

ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS NA ADSORÇÃO DO CORANTE INDOSOL

E.H.C.Oliveira¹; E.T.R. Mendonça¹; M.A.Motta¹; J. M. Ferreira^{1,2}; J. A. Cavalcante³; N.A.Costa³

1- Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia - UFPE
Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária - CEP: 50.740-521 - Recife - PE – Brasil
2- Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira– CTDR - UFPB
Av. dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII - CEP: 58.055-000 – João Pessoa - PB – Brasil
3- Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia – UFPB
Rua Jardim Universitário, s/n – Castelo Branco – CEP:58.051-900 – João Pessoa-
PB – Brasil

RESUMO: Diferentes tipos de processos podem ser utilizados para minimizar os riscos ambientais causados pelos efluentes têxteis, entretanto, a completa remediação dos corantes presentes implica a elevados custos, tornando-se economicamente inviáveis para o tratamento de grandes volumes de efluentes. A adsorção é um dos métodos promissores de tratamento, com uma alta eficiência. Este trabalho teve como objetivo avaliar estatisticamente parâmetros que influenciam no processo de adsorção do corante Indosol utilizando um resíduo industrial como adsorvente. Para o estudo realizou-se um planejamento experimental fatorial com três pontos centrais e repetições. As variáveis de entrada foram: pH (P); quantidade de adsorvente (M) e velocidade de agitação (A) e a variável resposta foi a quantidade adsorvida. A análise do modelo foi realizada através de duas metodologias: soma quadrática residual e erro puro. O modelo estatístico proposto apresentou evidência de falta de ajuste. A variação percentual explicada pelo modelo foi de 87,4%.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Efluente Têxtil; Corante; Análise de Variância

ABSTRACT: Various kinds of processes can be used to minimize environmental risks posed by textile effluents; however, the complete remediation of dyes present involves high costs, making it uneconomical for treating large volumes of effluents. The adsorption is one of the promising methods of therapy, with a high efficiency. This study aimed to statistically evaluate parameters influencing the adsorption of the dye Indosol process using an industrial residue as adsorbent. For the study we performed a factorial design with three center points and replicates. The input variables are: pH (P), amount of adsorbent (M) and agitation speed (A) and the response variable is the amount adsorbed. The model analysis was performed by two methods: residual quadratic sum and pure error. The proposed statistical model showed evidence of lack of fit. The percentage variance explained by the model was 87.4 %.

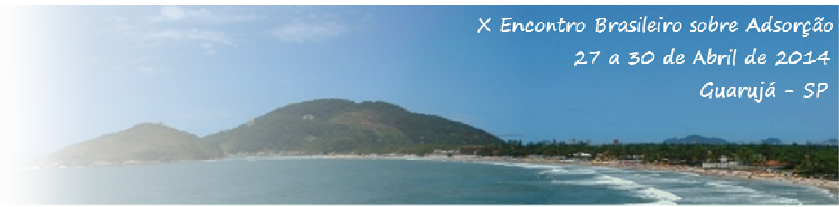
KEYWORDS Adsorption; Textile Effluent; Dye; Analysis of Variance

1. INTRODUÇÃO.

A descarga dos efluentes líquidos das indústrias têxteis contém um alto teor de corantes orgânicos sintéticos, uma grande quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos e, possivelmente,

íons metálicos de cromo, níquel e cobre (Kannan e Sundaram, 2001)

Os efluentes têxteis se não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água tendo em vista a possibilidade de permanecerem por cerca de 50 anos no



ambiente, isto oferece riscos a estabilidade dos ecossistemas aquáticos e consequentemente a saúde pública.

Regulamentações rigorosas referentes à remoção de corantes dos efluentes industriais têm sido estabelecidas em muitos países. A aplicação desta lei continuará a certificar que indústrias têxteis e de outros corantes tratem seus efluentes para que se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental (Anjaneyulu et al., 2005).

Os sistemas de coagulação ou biológico utilizados pelas indústrias apresentam eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. (Zamora et al., 2002). Porém, é importante salientar que estes processos correspondem a sistemas não destrutivos. Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes retido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento. Em função destes inconvenientes, existe certa predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse.

