

## ANÁLISE ESTATÍSTICA E SISTEMA COMPUTACIONAL PARA DADOS DE CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM

Eucler B. Paniago<sup>a</sup>, Frederico F. Campos,<sup>b</sup> filho, Emílio Suyama<sup>c</sup>, Bráulio R. G. M. Couto

<sup>a</sup>Departamento de Química

<sup>b</sup>Departamento de Ciência da Computação

<sup>c</sup>Departamento de Estatística

Instituto de Ciências Exatas da UFMG – Caixa Postal 702 – 30.161 – Belo Horizonte – MG

Recebido em 17/10/89

### ABSTRACT

First-order chemical reactions are the ones most commonly found. Besides, if conditions for a given reactions are such that all but one of the concentration factors are constant or nearly constant during a run, the reaction is said to be of pseudo-first-order.

It is not always adequate to use the classical method to estimate the rate constant of first-order chemical reactions by means of regression analysis of the expression:

$$\ln(C - C_{eq}) = \ln(C_0 - C_{eq}) - kt$$

In this paper are proposed both a statistical method to estimate  $C_{eq}$  and  $k$ , simultaneously, and a computer program to implement this method. This program has been developed using Pascal 5.0 in an IBM compatible microcomputer.

### INTRODUÇÃO

Não existe um método geral para determinar-se a ordem de uma reação química. Em geral são testadas suposições baseadas na estequiometria da reação ou de um mecanismo considerado provável. O procedimento é repetido até que seja encontrada uma adequação entre o modelo testado e os dados experimentais.

Na prática utiliza-se freqüentemente o artifício de transformar uma reação de ordem 'n' em uma reação, geralmente, de pseudo primeira ordem, conseguindo-se que a concentração de apenas um dos reagentes varie durante o seu transcorrer. Isto se obtém trabalhando-se com grande excesso dos demais reagentes, de modo a permitir que a concentração desses permaneça praticamente constante durante todo o tempo da reação.

Definida a ordem da reação em relação a esse reagente em particular e a constante de velocidade observada nessas condições, em uma etapa seguinte, a ordem da reação com respeito aos demais reagentes pode ser definida com base na relação entre a constante observada e a concentração de cada um dos reagentes. Para isso, deve ser mantida a condição inicial de que haja variação da concentração de apenas um dos reagentes. Por esta razão, torna-se de fundamental importância, primeiro, a confirmação de que uma dada reação se comporta como de primeira ordem e, em seguida, a medida/mensuração de sua constante de velocidade na condição experimental imposta.

Ao se monitorar uma reação química, medindo-se a concentração dos reagentes/produtos ou uma propriedade física relacionada com esses, nem sempre é viável acompanhá-la até o seu final. Existem métodos clássicos, como os de "velocidade inicial", "de Guggenheim", etc, os quais permitem analisar esses dados, porém com uma menor confiabilidade.

Quando os parâmetros de uma reação química de primeira ordem são estimados pelo método clássico, alguns problemas sérios podem surgir. Neste trabalho é apresentado um método estatístico alternativo que permite estimar os parâmetros cinéticos com maior confiabilidade. Este método foi implementado no programa CINÉTICA para ser utilizado em microcomputadores do tipo IBM-PC.

## 2. MODELO ESTATÍSTICO

Uma reação química de 1ª ordem pode ser descrita pela equação diferencial<sup>1</sup>:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k(C_t - C_{eq}) \quad (2.1)$$

onde:  $C_t$  é a concentração do reagente no instante  $t$ ,

$k$  é o parâmetro cinético da reação, e

$C_{eq}$  é a concentração do reagente no equilíbrio.

A solução desta equação diferencial é:

$$C_t = C_{eq} + (C_0 - C_{eq})e^{-kt} \quad (2.2)$$

onde:  $C_0$  é a concentração inicial do reagente.

### 2.1. O MÉTODO CLÁSSICO

Uma forma utilizada na prática para se estimar os parâmetros da equação (2.1) se desenvolve em duas etapas: primeiro, estima-se  $C_{eq}$  a partir das observações finais da reação, e em seguida ajusta-se o modelo aplicando-se o método dos mínimos quadrados à equação:

$$\ln(C_t - C_{eq}) = B - kt \quad (2.3)$$

onde se supõe  $B = \ln(C_0 - C_{eq})$ .

Apesar da simplicidade deste método, se  $C_{eq}$  não for bem estimado, existe risco de propagação de erro da primeira para a segunda etapa<sup>2</sup>. Além disso, se não for possível a determinação de  $C_{eq}$ , este método torna-se impraticável.

