



MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO EM LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS POR MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV E ANÁLISE DE AUMENTO DE ESCALA

Camila Santana Dias

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

Diego Cardoso Estumano

Belém, PA - Brasil
Setembro de 2025

MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO EM LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS POR MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV E ANÁLISE DE AUMENTO DE ESCALA

Camila Santana Dias

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE
RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
EMANUEL NEGRAO MACEDO
Data: 28/09/2021 11:34:17 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof. Dr. Emanuel Negroo Macedo
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
DIEGO CARDOSO ESTUMANO
Data: 28/09/2021 14:00:14 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
CLAUDIO JOSE CAVALCANTE BLANCO
Data: 30/09/2021 10:27:49 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof. Dr. Claudio José Cavalcante Blanco
(Examinador - PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
PERICLES CRISIRON PONTES
Data: 30/09/2021 11:41:45 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof. Dr. Pericles Crisiron Pontes
(Examinador – FEQ/UFPA)

Documento assinado digitalmente
BRUNO MARQUES VIEGAS
Data: 30/09/2021 15:46:42 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof. Dr. Bruno Marques Viegas
(Examinador – PPGBIOTEC/UFPA)

Documento assinado digitalmente
LILIANA AMARAL FERIS
Data: 30/09/2021 15:48:30 GMT
Verifique em <https://validar.dfgov.br/>

Prof^{la}. Dra. Lilians Amaral Férís
(Examinadora Externa – PPGEQ/UFRGS)

S231m Santana Dias, Camila.
 MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO
SÓDICO EM LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO:
ESTIMATIVA DE PARÂMETROS POR MONTE CARLO VIA
CADEIA DE MARKOV E ANÁLISE DE AUMENTO DE
ESCALA / Camila Santana Dias. — 2025.
 95 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
 Coorientador(a): Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2025.

 1. Adsorção. 2. Diclofenaco. 3. Modelagem. 4. MCMC. 5.
Estimativa de parâmetros. I. Título.

CDD 620.00151535

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por ser o meu refúgio e guia em todos os momentos.

Aos meus pais, Odete Dias e Manoel Dias por todo o apoio e amor compartilhados, vocês são a minha maior motivação.

Ao meu Orientador Nielson Ribeiro (*in memorian*), não apenas pelos conhecimentos transmitidos, experiências compartilhadas e por toda a dedicação, mas também por ter sido um mentor paciente, nem por isso menos rigoroso, que acreditava nos seus alunos mesmo quando, muitas vezes, nem nós mesmos acreditávamos. Seu legado será eterno em nós, permanecendo como uma grande inspiração, não apenas como profissional, mas também como ser humano. Agradeço também à Chen Mei Yin (*in memoriam*), sua esposa, pela amizade, conselhos, passeios, risadas e por estar ao meu lado em um dos momentos que mais precisei. Conhecer vocês foi um dos grandes presentes que a vida me deu. Saudades.

Ao professor Emanuel Negrão Macêdo pelo acolhimento, orientação e por ser esse exemplo de profissional dedicado e comprometido com o aprendizado dos alunos.

Ao professor Diego Estumano, pela orientação ao longo de todas as etapas deste trabalho, e pelo incentivo e apoio constantes, fundamentais para que esta jornada pudesse convergir para a conclusão.

À professora Liliana Amaral Féris pela concessão dos dados experimentais utilizados no estudo de caso deste trabalho, pelo compartilhamento de conhecimento e por cada troca enriquecedora durante as nossas reuniões semanais, juntamente com os alunos do Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP-UFRGS). Mesmo à distância, seu exemplo de liderança feminina, de profissional completa e de gestora eficaz integra de forma significativa a construção do meu aprendizado.

Aos amigos que fiz ao longo desta caminhada, por todo o conhecimento e pelas boas risadas compartilhadas. A vocês, Mailson Vilhena, Carlos Moura, Berilo Júnior, Augusto Jardim, Diego Lopes e Josué Espinal, meus caros “Nhepas Congelados”, minha admiração e respeito.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPa como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

**MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO EM LEITO
FIXO COM CARVÃO ATIVADO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS POR
MONTE CARLO COM CADEIA DE MARKOV E ANÁLISE DE AUMENTO
DE ESCALA**

Camila Santana Dias

Setembro/2025

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

Diego Cardoso Estumano

Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos

Resumo

A presença de poluentes emergentes em ecossistemas aquáticos tem causado impactos negativos ao ciclo de vida das espécies e à cadeia alimentar. Dentre as alternativas de mitigação desse problema ambiental, a adsorção se destaca por sua eficácia e viabilidade econômica. Nesse sentido, esse trabalho utilizou-se a modelagem bayesiana para avaliar a dinâmica de colunas de leito fixo na remoção de diclofenaco sódico por carvão ativado. O estudo acoplou diferentes isotermas: Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson à equação diferencial oriunda do balanço de massa da fase líquida, considerando na fase sólida um modelo de força motriz com expoente gama variando em $0 < \gamma \leq 2$. A estimativa de parâmetros foi realizada por Monte Carlo via Cadeia de Markov, permitindo análises preditivas e confiáveis mesmo para dados não incluídos na verossimilhança. O critério bayesiano BIC indicou a isoterma de Sips como a mais adequada para representar o fenômeno. A modelagem foi validada no conjunto de dados experimentais, com bons ajustes entre as estimativas e os dados observados, reforçando seu potencial para aplicações futuras e estratégias de scale-up.

Palavras-chave: adsorção, diclofenaco, modelagem, MCMC, estimativa de parâmetros

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA/UFPA as part of the requirements for obtaining the Doctor of Science (D.Sc.)

**MODELING OF DICLOFENAC SODIUM ADSORPTION IN FIXED BED
WITH ACTIVATED CARBON: PARAMETER ESTIMATION BY MONTE
CARLO WITH MARKOV CHAIN AND SCALE-UP ANALYSIS**

Camila Santana Dias

September/2025

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo

Diego Cardoso Estumano

Research Area: Process Modeling and Simulation

Abstract

The presence of emerging pollutants in aquatic ecosystems has led to adverse effects on species life cycles and the food chain. Among the mitigation strategies for this environmental issue, adsorption stands out due to its effectiveness and economic viability. In this context, the present study employed Bayesian modeling to evaluate the dynamic behavior of fixed-bed columns used for the removal of sodium diclofenac by activated carbon. The approach coupled various adsorption isotherms—Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson—with a differential equation derived from the liquid-phase mass balance. For the solid phase, a driving force model was adopted, with the exponent γ varying within the range $0 < \gamma \leq 2$. Parameter estimation was performed using the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method, enabling predictive and reliable analyses even for data not included in the likelihood. The Bayesian Information Criterion (BIC) indicated that the Sips isotherm provided the best fit to the observed behavior. The modeling was validated against the experimental dataset demonstrated a strong agreement between the model estimates and the observed data, highlighting the potential of this modeling approach for future applications and scale-up strategies.

Keywords: adsorption, drugs, diclofenac, modeling, MCMC, parameter estimation

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
1. INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVA	13
1.2 OBJETIVOS	14
1.2.1 Objetivo geral	14
1.2.2 Objetivos específicos	14
1.3 CONTRIBUIÇÕES DA TESE	14
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	14
CAPÍTULO 2	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Poluentes emergentes	16
2.2 Diclofenaco	16
2.3 Adsorção.....	17
2.3.1 Adsorção em batelada.....	18
2.3.2 Adsorção em coluna de leito fixo	20
2.4 Modelos de isoterma de adsorção	25
2.4.1 Isoterma de Langmuir.....	25
2.4.2 Isoterma de Freundlich	26
2.4.3 Isoterma de Sips	26
2.4.4 Isoterma de Redlich-Peterson.....	27
2.5 Métodos de diferenças finitas	27
2.5.1 Série de Taylor	28
2.5.2 Diferenças finitas progressiva, regressiva e central usando expansão em série de Taylor.....	29
2.6 Inferência bayesiana	31
2.6.1 Métricas bayesianas	33
2.6.2 Akaike (AIC) e Akaike corrigido (AICc).....	33
2.7 Aumento de escala em coluna de adsorção.....	35
CAPÍTULO 3	37
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA	37
3.2 Transferência de massa na fase adsorvente	39
3.3 Discretização do modelo direto	41
3.4 Análise de Similaridade para Escalonamento do Processo de adsorção	44

CAPÍTULO 4	47
4.1 METODOLOGIA	47
4.2 Dados experimentais	47
4.3 Estimativa de parâmetros	48
CAPÍTULO 5	51
5. RESULTADOS	51
5.1 Análise de convergência	51
5.2 Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado	53
5.3 Valores das métricas estatísticas	59
5.4 Valores estimados para os parâmetros	61
5.5 Valores estimados para γ	62
5.6 Predição de curvas de ruptura	64
5. 7 Aumento de escala no processo de adsorção em leito fixo	68
CAPÍTULO 6	71
6.1 CONCLUSÃO	71
CAPÍTULO 7	72
7.1 Proposta para trabalhos futuros - modelagem multicomponente	72
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de isoterma (SING, 1985)	20
Figura 2: Representação esquemática do funcionamento de uma coluna de leito fixo nos cenários ideal e real	21
Figura 3: Representação esquemática de uma coluna de adsorção de leito fixo	37
Figura 4: Elemento diferencial considerando para o balanço de massa na fase fluida....	37
Figura 5: Representação esquemática da dinâmica de equilíbrio na fase adsorvente e as isotermas de equilíbrio utilizadas	40
Figura 6: Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) segundo o algoritmo de Metropolis-Hastings.....	49
Figura 7: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Langmuir; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL).....	51
Figura 8: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Freundlich; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL).....	52
Figura 9: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Sips; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL).....	53
Figura 10: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL).....	53
Figura 11: Curvas de ruptura obtidas em diferentes condições experimentais	54
Figura 12: Curva de ruptura experimental 1 e curvas de ruptura estimadas com as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	54
Figura 13: Curva de ruptura experimental 2 e curvas de ruptura estimadas com as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	55
Figura 14: Curva de ruptura experimental 3 e curvas de ruptura estimadas com as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	55
Figura 15: Curva de ruptura experimental 4 e curvas de ruptura estimadas com as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	56

Figura 16: Curva de ruptura experimental 5 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	56
Figura 17: Curva de ruptura experimental 6 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	57
Figura 18: Curva de ruptura experimental 7 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	57
Figura 19: Curva de ruptura experimental 8 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	58
Figura 20: Curva de ruptura experimental 9 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	58
Figura 21: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Langmuir acoplada ao modelo de balanço de massa.....	65
Figura 22: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Freundlich acoplada ao modelo de balanço de massa.....	65
Figura 23: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Sips acoplada ao modelo de balanço de massa.....	66
Figura 24: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson acoplada ao modelo de balanço de massa.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos adimensionais.....	41
Tabela 1: Modelo de transferência de massa da literatura para a representar sistemas de adsorção em coluna de leito fixo	23
Tabela 2: Grupos adimensionais.....	41
Tabela 3: Versão adimensionalizada do modelo de balanço de massa, cinética de Gama Driving Force (GDF) na fase sólida, relações de equilíbrio, condições de contorno e inicial.	42
Tabela 4: Condições operacionais de levantamento de dados de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado.....	47
Tabela 5: Predições organizadas de acordo com os parâmetros operacionais C_0 (mg L^{-1}), Q (mL min^{-1}) e W (g).....	49
Tabela 6: Valor das métricas R^2 ajustado, AIC, AICc e BIC para as nove curvas de ruptura estimadas individualmente com o modelo e as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson	61
Tabela 7: Valores de referência e estimados para os parâmetros	62
Tabela 8: Valor obtido para o expoente gama da equação GDF referente as nove curvas de ruptura experimentais.....	63
Tabela 9: Valor do parâmetro γ livre da equação GDF referente as nove curvas de ruptura experimentais e acoplamento modelo isoterma de Sips.....	64
Tabela 10: Parâmetro operacional C_0 mantido fixo e curvas de ruptura utilizadas na verossimilhança	65
Tabela 11: Análise do fator de aumento $K = 2, 4$ e 6 no aumento de escala de uma coluna de adsorção.....	69

LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

C	Concentração de adsorvato na fase líquida (mg.L^{-1})
C_0	Concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1})
C_{eq}	é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1})
$\bar{q}$	Concentração de adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1})
u_0	Velocidade intersticial (cm.min^{-1})
D_z	Coeficiente de dispersão axial, ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)
k_L	Constante da isoterma de Langmuir, (L.mg^{-1})
k_F	Constante da isoterma de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)
k_{sips}	Constante da isoterma de Sips (L.mg^{-1})
k_{RP}	Constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
b	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson ($0 \leq b \leq 1$)
a	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson ($\text{L}^b \text{mg}^b$)
$q_{\max}$	Capacidade máxima de adsorção da coluna (mg.g^{-1})
k_s	Coeficiente de transferência de massa global (min^{-1})
k_{QDF}	Constante da quadratic diving force ($\text{kg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)
q^*	Concentração de equilíbrio na fase sólida, (mg.g^{-1})
ε_L	Porosidade
T	Tempo (min)
ρ_L	Massa específica do leito, (g L^{-1})
θ	Concentração adimensional de adsorvato na saída do leito
Pe	Número de Péclet
η	Comprimento adimensional da coluna
τ	Tempo adimensional
γ	Expoente gama (adm)

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A modelagem matemática de processos de adsorção em leitos fixos constitui uma ferramenta essencial na avaliação dinâmica de sistemas contínuos, especialmente quando se busca antecipar cenários experimentais, reduzir custos laboratoriais e viabilizar estratégias de aumento de escala (VERA et al., 2021). Diante disso, o presente trabalho tem como foco central a aplicação de modelagem para prever a performance da adsorção de colunas de leito fixo, utilizando como estudo de caso a remoção do fármaco diclofenaco sódico por carvão ativado. A validação da modelagem proposta foi conduzida por meio da comparação com dados experimentais obtidos em laboratório.

A adsorção foi escolhida como tecnologia de tratamento devido à sua simplicidade operacional, alta eficiência e viabilidade econômica (LV et al., 2021; TATARCHUK et al., 2021; SHARAFEE et al., 2021). Embora modelos analíticos como os de Yoon-Nelson, Thomas e Bohart-Adams sejam amplamente empregados para descrever o desempenho de sistemas de adsorção contínua (AHMED e HAMEED, 2018; ELABADSA et al., 2019; IHEANACHO et al., 2021; AMADOR et al., 2022), eles apresentam limitações significativas. Esses modelos não consideram efeitos importantes como a dispersão axial e os mecanismos detalhados de transferência de massa na fase sólida, além de dependerem fortemente de curvas de ruptura experimentais obtidas sob condições operacionais específicas (UNUABONAH et al., 2019; JUELA et al., 2021).

Neste contexto, modelos mais robustos são necessários para permitir avaliações preditivas confiáveis. O presente trabalho propõe uma abordagem numérica acoplada a diferentes isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, integradas à equação diferencial derivada do balanço de massa da fase líquida, e à modelagem da fase sólida por meio de uma equação de força motriz com expoente gama variável $0 < \gamma \leq 2$. Esta estrutura foi aplicada à simulação do processo de adsorção de diclofenaco sódico e os resultados validados por comparação com dados obtidos em coluna de leito fixo.

A escolha do diclofenaco como contaminante alvo é justificada por sua ampla detecção no ambiente, proveniente tanto da metabolização incompleta em organismos

quanto dos efluentes de indústrias farmacêuticas (ACUÑA et al., 2015; LONAPPAN et al., 2016; PEREIRA et al., 2017; HARO et al., 2021; MIRZAEI et al., 2021; SOARES et al., 2019; ZHAO et al., 2021; AVCU et al., 2021; LI et al., 2021). Classificado como poluente emergente, os impactos ecológicos do diclofenaco ainda são pouco compreendidos (EBELE et al., 2017; PREVIŠIĆ et al., 2021), mas já foram reportados efeitos tóxicos em organismos aquáticos, como alterações renais e imunológicas em peixes expostos a esse contaminante (STIERLIN et al., 1979; FENT et al., 2006; HOEGER et al., 2005; CUKLEV et al., 2011; SATHISHKUMAR et al., 2020).

Dessa forma, a modelagem proposta neste estudo não apenas oferece uma alternativa metodológica de valor preditivo para sistemas de adsorção, mas também contribui diretamente para o enfrentamento de um problema ambiental emergente. Sua aplicação em dados reais de adsorção de diclofenaco reforça o potencial do modelo como ferramenta confiável para otimização de processos e escalonamento futuro.

1.1 JUSTIFICATIVA

A motivação central deste trabalho reside na necessidade de um modelo numérico que supere as limitações dos métodos analíticos tradicionais ao descrever o transporte de massa na fase sólida de colunas de leito fixo. Para tal, introduziu-se uma equação de força motriz gama, Gamma Driving Force (GDF), uma generalização do modelo Linear Driving Force, na qual o expoente γ assume valores entre 0 e 2, permitindo ajustar com maior flexibilidade os mecanismos de difusão interna no adsorvente.

Além disso, o modelo integra diferentes isothermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson), permitindo avaliar o desempenho operacional da adsorção sob distintas condições de superfície e concentração.

A validação foi realizada com dados experimentais de remoção de diclofenaco sódico em carvão ativado, em coluna de leito fixo, assegurando que o acoplamento entre balanço de massa, GDF e isothermas reflita as curvas de ruptura observadas. Por fim, a adoção da inferência bayesiana com MCMC confere um procedimento rigoroso de estimação de parâmetros e análise de incertezas, essencial para a confiabilidade das previsões e o planejamento de estratégias de scale-up em processos industriais.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Propor a utilização do modelo de Gamma Driving Force para representação da cinética na fase sólida adsorvente e estimar os parâmetros de interesse com o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC).

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade da equação Gamma Driving Force em representar a dinâmica de adsorção do diclofenaco sódico na fase sólida do carvão ativado.
- Investigar a influência de diferentes modelos de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson) na representação do comportamento adsorptivo e na qualidade do ajuste das curvas de ruptura.
- Estimar os parâmetros do modelo e validar o mesmo pela comparação entre as curvas de ruptura simuladas e os dados experimentais disponíveis.
- Avaliar a capacidade preditiva do modelo na estimativa de curvas de ruptura para condições experimentais não utilizadas na verossimilhança.

1.3 CONTRIBUIÇÕES DA TESE

As principais contribuições da tese são:

- A utilização de uma equação simplificada para descrever a taxa de variação na fase sólida adsorvente, acoplada a um modelo de balanço de massa e diferentes isotermas para representar o equilíbrio.
- A utilização de dados experimentais de curva de ruptura para prever diferentes cenários cujas medidas não estavam disponíveis.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo estão apresentados a motivação e a justificativa que nortearam a concepção deste tema, bem como, a definição dos principais objetivos da tese

O capítulo 2 traz a revisão bibliográfica destacando a teoria base que sustenta o desenvolvimento desse trabalho. Temas como adsorção em coluna de leito fixo, inferência bayesiana e estimativa de parâmetros com o método de monte Carlo via Cadeia

de Markov e aumento de escala em coluna de adsorção, são abordados no referido capítulo.

O capítulo 3 apresenta o desenvolvimento do modelo aqui adotado para descrever o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Nesse capítulo é destacado o modelo de Gama Driving Force aqui sugerido e a teoria que justifica o intervalo escolhido para o expoente γ . Por fim, aborda a etapa de discretização desse modelo.

O capítulo 4 apresenta a metodologia realizada para a estimativa dos parâmetros e predições das curvas de ruptura de diclofenaco sódico em carvão ativado em diferentes condições experimentais.

O capítulo 5 apresenta os resultados das estimativas, as predições, a seleção de modelos de acordo com as métricas bayesianas e os valores obtidos para o parâmetro proposto γ , bem como os resultados para a análise de aumento de escala. O capítulo 6 apresenta as conclusões e o capítulo 7 traz propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluentes emergentes

Ao longo do tempo, é natural que a complexidade das necessidades humanas de bem-estar e saúde se consolidem e ampliem. Desse modo, setores como os de higiene e cuidados pessoais, alimentos, fármacos e indústrias como a têxtil, venham buscando se desenvolver no sentido de suprir tais padrões de consumo, oferecendo inovação e a qualidade exigidas.

Uma das consequências desse desenvolvimento, é a frequente detecção de diversas substâncias, proveniente desses setores, em corpos d'água, solos e águas subterrâneas (Lonappan et al., 2019; Nadour et al., 2019). Mesmo que sua concentração no meio seja de nível traço (ng/L - µg/L) (Dang et al., 2020), há o agravante do continuado descarte e baixa biodegradabilidade desses componentes.

Essas substâncias se tornaram objeto de atenção mundial nas últimas décadas. A União Europeia e a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, por exemplo, estabeleceram listas e regulamentações para observação de substâncias prioritárias a serem monitoradas por todo o território, de modo que políticas de prevenção adequadas de controle de poluição química pudessem ser implementadas (Kar et al., 2020).

Dentro dessa nova classe de contaminantes, chamados de poluentes emergentes, os fármacos alcançam lugar de destaque, uma vez que seu consumo vem aumentando ao longo dos anos, seja para uso humano ou veterinário. Nesse sentido, tanto a geração de efluentes de indústrias farmacêuticas como a excreção de parte dessas substâncias pelos organismos consumidores, expõem o meio ambiente a interagir com a estrutura molecular original destes compostos e seus metabólitos (MIRZAEI et al., 2021, *BOXALL et al., 2012*; LONAPPAN et al., 2016; PEREIRA et al., 2017; HARO et al., 2021).

2.2 Diclofenaco

Entre os fármacos mais utilizados para o tratamento de dores e inflamações está o diclofenaco (DCF). Este é um anti-inflamatório não esteroide que chegou a alcançar uma média mundial de consumo de 1443 ± 58 t/ano (ACUÑA et al., 2015) e, no Brasil, está entre as 20 substâncias e associações mais comercializadas no período de 2019/2020 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

O diclofenaco geralmente é encontrado na forma de um sal de sódio ou potássio. O diclofenaco sódico pode ser administrado para o tratamento de casos como os de artrites reumatóides, osteoartrite e espondilite anquilosante. Já sua versão potássica, por se dissolver mais rapidamente, tende a ser absorvida mais rápido pelo organismo, sendo recomendado para quadros clínicos com necessidade de um tempo de ação inicial mais curto. Contudo também pode ser encontrado como do sal hidroxietilpirrolidina e dietilamônio para preparações oral e tópica respectivamente (CHUASUWAN et al., 2009).

