezas paramétricas é sempre muito inferior ao valor dos parâmetros. Portanto, fica evidente que o tratamento estatístico dos dados no segundo caso não é apropriado.

Observa-se que os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são significativos para todos os modelos e que os desvios destes parâmetros permanecem praticamente na mesma amplitude. Já para os demais parâmetros, à medida que mais parâmetros são incorporados ao modelo, os valores dos desvios aumentam, enquanto os valores finais das funções objetivos permanecem essencialmente os mesmos. Este resultado é típico de modelos superparametrizados; ou seja, os parâmetros podem assumir diferentes valores e ordens de grandeza sem afetar o valor da função objetivo. A Figura 7.42 mostra o comportamento da razão entre o desvio padrão e o valor de cada parâmetro, sendo possível observar que, à medida que o número de parâmetros aumenta, a ordem de grandeza do desvio padrão chega a representar um valor equivalente a cerca de 70 % do valor parâmetro.

Tabela 7.23 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados para o modelo de Langmuir.

Bloco 1			
Conjunto	$\theta_1$	$\theta_2$	$S(\theta)$
1	71.14	$3.91 \cdot 10^{-2}$	0.52
2	71.41	$3.89 \cdot 10^{-2}$	1.72
3	70.55	$3.97 \cdot 10^{-2}$	1.31
4	69.43	$4.04 \cdot 10^{-2}$	0.72
5	70.02	$4.00 \cdot 10^{-2}$	0.79
6	70.16	$3.99 \cdot 10^{-2}$	0.18
7	69.54	$4.03 \cdot 10^{-2}$	0.14
8	69.63	$4.01 \cdot 10^{-2}$	0.68
9	70.59	$3.97 \cdot 10^{-2}$	1.15
10	70.39	$3.97 \cdot 10^{-2}$	0.70
Bloco 2			
$\theta_{1\_medio} \pm \sigma_1$		$70.29 \pm 6.64 \cdot 10^{-1}$	
$\theta_{2\_medio} \pm \sigma_2$		$3.98 \cdot 10^{-2} \pm 4.80 \cdot 10^{-4}$	

Tabela 7.24 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados para o modelo de Bilangmuir.

Bloco 1					
Conjunto	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$S(\theta)$
1	67.56	$3.78 \cdot 10^{-2}$	4.09	$5.60 \cdot 10^{-2}$	0.50
2	67.94	$3.61 \cdot 10^{-2}$	4.88	$6.72 \cdot 10^{-2}$	1.60
3	66.95	$3.74 \cdot 10^{-2}$	4.56	$6.60 \cdot 10^{-2}$	1.38
4	65.99	$3.86 \cdot 10^{-2}$	4.18	$6.17 \cdot 10^{-2}$	0.68
5	66.05	$3.86 \cdot 10^{-2}$	4.42	$5.62 \cdot 10^{-2}$	0.78
6	67.35	$3.81 \cdot 10^{-2}$	3.60	$6.71 \cdot 10^{-2}$	0.16
7	66.45	$3.76 \cdot 10^{-2}$	4.33	$6.75 \cdot 10^{-2}$	0.72
8	66.79	$3.64 \cdot 10^{-2}$	5.00	$7.70 \cdot 10^{-2}$	0.19
9	66.06	$3.89 \cdot 10^{-2}$	4.62	$5.10 \cdot 10^{-2}$	1.18
10	67.42	$3.75 \cdot 10^{-2}$	3.94	$6.97 \cdot 10^{-2}$	0.63

Bloco 2	
$\theta_{1\_medio} \pm \sigma_1$	$66.86 \pm 6.99 \cdot 10^{-1}$
$\theta_{2\_medio} \pm \sigma_2$	$3.77 \cdot 10^{-2} \pm 6.02 \cdot 10^{-4}$
$\theta_{3\_medio} \pm \sigma_3$	$4.36 \pm 4.29 \cdot 10^{-1}$
$\theta_{4\_medio} \pm \sigma_4$	$6.39 \cdot 10^{-2} \pm 7.70 \cdot 10^{-3}$

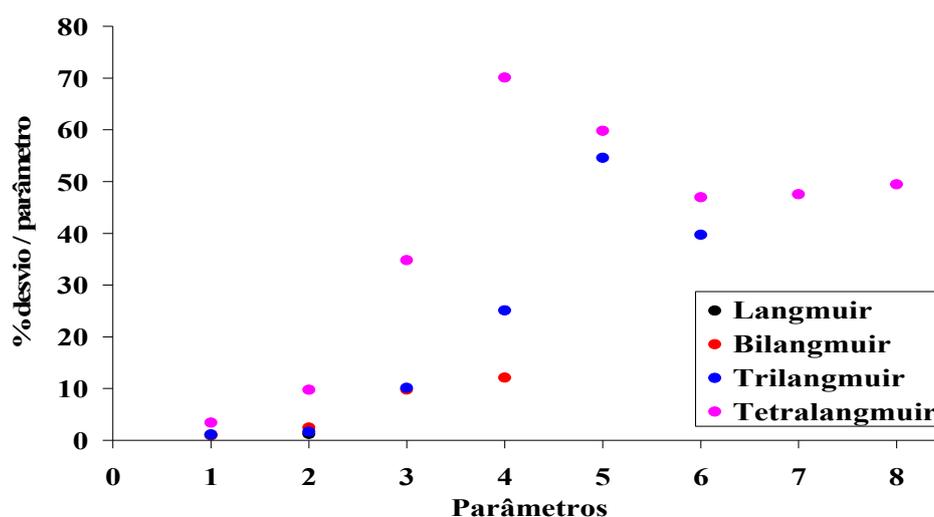


Figura 7.42 – Comportamento da razão desvio/parâmetro em função do número de parâmetros de cada modelo.

Tabela 7.25 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados para o modelo de Trilangmuir.

Bloco 1							
Conjunto	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$S(\theta)$
1	66.90	$3.99 \cdot 10^{-2}$	5.03	$2.14 \cdot 10^{-2}$	$3.11 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^{-1}$	0.50
2	66.61	$3.90 \cdot 10^{-2}$	5.12	$3.37 \cdot 10^{-2}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	$2.59 \cdot 10^{-1}$	1.70
3	66.61	$3.94 \cdot 10^{-2}$	4.03	$4.30 \cdot 10^{-2}$	$2.61 \cdot 10^{-2}$	$2.33 \cdot 10^{-1}$	1.33
4	65.77	$4.07 \cdot 10^{-2}$	4.14	$2.84 \cdot 10^{-2}$	$4.75 \cdot 10^{-2}$	$6.83 \cdot 10^{-1}$	0.69
5	65.34	$4.04 \cdot 10^{-2}$	4.36	$3.62 \cdot 10^{-2}$	$3.76 \cdot 10^{-2}$	$6.97 \cdot 10^{-1}$	1.43
6	65.45	$3.89 \cdot 10^{-2}$	5.03	$4.99 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$6.63 \cdot 10^{-1}$	0.17
7	64.55	$4.02 \cdot 10^{-2}$	5.12	$3.75 \cdot 10^{-2}$	$5.65 \cdot 10^{-3}$	$4.46 \cdot 10^{-1}$	0.69
8	66.06	$4.01 \cdot 10^{-2}$	4.78	$3.26 \cdot 10^{-2}$	$4.89 \cdot 10^{-3}$	$3.77 \cdot 10^{-1}$	1.17
9	65.47	$3.90 \cdot 10^{-2}$	4.99	$4.81 \cdot 10^{-2}$	$2.25 \cdot 10^{-2}$	$4.47 \cdot 10^{-1}$	0.66
10	66.28	$3.92 \cdot 10^{-2}$	4.00	$4.94 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-2}$	$3.53 \cdot 10^{-1}$	0.93
Bloco 2							
	$\theta_{1\_medio} \pm \sigma_1$				$65.90 \pm 7.24 \cdot 10^{-1}$		
	$\theta_{2\_medio} \pm \sigma_2$				$3.97 \cdot 10^{-2} \pm 6.53 \cdot 10^{-4}$		
	$\theta_{3\_medio} \pm \sigma_3$				$4.66 \pm 4.74 \cdot 10^{-1}$		
	$\theta_{4\_medio} \pm \sigma_4$				$3.80 \cdot 10^{-2} \pm 9.53 \cdot 10^{-3}$		
	$\theta_{5\_medio} \pm \sigma_5$				$2.43 \cdot 10^{-2} \pm 1.32 \cdot 10^{-2}$		
	$\theta_{6\_medio} \pm \sigma_6$				$4.46 \cdot 10^{-1} \pm 1.79 \cdot 10^{-1}$		

Vale ressaltar, que não foram calculados os intervalos de confiança com base no Teste t, foram calculados apenas os desvios padrões, logo, os valores das incertezas paramétricas podem chegar a aproximadamente o dobro do desvio padrão, confirmando assim, a existência de parâmetros não significativos.

Tabela 7.26 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados para o modelo de Tetralangmuir.

Bloco 1									
Conjunto	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_5$	$\theta_6$	$S(\theta)$
1	63.61	$4.05 \cdot 10^{-2}$	11.72	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$	$2.76 \cdot 10^{-1}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$	$9.72 \cdot 10^{-2}$	0.49
2	67.34	$3.78 \cdot 10^{-2}$	5.01	$3.49 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-1}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$2.17 \cdot 10^{-1}$	1.56
3	66.17	$3.94 \cdot 10^{-2}$	5.26	$2.94 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$3.30 \cdot 10^{-1}$	$9.45 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	1.45
4	66.34	$3.79 \cdot 10^{-2}$	4.64	$4.83 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-1}$	$2.44 \cdot 10^{-1}$	$2.55 \cdot 10^{-1}$	$1.19 \cdot 10^{-1}$	0.16
5	69.90	$3.24 \cdot 10^{-2}$	5.33	$9.64 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-1}$	$9.93 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-1}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$	1.26
6	65.35	$3.88 \cdot 10^{-2}$	5.96	$3.45 \cdot 10^{-2}$	$1.83 \cdot 10^{-1}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$	$2.86 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	1.26
7	69.31	$3.08 \cdot 10^{-2}$	7.72	$9.04 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-2}$	$8.78 \cdot 10^{-3}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$6.44 \cdot 10^{-1}$	0.59
8	64.13	$3.39 \cdot 10^{-2}$	8.78	$7.11 \cdot 10^{-2}$	$8.70 \cdot 10^{-2}$	$2.92 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$	$5.97 \cdot 10^{-2}$	1.90
9	66.97	$4.05 \cdot 10^{-2}$	5.51	$1.04 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$2.70 \cdot 10^{-1}$	$1.78 \cdot 10^{-1}$	$2.13 \cdot 10^{-1}$	0.66
10	63.12	$4.09 \cdot 10^{-2}$	9.94	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$2.75 \cdot 10^{-1}$	$2.98 \cdot 10^{-1}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-2}$	0.29

Bloco 2	
$\theta_{1\_medio} \pm \sigma_1$	$66.22 \pm 2.27$
$\theta_{2\_medio} \pm \sigma_2$	$3.73 \cdot 10^{-2} \pm 1.90 \cdot 10^{-3}$
$\theta_{3\_medio} \pm \sigma_3$	$6.99 \pm 2.43$
$\theta_{4\_medio} \pm \sigma_4$	$4.46 \cdot 10^{-2} \pm 3.12 \cdot 10^{-2}$
$\theta_{5\_medio} \pm \sigma_5$	$1.38 \cdot 10^{-1} \pm 8.27 \cdot 10^{-2}$
$\theta_{6\_medio} \pm \sigma_6$	$2.21 \cdot 10^{-1} \pm 1.04 \cdot 10^{-1}$
$\theta_{7\_medio} \pm \sigma_7$	$1.72 \cdot 10^{-1} \pm 8.12 \cdot 10^{-2}$
$\theta_{8\_medio} \pm \sigma_8$	$1.27 \cdot 10^{-1} \pm 6.22 \cdot 10^{-1}$

Observou-se também em todos os resultados obtidos após a estimação dos parâmetros para os sistemas dinâmicos a ausência de parâmetros correlacionados, conforme pode ser observada nas tabelas apresentadas no Apêndice C. Estas tabelas mostram os valores das correlações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir, para cada um dos 10 conjuntos iniciais de experimentos dinâmicos, como mostrado na Figura 7.41.

Tabela 7.27 – Resultados obtidos para estimações de parâmetros utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados para os quatro modelos de isoterma.

<b>Modelo</b>	<b>L</b>	<b>BL</b>	<b>TL</b>	<b>Tetra</b>
$\theta_1 \pm ic_1$	$70.02 \pm 5.00 \cdot 10^{-5}$	$66.03 \pm 2.10 \cdot 10^{-4}$	$65.98 \pm 2.57 \cdot 10^{-4}$	$64.33 \pm 2.85 \cdot 10^{-4}$
$\theta_2 \pm ic_2$	$4.00 \cdot 10^{-2} \pm 5.74 \cdot 10^{-7}$	$3.92 \cdot 10^{-2} \pm 2.58 \cdot 10^{-6}$	$4.09 \cdot 10^{-2} \pm 2.80 \cdot 10^{-6}$	$4.08 \cdot 10^{-2} \pm 3.25 \cdot 10^{-6}$
$\theta_3 \pm ic_3$		$4.16 \pm 2.91 \cdot 10^{-5}$	$4.88 \pm 1.73 \cdot 10^{-4}$	$8.76 \pm 2.44 \cdot 10^{-3}$
$\theta_4 \pm ic_4$		$5.04 \cdot 10^{-2} \pm 3.83 \cdot 10^{-6}$	$2.11 \cdot 10^{-2} \pm 4.40 \cdot 10^{-6}$	$1.44 \cdot 10^{-2} \pm 4.34 \cdot 10^{-6}$
$\theta_5 \pm ic_5$			$6.68 \cdot 10^{-3} \pm 1.66 \cdot 10^{-5}$	$2.44 \cdot 10^{-1} \pm 3.17 \cdot 10^{-4}$
$\theta_6 \pm ic_6$			$3.31 \cdot 10^{-1} \pm 1.24 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-1} \pm 4.35 \cdot 10^{-4}$
$\theta_7 \pm ic_7$				$2.26 \cdot 10^{-1} \pm 9.48 \cdot 10^{-5}$
$\theta_8 \pm ic_8$				$1.51 \cdot 10^{-1} \pm 5.05 \cdot 10^{-4}$

Foram então calculadas as regiões de confiança para o modelo de Langmuir com a equação algébrica (cenário estático), e com o modelo do balanço de massa na coluna (cenário dinâmico). Para cálculo da região de confiança para o modelo de Langmuir no cenário estático, foram utilizados os dados dos conjuntos iniciais mostrado na Figura 7.40. Para o cenário dinâmico, foram mantidos os mesmos parâmetros e condições de operação, mudando-se apenas o número de Peclet de 1400 para 150, com o objetivo de diminuir o tempo de processamento. Foram gerados pseudo experimentos nas condições de 5, 10 e 15 g/L, fornecendo uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 2.5 %, na concentração injetada na coluna. A Figura 7.43 (a) mostra a região de confiança dos parâmetros para o modelo de Langmuir (cenário estático) obtida com a técnica do Enxame de Partículas (SCHWAAB, 2005; SCHWAAB et al., 2008). Foi usado um total de 783268 pontos e seleção de região de confiança foi feita com a Equação 7.12. De acordo com esta figura, é possível observar a alta correlação existente entre os parâmetros do modelo, mostrando uma dependência inversa. À medida que um parâmetro diminui, o outro aumenta (e vice-versa).

$$S(\theta) \leq S(\hat{\theta}) \left( 1 + \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^\alpha \right) \quad (7.12)$$

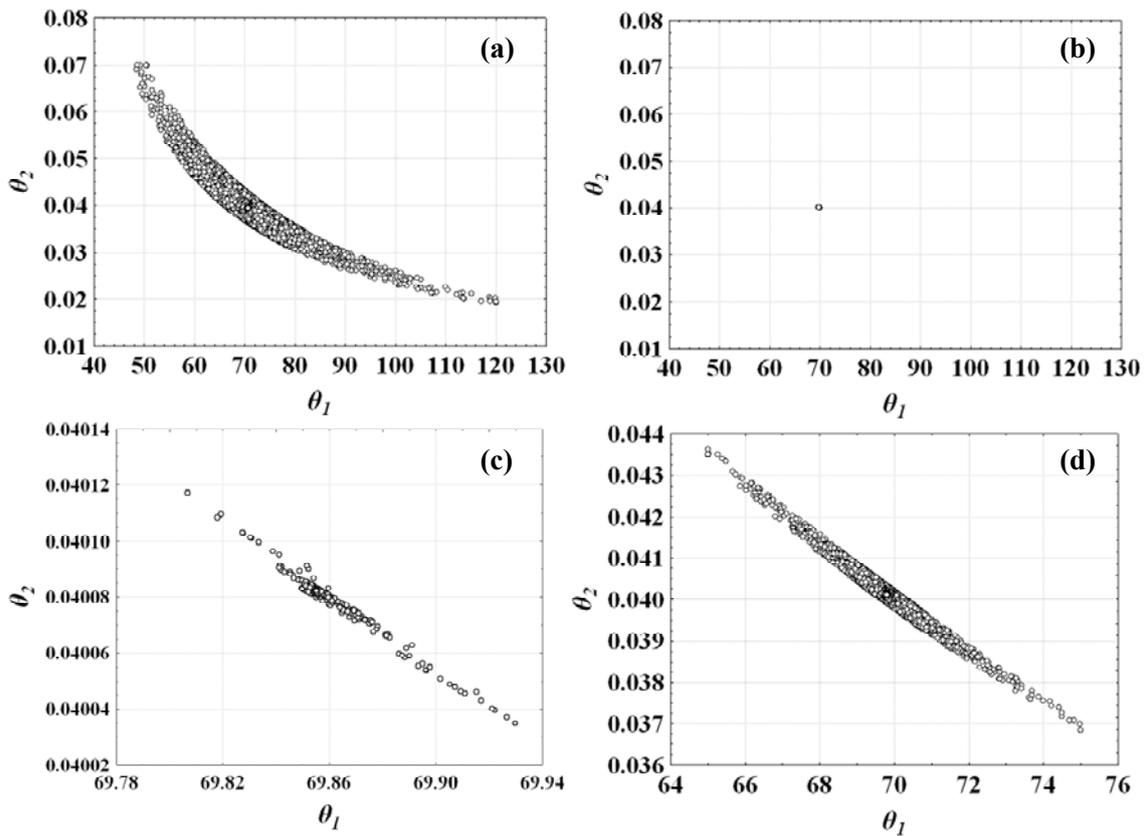


Figura 7.43 – Regiões de confiança para o modelo de Langmuir no cenário estático (a) e dinâmico (b), (c) é uma ampliação de (b) e (d) é construída a partir da Equação 7.14.

A região de confiança dos parâmetros para o cenário dinâmico é apresentada na Figura 7.43 (b), para um total de 101858 pontos. Comparando-se as regiões de confiança entre os dois cenários, observa-se uma grande diferença entre elas. Este comportamento já era esperado, uma vez que os modelos e os dados são distintos. Entretanto, nota-se que a região de confiança para o experimento dinâmico (Figura. 7.43 (b)) é muito pequena, devido ao grande número de pontos experimentais, que torna o termo do lado direito da Equação 7.12 muito menor. Portanto, para um número muito grande de pontos experimentais, a hiperelipse fica limitada por um pequeno conjunto de valores e o erro paramétrico é pequeno. Isto acontece mesmo em casos em que o modelo não descreve adequadamente os resultados experimentais.

A Figura 7.43 (c) mostra a região de confiança apresentada na Figura 7.43 (b) ampliada. É possível perceber que os parâmetros estão correlacionados, apesar dos valores obtidos a partir da matriz de covariâncias mostrar o contrário. Sendo assim, a Equação 7.13 foi utilizada para calcular a correlação entre os parâmetros, a partir do

conjunto de parâmetros usados para construir a região de confiança. Com base na Equação 7.13 e na Tabela 7.28 (bloco 3), observa-se que os parâmetros estão altamente correlacionados, conforme pode ser visto na Figura 7.43 (c).

$$\rho_{\theta_1, \theta_2} = \frac{\sum_{i=1}^N (\theta_{1,i} - \theta_{1,médio}) \cdot (\theta_{2,i} - \theta_{2,médio})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (\theta_{1,i} - \theta_{1,médio})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (\theta_{2,i} - \theta_{2,médio})^2}} \quad (7.13)$$

Os resultados apresentados até o momento mostram que, além de haver uma falha no cálculo das incertezas paramétricas de experimentos dinâmicos, o cálculo da correlação entre os parâmetros também é falha. Esta falha apresentada no cálculo da matriz correlação dos parâmetros pode ser estar relacionada à aproximação linear da função objetivo utilizada pelo método de Gauss-Newton, a aproximação usada é válida quando é considerada a função objetivo da Equação 3.7 (ou seja, na ausência de erros na variável independente e na *ausência de correlação entre os experimentos*).

Conforme comentado anteriormente, devido ao grande número de pontos experimentais em um sistema dinâmico, a região de confiança obtida pela Equação 7.12 acaba se tornando pequena. Sendo assim, foi construída uma região de confiança para os experimentos dinâmicos, usando a Equação 7.14, como pode ser observado na Figura 7.43 (d)

$$S(\theta) \leq \chi_v^2 \quad (7.14)$$

onde  $\chi_v^2$  é limite superior do intervalo do chi-quadrado com  $\nu = NE.NY - NP$  graus de liberdade.

Com base na Equação 7.14, qualquer valor de função objetivo que fique abaixo do limite superior estabelecido do  $\chi^2$  é considerado capaz de representar os dados experimentais. A Figura 7.43 (d) mostra uma região confiança bem maior quando comparada a obtida na Figura 7.43 (c), calculada usando a Equação 7.12. Também é possível verificar que os parâmetros estão altamente correlacionados.

Tabela 7.28 – Matriz de correlação dos parâmetros do modelo de Langmuir.

