
Comparação da qualidade do ajuste da isoterma de Langmuir

Livia Maria Pierini¹, Fabricio G. Avelar^{2†}

¹Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas.

²Graduanda em Matemática, Universidade Federal de Alfenas.

Resumo: *O objetivo desse trabalho foi comparar a qualidade das estimativas dos parâmetros das isotermas de Langmuir obtidas via método de Gauss-Newton e de Levenberg-Marquardt. Para a comparação das estimativas dos parâmetros do modelo obtidas pelos métodos numéricos iterativos, foram simuladas 1000 séries de dados, com concentrações variando de 0,5 a 100 e tamanhos amostrais de 9, 12, 15, 16, 30 e 60 a partir da isoterma de Langmuir com parâmetros $K = 2,96$ e $M = 0,91$. Na avaliação das estimativas foram analisadas a acurácia e precisão das estimativas da isoterma de Langmuir pelo método de Gauss-Newton e pelo método de Levenberg-Marquardt. A acurácia foi avaliada utilizando-se o viés médio relativo e a precisão aproximada pelo erro quadrático médio. Os resultados sugerem que os dois métodos de estimação apresentam precisão e acurácia parecidas para os tamanhos de amostras estudadas. Considerando a possibilidade do método de Gauss-Newton não convergir ou que o processo seja interrompido pela inexistência de solução única do sistema linear que determina a atualização dos valores dos parâmetros, conclui-se que o método de Levenberg-Marquardt é mais adequado na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir.*

Palavras-chave: Adsorção; Análise de Regressão; Método de Gauss-Newton; Método de Levenberg-Marquardt.

Abstract: *The objective of this work was to compare the estimates quality of the Langmuir isotherm parameters obtained via Gauss-Newton method and Levenberg-Marquardt method. To compare the estimates of the model parameters obtained by these two iterative numerical methods, were simulated 1000 data sets, with concentrations ranging from 0.5 to 100 and sample sizes of 9, 12, 15, 16, 30 and 60 from the Langmuir isotherm parameters with $K = 2.96$ and $M = 0.91$. For the evaluation of estimates, the accuracy and precision of the Langmuir isotherm estimates by the Gauss-Newton and the Levenberg-Marquardt methods were analyzed. Accuracy was assessed using the average relative bias and the approximate accuracy by the mean square error. The results suggest that the two estimation methods have similar precision and accuracy to the sizes of the samples studied. How is it possible that the Gauss - Newton don't converge or that the process is interrupted by the lack of unique solution of the linear system that determines the update of the parameter values, it is concluded the Levenberg-Marquardt method is more suitable for estimating the Langmuir isotherm parameters.*

Keywords: Adsorption; Regression Analysis; Gauss-Newton method; Levenberg-Marquardt method.

† Autor correspondente: fabricio@unifal-mg.edu.br.

Introdução

O fenômeno de adsorção pode ser concebido como o acúmulo químico ou físico de uma substância ou material, por mecanismos químicos, na interface entre uma superfície sólida, chamada de adsorvente, e a solução, chamada de adsorvato. Há inúmeras situações no dia a dia em que esse fenômeno está presente como, por exemplo, nos purificadores de água de uso doméstico que utilizam carvão aditivado para remover, por meio de adsorção, impurezas contidas na água ou nos catalisadores dos automóveis que adsorvem monóxido de carbono (CO) e molécula de oxigênio (O_2) sobre a superfície do catalisador. Segundo Borba (2006), como o adsorvato adere à superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção.

A adsorção pode ser descrita por equações que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão ou concentração do adsorvente à temperatura constante. Essas expressões são denominadas de isotermas de adsorção. Como exemplo de isoterma de adsorção é possível citar a isoterma de Langmuir, que é um modelo não linear.

Diferentemente dos modelos lineares, nos modelos não lineares não é possível encontrar expressões analíticas para os estimadores de mínimos quadrados de todos os seus parâmetros. Para contornar essa dificuldade, pode-se utilizar linearizações dos modelos ou métodos numéricos iterativos. Dois dos métodos numéricos mais utilizados são o método de Gauss-Newton e o método de Levenberg-Marquardt.

A decisão sobre qual método iterativo utilizar pode ser baseada nos mesmos critérios utilizados para a escolha entre dois estimadores diferentes de um parâmetro do modelo linear. Segundo Ferreira (2009), a escolha de um estimador pode ser difícil, em função da existência de vários critérios para a estimação de parâmetros. Nesse sentido é de grande importância investigar algumas propriedades dos estimadores, que possam ajudar nessa escolha ou conhecer as características daqueles utilizados em uma dada situação.