A forma sódica, por ser a mais utilizada, é frequentemente detectada no ambiente (RASOOL et al., 2021; LATIF et al., 2023). Estações de tratamento convencionais não são capazes de promover a remoção completa dessa substância, tornando-a um dos compostos constantemente detectados em corpos de água (SOARES et al., 2019; ZHAO et al., 2021; AVCU et al., 2021; LI et al., 2021).

A dimensão do impacto ambiental e os riscos à saúde humana em decorrência da presença residual de contaminantes emergentes, como o diclofenaco sódico, podem ocasionar são ainda pouco conhecidos (EBELE et al., 2017; PREVIŠIĆ et al., 2021). Entretanto, estudos mostraram efeitos no aumento da taxa de mortalidade em crustáceos sob concentrações da ordem de mg L^{-1} (HAAP et al., 2008; LONAPPAN et al., 2016), como consequência da constante reinserção e bioacumulação desta substância no meio ambiente (ZHANG et al., 2021).

2.3 Adsorção

A adsorção é um processo que consiste na transferência de massa em que determinada substância (adsorvato) se difunde de uma fase fluida (líquida ou gás) para uma fase sólida adsorvente. À medida que a substância de interesse vai sendo depositada na superfície do sólido, a concentração desta vai diminuindo na corrente fluida. Esse princípio pode ser aplicado como alternativa de purificação e no tratamento de efluentes.

Essencialmente, pode-se descrever o processo de adsorção nas seguintes etapas:

I – Difusão em massa do adsorvato na fase *bulk*;

II – Difusão do adsorvato através do filme líquido externo ou camada limite para a superfície do adsorvente;

III – Difusão intrapartícula da superfície para os poros do adsorvente;

IV – Adsorção física/química entre o adsorvato e sítios os ativos do adsorvente.

Os métodos para avaliação da adsorção geralmente utilizados são: adsorção em batelada e adsorção em leito fixo.

2.3.1 Adsorção em batelada

A adsorção em batelada é utilizada principalmente para investigar as propriedades adsorventes de determinado sólido e conhecer o mecanismo do processo. Desse modo, é possível comparar as características de diversos materiais, observando a viabilidade de produção em larga escala e direcionando cada um de acordo com a aplicabilidade mais adequada de remoção de contaminantes (WANG et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2020; UNUABONAH et al., 2019; TIEN, 2018).

É por meio da adsorção em batelada que fatores que afetam o processo podem ser avaliados. Entre os quais, é possível destacar: temperatura, PH, tempo de contato, poluentes coexistentes, concentração de adsorvato e dosagem de adsorvente (WANG et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2020; UNUABONAH et al., 2019; TIEN, 2018).

O aumento da temperatura afetará positivamente sistemas de natureza endotérmica e negativamente os de natureza exotérmica. O PH da solução afeta a interação adsorvato/adsorvente, podendo provocar até mesmo efeitos de repulsão nesta interação. O tempo de contato indica o comportamento cinético do sistema, o alcance do equilíbrio em um tempo de contato curto sugere que mais volumes podem ser processados em cada intervalo de tempo, até que a capacidade de adsorção diminua gradativamente e o equilíbrio seja alcançado, o que afeta diretamente a eficiência do processo (WANG et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2020; UNUABONAH et al., 2019; TIEN, 2018).

Poluentes coexistentes competem pelos sítios ativos e, a depender da seletividade, esse efeito pode interferir significativamente na adsorção de determinado componente do sistema. Geralmente, a o aumento da quantidade de adsorvente aumenta a disponibilidade de sítios ativos, o que favorece a adsorção. Entretanto, se usado em quantidade excessiva, pode provocar o efeito contrário, uma vez que as partículas podem se aglomerar reduzindo assim a área superficial disponível. A concentração inicial de adsorvato fornece a força motriz necessária para que a resistência no filme seja vencida, contudo se essa concentração for muito elevada a taxa de remoção tende a diminuir (WANG et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2020; UNUABONAH et al., 2019; TIEN, 2018).

O desempenho da adsorção ao longo de determinado período de tempo e em diferentes condições experimentais (como PH, concentração, temperatura etc.), pode ser avaliado pela aplicação de modelos cinéticos. Esses modelos podem ser baseados na concentração da solução, como os de primeira, segunda, pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Os modelos de primeira ordem de Lagergren's e Zeldowitsch's por sua vez, se baseiam na capacidade do adsorvente, há os modelos de difusão por sorção e ainda os mais recentes, aplicados considerando um sistema complexo, como o modelo de fractal (BROUERS e SOTOLONGO-COSTA, 2006). Maior detalhamento sobre esses modelos pode ser encontrado em UNUABONAH et al., 2019 e BROUERS e SOTOLONGO-COSTA, 2006.

Modelos matemáticos são também utilizados para descrever cenários em condições fixas de temperatura. Tais modelos são conhecidos como isotermas, elas fornecem princípios de interação adsorvato/adsorvente essenciais para interpretar e deduzir as limitações do processo. O comportamento das isotermas pode ser classificado de cinco formas usuais (INGLEZAKIS et al., 2018; SING, 1985):

I- Descreve a adsorção em adsorvente microporoso e indica a formação de mono camada;

II – Característica de materiais macroporosos ou não porosos. Sua forma em S indica que a adsorção pode se estender de mono para multicamadas. A região intermediária e quase linear dessa isoterma sugere a conclusão da monocamada e início da formação em multicamada.

III – Característica de sistemas reversíveis em que as interações adsorbato/adsorvernte são fracas.

IV- Característica de material mesoporoso em que a parte inicial dessa isoterma se assemelha com a de tipo II, sugerindo um comportamento monomulticamada. A histerese nela presente representa a condensação capilar que ocorre nos mesoporos;

V- Está relacionada a materiais microporosos e a interação adsorvato/adsorvente se assemelha com a de tipo III que é fraca e, portanto, desfavorável.

VI- Representa a adsorção multicamada em uma superfície uniforme não porosa.

A Figura 1 apresenta a forma característica de cada isoterma de acordo com o tipo (SING, 1985).

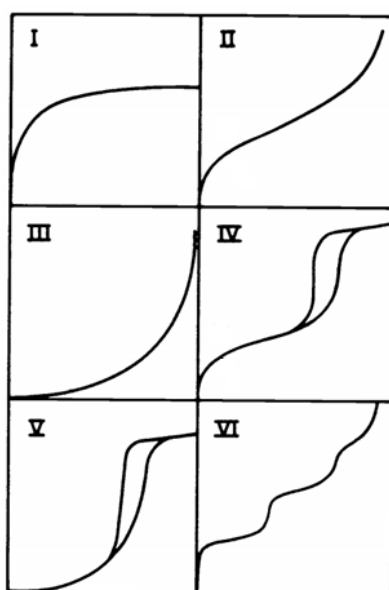


Figura 1: Tipos de isoterma (SING, 1985)

2.3.2 Adsorção em coluna de leito fixo

A maioria das aplicações industriais de adsorção são projetadas para operar em um sistema contínuo em coluna de leito fixo relacionado a adsorção de determinada substância em uma superfície sólida adsorvente que é representado graficamente por uma curva de ruptura (UNUABONAH et al., 2019). A Figura 2 mostra a dinâmica em uma coluna de adsorção com alimentação ascendente. A representação idealizada deste fenômeno é mostrada graficamente pela curva azul que apresenta um comportamento do tipo degrau, que assume como nula a concentração de adsorvato na saída do leito até que

a presença deste seja então identificada resultando em um salto na curva e a saturação do leito.

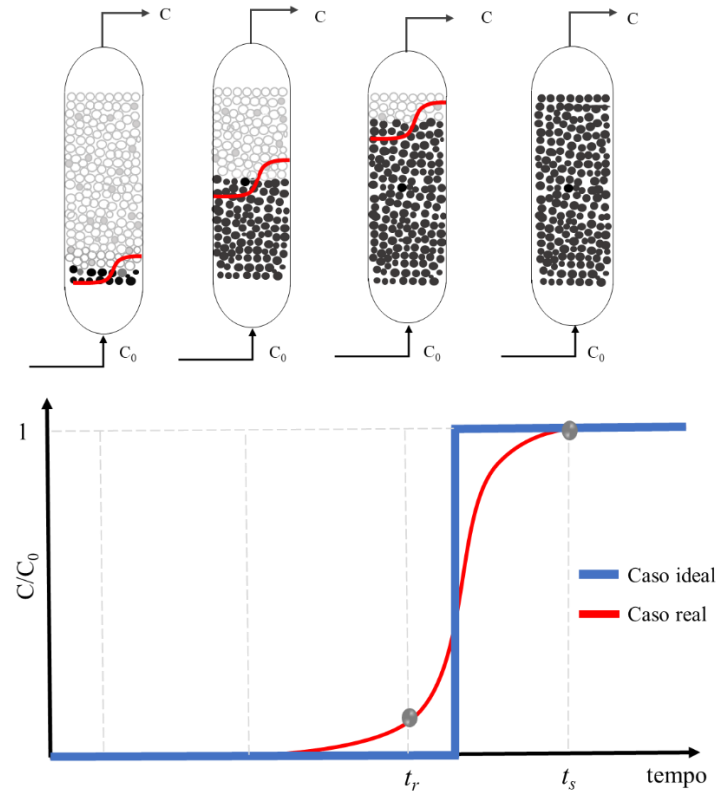


Figura 2: Representação esquemática do funcionamento de uma coluna de leito fixo nos cenários ideal e real

A transferência de massa em uma coluna de adsorção, entretanto, apresenta comportamento mais próximo daquele mostrado pela curva vermelha. Neste cenário, o efluente é percolado ao longo da coluna e nos tempos iniciais o adsorvato fica completamente retido no leito adsorvente não sendo, portanto, identificada sua presença na saída até que o tempo de ruptura seja alcançado, a partir desse ponto, a concentração do componente alvo no efluente vai se aproximando do valor de alimentação, quando então o leito estará completamente saturado e a curva de ruptura alcança a região de equilíbrio termodinâmico (THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Esta curva traz informações importantes como o ponto de ruptura que ocorre em t_r indicando que 5% do valor da concentração inicial utilizada para o adsorvato foi identificada na saída do leito ($C/C_0 = 0,05$) e ainda o ponto de exaustão em t_s e este representa que a saturação do leito foi alcançada (AHMED e HAMEED, 2018; PATEL, 2019). A zona de transferência de massa (ZTM) fica compreendida entre esses dois

pontos t_r e t_s e está intimamente relacionada ao desempenho de uma coluna de adsorção a depender da forma e comprimento que possuir (QIAN et al.,2019). Quanto mais íngreme for a ZTM maior a área útil disponível para o operacional de adsorção, por outro lado, quanto mais longa menor esta área e por consequência seu potencial útil.

A Tabela 1 apresenta uma amostra representativa de estudos que empregam modelos matemáticos para descrever curvas de ruptura em sistemas adsortivos em leito fixo, bem como as diferentes abordagens analíticas e numéricas utilizadas para sua resolução. O levantamento evidencia que a literatura se concentra, principalmente, na aplicação de modelos cinéticos clássicos, especialmente o modelo LDF (*Linear Driving Force*), associados a isothermas tradicionais de equilíbrio e solucionados por métodos computacionais como diferenças finitas, elementos finitos, Runge–Kutta–Fehlberg e softwares especializados, como COMSOL Multiphysics. Além disso, observa-se que a estimação de parâmetros é frequentemente realizada por métodos determinísticos e regressões lineares e não lineares.

Entretanto, a análise da literatura indica que abordagens envolvendo modificações explícitas na dinâmica da fase sólida associadas ao acoplamento comparativo de múltiplas isothermas e inferência Bayesiana ainda permanecem pouco exploradas em sistemas adsortivos contínuos em leito fixo. Nesse contexto, o presente trabalho propõe uma modificação da equação dinâmica da fase sólida por meio da introdução de um expoente γ , com o objetivo de ampliar a capacidade de representação da dinâmica adsortiva. Adicionalmente, diferentes modelos de equilíbrio — Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich–Peterson — foram acoplados à formulação proposta para avaliar qual abordagem melhor representa o comportamento experimental do sistema. Diferentemente da maior parte dos estudos reportados na literatura, a metodologia emprega inferência Bayesiana via Markov Chain Monte Carlo MCMC para a estimação dos parâmetros, permitindo incorporar incertezas paramétricas e avaliar a robustez dos ajustes obtidos.

Tabela 1: Modelo de transferência de massa da literatura para a representar sistemas de adsorção em coluna de leito fixo

Adsorvente	Composto adsorvido	Relação de Equilíbrio	Modelo curva de ruptura	Dinâmica na fase sólida	Método de solução	Estimação de parâmetros	Ref.
Bagaço de cana/ <i>biochar</i>	Verde malaquita	Langmuir Freundlich (linearizadas)	Yoon-Nelson e Thomas	-	Diferenças finitas usando o método de separação de variáveis	Os parâmetros de adsorção (kd, f, a) foram estimados usando o software Athena Visual Studio (versão: 14.2 (x86))	Das et al., 2021.
Bagaço de cana	Acetaminofeno (ACT)(Paracetamol)	Langmuir não linear	Computational fluid dynamics (CFD)	LDF	COMSOL Multiphysics	correlações empíricas	Vera et al., 2021.
Espiga de milho/biochar	Fenol	-	Thomas, Yoon- Nelson, Adams- Bohart e Wolbourska	-	Extensão Solver do Microsoft Excel	Regressão linear e não linear	Iheanacho et al., 2021.
Osso de tilapia/biochar	Tetraciclina	Langmuir e BET	Balanço de mass ana fase fluida	LDF	Método de <i>Runge–Kutta– Fehlberg</i>	Minimização de uma função objetivo pelo método de otimização downhill simplex**	Modenes et al., 2021.
Bagaço da cana	Sulfametoxazol	Langmuir	Modelo logístico (Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Thomas),	LDF	Elementos finitos	Comsol Multiphysics V5.4.	Juela et al., 2021.

Wolborska, dose-
response
modificado,
Clark, Gompertz
e LogGompertz.

- Balanço de
massa na fase
fluida

Zeólita natural	Rodamina B	Freundlich	Balanço de massa na fase fluida	LDF/ AkA (modelo cinético aparente)	Runge-Kutta- Fehlberg	As EDPs foram resolvidas numericamente por colocação ortogonal com integração de Runge- Kutta-Fehlberg.	Che-Galicia et al., 2014.
Cinza de osso de avestruz/partículas de ferro zero valente em nanoescala	íons Cd(II)	Langmuir	Balanço de massa na fase fluida		Método das diferenças finitas implícitas	CrITÉrios estatísticos para comparar os resultados experimentais e simulados	Mohammadi et al., 2018

2.4 Modelos de isoterma de adsorção

A partir do momento que o sistema entra em estado de equilíbrio, a capacidade de adsorção do sólido adsorvente q_e pode ser determinada. As isotermas de adsorção relacionam matematicamente os dados experimentais de q_e versus a concentração de adsorvato na fase líquida C_e . Neste trabalho foram adotadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson em virtude de sua ampla aplicação na literatura (KAVEESHWAR et al., 2018; VILARDI et al., 2018; VILELA et al., 2019) e considerável representatividade dos dados experimentais. Para mais informações a respeito de outras isotermas, recomenda-se a leitura do trabalho de MAJD et al., 2021.

2.4.1 Isotherma de Langmuir

Originalmente a isoterma de Langmuir foi desenvolvida para o estudo da adsorção gasosa em uma superfície sólida (LANGMUIR, 1918). Este modelo de adsorção considera que a cobertura da superfície ocorre em monocamada, os sítios ativos dessa superfície são energeticamente equivalentes e cada um comporta apenas uma molécula de adsorvato e estas não interagem com as outras adsorvidas em sítios vizinhos (GHOSAL e GUPTA, 2017). O modelo da isoterma de Langmuir está mostrada na Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Sendo:

q_e : quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{\max}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

C_e : concentração de adsorvato na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.g^{-1}).

2.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1907) é um modelo empírico que supõe a adsorção em multicamadas, admite a heterogeneidade da superfície sólida, os sítios ativos não apresentam equivalência energética e considera que as moléculas adsorvidas podem interagir com as outras adjacentes (YANG, 1998; AYAWEI et al., 2017). A Equação 2 mostra essa isoterma.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que:

q_e : quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração em solução de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F : Constante relacionada à capacidade de adsorção (mg L^{-1})

$1/n$: Relacionado à heterogeneidade da superfície e intensidade de adsorção.

Esta isoterma assume que não há um valor limite para a cobertura da superfície e a estrutura da equação possibilita que q_e continue aumentando à medida que C_e também aumenta. Contudo, fisicamente este comportamento se mostra incompatível sendo observado que para elevados valores de C_e este modelo não representa adequadamente os dados experimentais (PROCTOR e TORO-VAZQUEZ, 1996).

O parâmetro n representa o grau de não linearidade da adsorção, sendo para $n < 1$ a adsorção por processo químico, $n = 1$ tem-se adsorção linear e $n > 1$ a adsorção se dá como um processo físico (KUMAR et al., 2010; MARYANTI et al., 2020).

2.4.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma junção entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, que em baixas concentrações de adsorvato apresenta um comportamento semelhante à isoterma de Freundlich, já em concentrações elevadas tende à representação de um comportamento em monocamada como Langmuir (KALAM et al., 2021). A Equação 3 mostra essa isoterma.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{\text{sips}} C^\beta}{1 + K_{\text{sips}} C^\beta} \quad (3)$$

Sendo:

q_e : quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração em solução de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e

K_{Sips} : constante de equilíbrio (L mg^{-1}) e β é o parâmetro de heterogeneidade do sistema.

2.4.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959) é uma isoterma empírica que envolve três parâmetros e é também um híbrido entre as de Langmuir e Freundlich. Pode ser aplicada a uma ampla faixa de concentrações bem como em sistemas homogêneos e heterogêneos. A Equação 4 mostra esta isoterma, que recai no modelo de Langmuir para o caso limite em que o parâmetro adimensional $b = 1$ e na lei de Henry quando $b = 0$ e para o cenário de $q_e \approx (K_{\text{PR}}/a_{\text{RP}})C_e^{1-b}$ se reduz a isoterma de Freundlich (PRASAD e SRIVASTAVA, 2009; FOO e HAMEED, 2010; WANG e GUO, 2020).

$$q_e = \frac{K_{\text{RP}} C_e}{1 + a_{\text{RP}} C_e^b} \quad (4)$$

Sendo K_{RP} (L g^{-1}) e a_{RP} ($\text{L}^b \text{mg}^{-b}$) parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson e b é o expoente ($0 = b \leq 1$).

2.5 Métodos de diferenças finitas

A abordagem de diferenças finitas para a solução de equações diferenciais parciais é usada para discretizar o domínio do problema de modo que apenas em um número finito de pontos nodais, e não em todos os pontos do domínio, sejam considerados os valores das variáveis dependentes desconhecidas (ÖZİŞİK et al., 2017).

Este é um método que substitui as derivadas na equação original, tornando-a um conjunto de equações algébricas simultâneas. A expansão em série de Taylor é uma abordagem frequentemente adotada para a execução desse processo de discretização (GILAT e SUBRAMANIAM, 2009; RICHIT et al., 2020).

2.5.1 Série de Taylor

A série de Taylor possibilita a aproximação do valor de uma função em determinado ponto por meio do conhecimento de suas derivadas e seu valor em pontos vizinhos. As equações obtidas a partir da expansão necessitam de diferentes números de pontos que podem ser aplicadas a depender da particularidade de cada problema. Esses pontos podem estar localizados na frente, a trás ou mesmo em ambos os lados do ponto referência onde se calcula a derivada. A série de Taylor apresenta a forma mostrada pela Equação 5 (GILAT e SUBRAMANIAM, 2009; CHAPRA e CANALE, 2016)

$$f(x_{i+1}) \cong f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}(x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{f^{(3)}(x_i)}{3!}(x_{i+1} - x_i)^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!}(x_{i+1} - x_i)^n + R_n \quad (5)$$

De maneira mais conveniente pode-se definir um passo $h = x_{i+1} - x_i$, ficando a equação 5 conforme mostrado em 6 e R_n em 7, sendo que o subscrito n indica o resto para a aproximação de ordem n e ξ um valor de x em algum ponto entre x_i e x_{i+1} .

$$f(x_{i+1}) \cong f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f^{(3)}(x_i)}{3!}h^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!}h^n + R_n \quad (6)$$

$$R_n = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}h^{(n+1)} \quad (7)$$

O termo do lado esquerdo da Equação 6 e o primeiro termo do lado direito representam uma aproximação de ordem zero, em que o valor da função no novo ponto é o mesmo que no ponto anterior. Essa conclusão possui sentido intuitivo uma vez que os

pontos estejam muito próximos entre si, o valor seguinte será semelhante ao anterior. Com a adição do segundo termo do lado direito, tem-se uma aproximação de primeira ordem, ou uma reta, ao atribuir a inclinação $f'(x_i)$ multiplicada pela distância $x_{i+1} - x_i$, podendo prever tanto um aumento quanto uma diminuição entre x_{i+1} e x_i .

Em cenários cuja tendência linear não se aplica, o terceiro termo do lado direito da equação 6 pode ser adicionado como um termo de segunda ordem para descrever possíveis curvaturas que a função venha a apresentar. De maneira semelhante, mais termos podem ser adicionados a série de Taylor até que esta assuma sua forma completa até a n -ésima expansão conforme 6

2.5.2 Diferenças finitas progressiva, regressiva e central usando expansão em série de Taylor

As fórmulas de diferenças finitas progressiva, regressiva e central podem ser obtidas por meio da expansão da série de Taylor. A aproximação da primeira derivada utilizando dois termos da série e um resíduo para a diferença finita progressiva está mostrada na Equação 8.

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(\xi)}{2!}h^2 \quad (8)$$

Rearranjando a Equação 8 para a primeira derivada $f'(x_i)$, tem-se

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{h} - \frac{f''(\xi)}{2!}h \quad (9)$$

é possível obter um valor aproximado para a primeira derivada com a Equação 9 ignorando-se o segundo termo do lado direito, que introduz o erro de truncamento (discretização). Esse termo é proporcional a h , portanto pode-se dizer que o erro de truncamento é da ordem de h e pode ser escrito como $O(h)$.