<b>Bloco 1</b>		
	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.99
$\theta_2$	-0.99	1.00
<b>Bloco 2</b>		
	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.02
$\theta_2$	0.02	1.00
<b>Bloco 3</b>		
	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.99
$\theta_2$	-0.99	1.00
<b>Bloco 4</b>		
	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.99
$\theta_2$	-0.99	1.00

Para verificar se os conjuntos de parâmetros da região de confiança mostrada na Figura 6.77 (d) podem realmente descrever os dados experimentais, como é de se esperar, foram selecionados 4 conjuntos de parâmetros, que representam o valor máximo e mínimo da função objetivo, e os valores extremos dos parâmetros estimados. Com base nesses parâmetros, foram realizadas simulações e comparados os dados pseudo experimentais utilizados para a construção da região de confiança com os dados de simulação, como mostra a Figura 7.44. É possível observar que todos os quatro conjuntos de parâmetros são capazes de representar adequadamente os dados pseudo experimentais.

Tabela 7.29 – Conjunto de parâmetros para os extremos da função objetivo e dos parâmetros.

Conjunto	Extremos da função objetivo		
	$\theta_1$	$\theta_2$	Função objetivo
1	69.70	$4.04 \cdot 10^{-2}$	759.41
2	69.81	$4.01 \cdot 10^{-2}$	7.60

Conjunto	Extremos dos parâmetros		
	$\theta_1$	$\theta_2$	Função objetivo
3	75.00	$3.68 \cdot 10^{-2}$	755.30
4	65.00	$4.35 \cdot 10^{-2}$	685.36

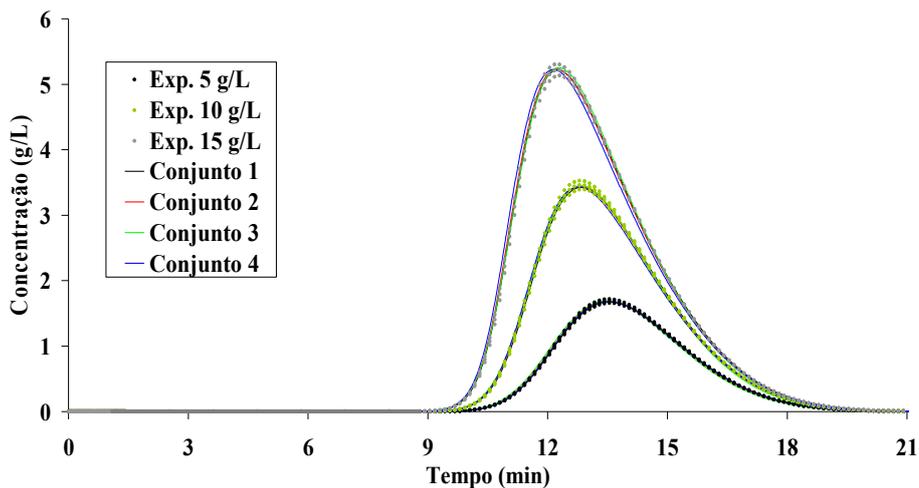


Figura 7.44 – Valores preditos pelos conjuntos de parâmetros comparados com os valores pseudo experimentais.

#### 7.4 – Análise de correlação

Faz-se a seguir uma análise sobre a importância de levar em conta o efeito da correlação entre os dados em experimentos dinâmicos durante a estimação dos parâmetros, baseado na técnica de propagação de erros. Os conceitos de propagação de erros podem ser aplicados para determinar a incerteza experimental ao longo de faixas de interesse, podendo ser avaliada de forma simples quando os erros são grandes.

Sejam as variáveis  $x$  sujeitas a flutuações aleatórias, cuja matriz de covariâncias é  $V_x$ . Se as variáveis de entrada e saída estão correlacionadas por um modelo na forma  $Y(x)$  e a variância das variáveis  $Y(x)$  é dada por  $V_y$ , então  $V_y$  que pode ser escrita como mostra a Equação 7.15 na forma (ALBERTON 2010; GRABE, 2010):

$$V_y = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right) \cdot V_x \cdot \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)^T \quad (7.15)$$

Seja um sistema composto por diversos sub-sistemas integrados entre si, seja por correntes de matérias e/ou energéticas com ou sem retroalimentação. Admita que cada sub-sistema  $i$  possui uma determinada variância  $V_{S^{(i)}}$  associada às variáveis experimentais  $S^{(i)}$ . Logo, a obtenção da variância total do sistema pode ser obtida a partir da contribuição da variância de cada sub-sistema e da propagação de erros, em função do fluxograma do processo. Todas estas informações podem ser reunidas em único vetor  $S^{(G)}$ , bem como uma única matriz de covariâncias global  $V_{S^{(G)}}$ , que contém as informações das variâncias de todos os sub-sistemas  $V_{S^{(i)}}$ . O fluxograma do processo representa um modelo que engloba os modelos de todos os sub-sistemas  $Mod^{(S)}$ , na forma:

$$Mod^{(S)} = (\theta, S^{(G)}) = 0 \quad (7.16)$$

O modelo do processo é constituído pelos modelos dos sub-sistemas e pelas equações de transporte de informação que relacionam as variáveis de saída de sub-sistemas com as variáveis de entrada de outros sub-sistemas. O processo pode correlacionar as variáveis de diferentes sub-sistemas, resultando em uma matriz de covariância posterior das incertezas experimentais dada por:

$$V_{S^{(G)}}^P = \left( \frac{\partial M^{(G)}}{\partial S^{(G)}} \right) \cdot V_{S^{(G)}} \cdot \left( \frac{\partial M^{(G)}}{\partial S^{(G)}} \right)^T \quad (7.17)$$

$$S^{(G)} = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_{NS} \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

onde a matriz  $\frac{\partial M^{(G)}}{\partial S^{(G)}}$  representa a derivada de todas as variáveis  $M^{(G)}$  (neste caso o modelo ilustrado na Equação 7.19) em relação à cada uma das variáveis  $S^{(G)}$ , calculada de acordo com o modelo do fluxograma de todo o processo na Equação 7.16.

O trabalho de ALBERTON *et al.* (2009) apresenta um estudo sobre a técnica de propagação de erros em sistemas catalíticos com reação de primeira ordem. No trabalho, os autores conseguiram validar o comportamento dos erros obtidos pela técnica de propagação de erros com dados experimentais.

Para avaliar o efeito da correlação existente entre os dados obtidos em experimentos dinâmicos sobre o cálculo das incertezas paramétricas, será adotado o modelo ilustrado na Equação 7.19, que é utilizado para descrever o comportamento da concentração ao longo do tempo em um reator batelada com uma cinética de primeira ordem.

$$C = C_0 \cdot e^{-\theta_1 t} \quad (7.19)$$

Assim a derivada de todas as variáveis  $M^{(G)}$  em relação à cada uma das variáveis  $S^{(G)}$  fica na forma:

$$\frac{\partial M^{(G)}}{\partial S^{(G)}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial M_1}{\partial S_1} & \frac{\partial M_1}{\partial S_2} & \dots & \frac{\partial M_1}{\partial S_{NS}} \\ \frac{\partial M_2}{\partial S_1} & \frac{\partial M_2}{\partial S_2} & \dots & \frac{\partial M_2}{\partial S_{NS}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial M_{NS}}{\partial S_1} & \frac{\partial M_{NS}}{\partial S_2} & \dots & \frac{\partial M_{NS}}{\partial S_{NS}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ e^{-\theta_1 t_2} & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\theta_1 t_{NS}} & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (7.20)$$

A matriz de covariância dos erros experimentais é escrita na forma:

$$V_S = \begin{pmatrix} \sigma_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_1^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{NS}^2 \end{pmatrix} \quad (7.21)$$

Logo, a matriz de covariância posterior das incertezas experimentais para a Equação 6.38 fica:

$$V_{S^{(G)}}^P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ e^{-\theta t_2} & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\theta t_{NS}} & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_1^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{NS}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ e^{-\theta t_2} & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\theta t_{NS}} & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}^T$$

$$V_{S^{(G)}}^P = \begin{bmatrix} \sigma_0^2 & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_2} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_3} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_4} & \dots & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_{NS}} \\ \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_2} & \sigma_1^2 + \sigma_0^2 \cdot e^{-2\theta t_2} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_3)} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_4)} & \dots & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_{NS})} \\ \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_3} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_3)} & \sigma_2^2 + \sigma_0^2 \cdot e^{-2\theta t_3} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_3+t_4)} & \dots & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_3+t_{NS})} \\ \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_4} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_4)} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_3+t_4)} & \sigma_3^2 + \sigma_0^2 \cdot e^{-2\theta t_4} & \dots & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_4+t_{NS})} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta t_{NS}} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_2+t_{NS})} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_3+t_{NS})} & \sigma_0^2 \cdot e^{-\theta(t_4+t_{NS})} & \dots & \sigma_{NS}^2 + \sigma_0^2 \cdot e^{-2\theta t_{NS}} \end{bmatrix} \quad (7.22)$$

A Equação 7.22 será utilizada como a matriz de covariâncias dos erros experimentais durante o procedimento de estimação dos parâmetros para os conjuntos de dados mostrados nas Figuras 7.45 a 7.47. Estes conjuntos de dados foram gerados utilizando o modelo apresentado na Equação 7.19, para 5 valores de concentrações, cada conjunto de dados pseudo experimentos foi obtido fornecendo uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 1.0 %, sobre dados ao longo do tempo. O mesmo procedimento foi adotado para o segundo e terceiro conjunto de dados, mas com amplitudes nunca superiores a 5 e 10 % respectivamente. Para todos os conjuntos o valor de  $\theta_l$  foi de 0.50. Os valores de erros e parâmetro foram adotados de forma arbitrária.

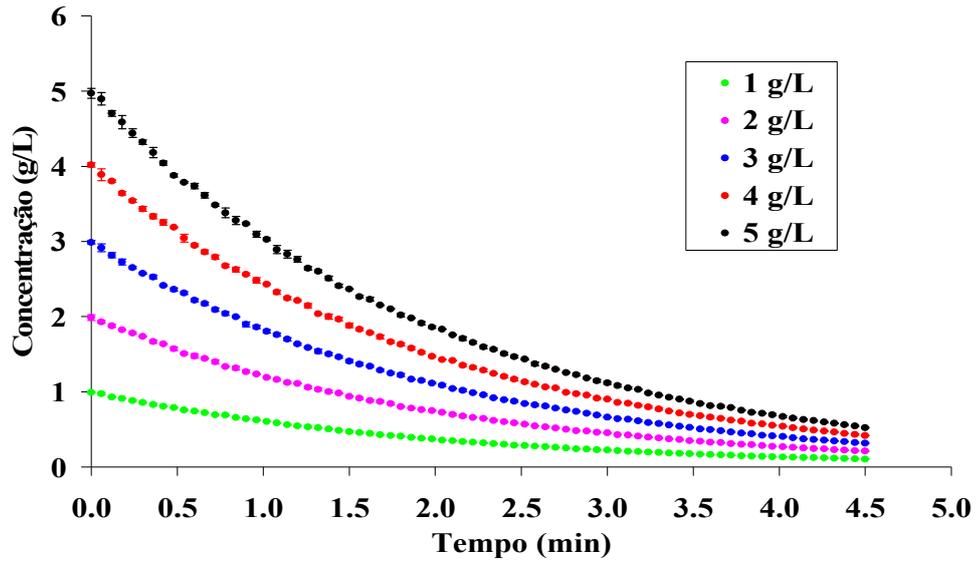


Figura 7.45 – Conjunto de dados gerados pela Equação 6.38, admitindo uma perturbação com amplitude máxima de 1 %.

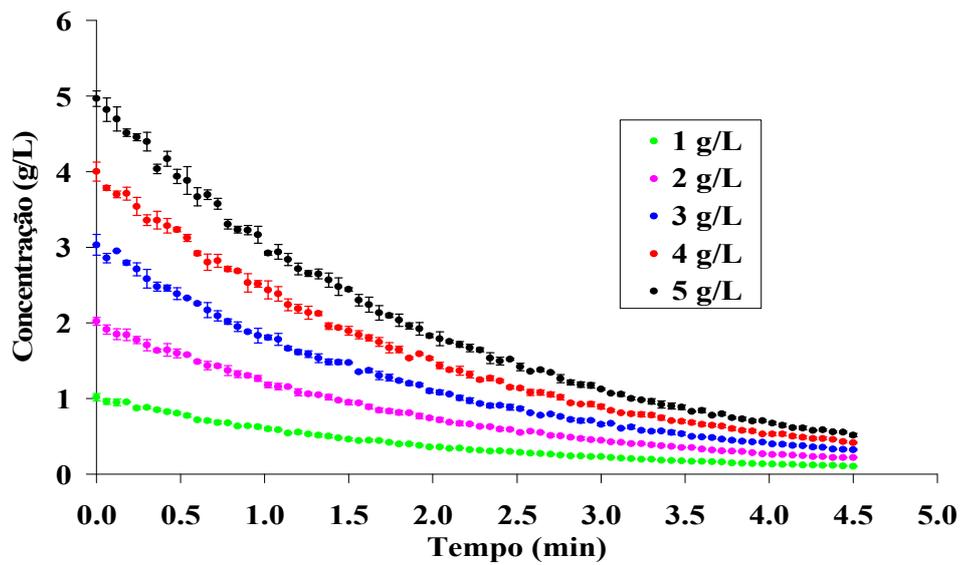


Figura 7.46 – Conjunto de dados gerados pela Equação 6.38, admitindo uma perturbação com amplitude máxima de 5 %.

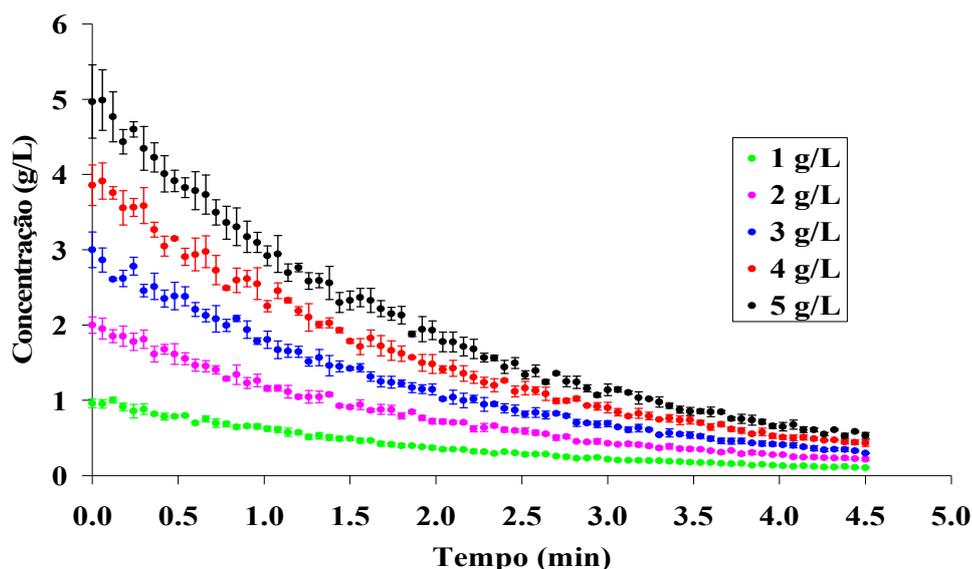


Figura 7.47 – Conjunto de dados gerados pela Equação 6.38, admitindo uma perturbação com amplitude máxima de 10 %.

Com bases nestes dados, foram realizadas as estimações de parâmetros para os três conjuntos dados, considerando a matriz de erros experimentais diagonal (ausência de correlação entre os dados para o experimento dinâmico) e levando em conta a correlação entre os dados a partir da Equação 7.22. A Tabela 7.30 mostra os resultados das estimações de parâmetros para os três conjuntos de dados, com e sem correlação.

Tabela 7.30 – Resultados das estimações de parâmetros levando em conta ou não a correlação entre os dados experimentais.

% Erro exp.	Valores estimados	Dados		Relação $\epsilon_{\text{correlacionado}} / \epsilon_{\text{não correlacionado}}$
		Correlacionados	Não correlacionados	
1	$\theta$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	4.68
	$\epsilon$	$2.71 \cdot 10^{-4}$	$5.78 \cdot 10^{-5}$	
5	$\theta$	$5.02 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-1}$	4.94
	$\epsilon$	$7.78 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$	
10	$\theta$	$5.04 \cdot 10^{-1}$	$5.09 \cdot 10^{-1}$	4.02
	$\epsilon$	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$	

Na Tabela 7.30 é possível observar que os valores das incertezas paramétricas para os dados correlacionados chegam a ser cerca de 4 a 5 vezes maiores, quando

comparados com as incertezas obtidas sem levar em conta a correlação. Este resultado é muito importante para mostrar os erros que se cometem ao desprezar a correlação entre os dados em experimentos dinâmicos. Além disso, esses dados reforçam as idéias mostradas anteriormente, de que os erros paramétricos calculados em sistemas dinâmicos não são confiáveis se a estrutura usual de estimação é mantida. Portanto, a análise de dados de sistemas dinâmicos só pode ser considerada confiável se as correlações existentes entre as medidas são explicitamente consideradas nas matrizes de correlação e/ou se técnicas de Monte Carlo são usadas para simular o comportamento paramétrico a partir de réplicas.

### 7.5 – Determinação de isotermas competitivas usando o método inverso

O estudo realizado nessa seção tem como objetivo avaliar quantidade de experimentos necessária para a determinação de isotermas competitivas utilizando o método inverso, analisando duas estratégias relacionadas às variáveis de entrada. O estudo proposta está baseado no modelo de isoterma reportado por ZHANG *et al.* (2007), referente à adsorção dos isômeros da metionina e aqui utilizado, que será utilizado para a geração dos dados pseudo experimentais. As Equações 7.1 a 7.5 serão usadas para representar o balanço de massa na coluna. Os modelos de isotermas utilizados são mostrados a seguir:

Langmuir competitivo (LC):

$$q_i = \alpha_1 \frac{\theta_i \cdot C_i}{1 + \theta_1 \cdot C_1 + \theta_2 \cdot C_2} \quad (7.23)$$

Bilangmuir competitivo não seletivo (BLCNS):

$$q_i = \alpha_1 \frac{\theta_1 \cdot C_i}{1 + \theta_1 \cdot (C_1 + C_2)} + \alpha_2 \frac{\theta_{i+2} \cdot C_i}{1 + \theta_3 \cdot C_1 + \theta_4 \cdot C_2} \quad (7.24)$$

Bilangmuir competitivo seletivo (BLCS):

$$q_i = \alpha_1 \frac{\theta_i \cdot C_i}{1 + \theta_1 \cdot C_1 + \theta_2 \cdot C_2} + \alpha_2 \frac{\theta_{i+2} \cdot C_i}{1 + \theta_3 \cdot C_1 + \theta_4 \cdot C_2} \quad (7.25)$$

Trilangmuir competitivo (TLC):

$$q_i = \alpha_1 \frac{\theta_i \cdot C_i}{1 + \theta_1 \cdot C_1 + \theta_2 \cdot C_2} + \alpha_2 \frac{\theta_{i+2} \cdot C_i}{1 + \theta_3 \cdot C_1 + \theta_4 \cdot C_2} + \alpha_3 \frac{\theta_{i+4} \cdot C_i}{1 + \theta_5 \cdot C_1 + \theta_6 \cdot C_2} \quad (7.26)$$

onde  $\alpha$  e  $\theta$  são os parâmetros das isotermas, sendo que  $i$  representa cada componente do sistema binário.

O modelo reportado no trabalho de ZHANG *et al.* (2007) é o modelo do Bilangmuir competitivo seletivo, cujos parâmetros são  $\alpha_1 = 21.40$ ,  $\theta_1 = 0.011$ ,  $\theta_2 = 0.020$ ,  $\alpha_2 = 1.51$ ,  $\theta_3 = 0.065$ ,  $\theta_4 = 0.378$ . Para geração dos dados será fornecida uma perturbação com distribuição normal com uma amplitude nunca superior a 2,5 % na concentração de injeção, partindo do pressuposto que o erro de preparo das soluções é baixo. Após a geração dos dados pseudo-experimentais, são estimados os parâmetros de todos os modelos (Langmuir competitivo, Bilangmuir competitivo não seletivo, Bilangmuir competitivo seletivo e Trilangmuir competitivo). As informações sobre o número de elementos finitos e sobre a convergência da malha estão no Apêndice C. As condições operações da coluna são mostradas na Tabela 7.31.

Tabela 7.31 – Condições de operação para discriminação de isotermas competitivas.

Condições de Operação
Diam. int. da coluna (cm) - 0.25
Comp. da coluna (cm) - 25
$\varepsilon_T - 0.694$
Vazão (mL/min) - 0.1
$Pe_{(D\text{ metionina})} - 700$
$Pe_{(L\text{ metionina})} - 600$

A primeira estratégia adotada está relacionada a um fato que é muito comum para a determinação isoterma competitivas de fármacos quirais: o uso de misturas racêmicas, uma vez que a maioria destes fármacos é administrada sob a forma racêmica. Considera-se que, as concentrações injetadas na coluna são sempre as mesmas; logo, ao invés de duas variáveis de entrada, concentrações dos componentes 1 e 2, tem-se apenas uma variável de entrada, que é a concentração total. Foi utilizado um conjunto inicial com poucos pseudo experimentos, 3 no caso, nas condições de 5, 10 e 15 g/L para cada componente e um volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , estes valores foram escolhidos com o objetivo cobrir boa parte da faixa experimental viável, admitindo-se que a solubilidade

do componente na fase móvel é de 17 g/L, que é valor de solubilidade dos isômeros da metionina.

As Tabelas 7.32 e 7.33 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 7.33 mostram que apenas os modelos de Bilangmuir competitivo seletivo e o Trilangmuir competitivo são prováveis para os dados do conjunto inicial de experimentos, além disso, conforme pode ser observado na Tabela 7.32, as incertezas paramétricas não são mostradas, pois conforme mostrado em seções anteriores os erros paramétricos são estimados de forma errada. A Figura 7.48 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas comparado com os dados pseudo experimentais.

Como dois modelos foram prováveis, um novo pseudo experimento foi planejado. A faixa experimental fornecida foi de 0.05 a 17 g/L, pois acima deste valor os componentes não são solúveis na fase móvel empregada. A nova condição experimental planejada seqüencialmente, levando em conta a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, foi para a concentração de 17 g/L.

