Análise do Artigo:

"Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis"

André Felipe Berdusco Menezes

Departamento de Estatística, Universidade Estadual de Maringá Maringá, PR, Brazil

1 Introdução

Este trabalho tem por objetivo descrever a análise realizada no artigo de Safa and Bhatti (2011). Os autores conduziram um experimento fatorial 5³ com duas repetições afim de descreve o potencial de biossorção¹ de casca de arroz de baixo custo e facilmente disponível para a remoção adsortiva² de corantes têxteis Direct Red-31 e Direct Orange-26.

De forma sucinta o pesquisador tem duas variáveis resposta, quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Direct Red-31 e Direct Orange-26, e três fatores que influenciam determinada quantidade. Uma descrição das covariáveis segue abaixo.

- A: Concentração de corante (Dye conc.) medida em mg/L com os níveis 25, 50, 75, 100 e 125 mg/L.
- B: Dose de biossorvente (Biosorbent dose) medida em g/L com os níveis 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 e 0.1 g/L.
- C: pH com os níveis 2, 3, 4, 5 e 6 para a variável Direct Red-31 e os níveis 3, 4, 5, 6 e 7 para a variável Direct Orange-26.

Como foi dito anteriormente os autores executaram um experimento fatorial com três fatores, em que para cada fator foi avaliado 5 níveis. Tendo em vista este planejamento os autores procederam com uma análise de variância, onde o modelo saturado foi considerado.

$$Y_{ijlk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_l + (\alpha \beta)_{ij} + (\alpha \gamma)_{il} + (\beta \gamma)_{jl} + (\alpha \beta \gamma)_{ijl} + \epsilon_{ijlk}$$
 (1)

em que i, j, l = 1, ..., 5, k = 1, 2 e α, β e γ representam os fatores A, B e C, respectivamente.

Foi verificado que todos os termos do modelo (1) foram significativas, assim os autores realizaram uma sucinta análise de resíduos, onde apresentaram somente o gráfico QQ-Plot, e concluíram que "os pontos foram razoavelmente alinhados sugerindo distribuição

¹processo no qual sólidos de origem biológica ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso.

²processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de sólidos através de interações de natureza química ou física.

normal". Na sequência, apresentaram o desdobramento das 4 iterações do modelo (1), sendo que a maior iteração foi analisada primeira.

Diante de tantas conclusões destaca-se que a máxima biossorção de Direct Red-31 e Direct Orange-26 foi observada nos menores níveis de pH 2 e 3, respectivamente, com a concentração de corante mais alta (125 mg/L) e a menor dose de biossorvente (0.06 g/L).

A próxima seção deste trabalho irá apresentar os procedimentos estatísticos utilizados pelos autores bem como seus resultados. Ressalta-se que os no artigo original os autores reportaram somente a primeira repetição de cada nível, sendo assim foi simulado valores para a segundo repetição utilizando os resultados da primeira repetição. Toda a análise foi conduzida no ambiente estatístico R, versão 3.3.2, (R Core Team, 2016), além disso as bibliotecas ggplot2 (Wickham, 2009) e hnp também fora utilizadas

2 Análise

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no artigo de Safa and Bhatti (2011), também é apresentado uma análise descritiva das variáveis. Portanto esta seção foi dividida em duas subseções, a primeira destina a análise exploratória dos dados, já a segunda é dirigida para os resultados da análise de variância.

2.1 Análise Descritiva

O comportamento empírico dos dados é retratado pelos histogramas apresentados na Figura 1. É possível notar que ambas as variáveis respostas (Rede-31 e Orange-26) possuem comportamento assimétrico à direita.

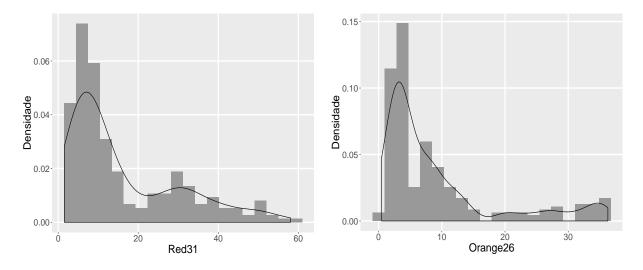


Figura 1: Comportamento empírico da quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Red-31 e Orange-26.

Na Figura 2 temos o comportamento da variável Red-31 conforme os níveis dos fatores A, B e C. É possível notar que para os níveis do pH a variável resposta possui comportamento muito disperso, caracterizando uma possível heterocedasticidade.

