

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL-MG**

CRISTIANE COSTA DA FONSECA CINTRA

**ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR COM ESTRUTURAS
DE ERROS AUTORREGRESSIVOS REGULARES E IRREGULARES**

**ALFENAS/MG
2016**

CRISTIANE COSTA DA FONSECA CINTRA

**ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR COM ESTRUTURAS DE ERROS
AUTORREGRESSIVOS REGULARES E IRREGULARES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Estatística Aplicada e Biometria.
Orientador: Prof. Dr. Denismar Alves Nogueira

**ALFENAS/MG
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Cintra, Cristiane Costa da Fonseca.

Isoterma de adsorção de Langmuir com estruturas de erros
autorregressivos regulares e irregulares / Cristiane Costa da Fonseca Cintra.
-- Alfenas/MG, 2016.
52 f.

Orientador: Denismar Alves Nogueira.
Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) -
Universidade Federal de Alfenas, 2016.
Bibliografia.

1. Confiabilidade dos Dados. 2. Autocorrelação (Estatística).
3. Adsorção. I. Nogueira, Denismar Alves. II. Título.

CDD-519



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG
Programa de Pós-graduação em Estatística Aplicada e Biometria

Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700, Alfenas - MG CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-3392 (Secretaria) (35) 3299-1121 (Coordenação)
<https://www.unifal-mg.edu.br/ppgstat/>



CRISTIANE COSTA DA FONSECA CINTRA

"ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR COM ESTRUTURAS DE ERROS
AUTORREGRESSIVOS REGULARES E IRREGULARES"

A Banca Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em Estatística Aplicada
e Biometria pela Universidade Federal de Alfenas.
Linha de Pesquisa: Modelagem Estatística e Estatística
Computacional.

Aprovado em: 29 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Denismar Alves Nogueira
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: *Denismar Nogueira*

Profa. Dra. Adriana Dias
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: *Adriana Dias*

Prof. Dr. Quintiliano Siqueira Schroden
Nome: Quintiliano Siqueira Schroden
Instituição: UFU

Assinatura: *Quintiliano Siqueira Schroden*

A Deus, pela força.

*Ao meu esposo Régis, pelo amor e
paciência.*

*Aos meus filhos, Lucas e Ana
Laura, que são a razão da minha
vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado saúde, força e sabedoria para chegar até aqui, me ajudando a não desanimar diante dos obstáculos.

A minha família, que sempre acreditou no meu potencial.

Ao meu esposo, Régis, que me apoia incondicionalmente e aos meus filhos Lucas e Ana Laura por compreenderem os motivos de minhas ausências durante todo o período de duração do mestrado.

Aos docentes da Universidade Federal de Alfenas que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho, em especial aos professores no Núcleo de Estatística.

Ao meu orientador Prof. Dr. Denismar Alves Nogueira, por compartilhar comigo, de forma educada e respeitosa, seus conhecimentos e vivência, tornando essa parceria muito agradável.

Ao professor Gabriel de Oliveira Isac Moraes, por compartilhar seus conhecimentos e pesquisas sobre as isotermas, fundamentais para a realização desse estudo.

Finalmente, agradeço aos meus colegas de mestrado, em especial os que fizeram parte da minha turma, Bethânia, Estela, Helen, Marcela e Dialison que tornaram esta caminhada mais prazerosa e gratificante.

RESUMO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual ocorre o acúmulo químico ou físico de uma substância ou material por mecanismos químicos, na interface entre a superfície sólida chamada de adsorvente, e a solução chamada de adsorvato, amplamente utilizada para a remoção de poluentes em efluentes industriais. Em muitos estudos, em que a adsorção é modelada pela isoterma de Langmuir, os erros são correlacionados e a coleta de dados nem sempre é feita de forma regular (equidistante). A autocorrelação dos erros e irregularidade nas medições da variável independente podem influenciar a estimação dos parâmetros do modelo. Uma forma de modelar os erros dependentes em um modelo de regressão é utilizar um processo autorregressivo que, por sua vez, supõe que as observações sejam realizadas em intervalos equidistantes. Entretanto, a definição da variável independente muitas vezes é realizada em intervalos irregulares, ocasionando a redução de informações obtidas do conjunto de dados. Uma possível melhoria da qualidade do ajuste destes modelos, considerando a irregularidade, é o uso do processo autorregressivo irregular. Este trabalho teve como objetivo comparar o impacto na estimação dos parâmetros da isoterma de adsorção de Langmuir com diferentes estruturas de erros autorregressivos, regulares e irregulares, considerando a autocorrelação positiva. Avaliou-se, também, a estimação para diferentes tamanhos amostrais, diferentes valores de autocorrelação do erro e diferentes posicionamentos das observações não equidistantes. Verificou-se que há a necessidade de se respeitar as pressuposições do modelo e, portanto, ignorar a autocorrelação, produz viés nas estimativas dos parâmetros e que o modelo autorregressivo irregular foi mais preciso e acurado na maioria dos cenários analisados.

Palavras-chave: Acurácia. Autocorrelação. Estimação. Independência. Precisão.

ABSTRACT

Adsorption is a the solid-fluid type mass transfer operation in which there is chemical or physical accumulation of a substance or material chemical mechanisms at the interface between the solid surface call adsorbent and the solution called adsorbate, widely used for removing pollutants in industrial effluents. In many studies, in which the adsorption is modeled by the Langmuir isotherm, errors are correlated and data collection is not always done regularly (equidistant). The autocorrelation of errors and irregularities in the measurements of the independent variable can affect the estimation of the model parameters. One way to model dependent errors in a regression model is to use an autoregressive process which in turn implies that observations are carried out at equidistant intervals. However, the independent variable setting is often performed at irregular intervals causing a reduction of information obtained from the data set. A possible improvement of the quality of adjustment of these models, considering the irregularity is the use of irregular autoregressive process. This study aimed to compare the impact on the estimation of the Langmuir adsorption isotherm parameters with different structures autoregressive errors, regular and irregular, given the positive autocorrelation. It evaluated also the estimation for different sample sizes, different autocorrelation values of error and different positions of the observations not equidistant. It was found that there is the need to respect the model assumptions and therefore the ignoring autocorrelation produces bias in the parameter estimates and irregular autoregressive model is more precise and accurate in most of the scenarios analyzed.

Keywords: Accuracy. Autocorrelation. Estimation. Independence. Precision.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da isoterma de Langmuir com valor de M igual a 0,9 mg g ⁻¹ e K igual a 20 L mg ⁻¹	14
Figura 2 –	Isoterma de Langmuir com valor de M = 0,9 mg g ⁻¹ e K igual a 10 e 20 L mg ⁻¹	15
Figura 3 –	Pesos de Akaike: relação entre a diferença nos valores de AIC e a probabilidade de cada modelo ser o correto.	25
Figura 4 –	Representação gráfica da isoterma de Langmuir com os valores de concentração separados por partes: terço inicial, terço central e terço final.	27
Figura 5 –	Comparação das estimativas do parâmetro K dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.	32
Figura 6 –	Comparação das estimativas do parâmetro M dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.	33
Figura 7 –	Comparação das estimativas do parâmetro ρ dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.	34
Figura 8 –	Isoterma de adsorção de clorpromazina BSA-RAMIP.	38
Figura 9 –	Distribuição dos erros do modelo não linear.	39
Figura 10 –	Representação gráfica dos modelos autorregressivos ajustados: (a) AR(1); (b) IS-AR(1).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por tamanho amostral.	29
Tabela 2 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por tamanho amostral.	30
Tabela 3 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro ρ por tamanho amostral.	31
Tabela 4 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por valor de autocorrelação.	31
Tabela 5 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por valor de autocorrelação.	32
Tabela 6 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro ρ por valor de autocorrelação.	32
Tabela 7 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por porcentagem de perda de dados nos terços inicial e central. .	33
Tabela 8 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por porcentagem de perda de dados nos terços inicial e final. . .	34
Tabela 9 –	Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas dos parâmetros K e M.	35
Tabela 10 –	Valores médios de AIC e BIC por tamanho amostral.	36
Tabela 11 –	Quantidade de clorpromazina adsorvida (y) no BSA-RAMIP para cada valor de concentração (C).	38
Tabela 12 –	Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir.	39
Tabela 13 –	Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir considerando a autocorrelação.	40
Tabela 14 –	Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir considerando a autocorrelação e irregularidade dos erros.	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	ADSORÇÃO	12
2.1.1	Isoterma de Langmuir	13
2.2	REGRESSÃO NÃO LINEAR	17
2.2.1	Estimação dos parâmetros na regressão não linear	18
2.2.2	Pressuposições da regressão	19
2.3	AUTOCORRELAÇÃO DOS ERROS	20
2.3.1	Teste Durbin-Watson	21
2.3.2	Erros autorregressivos regulares de ordem 1 - AR(1)	22
2.3.3	Erros autorregressivos irregulares de ordem 1 - IS-AR(1)	23
2.4	AVALIADORES DA QUALIDADE DE AJUSTE	24
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	PROCESSO DE SIMULAÇÃO	26
3.2	AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS	29
4.1.1	Tamanho amostral (n)	29
4.1.2	Autocorrelação (ρ)	31
4.1.3	Região da Perda de dados	32
4.1.4	Comparação dos modelos autorregressivos AR(1) e IS-AR(1) com o modelo que não considera a autocorrelação	35
4.2	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE AJUSTE	35
5	APLICAÇÃO	37
5.1	AMOSTRA	37
5.2	ANÁLISE DO MODELO ISOTERMA DE LANGMUIR	39
6	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE	48

1 INTRODUÇÃO

Ao ajustar um modelo de regressão não linear pressupõe-se que os erros do modelo sejam não correlacionados, isto é, sejam independentes entre si. Além disso, os erros devem estar identicamente distribuídos com distribuição normal média zero e variância constante. Se houver correlação entre os erros diz-se que são autocorrelacionados e o coeficiente de autocorrelação ρ determina o grau de correlação existente, ou seja, mede sua covariabilidade. Se $\rho > 0$ diz-se que a autocorrelação é positiva.

Quando se trabalha com modelo de regressão, o ideal é que, ao se realizar o ajuste, seja verificado se este modelo atende às pressuposições da regressão por meio da análise gráfica dos erros ou por meio de testes de independência, normalidade e homogeneidade de variâncias. Caso seja identificada a dependência nos erros, uma forma utilizada para se ajustar modelos com erros dependentes e ajustar a parte determinística que ainda persiste no erro, contornando o problema da autocorrelação, é considerar um processo autorregressivo, que por sua vez supõe que as observações sejam realizadas em intervalos equidistantes. Entretanto, em alguns estudos, a definição da variável independente muitas vezes é realizada em intervalos diferentes ou não equidistantes. Ao ignorar essa irregularidade nas medições pode-se, por exemplo, ter a redução das informações obtidas do conjunto de dados. Uma alternativa para se melhorar a qualidade do ajuste dos modelos é considerar a irregularidade na coleta dos dados aplicando o processo autorregressivo irregular proposto por Erdogan et al. (2005).

A isoterma de adsorção de Langmuir é um modelo não linear descrito por uma equação matemática que relaciona o volume de soluto adsorvido com a concentração do adsorvente em um fenômeno de adsorção. A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual ocorre o acúmulo químico ou físico de uma substância ou material por mecanismos químicos na interface entre a superfície sólida, chamada de adsorvente, e a solução, chamada de adsorvato. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial e a natureza do adsorvente, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio, sendo possível a existência de correlação.

Dentre muitas aplicações, a isoterma de Langmuir tem sido utilizada para modelar resultados da adsorção de ânions como o fosfato, o sulfato e o borato. O formato e o modelo matemático das isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre a capacidade de adsorção e sobre a força pela qual o adsorvato está retido no solo. Além disso, a capacidade

máxima de adsorção de fósforo e a constante relacionada com a energia de adsorção podem ser relacionadas com várias propriedades do solo, fornecendo, por exemplo, informações sobre a natureza da reação entre o solo e o fertilizante fosfatado.