Tabela 7.32 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas.

<b>Modelo</b>	<b>LC</b>	<b>BLCNS</b>	<b>BLCS</b>	<b>TLC</b>
$\alpha_1$	5.9	19.5	18.9	13.3
$\theta_1$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.7 \cdot 10^{-1}$		$2.5 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_2$		2.5	1.3	1.7
$\theta_3$		$1.2 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.9 \cdot 10^{-1}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$1.5 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$3.5 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$1.5 \cdot 10^{-1}$

As Tabelas 7.34 e 7.35 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Embora tenha sido planejado um experimento visando à discriminação dos modelos de isotermas, isto não ocorreu, pois os dois modelos ainda continuam prováveis, como mostra a Tabela 7.35. A Figura 7.49 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas comparado com os

dados pseudo experimentais do conjunto inicial de experimento e o 1º experimento planejado.

Tabela 7.33 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	6602.7	0.0	602.1	745.7
BLCNS	1499.9	0.0	600.2	743.6
BLCS	304.7	1.0	599.2	742.6
TLC	416.1	1.0	596.4	739.4

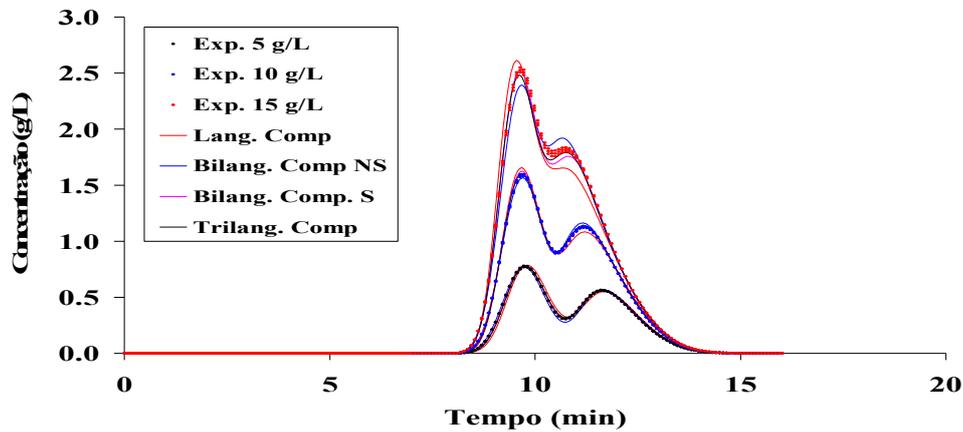


Figura 7.48 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos.

Logo, um novo experimento foi planejado sequencialmente. A nova condição planejada visando à discriminação de modelos foi a concentração de 16.32. g/L de cada componente. As Tabelas 7.36 e 7.37 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Embora o segundo experimento tenha sido planejado visando à discriminação dos modelos de isotermas, isto não ocorreu, como mostra a Tabela 7.37.

Tabela 7.34 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º experimento planejado.

<b>Modelo</b>	<b>LC</b>	<b>BLCNS</b>	<b>BLCS</b>	<b>TLC</b>
$\alpha_1$	7.3	25.15	17.7	17.6
$\theta_1$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.3 \cdot 10^{-1}$		$2.1 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		2.5	2.0	1.7
$\theta_3$		$2.0 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$3.0 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$1.9 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$2.7 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$4.8 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7.35 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º experimento planejado.

<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
	<b>objetivo</b>	<b>absoluta</b>	<b>Inferior</b>	<b>Superior</b>
<b>LC</b>	2795.6	0.0	815.9	981.9
<b>BLCNS</b>	2590.7	0.0	814.0	979.8
<b>BLCS</b>	375.1	1.0	813.0	978.8
<b>TLC</b>	258.3	1.0	810.2	975.6

As Figuras 7.50 a 7.52 mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas, comparados com os dados pseudo experimentais do conjunto inicial de experimento e o 1º e 2º experimentos planejados. Um novo experimento foi planejado visando à discriminação de modelos e a condição experimental planejada foi para um valor de concentração de 16.49 g/L de cada componente. Entretanto, não foi possível uma vez mais realizar a discriminação de modelos, conforme pode ser observado na Tabela 7.39. A Tabela 7.38 apresenta os valores dos parâmetros estimados. As Figuras 7.53 a 7.56 mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas, comparados com os dados pseudo experimentais do conjunto inicial de experimento e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

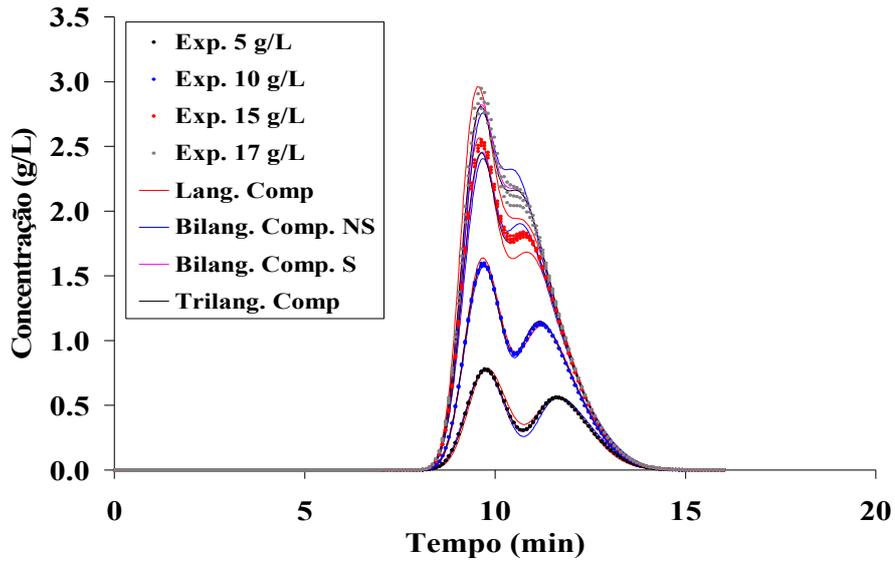


Figura 7.49 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1º experimento planejado.

Tabela 7.36 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º e 2º experimentos planejados.

Modelo	LC	BLCNS	BLCS	TLC
$\alpha_1$	5.9	19.7	20.9	16.0
$\theta_1$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.7 \cdot 10^{-1}$		$2.1 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		2.2	1.5	$8.4 \cdot 10^{-1}$
$\theta_3$		$5.0 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$8.6 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$3.2 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-1}$	$5.4 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$2.6 \cdot 10^{-2}$
$\theta_5$				$2.3 \cdot 10^{-2}$
$\theta_6$				$5.9 \cdot 10^{-3}$

Tabela 7.37 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º e 2º experimentos planejados.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	11659.8	0.0	1031.1	1216.7
BLCNS	4105.2	0.0	1029.1	1214.6
BLCS	706.3	1.0	1028.2	1213.6
TLC	731.9	1.0	1025.3	1210.5

Diante dos resultados obtidos, um novo pseudo experimento foi planejado sequencialmente, e a nova condição experimental selecionada foi novamente a concentração de 17 g/L, mostrando que não foi possível realizar a discriminação de modelos. Este resultado mostra que mais de um modelo é provável e que não é possível realizar a discriminação dos modelos na faixa experimental adotada. Esse resultado não é surpreendente porque o modelo de Trilangmuir competitivo engloba o modelo de Bilangmuir competitivo. Possivelmente, se os cálculos das incertezas paramétricas em sistemas dinâmicos fossem corretos, talvez alguns parâmetros modelo de Trilangmuir não fossem significativos, sendo possível adotar um modelo mais simples e com parâmetros significativos.

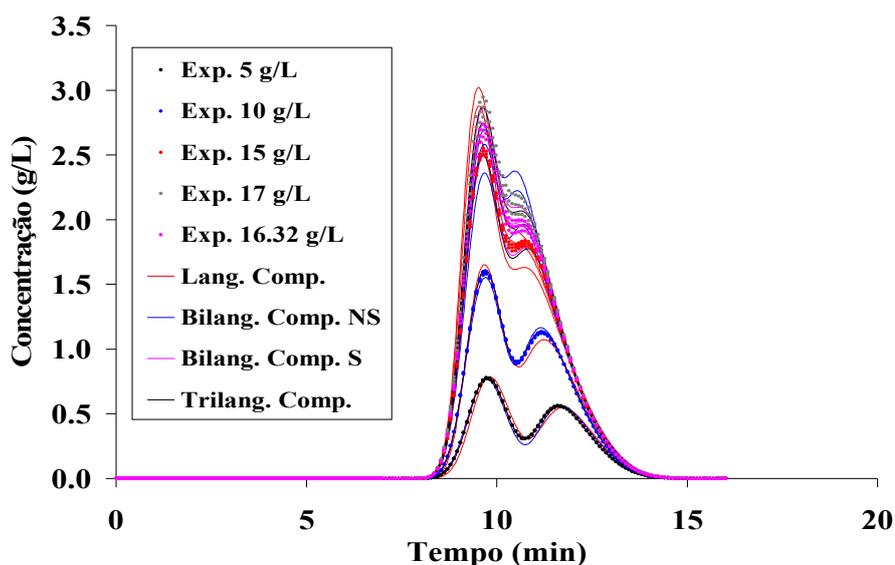


Figura 7.50 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1º e 2º experimentos planejados.

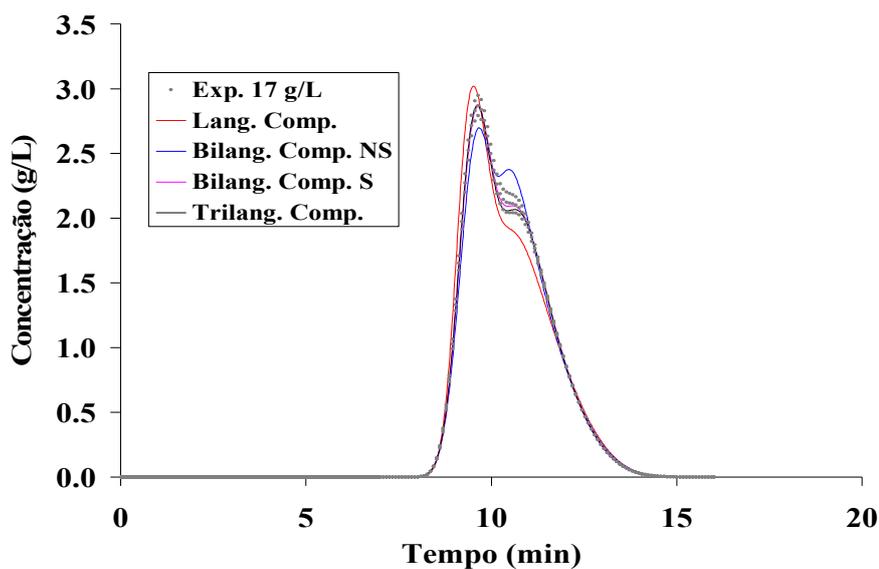


Figura 7.51 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1º experimento planejado.

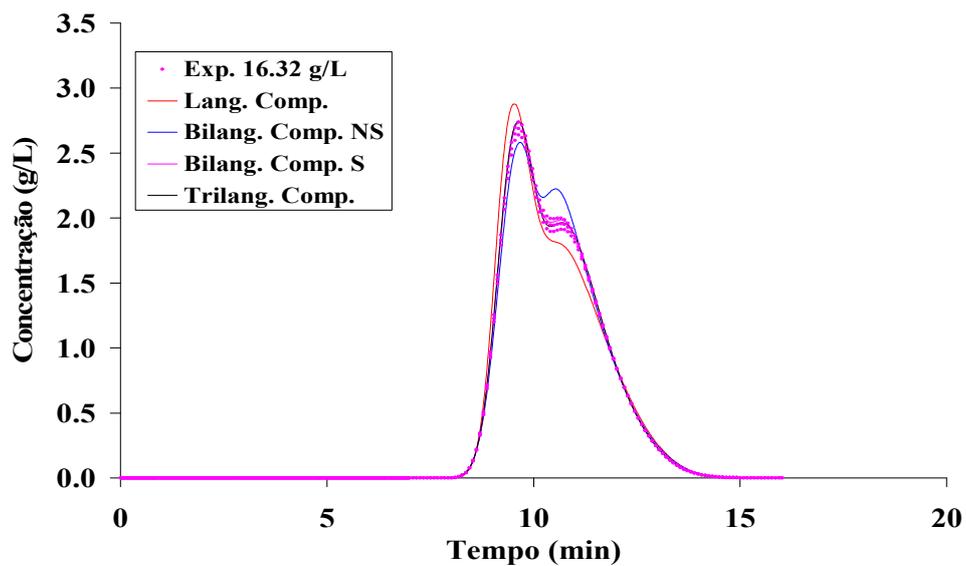


Figura 7.52 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 2º experimento planejado.

Tabela 7.38 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

Modelo	LC	BLCNS	BLCS	TLC
$\alpha_1$	8.9	24.8	22.4	16.2
$\theta_1$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.0 \cdot 10^{-1}$		$1.9 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		2.5	1.5	1.4
$\theta_3$		$9.5 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.8 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$2.6 \cdot 10^{-2}$
$\theta_5$				$9.6 \cdot 10^{-4}$
$\theta_6$				$5.0 \cdot 10^{-2}$

Tabela 7.39 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e o 3º experimentos planejados.

Modelo	Função	Probabilidade	Intervalo do $\chi^2$	
	objetivo	absoluta	Inferior	Superior
LC	7300.2	0.0	1247.2	1450.6
BLCNS	3416.1	0.0	1245.3	1448.5
BLCS	779.9	1.0	1244.3	1447.5
TLC	974.9	1.0	1241.4	1444.4

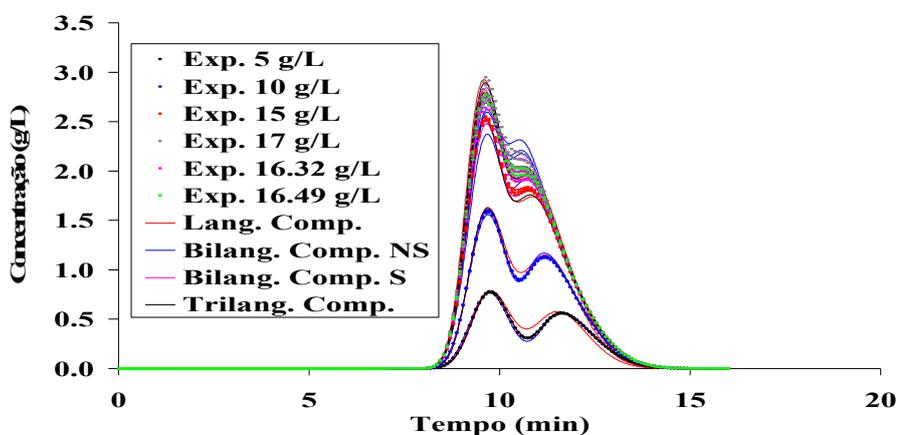


Figura 7.53 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

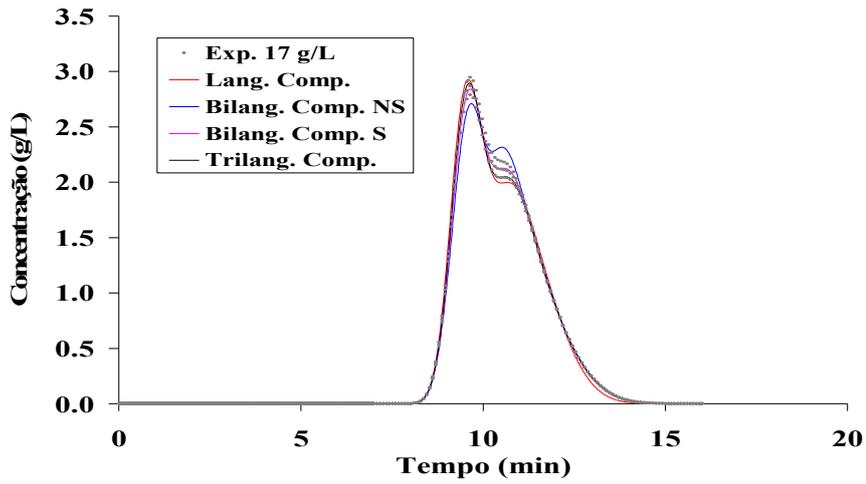


Figura 7.54 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1º experimento planejado.

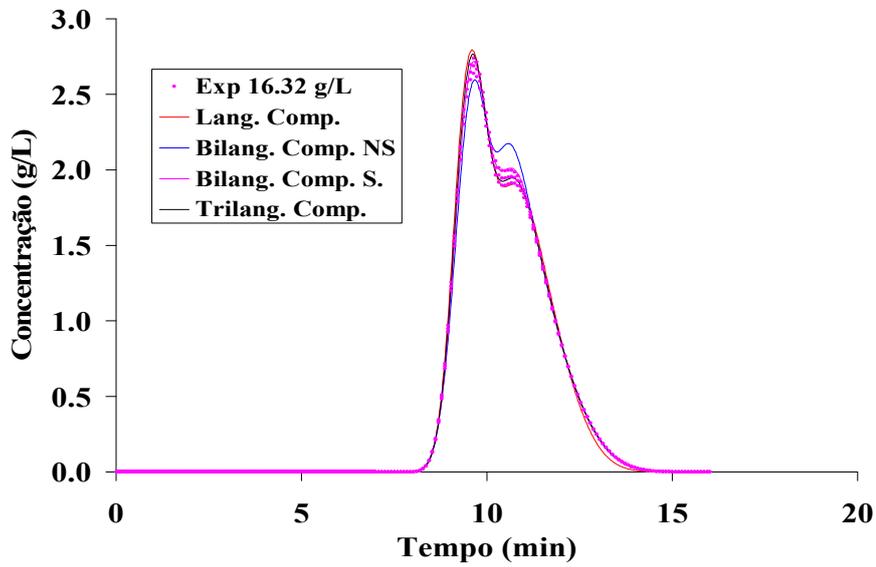


Figura 7.55 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 2º experimentos planejados.

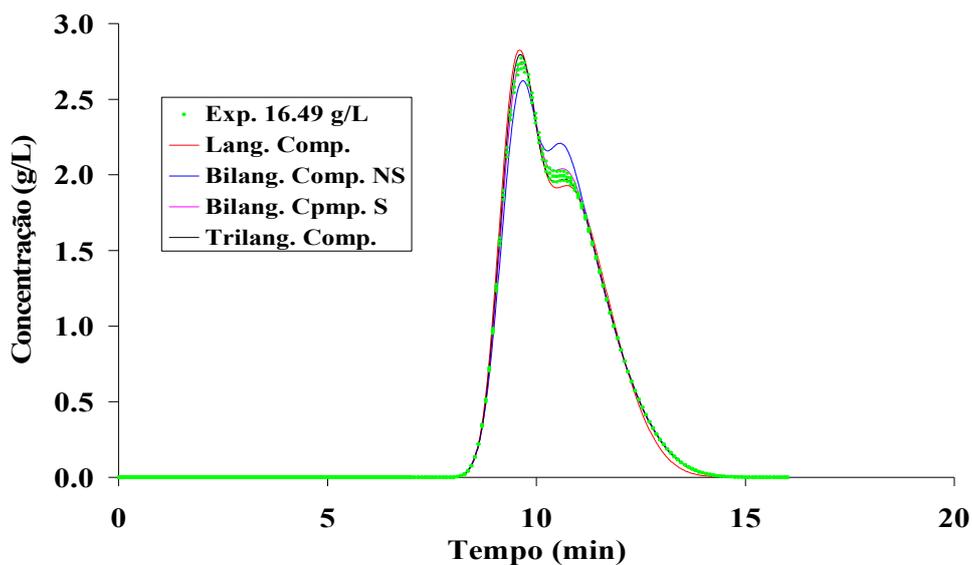


Figura 7.56 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 3º experimento planejado.

Utiliza-se a seguir uma outra abordagem, considerando agora duas variáveis de entrada; ou seja, supondo que cada um dos isômeros não esteja na forma racêmica, sendo possível agora variar as concentrações de cada um dos componentes de forma independente, dentro da faixa experimental adotada. Foi gerado novamente um conjunto inicial de experimentos, para concentrações de 5, 10 e 15 g/L para cada um dos componentes e um volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ .

As Tabelas 7.40 e 7.41 mostram os valores dos parâmetros estimados e os valores de probabilidade de cada modelo, respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 7.41 mostram que apenas os modelos de Bilangmuir competitivo seletivo e o Trilangmuir competitivo são prováveis para os dados do conjunto inicial de experimentos. A Figura 7.57 mostra os valores preditos pelos modelos de isotermas comparado com os dados pseudo experimentais.

Em função dos resultados obtidos, foi necessário o planejamento de mais dois experimentos seqüenciais, conforme pode ser observado nas Tabelas 7.43 e 7.45, referente aos valores de probabilidades para o conjunto inicial juntamente o 1º experimento e com o 1º e 2º experimentos planejados sequencialmente, respectivamente. Os valores dos parâmetros estimados para o conjunto inicial e com cada um dos experimentos seqüenciais são mostrados nas Tabelas 7.42 e 7.44. Um fato importante é que os experimentos planejados sequencialmente sugeriram valores diferentes de concentrações. Para o 1º experimento, as condições planejadas foram de

17 e 16 g/L do componente 1 e 2, respectivamente. Para o 2º experimento planejado as condições foram de 15.5 e 14 g/L do componente 1 e 2, respectivamente.

Tabela 7.40 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos.

<b>Modelo</b>	<b>LC</b>	<b>BLCNS</b>	<b>BLCS</b>	<b>TLC</b>
$\alpha_1$	6.4	17.2	16.4	18.2
$\theta_1$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$5.9 \cdot 10^{-2}$		$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		2.2	2.2	2.3
$\theta_3$		$5.4 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$3.1 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$1.5 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$1.4 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$3.8 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7.41 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos.