De maneira semelhante pode ser obtida a aproximação regressiva da função no ponto x_{i-1} por meio da expansão mostrada em 10.

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f^{(3)}(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f^{(4)}(x_i)}{4!}h^4 + \dots \quad (10)$$

Usando dois termos e um resíduo a expansão da Equação 10 assume a forma mostrada em 11.

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 \quad (11)$$

Rearranjando a Equação 11 para a primeira derivada obtém-se a diferença finita regressiva com dois pontos 12.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{h} + O(h) \quad (12)$$

A fórmula de diferença finita central pode ser obtida utilizando três termos da série de Taylor e um resíduo para a função nos pontos x_{i+1} e x_{i-1} conforme mostrado nas Equações (13) e (14) respectivamente, assumindo espaçamentos iguais para os intervalos $h = x_{i+1} - x_i = x_i - x_{i-1}$.

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f^{(3)}(\xi_1)}{3!}h^3 \quad (13)$$

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f^{(3)}(\xi_2)}{3!}h^3 \quad (14)$$

Ao subtrair as Equações 13 e 14, obtém-se 15

$$f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}) = 2f'(x_i)h + \frac{f^{(3)}(\xi_1)}{3!}h^3 + \frac{f^{(3)}(\xi_2)}{3!}h^3 \quad (15)$$

Resolvendo-se a Equação 15 para a primeira derivada $f'(x_i)$ e assumindo um erro de truncamento da ordem de h^2 , que proporciona maior precisão se comparada as fórmulas progressiva e regressiva, obtém-se 16.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2h} + O(h^2) \quad (16)$$

A diferença finita para a segunda derivada pode ser obtida a partir da soma das Equações (17) e (18)

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f^{(3)}(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f^{(4)}(\xi_1)}{4!}h^4 \quad (17)$$

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f^{(3)}(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f^{(4)}(\xi_2)}{4!}h^4 \quad (18)$$

resulta em (19)

$$f''(x_i) = \frac{f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1}))}{h^2} + O(h^2) \quad (19)$$

2.6 Inferência bayesiana

A estatística bayesiana torna possível a utilização de todo o conhecimento a priori disponível a respeito de um determinado fenômeno físico. Esse conhecimento prévio é descrito em forma de distribuição de probabilidade, com a vantagem de o tipo de distribuição poder ser escolhido a depender do tipo de problema. Aliado a isso, há a possibilidade de utilizar as medidas experimentais obtidas pela observação do fenômeno e ainda considerar as incertezas intrínsecas à aquisição destas.

A junção dessas informações, de acordo com o teorema de Bayes, resulta na solução do problema inverso que é dado em forma de uma distribuição de probabilidade a posteriori, conforme observado na Equação (20).

$$p(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{p(\mathbf{P})p(\mathbf{Y}|\mathbf{P})}{p(\mathbf{Y})} \propto p(\mathbf{P})p(\mathbf{Y}|\mathbf{P}) \quad (20)$$

Em que $\mathbf{Y}$ representa o vetor que contém as medidas obtidas no decorrer da observação experimental e $\mathbf{P}$ representa o vetor de parâmetros do fenômeno. O termo $p(\mathbf{P})$ se refere a distribuição de probabilidade a priori e nela está contido a probabilidade

de $\mathbf{P}$ antes da observação de $\mathbf{Y}$. Já o termo $p(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$ é a verossimilhança e representa a probabilidade de cada valor de $\mathbf{P}$ ter levado ao valor observado de $\mathbf{Y}$. $p(\mathbf{Y})$ é a distribuição marginal das medidas e funciona apenas como uma constante de normalização (PASQUALETTE et al., 2017; ORLANDE et al., 2008; MOURA et al., 2021; VIEGAS et al., 2022).

A extração de resultados contidos na distribuição de probabilidade a posteriori, pode ser obtida por meio de métodos de amostragem. O método de Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC) pode ser utilizado para este fim, uma vez que é capaz de amostrar a distribuição de probabilidade que representa os parâmetros de interesse (OLIVEIRA et al., 2018).

Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC) é um método sequencial de amostragem amplamente empregado em inferência bayesiana para extrair amostras de uma distribuição de probabilidade a posteriori e a partir destas amostras obter informações sobre a distribuição alvo (KUMAR et al., 2018).

A estrutura que sustenta a ideia de cadeia nesse método, baseia-se em uma abordagem sequencial em que cada amostra randômica gerada depende unicamente da anterior percorrendo todo o espaço paramétrico visando alcançar uma distribuição estacionária (LUENGO et al., 2020). De maneira mais específica, consiste em adicionar um ruído aleatório na amostra mais recente e partir desta uma nova é originada como proposta, podendo ser aceita ou rejeitada (LEE e WAGENMAKERS, 2014).

A forma geral de construção das cadeias de Markov pode ser implementada conforme o algoritmo de Metropolis-Hastings (GILKS et al., 1995). Inicialmente, esse algoritmo foi proposto por Metropolis et al. (1956), posteriormente em 1970, Hastings (1970) apresentou uma abordagem generalizada, em que distribuições de probabilidade não simétricas poderiam ser utilizadas e acrescentou um critério de probabilidade de aceitação, garantindo assim a ergodicidade da cadeia (LUENGO et al., 2020).

O algoritmo de Metrópoles-Hastings pode ser implementado conforme a seguinte sequência (GAMERMAN e LOPES, 2006):

1. Inicialize o contador de iterações $i = 1$ e estabeleça um valor inicial arbitrário $\mathbf{P}^{(0)}$.
2. Gere um novo valor $\mathbf{P}^*$ a partir de uma distribuição auxiliar $q(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i-1)})$.
3. Avalia-se a probabilidade de aceitação do movimento $RH(\mathbf{P}^{(i-1)}|\mathbf{P}^*)$ dado por:

$$RH(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{P}^*) = \min \left[1, \frac{p(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{P}^*)}{p(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i-1)})} \right] \quad (21)$$

4. Gera-se um número aleatório u a partir de uma distribuição uniforme, $u \sim U(0,1)$.
5. Se $u \leq RH$ o movimento é aceito e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$. Caso contrário, cadeia não se move e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$.
6. Incrementa o contado i para $i + 1$. Retorna-se ao passo 2 até que a convergência seja alcançada ou o número de estados da cadeia seja atingido.

O desempenho do algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser observado a partir da taxa de aceitação. Não sendo adequado que essa seja muito baixa, pois resulta na permanência da cadeia em um mesmo estado por muito tempo ou elevada demais provocando a lentidão na geração de dados que promovam a convergência para a distribuição de equilíbrio. Taxas de aceitação entre 0,2 a 0,5 são consideradas aceitáveis (WANG et al., 2017; GAMERMAN e LOPES, 2006).

2.6.1 Métricas bayesianas

Assumindo que o acoplamento entre o modelo de balanço de massa e cada uma das isotermas utilizadas, representa de maneira diferente a interação adsorbtiva entre o fármaco e o adsorvente. Considera-se, portanto, razoável a identificação de qual conjunto de modelos represente os dados experimentais. As métricas bayesianas são ferramentas úteis nessa identificação e foram utilizadas nesse trabalho como meio para selecionar modelos.

2.6.2 Akaike (AIC) e Akaike corrigido (AICc)

O critério de Akaike (1974) é baseado na estimativa de divergência de Kullback-Leibler (KL), que observa a distância entre um modelo candidato e outro verdadeiro e, quanto menor a distância entre eles, mais semelhante ao modelo real é o candidato. Contudo, diferentemente de KL que considera dois modelos, AIC considera apenas um,

uma vez que o modelo verdadeiro não é conhecido, desse modo, a estimativa de divergência é realizada implicitamente e o modelo que obtiver menor valor de AIC será considerado como mais próximo ao real (VRIEZE, 2012).

Esse critério é composto pelas informações do log da máxima verossimilhança (L) e uma penalidade para os parâmetros $2p$, cuja função é corrigir o viés devido a comparação entre modelos com diferente número de parâmetros. A Equação do critério de Akaike está apresentada em 54 (AKAIKE, 1974; SYMONDS e MOUSSALLI, 2011; DÜNDER, 2023).

$$AIC = -\log(L) + 2p \quad (22)$$

O critério de Akaike corrigido difere de Akaike no termo que penaliza os parâmetros. Essa penalização presente nos critérios de informação, visa penalizar o ganho na qualidade do ajuste devido ao aumento da quantidade de parâmetros ou na complexidade do modelo. Desse modo, viabilizando a seleção do modelo com o melhor ajuste e evitando a sobreparametrização (SHI e TSAI, 1998; LIKHACHEV, 2017).

A Equação 23 apresenta o critério de AICc (SYMONDS e MOUSSALLI, 2011).

$$AICc = AIC + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (23)$$

Sendo p o número de parâmetros e n o número de medidas.

2.6.3 Critério de informação bayesiano (BIC)

O BIC ou critério de Schwarz (SCHWARZ, 1978), se difere de AIC pelo termo de penalidade. No BIC esse termo apresenta dependência em relação ao tamanho da amostra e considera a influência que esta exerce na penalização no número de parâmetros do modelo, já AIC não apresenta essa dependência (PHAM, 2019). A Equação 24 mostra o critério de informação bayesiano.

$$\text{BIC} = -2 \ln(L) + p \log(n) \quad (24)$$

L é a máxima verossimilhança e n o número de parâmetros ajustáveis.

2.7 Aumento de escala em coluna de adsorção

O aumento de escala, ou *scale-up*, é uma etapa essencial no desenvolvimento de processos de adsorção em leito fixo, especialmente quando se busca a transição de experimentos laboratoriais para aplicações em escala piloto ou industrial. Essa etapa visa projetar sistemas de maior porte que mantenham o desempenho observado em pequena escala.

Embora numerosos estudos laboratoriais demonstrem a eficiência da adsorção em colunas de leito fixo, a transposição para escalas maiores ainda apresenta desafios consideráveis. Segundo Juella et al. (2022), a eficiência do aumento de escala depende da compreensão detalhada dos fenômenos de transporte de massa e da fluidodinâmica do leito, sendo necessário que as condições operacionais em diferentes escalas sejam projetadas com base em critérios rigorosos de similaridade geométrica, cinemática e dinâmica.

Em sistemas de adsorção líquida onde não há reações químicas ou transferência de calor envolvida, o comportamento do processo é essencialmente governado pelas propriedades do leito e pelas condições de escoamento. A manutenção de relações como a razão altura/diâmetro da coluna (L/D), o tempo de residência e a velocidade superficial são fundamentais para garantir que os mecanismos de adsorção observados em escala laboratorial possam ser reproduzidos de forma semelhante em maior escala (Vilardi et al., 2019; Calero et al., 2016; Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

Ainda assim, a literatura carece de estudos que estabeleçam relações quantitativas consistentes entre parâmetros obtidos em diferentes escalas. Em muitos casos, o aumento de escala provoca distorções nas curvas de ruptura e nos parâmetros do leito fixo, como o tempo de ruptura, tempo de saturação, capacidade adsortiva e zona de transferência de massa, levando a interpretações equivocadas sobre a viabilidade do processo em escala real (Banerjee et al., 2018; Kannan et al., 2020)

Embora ainda existam desafios práticos, especialmente em situações com efluentes complexos ou condições operacionais instáveis, os avanços metodológicos mais recentes mostram um progresso constante em direção ao dimensionamento técnico e economicamente viável de colunas de adsorção em maior escala.

CAPÍTULO 3

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo utilizado neste trabalho para interpretação matemática do fenômeno da transferência de massa em uma coluna de adsorção foi obtido a partir do balanço de massa na fase líquida do leito. O desenvolvimento do balanço está apresentado ao longo deste capítulo e a Figura 3 traz uma ilustração de uma coluna de leito fixo. As hipóteses adotadas para o desenvolvimento do modelo foram: dispersão axial e porosidade constantes, interface sólido/líquido está em condição de equilíbrio termodinâmico, apenas o fluxo de massa na direção axial é considerado significativo.

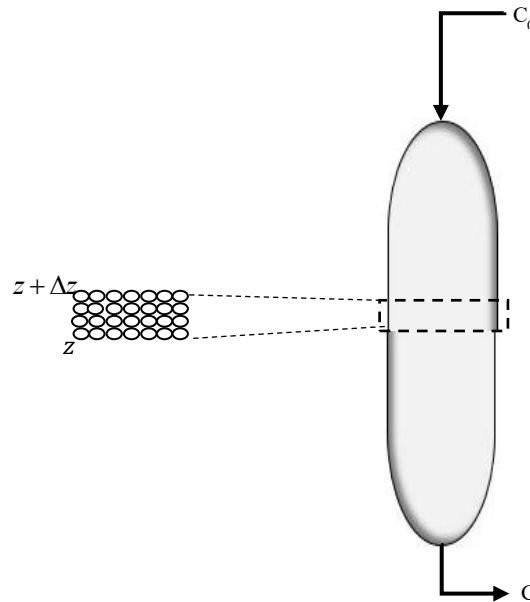


Figura 3: Representação esquemática de uma coluna de adsorção de leito fixo

A Figura 4 ilustra um elemento diferencial da coluna de leito fixo adotado como referência para o desenvolvimento do balanço de massa.

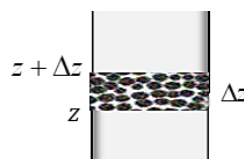


Figura 4: Elemento diferencial considerando para o balanço de massa na fase fluida

A Equação 25 apresenta a forma geral do balanço de massa na fase fluida:

$$\left(\text{Fluxo da espécie A} \right)_{\text{que entra do VC}} - \left(\text{Fluxo da espécie A} \right)_{\text{que sai do VC}} \pm (\text{Gerado}) = \left(\text{Acúmulo da espécie A} \right)_{\text{na fase líquida}} \quad (25)$$

O fluxo da espécie que entra do volume de controle está mostrado pela Equação 26

$$N_z = \varepsilon A \left(u_0 C - D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_z \quad (26)$$

O fluxo da espécie que sai do volume de controle está mostrado pela Equação 27

$$N_{z+\Delta z} = \varepsilon A \left(u_0 C - D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z} \quad (27)$$

O acúmulo da espécie na fase líquida é apresentado pela Equação 28

$$A \Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_z \quad (28)$$

Substituindo as Equações (26) - (28) em (25):

$$\varepsilon A \left(u_0 C - D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_z - \varepsilon A \left(u_0 C - D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z} = A \Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_z \quad (29)$$

Dividindo a Equação (29) por $\varepsilon A \Delta z$ e rearranjando, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - D_{az} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z}{\Delta z} - \frac{u_0 C \Big|_{z+\Delta z} - u_0 C \Big|_z}{\Delta z} \quad (30)$$

Considerando a hipótese de que a dispersão axial e a velocidade intersticial são constantes, a Equação (30) assume a seguinte forma mostrada em (31)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (31)$$

O primeiro termo na Equação 31 se refere a taxa de variação de adsorvato na fase líquida, o segundo à contribuição convectiva para a transferência de massa, o terceiro se refere a taxa de variação de adsorvato na fase sólida, o último termo representa a transferência de massa que ocorre como consequência da dispersão axial na coluna.

Sendo C e q a concentração de diclofenaco na fase líquida (mg L^{-1}) e na fase sólida (mg g^{-1}) respectivamente, ε é a porosidade do leito, ρ_L a massa específica do leito, (g.L^{-1}), D_z é a dispersão axial ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) e u_0 a velocidade intersticial (cm.min^{-1}).

As condições de contorno de Danckwerts (1953) em $z = 0$ e $z = L$ foram utilizadas para representar a dinâmica na entrada e saída da coluna estão mostradas nas Equações 32 e 33.

$$-D_{ax} \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = u_0 (C_e - C(z,t)) \quad z = 0, t > 0 \quad (32)$$

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad z = L, t > 0 \quad (33)$$

A Equação 32 demonstra que a taxa de adsorvato que é alimentado é igual à taxa imediatamente após a entrada deste na coluna por difusão e fluxo e a Equação 33 descreve a consideração de não variação da concentração na saída da coluna.

3.2 Transferência de massa na fase adsorvente

O termo $\partial \bar{q}(z,t)/\partial t$ que representa a adsorção na fase sólida, é frequentemente determinado na literatura como a diferença entre a média da concentração de adsorvato presente na fase sólida ($\bar{q}$) e a concentração na região de equilíbrio (q^*) na interface entre as fases sólida e líquida, conforme apresentado na Equação 34.

$$\frac{\partial \bar{q}(z,t)}{\partial t} = k_s \left(q^*(z,t) - \bar{q}(z,t) \right) \quad 0 < z < L, \quad t > 0 \quad (34)$$

A Equação 34 é conhecida como a Linear Driving Force (LDF) e k_s é o coeficiente de massa global (min^{-1}). A Figura 5 mostra uma representação esquemática desse conceito.

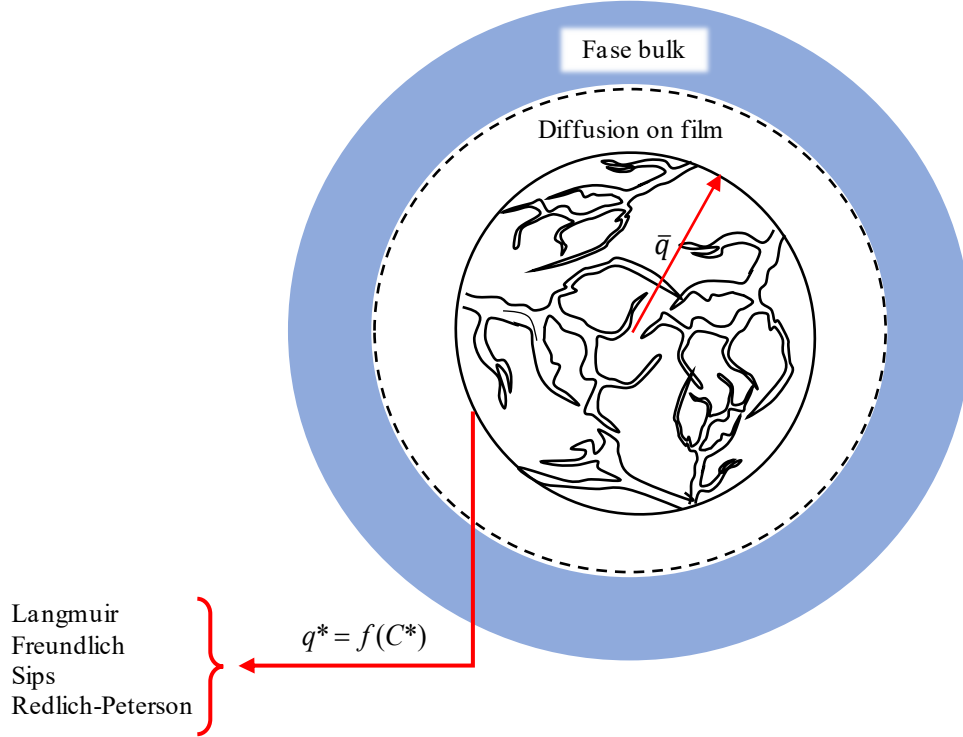


Figura 5: Representação esquemática da dinâmica de equilíbrio na fase adsorvente e as isothermas de equilíbrio utilizadas

Outra maneira de descrever a dinâmica adsorptiva na fase sólida é através do modelo de Quadratic Driving Force (QDF), apresentado na Equação 35. Esse modelo expressa a dependência da concentração e assume que o coeficiente de transferência de massa é nulo no equilíbrio (Brandani, 2020).

$$\frac{\partial \bar{q}(z,t)}{\partial t} = k_{QDF} \left(q^*(z,t) - \bar{q}(z,t) \right)^2 \quad 0 < z < L, \quad t > 0 \quad (35)$$

Sendo k_{QDF} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) a constante da Equação 35.

A partir dos conceitos apresentados pelas Equações 34 e 35, foi proposto nesse trabalho o uso de um expoente gama, que foi adicionado à Equação que descreve a cinética na fase sólida. De modo que a equação de driving force não ficasse limitada a um comportamento linear ou quadrático, mas que respeitando um intervalo estabelecido, pudesse ter maior liberdade ao descrever a cinética na fase sólida sem, contudo, desconsiderar conceitos apresentados por modelos já estabelecidos na literatura. Ao modelo de força motriz aqui utilizado, foi atribuído o nome de Gama Grivng Force (GDF), conforme mostrada pela Equação 36.

$$\frac{\partial \bar{q}(z,t)}{\partial t} = k_{GDF} (q^*(z,t) - \bar{q}(z,t))^\gamma \quad (36)$$

Em relação a caracterização do equilíbrio, a isoterma de Langmuir é a de maior aplicabilidade na literatura. Contudo, é natural que essa isoterma não seja a mais adequada para representar determinados fenômeno adsorptivos. Desse modo, outras isotermas como a de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson foram adotadas nesse trabalho a fim de avaliar diferentes mecanismos de adsorção e verificar qual modelo é capaz de representar com maior fidelidade o comportamento de equilíbrio do sistema estudado.

3.3 Discretização do modelo direto

O modelo direto foi submetido a um processo de adimensionalização utilizando os grupos adimensionais mostrados na Tabela 2. Após esta etapa, o modelo foi discretizado com o método de diferenças finitas no espaço para reduzi-lo a um conjunto de equações diferenciais no tempo que foi implementado no software Matlab® e solucionado com a ode15s.

Tabela 2: Grupos adimensionais

$\theta = \frac{C}{Ce}; \tau = \frac{t}{t_{ref}}; \eta = \frac{z}{L}$	$Q = \frac{q}{q_r}; Pe = \frac{U_0 L}{D_{ax}}$
$K_s = k_s t_{ref} q_r^{\gamma-1}; t_{ref} = \frac{L}{U_0}$	$q_r = \frac{Ce}{\rho_L}; Q^* = \frac{q^*}{q_r}; K_L = k_L Ce$

Ce é a concentração de adsorvato na entrada da coluna

A versão adimensionalizada do modelo direto que descreve o balanço de massa da fase líquida no interior do leito adsorvente, bem como a cinética GDF, isothermas e condições iniciais e de contorno estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Versão adimensionalizada do modelo de balanço de massa, cinética de Gama Driving Force (GDF) na fase sólida, relações de equilíbrio, condições de contorno e inicial.