O processo de adsorção tem se revelado uma alternativa atrativa em relação às outras técnicas para a remoção de corantes em águas residuais, especialmente quando o adsorvente é de baixocusto e prontamente disponível (Sunet al., 2010).

A lama vermelha, resíduo insolúvel obtido durante a etapa de clarificação do processo Bayer de produção de alumina, é gerado em grande quantidade constituindo um sério problema ambiental (Nunn, 1998). Uma disposição não adequada pode acarretar em: contaminação da água de superfície e subterrânea por soda cáustica, ferro, alumínio ou outro agente químico. Pesquisas têm sido desenvolvidas buscando desenvolver aplicações econômicas para a lama vermelha, tendo pesquisado suas propriedades adsorptivas para várias substâncias.

Além da natureza e características dos adsorventes, outros fatores afetam fortemente na eficiência dos processos de adsorção, tais como pH, quantidade de massa de adsorvente, temperatura e tempo.

Este trabalho teve como objetivo avaliar estatisticamente parâmetros que influenciam no processo de adsorção do corante indosol utilizando

como adsorvente um resíduo industrial, visando seu potencial para utilização de tratamento de efluentes têxteis.

2. METODOLOGIA

O resíduo industrial utilizado como adsorvente neste estudo foi a lama vermelha (Figura 1), coletada após a digestão industrial da bauxita da planta industrial da Alumina do norte S/A (Alunorte) do estado de Pará.

Para os ensaios experimentais foram preparados efluentes modelos com concentração inicial de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante indosol produzido pela Clariant. A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis).



Figura 1 - Amostra de lama vermelha

Como a adsorção depende de vários fatores para a eficiência do processo foi realizado um estudo para verificar a influência das variáveis: pH (P), quantidade de adsorvente (M) e velocidade de agitação (v) aplicando a técnica de planejamento experimental fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central e uma replica totalizando 22 ensaios. Nesse estudo foram escolhidos os níveis para cada variável, conforme os critérios (COSTA et al., 2008). Os níveis utilizados para a matriz de planejamento estão apresentados na Tabela 1.

O valor da quantidade adsorvida (q) é obtido através da Equação (1):

$$q = \frac{(c_i - c_f)V}{M} \quad (1)$$

onde: q (mg/g) é a quantidade de corante adsorvida por quantidade de massa do adsorvente; c_i (mg/L) é a concentração inicial do corante; c_f (mg/L) é a concentração final do corante; v (L) é o volume da solução; M (mg) é a massa do adsorvente.

E os valores codificados utilizados no planejamento experimental são obtidos através das Equações de (2) a (4):

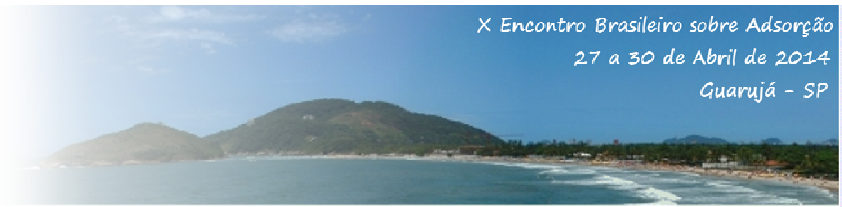


Tabela 1. Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^3 para adsorção do corante Indosol pela lama vermelha.

Variáveis	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
pH	4	6	8
M (g)	2	4	6
v (rpm)	200	300	400

$$z_{i1} = \frac{pH - m_H}{\Delta pH} \quad (2)$$

$$z_{i2} = \frac{M - m_M}{\Delta M} \quad (3)$$

$$z_{i3} = \frac{v - m_v}{\Delta v} \quad (4)$$

onde m_H , m_M e m_v são, respectivamente, os valores médios do pH, da massa de adsorvente e da velocidade de agitação. $\Delta pH = 2$, $\Delta M = 2$ e $\Delta v = 100$ são, respectivamente, os intervalos ou variações do pH, da massa de adsorvente e da velocidade de agitação.