<b>Modelo</b>	<b>Função objetivo</b>	<b>Probabilidade absoluta</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
			<b>Inferior</b>	<b>Superior</b>
<b>LC</b>	5029.4	0.0	602.1	745.7
<b>BLCNS</b>	2098.5	0.0	600.2	743.6
<b>BLCS</b>	348.1	1.0	599.2	742.6
<b>TLC</b>	180.2	1.0	596.4	739.4

As Figuras 7.58 e 7.59, mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas comparado com os dados pseudo experimentais para o conjunto inicial de experimentos e o 1º experimento planejado. Já as Figuras 7.60 e 7.62, se referem aos resultados obtidos para o conjunto inicial de experimentos e o 1º e 2º experimentos planejados.

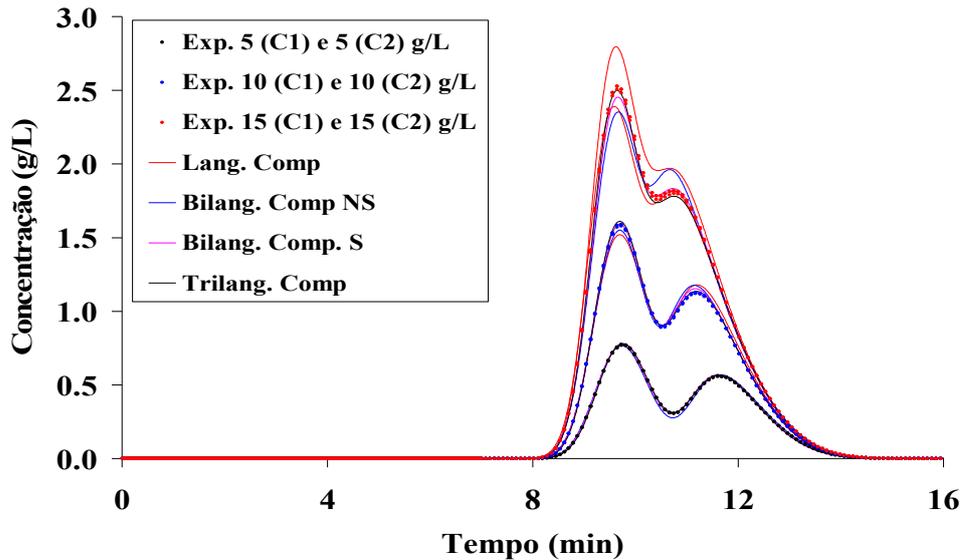


Figura 7.57 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos.

Tabela 7.42 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º experimento planejado.

Modelo	LC	BLCNS	BLCS	TLC
$\alpha_1$	13.1	14.6	18.8	21.0
$\theta_1$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$6.2 \cdot 10^{-2}$		$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		2.6	1.3	1.1
$\theta_3$		$1.7 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.7 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$1.3 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$2.0 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$5.0 \cdot 10^{-1}$

Como os modelos de Bilangmuir competitivo seletivo e o de Trilangmuir competitivo são prováveis, mais um experimento foi planejado sequencialmente na condição de 16.5 e 17 g/L do componente 1 e 2, respectivamente. Apesar desta nova condição não permitir realizar a discriminação de modelos, um outro modelo se tornou adequado para representar os dados pseudo experimentais: o modelo de Bilangmuir competitivo não seletivo, como mostra a Tabela 7.47. Os valores dos parâmetros

estimados para o conjunto inicial e 1°, 2° e 3° experimentos planejados sequencialmente são mostrados na Tabela 7.46.

Tabela 7.43 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1° experimento planejado.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	20601.5	0.0	815.9	981.9
BLCNS	1583.2	0.0	814.0	979.8
BLCS	197.7	1.0	813.0	978.8
TLC	206.1	1.0	810.2	975.6

As Figuras 7.63 e 7.66 mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas, comparados com os dados pseudo experimentais para o conjunto inicial de experimentos e o 1°, 2° e o 3° experimentos planejados.

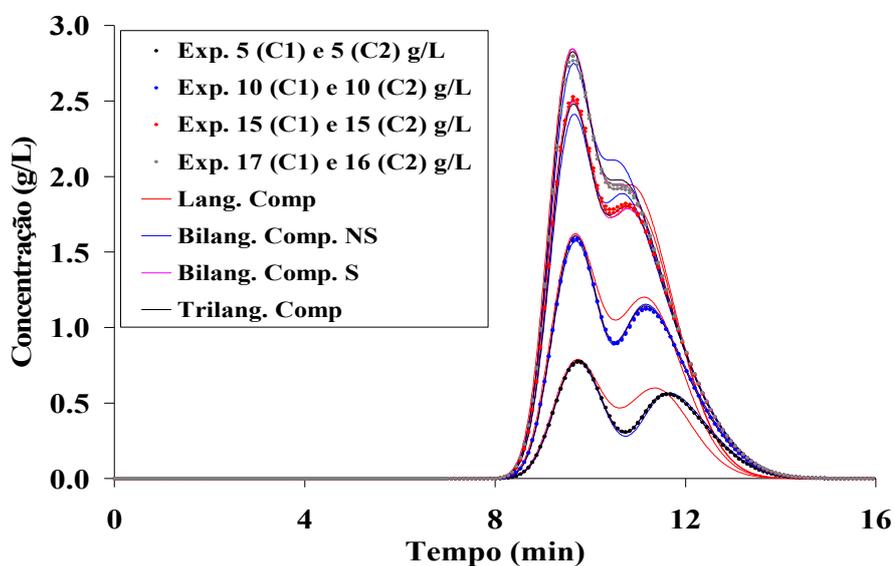


Figura 7.58 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1° experimento planejado.

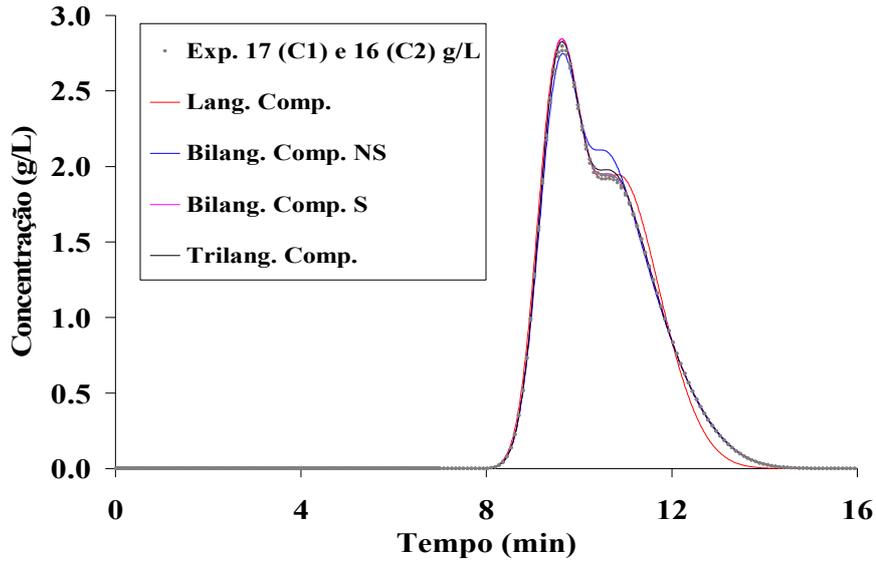


Figura 7.59 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1º experimento planejado.

Tabela 7.44 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º e 2º experimentos planejados.

Modelo	LC	BLCNS	BLCS	TLC
$\alpha_1$	7.2	17.5	18.0	18.8
$\theta_1$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.3 \cdot 10^{-1}$		$1.8 \cdot 10^{-2}$	$25 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		3.1	2.5	$9.4 \cdot 10^{-1}$
$\theta_3$		$2.7 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.4 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$4.5 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$3.0 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$1.6 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$3.7 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7.45 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1° e 2° experimentos planejados.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	4894.8	0.0	1031.1	1216.7
BLCNS	1234.2	0.0	1029.1	1214.6
BLCS	533.4	1.0	1028.2	1213.6
TLC	217.2	1.0	1025.3	1210.5

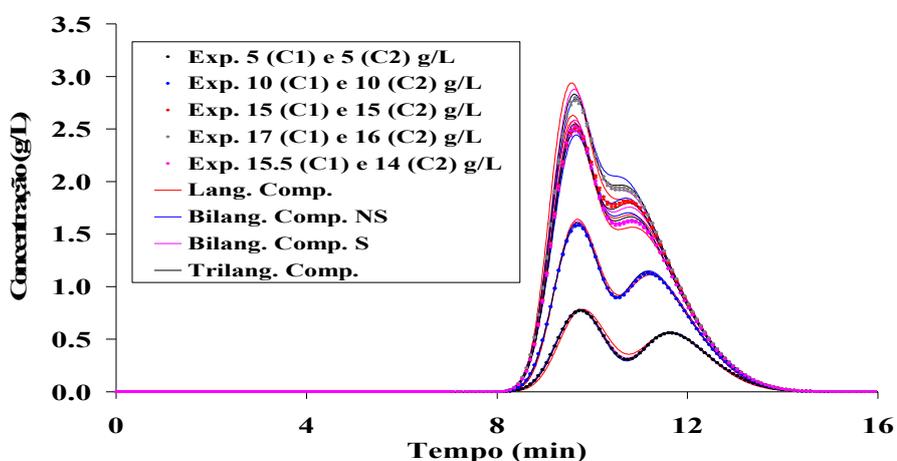


Figura 7.60 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1° e 2° experimento planejado.

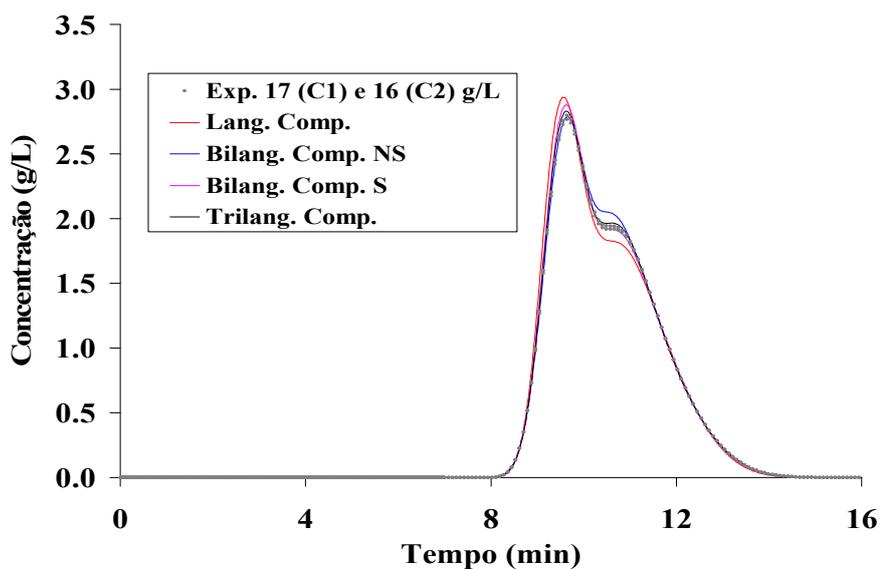


Figura 7.61 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1° experimento planejado.

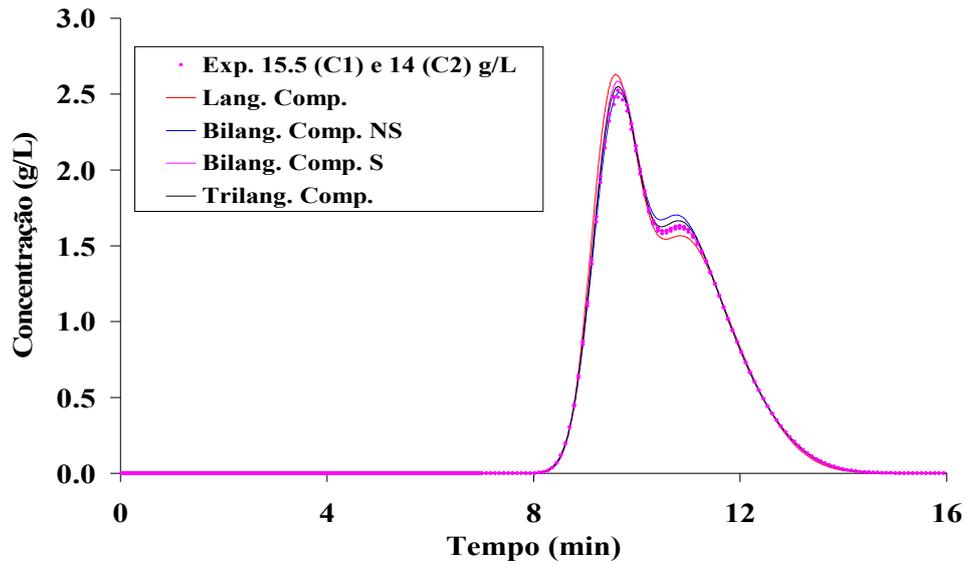


Figura 7.62 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 2º experimento planejado.

Tabela 7.46 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

Modelo	LC	BLCNS	BLCS	TLC
$\alpha_1$	8.1	10.2	20.5	18.7
$\theta_1$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.1 \cdot 10^{-1}$		$2.6 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		3.5	$8.2 \cdot 10^{-1}$	1.5
$\theta_3$		$3.2 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.2 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$3.0 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$1.5 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$3.4 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7.47 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	5664.7	0.0	1247.2	1450.6
BLCNS	538.0	1.0	1245.3	1448.5
BLCS	303.1	1.0	1244.3	1447.5
TLC	263.9	1.0	1241.4	1444.4

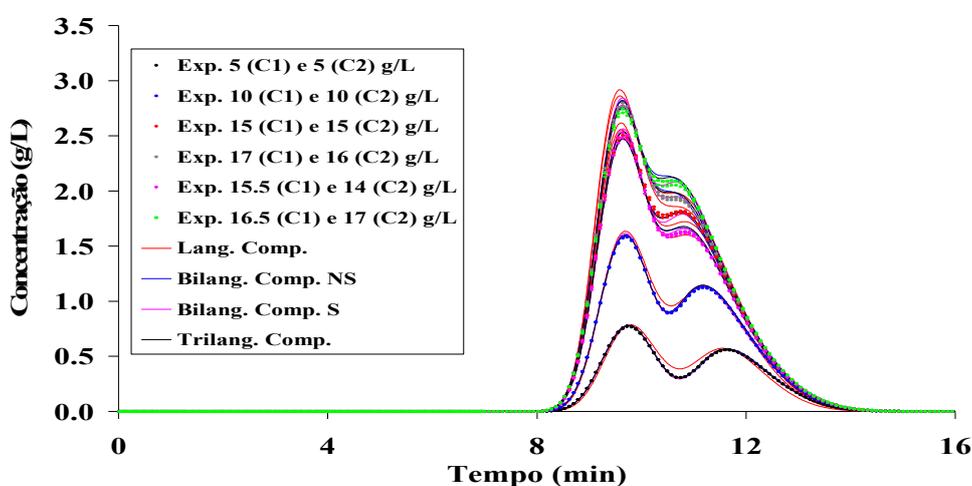


Figura 7.63 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º e 3º experimentos planejados.

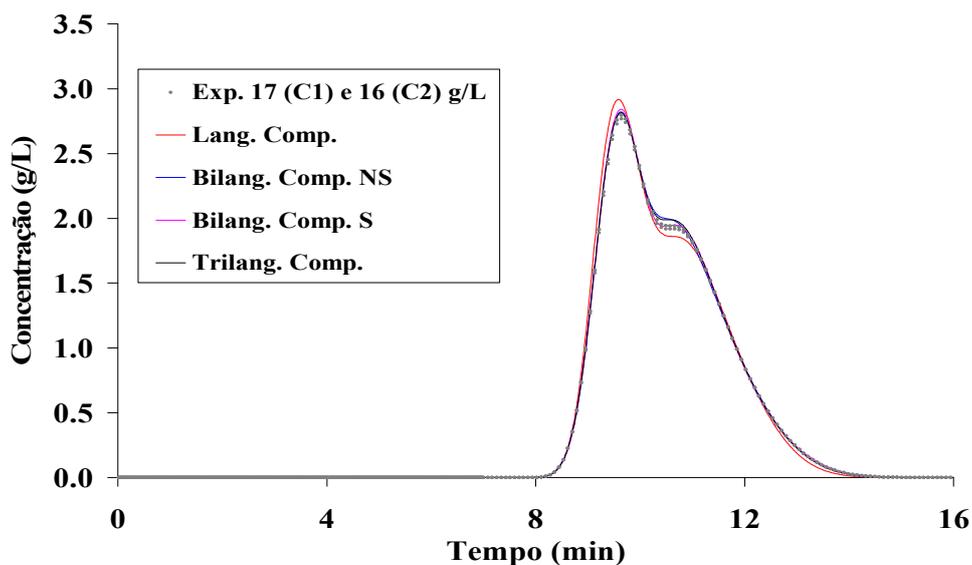


Figura 7.64 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1º experimento planejado.

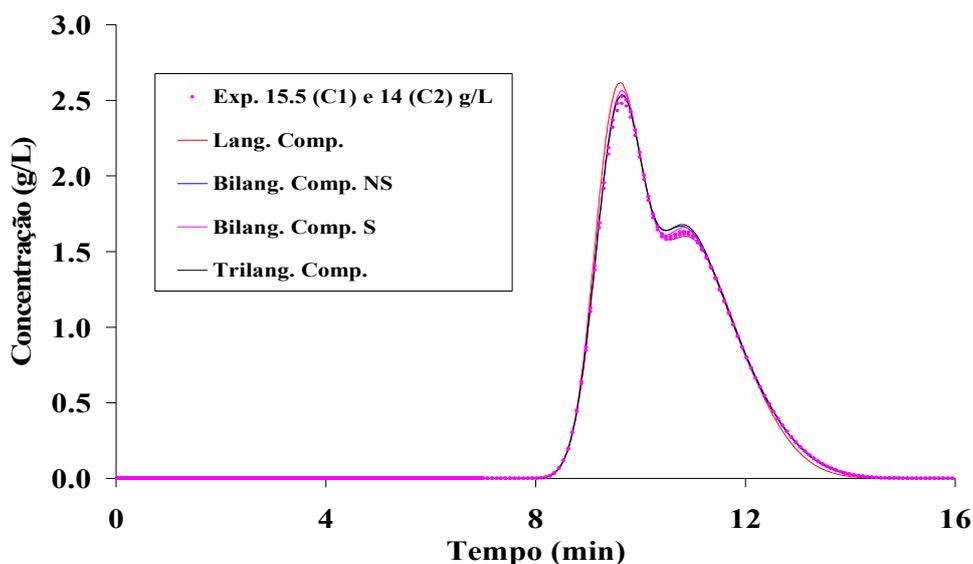


Figura 7.65 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 2º experimento planejado.

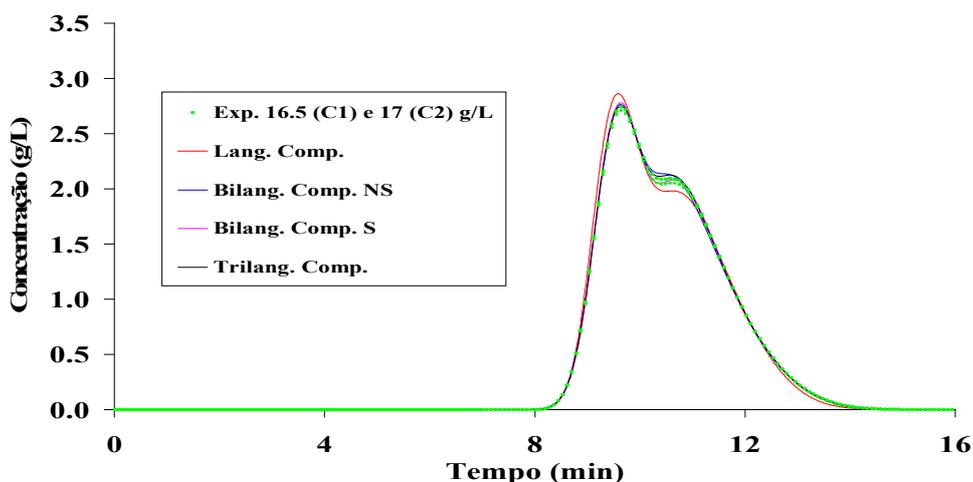


Figura 7.66 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 3º experimento planejado.

Diante dos resultados obtidos, um novo experimento foi planejado visando à discriminação dos modelos. A condição planejada foi de 10 e 17 g/L do componente 1 e 2, respectivamente; entretanto, não foi possível fazer a discriminação dos modelos, sendo que o modelo de Bilangmuir competitivo não seletivo ainda permaneceu como provável, como mostra a Tabela 7.49. Os valores dos parâmetros estimados para o conjunto inicial e 1º, 2º, 3º e 4º experimento planejados sequencialmente são mostrados

nas Tabelas 7.48. As Figuras 7.67 a 7.71 mostram os valores preditos pelos modelos de isotermas, comparados com os dados pseudo experimentais para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º, 3º e o 4º experimentos planejados.

Tabela 7.48 – Parâmetros estimados dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º, 3º e 4º experimentos planejados.

<b>Modelo</b>	<b>LC</b>	<b>BLCNS</b>	<b>BLCS</b>	<b>TLC</b>
$\alpha_1$	7.5	9.8	19.1	18.2
$\theta_1$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
$\theta_2$	$1.2 \cdot 10^{-1}$		$2.9 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_2$		3.6	$7.8 \cdot 10^{-1}$	1.6
$\theta_3$		$3.1 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
$\theta_4$		$2.1 \cdot 10^{-1}$	$6.1 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_3$				$3.0 \cdot 10^{-1}$
$\theta_5$				$1.6 \cdot 10^{-1}$
$\theta_6$				$3.9 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7.49 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º, 3º e 4º experimentos planejados.