Percebe-se que, em muitos estudos sobre adsorção onde a modelagem é realizada pela isoterma de Langmuir, os erros podem ser correlacionados, além disso, a coleta de dados nem sempre é realizada de forma regular. A autocorrelação dos erros e a irregularidade nas medições podem influenciar a estimação dos parâmetros do modelo em questão.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo comparar as estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir com diferentes estruturas de erros autorregressivos de ordem 1, regulares e irregulares com diferentes tamanhos amostrais, correlações e não equidistância nas medidas da variável independente, utilizando simulação Monte Carlo. Objetivou-se, também, avaliar o cenário ignorando a presença de autocorrelação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico serão apresentados os conceitos essenciais para a realização deste trabalho e alguns artigos onde o processo de adsorção foi ajustado pelo modelo isoterma de adsorção de Langmuir.

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de alguns sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1980). Segundo Pozza et al. (2009), o fenômeno de adsorção pode ser considerado como o acúmulo químico ou físico de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida, chamada de adsorvente, e a solução, que contém o adsorvato que é a substância adsorvida. Trata-se da formação de um complexo sobre a superfície de uma partícula.

O método é geralmente considerado de baixo custo, eficaz e amplamente utilizado para a remoção de poluentes em efluentes industriais (BARBOSA et al., 2014). Gomide (1980) cita diversos exemplos de aplicações industriais da adsorção como a desumidificação de gases, a remoção da umidade da gasolina, o branqueamento das soluções de açúcar, dos óleos vegetais e minerais, a desodorização do gás carbônico e das bebidas. A desodorização de esgotos ou do ar aspirado pode ser feita por adsorção em carvão ativado, assim como a desodorização de cozinhas e sanitários. O carvão ativado também é muito empregado na recuperação de vapores orgânicos, no fracionamento de hidrocarbonetos gasosos e em máscaras contra gases. A secagem de gases por adsorção em sílica-gel é prática comum, sendo utilizada em condicionamento de ar. Outros adsorventes de importância industrial são a terra *fuller*, a argila ativada, a bauxita e o carvão de ossos.

O processo de adsorção, na maioria das vezes, consiste nas medidas da razão entre a concentração do soluto em fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, apresentando vários tipos de comportamentos que resultam nas chamadas isotermas de adsorção (OLIVEIRA, 2013). Segundo Tagliaferro et al. (2011), para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferen-

tes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido. As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis pois, segundo Porpino (2009), indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, se a purificação requerida pode ser obtida e fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente consegue adsorver.

Muitas equações foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. As equações de Langmuir, Freundlich e BET são as mais utilizadas. O melhor modelo é o que apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais, isto é, coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e menor erro padrão das estimativas (COELHO, 2006). Ainda, de acordo com Coelho (2006), uma isoterma de adsorção como a de Langmuir, que prevê uma única camada, é mais adequada para a interpretação dos dados.

2.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir é expressa pela equação:

$$y = \frac{KCM}{1 + KC} \quad (2.1)$$

em que y é a quantidade de soluto adsorvido, K é o parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o soluto adsorvido e indica a velocidade com que a adsorção atinge seu valor máximo, M é o parâmetro que indica a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido e C é a concentração de adsorvente.

Toda superfície adsorvente possui uma capacidade limitada de adsorção, tornando-se saturada quando este limite é atingido. Na isoterma de Langmuir este limite é dado pelo parâmetro M , pois à medida que a concentração aumenta, a quantidade de soluto adsorvido tende a M . De fato,

$$\lim_{C \rightarrow \infty} \frac{KCM}{1 + KC} = M \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{KC}{1 + KC} = M \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{K}{K} = M$$

Observa-se na Figura 1 que o valor de y se aproxima do valor de M à medida que a concentração aumenta.

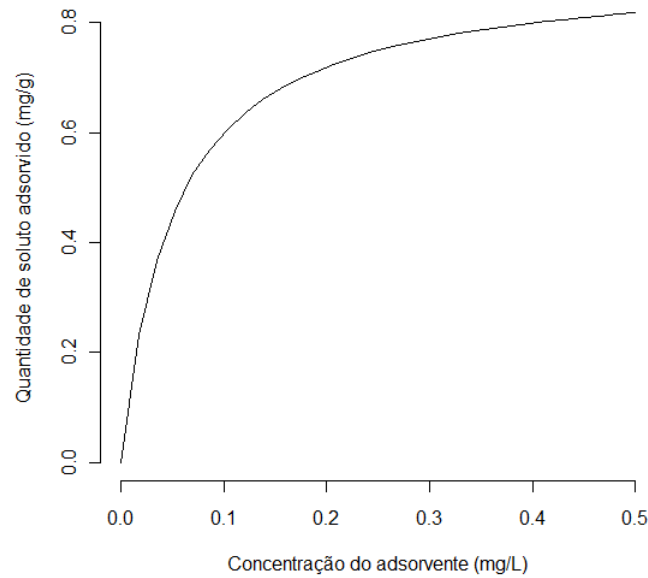


Figura 1 – Representação da isoterma de Langmuir com valor de M igual a $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ e K igual a 20 L mg^{-1} .

Fonte: Adaptado de Sodré et al. (2001).

O parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o soluto adsorvido (K) indica a velocidade com que a adsor o atinge seu valor máximo. Quanto maior o valor de K mais rápida a satura o da superfície adsorvente. Para verificar este comportamento, faz-se a diferença entre duas isotermas com valores diferentes para K :

Sejam $y_1 = \frac{K_1CM}{1+K_1C}$ e $y_2 = \frac{K_2CM}{1+K_2C}$ isotermas de Langmuir com $K_1 < K_2$, M constante e C um número real não negativo. Então,

$$\begin{aligned}
 y_1 - y_2 &= \frac{K_1CM}{1 + K_1C} - \frac{K_2CM}{1 + K_2C} \\
 &= \frac{K_1CM(1 + K_2C) - K_2CM(1 + K_1C)}{(1 + K_1C)(1 + K_2C)} \\
 &= \frac{K_1CM + K_1K_2C^2M - K_2CM - K_2K_1C^2M}{(1 + K_1C)(1 + K_2C)} \\
 &= \frac{K_1CM - K_2CM}{(1 + K_1C)(1 + K_2C)} \\
 &= \frac{CM(K_1 - K_2)}{(1 + K_1C)(1 + K_2C)} \\
 &< 0
 \end{aligned}$$

Logo, para qualquer valor de concentração, $y_1 < y_2$.

A Figura 2 apresenta o comportamento da isoterma para diferentes valores do parâmetro K.

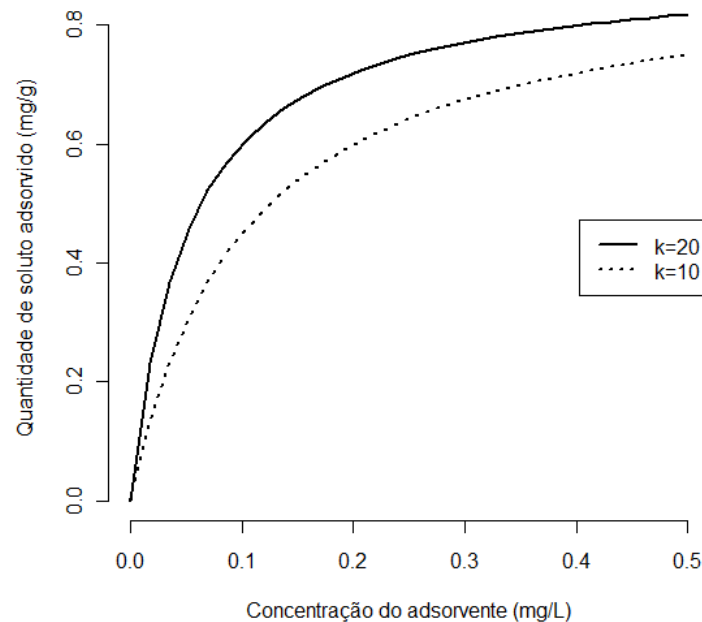


Figura 2 – Isotherma de Langmuir com valor de $M = 0,9 \text{ mg g}^{-1}$ e K igual a 10 e 20 L mg^{-1} .
Fonte: Adaptado de Sodré et al. (2001).

Serão apresentados alguns trabalhos nos quais a adsor o foi ajustada pela Isotherma de Langmuir. A forma não linear da isoterma para a estimacão dos parâmetros   utilizada em poucos trabalhos, o que permite a presença de viés. De acordo com Nascimento et al. (2014), o inconveniente de transformar uma equac o não linear em linear   que pode-se alterar a estrutura e distribuic o do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposic es usuais de normalidade, independência e homogeneidade de variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposic es. Na forma linearizada da isoterma de Langmuir $\frac{C}{y} = \frac{C}{M} + \frac{1}{KM}$ (KARADAG et al., 2007), a equac o da reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente a $1/M$ e coeficiente linear correspondente a $1/KM$. O modelo escolhido   o que apresenta coeficiente de correlac o linear mais próximo de 1 e menor erro padrão das estimativas, e não são citados se foram realizados testes de normalidade, independência ou de autocorrelac o. Quanto   estimacão dos parâmetros, os mesmos não citam se foram realizados testes de hipótese para a avalia o da significância dos parâmetros.

Souza, Chaves e Fernandes (2006) caracterizaram a adsor o de zinco por meio da iso-

terma de Langmuir. Para tanto, utilizaram diferentes concentrações de Zn (1, 2, 5, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mgL⁻¹). A equação linearizada do modelo de Langmuir foi ajustada aos dados experimentais de adsorção de zinco e a declividade e o intercepto da equação foram utilizados para calcular as estimativas dos parâmetros M e K, que posteriormente foram adotados como valores iniciais para o ajuste do modelo não linear da mesma isoterma.

Özçimen e Ersoy-Meriçboyu (2009) realizaram ensaios de adsorção com carvões ativados preparados a partir da casca de castanha e de semente de uva utilizados como adsorventes para a remoção de cobre de soluções aquosas. Ensaios de adsorção foram realizados variando a concentração, temperatura e pH, em que as concentrações de íons de cobre foram de 25, 50, 100, 200, 400, 500, 750 e 1000 ppm. As formas linearizadas das isotermas foram utilizadas para analisar o equilíbrio dos dados obtidos em diferentes condições de adsorção.

Tagliaferro et al. (2011) analisaram a adsorção do óxido de nióbio hidratado, utilizado como alternativa para remoção de metais pesados. Para estudar a remoção dos íons metálicos Pb⁺², Cd⁺² e Ag⁺¹ foram utilizadas soluções de nitrato com concentrações de chumbo, cádmio e prata iniciais variando entre 1,0 x 10⁻³ e 0,1 mol dm⁻³. Os parâmetros K e M de Langmuir foram determinadas pela equação linearizada. Os autores concluíram que o modelo de Langmuir descreveu melhor os dados de adsorção baseados nos valores dos coeficientes de correlação.

Dal Piva, Santos e Andrade (2010) estudaram o processo de adsorção do corante reativo azul 5G de um efluente sintético em carvão ativado. Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata, nos quais 25 mL de soluções aquosas contendo o corante em concentrações que variaram entre 20 e 200 mg L⁻¹, utilizando-se diferentes temperaturas. Para o ajuste dos dados experimentais, utilizou-se o modelo não linear isoterma de Langmuir empregando o método de estimativa multidimensional sem restrições não linear de Nelder-Mead, cuja função tem o nome *fminsearch* no ambiente de programação Matlab[®] versão 5.1.