Modelo geral do balanço de massa		
$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial Q(\eta, \tau)}{\partial \tau}$	$0 < \eta < 1, \tau > 0$	(37)
Cinética de Gama Driving Force (GDF)		
$\frac{\partial Q(\eta, \tau)}{\partial \tau} = K_{GDF} \left(Q(\eta, \tau) - Q^*(\eta, \tau) \right)^\gamma$	$0 < \eta < 1, \tau > 0$	(38)
Relações de equilíbrio		
Langmuir		
$Q^*(\eta, \tau) = \frac{Q_{\max} K_L \theta(\eta, \tau)}{1 + K_L \theta(\eta, \tau)} \text{ e } K_L = k_L C e, Q_{\max} = \frac{q_{\max}}{q_r}$		(39)
Freundlich		
$Q^*(\eta, \tau) = K_F \theta^{1/n}(\eta, \tau) \text{ e } K_F = \frac{k_F}{q_r} C e^{1/n}$		(40)
Sips		
$Q(\eta, \tau) = \frac{Q_{\max} K_{sips} \theta^\beta(\eta, \tau)}{(1 + K_{sips} \theta^\beta(\eta, \tau))} \text{ e } K_{sips} = k_{sips} C e^\beta$		(41)
Redlich - Peterson		
$Q^*(\eta, \tau) = \frac{K_R \theta(\eta, \tau)}{(1 + A_R \theta^b(\eta, \tau))} \text{ e } K_R = \frac{k_R C e}{q_r}, A_R = a_R C e^b$		(42)
Condição de contorno		
$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = Pe(1 - \theta(\eta, \tau))$	$\eta = 0, \tau > 0$	(43)
$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = 0$	$\eta = 1, \tau > 0$	(44)
Condição inicial		
$\theta(\eta, 0) = 0$	$0 < \eta < 1, \tau = 0$	(45)
$Q(\eta, 0) = 0$	$0 < \eta < 1, \tau = 0$	(46)

Após a discretização da EDP mostrada na Equação (37) no intervalo $1 < i < N_i$ que corresponde aos pontos internos da malha, esta assume a seguinte forma como mostrado em (47). Nela a diferença finita atrasada foi usada em $\partial\theta/\partial\eta$ para evitar possíveis erros numéricos (ÖZİŞIK et al., 2017) e a diferença central foi usada no termo multiplicado por Pe .

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} = -\frac{\theta_i - \theta_{i-1}}{\Delta\eta} + \frac{1}{Pe} \frac{\theta_{i+1} - 2\theta_i + \theta_{i-1}}{\Delta\eta^2} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{dQ_i}{d\tau} \quad (47)$$

A fim de conhecer θ_0 e θ_{N_i} quando $i = 1$ e $i = N_i$ as condições de contorno na entrada e na saída do leito foram utilizadas, conforme mostrado em (48) e (49).

$$-\frac{\theta_1 - \theta_0}{2\Delta\eta} = Pe(1 - \theta_0) \therefore \theta_0 = \frac{\theta_1 + 2\Delta\eta Pe}{1 + 2\Delta\eta Pe} \quad (48)$$

$$\frac{\theta_{N_i} - \theta_{N_i-1}}{\Delta\eta} = 0 \therefore \theta_{N_i} = \theta_{N_i-1} \quad (49)$$

A Equação de Gama Driving Force (GDF) adotada para representar a cinética na fase sólida adsorvente discretizada fica conforme mostrado em (50) e as relações de equilíbrio como em (51) a (54)

$$\frac{dQ_i}{d\tau} = K_{GDF} (Q_i - Q_i^*)^{\gamma} \quad 1 < i < N \quad (50)$$

Isoterma de Langmuir discretizada:

$$Q_i = \frac{Q_{\max} K_L \theta_i}{1 + K_L \theta_i} \quad (51)$$

Isoterma de Freundlich discretizada:

$$Q_i = K_F \theta_i^{1/n} \quad (52)$$

Isoterma de Sips discretizada:

$$Q_i = \frac{Q_{\max} K_{Sips} \theta_i^\beta}{1 + K_{Sips} \theta_i^\beta} \quad (53)$$

Isoterma de Redlich-Peterson discretizada fica como mostrado em (53)

$$Q_i = \frac{K_R \theta_i}{1 + A_R \theta_i^\beta} \quad (54)$$

A condição inicial fica de acordo como mostrado em (55)

$$\theta_i = 0; Q_i = 0 \quad 1 \leq i \leq N \quad (55)$$

Por fim, as condições de contorno para $\eta = 0$ estão mostradas em (56)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} &= Pe(\theta - 1) = \frac{\theta_2 - \theta_0}{2\Delta\eta} = Pe(\theta_1 - 1) \\ \theta_2 - \theta_0 &= 2Pe\Delta\eta(\theta_1 - 1) \\ \theta_0 &= \theta_2 - 2Pe\Delta\eta(\theta_1 - 1) \end{aligned} \quad (56)$$

e para $\eta = 1$ conforme (57)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} &= 0 = \frac{\theta_{N+1} - \theta_{N-1}}{2\Delta\eta} \\ \theta_{N+1} &= \theta_{N-1} \end{aligned} \quad (57)$$

3.4 Análise de Similaridade para Escalonamento do Processo de adsorção

Para a condução do aumento de escala, foram adotados critérios de similaridade geométrica, cinemática e dinâmica. A similaridade geométrica foi assegurada por meio

da manutenção da razão entre a altura do leito (L) e o diâmetro da coluna (D) constante em ambas as escalas, conforme expresso na equação (58):

$$\frac{L_L}{D_L} = \frac{L_P}{D_P} \quad (58)$$

A similaridade cinemática foi mantida ao se conservar constantes a densidade e a viscosidade da solução de diclofenaco sódico nas duas escalas. Já a similaridade dinâmica pela manutenção das propriedades do adsorvente, como a porosidade do carvão ativado, densidade e o tamanho das partículas. Assumindo ainda como hipótese a igualdade da velocidade intersticial em ambas as escalas devido a manutenção das características do leito.

O desenvolvimento das equações para o aumento de escala teve como base o estudo de Juela et al. (2022) e a manipulação matemática de grupos adimensionais. Para isso, foi adotado um fator de escala K , fundamentado nos critérios de similaridade geométrica, conforme apresentado na Equação 59:

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{L_2}{L_1} \quad (59)$$

Após a definição do parâmetro K , foram estabelecidos três novos critérios. O primeiro relaciona K à massa de adsorvente (W) utilizada nas duas colunas, conforme a Equação (60). O segundo estabelece a relação entre K e a vazão (Q) aplicada em ambas as escalas, representada pela Equação (61). Por fim, o terceiro critério associa K ao volume do leito (V_L), Equação (62), em ambas as colunas em que os subscritos 1 e 2 referem-se as escalas de laboratório e piloto, respectivamente.

$$\frac{W_2}{W_1} = K^3 \quad (60)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = K^3 \quad (61)$$

$$\frac{V_{L2}}{V_{L1}} = K^3 \quad (62)$$

As demais relações utilizadas para o aumento de escala estão apresentadas nas Equações (63) a (70). A Equação (63) estabelece a relação entre a massa de adsorvente nas escalas laboratorial e ampliada. A Equação (64) refere-se às vazões de efluente; a (65), aos volumes de leito; e a (66), ao número de Peclet. A Equação (67) trata da relação entre as velocidades intersticiais, enquanto a (68) corresponde à área da seção transversal. Por fim, as Equações (69) e (70) descrevem as relações entre o tempo de residência e o tempo de contato.

$$W_2 = K^3 W \quad (63)$$

$$Q_2 = K^3 Q \quad (64)$$

$$V_{L2} = K^3 V_L \quad (65)$$

$$Pe_2 = K^2 Pe_1 \quad (66)$$

$$U_{02} = K U_{01} \quad (67)$$

$$A_2 = K^2 A_1 \quad (68)$$

$$t_{\text{resid}2} = \frac{L_2}{U_{02}} \quad (69)$$

$$t_{c2} = \frac{W_2}{\rho Q_2} \quad (70)$$

CAPÍTULO 4

4.1 METODOLOGIA

Esta sessão apresenta a metodologia utilizada para a estimação dos parâmetros do modelo adotado no presente trabalho, para descrever o fenômeno da adsorção do fármaco diclofenaco sódico em carvão ativado.

4.2 Dados experimentais

Os dados experimentais da adsorção de diclofenaco em carvão ativado, foram obtidos a partir de ensaios realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como parte da tese de doutorado de Franco et al., 2008. Mais detalhes a respeito do aparato experimental, pode ser encontrado na referência mencionada anteriormente. Os dados de curva de ruptura aqui utilizados foram obtidos nas condições operacionais apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais de levantamento de dados de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado

Curva de Ruptura	C_0 (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	W (g)	V_L (cm ³)	h (cm)
1	20.00	3.00	0.50	0.57	0.50
2	100.00	3.00	0.50	0.57	0.50
3	20.00	3.00	1.50	1.70	1.50
4	100.00	3.00	1.50	1.70	1.50
5	20.00	5.00	0.50	0.57	0.50
6	100.00	5.00	0.50	0.57	0.50
7	20.00	5.00	1.50	1.70	1.50
8	100.00	5.00	1.50	1.70	1.50
9	60.00	4.00	1.00	1.13	1.00

A análise de convergência foi avaliada por meio da resolução do modelo com diferentes números de nós (5, 10, 15, 20 e 30). As soluções obtidas foram comparadas

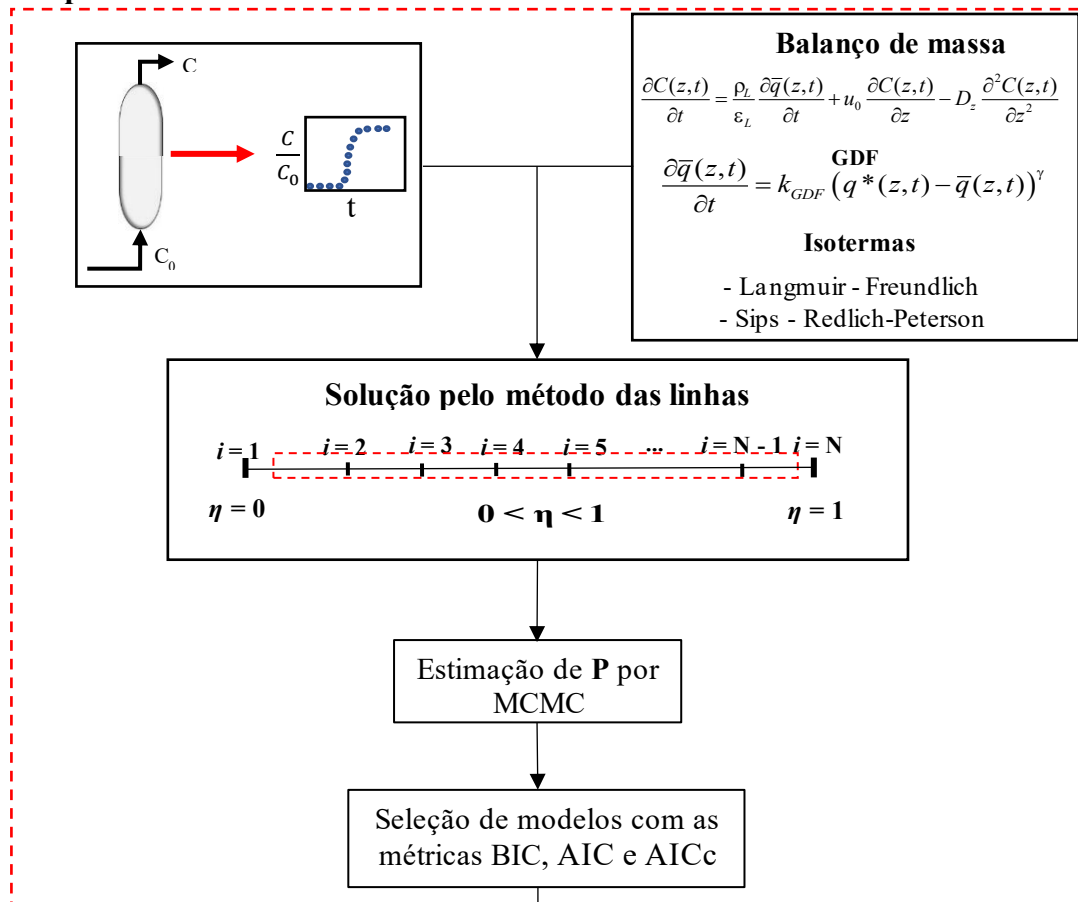
entre si, considerando convergência quando o refinamento da malha passou a produzir variações desprezíveis na resposta do sistema.

4.3 Estimativa de parâmetros

Duas etapas foram executadas para a obtenção dos resultados aqui expostos, uma de estimação dos parâmetros e outra de predição de curvas de ruptura cujos dados experimentais não estavam disponíveis. A Figura 6 mostra o fluxograma adotado.

A Figura 6 apresenta a sequência do método MCMC implementado segundo o algoritmo de Metropolis- Hastings.

Etapa 1



Etapa 2

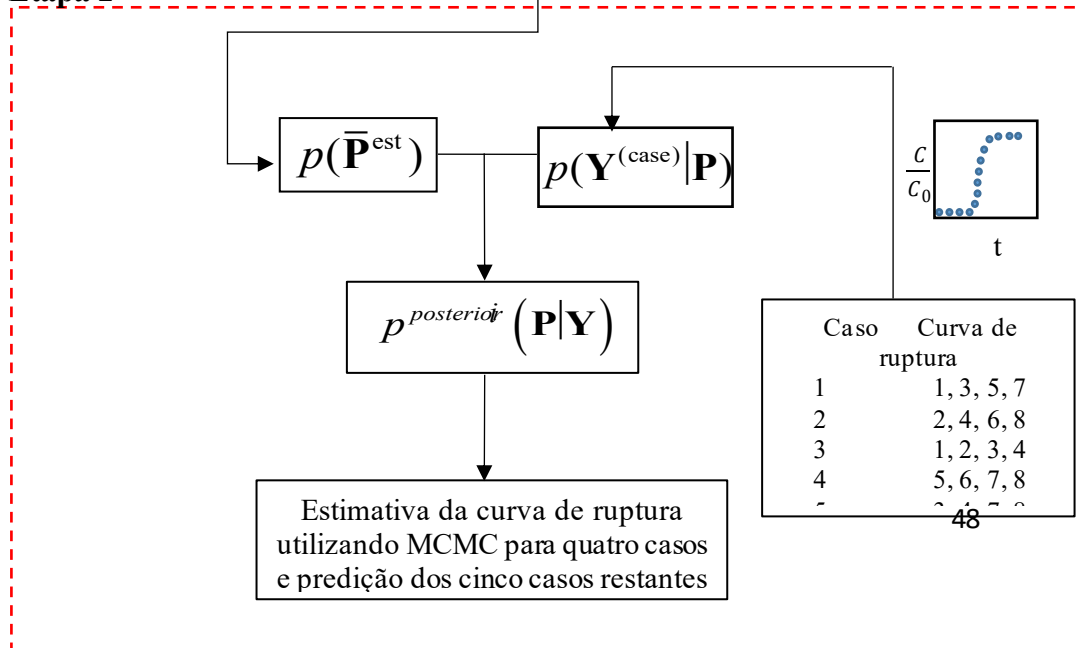


Figura 6: Representação esquemática do processo de estimativa de parâmetros e predição de curvas de ruptura por meio do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), utilizando o algoritmo de Metropolis-Hastings, segundo Dias et al. (2024)

Na etapa de estimação de parâmetros, o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC) foi utilizado. Nesse procedimento, o modelo acoplado a uma das isotermas foi solucionado com um valor candidato para o parâmetro. Esse valor candidato foi gerado de uma distribuição de probabilidade uniforme com o mínimo em zero e máximo como 10 vezes o valor de referência adotado $U(0 \ 10\mathbf{P}^{\text{Ref}})$.

A geração de parâmetros candidatos $\mathbf{P}^*$ foi realizada a partir de uma perturbação em torno do parâmetro $\mathbf{P}^{i-1}$, conforme a Equação (79)

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{i-1} + \mathbf{P}^{i-1}wr_N \quad (79)$$

em que w é o passo de procura, 0,003 nesse trabalho. r_N é um número aleatório proveniente de uma distribuição normal e RH é a razão de Hastings, usada como critério de aceitação/rejeição no algoritmo de Metropolis-Hastings.

Com o objetivo de verificar a independência da solução numérica em relação à discretização espacial adotada, foi realizada uma análise de convergência de malha. Para isso, o modelo foi resolvido utilizando diferentes números de nós ao longo do domínio espacial ($N = 5, 10, 15, 20$ e 30), sendo as curvas de ruptura obtidas comparadas entre si. A convergência foi avaliada a partir da redução progressiva das diferenças entre as soluções sucessivas à medida que a malha era refinada. Considerou-se que a solução atingiu convergência quando o aumento do número de nós passou a produzir variações desprezíveis na resposta do sistema, indicando que os resultados se tornaram praticamente independentes da discretização espacial empregada.

Foram selecionadas quatro curvas de ruptura para compor a função de verossimilhança, escolhidas de acordo com a manutenção de um dos parâmetros operacionais constantes (C_0 , Q ou W). As cinco curvas restantes foram utilizadas como base de comparação das predições. Embora não fossem incluídas diretamente na

construção da verossimilhança, as informações associadas aos parâmetros das curvas excluídas foram consideradas como parte do conhecimento prévio, sendo incorporadas às distribuições de probabilidade a priori juntamente com os parâmetros estimados na primeira etapa ($\bar{\mathbf{P}}^{\text{est}}$). A Tabela 5 mostra os casos aqui avaliados.

Tabela 5: Predições organizadas de acordo com os parâmetros operacionais C_0 (mg L⁻¹), Q (mL min⁻¹) e W (g).

Caso	Parâmetro operacional mantido fixo	Curva de ruptura usada na verossimilhança das predições				
1	C_0	20	1	3	5	7
2		100	2	4	6	8
3	Q	3	1	2	3	4
4		5	5	6	7	8
5	W	1,5	3	4	7	8

Esse procedimento foi repetido em diferentes combinações, de modo que todas as curvas fossem, em algum momento, excluídas da verossimilhança assegurando que cada curva fosse, em algum momento, predita de forma independente. O número de estados utilizado nas cadeias de Markov foi de 10.000.

O parâmetro γ , relacionado à equação de força motriz, foi avaliado considerando o intervalo usualmente relatado na literatura para os modelos linear e quadrático, mas com a ampliação desse intervalo para abranger possíveis cenários extremos. Assim, γ foi estimado no intervalo de 0 a 2, o que permitiu uma análise mais abrangente da dinâmica do processo de adsorção.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados obtidos para as estimativas dos parâmetros, predições de cenários experimentais e a proposta para a ampliação de escala do processo. A análise de convergência foi conduzida com o objetivo de assegurar que o algoritmo atingisse uma solução estável, ao mesmo tempo em que promove a otimização dos recursos computacionais, evitando, assim, execuções excessivamente prolongadas e desnecessárias.

5.1 Análise de convergência

A análise de convergência possibilitou a observação das curvas de ruptura para diferentes números de nós, assim como a diferença entre θ avaliados. A Figura 7a) mostra as curvas de ruptura obtidas para diferentes quantidades de nós ($N=5,10,15,20,30$). Nela observa-se que, à medida que o número de nós aumenta, as curvas convergem para um mesmo perfil, sendo a diferença mais acentuada em $N = 5$, que apresenta leve deslocamento em relação às demais.

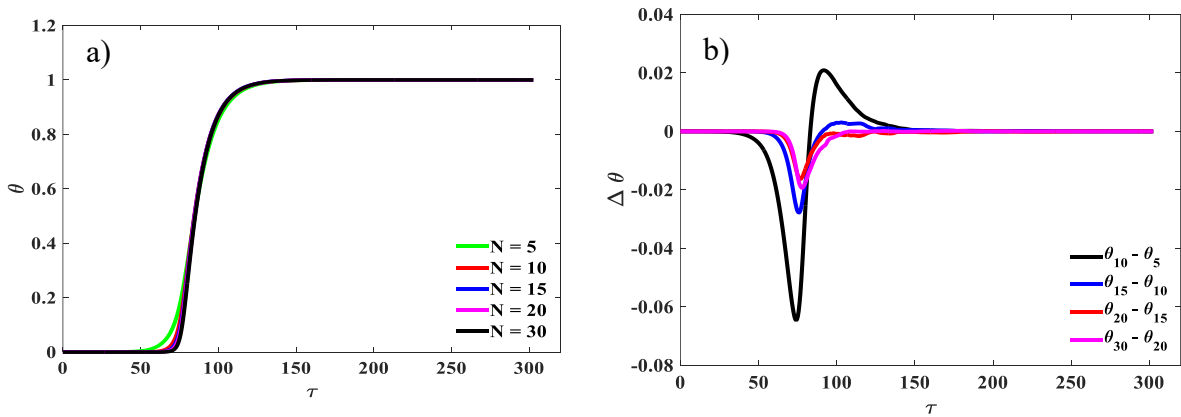


Figura 7: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Langmuir; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL)

A Figura 7b) mostra que a diferença entre as soluções com poucos nós ($\theta_{10} - \theta_5$) são mais pronunciadas, indicando maior sensibilidade ao refinamento da malha nessa faixa. À medida que o número de nós aumenta, as diferenças entre as soluções diminuem, como é esperado, especialmente para $\theta_{30} - \theta_{20}$, que praticamente converge para zero.

A Figura 8 apresenta a análise de convergência para a isoterma de Freundlich. Na Figura 8a, observa-se que a curva correspondente a $N=5$ apresenta um desvio significativo em relação às demais, indicando que uma discretização com poucos números de nós pode comprometer a acurácia da solução. Para valores mais elevados de N , verifica-se uma tendência de convergência, evidenciada pela menor discrepância entre as curvas de ruptura.