Assim, reconhecendo a importância de investigar a qualidade das estimativas para decidir qual método utilizar, o objetivo desse trabalho é comparar a qualidade das estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir obtida pelo método de Gauss-Newton e pelo método de Levenberg-Marquardt.

Referencial Teórico

Diversos pesquisadores têm utilizado de isotermas de adsorção para a adsorção de metais pesados da água, adsorção de compostos orgânicos e adsorção de metais no solo. Dentre eles estão Klug et al. (1998), Ávila et al. (2010) e Mouta et al. (2008).

Klug et al. (1998) ajustaram vários modelos de isotermas, dentre eles o de Langmuir, aos dados experimentais de adsorção, com o objetivo de estudar a adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) empregando um programa computacional de regressão não linear (Enzefitte) para ajustar os dados experimentais de adsorção. Concluíram que os valores do parâmetro M calculados pelas isotermas de Langmuir mostraram menores variações em comparação com as apresentadas pelos modelos de Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson e que os parâmetros K e M da isoterma de Langmuir apresentaram menores variações quando a superfície do adsorvente se encontrava completamente saturada com o íon metálico.

Segundo Ávila et al. (2010), alguns modelos linearizados de isotermas, apesar de apresentarem ajuste aos dados experimentais, proporcionaram erros muito grandes nos valores da capacidade máxima adsorvativa por conta de não considerarem desvios sistemáticos da isoterma ajustada. Ao avaliar o ajuste dos dados experimentais por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich para obter a capacidade máxima adsorvativa (CMA) da SGII frente os íons Cu^{2+} , a linearização da isoterma de adsorção revelou que o modelo linear de Langmuir não reproduz os dados experimentais, apresentando um baixo coeficiente de determinação (R^2).

Mouta et al. (2008), utilizaram as isotermas de adsorção para descrever adsorção de Selênio em latossolos e concluíram que o formato e o ajuste matemático de isotermas de adsorção forneceram informações importantes sobre a capacidade de adsorção e sobre a força pela qual o adsorvato está retido no solo.

Assim, percebe-se uma importante utilidade prática da isoterma de adsorção de Langmuir, que pode ser expressa por:

$$y(C) = \frac{KCM}{1 + KC} + e, \quad (1)$$

em que y é a quantidade de soluto adsorvido, K é o parâmetro de afinidade, C é a concentração de equilíbrio do soluto na solução, M é a capacidade máxima de adsorção e e é o erro aleatório.

Toda superfície adsorvente possui uma capacidade limitada de adsorção, tornando-se saturada quando esse limite é atingido. Na isoterma de Langmuir esse limite é dado pelo parâmetro M , pois à medida que a concentração aumenta, a quantidade de soluto adsorvido tende a M . O parâmetro de afinidade (K) do modelo de Langmuir, indica o quão rápido a adsorção atinge a capacidade máxima de adsorção, ou seja, o quão rápido a superfície torna-se saturada. Assim, a isoterma de adsorção de Langmuir é um modelo não linear e seus parâmetros têm uma interpretação prática.

Para estimar os parâmetros da isoterma de Langmuir, podem ser utilizados os métodos numéricos iterativos de Gauss-Newton e de Levenberg-Marquardt. O método de Gauss-Newton objetiva encontrar as estimativas dos parâmetros do modelo de tal forma que a soma dos quadrados dos desvios seja mínima. Por isso, esse método é conhecido como uma generalização do método dos mínimos quadrados para modelos não lineares.

Dados um modelo não linear y com vetor de parâmetros $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m)$ e uma amostra de tamanho n com pontos ordenados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, o método de Gauss-Newton é um método iterativo no qual cada atualização das estimativas dos parâmetros de y é definida pela solução do sistema:

$$J^t J \cdot h = -J^t g(\theta), \quad (2)$$

em que g é a função $g : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^n$ cujas coordenadas $g_i : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ são expressas por $g_i(\theta) = y_i - \hat{y}_i(\theta)$, $J = J(g(\theta))$ é a matriz jacobiana de g e J^t é a matriz transposta da matriz J . Em cada coordenada, a função $g_i(\theta) = y_i - \hat{y}_i(\theta)$ representa a diferença entre o valor observado no i -ésimo ponto amostral (y_i) e o valor predito para esse mesmo ponto amostral ($\hat{y}_i(\theta)$).