<b>Modelo</b>	<b>Função objetivo</b>	<b>Probabilidade absoluta</b>	<b>Intervalo do <math>\chi^2</math></b>	
			<b>Inferior</b>	<b>Superior</b>
<b>LC</b>	8588.0	0.0	1247.2	1450.6
<b>BLCNS</b>	538.2	1.0	1245.3	1448.5
<b>BLCS</b>	386.8	1.0	1244.3	1447.5
<b>TLC</b>	472.9	1.0	1241.4	1444.4

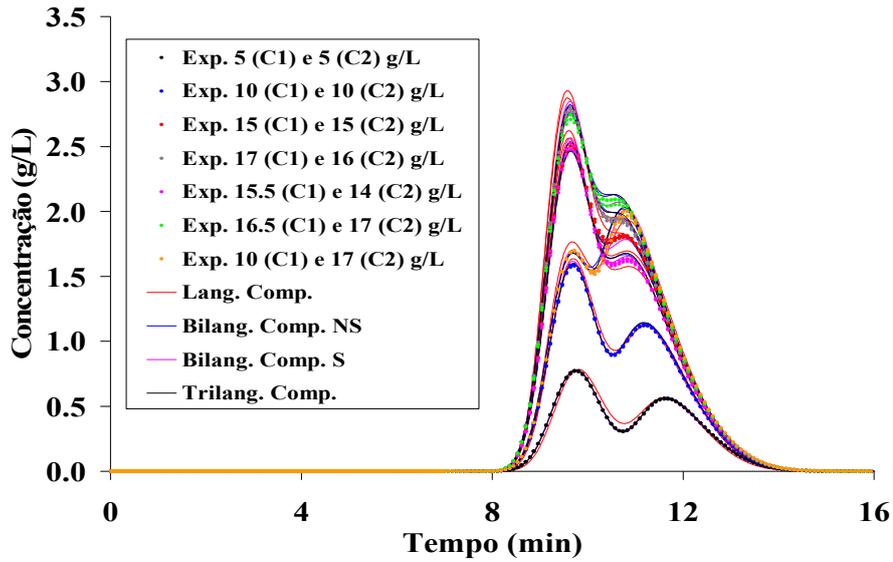


Figura 7.67 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o conjunto inicial de experimentos e o 1º, 2º, 3º e 4º experimentos planejados.

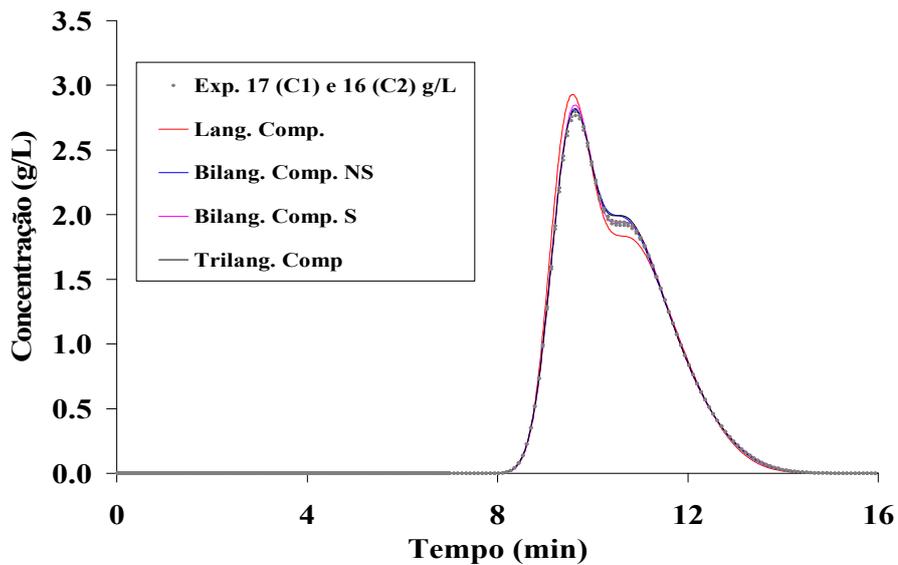


Figura 7.68 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 1º experimento planejado.

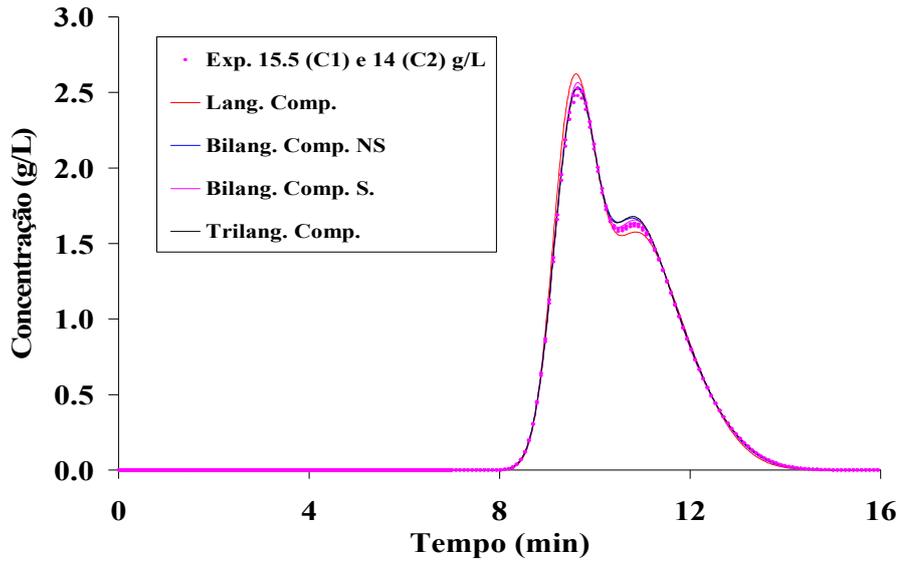


Figura 7.69 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 2º experimento planejado.

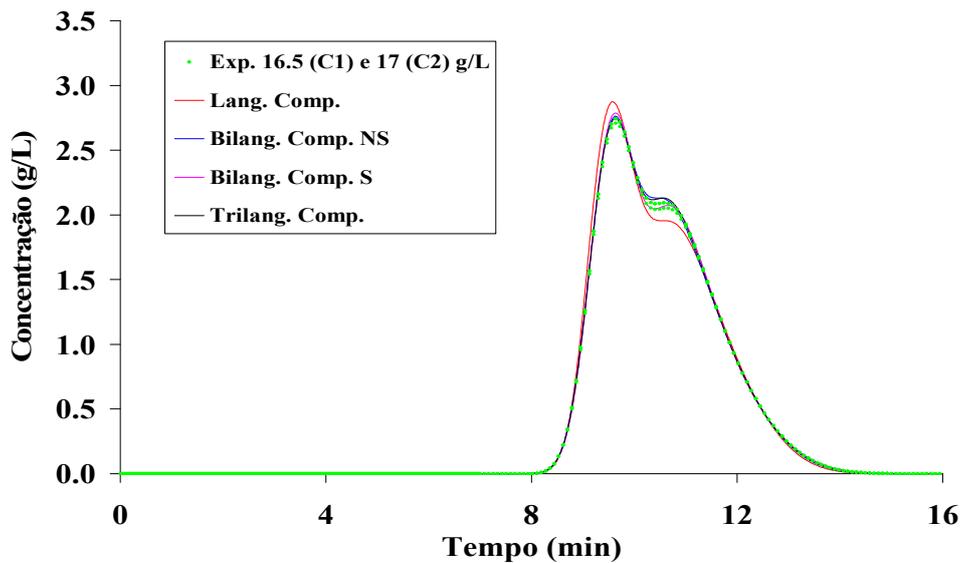


Figura 7.70 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 3º experimento planejado.

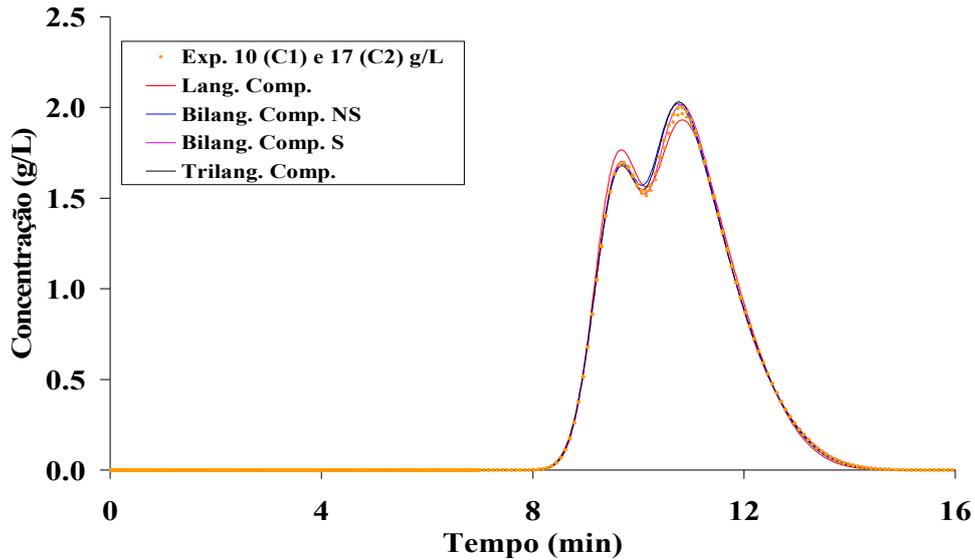


Figura 7.71 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para o 4º experimento planejado.

Novamente um novo pseudo experimento foi planejado sequencialmente, e a nova condição experimental foi para valores de concentração planejados anteriormente, que é a condição de 16 e 17 g/L, mostrando com isso que não foi possível realizar a discriminação de modelos.

Embora não tenha sido possível realizar a discriminação de modelos, vale ressaltar a importância dos resultados obtidos para a segunda abordagem, considerando duas 2 variáveis de entrada. Ao invés de promover a eliminação de modelos, houve a inclusão de mais modelos, mas isto só ocorreu devido a abordagem utilizada, considerando 2 variáveis de entrada. Entretanto, isto não ocorreu quando foi utilizado a primeira abordagem, considerando uma variável de entrada, e o modelo que foi incluído possui um parâmetro a menos que o modelo que foi utilizado para gerar os dados pseudo experimentais, o modelo de bilangmuir competitivo seletivo.

Assim, foi realizada uma nova estimação de parâmetros para 17 pseudo experimentos gerados pelo mesmo modelo usado até o momento, na faixa de 1 a 17 g/L (variação de 1 g/L), considerando apenas uma variável de entrada. Embora não tenha sido possível realizar a discriminação de modelos, estas estimações têm como objetivo verificar se mesmo realizando uma grande quantidade de experimentos, abrangendo toda a faixa experimental, modelos com número de parâmetros inferior ao utilizado para a geração de dados, irão se tornar prováveis.

A Tabela 7.50 mostra que apenas os modelos de Bilangmuir competitivo seletivo e o Trilangmuir competitivo são prováveis, assim como também mostram as Figuras 7.72 e 7.73, referentes a comparação entre os valores preditos por cada modelos com os dados pseudo experimentais.

Tabela 7.50 – Probabilidade absoluta, função objetivo e intervalo do  $\chi^2$  dos modelos de isotermas competitivas para o conjunto de 17 experimentos.

Modelo	Função objetivo	Probabilidade absoluta	Intervalo do $\chi^2$	
			Inferior	Superior
LC	12810.0	0.0	3651.8	3995.1
BLCNS	8416.3	0.0	3650.5	3993.2
BLCS	2779.9	1.0	3649.6	3992.2
TLC	2974.9	1.0	3646.7	3989.1

Isto mostra mais uma vez a importância das ferramentas de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos, além mostrar que quanto maior a flexibilidade de manuseio e independências das variáveis de entrada pode levar a seleção de modelos mais simples e com um pequena quantidade de experimentos.

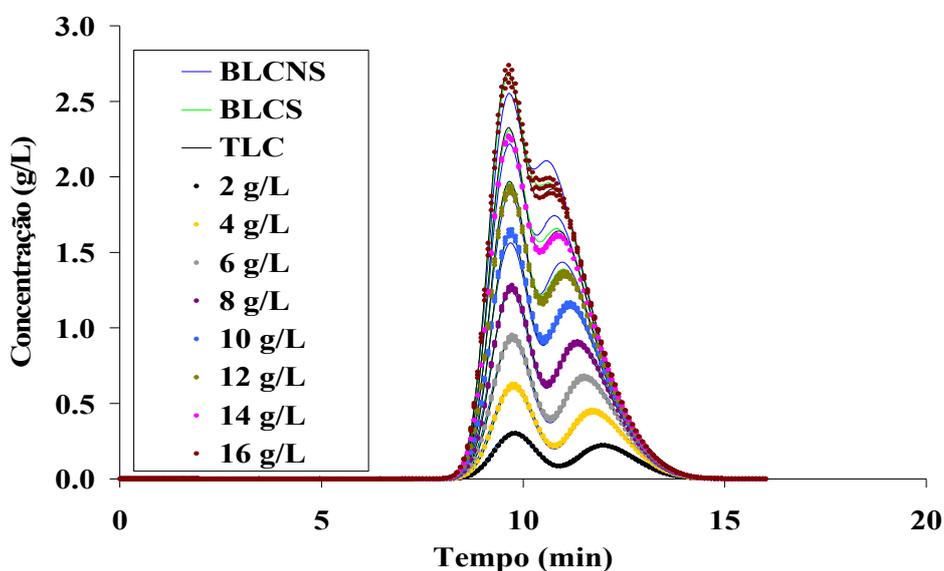


Figura 7.72 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para os experimentos pares do conjunto de 17 experimentos.

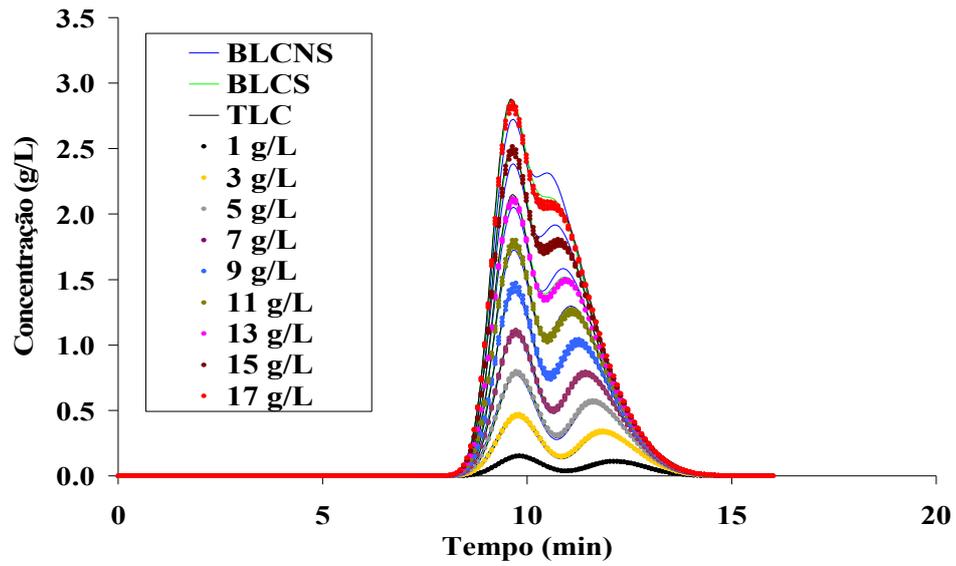


Figura 7.73 – Valores pseudo experimentais e preditos para cada modelo para os experimentos ímpares do conjunto de 17 experimentos.

## 8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram aplicadas técnicas de planejamento de experimentos para a discriminação de modelos e estimações de parâmetros em sistemas cromatográficos. Estas técnicas tiveram como objetivo esclarecer os diversos questionamentos levantados durante o desenvolvimento desta tese. Assim, as conclusões obtidas por este trabalho são apresentadas a seguir.

Os critérios utilizados pela literatura na área de cromatografia líquida preparativa apresentam muitas falhas, fazendo com que ocorra sempre a escolha de modelos super-parametrizados, além de atribuir significados físicos a estes parâmetros. O procedimento utilizado nesta tese para estimação de parâmetros e seleção de modelos mostra que é possível representar os dados experimentais por modelos mais simples, lembrando que, muitas vezes, mais de um modelo é capaz de representar os dados experimentais.

Além de mais de um modelo conseguir descrever os dados experimentais, nota-se que foi necessário a realização de um número grande experimentos, sem que ocorresse discriminação dos modelos de isotermas. Assim, no que diz respeito à discriminação de modelos em sistemas estáticos, os estudos mostraram que possível realizar a discriminação de modelos de isotermas individuais com 3 experimentos iniciais e mais 1 planejado sequencialmente, enquanto que para o caso de isotermas competitivas foi necessário a realização de um conjunto inicial com 5 experimentos e mais 2 experimentos planejados.

Os estudos apresentados para a determinação de isotermas individuais foram validados com a adsorção de corantes em carvão ativado. Neste cenário, observou-se também que a literatura aborda o assunto de forma errônea, sob o ponto de vista da estimação de parâmetros, uma vez que, no experimento de adsorção em tanque agitado (banho finito), as únicas variáveis de entrada são a concentração inicial, o volume da solução e massa de adsorvente. Nesse caso, a concentração de equilíbrio é a única variável de saída; assim, a quantidade adsorvida não deve ser encarada como uma variável de saída para o caso dos experimentos em tanque agitado. Esta só pode ser obtida por meio de inferência, a partir de um modelo baseado em balanços de massa no frasco de adsorção. Outro resultado importante está relacionado à importância de uma

caracterização adequada dos erros experimentais, e que para este caso, foi possível obter um redução em torno de até 58 mil vezes da variância experimental.

Quanto ao cenário dinâmico, observou-se que a estimação de parâmetros para este cenário também possui falhas, que estão relacionadas às hipóteses utilizadas para a formulação do problema de estimação, admitindo que os experimentos são realizados de forma independente, caracterizando assim a ausência de correlação entre os dados experimentais, o que não é verdade para experimentos dinâmicos. Através da propagação de erros, foi possível provar a influência da correlação entre os dados experimentais sobre o cálculo das incertezas paramétricas, mostrando que estas incertezas podem atingir valores 4 a 5 vezes maiores, quando a correlação é desprezada. Por fim, os resultados apresentados para a discriminação de modelos de isotermas competitivas utilizando o método inverso mostraram como as variáveis de entrada podem influenciar durante os procedimentos de discriminação de modelos.

Assim, os resultados obtidos por este trabalho mostram as contribuições dadas aos cenários de cromatografia e da estimação de parâmetros. Entretanto, ainda há muito a fazer e contribuir com estes cenários, assim, são mostradas a seguir algumas sugestões de trabalhos futuros.

*Realizar a validação dos critérios apresentados para determinação de isotermas competitivas no banho finito e em colunas de separação.*

*Realizar experimentos de pulso na coluna com réplicas, e assim, realizar a reconciliação dos dados, usando o método inverso, conforme mencionado no Capítulo 7.*

*Comparar e discriminar modelos de isotermas individuais para um mesmo sistema, realizando experimentos com réplicas e utilizando diferentes métodos de obtenção de isotermas: análise frontal, método das perturbações, eluição por pontos característicos e método inverso.*

*Determinar isotermas competitivas utilizando o método inverso, utilizando como variáveis de entrada a concentração de cada componente e o volume de injeção.*

## 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, T., GUIOCHON, G., 2006a, “Effect of the mobile phase composition on the adsorption behavior of tryptophan in reversed-phase liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 1114, pp. 111–122.

AHMAD, T., GUIOCHON, G., 2006b, “Effect of temperature on the adsorption behavior of tryptophan in reversed-phase liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 1129, pp. 174–188.

AHMAD, T., GUIOCHON, G., 2007, “Numerical determination of the adsorption isotherms of tryptophan at different temperatures and mobile phase compositions”, *Journal of Chromatography A*, v. 1142, pp. 148–163.

AJMAL, M., RAO, R. K. A., AHMAD, R., AHMAD, J., 2000, “Adsorption studies on *Citrus reticulata* \_fruit peel of orange: removal and recovery of Ni\_II from electroplating wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 79, pp. 117–131.

ALBERTON, A. L., 2010, *Estimação de parâmetros e planejamento de experimentos: estudo de incertezas e funções de informação*, Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P. A., 2003, “Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu”, *Bioresource Technology*, v. 88, pp. 143–15.

ALLEN, S.J., MCKAY, G., PORTER, J.F., 2004, “Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, pp. 322–333.

ANDRZEJEWSKA, A., GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2009, “Investigation of the adsorption mechanism of a peptide in reversed phase liquid chromatography, from pH

controlled and uncontrolled solutions”, *Journal of Chromatography A*, v. 1216, pp. 3392-4004.

ANDRZEJEWSKA, A., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G., 2009, “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, pp. 1067-1083.

ARNELL, R., FORNSTEDT, T., 2006, “Validation of the tracer-pulse method for multicomponent liquid chromatography, a classical paradox revisited”, *Analytical Chemistry*, v. 76, pp. 4615-4623.

ARNELL, R., FORSSÉN, P., FORNSTEDT, T., 2005, “Accurate and rapid estimation of adsorption isotherms in liquid chromatography using the inverse method on plateaus”, *Journal of Chromatography A*, v. 1099, pp. 167–174.

ASNIN, L., KACZMARSKI, K., FELINGER, A., GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2006, “Adsorption of the enantiomers of 3-chloro-1-phenyl-propanol on silica-bonded chiral quinidine carbamate”, *Journal of Chromatography A*, v. 1101, pp. 158–170.

ASNIN, L., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G., 2007, “Empirical development of a binary adsorption isotherm based on the single-component isotherms in the framework of a two-site model”, *Journal of Chromatography A*, v. 1138, pp. 158–168.

ATKINSON, A.C., 1978, “Posterior probabilities for choosing a regression model”, *Biometrika*, v. 65, pp. 39-48.

ATKINSON, A.C., FEDOROV, V.V., 1975a, “The design of experiments for discriminating between two rival models”, *Biometrika*, v. 62, pp. 57-70.

ATKINSON, A.C., FEDOROV, V.V., 1975b, “Optimal design: experiments for discriminating between several models”, *Biometrika*, v. 62, pp. 289-303.

BARD, Y., 1974, *Nonlinear parameter estimation*. San Diego, Academic Press.

BARRETO JR, A. G., 2002, *Modelagem e simulação da adsorção de lapachol em resina trocadora de íons*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

BARRETO JR, A. G., 2005, *Projeto de Sistemas Cromatográficos para a Separação de Lapachol*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

BEALE, E.M.L., 1960, “Confidence regions in non-linear estimation”, *Journal of the Royal Statistical Society B*, v. 22, pp. 41-88.