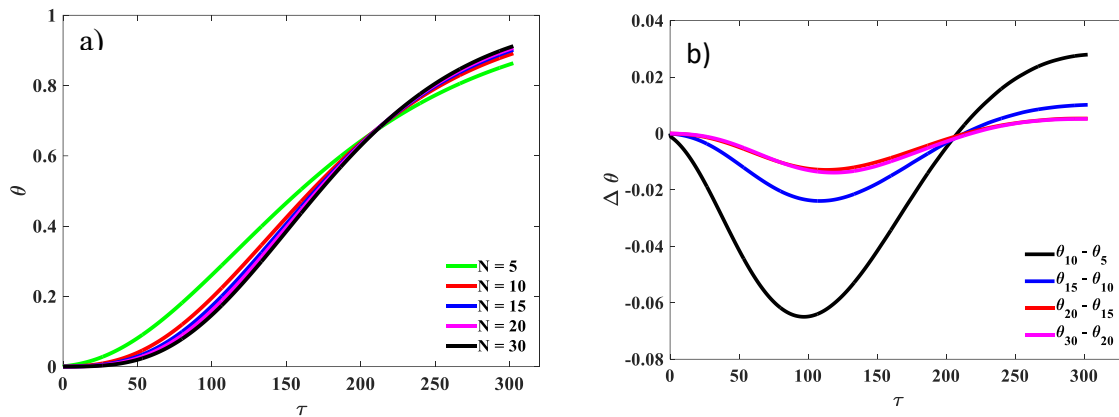


Figura 8: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Freundlich; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL)

Já a Figura 8b sugere que houve certa dificuldade em alcançar a convergência, o que pode ser atribuído à não linearidade inerente à isoterma de Freundlich. Esse comportamento indica a necessidade de uma discretização espacial mais refinada para minimizar erros numéricos e representar adequadamente a dinâmica de adsorção.

Entretanto, conforme ilustrado na Figura 8a, o aumento excessivo do número de nós não proporcionou ganhos significativos na convergência das curvas de ruptura. Dessa forma, para assegurar precisão na modelagem da adsorção utilizando a isoterma de Freundlich, recomenda-se a utilização de pelo menos $N=20$ nós, garantindo uma solução numérica com níveis adequados de confiança.

A imagem 9 mostra a análise para o acoplamento que utiliza a isoterma de Sips. Os erros numéricos devido a uma malha grosseira com $N = 5$ ficam evidentes na Figura 9a pela inclinação e distanciamento da curva de ruptura (linha verde) em relação às demais. Além disso, a Figura 9b indica que a região correspondente à zona de transferência de massa, onde ocorre rápida variação de concentração, é particularmente sensível em relação ao refinamento da malha, de modo que pequenas variações no número de nós interferem significativamente no erro numérico. Para $N \geq 20$, as soluções praticamente

coincidem, mostrando que a malha já é suficientemente refinada para representar o cenário físico avaliado.

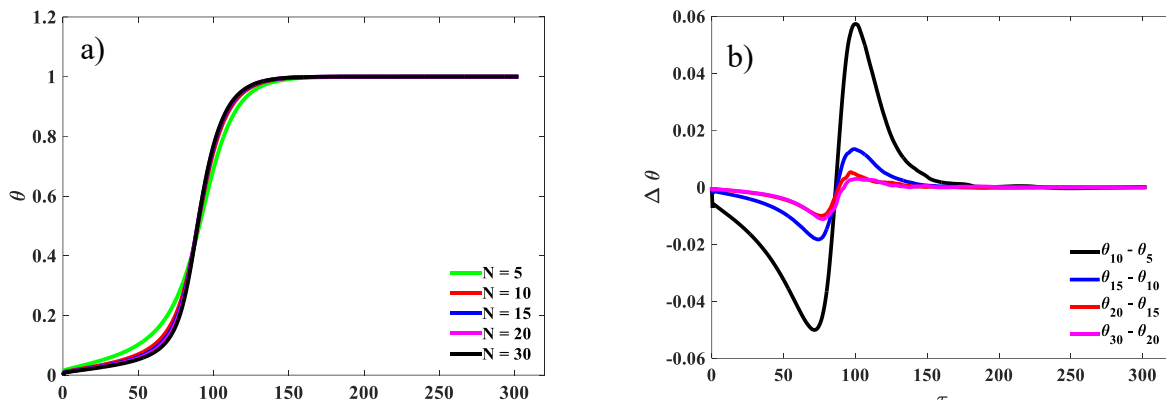


Figura 9: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Sips; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL)

A Figura 10 mostra a convergência acoplada à isoterma de Redlich-Peterson. Nela é possível observar, conforme esperado, que à medida que o número de nós aumenta as curvas de ruptura tendem à convergência. Sendo em $N=5$ o desvio mais evidente, contudo, esse desvio é menos pronunciado se comparado à análise feita para as demais isotermas. A Figura 10b ratifica essa ideia, uma vez que a discrepância entre as curvas para diferentes números de nós converge de forma mais rápida.

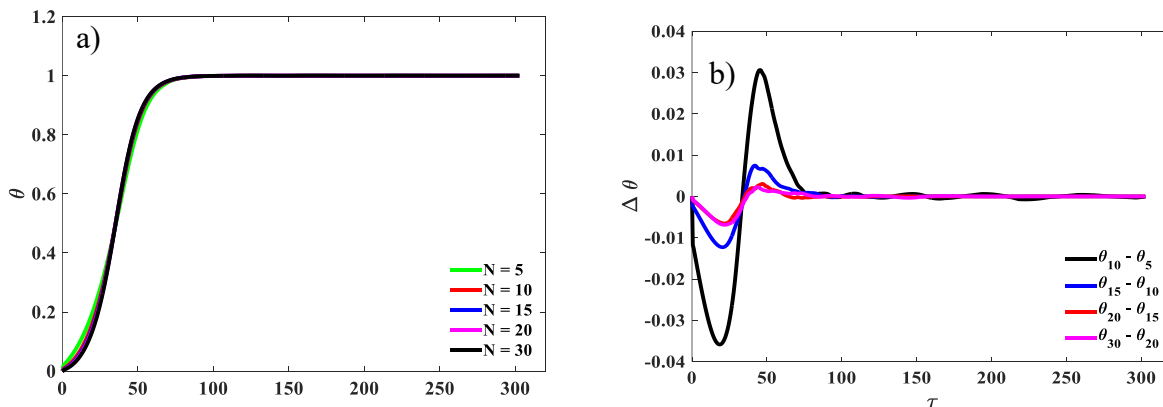


Figura 10: a) Análise de convergência para a curva de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson; b) diferenças entre os valores de θ para diferentes números de nós no método das linhas (MOL)

5.2 Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado

A Figura 11 apresenta os dados experimentais da adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado, realizado nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 3.

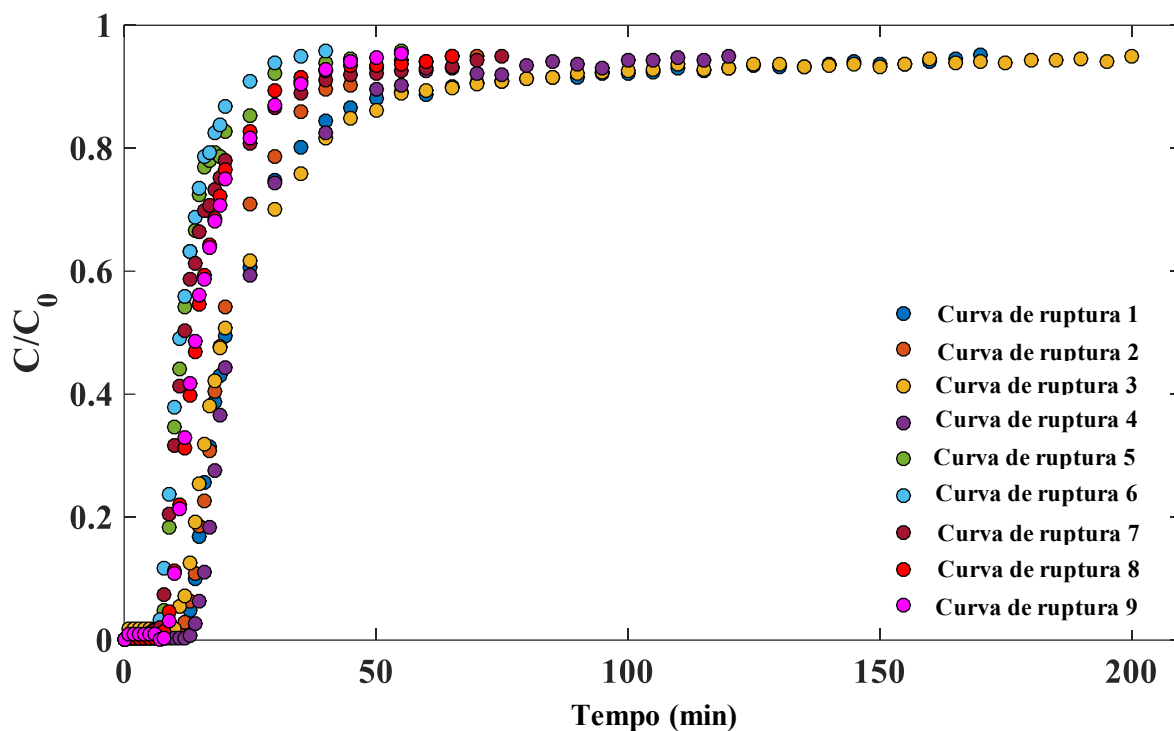


Figura 11: Curvas de ruptura obtidas em diferentes condições experimentais obtidos por Franco, et al., 2008.

Os dados experimentais apresentados na Figura 11 foram utilizados na verossimilhança no processo de estimação dos parâmetros das respectivas curvas de ruptura. As Figuras 12 - 20 apresentam as curvas de ruptura individualmente estimadas utilizando as diferentes isoterma: Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson e a aproximação destas em relação aos dados obtidos. Esses resultados foram apresentados em um cenário adimensionalizado, sendo a variável concentração de diclofenaco na saída do leito θ ao longo do tempo adimensional τ .

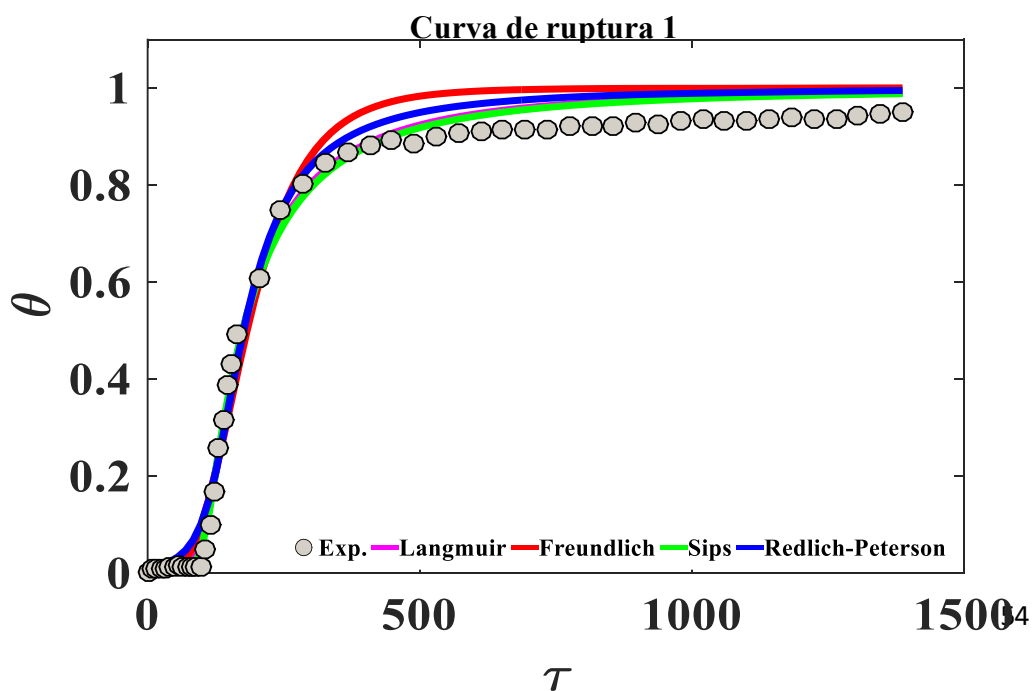


Figura 12: Curva de ruptura experimental 1 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

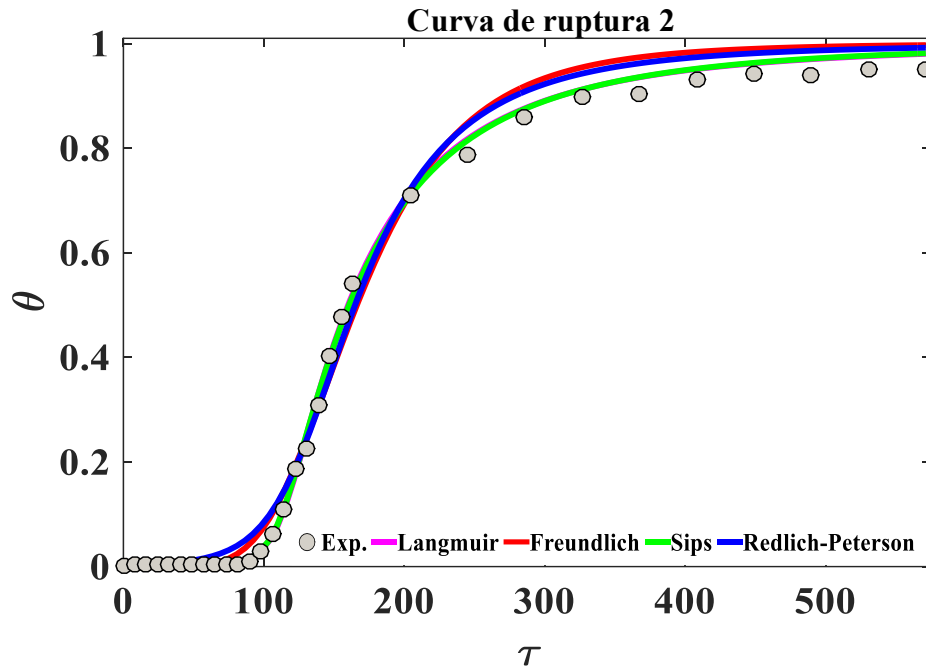


Figura 13: Curva de ruptura experimental 2 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

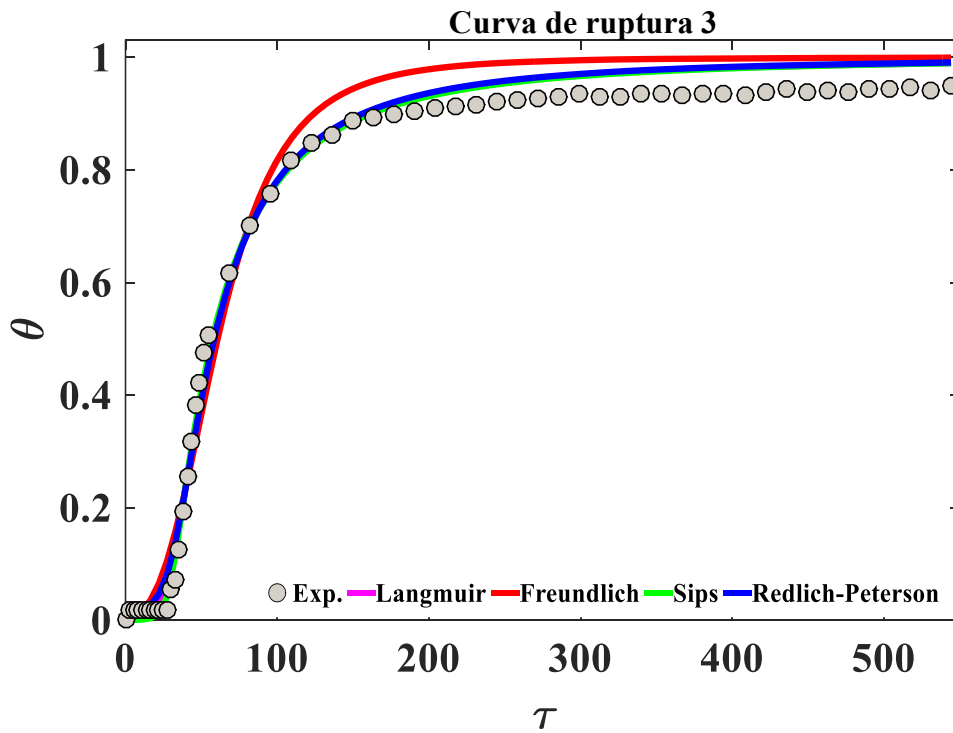


Figura 14: Curva de ruptura experimental 3 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

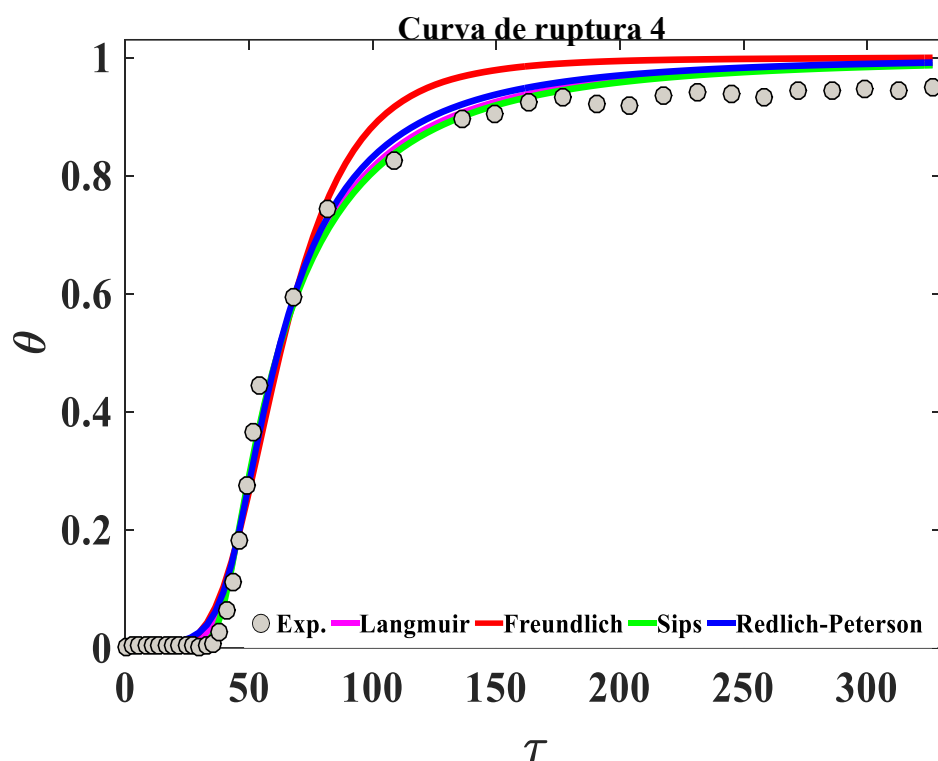


Figura 7: Curva de ruptura experimental 4 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

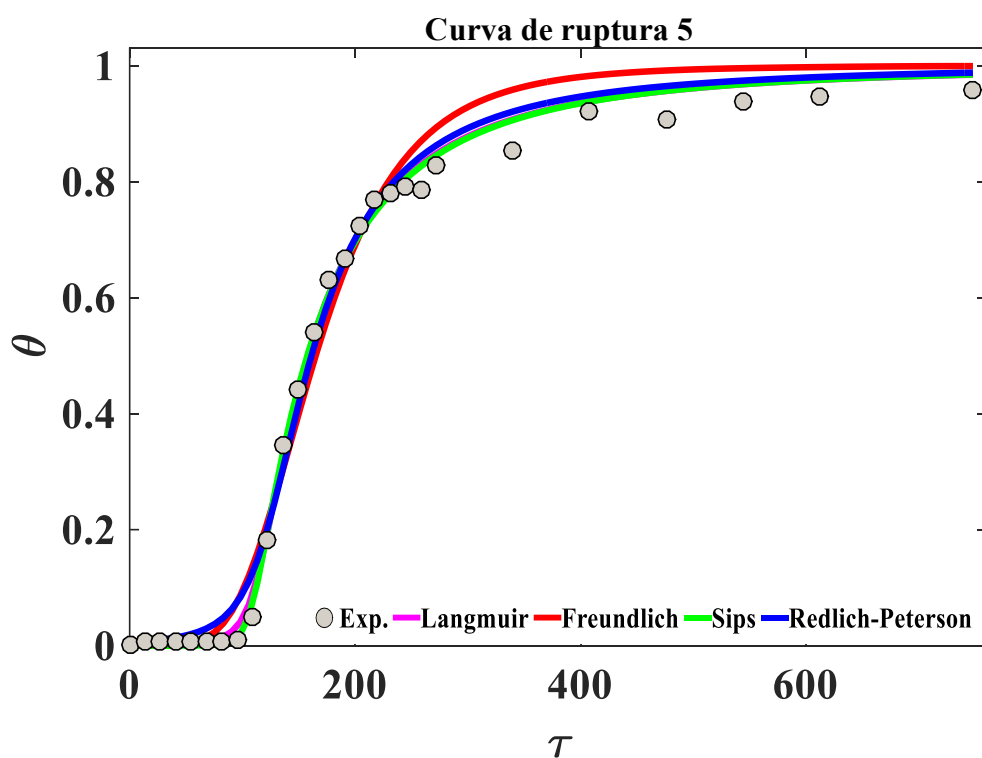


Figura 16: Curva de ruptura experimental 5 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