Resolvendo, então, o sistema linear expresso em (2), encontra-se o vetor h que torna a igualdade verdadeira. Em cada passo atualiza-se o valor das estimativas do vetor de parâmetros com a seguinte operação: $a_i = a_{i-1} + h$. Repete-se o processo até que a convergência seja obtida. Nesse caso, o vetor a_i encontrado é o vetor $\hat{\theta} = (\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \dots, \hat{\theta}_m)$ das estimativas dos parâmetros do modelo obtidas por meio do método de Gauss-Newton.

Outro método iterativo que pode ser utilizado na estimação de modelos lineares é o método de Levenberg-Marquardt, que foi proposto por Levenberg (1944) e modificado por Marquardt (1963). Este método é parecido com o método de Gauss-Newton. A diferença está no sistema linear que deve ser resolvido a cada interação. O método de Levenberg-Marquardt introduz um fator de amortecimento na matriz $J^t J$. Com isso, o sistema que precisa ser resolvido é:

$$(J^t J + \mu I)h = -J^t \cdot g, \quad (3)$$

em que J e g são como definidos anteriormente, I é a matriz identidade $m \times m$ em que m é o número de parâmetros do modelo y e μ é uma constante positiva.

Uma desvantagem do método de Gauss-Newton é a não convergência em alguns modelos e a possibilidade do sistema $J^t J \cdot h = -J \cdot g$ não ter solução única. Isso acontece quando a matriz $J^t J$ é singular. Já o método de Levenberg-Marquardt tem a vantagem de sempre convergir. Além disso, a matriz $(J^t J + \mu I)$ nunca é singular, garantindo que o sistema tenha solução única

em todas as iterações. Porém, ele possui a desvantagem de ter mais um parâmetro para ser atualizado em cada iteração.

Na estimação dos parâmetros de um modelo, é desejado que o estimador apresente várias qualidades, dentre elas a acurácia e a precisão. Precisão refere-se à variação ou repetibilidade associadas com a estimativa, enquanto acurácia refere-se à proximidade de uma estimativa a um valor real do parâmetro (MONICO, 2009)

Para saber qual é a precisão do estimador, calcula-se o erro quadrático médio (EQM), dado por:

$$EQM[\hat{\theta}] = E[\hat{\theta} - \theta]^2 \quad (4)$$

em que $E[\hat{\theta} - \theta]$ é a esperança da diferença do valor estimado do parâmetro e o valor real.

Por outro lado, para conhecer a acurácia do estimador pode-se calcular o viés do estimador, dado por:

$$VMR[\hat{\theta}] = E[\hat{\theta} - \theta] \quad (5)$$

Material e Métodos

Na estimação dos parâmetros de modelos de regressão não linear, não se consegue verificar se o estimador é preciso e acurado pois não é possível encontrar uma expressão funcional independente do parâmetro para os estimadores de todos os parâmetros desse tipo de modelo. Para contornar isso, podem ser aproximados, por meio de simulações, o viés médio relativo e o erro quadrático médio das estimativas dos parâmetros, que indicam a acurácia e a precisão do estimador, respectivamente.

O viés médio relativo (VMR) e o erro quadrático médio (EQM) podem ser expressos respectivamente por:

$$VMR = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|\hat{\theta}_i - \theta|}{\theta} (100)}{N} \quad (6)$$

$$EQM = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{\theta}_i - \theta)^2}{N} \quad (7)$$

em que, N é o número de simulações, $\hat{\theta}_i$ é o valor estimado na i -ésima simulação e θ é o valor real do parâmetro.

Logo, para a avaliação das estimativas dos parâmetros, foram analisadas a acurácia e precisão das estimativas da isoterma de Langmuir pelo método de Gauss-Newton e pelo método de Levenberg-Marquardt utilizando-se o viés médio relativo (VMR) e o erro quadrático médio (EQM), respectivamente.

Para a comparação das estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas pelo método de Gauss-Newton e pelo método de Levenberg-Marquardt com os valores fixados, foram também simuladas 1000 séries de dados, porém com concentrações variando de 0,5 a 100 e tamanhos amostrais de 9, 12, 15, 16, 30 e 60 a partir da isoterma de Langmuir com parâmetros $K = 2,96$ e $M = 0,91$. Esses valores foram escolhidos com base no trabalho de Klug et al. (1998).