Andrade (2010) apresenta a síntese de um polímero híbrido impresso com íon (IIP) e sua aplicação na adsorção seletiva de íons Pb²⁺. Para construir a isoterma de adsorção utilizou-se de concentrações de chumbo que variaram de 2,0 a 20,0 mg L⁻¹. A quantidade máxima de Pb²⁺ adsorvida por unidade de massa do IIP, ou seja, a capacidade máxima de adsorção foi determinada pelo emprego dos modelos de isotermas lineares e não lineares de Langmuir e de Freundlich. Quanto aos modelos linearizados de isotermas, apesar de se ajustarem aos dados experimentais, proporcionaram erros muito grandes nos valores da capacidade máxima de adsorção (parâmetro M), por não considerarem desvios sistemáticos da isoterma ajustada.

O autor concluiu que o modelo não linear de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com coeficiente de determinação de 96,2% e baixo erro padrão em relação aos parâmetros M e K, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 7,60 mg g⁻¹ dos íons Pb²⁺ no IIP.

2.2 REGRESSÃO NÃO LINEAR

O processo no qual se encontra a relação entre duas variáveis, onde uma é dependente e a outra independente é chamado de regressão. Segundo Bates e Watts (2007), os modelos de regressão podem ser classificados em lineares e não lineares. Draper e Smith (1998) citam os modelos linearizáveis, aqueles que por meio de uma transformação, se tornam lineares. Em muitas aplicações, os pesquisadores linearizam modelos não lineares para ajustar um polinômio de primeiro grau (reta), com o objetivo de facilitar o processo de estimação dos parâmetros.

Um modelo é não linear quando a variável dependente y não pode ser escrita como funções lineares de seus parâmetros. Neste caso, pelo menos uma das derivadas parciais do modelo em relação a seus parâmetros depende de algum parâmetro do modelo. De acordo com Bates e Watts (2007), o modelo de regressão não linear pode ser escrito como

$$y_i = f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) + \epsilon_i \quad (2.2)$$

em que y_i representa cada variável observada, f é o modelo que descreve a variável, \mathbf{x} é um vetor que representa as variáveis de regressão associadas ou variáveis independentes, $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor de parâmetros e ϵ_i é o erro aleatório associado ao modelo, sendo $\epsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$, para todo $i = 1, \dots, n$.

Seja, por exemplo, o seguinte modelo:

$$y_i = \frac{CKM}{1 + KC} + \epsilon_i, \quad (2.3)$$

que expressa a isoterma de adsorção de Langmuir, cujo modelo matemático foi apresentado na Equação 2.1.

A derivada parcial do modelo dado na Equação 3 em relação ao parâmetro K é $\frac{\partial y}{\partial K} = \frac{CM}{(1+KC)^2}$. Como a derivada parcial do parâmetro K depende do parâmetro M e também do parâmetro K , a equação 2.3 é um modelo de regressão não linear.

2.2.1 Estimação dos parâmetros na regressão não linear

Nos modelos não lineares não é possível encontrar formas analíticas para a estimação dos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados ou pelo método da máxima verossimilhança. Desta forma, métodos numéricos devem ser utilizados juntamente com os métodos referidos para a obtenção das estimativas. Considere a Equação 2.2, neste caso, a soma de quadrados dos erros (SQE) é dada por:

$$SQE = \sum_{i=1}^n [y_i - f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})]^2 \quad (2.4)$$

O método dos mínimos quadrados tem como objetivo encontrar as estimativas dos parâmetros que minimizam a soma de quadrados dos erros e para isso é necessário derivar a SQE em relação a cada componente do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$, igualar a zero cada equação e obter um sistema de equações normais não lineares. A solução desse sistema não pode ser encontrada de forma explícita, então faz-se o uso de métodos numéricos iterativos para a sua resolução.

Cassiano (2014) cita vários métodos iterativos utilizados para a solução de um sistema de equações não lineares como método do gradiente, método da secante, método de Newton-Raphson, método de Gauss-Newton, entre outros.

O método de Gauss-Newton utiliza uma expansão em série de Taylor para aproximar o modelo de regressão não linear com termos lineares e, então, aplica o método dos mínimos quadrados ordinários para estimar os parâmetros. Iterações desses passos geralmente conduzem a uma solução para o sistema de equações da regressão não linear.

Como se trata de um método iterativo é necessário um valor inicial arbitrário para os parâmetros. Seja então $\boldsymbol{\theta}^0$ um conjunto de valores iniciais dos p parâmetros do modelo, em que $\boldsymbol{\theta}^0 = [\theta_1^0, \theta_2^0, \dots, \theta_p^0]$. Fazendo a expansão em série de Taylor até a primeira ordem centrada neste ponto tem-se:

$$f(\boldsymbol{\theta}) \approx f(\boldsymbol{\theta}^0) + \frac{\partial f(\boldsymbol{\theta}^0)}{\partial \boldsymbol{\theta}}(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^0)$$

em que $\frac{\partial f(\boldsymbol{\theta}^0)}{\partial \boldsymbol{\theta}}$ é a matriz de derivadas parciais em relação a cada parâmetro do modelo que, para fins de simplificação, será denotada por $F(\boldsymbol{\theta}^0)$. Assim, o modelo não linear apresentado na Equação 2.2 pode ser reescrito por:

$$\begin{aligned} y &= f(\boldsymbol{\theta}) + \epsilon \\ y &= f(\boldsymbol{\theta}^0) + \frac{\partial f(\boldsymbol{\theta}^0)}{\partial \boldsymbol{\theta}}(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^0) + \epsilon \\ y &= f(\boldsymbol{\theta}^0) + F(\boldsymbol{\theta}^0)(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^0) + \epsilon \end{aligned}$$

A aproximação da soma de quadrados é

$$SQE \approx \|y - f(\boldsymbol{\theta}^0) - F(\boldsymbol{\theta}^0)(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^0)\|^2$$

Usando-se a expressão $\boldsymbol{\theta}^* = [F'(\boldsymbol{\theta}^0)F(\boldsymbol{\theta}^0)]^{-1}F'(\boldsymbol{\theta}^0)[y - f(\boldsymbol{\theta}^0)]$, encontra-se o valor que minimiza a SQE.

Admitindo que o processo seja convergente, o ciclo de cálculos é repetido e o novo valor de $\boldsymbol{\theta}$ para o passo seguinte será $\boldsymbol{\theta}^1 = \boldsymbol{\theta}^0 + \boldsymbol{\theta}^*$ e assim sucessivamente, até que o critério de convergência estipulado pelo pesquisador seja satisfeito.

2.2.2 Pressuposições da regressão

Ao estabelecer um modelo de regressão não linear, em relação ao erro, pressupõe-se que:

- A média dos erros é nula, isto é, $E(\epsilon_i) = 0$, para todo $i = 1, \dots, n$;
- Os erros são homocedásticos, ou seja, a variância dos erros ϵ é sempre σ^2 , para todo $i = 1, \dots, n$;
- O erro de uma observação é não-correlacionado com o erro de outra observação, isto é, $E(\epsilon_i \epsilon_j) = 0$ para $i \neq j$;
- Os erros têm distribuição normal.

Ao se combinar as pressuposições tem-se que, para se ajustar um modelo de regressão, os erros devem ser independentes e identicamente distribuídos (*i.i.d.*) e seguir uma distribuição Normal com média 0 e variância σ^2 .

Segundo Prado, Savian e Muniz (2013), a não satisfação das pressuposições associadas ao modelo pode ocasionar a obtenção de estimativas viesadas e a subestimação ou a superestimação das variâncias dos parâmetros.

Entretanto, de acordo com Hoffmann e Vieira (1977) e Sartoris (2003), os erros podem estar autocorrelacionados quando se trabalha com séries cronológicas de dados ou a autocorrelação pode ocorrer pela própria natureza do processo. Na adsorção, a possibilidade de correlação entre os erros ocorre pela existência de fatores que influenciam o processo como a área da superfície e a natureza do adsorvente, as propriedades do adsorvato, a temperatura e o pH do meio, por exemplo.

2.3 AUTOCORRELAÇÃO DOS ERROS

De acordo com Sartoris (2003), autocorrelação é a correlação de uma variável com valores defasados dela mesma. Apesar de o erro não ser especificamente uma variável e sim um conjunto de várias influências na variável dependente, quando se trabalha com valores defasados, o erro é influenciado. Como consequência, estes ficam correlacionados e as estimativas dos parâmetros não apresentam variância mínima, conduzindo a testes e intervalos de confiança incorretos.

A autocorrelação pode ser positiva ou negativa: se o coeficiente de correlação for maior que zero, ou seja, $\rho > 0$, diz-se que os erros estão positivamente correlacionados e se $\rho < 0$, diz-se que existe autocorrelação negativa entre os erros. Na autocorrelação positiva os erros das observações da amostra são subestimados, superestimando os valores da estatística t e o inverso ocorre quando a autocorrelação é negativa, ou seja, os erros são superestimados. Assim, é possível concluir que a autocorrelação positiva oferece maiores riscos de erro de decisão no caso do teste t , pois pode-se rejeitar a hipótese nula quando esta não deveria ser rejeitada, isto é, pode-se cometer o erro Tipo I (PRADO; SAVIAN; MUNIZ, 2013).

Hoffmann e Vieira (1977) apresentam o procedimento recomendado por Theil (1971) para o cálculo da estimativa de ρ quando seu valor é desconhecido. A partir dos erros da

regressão, indicados por e_i a estimativa de ρ é dada por:

$$\hat{\rho} = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=2}^n e_i e_{i-1}}{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n e_i^2}$$

em que n é o tamanho da amostra e p é o número de parâmetros estimados.

Frequentemente, para se confirmar a existência de autocorrelação nos erros, utiliza-se o Teste Durbin-Watson (DURBIN; WATSON, 1950).

2.3.1 Teste Durbin-Watson

O teste Durbin-Watson (DURBIN; WATSON, 1950) é baseado na suposição de que os erros no modelo de regressão são gerados por um processo autorregressivo de ordem 1. A presença de autocorrelação é testada por meio das hipóteses

$$\begin{cases} H_0 : \rho = 0 \\ H_1 : \rho \neq 0 \end{cases}$$

A estatística do teste Durbin-Watson é dada por:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n e_i^2} \quad (2.5)$$

em que os e_i são os erros estimados da regressão ajustada pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

De (2.5) obtém-se

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n e_i^2}{\sum_{i=1}^n e_i^2} + \frac{\sum_{i=2}^n e_{i-1}^2}{\sum_{i=1}^n e_i^2} - 2 \frac{\sum_{i=2}^n e_i e_{i-1}}{\sum_{i=1}^n e_i^2}$$

Para n bastante grande, o valor de d é aproximadamente igual a $1 + 1 - 2\hat{\rho} = 2(1 - \hat{\rho})$, em que $\hat{\rho}$ é o coeficiente de correlação entre e_i e e_{i-1} .

Logo, como o valor de ρ está entre -1 e 1 , o valor de d varia entre 0 e 4 . Quando o valor de d encontra-se perto de zero, há evidências de autocorrelação positiva nos erros ao passo que há evidências de que os erros estejam correlacionados negativamente se d estiver próximo de 4 .

A distribuição de d depende do tamanho da amostra (n) e do número de parâmetros estimados (p). A decisão do teste é baseada na comparação do valor de d com os valores críticos d_L e d_U da tabela de Durbin-Watson (SARTORIS, 2003) para valores diferentes de n e p , aos níveis de significância de 1% e 5% . Desta forma, de acordo com Hoffmann e Vieira (1977), se

- $0 \leq d < d_L$ então rejeita-se H_0 (dependência);
- $d_L \leq d \leq d_U$ então o teste é inconclusivo;
- $d_U < d < 4 - d_U$ então não se rejeita H_0 (independência);
- $4 - d_U \leq d \leq 4 - d_L$ então o teste é inconclusivo;
- $4 - d_L < d \leq 4$ então rejeita-se H_0 (dependência).