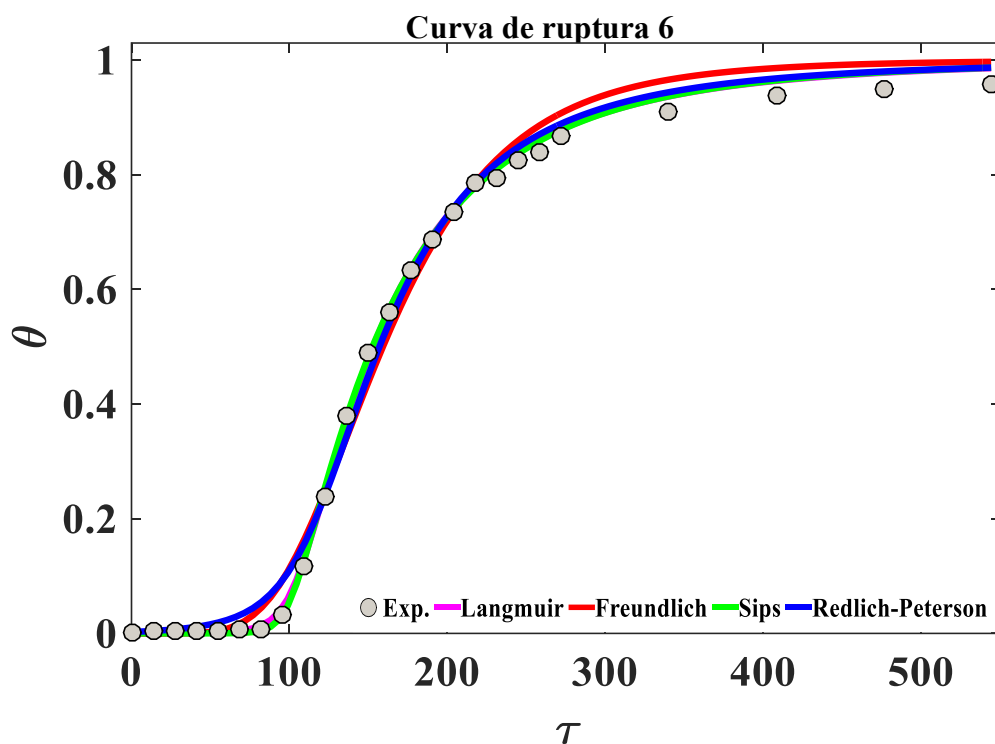


Figura 17: Curva de ruptura experimental 6 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

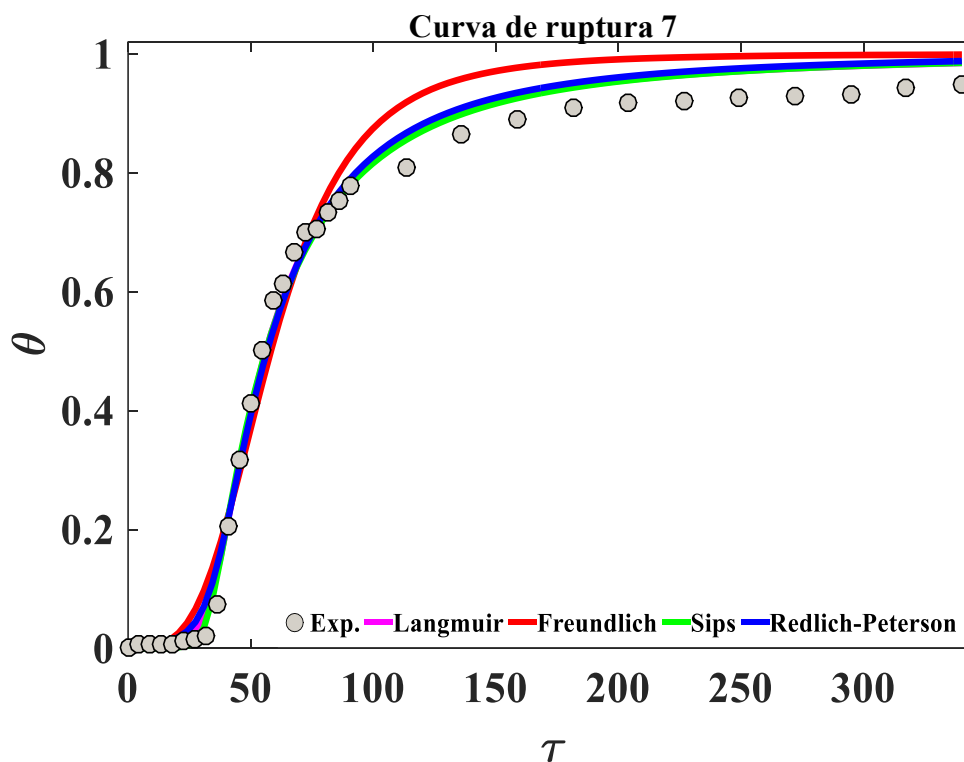


Figura 18: Curva de ruptura experimental 7 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

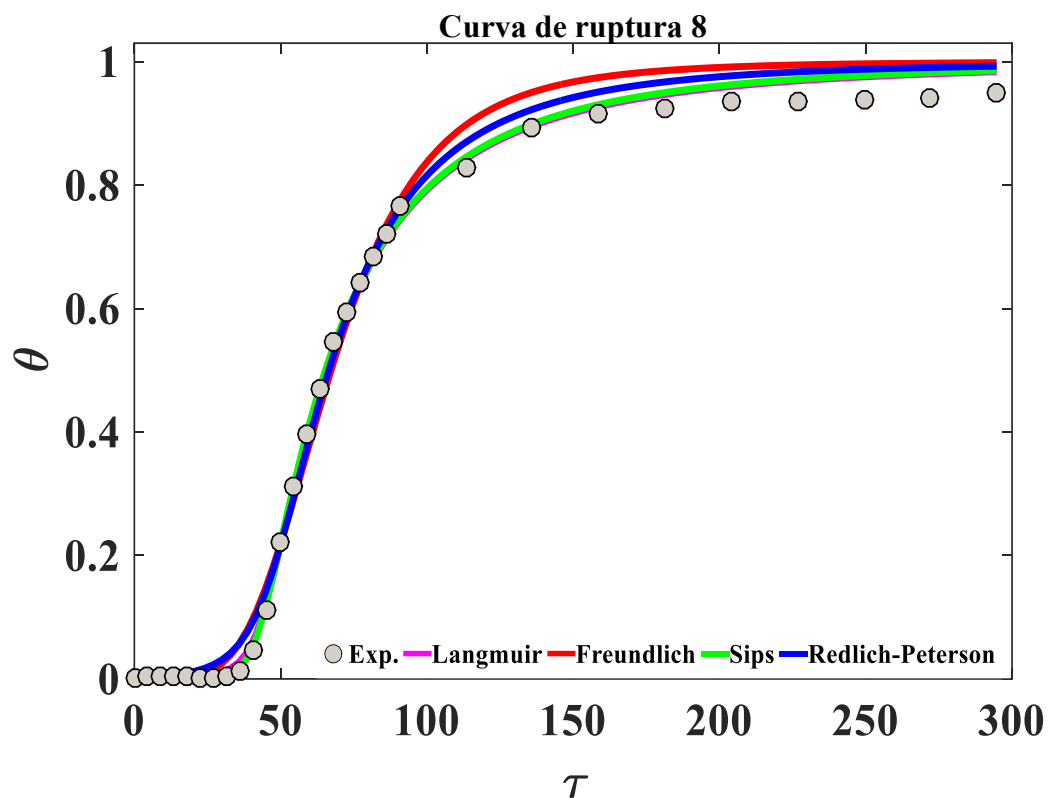


Figura 8: Curva de ruptura experimental 8 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

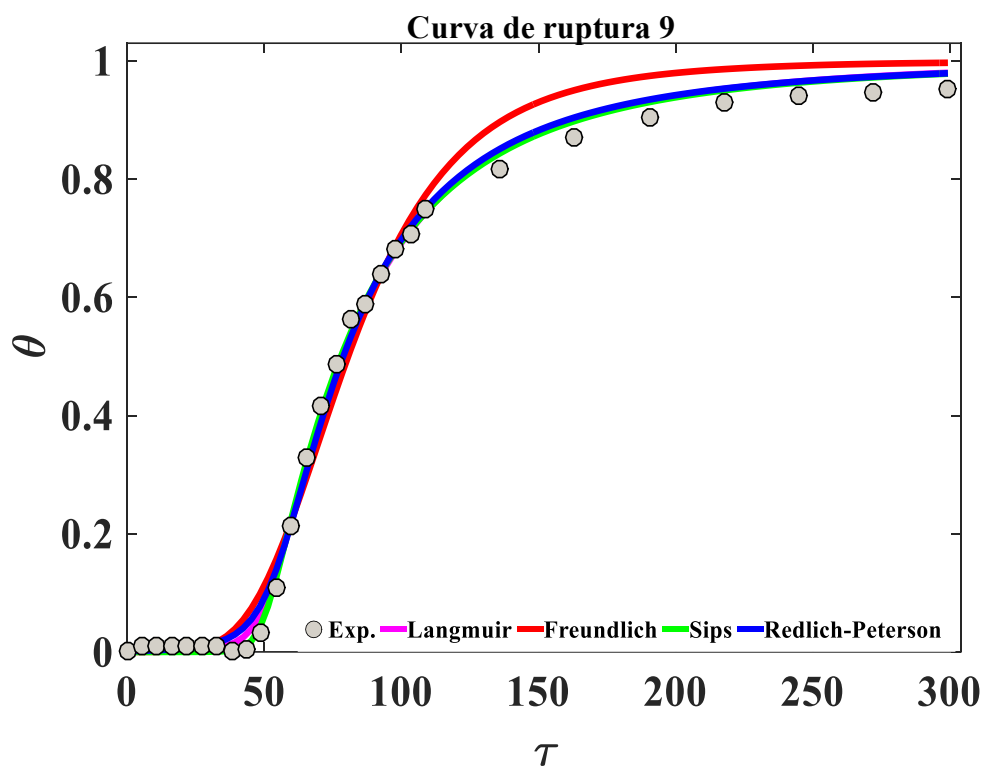


Figura 9: Curva de ruptura experimental 9 e curvas de ruptura estimadas com as isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

Em relação ao acoplamento modelo/isoterma de Freundlich, foi possível observar nas Figuras 12 - 20 que foi o conjunto em que as curvas de ruptura estimadas ficaram mais distantes dos dados experimentais. Conforme pode ser destacado na região de equilíbrio das Figuras 15 e 16 e na região que antecede o ponto de ruptura das Figuras 16 - 20. Ainda sobre a estimativa com a isoterma de Freundlich, o valor médio estimado para o parâmetro n foi de 1,5, dentro de um intervalo de credibilidade de 99%, indicando que se trata de um processo de adsorção física favorável, uma vez que $n > 1$ (Kumar et al., 2010; Pezoti et al., 2016).

As estimativas utilizando a isoterma de Sips para descrever o equilíbrio entre as fases líquida e adsorvente, foram as mais satisfatórias em representar os dados experimentais, tanto na região que antecede o ponto de ruptura, ao longo da zona de transição até a região de equilíbrio, como pode ser destacado nas Figuras 13, 16, 17, 19 e 20. Em relação ao parâmetro dessa isoterma, a média obtida para o valor estimado foi de 0,81, dentro de um intervalo de credibilidade de 99%, indicando um sistema com aumento de heterogeneidade, pois $\beta < 1$, nas condições experimentais avaliadas.

As estimativas com a isoterma de Langmuir, também apresentaram resultados satisfatórios, alcançando em alguns momentos, a sobreposição com a estimativa utilizando a isoterma de Sips, como pode ser constatado nas Figuras 12, 13 e 14. Esse comportamento pode ser em virtude de a isoterma de Sips ser um caso particular da isoterma de Langmuir.

O acoplamento entre modelo e isoterma de Redlich-Peterson, depois de Freundlich, foi o que apresentou menor tendência em representar os dados experimentais, principalmente, na região que antecede o ponto de ruptura, como pode ser observado nas Figuras 13, 16 - 20. Em relação ao valor da média do parâmetro b dessa isoterma para as nove curvas de ruptura, obteve-se 0,99 dentro de um intervalo de credibilidade de 99%, demonstrando que esta equação tende a equivaler-se a isoterma de Langmuir, pois b se aproxima de 1 (Kalam et al, 2021).

5.3 Valores das métricas estatísticas

A Tabela 6 apresenta os resultados das métricas estatísticas AIC, AICc e BIC, obtidas a partir do acoplamento entre o modelo de balanço de massa e quatro diferentes isotermas Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, para as nove curvas de ruptura

experimentais. Embora o coeficiente de determinação ajustado, R^2 ajustado, tenha indicado valores elevados em todos os casos, frequentemente acima de 0,98, a análise baseada nas métricas de informação são também apropriadas, uma vez que a abordagem bayesiana foi adotada no presente estudo. Isso ocorre porque essas métricas penalizam a complexidade do modelo e favorecem ajustes mais parcimoniosos, permitindo uma avaliação mais criteriosa da qualidade do ajuste.

Tabela 6: Valor das métricas R^2 ajustado, AIC, AICc e BIC para as nove curvas de ruptura estimadas individualmente com o modelo e as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson

Langmuir					Freundlich			
Curva de ruptura	R^2 ajustado	AIC	AICc	BIC	R^2 ajustado	AIC	AICc	BIC
1	0,99	752,42	754,33	764,01	0,98	1713,78	1715,69	1725,37
2	0,99	496,90	500,40	505,50	0,99	349,89	353,39	358,50
3	0,99	806,21	807,89	818,47	0,98	1705,67	1707,35	1717,93
4	0,99	232,64	235,27	242,62	0,98	859,33	861,96	869,31
5	0,98	461,98	466,18	469,75	0,98	616,49	620,69	624,26
6	0,99	326,34	331,00	333,65	0,99	226,06	230,72	233,37
7	0,99	255,01	258,37	263,80	0,97	959,73	963,09	968,52
8	0,99	273,99	277,64	282,40	0,99	364,46	368,11	372,87
9	0,99	325,56	329,56	333,55	0,98	432,58	436,58	440,58
Sips					Redlich-Peterson			
Curva de ruptura	R^2 ajustado	AIC	AICc	BIC	R^2 ajustado	AIC	AICc	BIC
1	0,99	407,06	409,66	420,58	0,98	1069,40	1072,00	1082,93
2	0,98	478,35	483,22	488,38	0,99	303,52	308,38	313,55
3	0,99	575,23	577,51	589,53	0,99	617,28	619,56	631,58
4	0,99	297,82	301,43	309,46	0,99	368,18	371,79	379,82
5	0,98	446,11	452,01	455,18	0,99	285,62	291,52	294,69
6	0,98	327,65	334,23	336,18	0,99	123,51	130,10	132,04
7	0,99	230,40	235,07	240,66	0,99	325,93	330,59	336,19
8	0,99	359,78	364,87	369,59	0,99	189,72	194,81	199,53
9	0,98	394,95	400,55	404,27	0,99	82,17	87,77	91,49

Os resultados possibilitaram observar que a isoterma de Langmuir apresentou os menores valores de AIC, AICc e BIC nas curvas de ruptura 4, 6, 7 e 8, indicando bom desempenho sob essas condições experimentais. O comportamento da isoterma de Sips obteve os menores valores nas curvas 4, 6 e 7, além de apresentar variações mínimas entre os resultados das nove curvas analisadas. Esse comportamento indica uma maior estabilidade do modelo de Sips na representação do equilíbrio de adsorção em diferentes condições operacionais, reforçando sua adequação para modelagem do processo.

Na modelagem com a isoterma de Redlich–Peterson, os melhores ajustes foram obtidos nas curvas 5, 6, 8 e 9, com destaque para a curva 9, onde o menor valor de BIC entre todos os ajustes foi alcançado (91,49). Já a isoterma de Freundlich, embora tenha proporcionado ajuste aceitável na curva 6, demonstrou desempenho inferior se comparado as demais isotermas, com valores de BIC consideravelmente mais altos, refletindo menor adequação à descrição do processo em várias das condições analisadas.

Considerando que o critério BIC tende a ser mais rigoroso ao penalizar modelos com maior número de parâmetros, seu uso neste contexto reforça a confiabilidade dos modelos com menor complexidade e maior poder de generalização. Diante disso, a análise integrada das métricas evidencia que, entre os modelos testados, a isoterma de Sips foi a que apresentou melhor equilíbrio entre qualidade de ajuste e robustez estatística, sendo eficaz nas curvas obtidas sob diferentes condições operacionais. Essa análise é também relevante, pois avalia o desempenho do modelo em múltiplos cenários experimentais para assegurar a validade de sua aplicação preditiva.

5.4 Valores estimados para os parâmetros

A Tabela 7 apresenta a média das estimativas obtidas para os parâmetros do modelo acoplado à isoterma de Sips, bem como os respectivos valores de referência adotados. As estimativas correspondentes aos acoplamentos com as demais isotermas avaliadas encontram-se apresentadas no Apêndice deste trabalho. O parâmetro número de Peclet não foi estimado em virtude da sua baixa influência sobre o perfil da curva de ruptura, sendo mantido fixo em $Pe = 30$. Os demais parâmetros estimados permaneceram compreendidos dentro de um intervalo de credibilidade de 99%.

Tabela 7: Valores de referência e estimados para os parâmetros com a isoterma de Sips

Valores de referência para os parâmetros com Isoterma de Sips					
k_s		k_{Sips}		β	
0.05		2		1	
Valores estimados para os parâmetros com Isoterma de Sips					
k_s	IC	k_{Sips}	IC	β	IC
0,11	Inf: 0,10 Sup: 0,12	19,67	Inf:19,09 Sup:19,99	0,81	Inf: 0,80 Sup: 0,84

5.5 Valores estimados para γ

A equação de força motriz gama (Gamma Driving Force – GDF), proposta como extensão do modelo LDF e quadrático clássicos, foi implementada com o expoente γ variando no intervalo $0 < \gamma \leq 2$. Esse expoente não apresenta um valor único fixo e sua escolha está relacionada ao tipo de mecanismo de transferência de massa dominante.

A Tabela 8 apresenta os valores estimados para o parâmetro gama γ e compreendidos dentro de um intervalo de credibilidade de 99%. Nela, é possível observar que todas as estimativas obtidas para o parâmetro gama ficaram compreendidos entre valores maiores que um e menores que dois, intervalo este que encontra amplo respaldo na literatura (JUELA et al., 2022; SHAFEEYAN et al., 2014), correspondendo a comportamento linear (LDF) e quadrático típicos da cinética de adsorção em leito fixo. No presente estudo, todos os resultados estimados a partir dos dados experimentais permaneceram dentro desse intervalo, o que reforça a consistência física do modelo proposto.

Tabela 8: Valor obtido para o expoente gama da equação GDF referente as nove curvas de ruptura experimentais

Parâmetro Gamma Driving Force γ								
C.R.	Lang.	IC	Freun.	IC	Sips	IC	R-P	IC
1	1,99	Inf:1,98 Sup:1,99	1,25	Inf:1,23 Sup:1,28	1,99	Inf:1,96 Sup:1,99	1,93	Inf:1,91 Sup:1,95
2	1,52	Inf:1,49 Sup:1,54	1,40	Inf:1,37 Sup:1,43	1,46	Inf:1,43 Sup:1,51	1,51	Inf:1,40 Sup:1,60
3	1,99	Inf:1,97 Sup:1,99	1,52	Inf:1,48 Sup:1,57	1,99	Inf:1,98 Sup:1,99	1,98	Inf:1,96 Sup:1,99
4	1,64	Inf:1,59 Sup:1,66	1,49	Inf:1,46 Sup:1,53	1,62	Inf:1,60 Sup:1,64	1,62	Inf:1,57 Sup:1,66
5	1,78	Inf:1,76 Sup:1,80	1,36	Inf:1,34 Sup:1,38	1,69	Inf:1,67 Sup:1,71	1,89	Inf:1,85 Sup:1,93
6	1,31	Inf:1,28 Sup:1,33	1,28	Inf:1,26 Sup:1,32	1,26	Inf:1,23 Sup:1,29	1,53	Inf:1,48 Sup:1,58
7	1,85	Inf:1,83 Sup:1,88	1,47	Inf:1,44 Sup:1,52	1,75	Inf:1,72 Sup:1,79	1,74	Inf:1,70 Sup:1,78
8	1,61	Inf:1,54 Sup:1,64	1,47	Inf:1,37 Sup:1,48	1,55	Inf:1,52 Sup:1,57	1,44	Inf:1,41 Sup:1,47
9	1,46	Inf:1,43 Sup:1,48	1,43	Inf:1,38 Sup:1,48	1,47	Inf:1,45 Sup:1,49	1,61	Inf:1,58 Sup:1,63

C.R.: Curva de ruptura.

A variação de γ em um intervalo estendido $0 < \gamma \leq 2$ permitiu incluir cenários-limite, e conferir maior generalidade ao modelo. Outro cenário limite avaliado foi a estimação de gama livre de intervalos para observar possível superestimação numérica e extrapolação do modelo. A Tabela 9 traz os resultados desse cenário avaliado para o acoplamento modelo e isoterma de Sips, uma vez que o acoplamento com essa isoterma trouxe maior aproximação com o cenário experimental real.

Tabela 9: Valor do parâmetro γ livre da equação GDF referente as nove curvas de ruptura experimentais e acoplamento modelo isoterma de Sips

Parâmetro Gamma γ livre		
Curva de ruptura	Sips	IC
1	2,72	Inf:2,64 Sup:2,77
2	1,78	Inf:1,74 Sup:1,82
3	1,82	Inf:1,78 Sup:1,84
4	1,60	Inf:1,56 Sup:1,63
5	1,39	Inf:1,73 Sup:1,78
6	1,76	Inf:1,61 Sup:1,70
7	1,55	Inf:1,53 Sup:1,58
8	1,38	Inf:1,36 Sup:1,40
9	1,55	Inf:1,53 Sup:1,58

Durante a análise dos cenários em que o parâmetro γ foi estimado livremente, observou-se que apenas no experimento do caso 1 o valor estimado ultrapassou o limite superior de 2. Essa extrapolação pode ser interpretada como um reflexo da tentativa do algoritmo de compensar a dificuldade de aproximação do cenário real com uma elevação numérica do expoente γ . A ausência dessa extrapolação nos demais casos, mesmo sob condições livres para o parâmetro, sugere que o modelo apresenta um comportamento robusto e juntamente com a abordagem bayesiana proporcionam naturalmente resultados coerentes com a literatura para ser aplicado em estudos de adsorção em leito fixo, mantendo-se dentro do intervalo esperado de $1 \leq \gamma \leq 2$, associado a mecanismos difusivos fisicamente plausíveis.

5.6 Predição de curvas de ruptura

Essa sessão apresenta a capacidade do modelo aqui adotado em predizer diferentes cenários a partir de dados disponíveis de outras condições experimentais. Dessa forma, foi possível testar a qualidade dos parâmetros estimados, uma vez que a média dos valores obtidos foi utilizado como informação a priori na predição.