Os valores codificados e as respostas dos experimentos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores codificados e respostas dos experimentos

<i>i</i>	z_{i1}	z_{i2}	z_{i3}	q
1	1	1	1	0,0255
2	1	-1	1	0,0842
3	1	1	-1	0,0251
4	1	-1	-1	0,0894
5	-1	1	1	0,0380
6	-1	-1	1	0,1161
7	-1	1	-1	0,0396
8	-1	-1	-1	0,1180
PC	0	0	0	0,0437
PC	0	0	0	0,0428
PC	0	0	0	0,0429
1r	1	1	1	0,0293
2r	1	-1	1	0,0883
3r	1	1	-1	0,0267
4r	1	-1	-1	0,0902
5r	-1	1	1	0,0371
6r	-1	-1	1	0,1174
7r	-1	1	-1	0,0394
8r	-1	-1	-1	0,1191
PCr	0	0	0	0,0412
PCr	0	0	0	0,0402
PCr	0	0	0	0,0387

Neste trabalho, o modelo proposto é composto de seis variáveis (sete coeficientes):

$$g_i = c_0 + c_1 z_{i1} + c_2 z_{i2} + c_3 z_{i3} + c_4 z_{i4} + c_5 z_{i5} + c_6 z_{i6}$$

onde $z_{i1} = pH_i$, $z_{i2} = M_i$, $z_{i3} = v_i$, $z_{i4} = pH_i \times M_i$, $z_{i5} = pH_i \times v_i$ e $z_{i6} = M_i \times v_i$ para cada ponto experimental *i*.

A resposta do problema $y_i = q_i$, para o ensaio *i*, é representada por:

$$y_i = g_i + \varepsilon_i = c_0 + c_1 z_{i1} + c_2 z_{i2} + \dots + c_6 z_{i6} + \varepsilon_i$$

Na forma matricial,

$$\begin{bmatrix} 1 & z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1N} \\ 1 & z_{21} & z_{22} & \dots & z_{2N} \\ 1 & z_{31} & z_{32} & \dots & z_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & z_{m1} & z_{m2} & \dots & z_{mN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \vdots \\ \varepsilon_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix}$$

Em uma forma compacta.

$$\mathbf{y} = \mathbf{Zc} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (5)$$

As equações normais, em uma forma compacta, são dadas por:

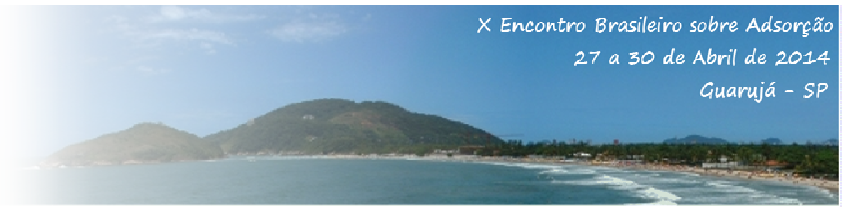
$$(\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})\mathbf{C} = (\mathbf{Z}^T \mathbf{Y}) \quad (6)$$

onde

$$\mathbf{Z}^T \mathbf{Z} = \begin{bmatrix} m & \sum_{i=1}^m z_{i1} & \sum_{i=1}^m z_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^m z_{i6} \\ \sum_{i=1}^m z_{i1} & \sum_{i=1}^m z_{i1}^2 & \sum_{i=1}^m z_{i1} z_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^m z_{i1} z_{i6} \\ \sum_{i=1}^m z_{i2} & \sum_{i=1}^m z_{i2} z_{i1} & \sum_{i=1}^m z_{i2}^2 & \dots & \sum_{i=1}^m z_{i2} z_{i6} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^m z_{i6} & \sum_{i=1}^m z_{i6} z_{i1} & \sum_{i=1}^m z_{i6} z_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^m z_{i6}^2 \end{bmatrix}$$

e

$$\mathbf{Z}^T \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^m y_i & \sum_{i=1}^m z_{i1} y_i & \sum_{i=1}^m z_{i2} y_i & \dots & \sum_{i=1}^m z_{i6} y_i \end{bmatrix}^T$$



Os coeficientes do modelo são obtidos resolvendo o sistema de equações normais representado pela Equação (5) por inversão matricial.