Para exemplificar esse problema será feita a simulação de uma reação fictícia onde  $C_{eq} = 5,0$  mM,  $C_0 = 8$  mM e  $k = 0,02$  s<sup>-1</sup>. A figura 2.1 exibe o diagrama de dispersão para os dados desta reação simulada, os quais foram gerados pela equação 2.2:

$$C_t = 5,0 + 3,0 \times e^{-0,02t}, 0 \leq t \leq 200 \text{ s.}$$

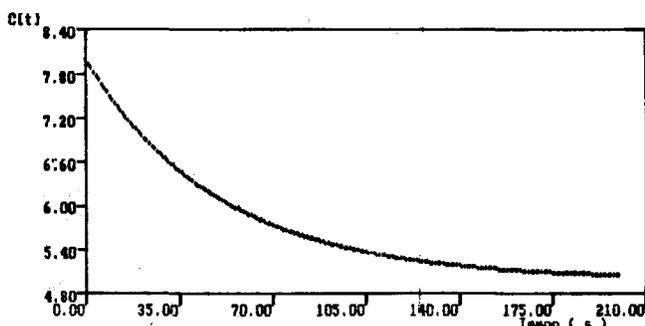


Figura 2.1. Gráfico da concentração, gerada através de  $C_t = 5 + 3e^{-0,02t}$ , em função do tempo,  $t$ .

Supondo inicialmente uma estimativa de  $C_{eq} = 4,7$  mM e em seguida, realizando a regressão linear simples pelo ajuste da equação 2.3, obteve-se uma estimativa de  $k = 0,011$  s<sup>-1</sup>. A figura 2.2 exibe o gráfico de  $\ln(C_t - 4,7)$  versus  $t$  para essa situação. Um procedimento análogo foi feito para outro valor inicial de  $C_{eq} = 5,05$  mM, obtendo-se nova estimativa (viciada) de  $k = 0,027$  s<sup>-1</sup>. A correspondente curva de  $\ln(C_t - 5,05)$  versus  $t$  está exibida na figura 2.3.

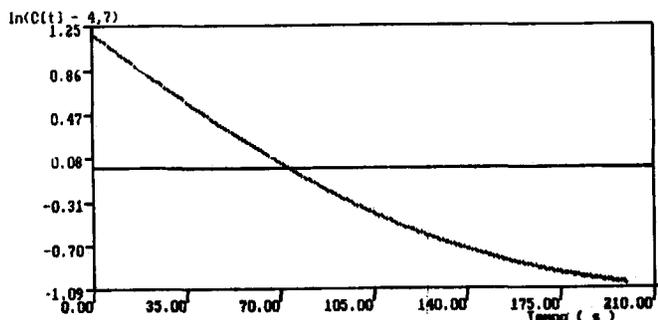


Figura 2.2. Gráfico de  $\ln(C_t - 4,7)$  em função de  $t$ :  $k$  estimado =  $0,011$  s<sup>-1</sup> e  $R^2 = 96,0\%$ .

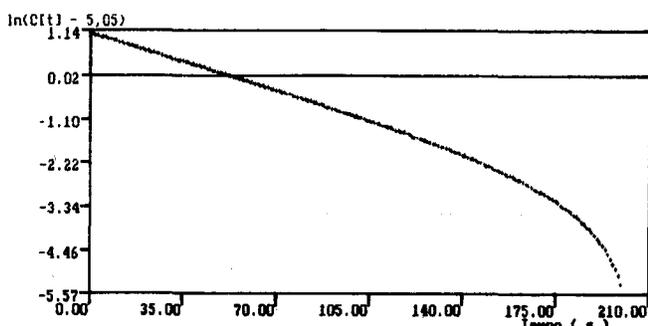


Figura 2.3. Gráfico de  $\ln(C_t - 5,05)$  em função de  $t$ :  $k$  estimado =  $0,027$  s<sup>-1</sup> e  $R^2 = 95,9\%$ .

Apesar da evidente não linearidade exibida nas figuras 2.2 e 2.3, e do viés nas estimativas de  $k$ , assim obtidas devido ao erro nos valores iniciais de  $C_{eq}$ , os valores de  $R^2$  são enganosos: 96,0% para  $C_{eq} = 4,7$  mM e  $k = 0,011$  s<sup>-1</sup> e 95,9% para  $C_{eq} = 5,05$  mM e  $k = 0,027$  s<sup>-1</sup>.

Isto mostra que a simples análise dos valores de  $R^2$  é inadequada para indicar a qualidade de ajuste dos dados. Além disso, pequenas variações nos valores iniciais de  $C_{eq}$  podem produzir estimativas de  $k$  bem discrepantes.

Por outro lado, um modelo de regressão não-linear ajustado à equação (2.2) produz estimativas não viciadas, mas pouco eficientes, devido à autocorrelação nos erros<sup>3</sup>.

## 2.2. MODELO ESTATÍSTICO PROPOSTO

Os dados que descrevem a cinética de uma reação química são as concentrações  $C_t$ , obtidas nos instantes de tempo  $t$  conhecidos.

Pode-se descrever este processo, através da expressão:

$$C_t = C_{eq} + (C_{t-\Delta t} - C_{eq})e^{-k\Delta t} + \epsilon_t \quad (2.4)$$

onde:  $C_{t-\Delta t}$  é a última concentração observada antes de  $C_t$ , e  $\epsilon_t$  é um erro aleatório.