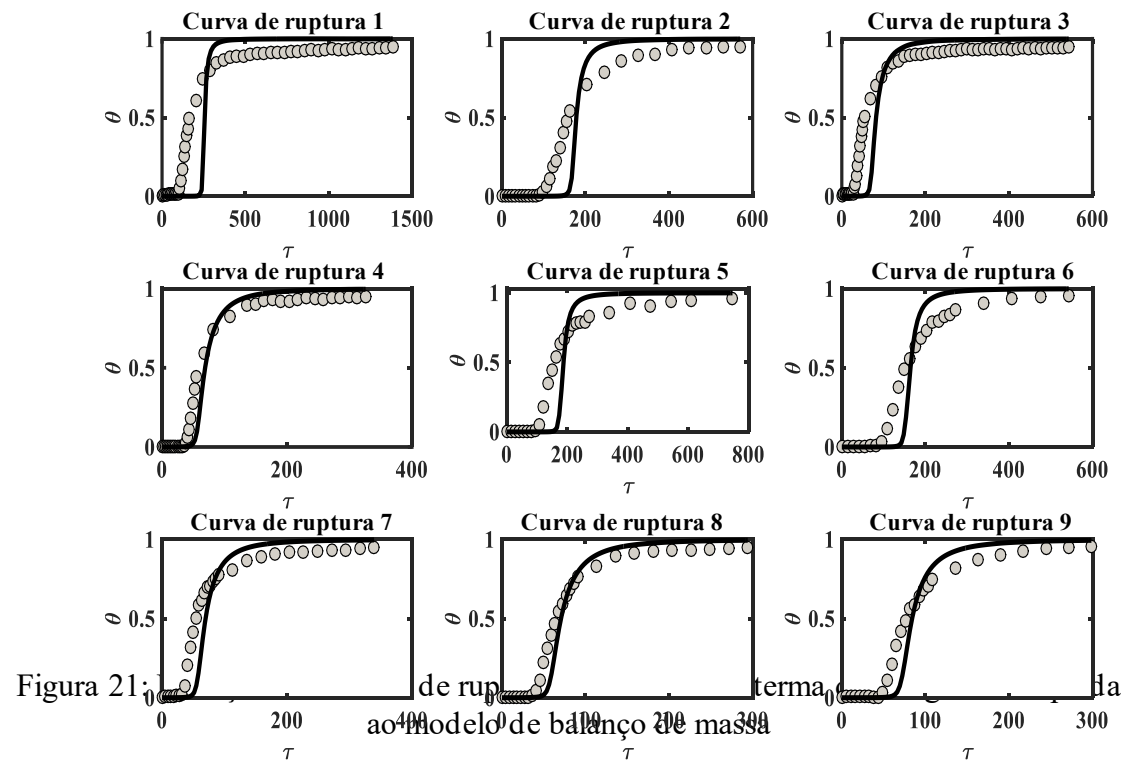
A Tabela 10 mostra o caso 3, em que a vazão de alimentação Q (3mL min^{-1}) foi mantida constante, e as curvas de ruptura 6, 7, 8 e 9 foram usadas na verossimilhança. Com essas informações, o modelo foi testado na predição das cinco curvas de ruptura restantes. Outros cinco casos foram avaliados e seus resultados podem ser consultados no apêndice do presente trabalho.

Tabela 10: Parâmetro operacional C_0 mantido fixo e curvas de ruptura utilizadas na verossimilhança

Caso	Parâmetro operacional mantido fixo		Curvas de ruptura usadas na verossimilhança das predições			
3	Q	3	1	2	3	4

As Figuras 21-24 mostram os resultados das predições para o caso 3. Nelas estão apresentadas as estimativas para as curvas de ruptura cujos dados foram utilizados na construção da verossimilhança e a predição das cinco restantes. Os casos foram avaliados para as isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Perterson.

Isoterma de Langmuir



Isoterma de Freundlich

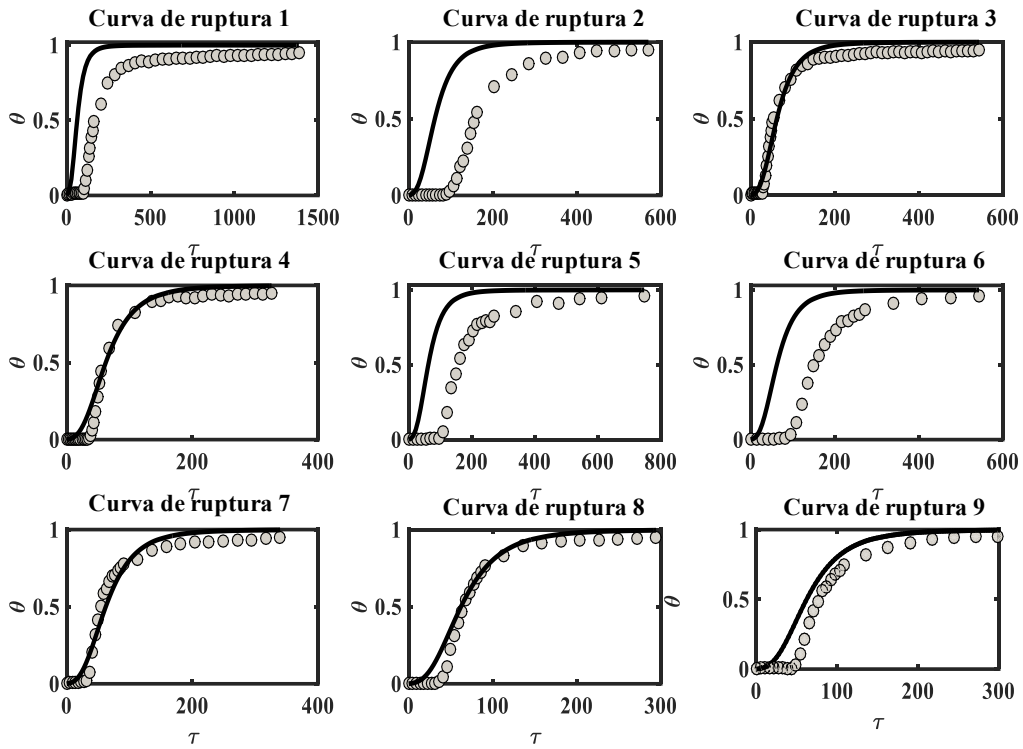


Figura 22: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Freundlich acoplada ao modelo de balanço de massa.

Isoterma de Sips

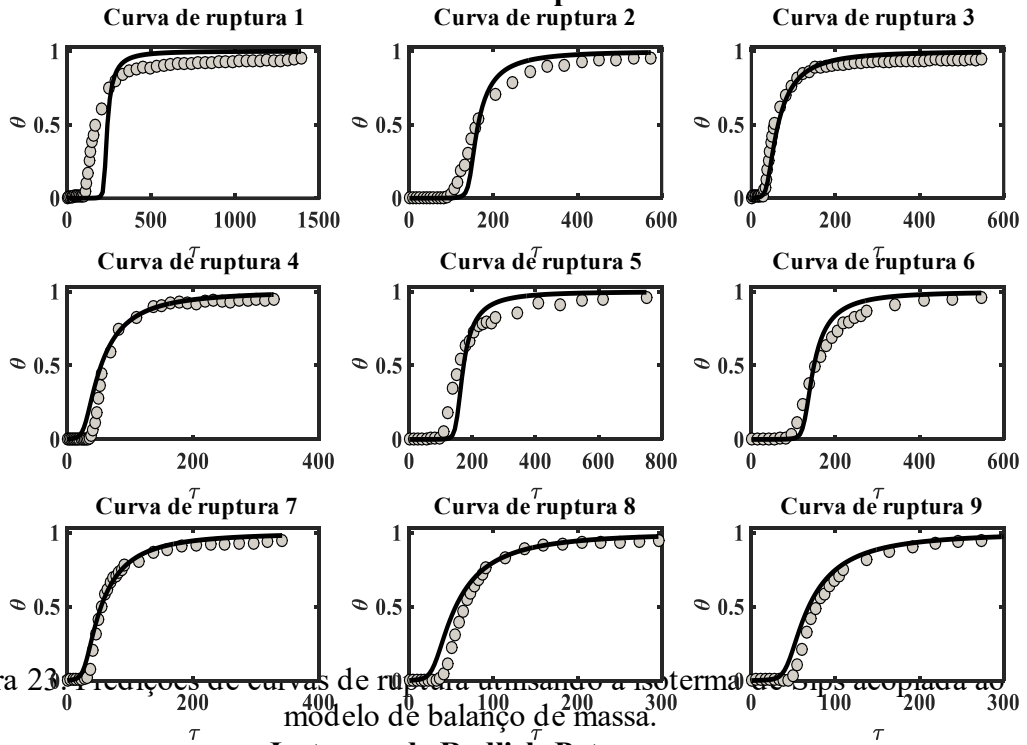


Figura 23: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Sips acoplada ao modelo de balanço de massa.

Isoterma de Redlich-Peterson

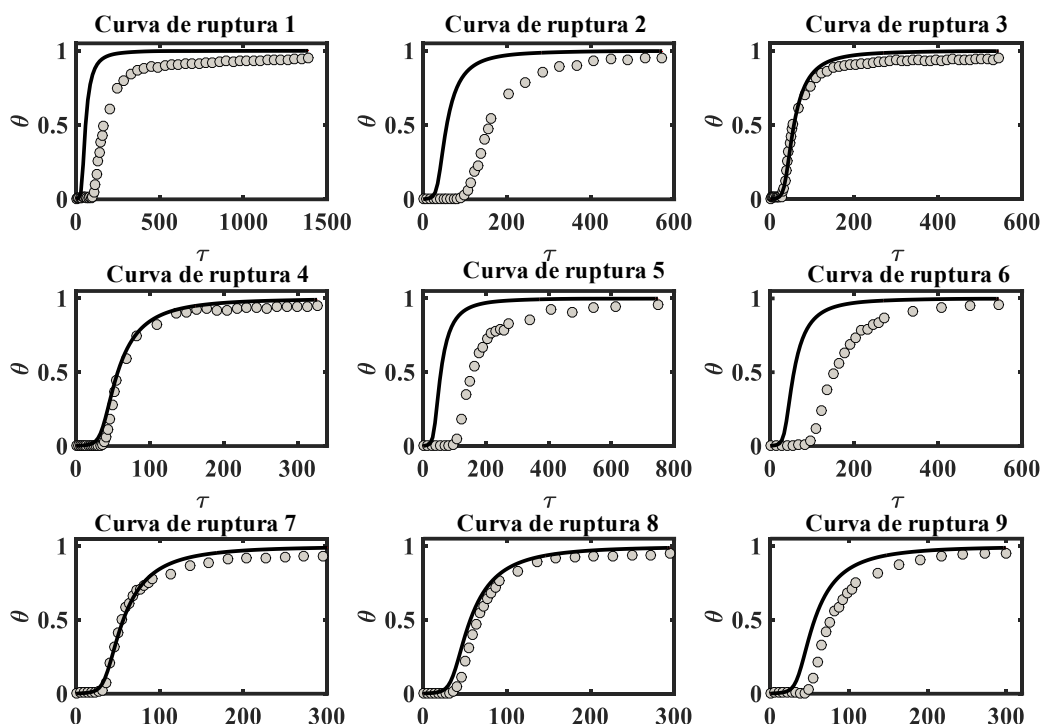


Figura 24: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson acoplada ao modelo de balanço de massa.

Os resultados gráficos foram analisados da seguinte maneira para todas as isotermas: as curvas de ruptura 1, 2, 3 e 4 correspondem as estimativas e as curvas 5, 6, 7, 8 e 9 correspondem ao cenário predito, pois os dados dessas últimas não foram incluídos na verossimilhança. Para o acoplamento modelo/isoterma de Langmuir as curvas de ruptura estimadas 3 e 4 se aproximaram satisfatoriamente dos dados experimentais, bons ajustes também foram observados para as curvas preditas, principalmente 7 e 8. Esse acoplamento não estimou curvas próximas aos dados para os casos 1 e 2, mesmo que estes tenham sido usados na verossimilhança.

Em todos os casos de predições analisados nesse trabalho, o acoplamento com a isoterma de Freundlich foi onde observou-se menor representatividade em relação aos dados, conforme também pode ser observado nos demais casos no apêndice. Para o caso 3 aqui apresentado, foi possível observar aproximação em relação aos dados para a curva estimada 3 e predita 7.

A isoterma de Redlich-Peterson apresentou desempenho satisfatório na estimativa das curvas 3 e 4 e predições das curvas 7 e 8. Esse comportamento também foi observado nos mesmos casos em que a isoterma de Langmuir foi usada. No entanto, Redlich-

Peterson apresentou desempenho ligeiramente superior em relação à Langmuir. Essa diferença pode ser atribuída à maior flexibilidade por Redlich–Peterson, possuir um número adicional de parâmetros podendo refletir tanto a estrutura matemática mais ajustável, como adaptar-se com mais precisão a cenários experimentais potencialmente mais complexos.

Os resultados com a utilização da isoterma de Sips foram os que alcançaram desempenho com maior representatividade em relação aos dados experimentais, tanto para as curvas estimas 2, 3 e 4 quanto as preditas 5, 6, 7, 8 e 9. Nesse caso, apenas na curva de ruptura 1 houve suave distanciamento dos dados. Comportamento semelhante pode ser observado nos demais casos apresentados no apêndice desse trabalho, demonstrando ser esse acoplamento o mais adequado para a representação do fenômeno estudado tanto para as estimativas como para as predições de diferentes cenários onde as medidas ainda não estejam disponíveis.

De modo geral, foi possível observar que nenhum dos acoplamentos entre modelo e isothermas foi capaz de estimar os dados correspondentes a curva de ruptura 1. Por outro lado, todos os acoplamentos foram capazes de estimar as curvas 3 e 4 e prever a 7 e 8, mesmo com as isoterma de Freundlich e Redlich-Peterson que geraram maior distanciamento em relação aos dados na maioria dos cenários avaliados. Podendo-se concluir que determinadas condições operacionais podem favorecer o processo de modelagem e a partir desse tipo de análise, as condições experimentais mais convenientes podem ser selecionadas.

5. 7 Aumento de escala no processo de adsorção em leito fixo

A Tabela 11 mostra os parâmetros operacionais utilizados para o desenvolvimento do estudo de aumento de escala de um sistema de adsorção em leito fixo. A progressão entre as condições de laboratório e as escalas aumentadas (para o fator de aumento $K = 2, 4$ e 6) foi conduzida com base em critérios de similaridade geométrica, cinemática e dinâmica.

Tabela 11: Análise do fator de aumento $K = 2, 4$ e 6 no aumento de escala de uma coluna de adsorção

	Escala aumentada			
	Laboratório	$K = 2$	$K = 4$	$K = 6$
Q (ml min ⁻¹)	4	32	256	864
L (cm)	1	2	4	6
D (cm)	1,2	2,4	4,8	7,2
W (g)	1	8	64	216
L/D	0,83	0,83	0,83	0,83
t_r	0,18	0,18	0,18	0,18
t_c	0,25	0,25	0,25	0,25

A Tabela 11 permite observar que a similaridade geométrica foi assegurada pela manutenção da razão entre a altura do leito (L) e o diâmetro da coluna (D), constante em todas as escalas analisadas ($L/D = 0,83$). Verifica-se, ainda, que os tempos característicos, tempo de residência ($t_r = 0,18$) e tempo de contato ($t_c = 0,25$), permanecem inalterados entre as escalas, o que contribui para que o processo de adsorção ocorra sob as mesmas condições hidrodinâmicas e de equilíbrio, favorecendo a validade do aumento de escala proposto.

O aumento observado na vazão (de 4 para 864 mL/min) segue uma razão cúbica em relação ao fator de escalonamento K , respeitando a proporcionalidade necessária para manter constante as características do escoamento do fluido na matriz porosa. Isso sustenta que o modo como o fluido se move pelo leito, ou seja, a cinemática do sistema, seja comparável entre as escalas.

As Figuras 20 – 21 apresentam as curvas de ruptura em escala laboratorial e em escala aumentada. Observa-se nelas uma sobreposição significativa entre as curvas nas diferentes escalas, indicando que o comportamento dinâmico do sistema em escala aumentada reproduz, de forma satisfatória, os resultados obtidos em bancada. Esse resultado reforça a confiabilidade das relações de similaridade adotadas para o aumento de escala, evidenciando o potencial do modelo proposto para projeções em maior escala.

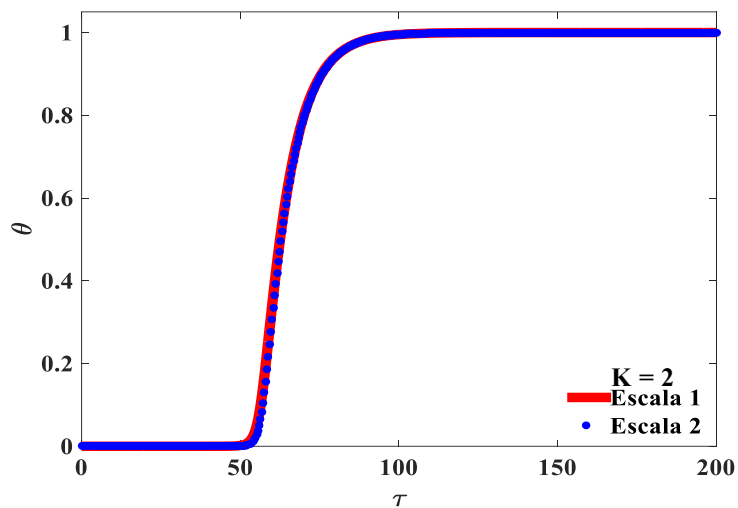


Figura 20: Curva de ruptura em escala laboratorial e aumentada ($K = 2$)

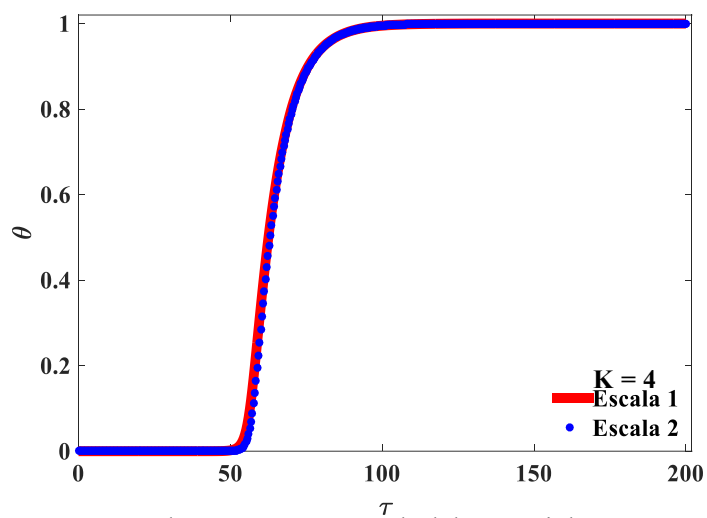


Figura 21: Curva de ruptura em escala laboratorial e aumentada ($K = 4$)

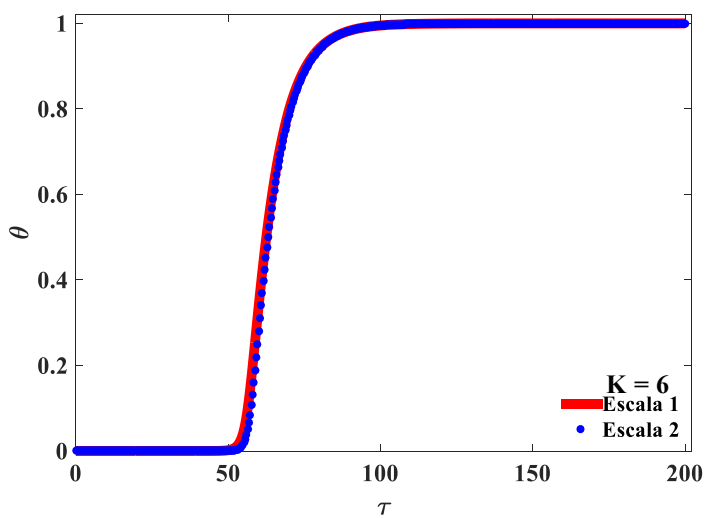


Figura 22: Curva de ruptura em escala laboratorial e aumentada ($K = 6$)

CAPÍTULO 6

6.1 CONCLUSÃO

A modelagem da adsorção do fármaco diclofenaco em carvão ativado foi aqui estudada. Um modelo proveniente de um balanço de massa foi utilizado para descrever o fenômeno contínuo em uma coluna de leito fixo. A dinâmica na fase sólida foi descrita por um modelo aqui proposto e denominado Gama Driving Force (GDF). Nesse modelo, foram acopladas diferentes isotermas, Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson e Sips.

A modelagem foi abordada segundo a estatística bayesiana, de forma a considerar as incertezas experimentais, utilizando-se o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) para a estimação dos parâmetros de interesse. Os resultados mostraram bons ajustes aos dados, e as métricas bayesianas AIC, AICc e BIC, bem como o coeficiente de correlação ajustado, indicaram que o acoplamento do modelo à isoterma de Sips foi o mais adequado para representar o sistema analisado.

Predições também foram realizadas e demonstraram que o modelo não apresenta viés, sendo possível antecipar cenários em diferentes condições operacionais. A utilização do MCMC mostrou-se eficaz na estimação dos parâmetros, e o expoente γ revelou-se uma alternativa promissora para representar a dinâmica da fase sólida, ajustando-se adequadamente aos dados das curvas de ruptura. A análise de convergência indicou estabilidade nas estimativas, reforçando a confiabilidade dos resultados obtidos tanto nas estimativas quanto na predição.

Além disso, o estudo aplicou uma metodologia para aumento de escala fundamentada nos princípios de similaridade geométrica, cinemática e dinâmica, com uso de grupos adimensionais e uso de fator de ampliação (K). A modelagem permitiu a projeção de condições operacionais ampliadas, como vazão, massa de adsorvente e dimensões da coluna, que resultaram em curvas de ruptura simuladas com sobreposição. Esses resultados indicam a viabilidade do modelo proposto como ferramenta de *scale-up*, fornecendo uma base consistente para o planejamento de ensaios experimentais em escala piloto e contribuindo para o avanço do dimensionamento de sistemas de adsorção em aplicações reais.

CAPÍTULO 7

7.1 Proposta para trabalhos futuros - modelagem multicomponente

A modelagem do processo de adsorção será abordada considerando um sistema multicomponente de fármacos. Em que a dinâmica na fase sólida será definida a partir de equações de balanço de massa realizado nos macro e microporos. Esse modelo abrangerá diferentes geometrias para a partícula adsorvente, sendo elas: esférica, cilindro e placas planas. A Figura x apresenta o modelo conceitual do sistema.