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}\boldsymbol{\beta} \quad (7)$$

onde $\mathbf{B} = (\mathbf{Z}^T\mathbf{Z})^{-1}$ é a matriz inversa de $\mathbf{Z}^T\mathbf{Z}$ e $\boldsymbol{\beta} = (\mathbf{Z}^T\mathbf{y})$.

A matriz de covariância \mathbf{V} é obtida através do produto entre a matriz \mathbf{B} e o escalar variância populacional, s^2 . Assim: $\mathbf{V} = \mathbf{B}s^2$ ou na forma matricial

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \text{Var}(c_0) & \text{Cov}(c_0, c_1) & \cdots & \text{Cov}(c_0, c_6) \\ \text{Cov}(c_1, c_0) & \text{Var}(c_1) & \cdots & \text{Cov}(c_1, c_6) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Cov}(c_6, c_0) & \text{Cov}(c_6, c_1) & \cdots & \text{Var}(c_6) \end{bmatrix}$$

O erro padrão é obtido da raiz quadrada da variância do coeficiente c_j .

$$E_{c_i} = \sqrt{\text{Var}(c_i)}$$

Análise do modelo usando a soma quadrática residual

A qualidade do ajuste do modelo é realizada através das seguintes expressões:

- Regressão: $S_{Re} = \sum_{i=1}^m (g_i - \bar{y})^2$ e $G_L^{Re} = p - 1$, onde m é o número total de observações e p é a quantidade de parâmetros (coeficientes).
- Resíduo: $S_R = \sum_{i=1}^m (y_i - g_i)^2$ e $G_L^R = m - p$, onde m é o número total de observações.
- Total: $S_T = \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2$ e $G_L^T = m - 1$
- Média quadrática residual: $M_R = S_R / G_L^R$
- Média quadrática da regressão: $M_{Re} = S_{Re} / G_L^{Re}$
- Variância populacional: $s^2 = M_R$
- Erro padrão da estimativa: $s = \sqrt{M_R}$

Análise do modelo usando o erro Puro

As expressões para análise de variância do erro puro e falta de ajuste são as seguintes.

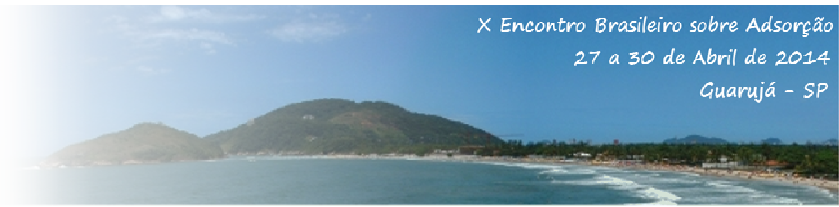
- Regressão: $S_{Re} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (g_i - \bar{y})^2$ e $G_L^{Re} = p - 1$, onde m_i é o nível da observação i , n é o número de níveis e p é a quantidade de parâmetros (coeficientes).
- Resíduo: $S_R = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - g_i)^2$ e $G_L^R = m - p$, onde m é o número total de observações.
- Erro Puro: $S_{EP} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ e $G_L^{EP} = m - n$, onde n é o número total de níveis.
- Falta de ajuste: $S_{Faj} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (g_i - \bar{y}_i)^2$ e $G_L^{Faj} = n - p$.
- Total: $S_T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$ e $G_L^T = m - 1$
- Média quadrática residual: $M_R = S_R / G_L^R$
- Média quadrática da regressão: $M_{Re} = S_{Re} / G_L^{Re}$
- Média quadrática da falta de ajuste: $M_{Faj} = S_{Faj} / G_L^{Faj}$
- Média quadrática do erro puro: $M_{EP} = S_{EP} / G_L^{EP}$
- Variância populacional: $s^2 = M_{EP}$
- Erro padrão da estimativa: $s = \sqrt{s^2}$