BISCAIA JR, E. C., 1992, “O método dos resíduos ponderados com aplicação em simulação de processos”, In: *XV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional – CNMAC*, São Carlos, SP.

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., 1967, “Discrimination among mechanistic models”, *Technometrics*, v. 9, pp. 57-71

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J. S., 1978, *Statistics for experimenters*. New York, John Wiley & Sons.

BUZZI-FERRARIS G., FORZATTI, P., CANU, P., 1990, “An improved version of a sequential design criterion for discriminating among rival multiresponse models”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, pp. 447-481.

BUZZI-FERRARIS G., FORZATTI, P., EMIG, G., HOFMANN, H., 1984, “Sequential experimental design for model discrimination in the case of multiple responses”, *Chemical Engineering Science*, v. 39, pp. 81-85.

BUZZI-FERRARIS, G., 1999, “Planning of experiments and kinetic analysis”, *Catalysis Today*, v. 52, pp. 125-132.

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

CAREY, G. F., FINLAYSON, B. A., 1975, "Orthogonal Collocation on Finite Elements", *Applied Mathematics and Computations*, v. 180, pp. 516-523.

CERQUEIRA, H.S., RAWET, R., PINTO, J.C., 1999, "The influence of experimental errors during laboratory evaluation of FCC catalysts", *Applied Catalysis A*, v. 181, pp. 209-220.

CHO, H., OH, D., KIM, K., 2005, "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, pp. 187-195.

COOK, R. D., WEISBERG, S. 1982, "Diagnostics for Heteroscedasticity in Regression", *Biometrika*, v. 70, n. 1, pp. 1-10.

COX, G. B., 2005, *Preparative Enantioselective Chromatography*, 1 ed, India, Blackwell Publishing LTD.

DARIVA, C., OLIVEIRA, J.V., PINTO, J.C., 1998, "Experimental design for model discrimination of thermodynamic models", *Fluid Phase Equilibria*, v. 146, pp. 35-50.

DONALDSON, J.R., SCHNABEL, R.B., 1987, "Computational experience with confidence regions and confidence intervals for nonlinear least squares", *Technometrics*, v.29, pp. 67-82.

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

FEDOROV, V. V., 1972, *Theory of Optimal Experiments*, Nova York, Academic Press.

FEDOROV, V.V., PAZMAN, A., 1968, “Design of physical experiments”, *Fortschritte der Physik*, v. 16, pp. 325-355.

FELINGER, A., CAVAZZINIA, A., GUIOCHON, G., 2003, “Numerical determination of the competitive isotherm of enantiomers”, *Journal of Chromatography A*, v. 986, pp. 207–225.

FELINGER, A., ZHOU, D., GUIOCHON, G., 2003, “Determination of the single component and competitive adsorption isotherms of the 1-indanol enantiomers by the inverse method”, *Journal of Chromatography A*, v. 1005, pp. 35–49.

FORSSÉN, P., LINDHOLM, J., FORNSTEDT, T., 2003, “Theoretical and experimental study of binary perturbation peaks with focus on peculiar retention behaviour and vanishing peaks in chiral liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 991, pp. 31-45.

FROMENT, G.F., 1975, “Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis”, *AIChE Journal*, v. 21, pp. 1041-1057.

GAO, W., ENGELL, S., 2005, “Estimation of general adsorption isotherms from chromatograms”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, pp. 2242–2255.

GEDICKE, K., TOMUSIAK, M., ANTOS, D., SEIDEL-MORGENSTERN, A., 2005, “Analysis of applying different solvents for the mobile phase and for sample injection”, *Journal of Chromatography A*, v. 1092, pp. 142–148.

GRABE, M., 2010, *Generalized gaussian errors*, Berlin, Springer-Verlag.

GRITTI, F., CAVAZZINI, A., MARCHETTI, N., GUIOCHON, G., 2007, “Comparison between the efficiencies of columns packed with fully and partially porous C18-bonded silica materials”, *Journal of Chromatography A*, v. 1157. pp. 289–303.

GRITTI, F., GOTMAR, G., STANLEY, B. J., GUIOCHON, G., 2003, "Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography", *Journal of Chromatography A*, v. 988, pp. 185–203.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2004a, "Accuracy and precision of adsorption isotherm parameters measured by dynamic HPLC methods", *Journal of Chromatography A*, v. 23, pp. 159-170.

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

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2004c, "Effect of the ionic strength of salts on retention and overloading behavior of ionizable compounds in reversed-phase liquid chromatography I. XTerra-C18", *Journal of Chromatography A*, v. 1033, pp. 43–55.

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

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2004e, "Influence of a buffered solution on the adsorption isotherm and overloaded band profiles of an ionizable compound", *Journal of Chromatography A*, v. 1028, pp. 197–210.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2005a, "Critical contribution of nonlinear chromatography to the understanding of retention mechanism in reversed-phase liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, v. 1099, pp. 1–42.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2005b, "Separation mechanism of nortriptyline and amytriptyline in RPLC", *Journal of Chromatography A*, v. 1090, pp. 39–57.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2005c, "Systematic errors in the measurement of adsorption isotherms by frontal analysis Impact of the choice of column hold-up

volume, range and density of the data points”, *Journal of Chromatography A*, v. 1097, pp. 98–115.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2005d, “The adsorption mechanism of nortryptiline on C18-bonded Discovery”, *Journal of Chromatography A*, v. 1095, pp. 27–39.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2006a, “Adsorption mechanisms and effect of temperature in reversed-phase liquid chromatography. meaning of the classical van’t hoff plot in chromatography”, *Analytical Chemistry*, v. 78, pp. 4642-4653.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2006b, “Adsorption mechanism in reversed-phase liquid chromatography Effect of the surface coverage of a monomeric C18-silica stationary phase”, *Journal of Chromatography A*, v. 1115, pp. 142–163.

GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2006c, “Influence of the degree of coverage of C18-bonded stationary phases on the mass transfer mechanism and its kinetics”, *Journal of Chromatography A*, v. 1128, pp. 45–60.

GRITTI, F., PIATKOWSKI, W., GUIOCHON, G., 2002, “Comparison of the adsorption equilibrium of a few low-molecular mass compounds on a monolithic and a packed column in reversed-phase liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 978, pp. 81–107.

GU T., 1997, *Mathematical modeling and scale-up of liquid chromatography*, Ed. Springer-Verlag.

GUIOCHON, G., 2002, “Preparative liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 965, pp. 129–161.

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

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

GUIOCHON, G., SHIRAZI, S. G., KATTI, A. M., 1994, *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, 1 ed, Academic Press, United Kingdom.

GUPTA, V.K., ALI, I., SUHAS, B., MOHAN, D., 2003, "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 265, pp. 257–264.

HALPERIN, M., 1963, "Confidence interval estimation in non-linear regression", *Journal of the Royal Statistical Society B*, v. 25, pp. 330-333.

HAMDAOUI, O., 2006, "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick", *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, pp. 264–273.

HARTLEY, H.O., 1964, "Exact confidence regions for the parameters in non-linear regression laws", *Biometrika*, v. 51, pp. 347-353.

HILL, P.D.H., 1978, "A review of experimental design procedures for regression model discrimination", *Technometrics*, v. 20, pp. 15-21.

HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G., 2002, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, pp. 1–33.

HUNTER W.G., REINER, A.M., 1965, "Design for discriminating between two rival models", *Technometrics*, v. 7, pp. 307-323.

KACZMARSKI, K., 2007, "Estimation of adsorption isotherm parameters with inverse method - Possible problems", *Journal of Chromatography A*, v. 1176, pp. 57–68

KARADAG, D., KOC, Y., TURAN, M., ARMAGANC, B., 2006, "Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, pp. 604–609.

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

KIM, H., GRITTI, F., GUIOCHON, G., 2004, "Effect of the temperature on the isotherm parameters of phenol in reversed-phase liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, v. 1049, pp. 25–36.

KIM, H., GUIOCHON, G., 2005a, "Adsorption on Molecularly Imprinted Polymers of Structural Analogues of a Template. Single-Component Adsorption Isotherm Data", *Analytical Chemistry*, v. 77, pp. 6415-6425.

KIM, H., GUIOCHON, G., 2005b, "Thermodynamic functions and intraparticle mass transfer kinetics of structural analogues of a template on molecularly imprinted polymers in liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, v. 1097, pp. 84–97.

KIM, H., GUIOCHON, G., 2005c, "Thermodynamic Studies on the Solvent Effects In Chromatography on Molecularly Imprinted Polymers. 1. Nature of the Organic Modifier", *Analytical Chemistry*, v. 77, pp. 1708-1717.

KIM, H., GUIOCHON, G., 2005d, "Thermodynamic Studies of the Solvent Effects in Chromatography on Molecularly Imprinted Polymers. 3. Nature of the Organic Mobile Phase", *Analytical Chemistry*, v. 77, pp. 2496-2504.

KIM, H., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G., 2006a, "Isotherm parameters and intraparticle mass transfer kinetics on molecularly imprinted polymers in acetonitrile/buffer mobile phases", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 5249-5267.

KIM, H., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G., 2006b, “Thermodynamic analysis of the heterogenous binding sites of molecularly imprinted polymers”, *Journal of Chromatography A*, v. 1101, pp. 136–152.

KUMAR, K. V. KUMARAN, A., 2005, “Removal of methylene blue by mango seed kernel powder”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, pp. 83–93.

KUMAR, K. V., 2006, “Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, pp. 197–202.

KUMAR, K. V., PORKODI, K., ROCHA, F., 2008, “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, pp. 794-804

KUMAR, K. V., RAMAMURTHI, V., SIVANESAN, S., 2005, “Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, pp. 14–21.

KUMAR, K. V., SIVANESAN, S., 2005, “Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, pp. 288–292.

LAPIDUS, L., AMUNDSON, N. R., 1952, “Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns”, *Journal Physics Chemistry*, v. 56, pp. 984-988.

LARENTIS, A.L., BENTES JR., A.M.P., RESENDE, N.S., SALIM, V.M.M., PINTO, J.C., 2003, “Analysis of experimental errors in catalytic tests for production of synthesis gas”, *Applied Catalysis A*, v. 242, pp. 365-379.

LEE, J. G., LEE, W. C., WANG, F. S., 1997, "Simulation of pH elution in high-performance affinity chromatography using non-porous adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, v. 65, pp. 175-186.

LIN, B., GUIOCHON, G., 1989, "Numerical simulation of chromatographic band profiles at large concentrations: leng of space increment and height equivalent to a theoretical plate", *Separation Science and Technology*, v. 24, n. 1 e 2, pp. 31-40.

LINDHOLM, J., FORSSÉN, P., FORNSTEDT, T., 2004a, "Validation of the accuracy of the perturbation peak method for determination of multicomponent adsorption isotherm parameters in LC", *Analytical Chemistry*, v. 76, pp. 5472-5478.

LINDHOLM, J., FORSSÉN, P., FORNSTEDT, T., 2004b, "Validation of the accuracy of the perturbation peak method for determination of single and binary adsorption isotherm parameters in LC", *Analytical Chemistry*, v. 76, pp. 4856-4865.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K., 2006, "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Dyes and Pigments*, v. 69, pp. 210-223.

MANE, V. S., MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., 2007, "Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution", *Dyes and Pigments*, v. 73, pp. 269-278

MARTIN, A. J. P., SYNGE, R. L. M., 1941, "A new form of chromatogram employing two liquid phase", *Biochemistry Journal*, v. 35, pp. 1358-1358.

MIYABE, K., ANDOB, M., ANDOB, N., GUIOCHON, G., 2008, "External mass transfer in high performance liquid chromatography systems", *Journal of Chromatography A*, v. 1210, pp. 60-67.

MIYABE, K., GUIOCHON, G., 2003, "Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography", *Journal of Separation Science*, v. 26, pp. 155-173.

MOHAN, D., SINGH, K. P., 2002, “Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste”, *Water Research*, v. 36, pp. 2304–2318.

NAMASIVAYAM, C., KAVITHA., D, 2002, “Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste”, *Dyes and Pigments*, v. 54, pp. 47–58.

NCIBI, M. C., MAHJOUR, B., SEFFEN, M., 2007, “Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, pp. 280–285.

NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2002, “Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 255, pp. 64–74.

NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2003, “Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan”, *Chemosphere*, v. 52, PP. 1021–1030.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W., SANTOS, T.J., 1993, 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.

OLIVEIRA J.A., GAMBETTA, R. e PINTO, J.C., Pega Ponto Versão 1.0, registrado no INPI sob No 00071903, em Janeiro de 2006.

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

PARAB, H., JOSHI, S., SHENOY, N., LALI, H., SARMA., SUDERSANAN, M., 2006, "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith", *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 609-615.

PETZOLD, L. R., 1989, "DASSL code, version 1989", Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94559.

PINTO, J. C., LAGE, P. L. C., 2001, *Métodos numéricos em problemas de engenharia química*. Rio de Janeiro, E-Papers.

PORKODI, K., KUMAR, K. V., 2007, "Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems", *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, pp. 311–327.

PRITCHARD, D.J., BACON, Q.W., 1978, "Prospects for reducing correlations among parameter estimates in kinetic models", *Chemical Engineering Science*, v. 33, pp. 1539-1543.

RATKOWSKY, A.D., 1990, *Handbook of Nonlinear Regression Models*. New York, Marcel Dekker.

RAWET, R., CERQUEIRA, H.S., PINTO, J.C., 2001, "The influence of covariances during laboratory evaluation of FCC catalyst", *Applied Catalysis A*, v. 207, pp. 199-209.

REILLY, P.M., 1970, "Statistical methods in model discrimination", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 48, pp. 168-173.

RIBEIRO, R. C., MICHALKIEWICZ, E. L., FIGUEIREDO, B. C., 2000, "Adrenortical tumor in children", *Braz. J. Med. Biol. Res.*, v. 33, pp. 1225-1234.

SAMUELSSON, J., ARNELL, R., DIESSSEN, J S., TIBBELIN, J., PAPTCHIKHINE, A., FORNSTEDT, T., SJÖRBEG, P J R., 2008, "Development of the tracer-pulse method for adsorption studies of analyte mixtures I liquid chromatography utilizing mass spectrometric detection", *Analytical Chemistry*, v. 80, pp. 2105-2112.

SCHMIDT-TRAUB, H., 2005, *Preparative Chromatography: of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents*, 1 ed, Germany, Wiley.

SCHWAAB, M., 2005, *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.

SCHWAAB, M., 2007, *Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento seqüencial de experimentos*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E.C., MONTEIRO, J.L., PINTO, J.C., 2008, "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.

SCHWAAB, M., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, "Sequential experimental design for model discrimination: Taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 2408-2419.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro, E-Papers.

SCHWAAB, M., SILVA, F. M., QUEIPO, C. A., BARRETO Jr., A. G., NELE, M., PINTO, J. C., 2006, "A New Approach for Sequential Experimental Design for Model Discrimination", *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 17, pp. 5791-5806.

SEIDEL-MORGENSTERN, A., 2004, “Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms”, *Journal of Chromatography A*, v. 1037, pp. 255-272.

SHI, Y., EBERHART, R., 1998, “A modified particle swarm optimizer”. In: Proc. Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, pp. 69-73.

SILVA JUNIOR, I. J., 2006, *Separação Cromatográfica dos Enantiômeros do Anestésico Bupivacaína e Projeto de Condições de Operação em Leito Móvel Simulado*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

SIONI, H., RIEKKOLA, M. L., NOVOTNY, M. V., 1992. “Chiral separation of basic drugs and quantitation of bupivacaine enantiomers in serum by capillary electrophoresis with modified cyclodextrin buffers”. *Journal of Chromatography*, v. 608, pp. 265-274.

SMITH, K., 1918, “On the standard deviations of adjusted and interpolated values of an observed polynomial function and its constants and the guidance they give towards a proper choice of the distributions of observations”, *Biometrika*, v. 12, pp. 1-85.

SRIVASTAVA, V. C., SWAMY, M. M., MALL, I. D., PRASAD, B., MISHRA, I. M., 2006, “Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 272. pp. 89–104.

TSALLIS, C., 1988, “Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics” *Journal of Statistical Physics*, v. 52, pp. 479-487.

VAN DEEMTER, J. J., ZUIDERWEG, F. J., KLINKENBERG, A., 1956, “Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography”, *Chemical Engineering Science*, v.5, 271.

VIEIRA, R. C., BISCAIA JR., E. C., 2000, “An overview of initialization approaches for differential-algebraic equations”, *Latin American Applied Research*, v. 30, pp. 303-313.

WANG, S., LI, H., XU, L., 2006, “Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 295, pp. 71–78.

WILLIAMS, E.J., 1962, “Exact fiducial limits in non-linear estimation”, *Journal of the Royal Statistical Society B*, v. 24, pp. 125-139.

WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., 2004, “Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses”, *Process Biochemistry*, v. 39, pp. 693–702.

XU, S., WANG, J., WU, R., WANG, J., LI, H., 2006, “Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch”, *Chemical Engineering Journal*, v. 117, pp. 161–167.

ZHANG, L., GEDICKE, K., KUZNETSOV, M.A., STAROVEROV, S.M., SEIDEL-MORGENSTERN, A., 2007, “Application of an eremomycin-chiral stationary phase for the separation of dl-methionine using simulated moving bed technology”, *Journal of Chromatography A*, v. 1162, pp 90–96

ZHOU, D., KACZMARSKI, K., CAVAZZINI, A., LIU, X., GUIOCHON, G., 2003, “Modeling of the separation of two enantiomers using a microbore column”, *Journal of Chromatography A*, v. 1020, pp.199–217.

# APÊNDICE A

## Curvas de Calibração dos Corantes

As Figuras A.1 e A.2 mostram as curvas de calibração no espectrofotômetro para o violeta cristal e azul de bromofenol, respectivamente.

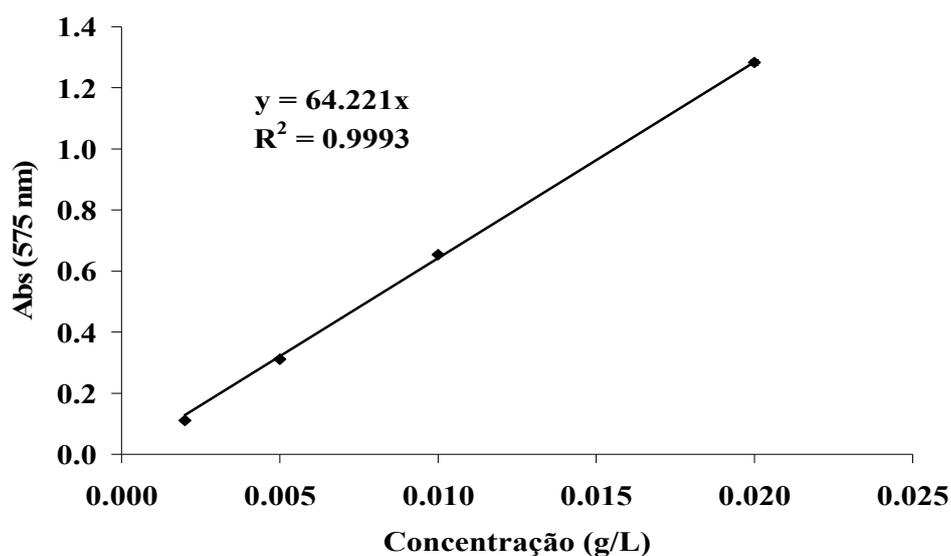


Figura A.1 – Curva de calibração para o corante violeta cristal.

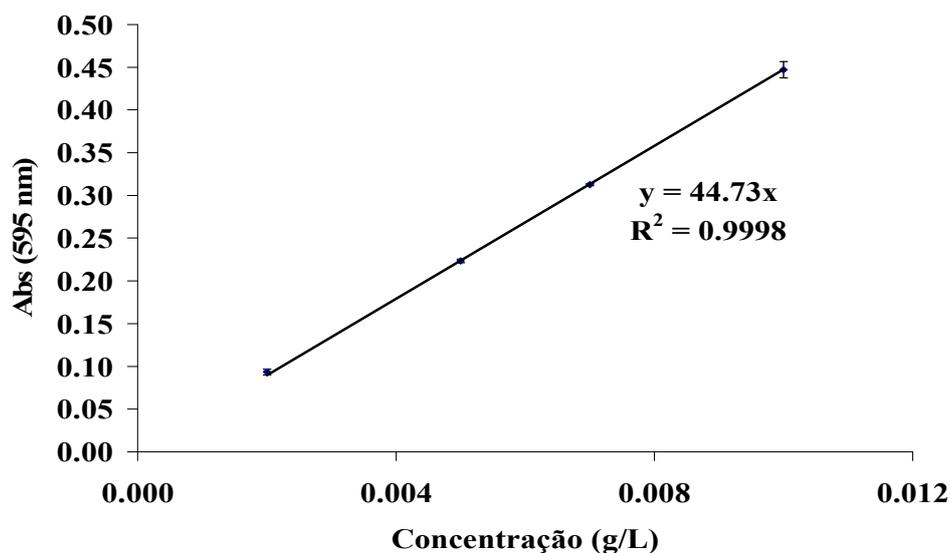


Figura A.2 – Curva de calibração para o corante azul de bromofenol.

# APÊNDICE B

## Elementos Finitos com Aproximações Parabólicas

De acordo com o método proposto, o domínio espacial deve ser dividido em  $2 \cdot N$  segmentos e a função desconhecida deve ser aproximada por uma função polinomial parabólica (polinômio de segundo grau) em cada segmento. Como domínio espacial ( $0 < z < 1$ ) é dividido em  $2 \cdot N$  segmentos,  $\Delta z$  é descrito por:

$$\Delta z = \frac{1}{2 \cdot N} \quad (\text{B.1})$$

sendo que cada ponto em  $z$ , como mostra a Figura B.1, é descrito por:

$$z_j = j \cdot \Delta z = \frac{j}{2 \cdot N}, \text{ para } j = 0, \dots, 2 \cdot N \text{ (total de } 2 \cdot N + 1) \quad (\text{B.2})$$

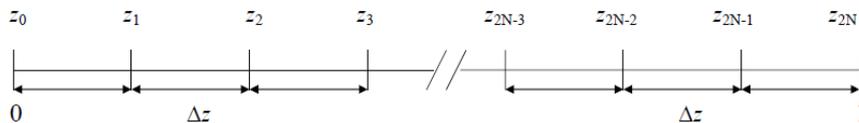


Figura B.1 - Discretização da variável espacial.