A simulação dos dados consistiu em atribuir valores pré-fixados para os parâmetros e comparar as estimativas obtidas com os valores fixados na simulação. Os cálculos e simulações serão realizados utilizando-se o Sistema Computacional Estatístico R, versão 2.15.2 (R CORE TEAM, 2012).

Resultados e discussão

Na Figura 1, são apresentados os gráficos com os resultados obtidos para o erro quadrático médio e para o viés médio relativo dos parâmetros K e M da isoterma de Langmuir obtidos via método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquardt a fim de se comparar a qualidade dos ajustes.

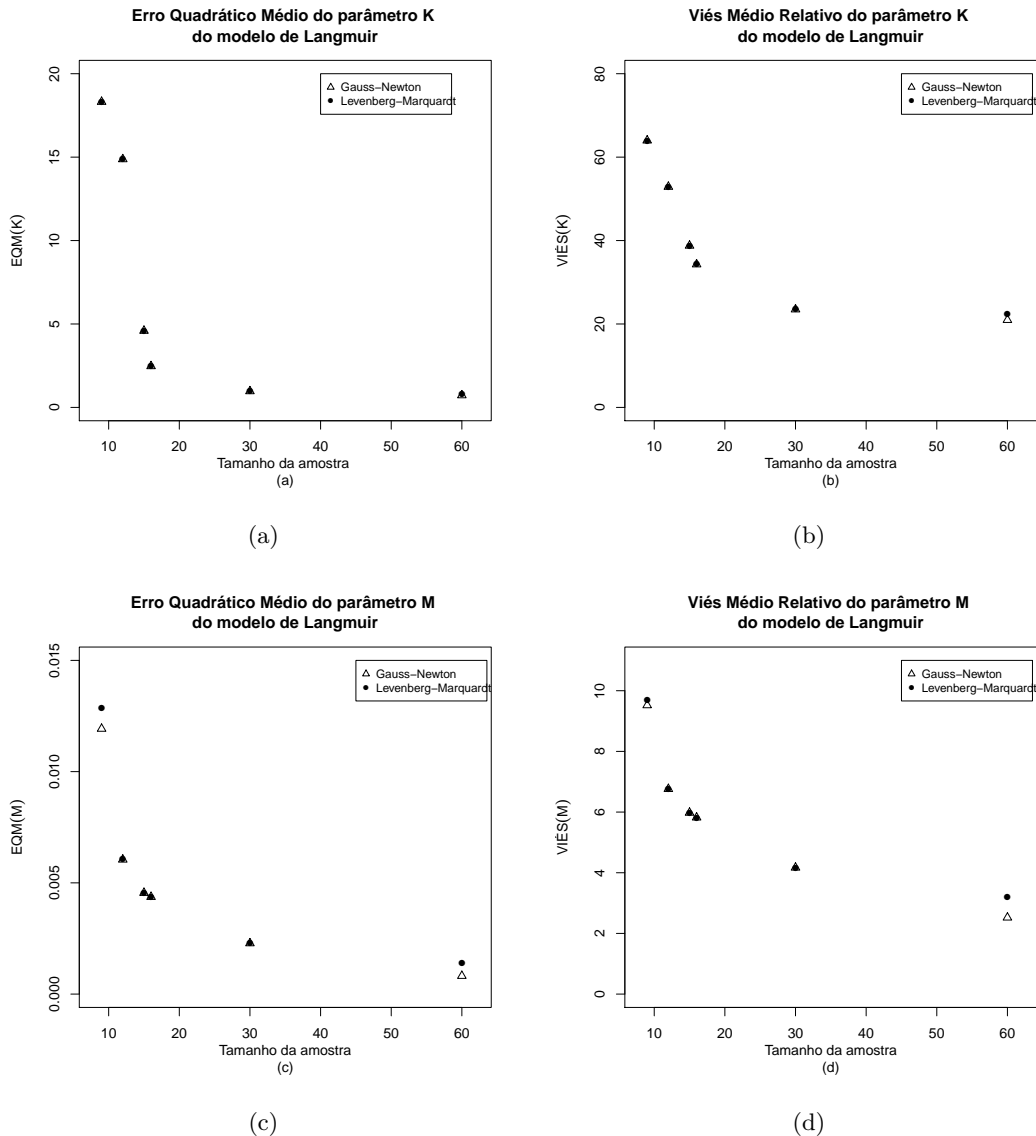


Figura 1: Erro quadrático médio e viés médio relativo para a estimativa dos parâmetros K e M da isoterma de Langmuir obtidos via método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquardt.