Inferência sobre os coeficientes

O teste de hipótese para verificar se um determinado coeficiente da série polinomial exerce um efeito significativo sobre os dados fornecidos pelo modelo é o seguinte:

$$\begin{cases} H_0 : c_j = 0 \text{ para } j = 1, 2, \dots, N + 1 & \text{se } t_{Estat} |_{c_j} \leq t \\ H_1 : c_j \neq 0 \text{ para } j = 1, 2, \dots, N + 1 & \text{se } t_{Estat} |_{c_j} > t \end{cases}$$

onde t é o valor crítico da estatística de Student, sendo obtido a partir do nível de significância α e do grau de liberdade do resíduo. A estatística do teste de hipótese é igual a razão entre o coeficiente c_j e o erro padrão do coeficiente j , E_{c_j} para $j = 0, 1, \dots, 6$. Assim:



$$t_{Estat|c_j} = \frac{c_j}{E_{c_j}}$$

Outra forma de inferências relacionadas aos coeficientes de regressão é o valor- p de um determinado coeficiente. O teste de hipótese é o seguinte:

$$\begin{cases} H_0 : c_j = 0 \text{ para } j = 0, 1, 2, \dots, 6 & \text{se valor-}p \geq \alpha \\ H_1 : c_j \neq 0 \text{ para } j = 0, 1, 2, \dots, 6 & \text{se valor-}p < \alpha \end{cases}$$

Este teste de hipótese indica que: a) se o valor- p for maior ou igual ao nível de significância α , o coeficiente j não é significativo para o valor final da variável dependente, ou seja, não rejeitar a hipótese nula e b) se o valor- p for menor que o nível de significância α , o coeficiente j é significativo para o valor final da variável dependente, ou seja, rejeitar a hipótese nula.

O valor- p utilizado na inferência do coeficiente c_j pode ser avaliado através da função de biblioteca do Microsoft EXCEL denominada de DISTT. A sintaxe é:

DISTT(t_{Estat} ; G_L ; 2)

onde t_{Estat} é a estatística do teste de hipótese do coeficiente c_j , GL é o grau de liberdade do resíduo e 2 significa que o retorno da função é a distribuição bicaudal.

Teste de Hipótese do Modelo

Segundo Levine et al. (2012), o teste F é utilizado para determinar se existe uma relação significativa entre a variável dependente e o conjunto inteiro de variáveis independentes. Tendo em vista que existem várias variáveis independentes, o teste de hipótese é o seguinte:

$$\begin{cases} H_0 : \text{modelo não significativo} & \text{se } F_{Estat} \leq F \\ H_1 : \text{modelo significativo} & \text{se } F_{Estat} > F \end{cases}$$

O valor crítico da distribuição F é avaliado através da função de biblioteca do Microsoft EXCEL denominada de INVF. A sua sintaxe é a seguinte: INVF(α , GL_1 , GL_2)

onde α é o nível de significância (probabilidade associada à distribuição F). GL_1 e GL_2 são, respectivamente, os graus de liberdade da regressão e do resíduo.

A estatística de teste de hipótese F_{Estat} é dada por:

$$F_{Estat} = \frac{M_{Re}}{M_R}$$

onde M_{Re} e M_R são, respectivamente, as médias quadráticas da regressão e do resíduo.

Outra forma de avaliar se existe relação significativa entre a variável dependente e o conjunto inteiro de variáveis independentes é a probabilidade valor- p (F de significância). O teste de hipótese é o seguinte:

$$\begin{cases} H_0 : \text{modelo não significativo} & \text{se } F_{\text{significância}} \geq \alpha \\ H_1 : \text{modelo significativo} & \text{se } F_{\text{significância}} < \alpha \end{cases}$$

O teste de hipóteses acima indica que: a) se o valor- p for maior ou igual ao nível de significância α não existe relação entre a variável dependente e as variáveis independentes, ou seja, não rejeitar a hipótese nula e b) se o valor- p for menor que o nível de significância α existe relação entre a variável dependente e as variáveis independentes, ou seja, rejeitar a hipótese nula.

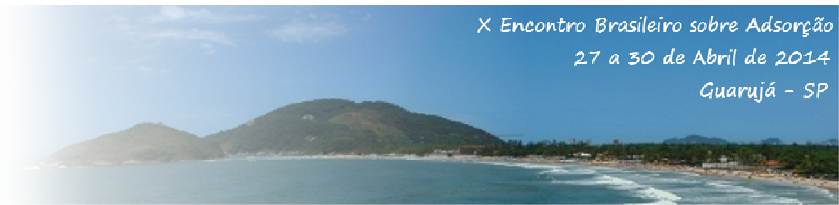
O valor- p ($F_{\text{significância}}$) utilizado na inferência do coeficiente c_j pode ser avaliado através da função de biblioteca do Microsoft EXCEL denominada de DISTF. A sintaxe é a seguinte:

DISTF(F_{Estat} ; GL_1 ; GL_2)

onde F_{Estat} é a estatística do teste de hipótese. GL_1 e GL_2 são, respectivamente, os graus de liberdade da regressão e do resíduo.