De forma análoga ao método de integração de *Simpson*, com cada conjunto de três pontos sucessivos aproxima-se o perfil de  $C(z, t)$  por uma parábola, na forma:

1ª Parábola (1º subintervalo): composto pelos pontos:  $z_0, z_1$  e  $z_2$ ;

2ª Parábola (2º subintervalo): composto pelos pontos:  $z_2, z_3, z_4$ ;

3ª Parábola (3º subintervalo): composto pelos pontos:  $z_4, z_5, z_6$ ;

...

$i$ ª Parábola ( $j$ º subintervalo): composto pelos pontos:  $z_{2j-2}, z_{2j-1}, z_{2j}$ ;

...

$N$ ª Parábola ( $N$ º subintervalo): composto pelos pontos:  $z_{2N-2}, z_{2N-1}, z_{2N}$ ;

Definindo-se um elemento  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ) como o domínio composto por três pontos  $z$ , conforme mostrado na Figura B.2, o domínio original pode ser dividido em  $N$  elementos com os seguintes *pontos nodais* (●):

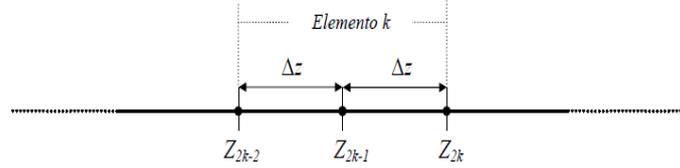


Figura B.2 - Discretização do espaço, elemento  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ).

Re-escalando-se neste subintervalo a variável espacial  $z$  com auxílio da relação:

$$\xi = \frac{z - z_{2k-1}}{z_{2k} - z_{2k-1}} = 2 \cdot N (z - z_{2k-1}), \text{ onde: } \begin{cases} z_{2k-2} \xrightarrow{1^\circ \text{ pt. nodal}} \xi = -1 \\ z_{2k-1} \xrightarrow{2^\circ \text{ pt. nodal}} \xi = 0 \\ z_{2k} \xrightarrow{3^\circ \text{ pt. nodal}} \xi = +1 \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

a discretização no espaço utilizando as variáveis re-escaladas, fica na forma mostrada na Figura B.3.

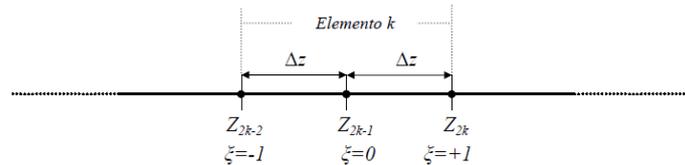


Figura B.3 - Discretização do espaço com a variável re-escalada.

Assim, as derivadas em relação à variável espacial re-escalada fica:

$$\frac{\partial C_i(z, \tau)}{\partial z} = 2 \cdot N \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial^2 C_i(z, \tau)}{\partial z^2} = 4 \cdot N^2 \frac{\partial^2 C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} \quad (\text{B.5})$$

Substituindo as Equações B.4 e B.5 nas Equações 5.10 a 5.13, obtém-se:

$$\frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} + 2 \cdot N \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \frac{4 \cdot N^2}{Pe} \frac{\partial^2 C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial q_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} \quad (\text{B.6})$$

$$\tau = 0, \quad C_i^{(j)}(\xi, 0) = C_{inicial}^{(j)}(\xi) \quad (\text{B.7})$$

$$z = 0, \quad -\frac{2 \cdot N}{Pe} \frac{\partial C_i^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=-1} + C_i^{(1)}(-1, \tau) = C_f(\tau) \quad (\text{B.8})$$

$$z = 1, \quad \frac{\partial C_i^{(N)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=+1} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Considerando em cada elemento  $j$  uma aproximação quadrática de  $C^{(j)}$  correspondente à aproximação linear de sua derivada espacial, tem-se:

$$\frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2}\right) p_{j-1}(\tau) + \left(\frac{1+\xi}{2}\right) p_j(\tau) \quad (\text{B.10})$$

onde

$$\frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=-1} = p_{j-1}(\tau), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=+1} = p_j(\tau), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{B.12})$$

Note que:

$$\frac{\partial C_i^{(j+1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2}\right) p_j(\tau) + \left(\frac{1+\xi}{2}\right) p_{j+1}(\tau), \quad j = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{B.13})$$

de maneira que:

$$\frac{\partial C_i^{(j+1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=-1} = \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=+1} = p_j(\tau), \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{B.14})$$

o que assegura a continuidade das derivadas das aproximações parabólicas. Além disto, é possível também escrever:

$$\frac{\partial^2 C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} = \left( \frac{p_j(\tau) - p_{j-1}(\tau)}{2} \right) \quad (\text{B.15})$$

Adotando a notação:

$$C_i^{(j)}(-1, \tau) = C_{i,0}^{(j)}(\tau); C_i^{(j)}(0, \tau) = C_{i,1}^{(j)}(\tau) \text{ e } C_i^{(j)}(+1, \tau) = C_{i,2}^{(j)}(\tau) \quad (\text{B.16})$$

integrando-se a expressão da derivada da aproximação de  $\xi = 0$  a  $\xi$ , chega-se à seguinte expressão:

$$C_i^{(j)}(\xi, \tau) = C_{i,1}^{(j)}(\tau) + \xi \left( \frac{1 - \xi}{2} \right) p_{j-1}(\tau) + \xi \left( \frac{1 + \xi}{2} \right) p_j(\tau) \quad (\text{B.17})$$

O valor médio de  $C_i^{(j)}$  no intervalo será dado por:

$$\bar{C}_i^{(j)}(\tau) = \frac{\int_{\xi=-1}^{\xi=+1} C_i^{(j)}(\xi, \tau) d\xi}{2} = C_{i,1}^{(j)}(\tau) + \left( \frac{p_j(\tau) - p_{j-1}(\tau)}{12} \right) \quad (\text{B.18})$$

resultando em:

$$C_i^{(j)}(\xi, \tau) = \bar{C}_i^{(j)}(\tau) + \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) p_{j-1}(\tau) + \left( \frac{6\xi - 1 + 3\xi^2}{12} \right) p_j(\tau) \quad (\text{B.19})$$

obtendo-se assim:

$$C_{i,0}^{(j)}(\tau) = C_i^{(j)}(-1, \tau) = \bar{C}_i^{(j)}(\tau) - \frac{2}{3} p_{j-1}(\tau) - \frac{1}{3} p_j(\tau) \quad (\text{B.20})$$

$$C_{i,2}^{(j)}(\tau) = C_i^{(j)}(+1, \tau) = \bar{C}_i^{(j)}(\tau) + \frac{1}{3} p_{j-1}(\tau) + \frac{2}{3} p_j(\tau) \quad (\text{B.21})$$

e

$$C_{i,0}^{(j+1)}(\tau) = C_i^{(j+1)}(-1, \tau) = \bar{C}_i^{(j+1)}(\tau) - \frac{2}{3}p_j(\tau) - \frac{1}{3}p_{j+1}(\tau) \quad (\text{B.22})$$

A condição de continuidade das aproximações parabólicas é expressa por:

$$C_{i,2}^{(j)}(\tau) = C_{i,0}^{(j+1)}(\tau) \Rightarrow \bar{C}_i^{(j)}(\tau) + \frac{1}{3}p_{j-1}(\tau) + \frac{2}{3}p_{j+1}(\tau) = \bar{C}_i^{(j+1)}(\tau) - \frac{2}{3}p_j(\tau) - \frac{1}{3}p_{j+1}(\tau) \quad (\text{B.23})$$

ou seja:

$$\frac{1}{3}p_{j-1}(\tau) + \frac{4}{3}p_j(\tau) + \frac{1}{3}p_{j+1}(\tau) = C_i^{(j+1)}(\tau) - C_i^{(j)}(\tau), \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{B.24})$$

Portanto, a condição de contorno em  $z = 0$ , fica na forma:

$$\frac{-2 \cdot N}{Pe} p_0(\tau) + C_{i,0}^{(1)}(\tau) = C_f(\tau) \quad (\text{B.25})$$

Como:

$$C_{i,0}^{(1)}(\tau) = C_i^{(1)}(\tau) - \frac{2}{3}p_0(\tau) - \frac{1}{3}p_1(\tau) \quad (\text{B.26})$$

tem-se:

$$\left( \frac{2}{3} + \frac{2 \cdot N}{Pe} \right) p_0(\tau) + \frac{1}{3}p_1(\tau) = C_i^{(1)}(\tau) - C_f(\tau) \quad (\text{B.27})$$

Na condição de contorno em  $z = 1$ , fica:

$$p_N = 0 \quad (\text{B.28})$$

Resultando assim no seguinte sistema:

$$2 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot N}{Pe}\right) \cdot p_0(\tau) + p_1(\tau) = 3 \left(C_i^{(1)}(\tau) - C_f(\tau)\right) \quad (\text{B.29})$$

$$p_{j-1}(\tau) + 4p_j(\tau) + p_{j+1}(\tau) = 3 \left(C_i^{(j+1)}(\tau) - C_i^{(j)}(\tau)\right), i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{B.30})$$

$$p_N(\tau) = 0 \quad (\text{B.31})$$

que constitui um sistema de equações algébricas tri-diagonal, que pode ser resolvido de forma recursiva pelo método de Thomas (VON ROSENBERG, 1969). Entretanto, é necessário conhecer os valores de  $p_0(t)$  e  $p_N(t)$ . Os mesmos podem ser obtidos utilizando as duas condições de contorno do problema original e a continuidade da aproximação adotada e de sua derivada nos pontos extremos dos  $N$  subintervalos.

Assim, calculando o valor médio de  $C_i$  com auxílio da integração em  $\xi$  da EDP (Equação B.6):

$$\frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} + 2 \cdot N \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \frac{4 \cdot N^2}{Pe} \frac{\partial^2 C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial q_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} \quad (\text{B.6})$$

tem-se:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} d\xi = \frac{d\bar{C}_i^{(j)}(\tau)}{d\tau} \quad (\text{B.32})$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi} d\xi = \frac{p_{j-1}(t) + p_j(t)}{2} \quad (\text{B.33})$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 C_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} d\xi = \frac{p_j(t) - p_{j-1}(t)}{2} \quad (\text{B.34})$$

sendo que:

$$\frac{\partial q_i^{(j)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} = g \left[ C_i^{(j)}(\xi, \tau) \right] \quad (\text{B.35})$$

Realizando a integração por Simpson tem-se:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} g \left[ C_i^{(j)}(\xi, \tau) \right] d\xi = \frac{g \left[ C_0^{(j)}(\tau) \right] + 4 \cdot g \left[ C_1^{(j)}(\tau) \right] + g \left[ C_2^{(j)}(\xi) \right]}{6} \quad (\text{B.36})$$

Substituindo as Equações B.32 a B.36 na Equação B.6, tem-se:

$$\frac{d\bar{C}_i^{(j)}(\tau)}{d\tau} = N \cdot [p_{j-1}(t) + p_j(t)] = \frac{2 \cdot N^2}{Pe} \cdot [p_j(t) - p_{j-1}(t)] \cdot \frac{g \left[ C_0^{(j)}(\tau) \right] + 4 \cdot g \left[ C_1^{(j)}(\tau) \right] + g \left[ C_2^{(j)}(\xi) \right]}{6} \quad (\text{B.37})$$

Em  $t = 0$ , tem-se:

$$\bar{C}_i(0) = \frac{C_{inicial}(z_{2j-2}) + 4 \cdot C_{inicial}(z_{2j-1}) + C_{inicial}(z_{2j})}{6} \quad (\text{B.38})$$

A integração do sistema de EDOs resultantes foi feita utilizando o código computacional DASSL (PETZOLD, 1989), sendo que o sistema foi implementado em Fortran, a tolerância utilizada foi de  $1.0 \cdot 10^{-8}$  e as derivadas foram calculadas numericamente.

# APÊNDICE C

## Convergência da Malha

A análise de convergência da malha usada para a determinação de isotermas individuais do R e S indanol foi feita, utilizando o modelo de Langmuir ( $\theta_1 = 70$ ,  $\theta_2 = 0.04$ ) para a concentração de 20 g/L, estes valores de parâmetros e concentração foram escolhidos baseados no trabalho de ZHOU *et al* (2003). A Figura C.1 mostra os perfis de concentrações na saída da coluna para os diferentes valores de número de elementos finitos empregados. As Figuras C.2 e C.3 mostram as diferenças entre as malhas, expressas na forma de uma diferença absoluta entre os resultados obtidos. O critério de convergência adotado foi de um valor  $1.10^{-2}$  para a diferença máxima entre as malhas. Para este sistema, a convergência ocorreu para um número de elementos finitos de 200.

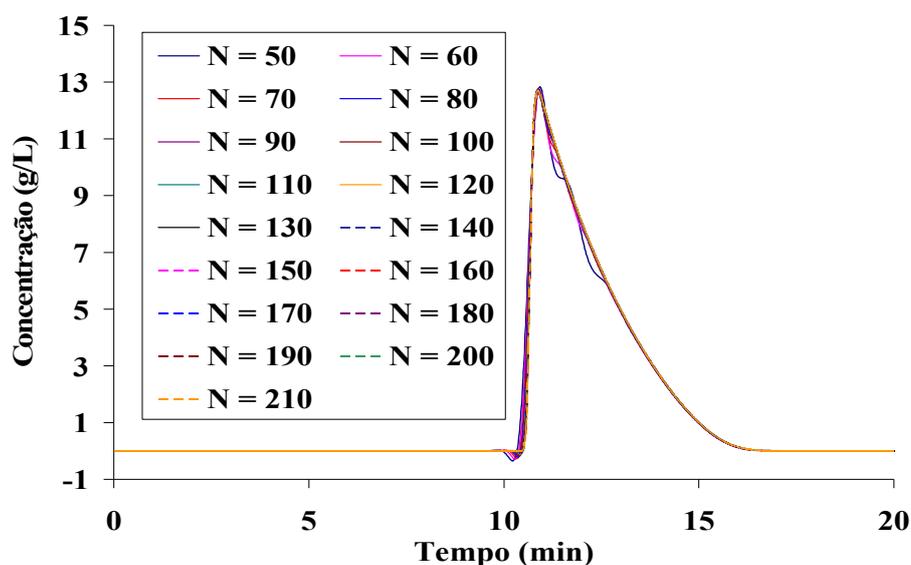


Figura C.1 - Perfis de concentrações na saída da coluna para os diferentes valores de número de elementos finitos empregados.

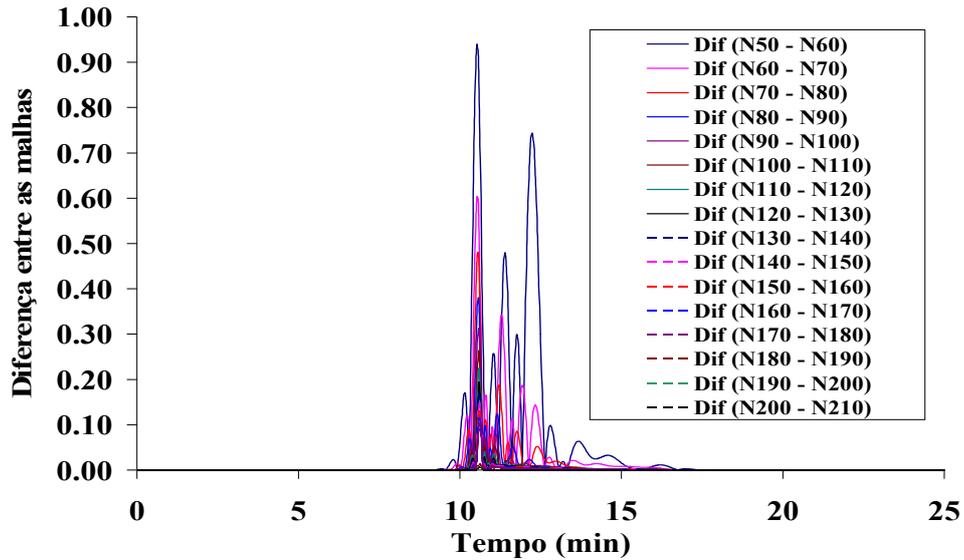


Figura C.2 – Diferença entre as malhas analisadas.

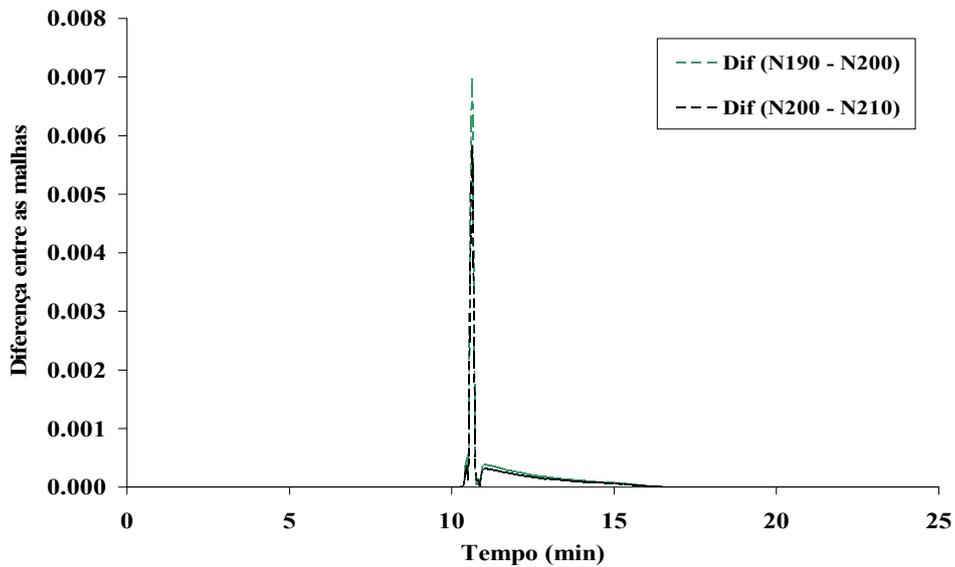


Figura C.3 – Diferença entre as malhas constituídas por 190, 200 e 210 elementos.

A análise de convergência da malha para a determinação de isotermas competitivas dos isômeros da metionina foi feita, utilizando o modelo de Bilangmuir competitivo seletivo, cujos parâmetros são  $\alpha_1 = 21.40$ ,  $\theta_1 = 0.011$ ,  $\theta_2 = 0.020$ ,  $\alpha_2 = 1.51$ ,  $\theta_3 = 0.065$ ,  $\theta_4 = 0.378$ , na concentração de 17 g/L de cada componente, estes valores de parâmetros e concentração foram escolhidos baseados no trabalho de ZHANG *et al.* (2007). A Figura C.4 mostra os perfis de concentrações na saída da coluna para os diferentes valores de número de elementos finitos empregados. As Figuras C.5 e C.6 mostram as diferenças entre as malhas, expressas na forma de uma diferença absoluta

entre os resultados obtidos. O critério de convergência adotado foi de uma diferença máxima de  $1.10^{-2}$  para a diferença entre as malhas. Para este sistema, a convergência ocorreu para um número de elementos finitos de 90.

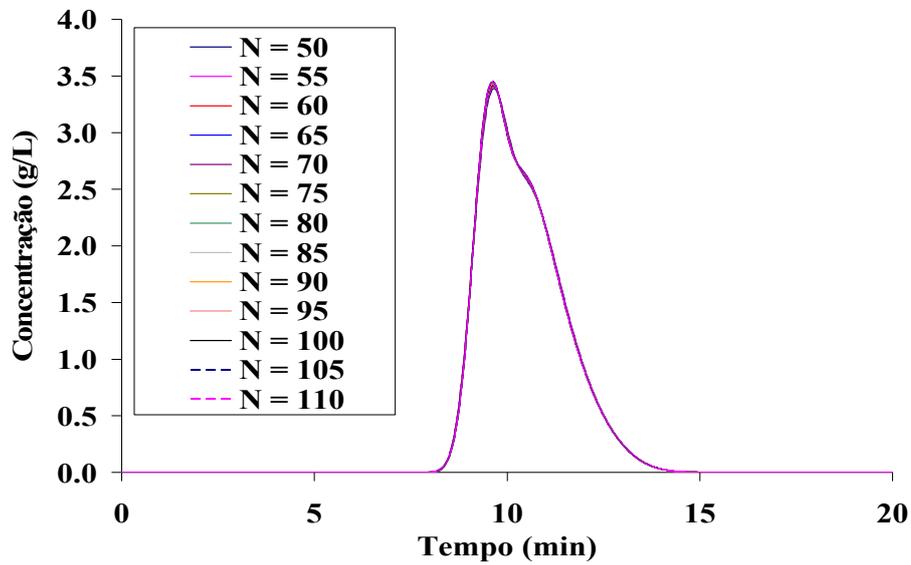


Figura C.4 - Perfis de concentrações na saída da coluna para diferentes números de elementos finitos.

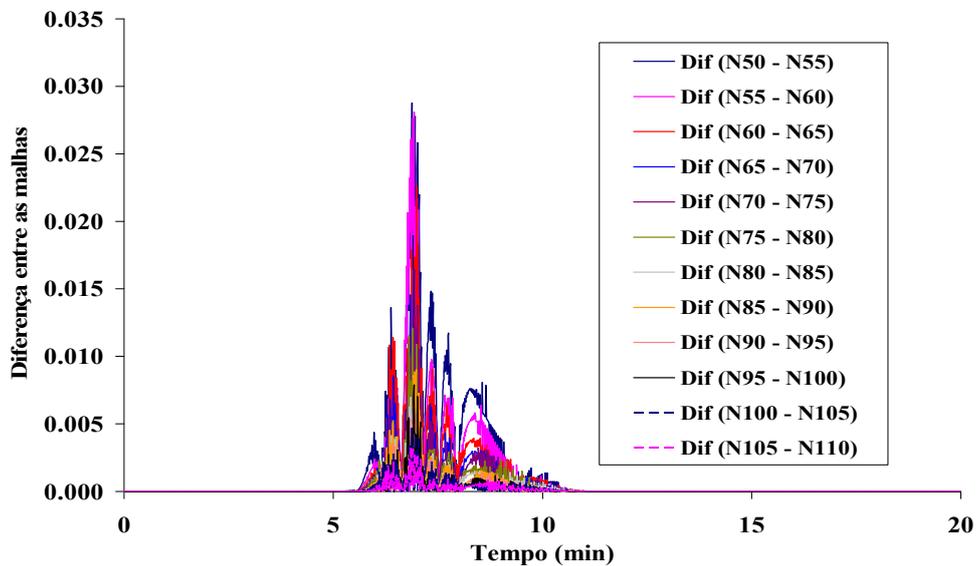


Figura C.5 – Diferença entre as malhas analisadas.