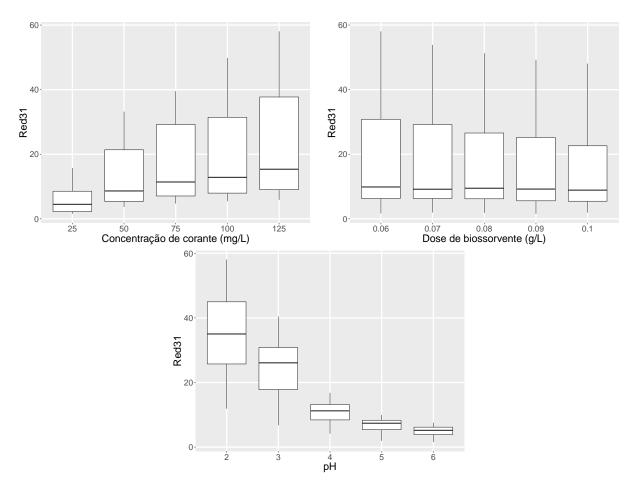


Figura 2: Comportamento da quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Red-31 conforme com os fatores.

O comportamento médio da variável Red-31 de acordo com os níveis dos fatores é apresentado na Figura 3. Observa-se que os menores níveis de pH e os maiores níveis da concentração de corange e da Dose de biossorvente produzem maiores valores médios para a variável resposta.

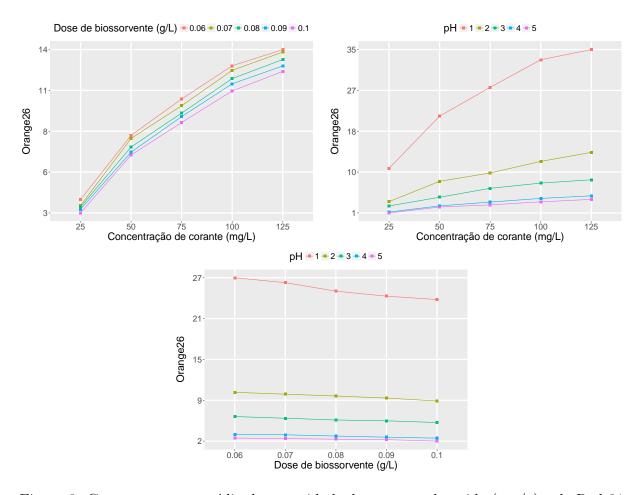


Figura 3: Comportamento médio da quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Red-31 conforme os fatores.

A Figura 4 exibe os Boxplot da variável resposta Orange-26 de acordo com os níveis dos três fatores em estudos. Nota-se que a variável resposta possui alta variação no menor nível de pH. Já para os demais níveis dos outros fatores o comportamento é muito similar.

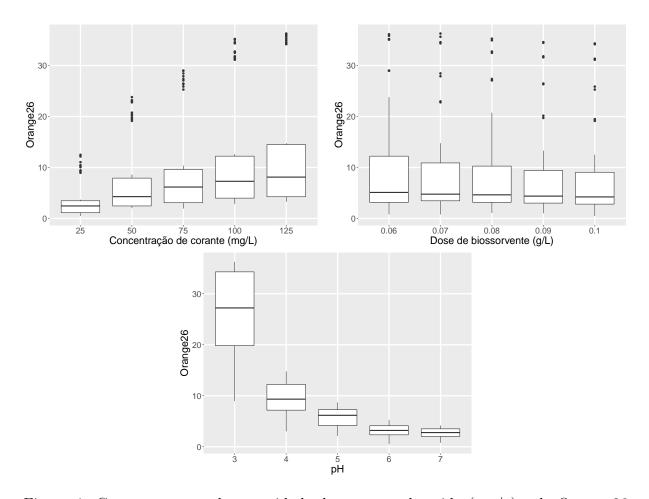


Figura 4: Comportamento da quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Orange-26 conforme com os fatores.

Finalmente, exibe-se na Figura 5 a média da variável resposta conforme a iteração dupla entre os dois fatores. Percebe-se que a iteração entre os maiores níveis da Concentração (A) com os maiores níveis da Dose (B) fornecem maior comportamento médio para a variável Orange-26. Por outro lado, o menor nível do pH combinado com os maiores níveis de Concentração e Dose produzem maior comportamento médio.