Para análise do modelo usando o erro puro,

o teste F pode ser utilizado: $F_{Estat} = \frac{M_{Faj}}{M_{EP}}$.



O teste de hipótese indica que se F_{Estat} for maior que o valor crítico F , ocorre falta de ajuste. Caso contrário, o modelo é significativo.

O valor crítico F é calculado usando $F = INV(\alpha, GL1, GL2)$, onde α é o nível de significância (probabilidade associada à distribuição F). $GL1$ e $GL2$ são, respectivamente, os graus de liberdade da falta de ajuste e do erro puro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As matrizes $(Z^T Z)$ e $(Z^T Y)$ obtidas do planejamento experimental são dadas por:

$$Z^T Z = \begin{bmatrix} 22 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 16 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 16 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 16 \end{bmatrix}$$

e

$$\beta = Z^T Y = \begin{bmatrix} 1,332952083 \\ -0,166083333 \\ -0,561966667 \\ -0,011566667 \\ 0,070916667 \\ 0,00345 \\ 0,009683333 \end{bmatrix}$$

A matriz inversa $B = (Z^T Z)^{-1}$, para $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ e para $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ é dada por:

$$B_{ij} = \begin{cases} 0,04545 & \text{Para } i = j \text{ e } i = 1 \\ 0,0625 & \text{Para } i = j \text{ e } i \neq 1 \\ 0 & \text{Para } i \neq j \end{cases}$$

Os coeficientes C são obtidos através do produto entre as matrizes B e β . Os resultados finais são apresentados nas tabelas seguintes:

A análise do modelo pode ser realizada através de duas formas:

- Soma quadrática residual;
- Erro puro

Análise do modelo usando a soma quadrática residual

Os resultados finais obtidos são apresentados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6.

Tabela 3. Variâncias dos coeficientes

$Var(c_0) = B_{11}s^2$	9,14458E-06
$Var(c_i) = B_{i+1,i+1}s^2$ para $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	1,25738E-05

Tabela 4. Coeficientes, erros padrões e estatísticas

	Coef	E_{ci}	$t_{Estat/ci}$	p -valor
c_0	0,06059	0,00302	20,03937	0,06059
c_1	-0,01038	0,00355	-2,92784	-0,01038
c_2	-0,03512	0,00355	-9,90675	-0,03512
c_3	-0,00072	0,00355	-0,20391	-0,00072
c_4	0,00443	0,00355	1,25017	0,00443
c_5	0,00022	0,00355	0,06082	0,00022
c_6	0,00066	0,00355	0,18510	0,00066

Tabela 5. Valores para análise de variância

	GL	SQ	MQ	F
Regressão	6	0,02179	0,003632	18,05974
Resíduo	15	0,00302	0,000201	
Total	21	0,02481		

Tabela 6. Estatística de regressão

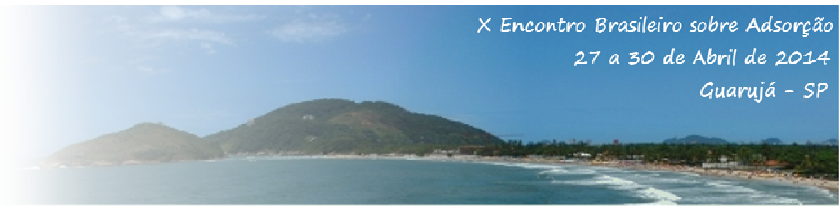
$R^2 = 1 - S_R/S_T$	0,878403
$R^2 = 1 - (S_R/S_T)(G_L^T/G_L^R)$	0,829764
Variância: $s^2 = M_R$	0,000201
Erro padrão: $s = \sqrt{M_R}$	0,014181

