

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ENRICO MIOTTO GOMES

DESENVOLVIMENTO DE ISOTERMA DE SORÇÃO
DE METAL PESADO BASEADA NO CÁLCULO
FRACIONÁRIO

Curitiba

2012

ENRICO MIOTTO GOMES

DESENVOLVIMENTO DE ISOTERMA DE SORÇÃO
DE METAL PESADO BASEADA NO CÁLCULO
FRACIONÁRIO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Modelagem, Simulação, Otimização e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

Curitiba

2012

A minha família, amigos e companheira.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo, orientador e professor Dr. Marcelo Lenzi por toda a ajuda prestada, durante os anos de graduação e pós-graduação, que sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Ao meu pai Fernando, minha mãe Cristiane e minha avó Iride que sempre me apoiaram em minhas decisões e proporcionaram toda a ajuda necessária que poderia ser esperada.

A meus amigos Ana Carolina, Valéria Graeser, Filipe Centenaro, Juliana Tortelli, Alexandre Caetano e Talita Joslin, que de alguma forma sempre estiveram por perto para proporcionar palavras amigas e bons momentos.

A minha namorada Isabella que esteve presente em todos os momentos e decisões pelas quais passei neste período.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um Oceano.”

(Isaac Newton)

RESUMO

A sorção de metais pesados, como forma de tratamento em efluentes industriais vem se tornando cada vez mais necessária por questões ambientais. Devido a isto, cada vez mais se vê a importância de se conhecer o processo e determinar a sua dinâmica. Para que assim, com os dados obtidos seja possível modelar e dimensionar equipamentos industriais mais eficientes para tratamento.

Diversas abordagens clássicas são utilizadas para prever o fenômeno da adsorção, como as isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson. O presente trabalho propõe comparar estas equações com a de um modelo baseado em equações diferenciais fracionárias (Modelo Epsilon), para tornar possível a utilização do efeito memória que as equações desta natureza fornecem à modelagem.

É proposta a validação do modelo para sorção de chumbo em Jacinto-de-água (*Eichhornia cassipes*). Considerando parâmetros estatísticos verifica-se que o modelo fracionário se mostrou viável e mais eficiente do que os modelos de isotermas clássicos já conhecidos.

Assim constata-se que o modelo Epsilon, baseado no cálculo fracionário apresenta os melhores resultados, provavelmente devido ao efeito de memória que possui e que é característico de sistemas porosos, como é o caso da raiz da macrófita, local da sorção do metal pesado.

ABSTRACT

Heavy metals' sorption, as a treatment of industrial effluents has become each time more necessary for environmental reasons. Due to this, the importance of understanding the process and determine its dynamics is each time more verified. So that, with the data obtained, it will be possible to model and scale industrial equipment more efficient for the treatment.

Several classical approaches are used to predict the adsorption phenomenon, such as Freundlich, Langmuir and Redlich-Peterson isotherms. This master thesis proposes a comparison between these equations and a model based on fractional differential equations (Epsilon model), to make possible the use of the memory effect that this nature's equations provide the modeling.

The validation of lead's sorption model in "Jacinto-de-água" (*Eichhornia crassipes*) is proposed. Taking into account several statistical parameters, it appears that the fractional model is viable and more efficient than classical isotherms' models already known.

Thus, it is clear that the Epsilon model, based on the fractional calculation, gives the best results, probably due to the memory effect that it has, which is a characteristic of porous systems, such as macrophyte's roots, the local of heavy metal's sorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1– Ilustração da interpretação geométrica em perspectiva probabilística da derivada de ordem fracionária. Fonte: Machado, 2003.	8
Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção	14
Figura 4.1 – Resíduos – $r=20\text{g/L}$	44
Figura 4.2 – Valores experimentais em função de valores preditos – $r=20\text{g/L}$	45
Figura 4.3– Região de confiança paramétrica – isoterma Epsilon – $r=20\text{g/L}$	46
Figura 4.4 – Região de confiança paramétrica – isoterma Redlich-Peterson – $r=20\text{g/L}$	47
Figura 4.5 – Região de confiança paramétrica – isoterma Freundlich – $r=20\text{g/L}$	48
Figura 4.6 – Região de confiança paramétrica – isoterma Langmuir – $r=20\text{g/L}$	49
Figura 4.7 – Variância da predição de experimentos futuros – $r=20\text{g/L}$	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Formas de representação mais comuns de derivadas fracionárias.	6
Tabela 3.1 – Dados experimentais utilizados para modelagem de isotermas	19
Tabela 3.2 – Equações para o cálculo de $r_{y^E-y^M}$	27
Tabela 3.3 – Equações para teste de comparação do resíduo.....	28
Tabela 3.4 – Equações para teste de comparação – PARTE 1: VARIÂNCIA.....	28
Tabela 3.5 – Equações para teste de comparação – PARTE 2: MÉDIA	29
Tabela 3.6 – Modelos Fracionários ¹	32
Tabela 4.1 - Isotermas Clássicas.....	35
Tabela 4.2 - Dados experimentais utilizados - $r = 20\text{g/L}$	37
Tabela 4.3 – Resultados da estimação de parâmetros – $r=20\text{g/L}^{\text{@,\#}}$	39
Tabela 4.4 – Comparação entre dados experimentais e preditos – $r=20\text{g/L}^{\text{\&}}$	40
Tabela 4.5– Teste de verificação de igualdade do resíduo a zero – $r=20\text{g/L}^{\text{\#}}$	41
Tabela 4.6 – Cálculo a variância do resíduo – $r=20\text{g/L}^{\text{\#}}$	41

NOMENCLATURA

$100 \cdot (1 - \alpha)\%$:	Nível de confiança de testes estatísticos
a	:	Parâmetro a ser estimado
b	:	Parâmetro a ser estimado
$\underline{\underline{B}}_{(NE \times NP)}$:	Matriz de sensibilidade, com dimensão (NE x NP)
$\underline{\underline{B}}^{\otimes}_{(1 \times NP)}$:	Matriz de sensibilidade com elementos em função da variável independente,
com dimensão (1 x NP)		
$\overline{\text{delta}}$:	Média aritmética dos valores de delta_i
delta_i	:	Diferença entre os i-ésimos componentes dos vetores \underline{y}^E e \underline{y}^M
$E_{\alpha, \beta}(x)$:	Função Mittag-Leffler, com parâmetros α ; β ; x
$E_{\alpha, \beta}^{(k)}$:	k-ésima derivada da função Mittag-Leffler
F_{OBJ}	:	Função objetivo
$F_{\text{OBJ}}(\underline{\theta}^{\#})$:	Valor da função objetivo calculada com os elementos do vetor $\underline{\theta}^{\#}$
$\underline{\underline{G}}_y_{(NP \times NE)}$:	Matriz derivadas de F_{OBJ} em relação a $\underline{\theta}$ e \underline{y}^E , com dimensão (NP x NE)
$\underline{\underline{H}}_{\theta}_{(NP \times NP)}$:	Matriz Hessiana de F_{OBJ} em relação a $\underline{\theta}$, com dimensão (NP x NP)
m	:	Parâmetro a ser estimado
NE	:	Número de experimentos
NP	:	Número de parâmetros
NR	:	Número de repetições do experimento
$r_{(\theta_i - \theta_j)}$:	Correlação entre o i-ésimo e o j-ésimo componentes do vetor $\underline{\theta}$
$r_{y^E - y^M}$:	Correlação entre os componentes do vetor \underline{y}^E e do vetor \underline{y}^M
$\underline{\underline{V}}_{r_{\theta}}_{(NP \times NP)}$:	Matriz de correlação paramétrica, com dimensão (NP x NP)
$\underline{\underline{V}}_{\theta}_{(NP \times NP)}$:	Matriz de variância paramétrica, com dimensão (NP x NP)
$\underline{\underline{V}}_{y^E}_{(NE \times NE)}$:	Matriz de variância experimental, com dimensão (NE x NE)

$\underline{\underline{V_{y^{M\#}}}}$ (NE x NE)	: Matriz de variância dos valores preditos pelo modelo que foram utilizados para a estimação dos parâmetros, com dimensão (NE x NE)
X	: parâmetro da função Mittag-Leffler
X_i	: i-ésimo valor experimental da variável independente
$\overline{y^E}$: Média aritmética dos componentes do vetor $\underline{y^E}$
$\underline{y^E}$: Vetor de valores experimentais da variável dependente
y_i^E	: i-ésimo valor experimental da variável dependente
$\overline{y^M}$: Média aritmética dos componentes do vetor $\underline{y^M}$
$\underline{y^M}$: Vetor de valores da variável dependente preditos pelo modelo
y_i^M	: i-ésimo valor da variável dependente predito pelo modelo
$y_i^{M\otimes}$: valor predito de experimentos futuros, com base no valor da variável independente igual a X_i
$y_i^{M\#}$: i-ésimo valor da variável dependente predito pelo modelo, considerando o conjunto de parâmetros otimizado
Z(x)	: Distúrbio do modelo fracionário

Letras Gregas

α	: Parâmetro da função Mittag-Leffler
β	: Parâmetro da função Mittag-Leffler
$\underline{\theta}$: Vetor de parâmetros a serem estimados
$\underline{\theta}^\#$: Vetor de parâmetros estimados de forma a minimizar F_{OBJ}
$\theta_i^\#$: i-ésimo elemento do vetor $\underline{\theta}^\#$
θ_i	: i-ésimo elemento do vetor $\underline{\theta}$
δ_{delta}^2	: Variância dos valores de delta _i
$\delta_{y^E}^2$: Variância do vetor $\underline{y^E}$
$\delta_{(y_i^E)}^2$: Variância experimental do i-ésimo componente do vetor $\underline{y^E}$
$\delta_{(y_i^E - y_j^E)}^2$: Covariância entre o i-ésimo e o j-ésimo componentes do vetor $\underline{y^E}$
$\delta_{y^M}^2$: Variância do vetor $\underline{y^M}$

$\delta_{y^E-y^M}^2$: Covariância entre o componentes do vetor $\underline{y^E}$ e do vetor $\underline{y^M}$
$\delta_{(\theta_i^E)}^2$: Variância do i-ésimo componente do vetor $\underline{\theta}$
$\delta_{(\theta_i^E-\theta_j^E)}^2$: Covariância entre o i-ésimo e o j-ésimo componentes do vetor $\underline{\theta}$
$\delta_{y_i^{M\#}}$: Desvio padrão de $y_i^{M\#}$
$\delta_{y_i^{M\otimes}}^2$: Variância de $y_i^{M\otimes}$
$\delta_{\theta_i^\#}$: Desvio padrão do i-ésimo elemento do vetor $\underline{\theta}^\#$
$\delta_{y_i^{M\otimes}}$: Desvio padrão de $y_i^{M\otimes}$
ω	: Ordem da derivada do distúrbio
$\varepsilon_k(p_1, p_2; \alpha, \beta)$: Função Epsilon de ordem k e parâmetros $p_1; p_2; \alpha; \beta$

Sobrescrito

-1	: Matriz inversa
T	: Matriz ou vetor transposto

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO	III
ABSTRACT.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VI
NOMENCLATURA.....	VII
SUMÁRIO	1
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	3
1.1 – INTRODUÇÃO	3
1.2 – OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – INTRODUÇÃO	4
2.2 – CÁLCULO FRACIONÁRIO	4
2.2.1 – Representação	5
2.2.2 – Algumas aplicações.....	8
2.3 – METAIS PESADOS.....	9
2.4 – MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	9
2.5 – ISOTERMAS DE SORÇÃO	13
2.5.1 – Isoterma de Langmuir	14
2.5.2 – Isoterma de Freundlich.....	15
2.5.3 – Isoterma de Redlich-Peterson.....	16
2.6 – CÁLCULO FRACIONÁRIO NA SORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	16
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	18
3.1 – DADOS EXPERIMENTAIS	18
3.3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	19
3.4 – VARIÂNCIA PARAMÉTRICA	22
3.5 – DIAGNÓSTICO DA ESTIMAÇÃO	25
3.5.1 – Análise Gráfica.....	26
3.5.2 – Análise Numérica	26
3.5.2.1 – Cálculo do coeficiente de correlação - r	26
3.5.2.2 – Teste do valor médio dos resíduos.....	27

3.5.2.3 – Teste de Comparação de Conjuntos	27
3.5.2.5 – Região de confiança da predição do modelo	30
3.6 – MODELOS FRACIONÁRIOS	31
3.7 – VARIÂNCIA PARAMÉTRICA EM MODELOS FRACIONÁRIOS	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 – MODELAGEM	35
4.2 – RESULTADOS	37
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS	52

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – INTRODUÇÃO

A recuperação de metais pesados representa um importante desafio tecnológico, haja vista seu grau de toxicidade. Diversas alternativas têm sido utilizadas com sucesso, como por exemplo, técnicas eletroquímicas, troca iônica e biossorção. No entanto, a modelagem matemática dos dados de equilíbrio é de fundamental importância para o correto projeto de equipamentos. Atualmente, esta modelagem é feita com base em modelos clássicos, como por exemplo, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson.

Observa-se, porém, o surgimento de uma nova tendência, envolvendo a aplicação de um ferramental matemático, baseado no uso de equações diferenciais de ordem fracionária. Entre outras, o poder de generalização de modelos é um considerável atrativo. Desta forma, trabalho tem como finalidade propor e validar um modelo alternativo, através de derivadas fracionárias, para o estudo da sorção de metais pesados em alga. Para tanto, serão utilizados dados de laboratório da dinâmica da sorção de Chumbo em Jacinto-de-água (*Eichhornia crassipes*). A partir destes dados serão coletados os pontos de saturação para desenvolvimento de um novo tipo de isoterma baseada em comportamento de derivadas fracionárias.

1.2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a aplicação do cálculo fracionário à sorção de metais pesados visando o desenvolvimento de novas isotermas. Especificamente, o trabalho teve os seguintes objetivos:

- 1) Estudo da sorção de metais pesados por macrófitas;
- 2) Estudo de isotermas clássicas de sorção;
- 3) Estudo do cálculo fracionário;
- 4) Estimação de parâmetros;
- 5) Validação estatística de modelos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre sorção de metais pesados, mais especificamente, sobre modelagem matemática do equilíbrio. Serão também revisados trabalhos sobre a aplicação do cálculo fracionário à sorção de metais pesados.

2.2 – CÁLCULO FRACIONÁRIO

O cálculo fracionário tem sua origem em 30 de Setembro de 1695 em uma carta escrita por l'Hospital ao seu amigo Leibniz, na qual é proposto e discutido o significado de uma derivada de ordem meio. Essa nota levou ao surgimento da teoria das derivadas e integrais de ordem arbitrária, chamada de Cálculo Fracionário, que durante três séculos foi tratada como um campo matemático puramente teórico sem grandes aplicações em outras áreas (HILFER, 2000). No final do século XIX esta teoria tomou forma principalmente devido aos trabalhos de Liouville, Grünwald, Letnikov e Riemann, somado às contribuições de outros brilhantes matemáticos, como Euler, Lagrange, Laplace, Fourier, Abel, Heaviside, entre outros (CAMARGO, 2009).

A partir da década de 60, M. Caputo, resolveu problemas de viscoelasticidade e sismologia; utilizando uma nova definição, proposta por ele, para a derivada de ordem fracionária, embora a assim chamada derivada fracionária de Grünwald – Letnikov, tenha se mostrado bastante eficiente no campo do cálculo numérico. Ao final do século XX, Lorenzo E Hartley propuseram uma interpretação geométrica para a derivada de ordem não-inteira de Grünwald – Letnikov (CAMARGO, 2009). Apesar de surgirem novas teorias, o foco principal das pesquisas foi a aplicação do ferramental existente às ciências experimentais, visando a descrição matemática de sistemas poliméricos, eletroquímicos, biológicos, bem como a descrição de fenômenos de transporte e o desenvolvimento de técnicas de controle de processos (ISFER, 2009).

As equações diferenciais fracionárias são um excelente instrumento para a descrição de propriedades de memória e hereditariedade de vários materiais e processos e tal estudo foi desempenhado por DENG (2007), dentre outros. Esta é a principal vantagem das derivadas de ordem não-inteira em comparação com as derivadas de ordem inteira, onde tais efeitos são de fato negligenciados (ISFER, 2009). Em seus estudos, DENG (2007) prova que um operador diferencial de ordem inteira é somente um operador local, enquanto um operador fracionário é um operador não-local. A propriedade da não-localidade de um operador consiste do fato de que o próximo estado de um sistema não só depende de seu estado atual, mas também de todos os estados anteriores a partir do estado inicial (DENG, 2007), refinando assim a representação matemática de sistemas naturais.