A expressão (2.4) é obtida integrando-se a relação (2.1) entre dois instantes sucessivos de amostragem:  $t-\Delta$  e  $t$ . Ela descreve o desenvolvimento do processo da reação química ao longo do intervalo de tempo  $\Delta t$ , tendo-se observado no início deste intervalo uma concentração  $C_{t-\Delta t}$ .

A concentração  $C_t$ , após decorrido este intervalo de tempo, é composta por: uma parte determinística,  $C_{eq} + (C_{t-\Delta t} - C_{eq})e^{-k\Delta t}$  que é o valor esperado da concentração no instante  $t$ , e uma parte aleatória  $\epsilon_t$ , que representa as fontes de perturbação ao processo, que podem ocorrer durante  $\Delta t$ , independentemente da concentração,  $C_{t-\Delta t}$ , no início de  $\Delta t$  (por exemplo, não homogeneidade do material, mudança na intensidade de luz, de temperatura ou de pressão, variação na tensão elétrica, etc.).

Supõe-se que os efeitos das perturbações diferentes sejam independentes, ou seja, os erros  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  que incidem sobre o processo em intervalos de tempo disjuntos são independentes.

Considerando a variância do processo  $C_t$  constante ( $= \sigma^2$ ) ao longo do tempo, podemos calcular a variância do erro ( $= \sigma_{\epsilon}^2$ ) através da equação (2.4):  $\sigma^2 = \sigma^2 e^{-2k\Delta t} + \sigma_{\epsilon}^2$ , e portanto:

$$\sigma_{\epsilon}^2 = \sigma^2(1 - e^{-2k\Delta t}) \quad (2.5)$$

que é uma função crescente em  $\Delta t$ : quanto maior o intervalo de tempo, tanto maior se torna a probabilidade de ocorrência de grandes perturbações.

O modelo que utilizamos para representar a cinética de reação química de primeira ordem é portanto de um processo autoregressivo de primeira ordem (AR(1))<sup>4,5</sup>. Mas o método de estimação utilizado em séries temporais<sup>4</sup> não é válido aqui, pois os dados são observados na fase não estacionária do processo. Iremos utilizar uma rotina de regressão ponderada para estimar os parâmetros, onde os pesos,  $1/(1 - e^{-2k\Delta t})$ , são estimados em cada passo da iteração.

## 2.3. $\Delta t$ CONSTANTE

Quando a amostragem ocorre com intervalo de tempo,  $\Delta$ , constante, as equações (2.4) e (2.5) se tornam:

$$C_t = \mu + \varnothing C_{t-1} + \epsilon_t \text{ e } \text{Var}(\epsilon_t) = \sigma_{\epsilon}^2 \text{ constante} \quad (2.6)$$

onde  $\mu = C_{eq}(1 - e^{-k\Delta})$  e  $\varnothing = e^{-k\Delta}$  são constantes a serem estimadas.

A componente  $\epsilon_t$  é aleatória e desconhecida, podendo-se estimar apenas a sua variância. A equação (2.6) induz à utilização de uma rotina de regressão linear simples<sup>6</sup> para estimar os parâmetros  $\mu$ ,  $\phi$  e  $\sigma_{\epsilon}^2$ .

## 2.4. INFLUÊNCIA DO ERRO DE ARREDONDAMENTO

Com o intervalo de amostragem constante, podem se tornar evidentes os erros de arredondamento, à medida que a reação se aproxima do seu patamar.

Os valores medidos  $[C_t]$  resultam da adição de um processo AR (1) que governa  $C_t$ , com um processo de erros de arredondamento, que é um ruído branco<sup>4</sup>. Pode-se mostrar que o processo resultante é um processo ARMA(1,1) com a parte autoregressiva inalterada:

$$[C_t] = \mu + \phi [C_{t-1}] + \epsilon_t \quad (2.7)$$

com  $\epsilon_t = a_t + \theta a_{t-1}$

onde  $a_t$  e  $a_{t-1}$  são erros aleatórios independentes.

A última equação indica que o erro que incide sobre a observação  $[C_t]$  depende também do erro na observação  $[C_{t-1}]$ .  $\theta$  poderia ser expresso como uma função dos parâmetros da equação (2.6) e da variância do erro de arredondamento<sup>7</sup>.

Quando os erros são autocorrelacionados, tem-se uma variação sistemática nos valores sucessivos das perturbações  $\epsilon_t$ . A rotina de regressão linear simples já não se aplica, mesmo que as estimativas resultantes não sejam viciadas.

Uma estimativa eficiente dos parâmetros do modelo (2.7) é obtido em vários passos;

**1º passo)** Obter estimativa não viciada de  $\mu$  e  $\phi$  por regressão linear simples de  $[C_t]$  em função de  $[C_{t-1}]$  via modelo 2.7.

**2º passo)** Calcular os resíduos:

$$\epsilon_t = [C_t] - \mu - \phi [C_{t-1}]$$

onde  $\mu$  e  $\phi$  são as estimativas obtidas no passo 1.