Portanto, quando $0 \leq d < d_L$ há evidências de correlação positiva. Já quando $4 - d_L < d \leq 4$, há evidências de que seja negativa. Nos casos em que não se rejeita H_0 , não existe autocorrelação, ou seja, os erros são independentes.

A validade do teste depende de os erros possuírem uma distribuição normal com média zero e variância constante.

2.3.2 Erros autorregressivos regulares de ordem 1 - AR(1)

Ao se ajustar um modelo de regressão em que a pressuposição da independência nos dados não é atendida, ou seja, onde o erro de uma observação está correlacionado com o erro da observação anterior, pode-se considerar que estes são autorregressivos a fim de se evitar que as estimativas dos parâmetros do modelo sejam viesadas.

Uma maneira de se representar um modelo de regressão em que a autocorrelação esteja presente pode ser dada pela Equação 2.2. Em que ϵ_i é dado por

$$\epsilon_i = \rho\epsilon_{i-1} + u_i \quad (2.6)$$

em que ρ é o coeficiente de autocorrelação e u_i um termo de erro com as características das hipóteses do modelo de regressão, com $i = 1, \dots, n$.

Se os erros do modelo possuem uma estrutura como a descrita na Equação 2.6, diz-se que os erros são autorregressivos regulares de ordem 1. O valor do termo de erro no período i é igual a ρ vezes o seu valor no período anterior, acrescido de um termo de erro puramente aleatório.

De acordo com Sartoris (2003), um processo autorregressivo é uma regressão de uma variável por ela mesma. Quando se tem uma defasagem da variável, ou seja, quando o valor de ϵ_i e seu valor imediatamente anterior estão envolvidos, o processo é autorregressivo de ordem 1 ou AR(1).

A estimação do coeficiente de autocorrelação ρ é realizada pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, deve-se encontrar ρ que minimiza a soma de quadrados dos erros:

$$SQE_{AR(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} (\epsilon_{i+1} - \rho\epsilon_i)^2. \quad (2.7)$$

2.3.3 Erros autorregressivos irregulares de ordem 1 - IS-AR(1)

Como nem sempre é possível fazer a coleta de dados com medidas equidistantes, é comum em alguns estudos ignorar essa irregularidade nas medições e tratar os dados como se fossem regulares, o que pode introduzir vários vieses nas estimativas dos parâmetros.

Erdogan et al. (2005) propõem um método para analisar uma série temporal com dados não igualmente espaçados. Os autores consideram uma série temporal y_t que pode ser decomposta como $y_t = b(t) + \epsilon_t$. Em que $b(t)$ é uma função que representa a componente de tendência e ϵ_t é o ruído aleatório. Para considerar a irregularidade nos dados, os autores tomam $\{y_{t_i}, t_i\}$, uma amostra de y_t . Define-se então $\epsilon_{t_i} = y_{t_i} - b_p(t_i)$ e trata-se $\{\epsilon_{t_i}, t_i\}$ como uma amostra de ϵ_t . Define-se um processo autorregressivo de ordem 1 para dados irregulares como:

Definição: Uma série temporal $\{\epsilon_{t_i}, t_i\}$ é $(IS - AR(1))$ estacionária amostrada irregularmente se $\{\epsilon_t\}$ é estacionária e se para cada t e $\Delta_i > 0$,

$$\epsilon_{t+\Delta_i} = \rho^{\Delta_i} \epsilon_t + \sigma_{\Delta_i} u_{t+\Delta_i}$$

em que $u_{t+\Delta_i} \sim N(0,1)$ e $cov(u_t, u_s) = 0$ para cada $t \neq s$ e $\sigma_{\Delta_i}^2 = \sigma^2 \left(\frac{1-\rho^{2\Delta_i}}{1-\rho^2} \right)$, para algum $\sigma > 0$.

Estima-se ρ pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, deve-se encontrar ρ que minimiza $\sum_{t=0}^{n-1} (\epsilon_{t+1} - \rho^{\Delta_i} \epsilon_t)^2$.

Neste trabalho, para representar a componente de tendência, utilizou-se o modelo não linear Isoterma de Langmuir. A irregularidade nos dados foi previamente definida para o processo de simulação.

Desta forma, no modelo de regressão em que os erros são autorregressivos irregulares, ϵ_i é dado por

$$\epsilon_i = \rho^{\Delta_i} \epsilon_{i-1} + u_i \quad (2.8)$$

em que Δ_i representa o intervalo entre duas observações subsequentes e u_i é uma variável aleatória com média 0 e variância constante σ^2 .

A estimação do coeficiente de autocorrelação ρ é realizada pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, deve-se encontrar ρ que minimiza a soma de quadrados dos erros:

$$SQE_{IS-AR(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} (\epsilon_{i+1} - \rho^{\Delta_i} \epsilon_i)^2. \quad (2.9)$$

2.4 AVALIADORES DA QUALIDADE DE AJUSTE

Para se medir ou avaliar a qualidade de ajuste dos modelos com erros autorregressivos regulares e irregulares utiliza-se o critério de informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1974) e o critério de informação bayesiano (BIC)(SCHWARZ, 1978) dados, respectivamente, pelas equações:

$$AIC = -2 \log L(\hat{\theta}) + 2p$$

e

$$BIC = -2 \log L(\hat{\theta}) + p \log(n),$$

em que p é o número de parâmetros do modelo, $L(\hat{\theta})$ é o máximo da função de verossimilhança, considerando as estimativas dos parâmetros e n é o tamanho amostral.

Em casos em que os valores de AIC para diferentes modelos são muito próximos, Motulsky e Christopoulos (2003) recomendam o uso do peso de Akaike, que fornece uma probabilidade de que o modelo com menor AIC seja o modelo correto. A probabilidade é dada por:

$$probabilidade = \frac{e^{-0,5\Delta_{AIC}}}{1 + e^{-0,5\Delta_{AIC}}}$$

em que $\Delta_{AIC} = AIC_B - AIC_A$ e AIC_B é o modelo com maior AIC e AIC_A é o modelo com menor AIC.

Se os dois valores de AIC são os mesmos, então a diferença é zero, ou seja, existe 50% de probabilidade de o modelo A ser o correto e 50% de probabilidade de o modelo B ser o correto. Se a diferença é 2,0, então há 73% de probabilidade de o modelo A ser o correto e 27% de probabilidade do modelo B ser o correto. A Figura 3 mostra a diferença entre os valores de AIC e a probabilidade de cada modelo ser o correto.

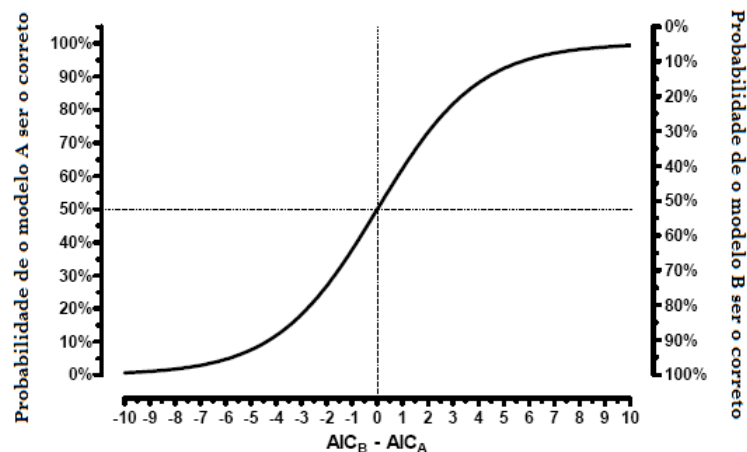


Figura 3 – Pesos de Akaike: relação entre a diferença nos valores de AIC e a probabilidade de cada modelo ser o correto.

Fonte: Adaptado de Motulsky e Christopoulos (2003).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PROCESSO DE SIMULAÇÃO

A avaliação de diferentes cenários na estimação dos parâmetros do modelo não linear Isoterma de Langmuir foi realizada após a geração de 120 conjuntos de dados considerando diferentes tamanhos amostrais, diferentes valores de autocorrelação dos erros e diferentes posicionamentos das observações não equidistantes, via simulação Monte Carlo.

Os valores dos parâmetros para o processo de simulação foram $K=0,9$ e $M=20$ baseados em Fungaro, Yamaura e Graciano (2010). Os valores das concentrações variaram de zero a dez mg L^{-1} .

Os seguintes critérios foram adotados:

- Quantidade de pontos da variável independente C (tamanhos amostrais): $n \in \{12, 30, 60, 90\}$.
- Autocorrelação dos erros: $\rho \in \{0,2; 0,5; 0,8\}$.
- Para deixar as observações não equidistantes, retirou-se de forma aleatória, considerando a ordem, alguns pontos da variável independente C . Para um melhor entendimento, a Figura 4 apresenta as partes da variável independente onde os dados foram retirados. Foram avaliadas nove situações:
 - i) Retirar 25, 50 e 75%, da terça parte inicial;
 - ii) Retirar 25, 50 e 75%, da terça parte central;
 - iii) Retirar 25, 50 e 75%, da terça parte final.

Foram realizadas 300 simulações para cada conjunto de dados utilizando-se o programa R (R CORE TEAM, 2015). Os procedimentos de ajuste para o modelo com estruturas de erros independentes e correlacionados foram implementados por meio da função *gnls* do pacote *nlme* (PINHEIRO et al., 2015). A rotina pode ser consultada no Apêndice A.

O erro aleatório foi gerado a partir de uma distribuição normal com média zero e desvio padrão igual a dois. Considerando a parametrização apresentada na Equação 2.3, os erros apresentam estrutura autorregressiva regular de ordem 1 apresentada na Equação 2.6 e autorregressiva irregular de ordem 1 apresentada na Equação 2.8.

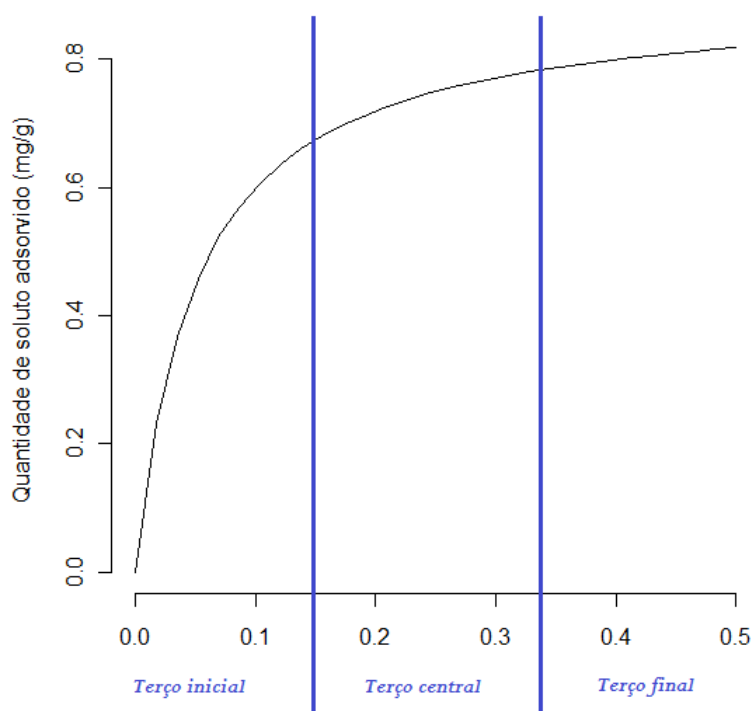


Figura 4 – Representação gráfica da isoterma de Langmuir com os valores de concentração separados por partes: terço inicial, terço central e terço final.