2.2.1 – Representação

A forma de se representar uma derivada inteira de ordem n , sendo $n \in \mathbb{Z}$, de uma forma mais generalizada pode ser observada, como segue:

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f(x)}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{h^n} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{n}{r} \cdot f(x - r \cdot h) \quad (2.1)$$

onde

$$\binom{n}{r} = \frac{n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot (n-r+1)}{r!}$$

As derivadas de ordem fracionária constituem uma generalização da expressão acima, permitindo que a ordem da derivada, β seja tal que $\beta \in \mathbb{R}$, ao contrário do que ocorre no caso de derivadas de ordem inteira, onde $n \in \mathbb{Z}$ (OLDHAM e SPANIER, 2006). Enquanto derivadas de ordem inteira necessitam apenas de um valor do domínio da função, aquele no qual se deseja obter o valor da derivada, a representação e o cálculo de derivadas de ordem fracionária necessitam de dois valores. Além daquele valor, no qual se deseja a derivada, torna-se necessário um segundo valor representando um valor a qualquer, tal que $a < x$, que tem o papel de atuar como um terminal inferior, definindo o limite do domínio da função ou da derivada (ISFER, 2009).

Assim, a representação de uma derivada de ordem fracionária β , sendo $\beta \in \mathfrak{R}$ dada por:

$$f^{(\beta)}(x) = \frac{d^\beta f(x)}{dx^\beta} = {}_a D_x^\beta f(x) \quad (2.2)$$

Existem diversas formas de cálculo e representação de ${}_a D_x^\beta f(x)$, sendo que cada uma representa vantagens e desvantagens. As formas de representação mais comumente utilizadas são apresentadas na Tabela 2.1 (HILFER, 2000):

Tabela 2.1. Formas de representação mais comuns de derivadas fracionárias.

Grünwald - Letnikov	${}_a D_x^\beta f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ n \cdot h = x - a}} \frac{1}{h^\beta} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{\beta}{r} \cdot f(x - r \cdot h)$	(2.3)
Riemann- Liouville	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \cdot \left[\int_a^x (x - \tau)^{m-\beta} \cdot f(\tau) \cdot d\tau \right]$ onde $m \leq \beta \leq m+1$ $\beta \in \mathfrak{R}$ e $m \in \mathfrak{N}$	(2.4)
Caputo	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\beta)} \cdot \left[\int_a^x \frac{f^{(m)}(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1-m}} d\tau \right]$ onde $m \leq \beta \leq m+1; \beta \in \mathfrak{R}$ e $m \in \mathfrak{N}$	(2.5)
Hamardad	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \left[\int_0^x \frac{f(x) - f(\tau)}{x \cdot \left(\ln \left(\frac{x}{\tau} \right) \right)^{\beta+1}} d\tau \right]$	(2.6)
Marchaud	${}_{-\infty} D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \left[\int_{-\infty}^x \frac{f(x) - f(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1}} d\tau \right]$	(2.7)
Chen	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \frac{d}{dx} \left[\int_0^x f(\tau) \cdot (x-\tau)^{-\beta} d\tau \right]$	(2.8)

Devido à quantidade e à complexidade de representações existentes para derivadas de ordem fracionárias, a existência de uma interpretação física

torna-se não tão clara e objetiva quanto para a ordem inteira (MACHADO, 2003). Segundo o autor, diversos pesquisadores propuseram diferentes aproximações para tal interpretação, porém uma alternativa plausível é a abordagem probabilística.

Para ilustração, MACHADO (2003) considerou a representação de Grünwald-Letnikov indicada a seguir, obtida a partir de derivadas retrógradas:

$$D^\alpha [x(t)] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{1}{h^\alpha} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) \cdot x(t - k \cdot h) \right] \text{ onde} \quad (2.9)$$

$$\gamma(\alpha, k) = (-1)^k \cdot \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{k! \Gamma(\alpha - k + 1)}$$

A partir dessa representação, observa-se que a derivada de ordem fracionária pode ser vista como uma soma ponderada, $\sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) \cdot x(t - k \cdot h)$ de valores da função $x(t)$ para $k=0$ e valores passados de $x(t)$, obtidos para $k>1$, ou seja, para $x(t-h), x(t-2h)...$ e assim por diante. O fator de ponderação de $x(t)$, dado por $\gamma(\alpha, k)$, será sempre 1 para $0 < \alpha < 1$, sendo $\gamma(\alpha, 0) = 1$; para os demais valores, quanto mais próximo for do valor presente, $x(t)$, mais próximo de 1 é o fator de ponderação (ISFER, 2009). A Figura 2.1 ilustra graficamente o cálculo de uma derivada de ordem fracionária.

Observa-se que a definição de Grünwald-Letnikov para a derivada fracionária corresponde à inclinação θ do triângulo composto pela sua base h^α , dada por $x(0)$, valor presente e $E(X)$, situado em $t = h^\alpha$, que representa a média dos valores ponderados. Sendo a base paralela ao eixo t , quando $\alpha = 1$, todos os valores de γ são iguais a zero, e o valor imediatamente antes da informação presente tem valor igual a 1, resultando na fórmula da tangente. Já, quando $\alpha = 0$, todos os valores de γ são iguais a zero, e apenas o valor presente que é igual a 1, resultando no próprio valor da função. Assim, ao passo que $h \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow D^\alpha [x(t)]$ (ISFER, 2009).

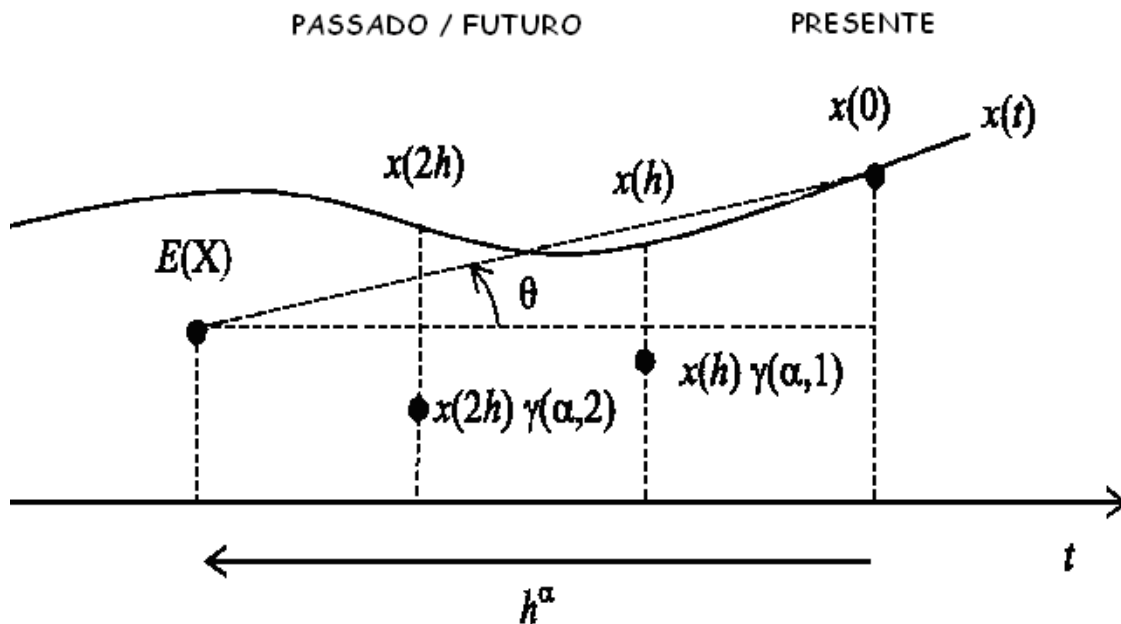


Figura 2.1 – Ilustração da interpretação geométrica em perspectiva probabilística da derivada de ordem fracionária. Fonte: Machado, 2003.

2.2.2 – Algumas aplicações

Nos últimos anos, o progresso da ciência motivou o estudo da teoria do cálculo fracionário, para ser aplicado nas áreas da física, química e engenharia. Uma das principais aplicações de equações diferenciais de ordem fracionária está relacionada à modelagem de processos de difusão (CRANK, 1980) e em meios heterogêneos e anisotrópicos (LENZI et al., 2006). Encontra-se aplicação também em sistemas particulados (KHAN, 2005) e biológicos (MAGIN, 2010).

Segundo DENG (2007), o cálculo fracionário tem sido aplicado a modelos acústicos e sistemas térmicos, reologia e modelagem de materiais e sistemas mecânicos, processamento de sinais e sistemas de identificação, controle e robótica, entre outros. Além disso, muitos sistemas modelados com a ajuda do cálculo fracionário apresentaram um excelente comportamento, como é o caso de sistemas viscoelásticos, efeito da camada limite em dutos, ondas eletromagnéticas, cinética fracionária, polarização eletrodo-eletrólito (DENG, 2007).

2.3 – METAIS PESADOS

Os metais pesados são normalmente definidos como aqueles que apresentam densidade relativa maior que seis. Eles fazem parte da vida humana participando de várias etapas do metabolismo celular, assim como em outros seres vivos, e estão presentes naturalmente na crosta terrestre (Martins, 2004; Bueno, 2007).

Os metais tendem a acumular-se nos ecossistemas devido a sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. O aumento da concentração destes metais pesados lançados ao meio ambiente por processos industriais, como extração de minério, tem sérias consequências à saúde humana e ao bem estar dos seres vivos em geral (Sheng et al., 2004; Tunali et al., 2006).

Nos seres humanos os efeitos tóxicos dos metais pesados resultam no bloqueio de grupos funcionais e substituição de metais essenciais, redução da taxa de crescimento, inibição enzimática, paralisação cerebral entre outros. Os metais mais perigosos são o mercúrio, chumbo, cádmio e o cromo, pois não desempenham nenhuma função biológica (Jayaram e Prasad, 2009; Bueno, 2007).

Como consequência tem sido crescente o cuidado ambiental devido às restrições, cada vez maiores, imposta pelos regulamentos legais levando a necessidade de um controle mais rigoroso da emissão desses poluentes por parte das fontes emissoras.

2.4 – MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Toxicidade cumulativa e o impacto ambiental dos metais pesados têm motivado preocupação no decorrer dos últimos anos, elevando significativamente as pesquisas com o intuito de desenvolver tecnologias alternativas para a remoção de substâncias nocivas ao ambiente provenientes de efluentes industriais (Volesky e Holan, 1995; Reddy et al., 2009).

Graças aos efeitos tóxicos dos metais pesados nos diversos ecossistemas, legislações cada vez mais exigentes têm levado as indústrias a

reverem seus sistemas de tratamentos de efluentes para atender aos limites estabelecidos.

Tratamento de efluentes contaminados com metais pesados normalmente é feito por meio de processos como precipitação química, coagulação, troca iônica entre outras, mas esses processos são pouco eficientes, custosos e podem gerar lamas tóxicas. A seguir métodos empregados no tratamento de efluentes contendo metais pesados serão abordados (Sari et al., 2007; Şölener et al., 2008; Vimala e Das, 2009; Çabuk et al., 2006).

- Precipitação Química

Técnica baseada no princípio de que alguns metais são insolúveis em água em um determinado pH. E ao adicionar agentes precipitantes, os mais usados são hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, a uma solução contendo metais pesados eles são precipitados como hidróxidos, carbonatos ou sulfetos do metal.

A precipitação química é o método mais utilizado, pois é de simples operação e indicado para efluentes com altas concentrações e vazões. Apresentando desvantagens como: grande formação de lama, o disposição da lama, sua eficiência pode ser afetada pela acidez do meio, presença de solventes e outros sais na solução.

- Troca Iônica

Técnica baseada no emprego de um sólido capaz de trocar íons (permutador de íons) com a solução que está em contato. Para a remoção de metais pesados o sólido (permutador) deve trocar cátions.

O método de troca-iônica é utilizado para o tratamento contínuo de efluentes com concentrações baixas. O material mais utilizado na indústria para promover a troca-iônica são as resinas orgânicas sintéticas, mas para processos em larga escala as resinas são muito custosas, tendo a alternativa do uso de zeólitas (alumino-silicatos hidratados). Esse método por ser de aplicação cara e nem sempre seletivas é mais utilizado na retenção e regeneração de metais nobres.

- Eletroquímico

Técnica baseada na desestabilização de contaminantes presentes numa solução aquosa através da passagem de uma corrente elétrica na solução. E tem sido cada vez mais comum o uso dessa técnica no tratamento de efluentes. Ao tratar soluções contendo metais pesados, que são íons positivos, eles migram para o cátodo onde acontece a oxidação.

As vantagens dessa técnica são reciclagem do metal recolhido, remoção numa única etapa e tratamento de efluentes com altas concentrações. Mas o elevado custo para operar o sistema visando alcançar níveis satisfatórios e o perigo da utilização de elevada potência elétrica são as grandes desvantagens desse método.

- Biossorção

O processo de biossorção apresenta grande potencial no tratamento de efluentes indústrias surgindo como alternativa competitiva frente as tecnologias convencionais, porém os princípios que o cercam precisa ser bem conhecido evitando o fracasso do tratamento. O estudo dessa tecnologia foi iniciado no começo da década de 80 (Davis et al., 2003; Volesky et al., 2001), as pesquisas mostraram que muitos materiais biológicos têm potencial para remover metais pesados. A biossorção faz uso de células vivas ou mortas, mas a toxicidade dos poluentes presentes no efluente pode representar um problema quando utilizar células vivas.

A biossorção é definida por Volesky (1986) como um processo onde o material sólido de origem vegetal ou animal e seus derivados (biossorvente) são usados para remover os metais contidos na solução aquosa (sorvato).

A captura dos íons metálicos feito pela biomassa no processo de biossorção se dá através de interações físico-química entre os íons metálicos e os grupos funcionais contidos na biomassa. Esse é um processo relativamente rápido e adequado para remover metais, pois podem ser reversíveis, além de ser seletivo e dispensar o uso de reagentes adicionais.

As interações entre o material biológico e os íons metálicos apresentam basicamente duas categorias que são: acumulação realizada pela biomassa

morta e a bioacumulação realizada por biomassa viva. As células vivas têm capacidade de recombinação e mutação o que melhora o processo de captura dos íons metálicos.

Em geral o processo de biossorção é baseado em várias etapas, adsorção, separação sólido-líquido e recuperação do metal adsorvido. O processo sofre influência de fatores como pH, concentração de biomassa, concentração de metais pesados na solução, temperatura, presença de outros íons na solução, entre outros (Akar e Tunali, 2006).

São várias as vantagens da tecnologia de biossorção comparado aos métodos tradicionais de remoção de metais pesados: uso de materiais biológicos que são de baixo custo, possibilidade de reutilização do biosorvente, minimização do volume de lama química, tratamento de grandes volumes de efluente, baixo custo operacional, alta eficiência ao tratar efluentes diluídos (Schiewer e Balaria, 2009; Hasan, Srivastava e Talat, 2009).

Biossorventes são materiais orgânicos de origem vegetal ou animal podendo ser classificado de acordo com sua origem em: biomassa natural, produzida naturalmente; biomassa produzida, cultivada com a finalidade de se ter um produto comercializável; e biomassa residual, subproduto de atividades agroindustriais.

Pesquisas têm sido realizadas para destacar o potencial dos adsorventes naturais com origem biológica, os biosorventes, como material alternativo na remoção de poluentes contidos em efluentes. O interesse maior por esses materiais é devido o fato de ter baixo custo e ser abundante.

A capacidade da biomassa em recuperar poluentes contidos em efluentes depende de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Vários tipos de biomassa podem remover metais pesados, mas as mais convenientes ao processo em larga escala devem ter elevada capacidade e seletividade ao ligar metais. Uma infinidade de materiais biológicos como bactérias (Beolchini et al., 2004; Sannasi et al., 2005), resíduos agrícolas (Pehlivan et al., 2007; Schiewer e Patil, 2007), fungos (Huang et al., 2009), algas (Gong et al., 2004; Kumar, Singh e Gaur, 2008; Freitas et al., 2007), plantas aquáticas (Santos e Lenzi, 1999; Schoenhals et al., 2009) tem sido investigado.

As algas são consideradas como um dos tipos mais promissores de bioissorventes devido a sua alta capacidade de absorção, baixo custo e abundância, ela está presente em várias partes dos oceanos do mundo.