**3º passo)** Ajustar um modelo AR (p) aos resíduos do passo 2.

$$\epsilon_t + \phi_1 \epsilon_{t-1} + \phi_2 \epsilon_{t-2} + \dots + \phi_p \epsilon_{t-p} = a_t \quad (2.8)$$

usando, por exemplo, as equações de Yule-Walker<sup>4</sup>. A equação (2.8) equivale à expressão:  $\epsilon_t = a_t + \theta a_{t-\Delta}$ , para um valor de p (inteiro e positivo) adequado. p é o número de valores defasados de  $\epsilon_t$  necessários na equação para que isto ocorra<sup>4</sup>.

**4º passo)** Fazer regressão:

$$Y_t = A + C Y_{t-1} + a_t$$

onde:  $Y_t = [C_t] + \phi_1 [C_{t-1}] + \dots + \phi_p [C_{t-p}]$  é a variável dependente, e a observação defasada  $Y_{t-1}$  é a variável independente;

$$A = C_{eq}(1 + \phi_1 + \dots + \phi_p)(1 - e^{-k\Delta})$$

$$C = e^{-k\Delta}$$

A e C são constantes a serem estimadas.

Notar que esta equação de regressão, com erros  $a_t$  independentes, resulta das equações 2.7 com a expressão do erro substituída pela equação 2.8:

$$[C_t] = \mu + \phi [C_{t-1}] + \epsilon_t$$

$$\phi_1 [C_{t-1}] = \phi_1 \mu + \phi [C_{t-2}] \phi_1 + \phi_1 \epsilon_{t-\Delta}$$

$$\vdots$$

$$\phi_p [C_{t-p}] = \phi_p \mu + \phi [C_{t-p-1}] \phi_p + \phi_p \epsilon_{t-p\Delta}$$

$$Y_t = A + C Y_{t-1} + a_t$$

$$\text{onde: } \begin{cases} \mu = C_{eq}(1 - e^{-k\Delta}) \\ \phi = e^{-k\Delta} \end{cases}$$

Os  $\phi_i$ 's são as estimativas obtidas do passo 3. As estimativas de k e  $C_{eq}$  são:

$$k = - \frac{\ln(C)}{\Delta}$$

$$C_{eq} = \frac{A}{(1-C)(1+\phi_1+\dots+\phi_p)}$$

$$\text{e } \text{Var}(k) \cong \frac{\text{Var}(C)}{\Delta^2 C^2}$$

$$\text{Var}(C_{eq}) \cong \frac{\frac{\text{Var}(A)}{(1-C)^2} + \frac{A_2 \text{Var}(C)}{(1-C)^4} + \frac{2ACov(A,B)}{(1-C)^3}}{(1 + \phi_1 + \dots + \phi_p)^2}$$

Apesar de ser mais trabalhoso, o método proposto não requer grande esforço adicional e é baseado no uso de rotinas de regressão linear. O passo 3, requer o exercício de identificação da ordem do modelo autoregressivo, através, por exemplo, da função de autocorrelação<sup>4,5</sup>. As estimativas dos parâmetros do modelo AR(p) são obtidas como solução de um sistema linear de ordem p, envolvendo as primeiras p autocorrelações (equações de Yule-Walker)<sup>4</sup>.

## 3. O SISTEMA DE PROGRAMAÇÃO CINÉTICA

O sistema CINÉTICA, baseado nos modelos matemáticos descritos no capítulo anterior, foi desenvolvido na linguagem Pascal, (Turbo Pascal versão 5.0)<sup>8</sup> para microcomputador compatível com o IBM-PC, sob sistema operacional MS-DOS (versão 3.30).

O programa foi concebido de tal forma que durante toda a sua execução existe uma constante transmissão de avisos e mensagens de erros cometidos pelo usuário, com o objetivo de facilitar o uso do sistema.

Também são disponíveis instruções dependentes do contexto, ou seja, em qualquer parte do programa se o usuário não souber como agir ou mesmo analisar resultados basta requisitar e aparecerão instruções detalhadas sobre comandos disponíveis naquela seção, ou informações que lhe auxiliarão na análise de algum resultado.

Uma opção muito útil no CINÉTICA, e facilmente comutada, é a definição de saída de resultados, que pode ser no vídeo, impressora ou em arquivo, exceto os gráficos, que além de serem exibidos no vídeo podem ser impressos.

Simplicidade e fácil interação tornam o CINÉTICA um programa muito útil para o estudo da cinética de reação de primeira ordem mesmo para um usuário leigo em computação.

O programa CINÉTICA é dividido basicamente em quatro grandes módulos, a saber:

- Leitura de dados
- Cálculo dos parâmetros
- Tratamento estatístico
- Gerenciar diretório

### 3.1. MÓDULO LEITURA DE DADOS

Neste módulo encontram-se todas as rotinas de leitura e tratamento inicial dos dados utilizados pelos módulos "Cálculo dos parâmetros e Tratamento estatístico". Através da opção de Leitura de dados o usuário tem acesso às seguintes facilidades:

#### a) Ler pelo console

Por esta opção o usuário faz a leitura inicial dos dados pelo teclado. Durante a leitura é feita a consistência dos dados e portanto dados erroneamente digitados ou caracteres impróprios serão rejeitados e não causarão o cancelamento do programa.