As inferências sobre os coeficientes necessitam do valor crítico da distribuição t de Student. Logo, para um nível de confiança de 95 %, o nível de significância é $\alpha = 0,05$. Portanto,

$$t = INVT(\alpha; G_L^R) \Rightarrow t = 2,13145.$$

A condição para que um coeficiente i seja estatisticamente significativo é a seguinte:

$$(|t_{Estat/ci}| > t) \Rightarrow (|t_{Estat/ci}| > 2,13145)?$$



Se a resposta da condição lógica for afirmativa, o coeficiente é estatisticamente significativo. Caso contrário, o coeficiente não é estatisticamente significativo.

Alternativamente, o teste de hipótese pode ser realizado através do valor-p, a condição é a seguinte:

$$(\text{valor-p}|_{c_j < \alpha})? \rightarrow (\text{valor-p}|_{c_j < 0,05})?$$

Se a resposta for afirmativa o coeficiente c_j é significativo. Caso contrário, descartar o coeficiente c_j , pois não é estatisticamente significativo.

Fazendo o teste $|t_{Estat}|_{ci} < 2,13145?$ ou alternativamente, o valor-p $|_{ci} < 0,05?$ (ver Tabela 4), verifica-se que somente os coeficientes c_0 , c_1 e c_2 são estatisticamente significativos. Portanto, a velocidade de agitação, a interação entre o pH e a massa, a interação entre o pH e a velocidade de agitação e a interação entre a massa e a velocidade de agitação não influenciam no processo de adsorção.

O modelo codificado é dado por:

$$g_i = c_0 + c_1 z_{i1} + c_2 z_{i2}$$

Análise do modelo usando o erro Puro

A matriz inversa B é a mesma para os dois casos. Entretanto, a variância populacional é igual a média quadrática do erro puro, $s^2 = 2,85254E-6$, alterando os erros padrões dos coeficientes. Os resultados finais são apresentados nas Tabelas 7, 8, 9 e 10.

Tabela 7. Valores para análise de variância

	GL	SQ	MQ	F
Regressão	6	0,02179	0,003632	18,0597
Resíduo	15	0,00302	0,0002012	
F. Ajusto	2	0,00298	0,0014903	522,452
Erro Puro	13	3,708E-5	2,85254E-6	
Total	21	0,02481		

Tabela 8. Variâncias dos coeficientes

Var(c_0) = $B_{11} s^2$	1,29661E-07
Var(c_i) = $B_{i+1,i+1} s^2$ para $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	1,78284E-07

Tabela 9. Coeficientes, erros padrões e estatísticas

	Coef	E_{ci}	t_{Estat}	p-valor
c_0	0,06059	0,00036	168,263	0,00000
c_1	-0,01038	0,00042	-24,584	0,00000
c_2	-0,03512	0,00042	-83,183	0,00000
c_3	-0,00072	0,00042	-1,712	0,10747
c_4	0,00443	0,00042	10,497	0,00000
c_5	0,00022	0,00042	0,511	0,61701
c_6	0,00066	0,00042	1,433	0,17228

Tabela 10. Estatística de regressão

$R^2 = 1 - S_R/S_T$	0,878403
$R^2 = 1 - (S_R/S_T)(G_L^T/G_L^R)$	0,829764
Variância: $s^2 = M_{EP}$	2,85254E-6
Erro padrão: $s = \sqrt{M_R}$	0,00169

Fazendo o teste $|t_{Estat}|_{ci} < 2,13145?$ ou alternativamente, o valor-p $|_{ci} < 0,05?$ (ver Tabela 9), verifica-se que somente os coeficientes c_0 , c_1 e c_2 e c_4 são estatisticamente significativos. Portanto, a velocidade de agitação, a interação entre o pH e a velocidade de agitação e a interação entre a massa e a velocidade de agitação não influenciam no processo de adsorção.

O modelo codificado é dado por:

$$g_i = c_0 + c_1 z_{i1} + c_2 z_{i2} + c_4 z_{i1} z_{i2}$$

Inferência sobre o modelo – Soma quadrática residual

Dois testes de hipóteses podem ser utilizados para a inferência do modelo proposto.