A bioissorção de metais pesados por algas apresentam duas fases distintas: (i) na primeira fase ocorre uma acumulação rápida e reversível, e são estabelecidas as ligações na superfície das células durante um curto período de contato do microorganismo com o metal; (ii) na segunda fase a acumulação é lenta e irreversível, envolvem o transporte de íons metálicos para o interior da célula e dependem do metabolismo.

Estudos têm sido realizados sobre o uso de algas na acumulação de metais como o realizado por Gupta e Rastogi (2007) estudaram a bioissorção de Pb(II) por algas verdes (*Spirogyra* sp.) e constataram que essa espécie é eficaz ao tratar Pb(II).

2.5 – ISOTERMAS DE SORÇÃO

A eficiência da bioissorção de um íon metálico em relação a um bioissorvente, na maioria dos casos, é baseada nas isotermas de adsorção e no controle dos parâmetros operacionais.

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do bioissorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio, numa dada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal sorvido é baseado no balanço de massa do sistema de sorção. Geralmente a isoterma é expressa graficamente por uma hipérbole com o valor de captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material sorvido a altas concentrações (Volesky, 2003).

Os estudos de equilíbrio fornecem informações sobre a capacidade de remoção de metais pesados. O valor da capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para o desempenho da biomassa e obter sua caracterização. Algumas das formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 1. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Nas isotermas lineares a quantidade adsorvida é proporcional a

concentração do fluido. Isotermas côncavas indicam processos de adsorção desfavoráveis.

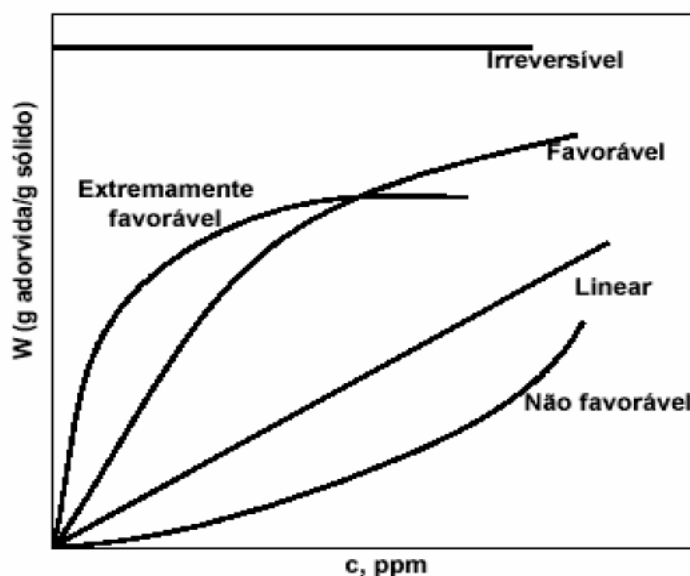


Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção

As isotermas derivadas empírica ou teoricamente, normalmente, são representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração de adsorvato e as mais utilizadas para representar a biossorção de metais são as de Langmuir e Freundlich. Existem outros modelos de isotermas de adsorção como as de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-Peterson entre outras.

2.5.1 – Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado na adsorção ocorrendo em sítios uniformes com recobrimento em monocamadas e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (Atkins, 1994).

O modelo de Langmuir considera que:

- O sistema é ideal.
- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.

- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada).
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, apresentando interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

É o modelo mais simples das isotermas de adsorção, podendo ser expresso pela equação abaixo:

$$q = \frac{K_1 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (2.10)$$

onde,

q: representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1})

C: representa a concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio (mg.L^{-1}).

K_1 : representa a máxima capacidade de cobertura na monocamada (L.g^{-1});

K_2 : representa o grau de afinidade (L.mg^{-1});

2.5.2 – Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e considera a existência de uma estrutura em multicamadas, a adsorção ocorre em sítios não uniformes e não prevê a saturação da superfície (Ferreira et al., 2007). Ela corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. É expresso pela equação abaixo:

$$q = K_1 \cdot C^{K_2} \quad (2.11)$$

onde,

q: representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C: representa a concentração do metal em solução no equilíbrio (mg.L^{-1});

K_1 : coeficiente de adsorção, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

K_2 : constante do equilíbrio de adsorção.

2.5.3 – Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico e incorpora três parâmetros ajustáveis:

$$q = \frac{K_1 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C^{K_3}} \quad (2.10)$$

onde, K_{R1} ($L \cdot g^{-1}$), K_{R2} e K_{R3} são as constantes do modelo de Redlich-Peterson. O parâmetro K_{R3} assume valores entre 0 e 1 e quando $K_{R3}=1$ o modelo se resume no modelo de Langmuir, para concentrações elevadas ($K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}} \gg 1$), a equação reduz-se ao modelo de Freundlich (Limons, 2008).

2.6 – CÁLCULO FRACIONÁRIO NA SORÇÃO DE METAIS PESADOS

A modelagem da sorção de metais pesados utilizando cálculo fracionário foi reportada por RYBA (2011), envolvendo dados experimentais de biossorção de mercúrio reportados na literatura foram utilizados para o desenvolvimento de modelos de biossorção do referido poluente. No entanto, foi conduzida a modelagem dinâmica e não a modelagem de equilíbrio. Dois modelos de pseudo-primeira ordem com derivadas de ordem inteira, de área superficial constante (Modelo 1) e variável (Modelo 2), os quais foram obtidos a partir de balanços materiais de mercúrio nas fases líquidas e sólidas do sistema de adsorção, foram propostos. Um terceiro modelo de ordem inteira e de pseudo-segunda ordem, freqüentemente reportado na literatura, também foi investigado (Modelo 3). Um quarto equacionamento matemático alternativo, baseado no modelo de pseudo-primeira ordem de área constante, porém assumindo derivadas de ordem fracionária da concentração de mercúrio em relação ao tempo, também foi sugerido (Modelo 4). Todos os modelos envolvem um coeficiente global (aparente ou efetivo), o qual teoricamente

representa uma combinação de resistências ao transporte (difusivas e convectivas) e a adsorção do mercúrio. O efeito da concentração inicial de mercúrio na fase líquida (500, 1000 e 2000 ppm) e sólida, bem como a influência do tipo de bioissorvente (*Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, *Salvinia ariculata*), sobre a cinética de bioissorção e sobre a concentração no equilíbrio foram considerados. Os resultados evidenciaram que os modelos semi-empíricos de pseudo-primeira ordem com área superficial constante e derivadas de ordem inteira (Modelo 1) e fracionária (Modelo 4) são os que melhor descreveram os resultados experimentais de referência. Um único coeficiente efetivo foi capaz de descrever a cinética de adsorção nas diferentes condições investigadas, o que indica que a cinética de bioissorção é governada pela convecção externa. As áreas superficiais específicas estimadas dos bioissorventes e o parâmetro c_3 da isoterma de Langmuir-Freundlich evidenciaram uma maior capacidade adsorptiva da *S. ariculata*. Os resultados calculados também demonstraram que a área superficial da macrófita com maior potencial de adsorção está muito aquém das encontradas nos melhores adsorventes. Entretanto, considerado-se o grande volume de material adsorvente requerido em uma unidade de tratamento de metais pesados e o baixo custo dos bioissorventes analisados, considera-se que as macrófitas investigadas apresentam potencial considerável de remoção de mercúrio de águas residuárias.

Desta forma, este trabalho irá suprir uma lacuna da literatura referente ao uso do cálculo fracionário para a modelagem da sorção de metais pesados, mais especificamente, a situação de equilíbrio.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada para a execução deste trabalho. Mais especificamente, serão apresentados tópicos referentes à descrição dos dados experimentais utilizados, técnicas de estimação de parâmetros, obtenção da variância paramétrica, bem como a análise e diagnóstico da estimação e sua aplicação a modelos baseados em equações diferenciais fracionárias.

3.1 – DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais utilizados foram obtidos por SANTOS (1999) e DOS SANTOS & LENZI (2000), que consistiu na coleta de macrófitas em uma lagoa situada no Distrito de São Domingos, Paraná, Brasil para serem utilizadas na remoção de chumbo. As plantas coletadas apresentavam o mesmo padrão de tamanho, idade, número de folhas. Depois de coletadas foram submetidas à limpeza para eliminação de resíduos. Em seguida foram postas em cada de vegetação para climatização.

Os experimentos foram realizados em uma casa de vegetação, os experimentos realizados em baldes plásticos de capacidade de 20L, nos quais foram acondicionadas diferentes razões de quantidade de macrófita por volume de solução, sendo neste estudo utilizada a concentração de $20 \text{ g}_{\text{macrófita}}/\text{L}$. Após a preparação da macrófita, teve-se início o experimento pela adição de solução contendo efluente sintético de chumbo. Este foi preparado com soluções aquosas de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, fornecido pela ECIBRA, Brasil, com grau de pureza superior a 99% e usado como recebido sem etapas de purificação. Foram preparadas soluções contendo de concentrações $10 \text{ mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$; $15 \text{ mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$; $30 \text{ mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$; $60 \text{ mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$; $120 \text{ mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$ a serem utilizadas como concentração inicial Co para a concentração de macrófita de $20 \text{ g}_{\text{macrófita}}/\text{L}$. A Tabela 3.1 apresenta os resultados de concentração de chumbo na solução [C – $\text{mg}_{\text{Pb}}/\text{L}$] e na

macrófita [$q - mg_{Pb}/g_{macrófita}$] utilizados para modelagem das isotermas efluentes sintético.

Tabela 3.1 – Dados experimentais utilizados para modelagem de isotermas

	$r = 20g/L$				
C – [mg_{Pb}/L]	0,49	0,61	4,31	30	87,8
q – [$mg_{Pb}/g_{macrófita}$]	5,89	9,09	16,22	19,15	20,33

3.3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A estimação de parâmetros possui papel fundamental na identificação de processos. Os parâmetros devem ser escolhidos de forma a minimizarem a distância entre o valor observado e o valor predito pelo modelo (HIMMELBLAU, 1970). Desta forma, para um modelo definido por $y^M = y^M(\underline{x}, \underline{\theta})$, os valores dos parâmetros, os quais compõem o vetor $\underline{\theta}$, são tais que minimizam uma dada função objetivo, F, considerando o conjunto de dados experimentais disponível formado por variáveis independentes \underline{t} e dependentes \underline{y}^E . Uma expressão de F muito utilizada é dada pela equação a seguir, a qual também representa uma função de verossimilhança (PINTO & SCHWAAB, 2007).

$$F_{OBJ} = \left[(\underline{y}^E - \underline{y}^M)^T \right]_{(1 \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{V}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot (\underline{y}^E - \underline{y}^M)_{(NE \times 1)} \quad (3.1)$$

A matriz $\left[\underline{V}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)}$ é, em geral, formada pelas variâncias e covariâncias

experimentais, sendo formada conforme a seguir.

$$\left[\underline{V}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} = \begin{bmatrix} \delta^2_{(y_1^E)} & \delta^2_{(y_1^E - y_2^E)} & \cdots & \delta^2_{(y_1^E - y_{NE}^E)} \\ \delta^2_{(y_1^E - y_2^E)} & \delta^2_{(y_2^E)} & \cdots & \delta^2_{(y_2^E - y_{NE}^E)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^2_{(y_1^E - y_{NE}^E)} & \delta^2_{(y_2^E - y_{NE}^E)} & \cdots & \delta^2_{(y_{NE}^E)} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Caso a variância individual de cada experimento, $\delta^2_{(y_i^E)}$, não esteja disponível, admite-se que seja válida a hipótese de erro constante (PINTO & SCHWAAB, 2011). Desta forma, todos os experimentos possuem a mesma

variância, a qual pode ser calculada experimentalmente por meio do número de réplicas (NR) de uma única condição experimental conforme a equação:

$$\delta_{y^E}^2 = \sum_{i=1}^{NR} \frac{(y_i^E - \bar{y}^E)^2}{NR - 1}; \quad \bar{y}^E = \sum_{i=1}^{NR} \frac{y_i^E}{NR} \quad (3.3)$$

No entanto, em algumas situações, a execução de réplicas torna-se inviável, neste caso, a variância experimental pode ser estimada a partir de todo o conjunto de dados e do conjunto de parâmetros que minimiza a função objetivo, $\underline{\theta}^\#$, modelo matemático ajustado, conforme:

$$\delta_{y^E}^2 = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i^E - y_i^M(\underline{\theta}; x_i))^2}{NE - NP} \quad (3.4)$$

Portanto, em ambos os casos, a matriz $\left[\underline{V}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)}$ é dada por:

$$\left[\underline{V}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} = \delta_{y^E}^2 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

De acordo com BARD (1974) e HIMMELBLAU (1970), a estimação pode ser conduzida considerando duas estratégias distintas:

- obter o vetor gradiente de F em relação aos parâmetros e resolver o sistema de equações algébricas linear ou não-linear resultante, a partir de algum método numérico conhecido (PINTO & LAGE, 2001)
- considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas determinísticas (HIMMELBLAU & EDGAR, 1988) ou estocásticas (MARTI, 2010).

Independentemente da abordagem a ser escolhida, a estimação de parâmetros em modelos não-lineares nos parâmetros é feita numericamente. Desta forma, uma dificuldade é a escolha de estimativas iniciais adequadas. Assim, ISFER *et al.* (2010) sugerem que inicialmente devem ser utilizados métodos estocásticos para a obtenção de soluções plausíveis. Em seguida, estas soluções devem ser utilizadas como estimativas iniciais em métodos

determinísticos. Para estimação preliminar, foi utilizado o algoritmo genético descrito por ISFER *et al.* (2010), apresentado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Procedimento do algoritmo genético utilizado

Etapa 01 – Parâmetros e Inicialização
<p>Passo 1: Definir a quantidade de indivíduos N (cada indivíduo é formado pelo conjunto de parâmetros $\underline{\theta} = \{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$).</p> <p>Passo 2: Definir a quantidade de gerações M.</p> <p>Passo 3: Definir a probabilidade de cruzamento (PCRUA) e a probabilidade de mutação (PMUTA).</p>
Etapa 02 – Cálculo da Geração 1
<p>Passo 4: Escolher a população inicial (ou seja, N conjuntos $\underline{\theta}$).</p> <p>Passo 5: Calcular a função objetivo para cada indivíduo.</p>
Cálculo da Geração J, (J=2..M)
<p><i>Cálculo do Indivíduo I (I=1..N) da Geração J</i></p> <p>Passo 6: Sortear 2 indivíduos da geração anterior</p> <p>Passo 7: Sortear um número aleatório A entre 0 e 1.</p> <p>Passo 8: Se $A \leq PCRUA$ então fazer o cruzamento.</p> <p><i>Passo 8.1:</i> Cada um dos elementos formadores do indivíduo I, $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$, são calculados pela média aritmética dos respectivos $\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}$ dos indivíduos escolhidos no passo 6.</p> <p>Passo 9: Se $A > PCRUA$ então NÃO fazer o cruzamento.</p> <p><i>Passo 9.1:</i> O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ do indivíduo sorteado no Passo 6 que possui o menor valor da função objetivo.</p> <p>Passo 10: Sortear um número aleatório B entre 0 e 1.</p> <p>Passo 11: Se $B \leq PMUTA$ então fazer a mutação.</p> <p><i>Passo 11.1:</i> O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ acrescidos ou decrescidos de 10% de seu valor.</p> <p><i>Passo 11.2:</i> Calcular a função objetivo para os parâmetros $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ do Passo 11.1.</p> <p>Passo 12: Se $B > PMUTA$ então NÃO fazer a mutação.</p> <p><i>Passo 12.1:</i> O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ acrescidos ou decrescidos de uma porcentagem de seu valor.</p> <p>Passo 13: Se $B > PMUTA$ então NÃO fazer a mutação.</p> <p><i>Passo 13.1:</i> Se houve cruzamento, calcular o valor da função objetivo.</p> <p>Passo 14: $I \leftarrow I + 1$</p> <p>Passo 15: Se $I < N$, então ir para o passo 6 (<i>ainda não foram obtidos todos os indivíduos da geração J</i>).</p> <p>Passo 16: Se $I > N$, então $J \leftarrow J + 1$</p> <p><i>Passo 16.1:</i> Se $J < M$ então ir para o passo 6 (<i>foram obtidos todos os indivíduos da geração J, deve-se iniciar o cálculo da geração J+1</i>).</p> <p style="background-color: #e0e0e0;">Passo 16.2: Se $J > M \rightarrow$ FINALIZAR A ESTIMAÇÃO.</p>

Os resultados da estimação utilizando o algoritmo genético foram considerados como estimativas iniciais para o método de otimização por meio de técnicas determinísticas para a minimização da função objetivo. Uma das principais dificuldades no uso de técnicas determinísticas é o cálculo de derivadas tanto de primeira como de segunda ordem da função objetivo. Por outro lado, um dos aspectos positivos é o número reduzido da quantidade de cálculos da função objetivo. Neste trabalho, foi utilizado como método determinístico, o método de *quasi-Newton* (HIMMELBLAU & EDGAR, 1988), com estimativas iniciais fornecidas pelo método do algoritmo genético.