Fonte: Da autora.

No caso de erros irregulares, potências cujas bases possuem valor numérico pequeno e os expoentes são valores grandes são inseridas no modelo, dificultando o processo computacional. A solução encontrada foi trabalhar com uma transformação linear das distâncias dada por $\delta_i = \frac{\Delta_i}{\min(\Delta_i)}$ e utilizar a função *optimize* do pacote *stats* do programa R (R CORE TEAM, 2015) para calcular o valor que minimiza a soma dada pela equação 2.9 substituindo Δ_i por δ_i .

3.2 AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS

Mikhail e Ackerman (1976) definem acurácia como sendo o grau de proximidade da estimativa de um parâmetro com seu valor verdadeiro, enquanto a precisão expressa a variabilidade do estimador.

Para verificar a acurácia das estimativas dos parâmetros do modelo estudado foi utilizado o viés médio relativo (VMR). A precisão das estimativas foi avaliada utilizando o erro quadrá-

tico médio relativo (EQMR) (APÊNDICE B). Seus valores foram calculados respectivamente pelas seguintes equações (CASELLA; BERGER, 2010):

$$VMR = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^s |\hat{\theta}_i - \theta|}{|\theta|} \right)}{s} \times 100$$

$$EQMR = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^s (\hat{\theta}_i - \theta)^2}{|\theta|} \right)}{s} \times 100$$

em que:

s é o número de simulações ($s = 300$);

θ é o valor do parâmetro simulado, ou seja, o valor de ρ , K e M ;

$\hat{\theta}_i$ é a estimativa do parâmetro θ na simulação i .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS

Para uma melhor comparação da acurácia e da precisão das estimativas dos parâmetros K , M e ρ entre os modelos com erros autorregressivos regulares (AR(1)) e irregulares (IS-AR(1)), os resultados foram separados por tamanho amostral ($n \in \{12, 30, 60, 90\}$), autocorrelação ($\rho \in \{0,2; 0,5; 0,8\}$) e região de perda de dados (terça parte inicial, central e final).

Em seguida, será apresentada a comparação da acurácia e da precisão das estimativas dos parâmetros K e M dos modelos autorregressivos AR(1) e IS-AR(1) com os cenários em que a presença de autocorrelação não foi considerada.

4.1.1 Tamanho amostral (n)

Para amostras de tamanho maior ($n > 30$), na estimação do parâmetro K , não houve diferença expressiva na acurácia dos modelos considerando as duas estruturas de erros, conforme apresentado na Tabela 1. Entretanto, quanto menor o tamanho da amostra, maior a diferença entre o viés do AR(1) e do IS-AR(1), ou seja, o modelo com estrutura irregular apresentou viés 16% menor que o regular em alguns cenários em que $n = 12$. Ressalta-se que, de um modo geral, o viés das estimativas foi menor em amostras de tamanho maior. Quanto a precisão, em geral, as estimativas de K do modelo IS-AR(1) apresentaram valores menores de erro quadrático médio relativo que as do modelo AR(1), sendo que em amostras em que $n = 12$, as estimativas do modelo IS-AR(1) foram, em média, 40% mais precisas.

Tabela 1 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por tamanho amostral.

n	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
12	66,95	58,60	7472,13	4485,26
30	36,33	35,67	532,74	506,51
60	31,29	31,18	277,23	260,82
90	29,34	28,77	263,27	226,82

Fonte: Da autora.

Observa-se, na Tabela 2, que o tamanho da amostra influenciou a acurácia das estimativas do parâmetro M, ou seja, quanto maior o tamanho da amostra, mais acuradas as estimativas. No entanto, ao se comparar a acurácia entre as estimativas dos modelos AR(1) e IS-AR(1), percebe-se que a diferença percentual nos valores do VMR foi pequena. Quanto aos valores de EQMR, em alguns cenários de tamanho $n = 30$, as estimativas do modelo com estrutura irregular apresentaram menores valores. Nos outros tamanhos de amostra, em média, as estimativas do modelo com estrutura regular foram percentualmente iguais ou mais precisas que as do modelo irregular. É importante ressaltar que em amostras de tamanho pequeno como em $n = 12$, havia uma dificuldade de convergência nas simulações, ocasionando valores menores de erro quadrático médio nas duas estruturas de erro analisadas.

Os resultados obtidos reforçam os estudos feitos por Gonçalves, Freire e Beijo (2011) e Terra, Beijo e Tarley (2008) que atestam que os valores do viés médio dos parâmetros K e M do modelo utilizado neste estudo diminuem à medida que o tamanho amostral aumenta e que um pequeno aumento no tamanho amostral eleva consideravelmente a precisão das estimativas.

Tabela 2 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por tamanho amostral.

n	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
12	11,72	11,60	197,19	205,85
30	9,62	9,54	606,97	557,7
60	7,73	7,74	424,37	425,76
90	6,77	6,76	295,07	290,18

Fonte: Da autora.

Na Tabela 3 estão presentes os valores de viés médio relativo e de erro quadrático médio relativo obtidos na estimação do parâmetro ρ . Percebe-se que as estimativas do modelo IS-AR(1) são mais acuradas que as do modelo AR(1) em todos os tamanhos de amostra sendo que, em $n = 12$, a diferença é maior, chegando a apresentar viés 35% menor. Entretanto, nas duas estruturas de erros o viés das estimativas foi menor em amostras maiores. Em todos os cenários, as estimativas do modelo IS-AR(1) foram mais precisas se comparadas às do modelo AR(1), que apresentaram, aproximadamente, o dobro do valor de EQMR. Contudo, em amostras pequenas, as estimativas não são precisas.

Tabela 3 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro ρ por tamanho amostral.

n	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
12	121,39	78,58	14858,72	7100,99
30	58,25	48,99	2413,97	1497,52
60	33,86	32,02	539,26	305,12
90	26,26	25,62	236,93	113,96

Fonte: Da autora.

4.1.2 Autocorrelação (ρ)

Observa-se, na Tabela 4, que as estimativas do parâmetro K foram mais acuradas no modelo IS-AR(1) do que no modelo AR(1) em todos os valores de autocorrelação. Entretanto, quanto maior a autocorrelação, maior a diferença percentual entre o VMR dos modelos. As estimativas de K no modelo com estrutura de erros irregular também foram mais precisas em todos os valores de autocorrelação, apresentando, em média, EQMR 42% menor em $\rho = 0,5$. Nota-se que a precisão diminui com o aumento da autocorrelação em ambos os modelos.

Tabela 4 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por valor de autocorrelação.

Autocorrelação (ρ)	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
0,2	24,69	23,97	493,92	410,02
0,5	35,93	34,08	1601,48	919,35
0,8	59,98	55,89	3842,32	2522,36

Fonte: Da autora.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do VMR e do EQMR em relação às estimativas do parâmetro M. Os resultados obtidos indicam que não houve diferença de acurácia entre as estimativas do modelo AR(1) e do modelo IS-AR(1) em todos os valores de autocorrelação. Os valores de EQMR, nos cenários em que $\rho = 0,2$ e $\rho = 0,5$, foram maiores no modelo com estrutura de erros irregular. Nota-se que a precisão diminui com o aumento da autocorrelação, sendo que em $\rho = 0,8$, o estimador é 12 vezes menos preciso que em $\rho = 0,5$ em ambos os modelos.

Em relação ao parâmetro ρ , as estimativas foram mais acuradas no modelo IS-AR(1) do que o modelo AR(1) em todos os valores de autocorrelação, apresentando viés 31% menor em $\rho = 0,2$, conforme mostrado na Tabela 6. As estimativas do mesmo parâmetro no modelo

Tabela 5 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por valor de autocorrelação.

Autocorrelação (ρ)	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
0,2	5,04	5,00	19,71	23,55
0,5	7,24	7,20	83,22	85,53
0,8	14,44	14,37	1091,09	1055,76

Fonte: Da autora.

IS-AR(1) se mostraram mais precisas que as estimativas do modelo AR(1) para todos os valores de autocorrelação, entretanto, a maior diferença entre os valores do EQMR ocorreu em $\rho = 0,2$.

Tabela 6 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro ρ por valor de autocorrelação.

Autocorrelação (ρ)	VMR (%)		EQMR (%)	
	AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
0,2	95,40	65,34	4467,30	839,64
0,5	45,24	39,63	3907,87	2308,19
0,8	36,40	32,43	4721,44	3518,36

Fonte: Da autora.

4.1.3 Região da Perda de dados

Ao retirar-se valores do conjunto de dados, as estimativas de K do modelo IS-AR(1) foram, em média, mais acuradas e mais precisas que o modelo AR(1) nas três regiões de perda. Observando-se a Figura 5 constata-se que, quando a perda de dados ocorre no terço central, a diferença entre o VMR e o EQMR dos modelos é maior, sendo que a irregularidade de dados no terço inicial diminui a acurácia e a precisão das estimativas de nos dois modelos.

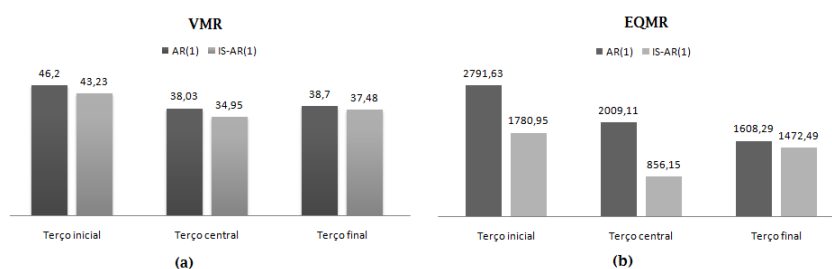


Figura 5 – Comparação das estimativas do parâmetro K dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.

Fonte: Da autora.

Deste modo, decidiu-se comparar os valores de VMR e EQMR para as estimativas de K nos terços inicial e central em diferentes percentagens de perdas de dados. A Tabela 7 apresenta os resultados. Ao retirar-se dados do terço inicial, a acurácia e a precisão das estimativas de K diminuem conforme a percentagem de perda aumenta. O mesmo não ocorre no terço central para as estimativas do mesmo parâmetro, indicando que a perda na região inicial dos dados é mais prejudicial à estimação de K.

Tabela 7 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro K por percentagem de perda de dados nos terços inicial e central.

Região	Porcentagem	VMR (%)		EQMR (%)	
		AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
Terço inicial	25%	38,36	36,65	1202,56	837,87
	50%	42,88	40,64	2122,09	1540,25
	75%	57,37	52,41	5050,22	2964,75
Terço central	25%	35,84	34,86	980,32	833,63
	50%	43,85	37,10	4299,51	1233,17
	75%	34,40	32,89	747,48	501,63

Fonte: Da autora.

Em relação às estimativas do parâmetro M, os valores médios de VMR e EQMR apresentados na Figura 6 são próximos nos modelos regular e irregular em todos as regiões de perda de dados, sendo que a maior diferença entre eles, a favor do modelo IS-AR(1), dá-se no terço inicial de dados. Percebe-se que a irregularidade de dados no terço final diminui a acurácia e a precisão das estimativas de M nos dois modelos.