Além disso, estão disponíveis alguns comandos semelhantes aos de um editor de textos, no caso o WordStar, que permitem ao usuário percorrer toda a seqüência de dados já lidos, podendo corrigi-los com facilidade.

#### b) Ler em arquivo

Nesta opção são realizadas as leituras de dados anteriormente lidos pelo console e gravados em arquivos.

#### c) Exibir dados no vídeo

Por esta opção o usuário pode visualizar os últimos dados lidos pelo CINÉTICA.

#### d) Alterar dados

Esta opção é semelhante à opção "ler pelo console". Aqui o usuário realiza alterações nos valores lidos anteriormente, as quais podem ser: inserir novos dados, remover ou alterar os valores de dados antigos.

#### e) Imprimir dados

Por esta opção o usuário imprime os dados com que esteja trabalhando.

#### f) Gravar dados

Os dados lidos pelo console podem ser gravados em disquete ou disco rígido através desta opção.

Um esquema de monitoração de erros impede que o sistema seja cancelado devido a algum erro na operação de gravação dos dados. As mensagens de erro ou sucesso desta operação são transmitidas na parte inferior do vídeo.

#### g) Exibir gráfico de dados

Esta opção permite uma análise gráfica inicial dos dados, através de um diagrama de dispersão que mostra a concentração versus o tempo.

### 3.2. MÓDULO CÁLCULO DOS PARÂMETROS

Aqui encontram-se as rotinas que fazem a estimativa dos parâmetros da reação química de primeira ordem,  $k$  e  $C_{eq}$ . Estas rotinas são selecionadas pelo CINÉTICA de acordo com

o tipo de dados com que o usuário esteja trabalhando, dados de amostragem com intervalo de tempo constante ou não.

Estas rotinas foram implementadas de acordo com os modelos de cálculo descritos anteriormente no capítulo 2 e fornecem como resultado os valores das estimativas de  $k$  e  $C_{eq}$ .

### 3.3. MÓDULO TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Neste módulo do CINÉTICA é feito o tratamento estatístico relacionado aos cálculos realizados no módulo "cálculo dos parâmetros". A aceitação ou não dos resultados destes cálculos é feita através das opções aqui presentes.

Do mesmo modo que para cada tipo de dados está associado um modelo de cálculo diferente, dependendo se os dados são com intervalo de tempo constante ou não, aqui é realizado um tratamento estatístico específico para cada amostragem.

As opções fornecidas neste módulo são basicamente as seguintes:

#### a) Resultado final

Aqui são fornecidos os valores estimados dos parâmetros da reação química de primeira ordem,  $k$  e  $C_{eq}$ , com os respectivos desvios padrão e intervalo de confiança, ao nível de significância especificado.

Além destes valores, é exibido um gráfico com a curva teórica e os pontos experimentais para auxiliar na confirmação dos resultados obtidos.

#### b) Gráfico de $-\ln(C(t))$ versus $t$

Nesta opção são exibidos, para efeito comparativo, os valores experimentais de  $-\ln(C(t))$  versus  $t$  junto com a curva teórica dos valores de concentração calculados após as estimativas de  $k$  e  $C_{eq}$ , ou seja,  $C(t)_{teórico}$ .

#### c) Análise de resíduos

Para que a regressão realizada seja adequada, indicando que as estimativas de  $k$  e  $C_{eq}$  são consistentes, devem ser observadas determinadas suposições em relação aos dados e que poderão ser verificadas através da análise dos resíduos<sup>6</sup> ( $e_i$ ) desta regressão.

As rotinas contidas nesta análise realizam testes estatísticos com os resíduos, os quais devem confirmar ou pelo menos não devem negar as seguintes suposições feitas sobre os erros.

#### Suposições sobre os erros:

<b>média zero</b>	: $E(\epsilon_i) = 0$
<b>variância constante</b>	: $Var(\epsilon_i) = \text{Constante}, \forall i$
<b>independência</b>	: $Cov(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0, \forall i \neq j$
<b>distribuição normal</b>	

São as seguintes as opções da análise de resíduos:

#### i) Tabela de valores

Esta rotina lista todos os dados utilizados pelo CINÉTICA: os obtidos na leitura de dados e no cálculo dos parâmetros e os dados relevantes ao tratamento estatístico.

## ii) Gráfico de distribuição normal

Este teste de distribuição normal dos erros é feito graficamente pela curva de distribuição normal dos resíduos, juntamente com o coeficiente de correlação desta curva.

Por esta opção fica fácil ao usuário a identificação de pontos discrepantes, os quais ficam evidentes nos extremos da reta exibida pelo gráfico.

## iii) Gráfico de resíduo X Concentração estimada

O teste da suposição de variância constante (homocedasticidade) para os erros é visual, podendo ser aceita ou não pelo usuário.

## iv) Teste de independência

O teste da suposição de independência dos erros, pela qual o valor do erro para uma observação não depende do valor do erro para qualquer outra observação, é realizado através desta opção.