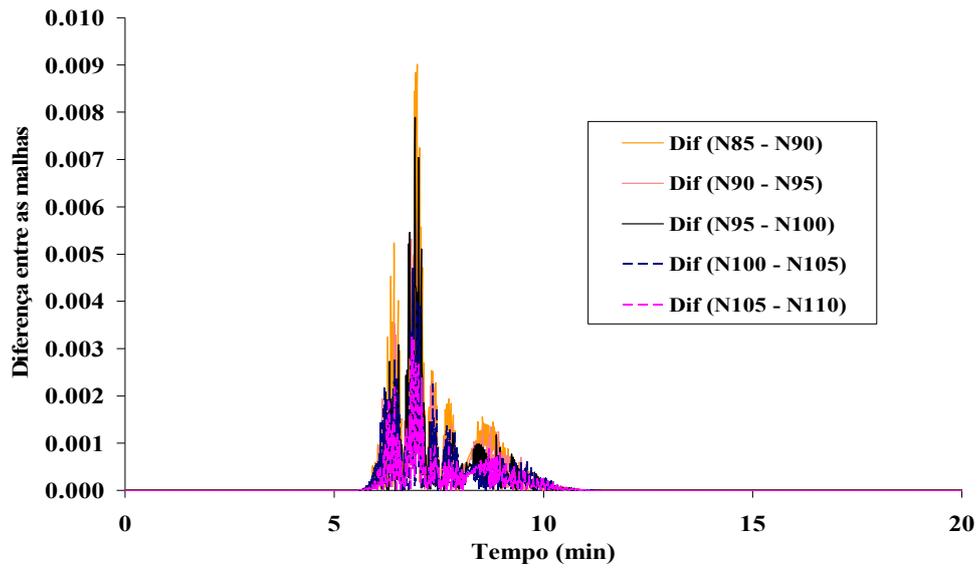


Figura C.6 – Diferença entre as malhas calculadas com 85, 90, 95, 100, 105 e 110 elementos.

# APÊNDICE D

---

## Matriz de Correlação dos Parâmetros

As tabelas a seguir mostram as matrizes de correlação dos parâmetros obtidos para cada um dos 10 conjuntos iniciais do sistema dinâmico, para os modelos de isotermas de Langmuir, Bilangmuir, Trilangmuir e Tetralangmuir.

Tabela D.1 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (1° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.15
$\theta_2$	0.15	1.00

Tabela D.2 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (2° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.06
$\theta_2$	0.06	1.00

Tabela D.3 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (3° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.02
$\theta_2$	-0.02	1.00

Tabela D.4 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (4° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.57
$\theta_2$	-0.57	1.00

Tabela D.5 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (5° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.12
$\theta_2$	0.12	1.00

Tabela D.6 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (6° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.59
$\theta_2$	0.59	1.00

Tabela D.7 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (7° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.47
$\theta_2$	0.47	1.00

Tabela D.8 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (8° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	-0.05
$\theta_2$	-0.05	1.00

Tabela D.9 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (9° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.08
$\theta_2$	0.08	1.00

Tabela D.10 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Langmuir (10° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$
$\theta_1$	1.00	0.30
$\theta_2$	0.30	1.00

Tabela D.11 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (1° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	-0.29	<b><u>-0.89</u></b>	0.23
$\theta_2$	-0.29	1.00	0.26	-0.32
$\theta_3$	<b><u>-0.89</u></b>	0.26	1.00	-0.51
$\theta_4$	0.23	-0.32	-0.51	1.00

Tabela D.12 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (2° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.06	0.16	0.05
$\theta_2$	0.06	1.00	-0.42	<b><u>0.70</u></b>
$\theta_3$	0.16	-0.42	1.00	-0.50
$\theta_4$	0.05	<b><u>0.70</u></b>	-0.50	1.00

Tabela D.13 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (3° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.08	-0.16	-0.18
$\theta_2$	0.08	1.00	-0.14	0.23
$\theta_3$	-0.16	-0.14	1.00	0.11
$\theta_4$	-0.18	0.23	0.11	1.00

Tabela D.14 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (4° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.02	-0.15	<b><u>-0.85</u></b>
$\theta_2$	0.02	1.00	0.57	-0.05
$\theta_3$	-0.15	0.57	1.00	0.24
$\theta_4$	<b><u>-0.85</u></b>	-0.05	0.24	1.00

Tabela D.15 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (5° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.18	-0.20	-0.69
$\theta_2$	0.18	1.00	-0.24	-0.40
$\theta_3$	-0.20	-0.24	1.00	0.25
$\theta_4$	-0.69	-0.40	0.25	1.00

Tabela D.16 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (6° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.60	<b><u>-0.78</u></b>	0.25
$\theta_2$	0.60	1.00	-0.43	0.37
$\theta_3$	<b><u>-0.78</u></b>	-0.43	1.00	0.09
$\theta_4$	0.25	0.37	0.09	1.00

Tabela D.17 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilangmuir (7° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	-0.01	0.36	<b><u>-0.79</u></b>
$\theta_2$	-0.01	1.00	0.18	0.15
$\theta_3$	0.36	0.18	1.00	<b><u>-0.75</u></b>
$\theta_4$	<b><u>-0.79</u></b>	0.15	<b><u>-0.75</u></b>	1.00

Tabela D.18 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilanzmuir (8° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	0.32	-0.08	0.10
$\theta_2$	0.32	1.00	0.04	<b><u>0.78</u></b>
$\theta_3$	-0.08	0.04	1.00	0.12
$\theta_4$	0.10	<b><u>0.78</u></b>	0.12	1.00

Tabela D.19 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilanzmuir (9° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	-0.09	-0.28	0.12
$\theta_2$	-0.09	1.00	0.28	-0.05
$\theta_3$	-0.28	0.28	1.00	-0.16
$\theta_4$	0.12	-0.05	-0.16	1.00

Tabela D.20 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Bilanzmuir (10° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$
$\theta_1$	1.00	-0.12	0.00	0.17
$\theta_2$	-0.12	1.00	0.05	-0.38
$\theta_3$	0.00	0.05	1.00	0.29
$\theta_4$	0.17	-0.38	0.29	1.00

Tabela D.21 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (1° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.36	0.10	0.47	0.06	0.24
$\theta_2$	0.36	1.00	-0.06	0.62	-0.03	0.07
$\theta_3$	0.10	-0.06	1.00	-0.02	-0.63	-0.64
$\theta_4$	0.47	0.62	-0.02	1.00	0.00	0.26
$\theta_5$	0.06	-0.03	-0.63	0.00	1.00	<b><u>0.80</u></b>
$\theta_6$	0.24	0.07	-0.64	0.26	<b><u>0.80</u></b>	1.00

Tabela D.22 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (2° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.31	0.08	-0.45	0.22	0.04
$\theta_2$	0.31	1.00	0.06	-0.27	0.51	0.28
$\theta_3$	0.08	0.06	1.00	0.01	-0.33	0.54
$\theta_4$	-0.45	-0.27	0.01	1.00	-0.15	0.06
$\theta_5$	0.22	0.51	-0.33	-0.15	1.00	0.47
$\theta_6$	0.04	0.28	0.54	0.06	0.47	1.00

Tabela D.23 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (3° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	-0.02	0.01	0.08	0.07	-0.45
$\theta_2$	-0.02	1.00	0.40	0.09	-0.36	0.13
$\theta_3$	0.01	0.40	1.00	0.05	<b><u>-0.91</u></b>	0.04
$\theta_4$	0.08	0.09	0.05	1.00	-0.02	0.56
$\theta_5$	0.07	-0.36	<b><u>-0.91</u></b>	-0.02	1.00	0.04
$\theta_6$	-0.45	0.13	0.04	0.56	0.04	1.00

Tabela D.24 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (4° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	-0.18	0.12	-0.27	-0.28	-0.36
$\theta_2$	-0.18	1.00	0.44	0.08	0.42	-0.51
$\theta_3$	0.12	0.44	1.00	-0.06	0.47	<b><u>-0.71</u></b>
$\theta_4$	-0.27	0.08	-0.06	1.00	0.58	-0.12
$\theta_5$	-0.28	0.42	0.47	0.58	1.00	-0.43
$\theta_6$	-0.36	-0.51	<b><u>-0.71</u></b>	-0.12	-0.43	1.00

Tabela D.25 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (5° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.43	-0.08	0.06	-0.26	0.00
$\theta_2$	0.43	1.00	-0.07	0.48	-0.34	0.11
$\theta_3$	-0.08	-0.07	1.00	-0.16	<b><u>-0.81</u></b>	0.02
$\theta_4$	0.06	0.48	-0.16	1.00	-0.09	-0.11
$\theta_5$	-0.26	-0.34	<b><u>-0.81</u></b>	-0.09	1.00	-0.21
$\theta_6$	0.00	0.11	0.02	-0.11	-0.21	1.00

Tabela D.26 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (6° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	-0.41	-0.13	-0.16	0.34	0.05
$\theta_2$	-0.41	1.00	0.29	0.50	-0.53	-0.06
$\theta_3$	-0.13	0.29	1.00	0.56	<b><u>-0.77</u></b>	-0.14
$\theta_4$	-0.16	0.50	0.56	1.00	-0.60	-0.06
$\theta_5$	0.34	-0.53	<b><u>-0.77</u></b>	-0.60	1.00	0.07
$\theta_6$	0.05	-0.06	-0.14	-0.06	0.07	1.00

Tabela D.27 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (7° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.23	-0.43	-0.34	-0.06	-0.44
$\theta_2$	0.23	1.00	0.29	0.39	-0.52	-0.19
$\theta_3$	-0.43	0.29	1.00	0.03	-0.51	0.63
$\theta_4$	-0.34	0.39	0.03	1.00	-0.22	-0.27
$\theta_5$	-0.06	-0.52	-0.51	-0.22	1.00	0.04
$\theta_6$	-0.44	-0.19	0.63	-0.27	0.04	1.00

Tabela D.28 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (8° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.38	0.06	-0.67	-0.25	-0.03
$\theta_2$	0.38	1.00	-0.14	<b><u>-0.70</u></b>	-0.16	0.03
$\theta_3$	0.06	-0.14	1.00	0.06	-0.17	0.26
$\theta_4$	-0.67	<b><u>-0.70</u></b>	0.06	1.00	0.19	0.01
$\theta_5$	-0.25	-0.16	-0.17	0.19	1.00	-0.10
$\theta_6$	-0.03	0.03	0.26	0.01	-0.10	1.00

Tabela D.29 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (9° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	0.16	-0.17	0.69	0.16	0.13
$\theta_2$	0.16	1.00	-0.01	0.35	-0.23	0.17
$\theta_3$	-0.17	-0.01	1.00	-0.34	<b><u>-0.90</u></b>	0.19
$\theta_4$	0.69	0.35	-0.34	1.00	0.08	0.07
$\theta_5$	0.16	-0.23	<b><u>-0.90</u></b>	0.08	1.00	-0.18
$\theta_6$	0.13	0.17	0.19	0.07	-0.18	1.00

Tabela D.30 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Trilangmuir (10° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$
$\theta_1$	1.00	-0.07	0.25	-0.65	0.07	0.24
$\theta_2$	-0.07	1.00	0.06	-0.12	-0.16	0.02
$\theta_3$	0.25	0.06	1.00	-0.24	-0.52	<b><u>0.81</u></b>
$\theta_4$	-0.65	-0.12	-0.24	1.00	0.26	-0.40
$\theta_5$	0.07	-0.16	-0.52	0.26	1.00	-0.40
$\theta_6$	0.24	0.02	<b><u>0.81</u></b>	-0.40	-0.40	1.00

Tabela D.31 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (1° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.28	-0.09	0.46	0.07	0.01	0.11	-0.13
$\theta_2$	-0.28	1.00	0.07	-0.52	-0.05	0.27	-0.09	0.01
$\theta_3$	-0.09	0.07	1.00	-0.08	<b><u>-0.98</u></b>	<b><u>-0.74</u></b>	<b><u>-0.92</u></b>	-0.18
$\theta_4$	0.46	-0.52	-0.08	1.00	0.05	-0.20	0.14	-0.14
$\theta_5$	0.07	-0.05	<b><u>-0.98</u></b>	0.05	1.00	<b><u>0.81</u></b>	<b><u>0.82</u></b>	0.17
$\theta_6$	0.01	0.27	<b><u>-0.74</u></b>	-0.20	<b><u>0.81</u></b>	1.00	0.54	0.20
$\theta_7$	0.11	-0.09	<b><u>-0.92</u></b>	0.14	<b><u>0.82</u></b>	0.54	1.00	0.07
$\theta_8$	-0.13	0.01	-0.18	-0.14	0.17	0.20	0.07	1.00

Tabela D.32 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (2° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.11	-0.44	0.08	-0.22	0.09	0.12	0.43
$\theta_2$	-0.11	1.00	-0.01	-0.08	0.24	-0.28	0.05	0.01
$\theta_3$	-0.44	-0.01	1.00	0.06	0.55	0.52	<b><u>-0.89</u></b>	-1.00
$\theta_4$	0.08	-0.08	0.06	1.00	-0.16	0.15	-0.03	-0.06
$\theta_5$	-0.22	0.24	0.55	-0.16	1.00	-0.27	-0.55	-0.55
$\theta_6$	0.09	-0.28	0.52	0.15	-0.27	1.00	-0.66	-0.52
$\theta_7$	0.12	0.05	<b><u>-0.89</u></b>	-0.03	-0.55	-0.66	1.00	<b><u>0.89</u></b>
$\theta_8$	0.43	0.01	-1.00	-0.06	-0.55	-0.52	<b><u>0.89</u></b>	1.00

Tabela D.33 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (3° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.33	0.11	-0.36	0.03	-0.03	-0.14	0.12
$\theta_2$	-0.33	1.00	-0.05	0.02	-0.03	0.04	-0.14	0.19
$\theta_3$	0.11	-0.05	1.00	-0.06	-0.55	0.49	-0.62	0.37
$\theta_4$	-0.36	0.02	-0.06	1.00	-0.07	0.07	-0.01	0.04
$\theta_5$	0.03	-0.03	-0.55	-0.07	1.00	<b><u>-0.99</u></b>	0.02	0.22
$\theta_6$	-0.03	0.04	0.49	0.07	<b><u>-0.99</u></b>	1.00	-0.03	-0.20
$\theta_7$	-0.14	-0.14	-0.62	-0.01	0.02	-0.03	1.00	<b><u>-0.95</u></b>
$\theta_8$	0.12	0.19	0.37	0.04	0.22	-0.20	<b><u>-0.95</u></b>	1.00

Tabela D.34 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (4° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	0.27	-0.01	0.39	0.01	-0.13	0.16	0.26
$\theta_2$	0.27	1.00	0.00	0.67	0.03	-0.67	0.49	-0.12
$\theta_3$	-0.01	0.00	1.00	-0.01	-1.00	-0.03	-0.65	-0.01
$\theta_4$	0.39	0.67	-0.01	1.00	0.03	-0.49	0.42	-0.20
$\theta_5$	0.01	0.03	-1.00	0.03	1.00	-0.02	0.68	-0.03
$\theta_6$	-0.13	-0.67	-0.03	-0.49	-0.02	1.00	-0.49	0.35
$\theta_7$	0.16	0.49	-0.65	0.42	0.68	-0.49	1.00	-0.23
$\theta_8$	0.26	-0.12	-0.01	-0.20	-0.03	0.35	-0.23	1.00

Tabela D.35 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (5° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	0.21	-0.12	-0.58	-0.20	-0.02	0.18	0.11
$\theta_2$	0.21	1.00	-0.24	-0.34	-0.33	0.31	0.25	0.06
$\theta_3$	-0.12	-0.24	1.00	0.35	0.00	-0.01	-0.56	-0.80
$\theta_4$	-0.58	-0.34	0.35	1.00	0.17	-0.04	-0.30	-0.20
$\theta_5$	-0.20	-0.33	0.00	0.17	1.00	-0.05	-0.32	-0.08
$\theta_6$	-0.02	0.31	-0.01	-0.04	-0.05	1.00	-0.02	-0.06
$\theta_7$	0.18	0.25	-0.56	-0.30	-0.32	-0.02	1.00	0.21
$\theta_8$	0.11	0.06	-0.80	-0.20	-0.08	-0.06	0.21	1.00

Tabela D.36 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (6° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.03	-0.02	-0.29	-0.22	0.16	0.23	-0.21
$\theta_2$	-0.03	1.00	-0.22	-0.42	-0.13	0.08	0.16	-0.08
$\theta_3$	-0.02	-0.22	1.00	0.15	0.21	-0.03	-0.22	0.01
$\theta_4$	-0.29	-0.42	0.15	1.00	0.17	-0.10	-0.22	0.16
$\theta_5$	-0.22	-0.13	0.21	0.17	1.00	<b><u>-0.97</u></b>	-0.38	0.32
$\theta_6$	0.16	0.08	-0.03	-0.10	<b><u>-0.97</u></b>	1.00	0.30	-0.29
$\theta_7$	0.23	0.16	-0.22	-0.22	-0.38	0.30	1.00	<b><u>-0.97</u></b>
$\theta_8$	-0.21	-0.08	0.01	0.16	0.32	-0.29	<b><u>-0.97</u></b>	1.00

Tabela D.37 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (7° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.18	-0.08	0.32	-0.21	-0.12	0.01	-0.26
$\theta_2$	-0.18	1.00	-0.13	-0.02	-0.19	0.09	-0.05	0.16
$\theta_3$	-0.08	-0.13	1.00	-0.41	-0.11	-0.17	0.09	-0.45
$\theta_4$	0.32	-0.02	-0.41	1.00	-0.05	-0.01	-0.09	0.04
$\theta_5$	-0.21	-0.19	-0.11	-0.05	1.00	0.09	0.05	0.10
$\theta_6$	-0.12	0.09	-0.17	-0.01	0.09	1.00	0.67	0.47
$\theta_7$	0.01	-0.05	0.09	-0.09	0.05	0.67	1.00	-0.30
$\theta_8$	-0.26	0.16	-0.45	0.04	0.10	0.47	-0.30	1.00

Tabela D.38 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (8° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.01	-0.45	-0.60	-0.23	0.00	0.05	0.34
$\theta_2$	-0.01	1.00	0.13	0.00	0.14	0.23	-0.23	-0.08
$\theta_3$	-0.45	0.13	1.00	-0.38	0.47	0.06	-0.23	-0.53
$\theta_4$	-0.60	0.00	-0.38	1.00	-0.14	-0.05	0.16	0.10
$\theta_5$	-0.23	0.14	0.47	-0.14	1.00	0.06	0.16	<b><u>-0.95</u></b>
$\theta_6$	0.00	0.23	0.06	-0.05	0.06	1.00	<b><u>-0.80</u></b>	-0.08
$\theta_7$	0.05	-0.23	-0.23	0.16	0.16	<b><u>-0.80</u></b>	1.00	-0.13
$\theta_8$	0.34	-0.08	-0.53	0.10	<b><u>-0.95</u></b>	-0.08	-0.13	1.00

Tabela D.39 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (9° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.16	-0.06	-0.33	-0.14	0.03	0.13	0.15
$\theta_2$	-0.16	1.00	-0.03	-0.23	0.34	0.28	-0.30	-0.46
$\theta_3$	-0.06	-0.03	1.00	0.14	0.13	-0.17	-0.14	-0.04
$\theta_4$	-0.33	-0.23	0.14	1.00	-0.01	-0.23	0.03	-0.15
$\theta_5$	-0.14	0.34	0.13	-0.01	1.00	-0.06	<b><u>-0.99</u></b>	-0.28
$\theta_6$	0.03	0.28	-0.17	-0.23	-0.06	1.00	0.08	-0.17
$\theta_7$	0.13	-0.30	-0.14	0.03	<b><u>-0.99</u></b>	0.08	1.00	0.17
$\theta_8$	0.15	-0.46	-0.04	-0.15	-0.28	-0.17	0.17	1.00

Tabela D.40 – Matriz de correlação dos parâmetros para o modelo de Tetralangmuir (10° conjunto).

	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$	$\theta_6$	$\theta_7$	$\theta_8$
$\theta_1$	1.00	-0.61	<b><u>0.78</u></b>	-0.40	-0.58	0.01	<b><u>-0.71</u></b>	0.63
$\theta_2$	-0.61	1.00	<b><u>-0.70</u></b>	-0.28	0.39	0.04	<b><u>0.73</u></b>	-0.39
$\theta_3$	<b><u>0.78</u></b>	<b><u>-0.70</u></b>	1.00	-0.31	<b><u>-0.75</u></b>	0.09	<b><u>-0.94</u></b>	<b><u>0.72</u></b>
$\theta_4$	-0.40	-0.28	-0.31	1.00	0.52	-0.23	0.15	-0.41
$\theta_5$	-0.58	0.39	<b><u>-0.75</u></b>	0.52	1.00	-0.64	0.62	<b><u>-0.81</u></b>
$\theta_6$	0.01	0.04	0.09	-0.23	-0.64	1.00	-0.05	0.47
$\theta_7$	<b><u>-0.71</u></b>	<b><u>0.73</u></b>	<b><u>-0.94</u></b>	0.15	0.62	-0.05	1.00	<b><u>-0.71</u></b>
$\theta_8$	0.63	-0.39	<b><u>0.72</u></b>	-0.41	<b><u>-0.81</u></b>	0.47	<b><u>-0.71</u></b>	1.00