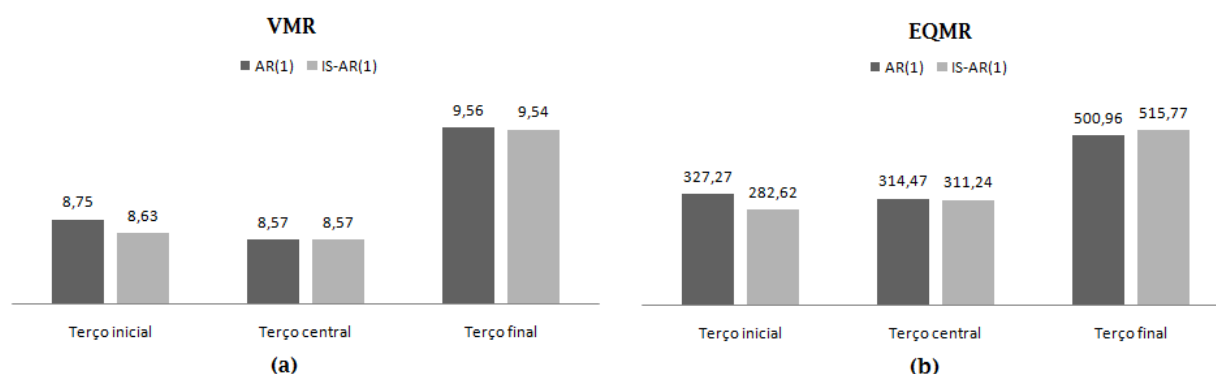


Figura 6 – Comparação das estimativas do parâmetro M dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.

Fonte: Da autora.

Deste modo, comparou-se os valores de VMR e EQMR para as estimativas de M nos terços inicial e final em diferentes percentagens de perdas de dados. A Tabela 8 apresenta os

resultados. Ao retirar-se dados do terço inicial, os valores médios de VMR das estimativas de M sofrem um pequeno aumento conforme a porcentagem de perda aumenta. O mesmo não ocorre nos valores de EQMR na mesma região, inclusive são menores em porcentagens maiores. Entretanto, as estimativas do mesmo parâmetro no terço final, são mais acuradas e precisas em porcentagens menores indicando que a perda na região final dos dados é mais prejudicial à estimação de M .

Tabela 8 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas do parâmetro M por porcentagem de perda de dados nos terços inicial e final.

Região	Porcentagem	VMR (%)		EQMR (%)	
		AR(1)	IS-AR(1)	AR(1)	IS-AR(1)
Terço inicial	25%	8,48	8,43	338,76	334,57
	50%	8,64	8,48	328,52	276,16
	75%	9,13	8,97	314,53	237,12
Terço final	25%	8,82	8,79	266,52	275,85
	50%	9,44	9,43	475,78	492,86
	75%	10,42	10,38	683,57	701,34

Fonte: Da autora.

Na estimação do parâmetro ρ , a estrutura irregular dos erros proporcionou, em média, maior acurácia e maior precisão que a estrutura regular em todos os locais onde os dados foram retirados, conforme apresentado na Figura 7.

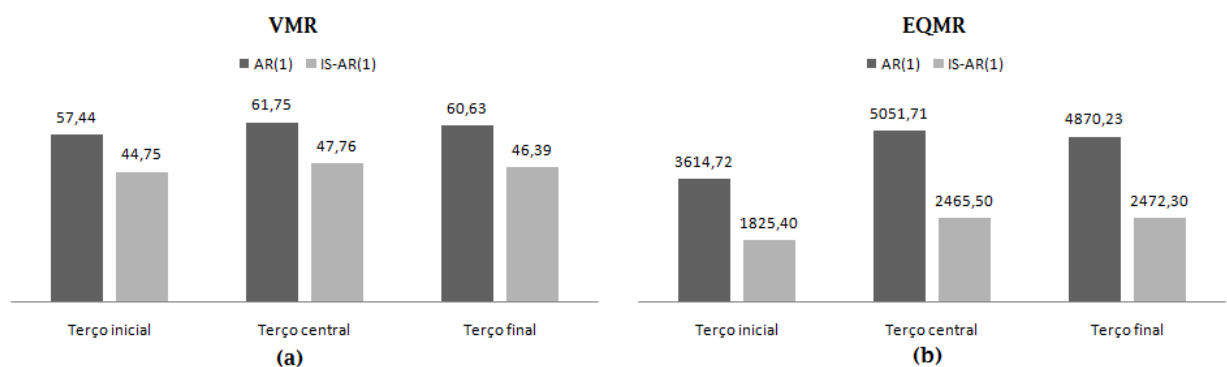


Figura 7 – Comparação das estimativas do parâmetro ρ dos modelos AR(1) e IS-AR(1) entre os locais de perda de dados: (a) valores médios de VMR; (b) valores médios de EQMR.

Fonte: Da autora.

4.1.4 Comparação dos modelos autorregressivos AR(1) e IS-AR(1) com o modelo que não considera a autocorrelação

Com o objetivo de verificar a importância de se considerar a presença de autocorrelação no processo de estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir, comparou-se a acurácia e precisão obtidas ao incorporar a autocorrelação nos modelos AR(1) e IS-AR(1) com o modelo que não considera a presença de autocorrelação.

A Tabela 9 apresenta os valores de VMR e EQMR obtidos na estimação dos parâmetros K e M nas três estruturas de erro. A incorporação da autocorrelação no modelo apresentou estimativas mais precisas e mais acuradas para os dois parâmetros. Ao não se considerar a autocorrelação, o valor de EQMR da estimação do parâmetro K é dez vezes maior do que a estimação quando considera-se a autocorrelação e 20% maior na estimação do parâmetro M. Os resultados corroboram os estudos feitos por Mazzini et al. (2005), Pereira et al. (2005), Mendes et al. (2008), Porter et al. (2010) e Neto, Carvalho e Mischan (2013). Estes autores consideraram a estrutura de erros autorregressivos no ajuste de modelos não lineares e obtiveram estimativas mais precisas dos parâmetros e ajustes mais eficientes quando comparados ao ajuste dos modelos sem a presença de autocorrelação.

Tabela 9 – Comparação dos valores médios de VMR e EQMR para as estimativas dos parâmetros K e M.

	Parâmetro	IS-AR(1)	AR(1)	Sem autocorrelação
VMR (%)	K	37,98	40,20	58,63
	M	8,86	8,90	9,40
EQMR (%)	K	1283,91	1979,24	18718,75
	M	388,28	398,01	481,61

Fonte: Da autora.

4.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE AJUSTE

Os valores médios do AIC e do BIC dos modelos autorregressivos AR(1) e IS-AR(1) são próximos. Entretanto, quando se compara os modelos autorregressivos com o modelo que não considera a autocorrelação, os primeiros apresentam valores menores tanto no critério de informação de Akaike quanto no critério de informação bayesiano, conforme observado na

Tabela 10. Nota-se que, conforme o tamanho amostral vai diminuindo, os valores de AIC e BIC no modelo que não considera a autocorrelação aproxima-se dos valores dos modelos autorregressivos.

Tabela 10 – Valores médios de AIC e BIC por tamanho amostral.

	n	AR(1)	IS-AR(1)	Sem autocorrelação
AIC	90	321,87	322,03	348,17
	60	215,36	215,52	230,69
	30	106,15	106,37	111,34
	12	41,50	42,06	42,61
BIC	90	328,85	328,95	355,16
	60	221,15	221,31	236,47
	30	109,82	109,99	115,01
	12	42,45	43,01	43,56

Fonte: Da autora.

Os resultados obtidos estão em conformidade com os estudos de Prado, Savian e Muniz (2013), que obtiveram valores próximos para o critério de informação de Akaike em modelos com diferentes estruturas de erros autorregressivos. Ao ajustar modelos de crescimento animal com tempos irregulares, Cassiano (2014) obteve valores próximos de AIC nos modelos com estruturas de erros regulares e irregulares. Neto, Carvalho e Mischan (2013) concluíram que os ajustes em modelos com estrutura de erros autorregressivos de ordem 1 em relação aos modelos com estruturas de erros independentes se mostraram melhores no estudo de crescimento de animais bovinos considerando-se os critérios de informação de Akaike (AIC) e de informação Bayesiano (BIC).

Como os valores de AIC entre os modelos AR(1) e IS-AR(1) são muito próximos, calculou-se os valores dos Pesos de Akaike. Os resultados variaram entre 0,43 e 0,48 para o modelo IS-AR(1) e, conseqüentemente, 0,52 e 0,57 para o modelo AR(1), ou seja, a probabilidade de decisão entre os dois modelos pode ser considerada próxima e, portanto, segundo o AIC, qualquer um dos modelos poderia ser escolhido. Desse modo, de acordo com Cassiano (2014) e os resultados referentes a acurácia e precisão obtidos nos estudos de simulação, o modelo IS-AR(1) é mais adequado que o modelo AR(1) em todos os tamanhos amostrais estudados.

5 APLICAÇÃO

Com o objetivo de verificar a existência de autocorrelação no modelo isoterma de Langmuir com diferentes estruturas de erros, utilizou-se os dados do estudo realizado por Moraes et al. (2013).

Os pesquisadores construíram a isoterma de adsorção de Clorpromazina para um polímero de impressão molecular revestido com albumina de soro bovino (BSA-RAMIP), que é um adsorvente de extração capaz de purificar amostras complexas. O trabalho teve como objetivo avaliar a seletividade e a capacidade de eliminação de proteínas por um BSA-RAMIP sintetizado para clorpromazina e aplicado para a análise de fármacos fenotiazínicos. Os autores enfatizam que essa classe de compostos foi selecionada devido à importância dos fenotiazínicos em tratamentos psiquiátricos, bem como pela comprovada necessidade de execução de monitoramento fármaco terapêutico desses fármacos.

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir do método de batelada, onde a uma série de tubos de ensaio contendo uma quantidade de 10 mg de BSA-RAMIP foi adicionado 1,0 mL de soluções de clorpromazina de concentrações que variaram de 1,36 a 297,43 mg L⁻¹. A capacidade máxima de adsorção foi determinada pelo emprego dos modelos lineares das isotermas de Freundlich e de Langmuir. Os autores concluíram que o melhor ajuste se deu pela isoterma de Langmuir baseados no coeficiente de determinação (R²). A capacidade máxima de adsorção (parâmetro M) do polímero BSA-RAMIP, calculada como o inverso do coeficiente angular da isoterma de Langmuir, foi de 78,74 mg g⁻¹ e o valor da estimativa do parâmetro K obtida a partir da mesma reta foi de 0,0416 L mg⁻¹.

5.1 AMOSTRA

A quantidade de clorpromazina adsorvida no BSA-RAMIP foi determinada por meio da diferença entre a concentração inicial e a concentração encontrada no sobrenadante da solução. Na Figura 8 é apresentado o perfil de adsorção da clorpromazina pelo polímero à medida que a concentração de clorpromazina foi aumentada.

Observando a Tabela 11 e a Figura 8, nota-se que os valores de concentração de adsorvente utilizados são não equidistantes.

Tabela 11 – Quantidade de clorpromazina adsorvida (y) no BSA-RAMIP para cada valor de concentração (C).

C (mg/L)	y (mg/g)
1,3596	2,3640
1,4216	4,8578
1,5412	7,3458
1,9643	9,8035
2,2290	12,2770
5,3803	14,4619
10,5443	16,4455
11,7526	18,8247
13,6980	21,1301
13,7583	23,6241
15,4549	25,9545
18,5714	33,1428
19,6146	38,0385
19,7736	43,0226
20,2165	27,9783
20,2480	47,9751
26,3451	57,3654
55,4199	64,4580
94,9275	70,5072
173,9432	72,6056
297,4345	70,2565

Fonte: Moraes et al.(2013)

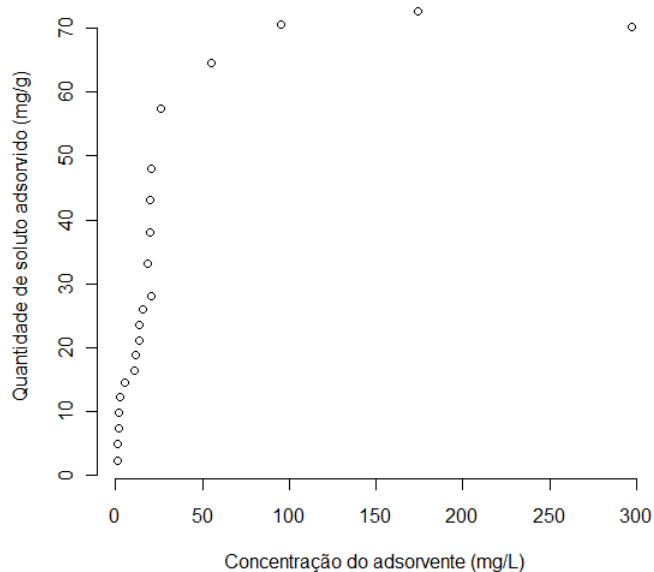


Figura 8 – Isoterma de adsorção de clorpromazina BSA-RAMIP.