3.4 – VARIÂNCIA PARAMÉTRICA

Uma vez estimados os parâmetros, torna-se necessário avaliar sua significância estatística, ou seja, calcular a variância paramétrica. De acordo com BARD (1974), estes valores são obtidos a partir da matriz de covariâncias paramétricas, $\underline{\underline{V}}_{(NP \times NP)}$, que pode ser calculada pela expressão a seguir, desde que considerada a Equação (3.1) como função objetivo:

$$\underline{\underline{V}}_{(NP \times NP)} = \left[\left(\underline{\underline{H}}_{\theta} \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right) \cdot \left[\left(\underline{\underline{H}}_{\theta} \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \quad (3.6)$$

$$\underline{\underline{V}}_{(NP \times NP)} = \begin{bmatrix} \delta_{(\theta_1)}^2 & \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 \\ \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \delta_{(\theta_2)}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_{NP})}^2 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

A partir da matriz $\underline{\underline{V}}_{(NP \times NP)}$ pode ser obtida a matriz de correlação paramétrica, dada pela expressão a seguir, sendo que os valores estão contidos no intervalo $[-1;+1]$. Deve-se ressaltar que quanto mais próximos de zero forem os valores da covariância entre dois parâmetros, $r_{(\theta_1-\theta_2)}$, mais eficiente é a estimação de parâmetros. Além disso, quando há elevada correlação, pequenas alterações em um dos parâmetros são compensadas pelo outro ao qual está correlacionado.

$$\underline{\underline{V}}_{(NP \times NP)} = \begin{bmatrix} 1 & r_{(\theta_1 - \theta_2)} & \dots & r_{(\theta_1 - \theta_{NP})} \\ r_{(\theta_1 - \theta_2)} & 1 & \dots & r_{(\theta_2 - \theta_{NP})} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{(\theta_1 - \theta_{NP})} & r_{(\theta_2 - \theta_{NP})} & \dots & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_2)}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2}} & \dots & \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} \\ \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_2)}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2}} & 1 & \dots & \frac{\delta_{(\theta_2 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} & \frac{\delta_{(\theta_2 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Sendo que a matriz Hessiana $\underline{\underline{H}}_{(NP \times NP)}$ e a matriz $\underline{\underline{G}}_{(NP \times NE)}$ são

definidas, respectivamente, por:

$$\underline{\underline{H}}_{(NP \times NP)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP}^2} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

$$\underline{\underline{G}}_{(NP \times NE)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{NE}^E} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{NE}^E} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NE}^E} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

O calculo da matriz $\underline{\underline{G}}_{(NP \times NE)}$ por ser feito utilizando a matriz de

sensibilidade $\underline{\underline{B}}_{(NE \times NP)}$ definida a seguir:

$$\underline{\underline{B}}_{(NE \times NP)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Pode-se mostrar, ainda, que é válida a seguinte relação entre $\underline{\underline{G}}_{(NP \times NE)}$ e

$$\underline{\underline{B}}_{(NE \times NP)} :$$

$$\begin{aligned} \left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} &= 2 \cdot \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \\ \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} &= \left(\frac{1}{2} \right) \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Conforme BARD (1974), os elementos $[h_{ij}]$ da matriz Hessiana $\left[\underline{\underline{H}}_\theta \right]_{(NP \times NP)}$ da função objetivo dada pela Equação (3.1) são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_i \partial \theta_j} &= \text{TERMO1} + \text{TERMO2} \\ \text{TERMO1} &= 2 \cdot \left[\left(\frac{\partial y^M}{\partial \theta_i} \right)^T \right]_{(1 \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left(\frac{\partial y^M}{\partial \theta_j} \right)_{(NE \times 1)} \\ \text{TERMO2} &= -2 \cdot \left(\frac{\partial^2 y^M}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right)_{(1 \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot (y^E - y^M)_{(NE \times 1)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Observa-se que o segundo termo de $\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_i \partial \theta_j}$:

- 1) é igual a zero para modelos lineares nos parâmetros;
- 2) pode ser desprezado para modelos não-lineares nos parâmetros, quando desvios, $(y^E - y^M)$, muito pequenos são observados e quando estes desvios flutuam aleatoriamente em torno de zero.

Desta forma, a matriz Hessiana pode ser simplificada para:

$$\left[\underline{\underline{H}}_\theta \right]_{(NP \times NP)} \approx 2 \cdot \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NE \times NP)} \quad (3.14)$$

Na Equação (3.6), o termo $\left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right)$ pode ser simplificado conforme apresentado a seguir:

$$\begin{aligned} &\left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right) = \\ &= \left(2 \cdot \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \right) \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left(2 \cdot \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \right)^T \\ &= 4 \cdot \left[\left(\underline{\underline{B}} \right)^T \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NE \times NP)} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Utilizando-se a Equação (3.14), resulta em

$$\begin{aligned} & \left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right) = \\ & 2 \cdot \left(2 \cdot \left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NP \times NE)}^T \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NE \times NP)} \right) = 2 \cdot \left[\underline{\underline{H}}_\theta \right]_{(NP \times NP)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Por tanto, a matriz de variâncias paramétricas pode ser aproximada por:

$$\left[\underline{\underline{V}}_\theta \right]_{(NP \times NP)} = \left[\left(\underline{\underline{H}}_\theta \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left(2 \cdot \left[\underline{\underline{H}}_\theta \right]_{(NP \times NP)} \right) \cdot \left[\left(\underline{\underline{H}}_\theta \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} = 2 \cdot \left[\left(\underline{\underline{H}}_\theta \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \quad (3.17)$$

Finalmente, caso a matriz Hessiana não esteja disponível, a matriz de variâncias paramétricas pode ser calculada pela aproximação dada pela Equação (3.14).

$$\begin{aligned} \left[\underline{\underline{V}}_\theta \right]_{(NP \times NP)} &= \left(\left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NP \times NE)}^T \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{B}} \right]_{(NE \times NP)} \right)^{-1} \\ &= \left(\left(\frac{1}{4} \right) \cdot \left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right) \right)^{-1} = 4 \cdot \left(\left(\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{(NP \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{V}}_{y^E} \right]_{(NE \times NE)} \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y^T \right]_{(NE \times NP)} \right) \right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Entretanto, conforme PINTO & SCHWAAB (2007), uma terceira abordagem pode ser considerada para o cálculo da matriz $\left[\underline{\underline{V}}_\theta \right]_{(NP \times NP)}$. Para tanto, utiliza-se a Equação (3.17), desprezando as simplificações para o cálculo da matriz Hessiana, ou seja, para o cálculo de $\left[\underline{\underline{H}}_\theta \right]_{(NP \times NP)}$ é utilizada a Equação (3.13) e não a aproximação dada pela Equação (3.14).

Neste trabalho, será utilizada como função objetivo a Equação (3.18), obtida a partir da Equação (3.1) considerando a hipótese de erro experimental constante. Como mencionado, uma estimativa do erro experimental é dada pela Equação (3.4).

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} \left(y_i^E - y_i^M(\theta; x_i) \right)^2 \quad (3.19)$$

3.5 – DIAGNÓSTICO DA ESTIMAÇÃO

Para que a identificação do processo seja completa, apenas a estimação dos parâmetros não é suficiente. Torna-se necessário um diagnóstico dos resultados utilizando análises estatísticas (numéricas e gráficas) (OTTO,1999).

3.5.1 – Análise Gráfica

Em relação à análise gráfica os seguintes tipos de diagnóstico são possíveis:

1. gráfico de $y^E(x)$ e $y^M(x)$ em função de x . Se o modelo for perfeito, ou seja, $y^E(x) = y^M(x)$, os pontos experimentais devem estar sobre a curva gerada pelo modelo matemático e/ou dentro da região de confiança das previsões do modelo (ver seção 3.2.6.5).
2. gráfico de $y^E(x)$ em função de $y^M(x)$. Se o modelo for perfeito, o gráfico deve ser uma reta com inclinação de 45° passando pela origem.
3. gráfico de resíduos ($y^E(x) - y^M(x)$) em função de x . Se o modelo for perfeito, o gráfico deve ser uma reta horizontal sobre o eixo x , ou em uma situação mais realista, os resíduos devem ter média estatisticamente nula e devem estar aleatoriamente distribuídos, assim, possíveis diferenças ocorrem devido a erros experimentais e não erros sistemáticos por deficiência do modelo.

3.5.2 – Análise Numérica

A análise gráfica é importante para confirmação de vários diagnósticos, mas podem ser passíveis de diferentes tipos de interpretação, o que não ocorre com diagnósticos numéricos.

3.5.2.1 – Cálculo do coeficiente de correlação - r

O primeiro teste consiste no cálculo do coeficiente de correlação, $r_{y^E-y^M}$.

A Tabela 3.2 (VUOLO, 1992) apresenta as equações a serem utilizadas para o cálculo do coeficiente de correlação. O valor de $r_{y^E-y^M}$ está contido no intervalo dados por $[-1;1]$, no entanto, considera-se um bom ajuste se o módulo de r for maior ou igual a 0,9 (PINTO & SCHWAAB, 2007).

Tabela 3.2– Equações para o cálculo de $r_{y^E-y^M}$

Descrição	Equação
Dados Experimentais	$(x_i; y_i^E), i=1..NE$ (3.20)
Média dos Dados Experimentais	$\bar{y}^E = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^E}{NE} \right)$ (3.21)
Variância dos Dados Experimentais	$\delta_{y^E}^2 = \left(\frac{1}{NE-1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} (y_i^E - \bar{y}^E)^2$ (3.22)
Conjunto de Dados Preditos pelo Modelo	$(x_i; y_i^M), i=1..NE$ (3.23)
Média dos Dados Preditos	$\bar{y}^M = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^M}{NE} \right)$ (3.24)
Variância dos Dados Preditos	$\delta_{y^M}^2 = \left(\frac{1}{NE-1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} (y_i^M - \bar{y}^M)^2$ (3.25)
Co-variância entre Dados Preditos e Dados Experimentais	$\delta_{y^E-y^M}^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i^M - \bar{y}^M) \cdot (y_i^E - \bar{y}^E)}{NE-1} \right]$ (3.26)
Coeficiente de Correlação	$r_{y^E-y^M} = \frac{\delta_{y^E-y^M}^2}{\sqrt{\delta_{y^E}^2 \cdot \delta_{y^M}^2}}$ (3.27)

3.5.2.2 – Teste do valor médio dos resíduos

A ausência de erros sistemáticos do modelo pode ser considerada válida se os resíduos tiverem média igual a zero. Assim, há um forte indicativo de que as diferenças entre valores experimentais e preditos pelo modelo são aleatórias. Desta forma, deve-se realizar um teste t, para verificar este cenário, sendo que a Tabela 3.3 apresenta a sequencia de etapas do teste, considerando um nível de confiança de $100 \cdot (1-\alpha)\%$.

3.5.2.3 – Teste de Comparação de Conjuntos

A qualidade do ajuste pode ser avaliada a partir de testes de hipótese de média (teste-T) e de hipótese de variância (teste-F). OTTO (1999) apresenta um teste para a comparação de médias e variâncias de dois conjuntos distintos. Assim, compara-se o conjunto de dados experimentais ao conjunto de dados preditos pelo modelo. De acordo com o autor, inicialmente devem ser comparadas as variâncias considerando um nível de confiança $100 \cdot (1-\alpha)\%$ estipulado, conforme a sequência de equações apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Equações para teste de comparação do resíduo

Descrição	Equação
<i>Hipótese Inicial</i>	$\overline{\text{delta}} = 0$ (3.28)
<i>Média dos resíduos</i>	$\overline{\text{delta}} = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{\text{delta}_i}{NE} \right) = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^E - y_i^M}{NE} \right)$ (3.29)
<i>Variância dos resíduos</i>	$\delta_{\text{delta}}^2 = \left(\frac{1}{NE - 1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} (\text{delta}_i - \overline{\text{delta}})^2$ (3.30)
<i>Parâmetro t</i>	$t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{ \overline{\text{delta}} - 0 }{\sqrt{\delta_{\text{delta}}^2}} \cdot \sqrt{NE}$ (3.31)
<i>Valor crítico do parâmetro t, obtido a partir da distribuição t-Student</i>	$t_{\text{CRÍTICO}} = t \left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \right)$ (3.32)

A hipótese inicial é verdadeira se: $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$

FONTE: OTTO (1999)

Tabela 3.4– Equações para teste de comparação – PARTE 1: VARIÂNCIA

Descrição	Equação
<i>Hipótese Inicial</i>	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$ (3.33)
<i>Parâmetro F experimental</i>	$F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_E^2}{\delta_M^2}, \text{ para } \delta_E^2 > \delta_M^2$ $F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_M^2}{\delta_E^2}, \text{ para } \delta_M^2 > \delta_E^2$ (3.34)
<i>Valor crítico do parâmetro F obtido a partir da distribuição de Fischer</i>	$F_{\text{CRÍTICO}} = F_{(NE-1), (NE-1)}^{(1-\frac{\alpha}{2})}$ (3.35)

A hipótese inicial é verdadeira se: $F_{\text{EXPERIMENTAL}} < F_{\text{CRÍTICO}}$

FONTE: OTTO (1999)

Na sequência, deve ser feito o teste de hipótese das médias. A Tabela 3.5 apresenta as equações para o teste de hipótese das médias. Desta forma, o ajuste é considerado bom se tanto o teste de variância como o teste de média for satisfeitos, o que significa que os conjuntos têm, estatisticamente, mesma média e variância. Caso somente um dos testes ou nenhum seja validado, o ajuste é considerado ruim, devendo ser revisto inicialmente a quantidade de parâmetros, seguida da revisão da própria estrutura do modelo.