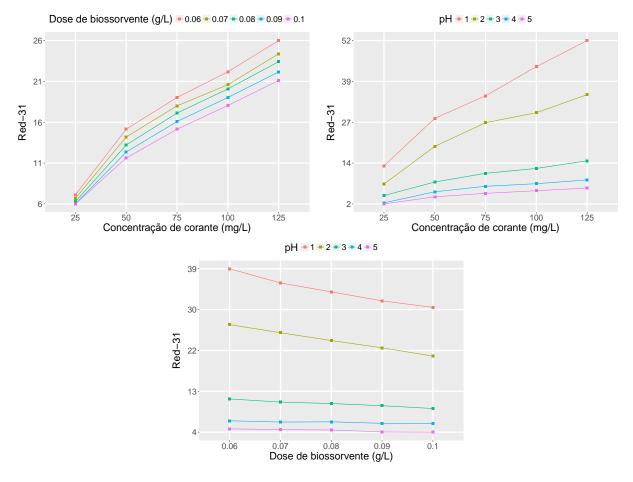


Figura 5: Comportamento médio da quantidade de corante adsorvido (mg/g) pelo Orange-26 conforme os fatores.

2.2 Análise de Variância

Os resultados relacionados a análise de variância apresentados no artigo de Safa and Bhatti (2011) serão nesta seção reproduzidos. O modelo ajustado para ambas as variáveis respostas foi definido em (1).

Os resultadas para a variável Red-31 estão expostos na Tabela 1. Analisando as fontes de variação da ANOVA nota-se que todas foram estatisticamente significativas.

Tabela 1: Resultados da ANOVA para a variável Red-31.

Fontes de variação	GL	SQ	QM	F_0	$\Pr(F_0 > F)$
A	4	2771.5128	692.8782	16417.7409	< 0.0000
В	4	56.1748	14.0437	332.7655	< 0.0000
C	4	17796.3275	4449.0819	105420.9446	< 0.0000
A:B	16	3.5269	0.2204	5.2232	< 0.0000
A:C	16	2191.4306	136.9644	3245.3703	< 0.0000
B:C	16	39.6782	2.4799	58.7609	< 0.0000
A:B:C	64	12.0453	0.1882	4.4596	< 0.0000
Erro	125	5.2754	0.0422		

Para avaliar as suposições do modelo 1 os autores optaram pela construção do gráfico QQ-Plot, neste trabalho foi utilizado o gráfico meio-normal de probabilidades com envelope simulado, apresentado na Figura 6. É possível notar que não há grandes discrepâncias na normalidade dos dados.

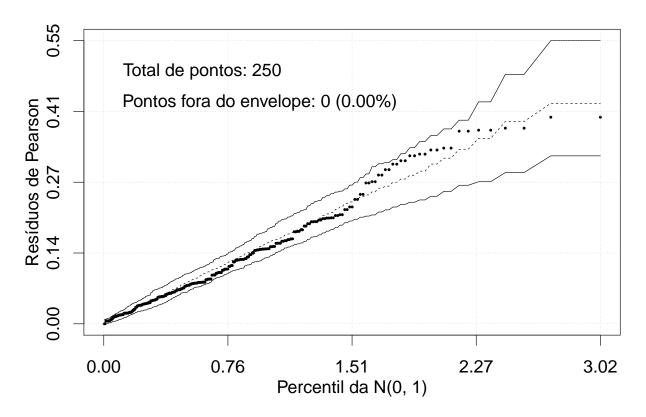


Figura 6: Gráfico meio-normal de probabilidades com envelope simulado considerando a variável Red-31.

Uma vez que todos os fatores bem como todas as iterações foram significativas foi de interesse dos autores verificar qual combinação entre A, B e C produz maior resposta média para a variável Red-31. Para isso, foi utilizado neste trabalho o gráfico de médias apresentado na Figura 7.

Notadamente o nível mais baixo de pH, 1, apresenta maiores respostas média. A combinação na qual apresentou maior resposta média foi: A = 125 mg/l, B = 0.06 g/L e C = 1. Ou seja, maior nível da concentração de corante (mg/l) combinada com os menores níveis de pH e dose de biossorvente (g/L).

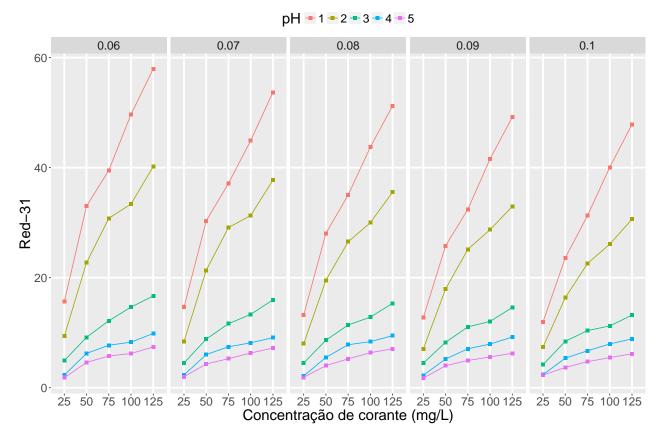


Figura 7: Comportamento média da iteração entre A, B e C para a variável Red-31.