Fonte: Da autora.

5.2 ANÁLISE DO MODELO ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo não linear isoterma de Langmuir foi ajustado a partir dos dados de Moraes et al. (2013) utilizando a função *gnls* do pacote *nlme* (PINHEIRO et al., 2015). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12. A adsorção máxima obtida (parâmetro M) no modelo não linear foi de 84,51 mg g⁻¹, diferindo do modelo linearizado.

Tabela 12 – Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir.

K	Erro padrão (K)	M	Erro padrão (M)	AIC	BIC
0,0387	0,0066	84,51	5,84	144,40	147,53

Fonte: Da autora.

Entretanto, a análise gráfica dos erros do modelo (Figura 9) indicam a presença de dependência entre os mesmos, o teste Durbin-Watson (DURBIN; WATSON, 1950) indicou que há autocorrelação entre os erros (valor p = 0,00554). Por meio do teste Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965) (valor p = 0,3483) verificou-se que os erros seguem uma distribuição Normal. A autocorrelação estimada foi de $\hat{\rho} = 0,4612$.

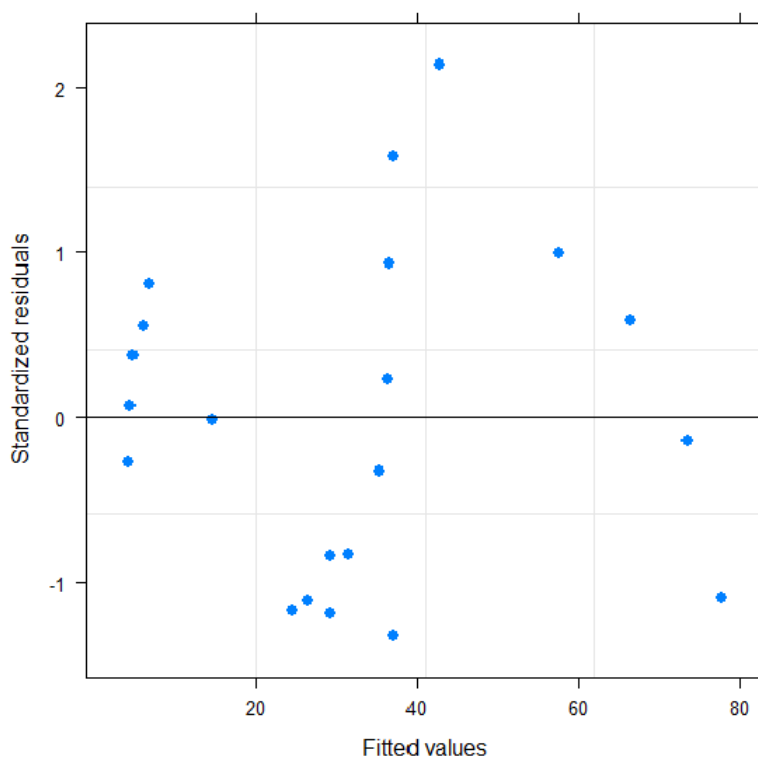


Figura 9 – Distribuição dos erros do modelo não linear.

Fonte: Da autora.

Ao ajustar novamente o modelo não linear, considerando a autocorrelação (modelo AR(1)), obteve-se os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir considerando a autocorrelação.

K	Erro padrão (K)	M	Erro padrão (M)	AIC	BIC
0,043	0,011	79,88	7,45	139,51	142,64

Fonte: Da autora.

A Tabela 14 apresenta dos resultados obtidos no ajuste do modelo com estrutura de erros irregular (IS-AR(1)). Neste caso, a autocorrelação estimada foi de $\hat{\rho} = 0,6872$.

Tabela 14 – Valores de K e M obtidos após ajuste do modelo não linear isoterma de Langmuir considerando a autocorrelação e irregularidade dos erros.

K	Erro padrão (K)	M	Erro padrão (M)	AIC	BIC
0,047	0,018	75,11	9,62	140,51	143,64

Fonte: Da autora.

A representação gráfica dos modelos ajustados é apresentada na Figura 10.

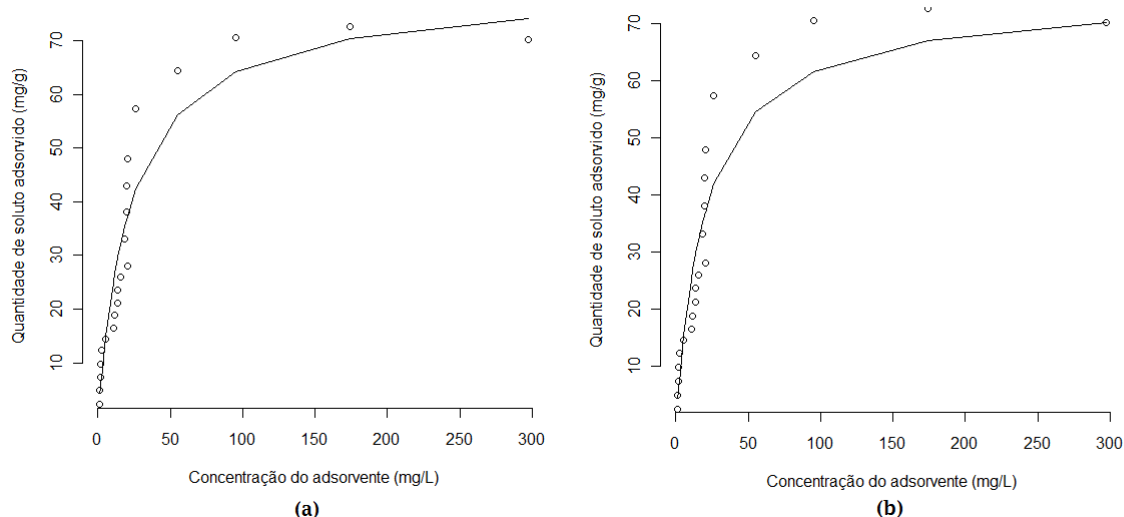


Figura 10 – Representação gráfica dos modelos autorregressivos ajustados: (a) AR(1); (b) IS-AR(1).

Fonte: Da autora.

Considerar a autocorrelação nos dados melhorou a qualidade de ajuste do modelo. Os valores do BIC e do AIC dos modelos AR(1) e IS-AR(1) ficaram próximos e o resultado do peso de Akaike indicou que o modelo AR(1) tem 62% de probabilidade de ser o modelo correto enquanto o modelo IS-AR(1) tem 38%.

Os dados desta aplicação estão mais próximos dos valores $n = 30$ e $\rho = 0,5$ das simulações e o espaçamento maior (irregularidade dos valores das concentrações) ocorreu nos terços central e final dos dados.

Observando as Tabelas 1, 2 e 3 nota-se que, em $n = 30$, as estimativas dos parâmetros foram mais acuradas e precisas no modelo irregular. Do mesmo modo, nas Tabelas 4, 5 e 6 observa-se que, para $\rho = 0,5$, as estimativas de K e ρ foram mais precisas e acuradas no modelo irregular e as estimativas de M apresentaram acurácia e precisão parecidas. De acordo com os resultados das simulações (Figuras 5 e 7), as estimativas dos parâmetros K e ρ foram mais acuradas e precisas no modelo IS-AR(1) no terço central e final dos dados sendo que, a falta de dados no terço final (Figura 6) influencia na acurácia e na precisão das estimativas do parâmetro M nos dois modelos autorregressivos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados das simulações deste estudo evidenciam que, se a presença de autocorrelação é identificada, os modelos IS-AR(1) e AR(1) proporcionam melhoria na qualidade de ajuste. A partir dos valores de AIC e BIC obtidos do modelo que não considera a autocorrelação percebe-se que, principalmente, em amostras maiores, a autocorrelação não deve ser ignorada ao ajustar-se o modelo Isoterma de Langmuir.

A perda de dados excessiva e valores de autocorrelação muito altos dificultam o processo de estimação não linear, sendo que boas estimativas são atingidas quando o número amostral é maior que 30 e a autocorrelação é menor do que 0,5.

Para amostras de tamanho $n \geq 30$, as estimativas nos dois modelos são semelhantes em acurácia. Com relação a precisão, no modelo IS-AR(1) são mais precisas que o modelo AR(1) na estimação dos parâmetros K e ρ , apresentando valores de EQMR próximos para as estimativas de M , independente do tamanho amostral.

Havendo não equidistância entre os valores das concentrações, o modelo IS-AR(1) é mais indicado, pois oferece melhores estimativas dos parâmetros K e M da isoterma, principalmente se a irregularidade ocorrer no terço inicial das concentrações. A falta de dados em seu terço final prejudica a acurácia e a precisão das estimativas do parâmetro M nos dois modelos que consideram a autocorrelação.

Ao ajustar-se o modelo com estruturas de erros autorregressivos, considerando a autocorrelação positiva, conclui-se que as estimativas dos parâmetros do modelo irregular (IS-AR(1)) são mais precisas e mais acuradas que as estimativas do modelo regular (AR(1)) na maioria dos cenários estudados.

Ignorar a presença de autocorrelação entre os dados na Isoterma de Langmuir produz aumento de viés e diminuição da precisão nas estimativas de seus parâmetros.

REFERÊNCIAS

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, Notre Dame, v.19, n.6, p.717-723, 1974.

ANDRADE, F. N. **Emprego de polímero híbrido poli(vinilimidazol)-sílica impresso ionicamente para pré-concentração de chumbo com posterior determinação por TS-FF-AAS**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2010.

BARBOSA, C. S. et al. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BATES, D. M., WATTS, D. G. **Nonlinear Regression Analysis and Its Applications**. New Jersey: Wiley, 368p, 2007.

CASELLA, G.; BERGER, R. L. **Inferência estatística**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 588p, 2010.

CASSIANO, F. R. **Modelos de crescimento animal para tempos irregulares**. 2014. 52 f. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, MG, 2014.

COELHO, T. L. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 33, n. 4, p. 435-438, 2011.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. 3. ed. New York: John Wiley e Sons. 1998. 706p.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. Testing for serial correlation in least squares regression, I. **Biometrika**. v.37, p. 409-428, 1950.

ERDOGAN, E. et al. Statistical models for unequally spaced times series. In: SIAM INTERNATIONAL CONFERENCE DATA MINING, 2005, Newport Beach, California. **Proceedings of the Fifth SIAM International Conference on Data Mining**, 2005. p. 626-630.

FUNGARO, D.A; YAMAURA, M.; GRACIANO, J.E.A. Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1275-1278, 2010.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, Editora Reynaldo Gomide, Volume 3, 1980.

GONÇALVES, B. O.; FREIRE, F. R.; BEIJO, L. A. Influência da linearização na estimação dos parâmetros de Langmuir e Freundlich. In: X ENCONTRO MINEIRO DE ESTATÍSTICA, 2011, São João del-Rei. **Anais do X MGEST**, 2011.