Apesar dos valores encontrados para o viés médio relativo e para o erro quadrático médio do parâmetro K apresentar alguma diferença para amostras de tamanho 10 e 60, observa-se que os valores encontrados para o viés médio relativo e para o erro quadrático médio das estimativas dos parâmetros obtidos a partir do método de Gauss-Newton e de Levenberg-Marquardt são parecidos, sugerindo que os dois métodos iterativos possuem precisão e acurácia parecidas.

Klug et al. (1998) concluíram que a melhor forma de se estimar os parâmetros dos modelos de adsorção é por meio de métodos de regressão não lineares, visto que, a linearização, comumente utilizada nos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, não considera que na análise dos dados muitas vezes se revelam desvios sistemáticos da isoterma ajustada.

No entanto, o método de regressão não linear de Gauss-Newton possui algumas vantagens e

desvantagens. Segundo Espírito Santo (2001), o método de Gauss-Newton possui a vantagem de convergência quadrática local em problemas de resíduos nulos, além de apresentar convergência linear local rápida em problemas com não linearidades muito fortes ou com resíduos razoavelmente pequenos e resolver problemas de mínimos quadrados lineares numa iteração. As desvantagens desse método consiste na convergência linear local lenta em problemas razoavelmente não lineares ou com resíduos moderadamente grandes, não convergência localmente em problemas acentuadamente não lineares ou com grandes resíduos, além de não estar definido se a matriz $(J^t J)$ não tiver característica completa ao longo das colunas e não ter necessariamente convergência global.

O método de Levenberg-Marquardt, segundo Espírito Santo (2001), em problemas de grandes resíduos ou acentuadamente não lineares, pode ter convergência local lenta. Conforme o autor, existem factores que tornam este método preferível ao método de Gauss-Newton, dentre eles está o fato do método de Levenberg-Marquardt estar bem definido, mesmo quando a matriz $(J^t J)$ não tem característica completa ao longo das colunas. Conforme Lourakis e Argyros (2005), quando a solução atual está distante de um mínimo local, a convergência do método de Levenberg-Marquardt é lenta, porém garantida. Mas, se a solução atual está perto de um mínimo local, o método torna-se um método de Gauss-Newton e sua convergência é rápida.

Conclusão

Os resultados sugerem que os dois métodos de estimação apresentam precisão e acurácia parecidas para os tamanhos de amostras estudadas. Como o método de Gauss-Newton apresenta problemas na convergência e na solução do sistema que deve ser resolvido a cada iteração que não acontecem no método de Levenberg-Marquardt, aconselha-se, a partir dos resultados, a utilização do método de Levenberg-Marquardt na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do PAIRD.

Referências

- ÁVILA, T. C. et al. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 301-308, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n2/14.pdf>. Acesso em: 14 janeiro 2014.
- BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.
- ESPÍRITO SANTO, I. A. C. P. *Modelação e Estimação de Parâmetros*. 2001. 81 p. Componente de Síntese a apresentar nas Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica - Engenharia de Produção e Sistemas - Universidade do Minho. Disponível em: <http://www.norg.uminho.pt/iapinho/public/sintese.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2014.
- FERREIRA, D. F. *Estatística Básica*. Lavras: Editora UFLA, 664 p. 2009.
- KLUG, M et al., Análise de isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o método da Regressão Não linear. *Química Sigmae, Alfenas*, v.2, n.2, p. 7-13. 2013.

Nova, v.21, n.4, p. 410-413, 1998. Disponível em:

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n4/3183.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2014.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*. v. 2, p. 164-168, 1944.

LOURAKIS, M. I. A.; ARGYROS, A. A., *Is Levenberg-Marquardt the Most Efficient Optimization Algorithm for Implementing Bundle Adjustment?*, IEEE International Conference on Computer Vision, ICCV05, v.2, p.1526-1531, Beijing, China, Oct. 2005.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MOUTA. et al. Adsorção de Selênio em Latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, n.3, p.1033-1041, 2008.

MONICO, J. F. G. et al. Acurácia e precisão: Revendo os conceitos de forma acurada. *Boletim de Ciências Geodésicas*, v. 15, n.3, p. 469-483, 2009.

R CORE TEAM. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2012. ISBN 3-900051-07-0, URL

<http://www.R-project.org/>.