Para os dados de amostragem com intervalo não constante de tempo a rotina que testa esta suposição de independência realiza o teste de sinais<sup>6</sup> aproximando a distribuição dos sinais dos resíduos (resíduos positivos e negativos) pela distribuição normal, realizando posteriormente um teste de hipóteses.

Já para os dados de amostragem com intervalo constante de tempo, o teste da suposição de independência dos resíduos é feito graficamente através da função de autocorrelação (ACF) dos resíduos<sup>4</sup>.

## 3.4. MÓDULO GERENCIAR DIRETÓRIO

Durante a execução de um programa que utiliza arquivos, pode ocorrer a necessidade de utilizar recursos que só seriam disponíveis a nível do sistema operacional.

Por este motivo, nesta opção o CINÉTICA coloca à disposição do usuário as seguintes facilidades: listar diretório, copiar, listar, remover e mudar nome de arquivos, criar e remover subdiretórios e trocar diretório corrente.

## 4. EXEMPLOS

### 4.1 Cinética de oxidação do BisacetilacetatoCobalto(II) dihidratado<sup>9</sup>.

TABELA 4.1. Absorvância, em 595 nm, em função do tempo para a cinética de oxidação do Bisacetilacetato-cobalto(II) dihidratado  $1,28 \times 10^{-3}$  M, dissolvido em acetilacetona, a  $35^\circ\text{C}$ <sup>9</sup>.

Absorvância	Tempo (s)	Absorvância	Tempo (s)
0,028	360	0,102	9780
0,039	1321	0,113	12960
0,060	3060	0,121	16020
0,0655	3600	0,125	18648
0,073	4561	0,129	20819
0,080	5461	0,134	23101
0,091	7499	0,138	26701
0,092	7621	0,141	30240
0,101	9479	0,173	$\infty$

Resultado final fornecido pelo programa CINÉTICA após o tratamento com os dados da tabela 4.1:

Estimativa	Des. Pad.	Intervalo de confiança $\alpha = 95\%$
$k \text{ (s}^{-1}\text{)} = 1,1168 \cdot 10^{-4}$	$6,6202 \cdot 10^{-6}$	$(9,8701 \cdot 10^{-5}; 1,2465 \cdot 10^{-4})$
$\text{Prop}_{\text{eq}} = 0,1433$	0,0026	$(0,1381; 0,1485)$

Na figura 4.1 é exibida a curva teórica estimada pela equação  $\text{Prop}_t = \text{Prop}_{\text{eq}} + (\text{Prop}_t - \Delta - \text{Prop}_{\text{eq}}) e^{-k \Delta t}$ .

A verificação do modelo de cinética de primeira ordem é mostrada na figura 4.1. Nota-se:

- autocorrelação positiva entre as observações
- variância crescente com o tempo

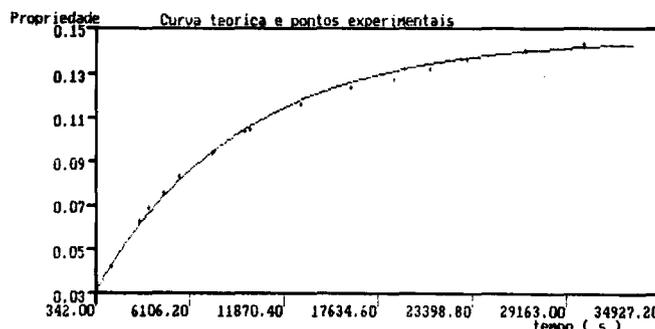


Figura 4.1. Superposição da curva teórica, após a estimação de  $k$  e  $C_{\text{eq}}$  e os pontos experimentais para a oxidação do Bisacetilacetato-cobalto(II) dihidratado.

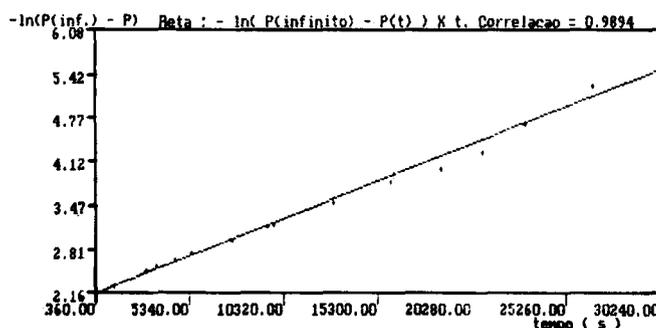


Figura 4.2. Verificação do modelo de cinética de primeira ordem para a oxidação do Bisacetilacetato-cobalto(II) dihidratado.

A verificação da adequação do modelo estatístico aplicado para a estimação dos parâmetros  $k$  e  $\text{Prop}_{\text{eq}}$  foi realizada com auxílio do programa CINÉTICA através dos seguintes testes:

### 1º) Análise da aleatoriedade dos sinais dos resíduos:

Número de resíduos positivos	= 8
Número de resíduos negativos	= 8
Número de corridas de mesmo sinal	= 8
$Z$	= 0,398
alfa	= 0,050
Existe aleatoriedade entre os resíduos, a um nível de 95,0% de confiança.	