• Primeiro teste de hipótese

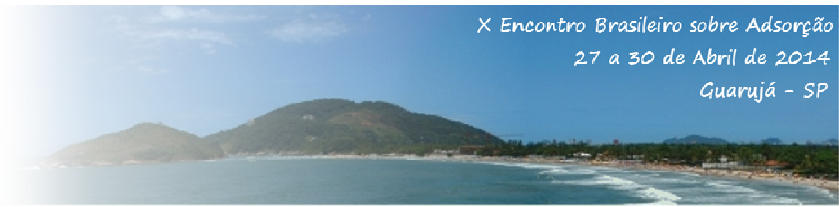
O valor crítico da distribuição F é dado por:

$$F = \text{INV}F(\alpha; G_L^{Re}; G_L^R) = 2,7905$$

O cálculo da estatística F_{Estat} é dada por:

$$F_{Estat} = M_{Re}/M_R = 18,0597$$

Fazendo $(F_{Estat} > F)? \rightarrow (18,0597 > 2,7905)?$
Sim, o modelo proposto é estatisticamente significativo.



• Segundo teste de hipótese

A distribuição $F_{\text{significância}}$ é obtida por:

$$F_{\text{significância}} = \text{DISTF}(F_{\text{Estat}}; G_L^{Re}; G_L^R) = 4,422\text{E-}06$$

Se $(F_{\text{significância}} < \alpha)$? $\rightarrow (4,422\text{E-}06 < 0,05)$?

Sim, o modelo proposto é estatisticamente significativo.

Inferência sobre o modelo – Falta de ajuste

Para análise do modelo usando o erro puro, a estatística é dada por:

$$F_{\text{Estat}} = \frac{M_{Faj}}{M_{EP}} = 522,4521544$$

O valor crítico F é calculado é obtido por:

$$F = \text{INVF}(\alpha, G_L^{Faj}, G_L^{EP}) = 3,805565$$

Desde que $F_{\text{Estat}} > F$; então, evidência a falta de ajuste do modelo proposto.

4. CONCLUSÃO

A lama vermelha apresentou uma boa capacidade de remoção do corante indosol e uma viável alternativa nos tratamentos de efluentes com esse tipo de corante, pois trata-se de um adsorvente de baixo custo e alta disponibilidade.

A análise usando a soma quadrática residual indica que somente os coeficientes c_0 , c_1 e c_2 são estatisticamente significados. As duas inferências para o modelo usando o teste F indica que o mesmo é significativo. Entretanto, a variação percentual explicada pelo modelo proposto é de 87,84 % e a variação percentual ajustada é de 82,98 %. Este resultado evidencia a falta de ajuste do modelo que é comprovada na análise usando o erro puro.

A análise usando o erro puro somente os coeficientes c_0 , c_1 , c_2 e c_4 são estatisticamente significados. Entretanto, o modelo proposto evidencia falta de ajuste.

4. CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.; Samuel S. *Decolourization of industrial effluents –*

available methods and emerging technologies – a review. Review in Environmental Science and Bio/Technology. v. 4, p. 245-273, 2005.

COSTA, M.G., OLIVEIRA, E. H. C., FERREIRA, J. M., SOBRINHO, M. A. M., BARAÚNA, O. S. Influência do pH e da concentração da lama vermelha na adsorção do íon metálico níquel em soluções aquosas. Anais do 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Campina Grande PB, 2008

KANNAN, N. & SUNDRARAM, M. M., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study*, Dyes and Pigments, v.51, p. 25-40, 2001.

LEVINE, D. M., STEPHAN, D. F., KREHBIEL, T. C., BERENSON, M. L. Estatística – Teoria e Aplicações – Usando o Microsoft Excel em Português. Sexta edição, Editora LTC, 2012.

NUNN, R. F. – *Advances in red mud dewatering and disposal technologies.* The Minerals, Metals & Materials Society . 1998.

SUN, D.; ZHANG, X.; WU, Y.; LIU, X.; Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash. Journal of Hazardous Materials. v. 181, p. 335–342, 2010.

ZAMORA, P.P. DURAN N. *Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis* Quim. Nova, v. 25, nº. 1, p. 78-82, 2002.