

EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NAS INCERTEZAS DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

N. Tolazzi¹; M. Schwaab¹

1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia/UFRGS

INTRODUÇÃO

A definição da isoterma de adsorção, que relaciona o equilíbrio entre a quantidade adsorvida de uma espécie e a sua concentração na fase fluida, e seus respectivos parâmetros é o primeiro passo para o estudo do fenômeno da adsorção. O passo seguinte após a definição da isoterma e de seus parâmetros é a análise das incertezas dos parâmetros estimados através de intervalos e regiões de confiança. Assim, o objetivo do presente trabalho é analisar as incertezas das estimativas dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich através da construção de regiões de confiança usando a aproximação elíptica e o método da razão de verossimilhança.

METODOLOGIA

Os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir foram estimados utilizando o método não linear que considera o ajuste de C_e versus V , M e C_0 , com o auxílio do método de Newton-Raphson. A minimização da função objetivo de mínimos quadrados foi realizada com o auxílio do método do Enxame de Partículas em conjunto com o método Gauss-Newton. Após a estimação, foram construídas as regiões de confiança usando a aproximação elíptica e as regiões de confiança com o método da razão de verossimilhança.

DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 1: Dados da adsorção de azul de metileno em carvão: $M = 0,01$ g; $V = 50$ mL (Kumar, Sivanesan, *J. Hazard. Mater.* B134, 237-244, 2006)

DS12		DS13		DS14		DS15	
C_0	C_e	C_0	C_e	C_0	C_e	C_0	C_e
10	1,4	10	1,4	70	27,9	170	105,5
60	54,4	20	5,4	85	34,3	180	115,2
110	51,4	30	8,5	90	38,4	190	125,0
200	134,2	40	11,1	100	45,2	200	134,2

RESULTADOS

Nas Tabelas 2 e 3 pode ser observado que os valores das funções objetivos são baixos quando os dados experimentais estão concentrados em pequenas faixas de concentração (DS13, DS14 e DS15) e altos quando os dados experimentais estão bem distribuídos ao longo de toda a faixa de concentrações (DS12). A Figura 1 mostra de forma clara que a qualidade da aproximação elíptica é ruim e que somente com 4 pontos experimentais as incertezas paramétricas são grandes. Já na Figura 2 são comparadas as regiões de razão de verossimilhança obtidas com os diferentes conjuntos de dados experimentais. Entretanto, como a variância experimental é obtida do valor da função objetivo, este fato prejudica a avaliação das incertezas paramétricas.

Tabela 2: Estimativas dos parâmetros do modelo de Langmuir

Dados	Fobj	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)
DS12	20,1	$391,4 \pm 154,1$	$0,045 \pm 0,074$
DS13	1,38	$547,3 \pm 2419,5$	$0,031 \pm 0,178$
DS14	2,21	$507,1 \pm 475,0$	$0,027 \pm 0,051$
DS15	0,29	$341,5 \pm 50,6$	$0,174 \pm 0,560$

Tabela 3: Estimativas dos parâmetros do modelo de Freundlich

Dados	Fobj	K_F ((mg/g)/(L/mg) ^{1/n})	1/n
DS12	50,9	$82,4 \pm 167,7$	$0,290 \pm 0,455$
DS13	1,00	$21,7 \pm 31,6$	$0,773 \pm 0,655$
DS14	2,78	$38,3 \pm 72,9$	$0,522 \pm 0,524$
DS15	0,27	$259,5 \pm 169,7$	$0,047 \pm 0,137$

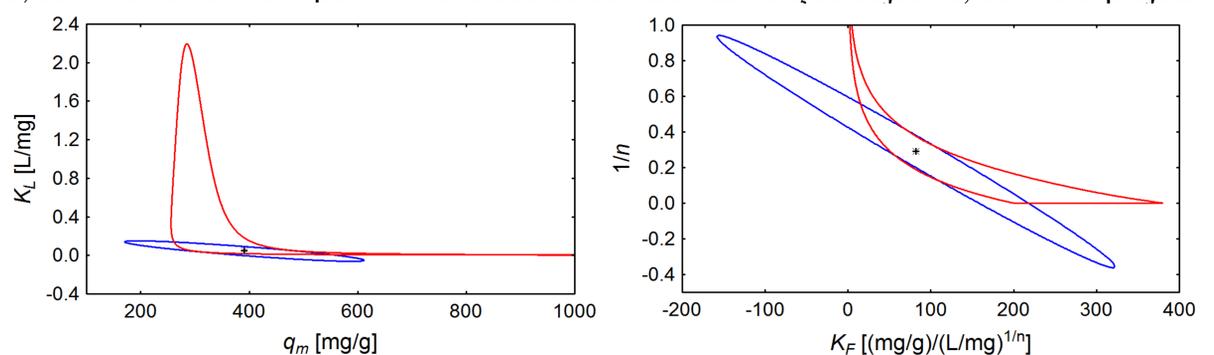


Figura 1: Comparação entre as regiões de confiança elípticas (azul) e de razão de verossimilhança (vermelho) das estimativas dos parâmetros de Langmuir (esquerda) e Freundlich (direita) usando o conjunto de dados DS12.

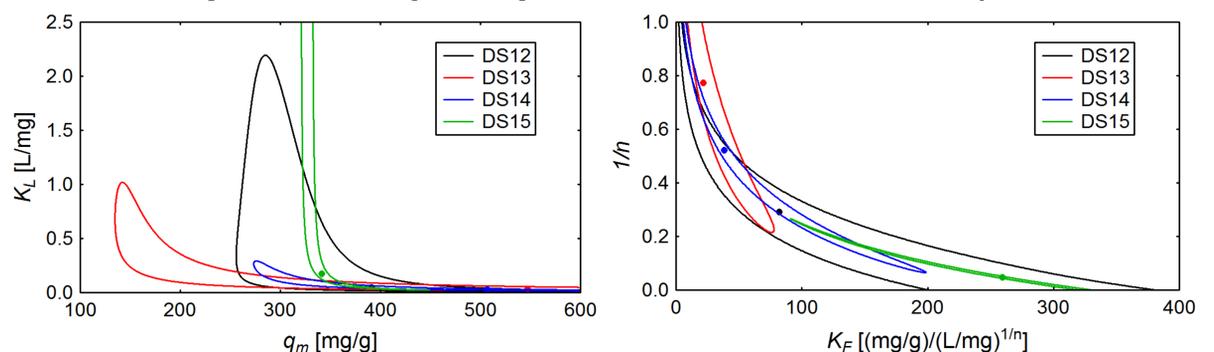


Figura 2: Comparação entre as regiões de razão de verossimilhança das estimativas dos parâmetros de Langmuir (esquerda) e Freundlich (direita) usando os diferentes conjuntos de dados.

CONCLUSÃO

Ficou claro que a escolha adequado das condições experimentais tem grande efeito na discriminação dos modelos e na precisão paramétrica. Por outro lado, a definição da variância experimental usando o valor da função objetivo prejudica a análise das incertezas paramétricas, mostrando a importância da determinação da variância experimental de forma independente através de réplicas. Também foi mostrado que a aproximação elíptica da região de confiança subestima as incertezas paramétricas.

AGRADECIMENTOS