2º) Teste da normalidade dos resíduos padronizados:

A figura 4.3 exibe o gráfico de distribuição dos resíduos. Neste gráfico, nenhum ponto atípico é detectado.

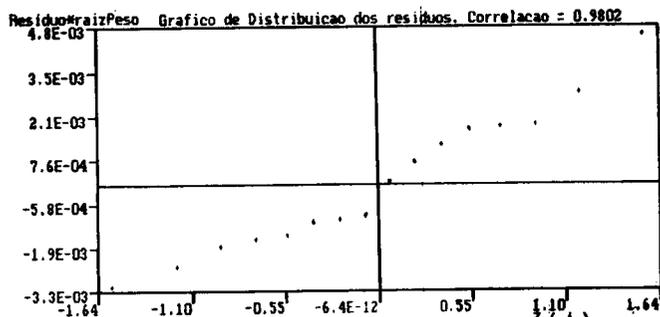


Figura 4.3. Gráfico de distribuição dos resíduos.

3º) Verificação da adequação dos pesos:

No gráfico da figura 4.4, os pontos isolados podem ser influentes.

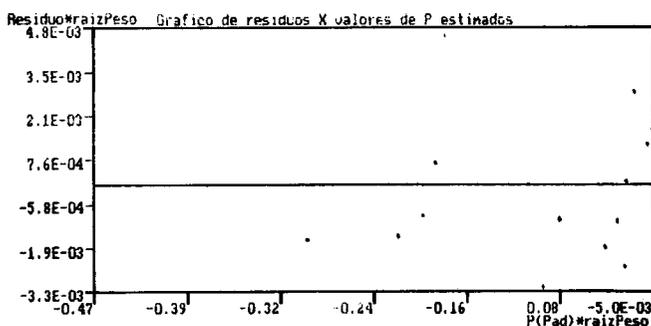


Figura 4.4. Teste de adequação dos pesos – homocedasticidade.

Análise dos resultados

Quanto à regressão não linear ponderada, o modelo estatístico através do qual  $k$  e  $Prop_{eq}$  foram estimados, esta pode ser considerada adequada, indicando estimativas consistentes de  $k$  e  $Prop_{eq}$ .

Isto está evidenciado pelas figuras 4.1 e 4.2, cujos gráficos indicam uma boa adequação entre este modelo testado e os pontos experimentais.

Portanto, o modelo de cinética de primeira ordem para os dados da tabela 4.1 pode ser aceito.

O método clássico foi aplicado por Carvalho<sup>9</sup>, tendo sido obtidos por ele  $k = 5,0078 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $Prop_{eq} = 0.173$ . A diferença observada na estimativa de  $k$  é creditada à discrepância no valor inicial da  $Prop_{eq}$ , em relação ao método proposto.

4.2 Reação de hidratação do isobuteno em solução de ácido perclórico

A cinética desta reação foi medida por Giapetta e Kilpatrick<sup>10</sup> nas seguintes condições:

$t = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,3974 \text{ M}$  e  $[\text{isobuteno}] = 0,00483 \text{ M}$ , sendo que a amostragem desses dados foi realizada com intervalo de tempo constante ( $\Delta t = 5,0 \text{ s}$ ).

A análise dos dados pelo método clássico, conforme Frost e Pearson<sup>1</sup>, resulta em  $k = 1,322 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . A análise foi feita também pelo método de Guggenheim, tendo sido obtido o mesmo resultado.

Os resultados finais fornecidos pelo programa CINÉTICA após o tratamento com os dados experimentais são:

Estimativa	Des. Pad.	Intervalo de confiança $\alpha = 95\%$
$k (\text{s}^{-1}) = 1,3843 \cdot 10^{-2}$	$1,9595 \cdot 10^{-4}$	$(1,3459 \cdot 10^{-2} \quad 1,4227 \cdot 10^{-2})$
$Prop_{eq} = 0,1219$	$0,0063$	$(0,1213 \quad 0,1225)$

Na figura 4.5 é exibida a curva com os pontos teóricos, obtidos pela equação  $Prop_t = Prop_{eq} + (Prop_{t-\Delta t} - Prop_{eq}) e^{-k\Delta t}$ , e os pontos experimentais.

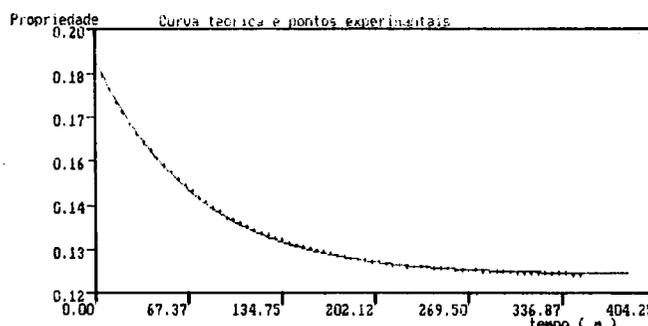


Figura 4.5. Superposição da curva teórica, obtida através da equação  $Prop_t = Prop_{eq} + (Prop_{t-\Delta t} - Prop_{eq}) e^{-k\Delta t}$ , e os pontos experimentais para a reação de hidratação do isobuteno em solução de ácido perclórico.