Tabela 3.5– Equações para teste de comparação – PARTE 2: MÉDIA

Descrição	Equação
Hipótese Inicial	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$ (3.36)
Parâmetro t	$t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{ \bar{y}^E - \bar{y}^M }{\sqrt{\delta_E^2 + \delta_M^2}} \cdot \sqrt{NE}$ (3.37)
Valor crítico de t , obtido a partir da distribuição t -Student para o caso em que $\delta_E^2 = \delta_M^2$	$t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \cdot 2\right)$ (3.38)
Valor crítico de t , obtido a partir da distribuição t -Student para o caso em que $\delta_E^2 \neq \delta_M^2$	$t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \cdot \left[\frac{[\delta_E^2 + \delta_M^2]^2}{[\delta_E^2]^2 + [\delta_M^2]^2} \right]\right)$ (3.39)

A hipótese inicial é verdadeira se: $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$

FONTE: OTTO (1999)

3.5.2.4 – Região de confiança paramétrica

Como visto anteriormente, a incerteza paramétrica é calculada a partir da Equação (3.6) ou (3.18). A partir destes, pode ser obtido o intervalo de confiança do parâmetro θ_i , para o nível de confiança $100 \cdot (1 - \alpha)\%$ e considerando o valor estimado $\theta_i^\#$, utilizando expressão a seguir (HIMMELBLAU, 1970):

$$\theta_i^\# - t_{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right), (NE - NP)} \cdot \delta_{\theta_i} < \theta_i^\# < \theta_i^\# + t_{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right), (NE - NP)} \cdot \delta_{\theta_i} \quad (3.40)$$

No entanto, podem ser estimadas regiões de confiança paramétrica. Uma aproximação inicial é dada pela equação a seguir, a qual considera o problema linearizado (ENGLEZOS & KALOGERAKIS, 2001).

$$\left[(\underline{\theta} - \underline{\theta}^\#)^T \right]_{(1 \times NP)} \cdot \left[\left(\underline{V}_\theta \right)^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[(\underline{\theta} - \underline{\theta}^\#) \right]_{(NP \times 1)} \leq F_{\text{OBJ}}(\underline{\theta}^\#) \cdot \frac{NP}{NE - NP} \cdot F_{NP, (NE - NP)}^{(1 - \alpha)} \quad (3.41)$$

No entanto, uma abordagem mais realística da região de confiança paramétrica é dada pela equação a seguir, a qual considera a natureza não linear do problema de estimação de parâmetros (ENGLEZOS & KALOGERAKIS, 2001).

$$F_{\text{OBJ}}(\theta) \leq F_{\text{OBJ}}(\hat{\theta}^{\#}) \cdot \left(1 + \frac{\text{NP}}{\text{NE} - \text{NP}} \cdot F_{\text{NP},(\text{NE}-\text{NP})}^{1-\alpha} \right) \quad (3.42)$$

3.5.2.5 – Região de confiança da predição do modelo

A variância da predição de resultados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros é dada pela Equação (3.43), reportada por PINTO & SCHWAAB (2007), a qual considera os erros (desvios) de modelagem, erros (desvios) de experimentais, bem como a correlação entre ambos.

$$\begin{aligned} \left[\underline{\underline{V_{y^{M\#}}}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NE})} &= \underbrace{\left[\underline{\underline{B}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NP})} \cdot \left[\underline{\underline{V_{\theta}}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NP})} \cdot \left[\underline{\underline{(B)^T}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NE})}}_{\text{desvios de modelagem}} + \underbrace{\left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NE})}}_{\text{desvios experimentais}} \\ &- \underbrace{\left(\left[\underline{\underline{B}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NP})} \cdot \left(\left[\underline{\underline{(H_{\theta})}^{-1}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NP})} \cdot \left[\underline{\underline{G_y}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NE})} \cdot \left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NE})} \right) \right)}_{\text{correlação entre desvios experimentais e desvios de modelagem}} \\ &- \underbrace{\left(\left(\left[\underline{\underline{(H_{\theta})}^{-1}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NP})} \cdot \left[\underline{\underline{G_y}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NE})} \cdot \left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NE})} \right)^T \cdot \left[\underline{\underline{(B)^T}} \right]_{(\text{NP} \times \text{NE})} \right)}_{\text{correlação entre desvios experimentais e desvios de modelagem}} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Conseqüentemente, o intervalo de confiança da predição obtida com o conjunto ótimo de parâmetros, $y_i^{M\#}$, dos respectivos valores experimentais da variável dependente, y_i^E , utilizados na modelagem é dado pela expressão a seguir, sendo que os valores de $\delta_{y_i^{M\#}}$ são obtidos a partir dos elementos da diagonal principal da matriz da Equação (3.43). Alguns autores (PINTO & SCHWAAB, 2007) reportam, também o cálculo dos intervalos de confiança paramétricos utilizando como base a distribuição normal e não a distribuição t-student, sendo que ambas são iguais quando $(\text{NE} - \text{NP}) \rightarrow \infty$.

$$y_i^{M\#} - t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right),(\text{NE}-\text{NP})} \cdot \delta_{y_i^{M\#}} < y_i^{M\#} < y_i^{M\#} + t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right),(\text{NE}-\text{NP})} \cdot \delta_{y_i^{M\#}} \quad (3.44)$$

Para predição de experimentos futuros ou não utilizados na estimação de parâmetros, os termos de correlação entre desvios experimentais e desvios de modelagem não devem ser utilizados e a matriz $\left[\underline{\underline{B}} \right]_{(\text{NE} \times \text{NP})}$, deve-se substituída pelo vetor gradiente do modelo obtido em relação aos parâmetros:

$$\left[\underline{\underline{B^{\otimes}}} \right]_{(1 \times \text{NP})} = \left[\frac{\partial y^M}{\partial \theta_1} \quad \frac{\partial y^M}{\partial \theta_2} \quad \dots \quad \frac{\partial y^M}{\partial \theta_{\text{NP}}} \right] \quad (3.45)$$

Desta forma, resulta uma expressão da variável independente, x , a qual é utilizada para o cálculo da variância de predições futuras, sendo dada por:

$$\delta_{y_i^{M\otimes}}^2 = \left(\left[\underline{\underline{\mathbf{B}^{\otimes}}} \right]_{(1 \times NP)} \cdot \left[\underline{\underline{\mathbf{V}_\theta}} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[\left(\underline{\underline{\mathbf{B}^{\otimes}}} \right)^T \right]_{(NP \times 1)} \right) + \left(\delta_{y_i^E}^2 \right) \quad (3.46)$$

O intervalo de confiança da predição do experimento $y_i^{M\otimes}$ obtido pela variável independente x_i , é dado pela expressão a seguir. Analogamente à Equação (3.44), o valor da distribuição t-student pode ser substituído pelo valor da distribuição normal obtido para o mesmo nível de confiança:

$$y_i^{M\otimes} - t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE-NP)} \cdot \delta_{y_i^{M\otimes}} < y_i^{M\otimes} < y_i^{M\otimes} + t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE-NP)} \cdot \delta_{y_i^{M\otimes}} \quad (3.47)$$

Podem ser geradas regiões de confiança para predição de experimentos futuros, de forma que a variância do modelo satisfaça o teste F dado pela expressão a seguir, na qual $\delta_{y_i^{M\otimes}}^2$ é função da variável independente, x . A partir desta expressão, pode-se, também, ser estimada a região de validade do modelo estimado, ou seja, quais os valores da variável independente podem ser utilizados.

$$\frac{\delta_{y_i^{M\otimes}}^2}{\delta_{y_i^E}^2} < F_{NP, (NE-NP)}^{(1-\alpha)} \quad (3.48)$$

3.6 – MODELOS FRACIONÁRIOS

Neste trabalho serão utilizados modelos derivados de equações diferenciais de ordem fracionária lineares, os quais podem ser resolvidos pela técnica de transformada de Laplace (RICE & DO, 1994). A Tabela 3.6 apresenta a solução para três tipos de modelos fracionários e a respectiva solução analítica, considerando $Z(x)$ uma função Heaviside.

Tabela 3.6 – Modelos Fracionários¹

Caso 01: Modelo de 1 termo

$$a \cdot \frac{d^m y(x)}{dx^m} + b \cdot y(x) = \frac{d^\omega Z(x)}{dx^\omega} \quad (3.49)$$

$$y(x) = \frac{1}{a} \cdot \varepsilon_0 \left(x, -\frac{b}{a}; m, m+1-\omega \right) \quad (3.50)$$

¹ Z(s) → Degrau (Função Heaviside)

Para o cálculo dos valores de $y(x)$ é necessário o cálculo da função Epsoln, $\varepsilon_k(p_1, y; \alpha, \beta)$. Para $\omega=0$, o termo $\frac{d^\omega Z(x)}{dx^\omega}$ corresponde à função Heaviside. se $\omega=1$, o termo $\frac{d^\omega Z(x)}{dx^\omega}$ resulta a função Delta de Dirac.

$$\varepsilon_k(p_1, p_2; \alpha, \beta) = (p_1)^{\alpha-k+\beta-1} \cdot E_{\alpha, \beta}^{(k)}(p_2 \cdot (p_1)^\alpha) \quad (3.51)$$

Para tanto, torna-se necessário o cálculo da função Mittag-Leffler, Equação (4.8), bem como de sua k-ésima derivada, dada pela Equação (4.9), conforme PODLUBNY (1999).

$$E_{\alpha, \beta}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(x)^j}{\Gamma(\alpha \cdot j + \beta)} \quad (3.52)$$

$$E_{\alpha, \beta}^{(k)}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(j+k)! \cdot x^j}{j! \cdot \Gamma(\alpha \cdot j + \alpha \cdot k + \beta)} \quad (3.53)$$

3.7 – VARIÂNCIA PARAMÉTRICA EM MODELOS FRACIONÁRIOS

Será apresentado o desenvolvimento das equações para cálculo da variância paramétrica do modelo fracionário apresentado na Tabela 3.6. Manipulando-se a Equação (3.50) com auxílio da Equação (3.52) e (3.53) e considerando $\omega=0$, resulta o seguinte modelo fracionário:

$$y_i^M = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{(m \cdot (j+1))}}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.54)$$

Para a estimação de parâmetros $\theta = \{a,b,m\}$ será utilizada a Equação (3.19) como função objetivo, resultando em:

$$\text{delta}_i = y_i^E - y_i^M = y_i^E - \left(\sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{(m \cdot (j+1))}}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \right) \quad (3.55)$$

$$F_{\text{OBJ}} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} (\text{delta}_i)^2$$

Portanto, resultam as seguintes expressões para o cálculo dos elementos da matriz $\underline{\underline{B}}_{(\text{NE} \times \text{NP})}$:

$$\text{epsaye}_i = \frac{\partial y_i^M}{\partial a} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[- \frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{(m \cdot (j+1))} \cdot (j+1)}{a^{j+2} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.56)$$

$$\text{epsbye}_i = \frac{\partial y_i^M}{\partial b} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^{(j-1)} \cdot x_i^{(m \cdot (j+1))} \cdot j}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.57)$$

$$\text{epsmye}_i = \frac{\partial y_i^M}{\partial c} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{(m \cdot (j+1))} \cdot (j+1) \cdot (\ln(x_i) - \Psi(m \cdot (j+1) + 1))}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.58)$$

Para o gradiente da função objetivo, tem-se

$$\frac{\partial F_{\text{OBJ}}}{\partial a} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} (-2 \cdot (\text{delta}_i)) \cdot \text{epsaye}_i \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial F_{\text{OBJ}}}{\partial b} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} (-2 \cdot (\text{delta}_i)) \cdot \text{epsbye}_i \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial F_{\text{OBJ}}}{\partial m} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} (-2 \cdot (\text{delta}_i)) \cdot \text{epsmye}_i \quad (3.61)$$

Para o cálculo de $\underline{\underline{G}}_y_{(\text{NP} \times \text{NE})}$, são utilizadas as expressões a seguir:

$$\frac{\partial^2 F_{\text{OBJ}}}{\partial a \partial y_i^E} = -2 \cdot (\text{epsaye}_i) \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{OBJ}}}{\partial b \partial y_i^E} = -2 \cdot (\text{epsbye}_i) \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{OBJ}}}{\partial m \partial y_i^E} = -2 \cdot (\text{epsmye}_i) \quad (3.64)$$

Para o cálculo de $\underline{\underline{H}}_0_{(\text{NP} \times \text{NP})}$, são utilizadas as expressões a seguir:

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial a^2} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsay}_i)^2) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsaa}_i \right)$$

$$\text{epsaa}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot ((j+1)^2 + (j+1))}{a^{j+3} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial b^2} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsby}_i)^2) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsbb}_i \right)$$

$$\text{epsbb}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^{(j-2)} \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot (j^2 - j)}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.66)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial m^2} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsm}_i)^2) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsmm}_i \right)$$

$$\text{epsmm}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot (j+1)^2 \cdot \left((\ln(x_i) - \Psi(m \cdot (j+1) + 1))^2 - \Psi(1, m \cdot (j+1) + 1) \right)}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial a \partial b} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsay}_i) \cdot (\text{epsby}_i)) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsab}_i \right)$$

$$\text{epsab}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^{(j-1)} \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot (j \cdot (j+1))}{a^{j+2} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial a \partial m} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsay}_i) \cdot (\text{epsm}_i)) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsam}_i \right)$$

$$\text{epsam}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^j \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot (j+1)^2 \cdot (-\ln(x_i) + \Psi(m \cdot (j+1) + 1))}{a^{j+2} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial b \partial m} = \sum_{i=1}^{NE} \left((2 \cdot (\text{epsby}_i) \cdot (\text{epsm}_i)) - 2 \cdot \text{delta}_i \cdot \text{epsbm}_i \right)$$

$$\text{epsbm}_i = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^j \cdot b^{(j-1)} \cdot x_i^{m(j+1)} \cdot (j \cdot (j+1)) \cdot (\ln(x_i) - \Psi(m \cdot (j+1) + 1))}{a^{j+1} \cdot \Gamma(m \cdot (j+1) + 1)} \right] \quad (3.70)$$

A função Gama, definida como $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt$, possui as seguintes

propriedades relacionadas à sua derivada (LEBEDEV, 1972):

$$\Psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)} \quad (3.71)$$

$$\Gamma'(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} \cdot \ln(t) dt \quad (3.72)$$

$$\Gamma''(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} \cdot (\ln(t))^2 dt \quad (3.73)$$

$$\Psi(1, 1+x) = \Psi(1, x) - \frac{1}{x^2} \quad (3.74)$$

$$\Psi(1, x) = \frac{\Gamma''(x)}{\Gamma(x)} - (\Psi(x))^2 \quad (3.75)$$

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados referentes ao desenvolvimento de isotermas de adsorção baseadas no cálculo fracionário para a modelagem de sistemas envolvendo metais pesados.

4.1 – MODELAGEM

Uma das principais etapas da modelagem da sorção de metais pesados consiste no estudo da condição de equilíbrio do sistema, a qual é quantificada por meio de isotermas de sorção. A abordagem mais usada para esta tarefa consiste no emprego de modelos clássicos (DO, 1998), tais como Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Isotermas Clássicas

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$q = \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C}$	$q = k_1 \cdot C^{k_2}$	$q = \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C^{k_3}}$

No entanto, em alguns cenários, estes modelos podem não ser capazes de conseguir descrever o comportamento de equilíbrio, quando estruturas porosas e não uniformes, por exemplo, estruturas fractais, são usados como a fase sólida do processo de sorção. Isso possivelmente acontece devido ao papel fundamental desempenhado pelos efeitos de memória (GIONA & ROMAN, 1992). Com o intuito de melhorar a descrição matemática dos dados experimentais, pode-se notar que o modelo de Redlich-Peterson tem características dos modelos de Langmuir e Freundlich. A literatura (DO, 1998) também relata outros modelos diferentes isotermas, que acabam por ser as modificações de modelos clássicos, acrescentando outros parâmetros de ajuste.

De acordo com a extensa quantidade de resultados experimentais já reportados sobre em sistemas de equilíbrio em sorção de metais pesados, para concentrações mais baixas de metal pesado na fase fluida, a concentração de equilíbrio na fase sólida pode ser consideravelmente alterada para uma

mudança na concentração da fase fluida. No entanto, para concentrações de metal pesado mais elevadas na fase fluida, esta mudança pode não ser significativa. Quando analisados com cautela, estas características se assemelham a um comportamento um tanto exponencial, o qual pode surgir a partir de equações diferenciais de primeira ordem. Consequentemente, o modelo exponencial para isoterma de sorção apresentado a seguir pode explicar alguns resultados experimentais.

$$k_1 \cdot \frac{dq}{dC} + k_2 \cdot q = 1 \quad q(C=0) = 0 \quad (4.1)$$

$$q = \left(\frac{1}{k_2} \right) \cdot \left(1 - e^{-(k_2/k_1) \cdot C} \right) \quad (4.2)$$

Desta forma, uma generalização do modelo acima pode melhorar a predição dos dados experimentais. Neste contexto, pode-se lançar mão do cálculo fracionário para tal finalidade. Assim, pode-se considerar uma isoterma EPSILON, conforme observado a seguir.

$$k_1 \cdot \frac{d^{k_3} q}{dC^{k_3}} + k_2 \cdot q = 1 \quad q(C=0) = 0 \quad (4.3)$$

$$q = \left(\frac{1}{k_1} \right) \cdot \varepsilon_0 \left(C, \frac{-k_2}{k_1}; k_3, k_3 + 1 \right) \quad (4.4)$$

Deve-se notar que considerando o parâmetro k_3 igual 1 na Equação (4.3), a Equação (4.2) é reestabelecida. Finalmente, o parâmetro k_3 possui um papel chave no modelo, pois conforme o valor, a função Mittag-Leffler possui uma estrutura funcional diferente.

Antes da estimação de parâmetros, os dados foram normalizados conforme a Equação (4.5), para evitar problemas de convergência numérica.

$$q_{\text{NORM}} = \frac{q - q_{\text{MIN}}}{q_{\text{MAX}} - q_{\text{MIN}}} \quad (4.5)$$

$$C_{\text{NORM}} = \frac{C - C_{\text{MIN}}}{C_{\text{MAX}} - C_{\text{MIN}}}$$

4.2 – RESULTADOS

A Tabela 4.2 apresenta os dados experimentais originais e os dados normalizados que foram utilizados para a estimação dos parâmetros. Ressalta-se que foram utilizados dados referentes a isoterma obtida para $r=20\text{g/L}$. Para fins de comparação, foram estimados os parâmetros das isotermas clássicas apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 – Dados experimentais utilizados – $r=20\text{g/L}$

Original – $r=20\text{g/L}$					
C – $[\text{mg}_{\text{Pb}}/\text{L}]$	0,49	0,61	4,31	30	87,8
q – $[\text{mg}_{\text{Pb}}/\text{g}_{\text{macrófita}}]$	5,89	9,09	16,22	19,15	20,33
Normalizado – $r=20\text{g/L}$					
C_norm	0	0,001374	0,04375	0,3379	1
q_norm	0	0,2216	0,7154	0,9183	1

Neste trabalho, foi utilizada a linguagem de programação FORTRAN para execução de todas as tarefas de estimação de parâmetros, sendo considerado como critério de convergência da serie com limite superior ∞ o fato do i -ésimo termo ser menor ou igual a 10^{-400} . A subrotina DUMINF (IMSL, 2006) foi utilizada para resolver o problema de estimação de parâmetros. Esta subrotina utiliza o método de *quasi*-Newton (HIMMELBLAU & EDGAR, 1988) e faz uma aproximação do gradiente a partir de diferenças finitas, sendo utilizado 10^{-4} como critério único de convergência numérica para estimação dos parâmetros.