No que tange a variável Orange-26 os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 2. Também, todos os fatores e iterações foram significativas, assim os autores construíram um gráfico de médias conforme os níveis dos três fatores.

Tabela 2: Resultados da ANOVA para a variável Orange-26.

Fontes de variação	GL	SQ	QM	F_0	$\Pr(F_0 > F)$
A	4	2771.5128	692.8782	16417.7409	0.0000
В	4	56.1748	14.0437	332.7655	0.0000
C	4	17796.3275	4449.0819	105420.9446	0.0000
A:B	16	3.5269	0.2204	5.2232	0.0000
A:C	16	2191.4306	136.9644	3245.3703	0.0000
B:C	16	39.6782	2.4799	58.7609	0.0000
A:B:C	64	12.0453	0.1882	4.4596	0.0000
Erro	125	5.2754	0.0422		

Vale ressaltar que os autores avaliaram somente a suposição de normalidade do modelo (1) por meio de um gráfico QQ-Plot. Na Figura 8 apresentamos o gráfico meionormal de probabilidades com envelope simulado. Percebe-se que 12% das observações apresentaram-se fora no envelope, indicando uma certa fuga da normalidade.

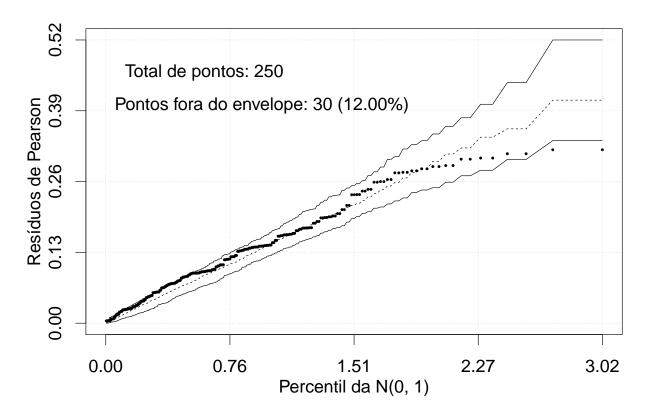


Figura 8: Gráfico meio-normal de probabilidades com envelope simulado considerando a variável Orange-26.

Por fim, apresentamos o gráfico das iterações médias na Figura 9. Assim como na variável Red-31 a combinação que apresentou maior resposta média foi: A=125~mg/l, B=0.06~g/L e C=1. Portanto, temos verificamos as mesmas conclusões da variável Red-31.

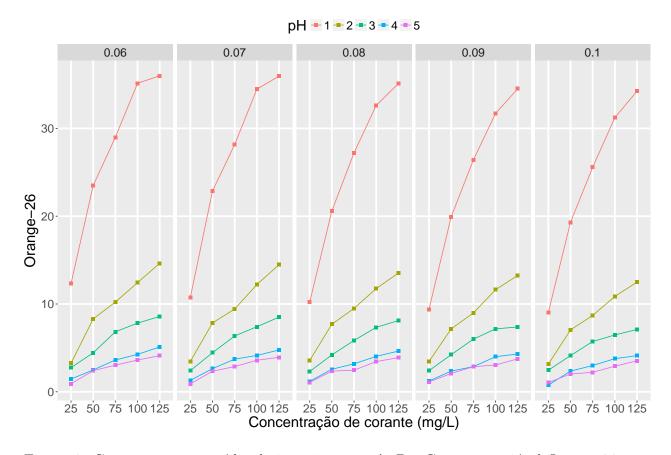


Figura 9: Comportamento médio da iteração entre A, B e C para a variável Orange-26.

3 Considerações Finais

Neste trabalho foi replicada a análise apresentada no artigo de Safa and Bhatti (2011). Os autores conduziram um experimento fatorial 5^3 com duas repetições e tiveram o interesse de verificar o efeito dos fatores: Concentração de corante, Dose biossorvente e pH sobre a quantidade de corante absorvido pelo Red-31 e Orange-26. Em suma, foi verificado que maior nível da concentração de corante (mg/l) combinada com os menores níveis de pH e dose de biossorvente (g/L) produzem maiores valores em média para ambas as variáveis respostas.

Referências

R Core Team, 2016. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

URL https://www.R-project.org/

Safa, Y., Bhatti, H. N., 2011. Biosorption of direct red-31 and direct orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. Chemical Engineering Research and

Design 89 (12), 2566 – 2574.

 ${\rm URL\ http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876211002279}$

Wickham, H., 2009. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York.

URL http://ggplot2.org