A verificação do modelo de cinética de primeira ordem é mostrada na figura 4.6. Nota-se:

- a) autocorrelação positiva entre as observações
- b) variância crescente com o tempo

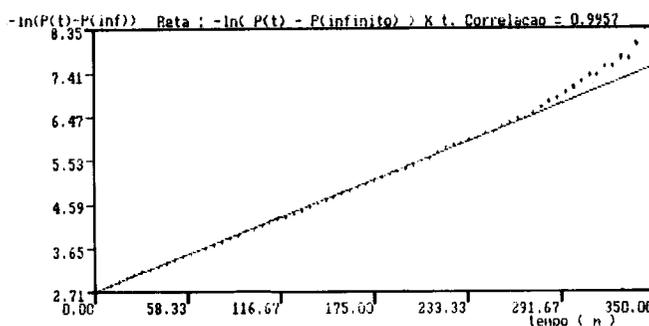
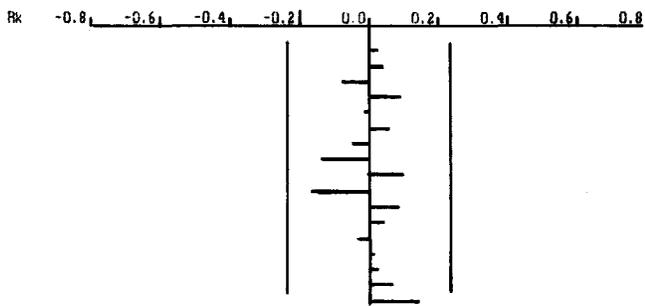


Figura 4.6. Verificação do modelo de cinética de primeira ordem para a reação de hidratação do isobuteno em solução de ácido perclórico.

A seguir, são mostrados alguns testes realizados com o auxílio do programa CINÉTICA para se verificar a adequação do modelo estatístico aplicado aos dados experimentais:

1º) Teste de independências dos resíduos:

A figura 4.7 exibe os valores médios das primeiras autocorrelações dos resíduos (segmentos de retas horizontais) e o correspondente intervalo de 95% de confiança para estas autocorrelações (barras verticais). Este gráfico mostra que não há indícios de que elas sejam diferentes de zero.



Valores de autocorrelação dos resíduos da regressão 1

Figura 4.7. Teste de independência dos resíduos da regressão realizada para a obtenção das estimativas de  $k$  e  $C_{eq}$ .

2º) Verificação da adequação da hipótese de homocedasticidade:

Na figura 4.8 os pontos isolados podem ser *outliers* e/ou influentes.

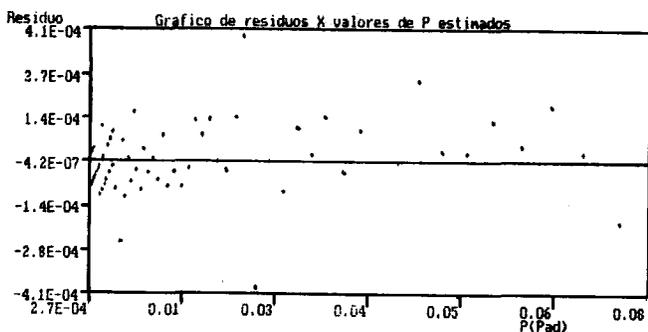


Figura 4.8. Teste da suposição de homocedasticidade.

## 5. Como proceder para adquirir o programa CINÉTICA

Cópias do programa CINÉTICA podem ser solicitadas a um dos autores (EBP) no Departamento de Química da UFMG.

## REFERÊNCIAS

1. Frost, A. A; Pearson, R. G.; "Kinetics and Mechanism", 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, 1961.
2. Suyama, E.; Paniago, E. B.; Campos, filho, F. F.; "Análise de Modelos para a Estimativa de Parâmetros Cinéticos de Reação Química de Primeira Ordem", RTO2/85 (1985) Departamento de Estatística, ICEx/UFMG.
3. Mandel, J.; "Fitting a straight line to certain types of cumulative data", *Journal of American Statistical Association* (1957), 52, 552.
4. Box, G. E. P.; Jenkins, G. M.; "Time Series Analysis", Holden Day, Inc., USA, 1976.
5. Ostrom, Jr., C. W.; "Time Series Analysis: Regression Techniques", Sage Publications, Inc., USA, 1978.
6. Draper, N.R.; Smith, H.; "Applied Regression Analysis", John Wiley & Sons, Inc., USA, 1981.
7. Granger, C. W. J.; Morris, M. J.; "Time Series Modelling and Interpretation", *J.R.S.S.(A)*, (1976), 139-Part 2, pp. 246 - 257.
8. Borland, International Inc., "Turbo Pascal Reference Guide", version 5.0, USA, 1988.
9. Carvalho, C. F., Tese de mestrado, DQ-UFMG, 1985.
10. Ciapetta, F. G.; Kilpatrick, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1948), 70, 639.