Inicialmente é apresentada a viabilidade do uso da isoterma Epsilon, para tanto foi utilizada a concentração de alga de 20g/L , cujos resultados da estimação de parâmetros são apresentados na Tabela 4.3.

Verifica-se que a isoterma Epsilon apresentou menor valor da função objetivo (F_{OBJ}), quando comparado aos demais modelos. Este resultado é esperado na comparação com a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich, pois estes possuem 2 parâmetros de ajuste. Assim, esta comparação torna-se mais realista entre a isoterma Epsilon e a isoterma de Redlich-Peterson, uma vez que ambos possuem 3 parâmetros a serem estimados. Ressaltando que a isoterma Epsilon apresentou valor com

aproximadamente uma ordem de grandeza menor. É importante mencionar que todos os modelos apresentam coeficiente de correlação ($r_{y^E-y^M}$) elevado, superior a 0,98.

Podem ser observados os desvios padrão das estimativas dos parâmetros. Para todas as isotermas, foi considerada a matriz Hessiana completa, assim a variância paramétrica foi calculada conforme a Equação (3.6). Para fins de comparação, foi calculada a variância paramétrica para a isoterma Epsilon considerando a simplificação dada pela Equação (3.18).

Neste contexto, é importante mencionar que os parâmetros da isoterma de Langmuir apresentaram valores de desvio padrão maiores que os respectivos parâmetros, além de elevada correlação paramétrica, como pode ser observado na matriz $\left[\underline{V}_{r_0} \right]$. Assim, há uma carência de significância estatística dos parâmetros, com isso, esta isoterma não é adequada para representação dos dados experimentais, apesar do elevado valor de $r_{y^E-y^M}$ e baixo valor de F_{OBJ} .

Este fato também pode ser observado ao serem analisados os intervalos de confiança dos parâmetros, obtidos para um nível de 95% de certeza. Esta situação não é observada na isoterma de Freundlich, na qual os parâmetros estimados são maiores que os respectivos desvios padrão. Verifica-se que a correlação paramétrica é baixa, aproximadamente 0,53, bem como os intervalos de confiança para 95% de certeza são pequenos. Na isoterma de Redlich-Peterson, os desvios padrão dos parâmetros são inferiores às respectivas estimativas. No entanto, para o cálculo do intervalo de confiança dos parâmetros k_1 e k_2 , os valores podem não ser estatisticamente significativos.

Tabela 4.3 – Resultados da estimação de parâmetros – $r=20\text{g/L}^{\text{@, \#}}$

Modelo	Parâmetro	δ_{θ_i}	$k_i \pm t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)(NE-NP)} \cdot \delta_{\theta_i}$ $k_i \pm z_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \delta_{\theta_i}$	$\left[\underline{V}_{\theta} \right]$	$\left[\underline{V}_{r_0} \right]$	$r_{y^E-y^M}$	F_{OBJ}
EPSLON	k ₁	0,1692	$2,66 \cdot 10^{-3}$ $0,1692 \pm 0,0114$ $0,1692 \pm 0,0052$	$\begin{bmatrix} 7,08 \cdot 10^{-6} & -2,02 \cdot 10^{-6} & -5,36 \cdot 10^{-6} \\ -2,02 \cdot 10^{-6} & 3,83 \cdot 10^{-4} & 9,37 \cdot 10^{-5} \\ -5,36 \cdot 10^{-6} & 9,37 \cdot 10^{-5} & 2,89 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -0,039 & -0,38 \\ -0,039 & 1 & 0,89 \\ -0,38 & 0,89 & 1 \end{bmatrix}$	0,999	$1,38 \cdot 10^{-3}$
	k ₂	0,8840	$1,96 \cdot 10^{-2}$ $0,8840 \pm 0,0842$ $0,1692 \pm 0,0384$				
	k ₃	0,4887	$5,38 \cdot 10^{-3}$ $0,4887 \pm 0,0231$ $0,4887 \pm 0,0106$				
REDLICH-PETERSON	k ₁	2861,6	$1194,4$ $2861,6 \pm 5139,4$ $2861,6 \pm 2340,9$	$\begin{bmatrix} 1,43 \cdot 10^6 & 1,36 \cdot 10^6 & 1,43 \cdot 10^1 \\ 1,36 \cdot 10^6 & 1,35 \cdot 10^6 & 1,84 \cdot 10^1 \\ 1,43 \cdot 10^1 & 1,84 \cdot 10^1 & 1,51 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,98 & 0,39 \\ 0,98 & 1 & 0,41 \\ 0,39 & 0,41 & 1 \end{bmatrix}$	0,985	$2,32 \cdot 10^{-2}$
	k ₂	2717,1	$1160,8$ $2717,1 \pm 4995,0$ $2717,1 \pm 2275,2$				
	k ₃	0,8358	$0,0389$ $0,8358 \pm 0,1674$ $0,8358 \pm 0,0762$				
LANGMUIR	k ₁	117,1	$163,1$ $117,1 \pm 518,9$ $117,1 \pm 319,7$	$\begin{bmatrix} 2,66 \cdot 10^4 & 2,99 \cdot 10^4 \\ 2,99 \cdot 10^4 & 3,36 \cdot 10^4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,99 \\ 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	0,989	$1,78 \cdot 10^{-2}$
	k ₂	123,9	$183,4$ $123,9 \pm 583,6$ $123,9 \pm 359,5$				
FREUNDLICH	k ₁	1,0608	$0,0789$ $1,0608 \pm 0,2511$ $1,0608 \pm 0,1547$	$\begin{bmatrix} 6,23 \cdot 10^{-3} & 1,42 \cdot 10^{-3} \\ 1,42 \cdot 10^{-3} & 1,17 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,53 \\ 0,53 & 1 \end{bmatrix}$	0,982	$2,85 \cdot 10^{-2}$
	k ₂	0,1765	$0,0341$ $0,1765 \pm 0,1086$ $0,1765 \pm 0,0669$				
EPSLON [#]	k ₁	0,1692	$3,12 \cdot 10^{-2}$ $0,1692 \pm 0,1342$ $0,1692 \pm 0,0611$	$\begin{bmatrix} 9,74 \cdot 10^{-4} & -1,57 \cdot 10^{-3} & -1,34 \cdot 10^{-3} \\ -1,57 \cdot 10^{-3} & 3,31 \cdot 10^{-3} & 1,93 \cdot 10^{-3} \\ -1,34 \cdot 10^{-3} & 1,93 \cdot 10^{-3} & 2,05 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -0,87 & -0,95 \\ -0,87 & 1 & 0,74 \\ -0,95 & 0,74 & 1 \end{bmatrix}$	0,999	$1,38 \cdot 10^{-3}$
	k ₂	0,8840	$5,76 \cdot 10^{-2}$ $0,8840 \pm 0,2477$ $0,8840 \pm 0,1128$				
	k ₃	0,4887	$4,52 \cdot 10^{-2}$ $0,4887 \pm 0,1948$ $0,4887 \pm 0,0887$				

$$\text{@ } 100 \cdot (1-\alpha)\% = 95\%: t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)(NE-NP)} = t_{0,975;(5-3)} = t_{0,975;2} = 4,3030; t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)(NE-NP)} = t_{0,975;(5-2)} = t_{0,975;3} = 3,182; t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)(\infty)} = z_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)} = z_{0,975} = 1,96$$

[#] Apenas para o modelo Epsilon, o cálculo do IC foi efetuado considerando a abordagem simplificada (Eq. 3.18)

A isoterma Epsilon apresentou todos os parâmetros significativos, inclusive ao serem calculados os intervalos de confiança. No entanto, deve-se observar a importante diferença nos resultados quando é comparada a variância paramétrica calculada pela Equação (3.18) com a variância paramétrica considerando a matriz Hessiana completa, dada pela Equação (3.6). Verifica-se que os parâmetros k_2 e k_3 apresentam elevada correlação paramétrica independentemente da abordagem. No entanto, verifica-se que a correlação paramétrica tende a aumentar quando considerada a abordagem simplificada.

A Tabela 4.4 apresenta a comparação entre o conjunto de dados experimentais e o conjunto de dados preditos pelo modelo. Verifica-se, que para o nível de 95% de confiança, todos os modelos de isotermas geram predições que possuem média e variância estatisticamente iguais à média e variância do conjunto de dados experimentais.

Tabela 4.4 – Comparação entre dados experimentais e preditos – $r=20\text{g/L}$ [&]

	EPSLON	REDLICH-PETERSON	LANGMUIR	FREUNDLICH
Hipótese Inicial	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$			
$F_{\text{EXPERIMENTAL}}$	1,015	0,926	0,940	1,077
$F_{\text{CRÍTICO}}$	9,6045 ^{&}			
Conclusão	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$
Hipótese Inicial	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$			
$t_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
$t_{\text{CRÍTICO}}$	2,306 [*]			
Conclusão	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$

[&] $100 \cdot (1-\alpha)\% = 95\%$, $F_{(NE-1),(NE-1)}^{(1-\frac{\alpha}{2})} = F_{(5-1),(5-1)}^{(0,975)} = F_{(4),(4)}^{(0,975)} = 9,6045$; $t_{(1-\frac{\alpha}{2}), (NE-1) \cdot 2} = t_{0,975, (5-1) \cdot 2} = t_{0,975, 8} = 2,306$

Outro importante teste de validação a ser feito é a análise de resíduos. Inicialmente, a Tabela 4.5 apresenta resultados referentes ao teste de hipótese da média do resíduo, a qual, para um nível de 95% de confiança é igual a zero para todos os modelos de isoterma, indicando que os modelos são adequados.

A partir da Equação (3.43) são obtidos os valores da variância (consequentemente, desvio padrão) das predições dos dados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros. Por outro lado, a partir da

Equação (3.4) podem ser calculados os valores da variância dos dados experimentais. Portanto, a partir destes valores, pode ser obtida a variância do resíduo, conforme apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.5– Teste de verificação de igualdade do resíduo a zero – $r=20\text{g/L}^{\#}$

	EPSILON	REDLICH-PETERSON	LANGMUIR	FREUNDLICH
Hipótese Inicial	delta = 0			
$\overline{\text{delta}}$	$6,15 \cdot 10^{-4}$	$-6,44 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$-4,76 \cdot 10^{-3}$
δ_{delta}^2	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$7,11 \cdot 10^{-3}$
δ_{delta}	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$7,58 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$8,43 \cdot 10^{-2}$
$t_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-1}$	$4,07 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$
$t_{\text{CRÍTICO}}^{\#}$	2,776			
Conclusão	delta = 0	delta = 0	delta = 0	delta = 0

$^{\#}100 \cdot (1-\alpha)\% = 95\%$, logo $t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)(NE-1)} = t_{0,975;(5-1)} = t_{0,975;4} = 2,776$

Tabela 4.6 – Cálculo a variância do resíduo – $r=20\text{g/L}^{\#}$

Modelo	y^E	δ_{y^E}	y^M	δ_{y^M}	delta = $y^E - y^M$	$\delta_{\text{delta}} = \sqrt{\delta_{y^E}^2 + \delta_{y^M}^2}$
EPSILON	0	$2,62 \cdot 10^{-2}$	0	0,0272	0	0,03778
	0,2216		0,2237	0,0272	-0,00204	0,03778
	0,7154		0,6835	0,0235	0,03185	0,03525
	0,9183		0,9309	0,0193	-0,01266	0,03260
	1		1,0141	0,0189	-0,01408	0,03238
REDLICH-PETERSON	0	$10,7 \cdot 10^{-2}$	0	0,0774	0	0,10770
	0,2216		0,3272	0,0774	-0,1056	0,13263
	0,7154		0,6268	0,0859	0,08850	0,13777
	0,9183		0,8806	0,0887	0,03773	0,13955
	1		1,0528	0,0593	-0,05279	0,12295
LANGMUIR	0	$7,70 \cdot 10^{-2}$	0	0,1157	0	0,139035
	0,2216		0,1374	0,1157	0,08411	0,139035
	0,7154		0,7978	0,0897	-0,08247	0,118267
	0,9183		0,9230	0,0672	-0,00472	0,102257
	1		0,9374	0,0722	0,06251	0,105617
FREUNDLICH	0	$9,75 \cdot 10^{-2}$	0	0,0645	0	0,09754
	0,2216		0,3315	0,0645	-0,10996	0,11694
	0,7154		0,6106	0,0762	0,10470	0,12379
	0,9183		0,8759	0,0802	0,04228	0,12629
	1		1,0608	0,0526	-0,06082	0,11086
EPSILON [#]	0	$2,62 \cdot 10^{-2}$	0	0,0370	0	0,04537
	0,2216		0,2237	0,0370	-0,00204	0,04537
	0,7154		0,6835	0,0232	0,031852	0,03499
	0,9183		0,9309	0,0273	-0,01266	0,03788
	1		1,0141	0,0252	-0,01408	0,03641

[#] Apenas para o modelo Epsilon, o cálculo do IC foi efetuado considerando a abordagem simplificada (Eq. 3.18)

A Figura 4.1 apresenta o gráfico dos resíduos e as respectivas barras de erro. Observa-se que o modelo Epsilon apresenta as menores barras de erros de resíduo, devido ao melhor ajuste, conseqüentemente, à melhor representação dos dados experimentais, independentemente da forma de cálculo da matriz de variância paramétrica. Ressalta-se, que os resíduos dos modelos não apresentam tendências claras para os pontos experimentais 3, 4, 5. Nas isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson, observa-se uma clara tendência de queda, ao passo que na isoterma de Langmuir, esta tendência é de aumento dos resíduos.

A Figura 4.2 apresenta os valores experimentais plotados em função dos valores preditos pelos modelos, com as respectivas barras de erros. Novamente, observa-se que os valores preditos pela isoterma Epsilon apresentam-se muito mais próximos dos dados experimentais quando comparadas as predições dos modelos clássicos. Observa-se, também que a variância da isoterma Epsilon é a menor, conferindo ao modelo uma melhor exatidão das predições dos dados utilizados na estimação do modelo, portanto, tornando a isoterma Epsilon o modelo mais verossímil do que os modelos clássicos.

A Figura 4.3 apresenta a região de confiança paramétrica da isoterma Epsilon considerando a aproximação linear (Equação (3.41)) e a região real (Equação 3.42). De forma similar, a Figura 4.4 apresenta as regiões referentes à isoterma de Redlich-Peterson, a Figura 4.5 apresenta as regiões referentes à isoterma de Freundlich e a Figura 4.6 apresenta as regiões referentes à isoterma de Langmuir – $r=20\text{g/L}$.

Na Figura 4.3-A, é comparado o efeito da matriz de variância paramétrica ser aproximada ou não. Verifica-se que o uso da aproximação leva à uma região de confiança maior, uma vez que a variância paramétrica é maior. No entanto, uma importante conclusão é que o processo é de fato de ordem fracionária, uma vez que o parâmetro k_3 não atingiu o valor 1. Ressalta-se que a região elipsoidal apresentada pela Figura 4.3-A surge em função de uma aproximação linear, desta forma a Figura 4.3-B, mostra uma região de confiança mais real, portanto maior, verificando-se novamente que o parâmetro k_3 não atinge o valor 1, corroborando com a natureza fracionária dos dados experimentais. É importante ressaltar que a forma geométrica da Figura 4.3-B

não necessariamente deve ser elipsoidal, pois não corresponde a aproximação. Da Figura 4.3 pode ser observada a elevada correlação paramétrica entre k_2 e k_3 , em função da inclinação e achatamento da região elipsoidal. Cenário semelhante pode ser observado na Figura 4.4, referente à isoterma de Redlich-Peterson. Verifica-se que a região de confiança real (Figura 4.4-B) é muito maior que a região aproximada. Este fato deve-se à elevada correlação entre alguns parâmetros, neste caso k_1 e k_2 .