HOFFMANN, R., VIEIRA, S. **Análise de regressão: uma introdução à econometria**. São Paulo: Hucitec, 3a. ed., 379p, 1977.

KARADAG, D. et al. A Comparative Study of Linear and Non-linear Regression Analysis for Ammonium Exchange by Clinoptilolite Zeolite. **Journal of Hazardous Materials**. n. 144, p. 432-437, 2007.

MAZZINI, A. R. A. et al. Curva de crescimento de novilhos Hereford: heterocedasticidade e resíduos autorregressivos. **Ciência Rural**, v.35, p.422-427, 2005.

MENDES, P. N. et al. Modelo logístico difásico no estudo do crescimento de fêmeas da raça Hereford. **Ciência Rural**, v.38, n.7, p. 1984-1990, 2008.

MIKHAIL, E.; ACKERMAN, F. **Observations and Least Squares**. University Press of America, 1976. 497 p.

MORAES, G. O. I. et al. A new restricted access molecularly imprinted polymer capped with albumin for direct extraction of drugs from biological matrices: the case of chlorpromazine in human plasma. **Analytical and Bioanalytical Chemistry (Print)**, v. 405, p. 76-87, 2013.

MOTULSKY, H. J.; CHRISTOPOULOS, A. **Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression: A practical guide to curve fitting**, GraphPad Software Inc, San Diego, 2003. 351p.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, (Estudos da Pós - Graduação), 2014.

NETO, F. S.; CARVALHO, L. R.; MISCHAN, M. M. Ajuste de modelos não lineares a dados de crescimento com estrutura de erros independentes e autorregressivos de primeira ordem - aplicações. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v.31, n.4, p. 631-644, 2013.

OLIVEIRA, F. M. **Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras coletadas no reservatório da usina hidrelétrica de Furnas**. 2013. 47f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2013.

ÖZÇIMEN, D., ERSOY-MERİÇBOYU, A. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, n. 168, p. 1118-1125, 2009.

PEREIRA, J. M. et al. Nonlinear models to predict nitrogen mineralization in an Oxisol. **Scientia Agricola**, v.62, n.4, p.548-554, 2005.

PINHEIRO, J. et al. **nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models**. R package version 3.1-120. 2015. Disponível em <http://CRAN.R-project.org/package=nlme>. Acesso em 18 nov.

2015.

PORPINO, K. K. P. **Bissorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

PORTER, T. et. al. Flexible alternatives to the Gompertz equation for describing growth with age in turkey hens. **Poltry Science**, v.89, p.371-378, 2010.

PRADO, T. K. L., SAVIAN, T. V., MUNIZ, J. A. Ajuste dos modelos Gompertz e Logístico aos dados de crescimento de frutos de coqueiro anão verde. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.43, n.5, p.803-809, 2013.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 99-105, 2009.

R CORE TEAM: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em <http://www.r-project.org>. Acesso em 30 de janeiro de 2015.

SARTORIS, A. **Estatística e Introdução à Econometria**. São Paulo: Saraiva, 2003.

SCHWARZ, G. Estimating the dimensional of a model. **Annals of Statistics**, Hayward, v.6, n.2, p.461-464, 1978.

SHAPIRO, S. S., WILK, M. B. An Analysis of variance test for normality. **Biometrika**, Cambridge, v.52, n.3/4, p. 591-611, 1965.

SODRÉ, F. F. et al. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p. 324-330, 2001.

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J.D. Adsorção de zinco e sua relação com

características de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. Recife, v.1, n.único, p. 1-6, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v.34, n.1, p. 101-105, 2011.

TERRA, L. A.; BEIJO, L. A.; TARLEY, C. R. T. Avaliação do tamanho amostral na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir. In: 53^a RBRAS, 2008, Lavras. **53^a RBRAS - Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria**, 2008.

THEIL, H. **Principles of Econometrics**. New York: John Wiley, 1971.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Processo de simulação

```

library(MASS)
library(nlme)
require(lmtest)
simula=300 #número de simulações
n=12      #tamanho amostral (12, 30, 60, 90)
rho=0.2   #correlação (0.2, 0.5, 0.8)
m=20     #parâmetro M
k=0.9    #parâmetro K
pp=1     #(parte de x perdida = 1, 2, 3 e 0 para não perda)
p=0.25   #(perda = 25%, 50%, 75%) so tem efeito se pp diferente de 0
x<-seq(0, 10, length.out=n) #x é a concentração de adsorvente
result<-matrix(0, simula, 22) #Matriz com os resultados
ss<-0
n.n<-n/3 #separando as concentrações em 3 partes
x1<-x[1:n.n]
x2<-x[(n.n+1):(2*n.n)]
x3<-x[(2*n.n+1):n]
for(ss in 1:simula){
  x11<-0; x22<-0; x33<-0
  if (pp==1) x11<-sample(x1, ((1-p)*n.n), replace=FALSE)
  if (pp==2) x22<-sample(x2, ((1-p)*n.n), replace=FALSE)
  if (pp==3) x33<-sample(x3, ((1-p)*n.n), replace=FALSE)
  x11<-x11[order(x11, decreasing=FALSE)]
  x22<-x22[order(x22, decreasing=FALSE)]
  x33<-x33[order(x33, decreasing=FALSE)]
  if (pp==1) x<-c(x11, x2, x3)
  if (pp==2) x<-c(x1, x22, x3)
  if (pp==3) x<-c(x1, x2, x33)
}

```

```

if (pp==0) x<-c(x1,x2,x3)
nn<-length(x)      # novo tamanho amostral
yo<-(x*k*m)/(1+k*x); #yo
  ### Gerando os erros ###
e1<-rnorm(1,0,1)
e2<-rnorm(1,0,1.1)
e3<-rnorm(1,0,1.6)
e<-rnorm((nn-3),0,2)
e<-c(e1,e2,e3,e)
e.ar<-matrix(0,nn,1)
e.ar[1]<-abs(e1)
for (i in 2:nn){
  e.ar[i]<-rho*e.ar[i-1]+e[i]
}
y<-yo+e.ar
  ### delta (D) ###
D<-matrix(1,nn,1)
ii<-0
for (ii in 1:(nn-1)){
  D[ii]=x[ii+1]-x[ii]
}
  ### Estimação ###
modelo<-gnls(y~((x*K*M)/(1+K*x)),start=c(K=1,M=15))
m11<-summary(modelo)
  result[ss,13]<-m11$coefficients[[1]] #K
  result[ss,14]<-m11$coefficients[[2]] #M
  result[ss,15]<-m11$AIC
  result[ss,16]<-m11$BIC
expo.der<-deriv3(~(x*K*M)/(1+K*x),c("K","M"),function(x,K,M) NULL)
mod <- expo.der(x=x, K=coef(modelo)["K"], M=coef(modelo)["M"])
g1<-attr(mod, "gradient")
mg1<-lm(y~-1+g1)

```

```

dw<-dwtest(mg1) #Durbin Watson
  result[ss,21]<-dw$p.value
bp<-Box.test(e.ar, lag = 1, type = c("Box-Pierce", "Ljung-Box"),
fitdf = 0)
  result[ss,22]<-bp$p.value

  ### Estimando a correlação residual (rho) ###
et=residuals(modelo)[1:nn]
  result[ss,17]<-t(et)*%*%et #soma de quadrados do erro
et_1=c(0,et[1:nn-1])

  ### AR(1) ###
r_regular=et[2:nn]*%*%et_1[2:nn]/et_1[2:nn]*%*%et_1[2:nn]
  result[ss,18]<-(1-(t(et)*%*%et/t(y)*%*%y))-(1/(nn-2))*
(1-(1-(t(et)\%*\%et/t(y)\%*\%y)))
# R2 ajustado sem AR

  ### IS-AR(1) ###
# função optimize
DD<-D/min(D)
DD<-DD[1:(length(DD)-1)]
et1<-et[2:(length(et))]
et<-et[1:(length(et)-1)]
et_1<-et_1[1:(length(et_1)-1)]
SQR1 = function(rrr) {
SQR=sum((et1-(rrr^DD)*et)^2)
return(SQR)
}
rr=optimize(f=SQR1,c(0,1),maximum=FALSE)
r_irregular<-rr[[1]]

  ### modelo corrigido pelo r regular ###

```

```

modelo1<-update(modelo,correlation=corAR1(r_regular, fixed=TRUE))
m12<-summary(modelo1)
  result[ss,1]<-m12$coefficients[[1]] #K
  result[ss,2]<-m12$coefficients[[2]] #M
  result[ss,3]<-r_regular
  result[ss,4]<-m12$AIC
  result[ss,5]<-m12$BIC
  result[ss,6]<-(m12$sigma^2)*(nn-3) # SQE
  result[ss,19]<-(1-(result[ss,6]/t(y)%*%y))-(2/(nn-3))*
  (1-(1-(result[ss,6]/t(y)%*%y)))# R2 ajustado com AR(1)

  ### modelo corrigido pelo r irregular ###
modelo2<-update(modelo,correlation=corAR1(r_irregular, fixed=TRUE))
m13<-summary(modelo2)
  result[ss,7]<-m13$coefficients[[1]] #K
  result[ss,8]<-m13$coefficients[[2]] #M
  result[ss,9]<-r_irregular
  result[ss,10]<-m13$AIC
  result[ss,11]<-m13$BIC
  result[ss,12]<-(m13$sigma^2)*(nn-3) # SQE
  result[ss,20]<-(1-(result[ss,12]/t(y)%*%y))-(2/(nn-3))*
  (1-(1-(result[ss,12]/t(y)%*%y))) # R2 ajustado com AR-IR(1)
  } #FIM

```

APÊNDICE B - Avaliação das estimativas dos parâmetros

```

### Resultado modelo AR(1) ###
mediak<-mean(result[,1])
mediam<-mean(result[,2])
mediar<-mean(result[,3])
EQMk<-(((sum(result[,1]-k)^2)/k)/simula)*100
EQMm<-(((sum(result[,2]-m)^2)/m)/simula)*100
EQMr<-(((sum(result[,3]-rho)^2)/rho)/simula)*100
VMRk<-((sum(abs(result[,1]-k))/k)/simula)*100
VMRm<-((sum(abs(result[,2]-m))/m)/simula)*100
VMRr<-((sum(abs(result[,3]-rho))/rho)/simula)*100

### Resultado modelo IS-AR(1) ###
mediak.ir<-mean(result[,7])
mediam.ir<-mean(result[,8])
mediar.ir<-mean(result[,9])
EQMk.ir<-(((sum(result[,7]-k)^2)/k)/simula)*100
EQMm.ir<-(((sum(result[,8]-m)^2)/m)/simula)*100
EQMr.ir<-(((sum(result[,9]-rho)^2)/rho)/simula)*100
VMRk.ir<-((sum(abs(result[,7]-k))/k)/simula)*100
VMRm.ir<-((sum(abs(result[,8]-m))/m)/simula)*100
VMRr.ir<-((sum(abs(result[,9]-rho))/rho)/simula)*100

### Resultado não considerando a autocorrelação ###
EQMk_<-(((sum(result[,13]-k)^2)/k)/simula)*100
EQMm_<-(((sum(result[,14]-m)^2)/m)/simula)*100
VMRk_<-((sum(abs(result[,13]-k))/k)/simula)*100
VMRm_<-((sum(abs(result[,14]-m))/m)/simula)*100
colnames(result)<-c("K", "M", "r", "AIC", "BIC", "SQR", "K.ir", "M.ir", "r.ir",
"AIC.ir", "BIC.ir", "SQR.ir", "K.", "M.", "AIC.", "BIC.", "SQR.",
"R2aj.", "R2aj.AR", "R2aj.AR-IR", "valorpDW", "valorpBP")
#. se refere a análise nao corrigida para rho

```