Ao ser analisada a Figura 4.5-A, observa-se que a região de confiança paramétrica é mais abaulada do que a região apresentada na Figura 4.6-A. Esta situação decorre, novamente, da correlação paramétrica fraca para o modelo de Freundlich (0,53) e extremamente elevada para o modelo de Langmuir (0,999). Como mencionado anteriormente, a presença de correlação paramétrica elevada faz com a região de confiança real seja muito maior do que a região aproximada, como pode ser observado pela comparação da Figura 4.5-B e da Figura 4.6-B.

A Figura 4.7 apresenta a variância da predição de experimentos futuros, não utilizados na estimação de parâmetros. Observa-se que a isoterma Epsilon apresenta menor variância, portanto, representa o modelo cujas predições tendem a estar mais próximas da realidade, bem como apresentarem maior grau de exatidão. É importante observar a influência da abordagem utilizada para o cálculo da matriz de variância paramétrica, uma vez que a abordagem completa leva à menores valores para a variância da predição. As isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson apresentam comportamento similar. No entanto, ressalta-se a elevada variância das predições da isoterma de Langmuir para baixos valores da variável independente [0; 0,1].

Assim, verifica-se que o modelo Epsilon, baseado no cálculo fracionário apresenta os melhores resultados, provavelmente devido ao efeito de memória que possui e que é característico de sistemas porosos, como é o caso da raiz da macrófita, local da sorção do metal pesado.

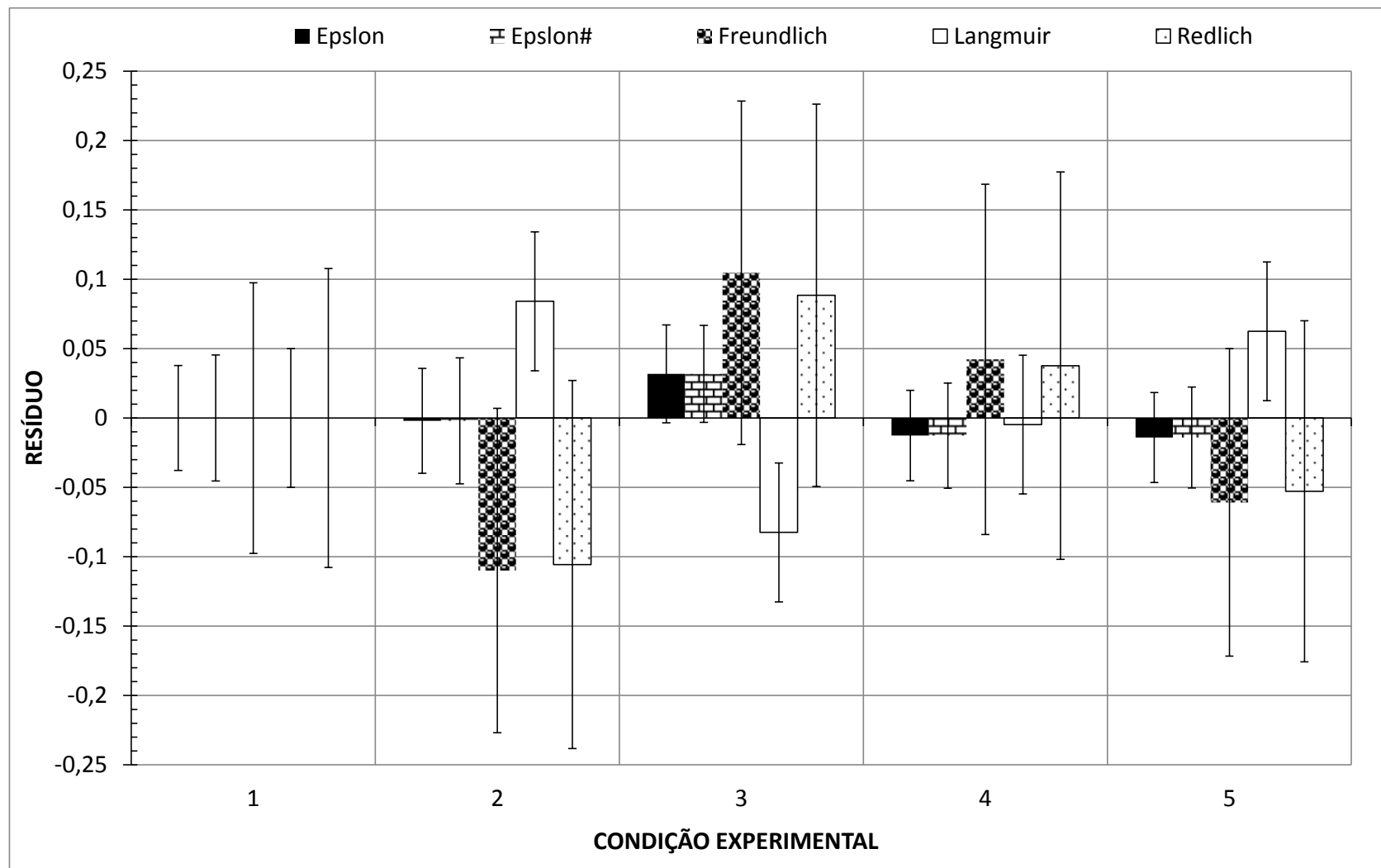


Figura 4.1 – Resíduos – $r=20\text{g/L}$

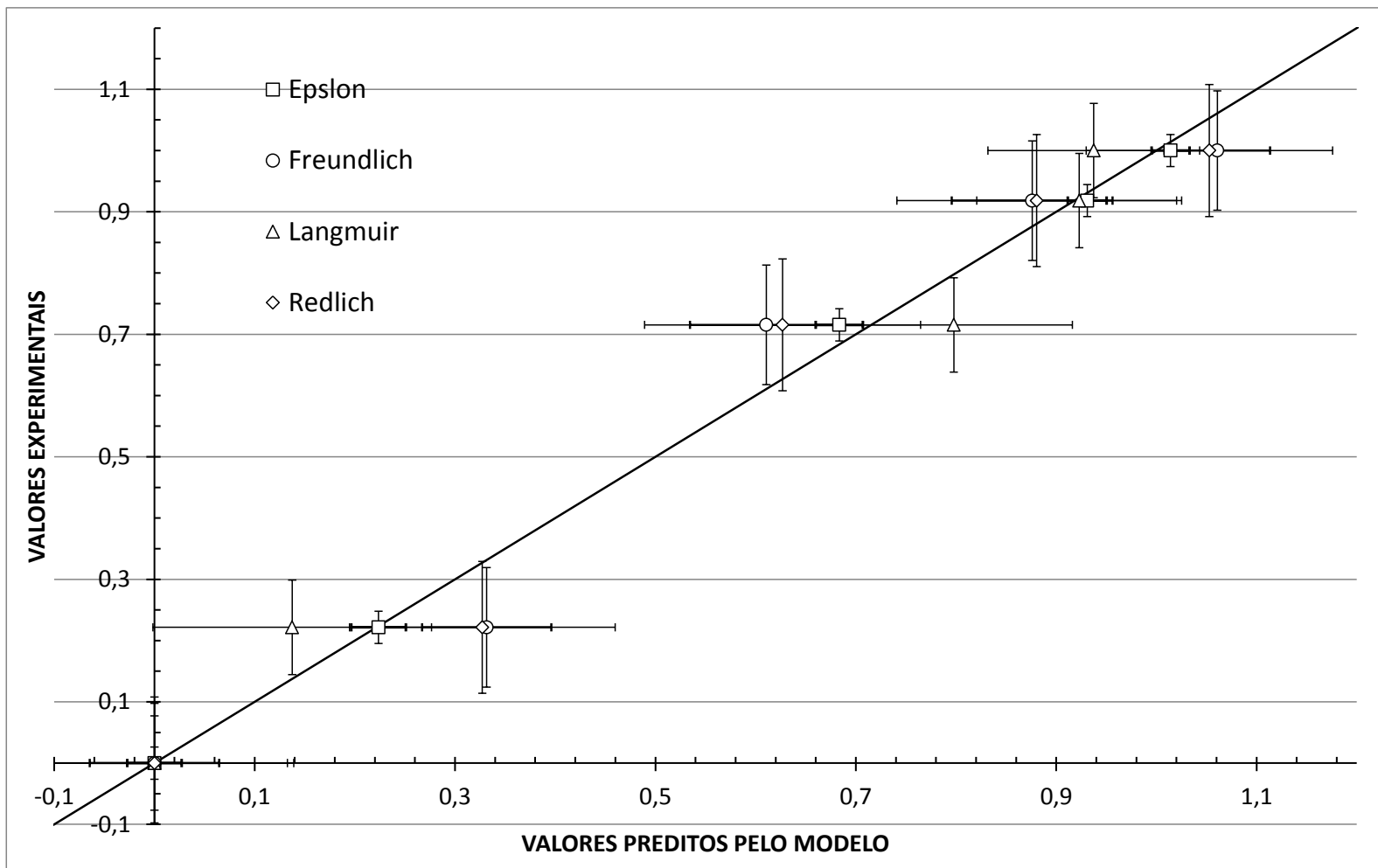


Figura 4.2 – Valores experimentais em função de valores preditos – $r=20\text{g/L}$

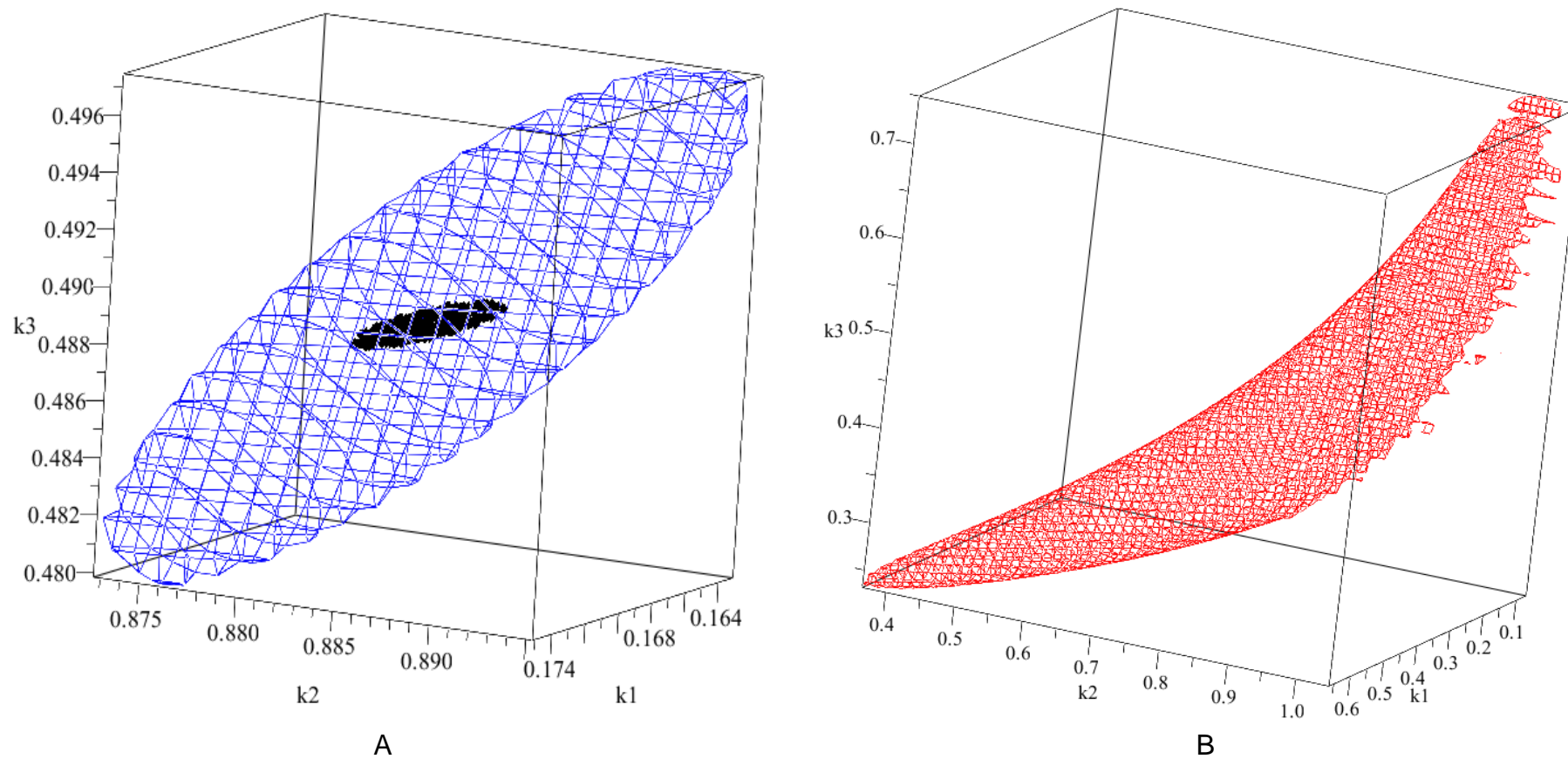


Figura 4.3 – Região de confiança paramétrica – isoterma Epsilon – $r=20\text{g/L}$

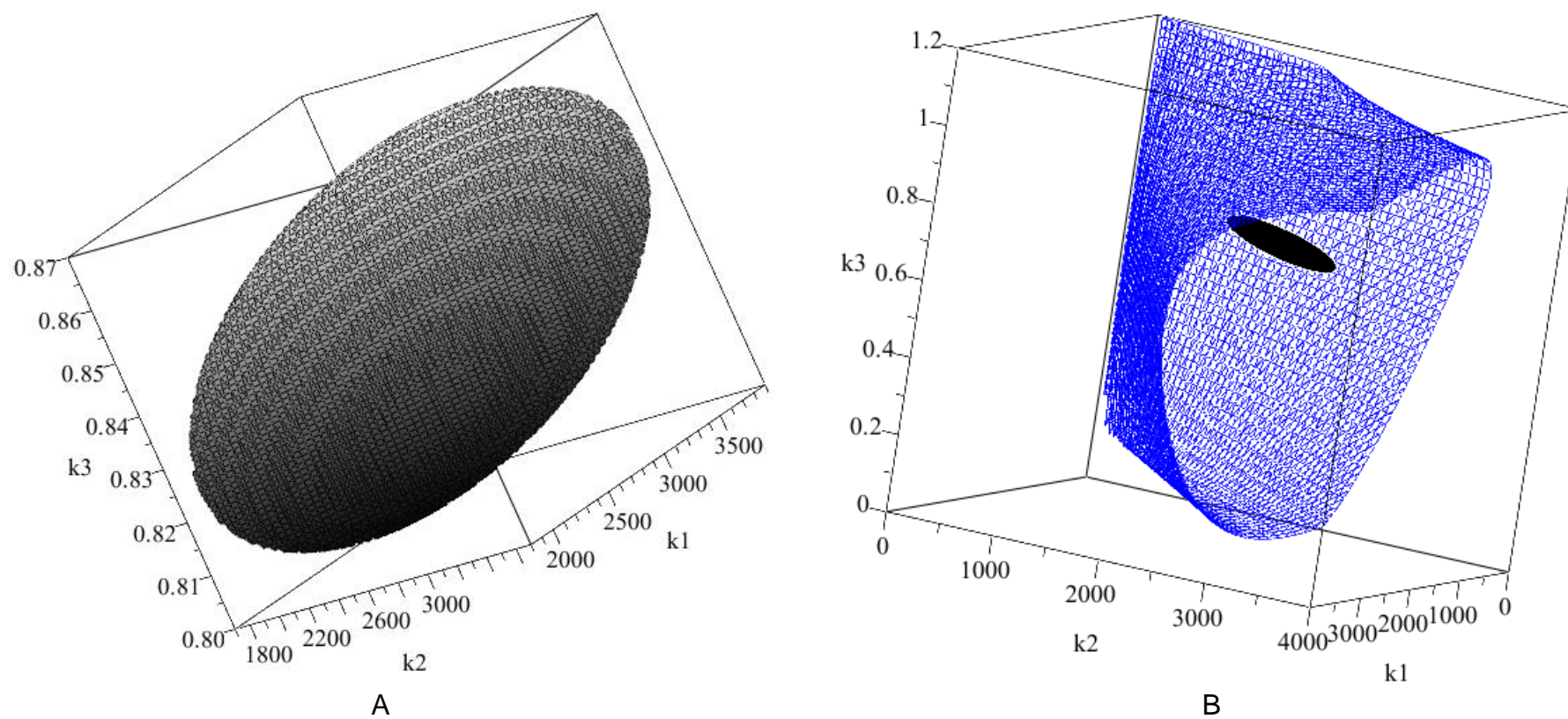


Figura 4.4 – Região de confiança paramétrica – isoterma Redlich-Peterson – $r=20\text{g/L}$

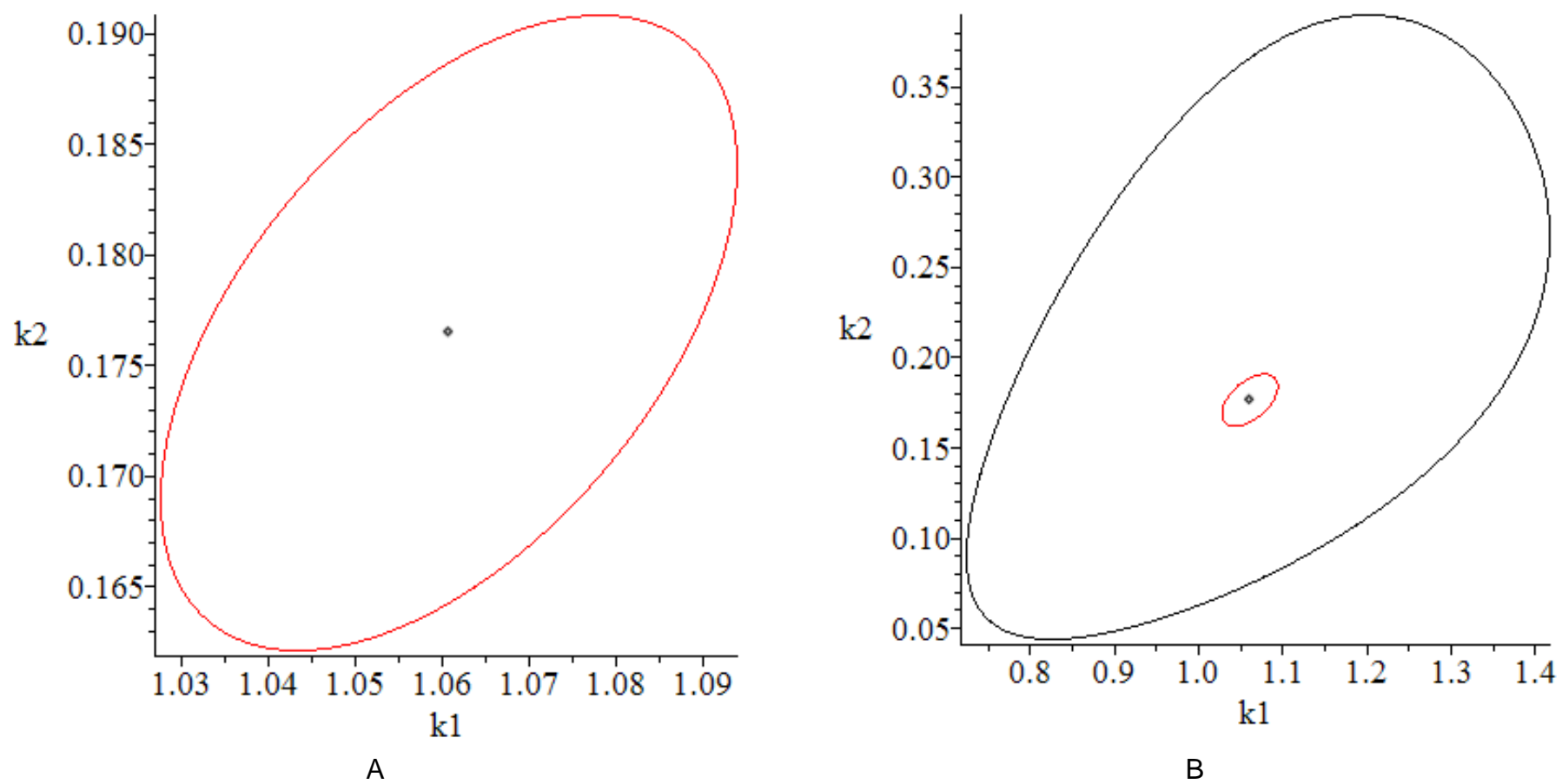


Figura 4.5 – Região de confiança paramétrica – isoterma Freundlich – $r=20\text{g/L}$

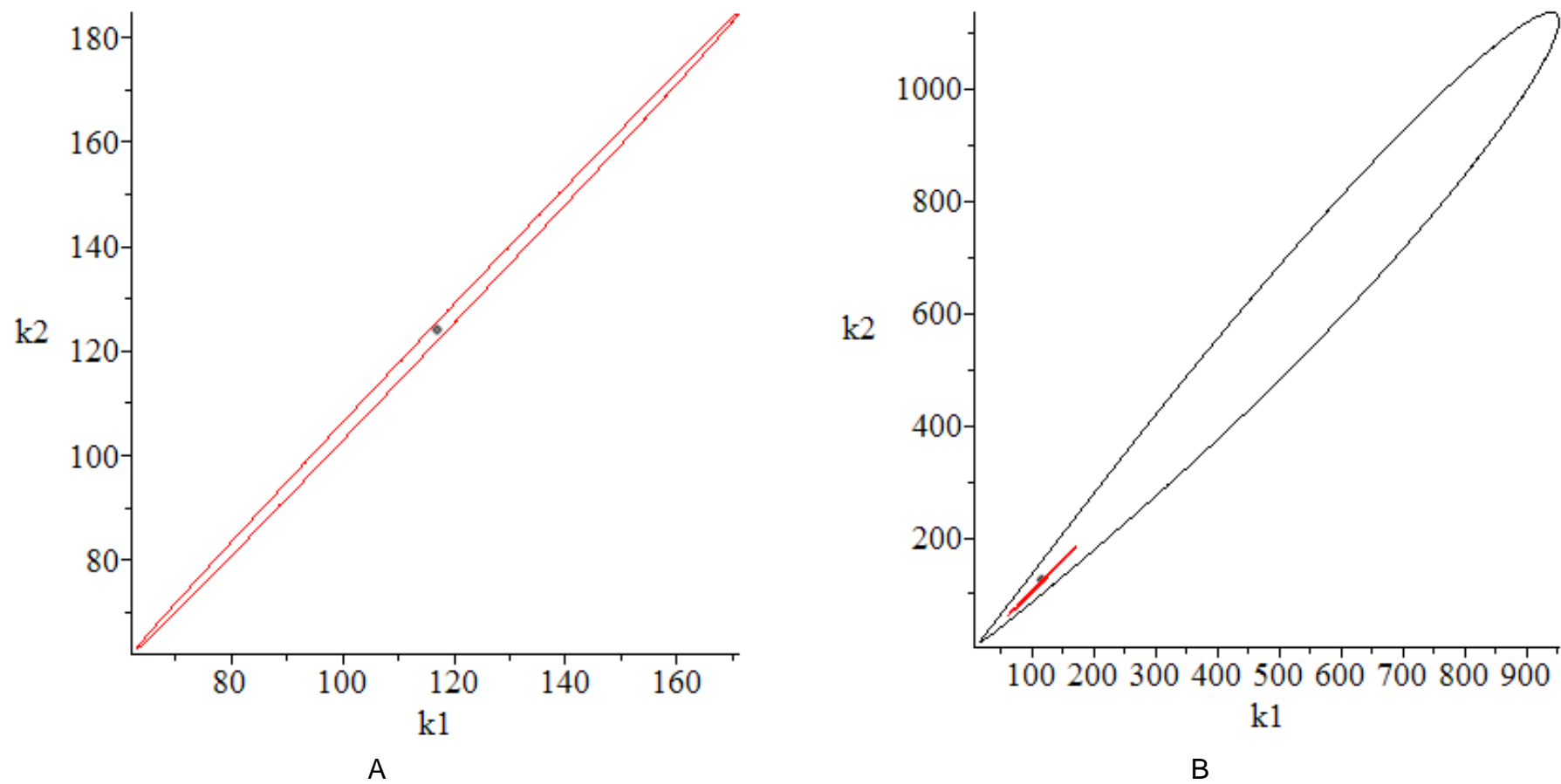


Figura 4.6 – Região de confiança paramétrica – isoterma Langmuir – $r=20\text{g/L}$

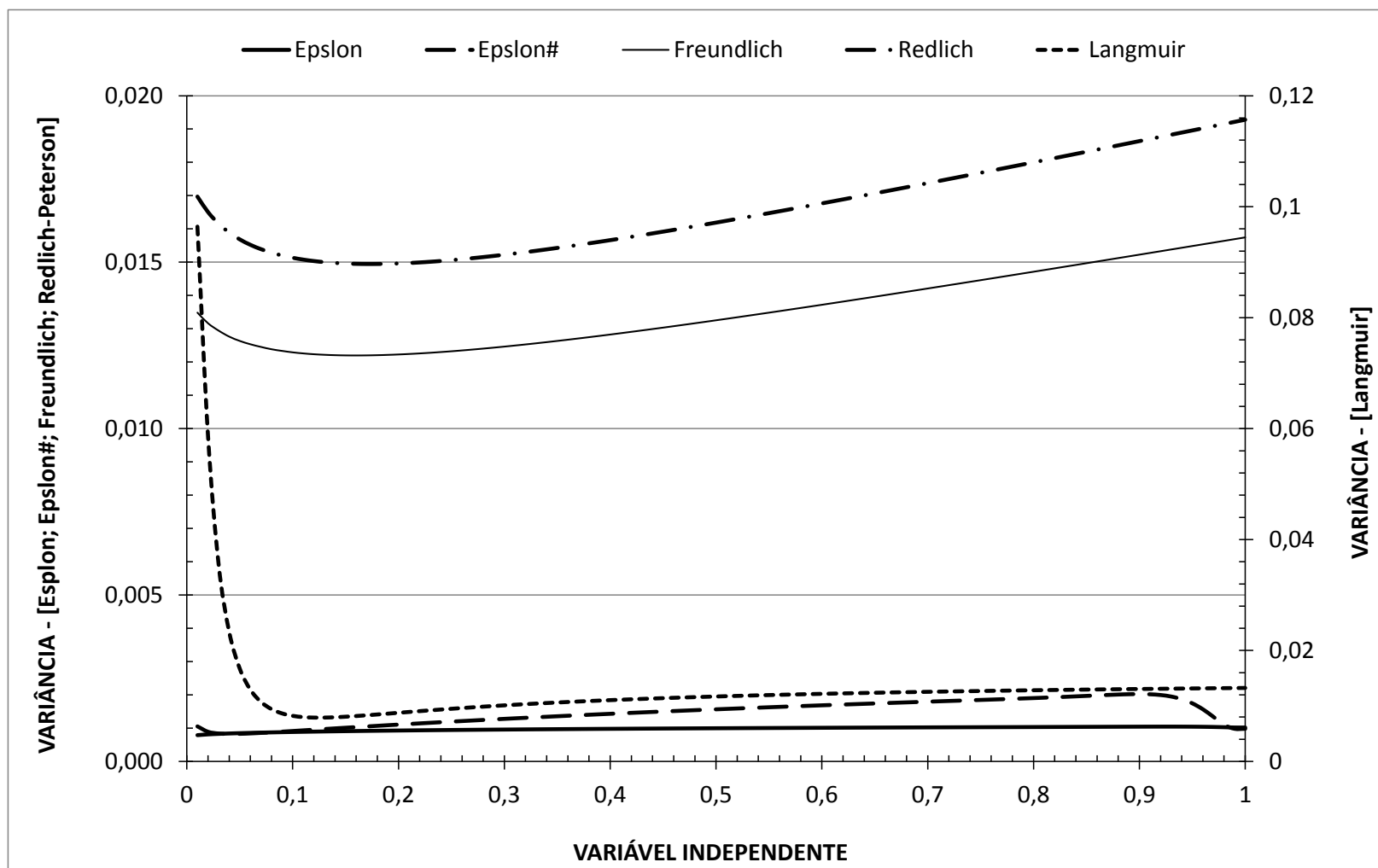


Figura 4.7 – Variância da predição de experimentos futuros – $r=20\text{g/L}$

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A disponibilidade de modelos matemáticos adequados para modelagem de dados de equilíbrio é fundamental para o projeto adequado de equipamentos para a sorção de metais pesados. Abordagens clássicas são comumente utilizadas, como por exemplo, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson.

Recentemente, a modelagem de processos utilizando cálculo fracionário vem rapidamente se desenvolvendo, com aplicações principalmente em sistemas eletrônicos e mecânicos. Desta forma, concluiu-se, neste trabalho, que o cálculo fracionário pode ser utilizado com sucesso para a modelagem de dados de equilíbrio de sorção de metais pesados.

Partindo-se de dados da literatura, foram ajustados modelos clássicos e um modelo baseado no cálculo fracionário, denominado Epsilon, o qual foi desenvolvido considerando a hipótese de variação fracionária entre a concentração de metal pesado na macrófita e na solução aquosa.

Foram utilizadas diversas técnicas estatísticas para a validação dos modelos, sendo que o modelo Epsilon apresentou menor valor da função objetivo, coeficiente de correlação próximo a 1, bem como parâmetros estimados foram estatisticamente significativos. Fato corroborado pelo cálculo do intervalo de confiança, bem como regiões de confiança paramétrica. O resíduo da predição tem média estatisticamente igual a zero e flutuação aleatória, além do conjunto de dados preditos ser equivalente, em termos de média e variância, ao conjunto de dados experimentais. Finalmente, ressalta-se que o modelo fracionário apresentou menor variância para a predição de resultados experimentais futuros.

Assim, verifica-se que o modelo Epsilon, baseado no cálculo fracionário apresenta os melhores resultados, provavelmente devido ao efeito de memória que possui e que é característico de sistemas porosos, como é o caso da raiz da macrófita, local da sorção do metal pesado.

REFERÊNCIAS

ATIKINS, **Physical-Chemistry**, 7ªEd. Oxiford, University Press

BARD,Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. 1ST Ed. Academic Press: New York, 1974.

DO,D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. 1ST Ed. Imperial College Press: London, 1998.

DOS SANTOS,M.C.; LENZI,E. The use of aquatic macrophytes (*Eichhornia crassipes*) as a biological filter in the treatment of lead contaminated effluents. **Environmental Technology**. 21, 615-622, 2000.

ENGLEZOS,P.; KALOGERAKIS,N. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers**. 1ST Ed. Marcel Dekker: New York, 2001.

GIONA,M.; ROMAN,H.E. A theory of transport phenomena in disordered-systems. **Chemical Engineering Journal**. 49, 1-10, 1992.

HIMMELBLAU,D.M. **Process Analysis by Statistical Methods**. 1ST Ed. John Wiley & Sons: New York, 1970.

HIMMELBLAU,D.M.; EDGAR,T.F. **Optimization of Chemical Processes**. 1ST Ed. McGraw-Hill: New York, 1988.

IMSL. Fortran Numerical Library. Visual Numerics. 2006.

ISFER,L.A.D.; LENZI,E.K.; LENZI,M.K. Identification of Biochemical Reactors Using Fractional Differential Equations. **Latin American Applied Research**. 40, 193-198, 2010.

LEBEDEV,N.N. **Special Functions & Their Applications.** 1ST Ed. Dover Publications: New York, 1972.

MARTI,K. **Stochastic Optimization Methods.** 2ND Ed. Springer-Verlag: Berlin, 2010.

SANTOS,M.C. Utilização da macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) como filtro biológico no tratamento de efluentes contaminados com chumbo. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Estadual de Maringá, 1999.

OTTO,M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry.** 1ST Ed. Wiley-VHC: New York, 1999.

PINTO,J.C.; LAGE,P.L.C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química.** 1^a Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2001.

PODLUBNY,I. Fractional Differential Equations. 1ST Ed. Academic Press: New York, 1999.

PINTO,J.C.; SCHWAAB,M. **Análise de Dados Experimentais. I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.** 1^a Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2007.

PINTO,J.C.; SCHWAAB,M. **Análise de Dados Experimentais. II. Planejamento de Experimentos.** 1^a Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2011.

RICE,R.G.; DO,D.D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers.** 1ST Ed. John Wiley & Sons: New York, 1994.

RYBA,A. **Modelagem da Biossorção de Mercúrio com Macrófitas Envolvendo Equações Diferenciais de Ordem Inteira e Fracionária.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2011.

VUOLO, J.H. **Fundamentos da Teoria de Erros**. 1^a Ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1992.