As hipóteses que sustentam o desenvolvimento desse modelo são:

1. Difusão axial segue a lei de Fick conforme mostrado pela Equação 56.

$$\tilde{J}_i = -D_{ax,i} \nabla C_i \quad (56)$$

Em que i representa cada substância do sistema multicomponente.

2. A difusão na fase fluida é unidimensional e transiente (t,z)
3. A difusão na partícula é apresentada conforme as equações 57 e 58 para os macroporos (m) e microporos (μ), respectivamente:

$$\tilde{J}_{pi}^m = -D_{pi}^m \nabla C_{pi}^m \quad (57)$$

$$\tilde{J}_{pi}^\mu = -D_{pi}^\mu \nabla C_{pi}^\mu \quad (58)$$

4. A Difusão na partícula, unidimensional e transiente (t, x) para diferentes geometrias do adsorvente, conforme mostrado pela Equação 59:

$$\nabla \tilde{J}_{pi} = \frac{1}{x^p} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^p \tilde{J}_{pi} \right), \begin{cases} p=0 \rightarrow placa \\ p=1 \rightarrow cilindro \\ p=2 \rightarrow esfera \end{cases} \quad (59)$$

5. Assumindo propriedades físicas constantes, conforme as equações 60 e 61:

$$-\nabla \tilde{J}_i = D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (60)$$

$$-\nabla \tilde{J}_{\bar{p}i} = \frac{D_{\bar{p}i}}{x^p} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^p \frac{\partial C_{\bar{p}i}}{\partial x} \right\} \quad (61)$$

A Equação 62 apresenta a equação de balanço de massa na fase fluida.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_{ti}}{\partial t}, t > 0; 0 < z < H \quad (62)$$

ε_L representa a porosidade do leito

As Equações 62 e 64 apresentam a condição inicial e de contorno, repectivamente.

Em $t=0$

$$C_i = C_{i0} \quad (63)$$

Em $z=0$

$$D_{ax,i} \frac{\partial C_i}{\partial z} = V_z (C_i - C_{i0}) \quad (64)$$

A Equação 65 representa a dinâmica de adsorção na fase adsorvente.

$$\frac{\partial q_{ti}}{\partial t} = a_s K_m (C_i - \varphi_i C_{pi}^m) \quad (65)$$

Sendo φ :

$$\varphi_i = (1 - \varepsilon_p) \frac{q_{\max i} \kappa_i}{f} + \varepsilon_p \quad (66)$$

Em que ε_p representa a porosidade da partícula e f é função das concentrações de cada componente, assumindo que sejam três espécies, f é representado por 67 e a sua derivada em 68

$$f = 1 + \kappa_1 C_{p1}^m + \kappa_2 C_{p2}^m + \kappa_3 C_{p3}^m \quad (67)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \kappa_1 \frac{\partial C_{p1}^m}{\partial t} + \kappa_2 \frac{\partial C_{p2}^m}{\partial t} + \kappa_3 \frac{\partial C_{p3}^m}{\partial t} \quad (68)$$

REFERÊNCIAS

- ACUÑA, V., GINEBRED, A., MOR, J. R., PETROVIC, M., SABATER, S., SUMPTER, J., BARCELÓ, D., “Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example”, *Environment international*, v. 85, p. 327-333, 2015.
- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H., “Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 149, p. 257-266, 2018.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico. Edição comemorativa, SCMED, Brasília, 2021.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. *IEEE transactions on automatic control*, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- AMADOR, I.C.B., NUNES, K.G.P., DEFRANCO, M.A.E., VIEGAS, B.M., MACÊDO, E.N., FÉRIS, L.A., ESTUMANO, D.C., “Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 132, p. 105917, 2022.
- AVCU, T., ÜNER, O., GEÇGEL, Ü, “Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon–isotherms, kinetics, and thermodynamic study”, *Surfaces and Interfaces*, v. 24, p. 101097, 2021.
- AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., WANKASI, D., 2017.” Modelling and interpretation of adsorption isotherms”, *Journal of chemistry*, v. 2017, p. 1-11, 2017.
- BANERJEE, M., BASU, R. K., DAS, S. K. Cr (VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 116, p. 693–702, 2018.
- BOXALL, A.B., RUDD, M.A., BROOKS, B.W., CALDWELL, D.J., CHOI, K. HICKMANN, S., INNES, E., OSTAPYK, K., STAVELEY, J.P., VERSLYCKE, T., ANKLEY, G.T., BEAZLEY, K.F., BELANGER, S.E., BERNINGER, J., CARRIQUIRIBORDE, P., COORS, A., DELEO, P.C., DYER, S.D. ERICSON, J.F., GAGNE, F., GIESY, J.P., GOUIN, T., HALLSTROM, L., KARLSSON, M.V. JOAKIM LARSSON, D.G., LAZORCHAK, J.M., MASTROCCO, F., MCLAUGHLIN, A., MCMASTER, M.E. MEYERHOFF, R.D., MOORE, R., PARROTT, J.L., SNAPE, J.R., MURRAY-SMITH, R., SERVOS, M.R., SIBLEY, P.K., STRAUB, J.O., SZABO, N.D., TOPP, E., TETREAULT, G.R. TRUDEAU, V.L., VAN DER KRAAK, G.,” Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?”, *Environmental health perspectives*, v. 120, n. 9, p. 1221-1229, 2012.

BRANDANI, S., “Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments”. *Adsorption*, v. 27, n. 3, p. 353-368, 2020.

BROUERS, F., SOTOLONGO-COSTA, O., O., “Generalized fractal kinetics in complex systems (application to biophysics and biotechnology)”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 368, n. 1, p. 165-175, 2006.

BARROCAS, B., NEVES, M. C., OLIVEIRA, M. C., MONTEIRO, O. C. “Enhanced photocatalytic degradation of psychoactive substances using amine-modified elongated titanate nanostructures”. *Environmental Science: Nano*, v. 5, n. 2, p. 350-361, 2018.

CALERO, M., RONDA, A., PÉREZ, A., YÁÑEZ, A., TRUJILLO, M. C., MARTÍN-LARA, M. Á. The scale-up of Cr³⁺ biosorption onto olive stone in a fixed bed column. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, p. 25140–25152, 2016.

CUKLEV, F., KRISTIANSSON, E., FICK, J., ASKER, N., FÖRLIN, L., LARSSON, D. J., “Diclofenac in fish: blood plasma levels similar to human therapeutic levels affect global hepatic gene expression”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 30, n. 9, p. 2126-2134, 2011.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Métodos Numéricos para Engenharia* -7ª Edição. McGraw Hill Brasil, 2016.

CHUASUWAN, B., BINJESOH, V., POLLI, J.E., ZHANG, H., AMIDON, G.L., JUNGINGER, H.E., MIDHA, K.K., SHAH, V.P., STAVCHANSKY, S. DRESSMAN, J.B., BARENDT, D.M. “Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms: Diclofenac Sodium and Diclofenac Potassium”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol 98, N 4, p 1206-1219, 2009.

DANCKWERTS, P. V., “Continuous flow systems: distribution of residence times”, *Chemical engineering science*, v. 2, n. 1, p. 1-13, 1953.

DANG, C., SUN, F., JIANG, H., HUANG, T., LIU, W., CHEN, X., JI, H., “Pre-accumulation and in-situ destruction of diclofenac by a photo-regenerable activated carbon fiber supported titanate nanotubes composite material: Intermediates, DFT calculation, and ecotoxicity”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 400, p. 123225, 2020.

DEEMTER, D., OLLER, I., AMAT, A. M., MALATO, S., “Effect of salinity on preconcentration of contaminants of emerging concern by nanofiltration: Application of solar photo-Fenton as a tertiary treatment”, *Science of The Total Environment*, v. 756, p. 143593, 2021.

DIAS, C. S., FRANCO, M. A. E., RODRIGUES, E. C., FERREIRA, J. L., VIEGAS, B. M., FÉRIS, L. A., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N. Diclofenac sodium adsorption on activated carbon: experimental, modeling and bayesian statistics. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 96, supl. 1, e20231110, 2024.

DÜNDER, E. A hybridized consistent Akaike type information criterion for regression models in the presence of multicollinearity. **Communications in Statistics-Simulation and Computation**, p. 1-10, 2023.

EBELE, A. J., ABDALLAH, M. A. E., HARRAD, S., “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment”. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

ELABADSA, M., VARGA, M., MIHUCZ, V. G., “Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under flow conditions”, **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104079, 2019.

FENT, K., WESTON, A. A., CAMINADA, D., “Ecotoxicology of human pharmaceuticals”, **Aquatic toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FOO, K. Y., HAMEED, B. H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. “Über die adsorption in lösungen”, **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

GAMERMAN, Dani; LOPES, Hedibert F. **Markov chain Monte Carlo: stochastic simulation for Bayesian inference**, CRC press, 2006.

GILKS, W. R.; RICHARDSON, S.; SPIEGELHALTER, D., **Markov chain Monte Carlo in practice**. CRC press, 1995.

GILAT, A.; SUBRAMANIAM, V. **Métodos numéricos para engenheiros e cientistas: uma introdução com aplicações usando o MATLAB**. Bookman Editora, 2009.

GHOSAL, P. S., GUPTA, A. K., “Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited”, **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137-146, 2017.

HARO, N. K., DÁVILA, I. V. J., NUNES, K. G. P., DE FRANCO, M. A. E., MARCILIO, N. R., FÉRIS, L. A., “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column”, **Applied Water Science**, v. 11, n. 2, p. 1-9, 2021.

HAAP, T., TRIEBSKORN, R., KÖHLER, H. R., “Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: immobilisation and hsp70-induction”, **Chemosphere**, v. 73, n. 3, p. 353-359, 2008.

HOEGER, B., KÖLLNER, B., DIETRICH, D. R., HITZFELD, B., “Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *fario*)”, *Aquatic Toxicology*, v. 75, n. 1, p. 53-64, 2005.

IHEANACHO, O. C., NWABANNE, J. T., OBI, C. C., ONU, C. E., “Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling”, *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 36, p. 80-93, 2021.

INGLEZAKIS, V. J., POULOPOULOS, S. G., KAZEMIAN, H., “Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 272, p. 166-176, 2018.

INGLEZAKIS, V.; POULOPOULOS, S. *Adsorption, ion exchange and catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2006.

JUELA, D., VERA, M., CRUZAT, C., ASTUDILLO, A., VANEGAS, E. A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: a case of antibiotic removal on natural adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 159, p. 953–963, 2022.

JUELA, D., VERA, M., CRUZAT, C., ALVAREZ, X., VANEGAS, E., “Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column”, *Chemosphere*, v. 280, p. 130687, 2021.

KALAM, S., ABU-KHAMSIN, S. A., KAMAL, M. S., PATIL, S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS omega*, v. 6, n. 48, p. 32342-32348, 2021.

KAR, S., SANDERSON, H., ROY, K., BENFENATI, E., LESZCZYNSKI, J. “Ecotoxicological assessment of pharmaceuticals and personal care products using predictive toxicology approaches”. *Green Chemistry*, v. 22, n. 5, p. 1458-1516, 2020.

KANNAN, P., PAL, P., BANAT, F. Design of adsorption column for reclamation of methyl diethanolamine using homogeneous surface diffusion model. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles*, 75. 82, 2020.

KAVEESHWAR, A. R., PONNUSAMY, S. K., REVELLAME, E. D., GANG, D. D., ZAPPI, M. E., Subramaniam, R., “Pecan shell based activated carbon for removal of iron (II) from fracking wastewater: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 114, p. 107-122, 2018.

KIM, S., CHU, K. H., AL-HAMADANI, Y. A., PARK, C. M., JANG, M., KIM, D. H., YOON, Y. “Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review”. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 896-914, 2018.

KUMAR, P. S., RAMALINGAM, S., SENTHAMARAI, C., NIRANJANAA, M., VIJAYALAKSHMI, P., SIVANESAN, S., “Adsorption of dye from aqueous solution by

cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions”, *Desalination*, v. 261, n. 1-2, p. 52-60, 2010.

KUMAR, H., KUMAR, S., GNANASEKARAN, N., BALAJI, C., “A markov chain monte Carlo-Metropolis hastings approach for the simultaneous estimation of heat generation and heat transfer coefficient from a teflon cylinder”, *Heat Transfer Engineering*, v. 39, n. 4, p. 339-352, 2018.

LAOU, A., MERIC, S., FATTA, D., “Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1225-1234, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LATIF, S., LIAQAT, A., IMRAN, M., JAVAID, A., HUSSAIN, N., JESIONOWSKI, T., BILAL, M. Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. *Environmental Research*, v. 216, p. 114500, 2023.

LEE, M. D.; WAGENMAKERS, E-J. *Bayesian cognitive modeling: A practical course*. Cambridge university press, 2014.

LI, Z., YAHYAOU, S., BOUZID, M., ERTO, A., DOTTO, G. L., “Interpretation of diclofenac adsorption onto ZnFe₂O₄/chitosan magnetic composite via BET modified model by using statistical physics formalism”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 327, p. 114858, 2021.

LIU, C., LI, P., TANG, X., KORSHIN, G. V. “Ozonation effects on emerging micropollutants and effluent organic matter in wastewater: characterization using changes of three-dimensional HP-SEC and EEM fluorescence data”. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 20, p. 20567-20579, 2016.

LIKHACHEV, D. V. Selecting the right number of knots for B-spline parameterization of the dielectric functions in spectroscopic ellipsometry data analysis. *Thin Solid Films*, v. 636, p. 519-526, 2017.

LONAPPAN, L., BRAR, S. K., DAS, R. K., VERMA, M., SURAMPALLI, R. Y. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. *Environment International*, v. 96, p. 127-138, 2016.

LONAPPAN, L., ROUISSI, T., LIU, Y., BRAR, S. K., SURAMPALLI, R. Y., “Removal of diclofenac using microbiogchar fixed-bed column bioreactor”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102894, 2019.

LUENGO, D., MARTINO, L., BUGALLO, M., ELVIRA, V., SÄRKKÄ, S., “A survey of Monte Carlo methods for parameter estimation”, *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing*, v. 2020, p. 1-62, 2020.

LV, Y., LIANG, Z., LI, Y., CHEN, Y., LIU, K., YANG, G., LIU, M., “Efficient adsorption of diclofenac sodium in water by a novel functionalized cellulose aerogel”, *Environmental Research*, v. 194, p. 110652, 2021.

MAJD, M. M., KORDZADEH-KERMANI, V., GHALANDARI, V., ASKARI, A., SILLANPÄÄ, M., “Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010– 2020)”, *Science of The Total Environment*, p. 151334, 2021.

MARYANTI, R. I. N. A., NANDIYANTO, A. B. D., MANULLANG, T. I. B., HUFAD, A., SUNARDI, S., “Adsorption of dye on carbon microparticles: physicochemical properties during adsorption, adsorption isotherm and education for students with special needs”, *Sains Malaysiana*, v. 49, n. 12, p. 2949-2960, 2020.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., “Equation of state calculations by fast computing machines”, *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

MIRZAEI, S. A., BAYATI, B., VALIZADEH, M. R., GOMES, H. T., NOORIMOTLAGH, Z., “Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 167, p. 116-128, 2021.

MOURA, C.H.R., VIEGAS, B.M., TAVARES, M.R.M., MACÊDO, E.N., ESTUMANO, D.C., QUARESMA, J.N.N., “Parameter Estimation in Population Balance through Bayesian Technique Markov Chain Monte Carlo”, *Journal of Applied and Computational Mechanics*, v. 7, p. 890-901, 2021.

NADOOR, M., BOUKRAA, F., BENABOURA, A., “Removal of Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103080, 2019.

NASCIMENTO, R. F. D., LIMA, A. C. A. D., VIDAL, C. B., MELO, D. D. Q., RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza, Imprensa Universitária UFC, 2020.

OLLER, I.; MALATO, S. “Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern”. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, p. 100458, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100458>.

OLIVEIRA, C. LUGON JUNIOR, J.; KNUPP, D.C.; SILVA NETO, A.J.; PRIETOMORENO, A.; LLANES-SANTIAGO, O., “Estimation of kinetic parameters in

a chromatographic separation model via Bayesian inference”, *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*. v. 34. n. 1, 2018.

ORLANDE, H.R.B., COLAÇO, M.J., DULIKRAVICH, G.S., “Approximation of the likelihood function in the Bayesian technique for the solution of inverse problems”, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 16, 677-692, 2008.

ÖZİŞİK, M. N., ORLANDE, H. R., COLACO, M. J., COTTA, R. M. *Finite difference methods in heat transfer*. Nova Iorque, CRC press, 2017.

PASQUALETTE, M.A., ESTUMANO, D.C., HAMILTON, F.C., “Bayesian estimate of pre-mixed and diffusive rate of heat release phases in marine diesel engines”, *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 39, 1835–1844, 2017.

PATEL, H., “Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 1-17, 2019.

PHAM, H. A new criterion for model selection. *Mathematics*, v. 7, n. 12, p. 1215, 2019.

PEREIRA, A. M., SILVA, L. J., LARANJEIRO, C. S., MEISEL, L. M., LINO, C. M., PENA, A., “Human pharmaceuticals in Portuguese rivers: The impact of water scarcity in the environmental risk”, *Science of the Total Environment*, v. 609, p. 1182-1191, 2017.

PREVIŠIĆ, A., VILENICA, M., VUČKOVIĆ, N., PETROVIĆ, M., ROŽMAN, M., “Aquatic Insects Transfer Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors from Aquatic to Terrestrial Ecosystems”, *Environmental science & technology*, v. 55, n. 6, p. 3736-3746, 2021.

PROCTOR, A.; TORO-VAZQUEZ, J. F., “The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, v. 73, n. 12, p. 1627-1633, 1996.

PRASAD, R. K., SRIVASTAVA, S. N., “Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies”, *Chemical Engineering Journal*, v. 146, n. 1, p. 90-97, 2009.

PEZOTI, O., CAZETTA, A. L., BEDIN, K. C., SOUZA, L. S., MARTINS, A. C., SILVA, T. L., ALMEIDA, V. C., “NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies”, *Chemical Engineering Journal*, v. 288, p. 778-788, 2016.

QIAN, W., SONG, Q., DING, H., XIE, W., “Computational simulations of the mass transfer zone in GS adsorption column packed with Fe^{3+} type ion exchanger”, *Chemosphere*, v. 215, p. 507-514, 2019.

RASOOL, N., LAL, S. M., SHETTY, S. V. Vidhyadhara. Efficacy of pre-operative diclofenac sodium in the control of post-endodontic pain. *Int. J. Appl. Decis. Sci.*, v. 7, p. 174-177, 2021.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L., “A useful adsorption isotherm”, *Journal of physical chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

REHMAN, F., AHMAD, W., PARVEEN, N., ZAKIR, S. K., KHAN, S., HAN, C. The Catalytic Degradation of the Inflammatory Drug Diclofenac Sodium in Water by Fe^{2+} /Persulfate, Fe^{2+} /Peroxymonosulfate and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Processes: A Comparative Analysis. *Water*, v. 15, n. 5, p. 885, 2023.

RICHT, L. A., WOLF, T. C., RIBEIRO, M. C., GRZYBOWSKI, J., DA LUZ, C., DERVANOSKI, A., “Finite difference approximation in a non-isothermal and non-adiabatic fixed bed adsorption model: an application to n-hexane”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 37, n. 1, p. 249-262, 2020.

SATHISHKUMAR, P., MEENA, R. A. A., PALANISAMI, T., ASHOKKUMAR, V., PALVANNAN, T., GU, F. L., “Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota-a review”, *Science of The Total Environment*, v. 698, p. 134057, 2020.

STIERLIN, H., FAIGLE, J. W., SALLMANN, A., KUNG, W., RICHTER, W. J., KRIEMLER, H. P., WINKLER, T. “Biotransformation of diclofenac sodium (Voltaren®) in animals and in man: I. Isolation and identification of principal metabolites”, *Xenobiotica*, v. 9, n. 10, p. 601-610, 1979.

SOARES, S. F., FERNANDES, T., SACRAMENTO, M., TRINDADE, T., DANIEL-DA-SILVA, A. L., “Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water”, *Carbohydrate polymers*, v. 203, p. 35-44, 2019.

SING, K. S., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SHARAFEE, M. S., AZHA, S. F., BADAWI, M., BONILLA-PETRICIOLET, A., “Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling”, *Chemical Engineering Journal*, p. 131929, 2021.

SHI, P., TSAI, C. L. A note on the unification of the Akaike information criterion. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)**, v. 60, n. 3, p. 551-558, 1998.

STIERLIN, H., FAIGLE, J. W., SALLMANN, A., KUNG, W., RICHTER, W. J., KRIEMLER, H. P., WINKLER, T., “Biotransformation of diclofenac sodium (Voltaren®) in animals and in man: I. Isolation and identification of principal metabolites”, *Xenobiotica*, v. 9, n. 10, p. 601-610, 1979.

SYMONDS, M. R., MOUSSALLI, A. A brief guide to model selection, multimodel inference and model averaging in behavioural ecology using Akaike's information criterion. **Behavioral ecology and sociobiology**, v. 65, p. 13-21, 2011.

TATARCHUK, T., MYSLIN, M., LAPCHUK, I., SHYICHUK, A., MURTHY, A. P., GARGULA, R., PEŹDIWIATR, A. T., “Magnesium-zinc ferrites as magnetic adsorbents for Cr (VI) and Ni (II) ions removal: cation distribution and antistructure modeling”, *Chemosphere*, v. 270, p. 129414, 2021.

TIEN, C., *Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications*. Elsevier. 2018.

VERA, M., JUELA, D. M., CRUZAT, C., VANEGAS, E., “Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 2, p. 105056, 2021.

VIEGAS, B.M., MAGALHÃES, E.M., ORLANDE, H.R.B., ESTUMANO, D.C., MACÊDO, E.N., “Experimental study and mathematical modelling of red mud leaching: application of Bayesian techniques”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022.

VILARDI, G., DI PALMA, L., VERDONE, N., “Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 3, p. 455-464, 2018.

VILARDI, G., RODRIGUEZ-RODRIGUEZ, J., OCHANDO-PULIDO, J. M., DI PALMA, L., VERDONE, N. Fixed-bed reactor scale-up and modelling for Cr (VI) removal using nano iron-based coated biomass as packing material. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 990-998, 2019.

VILELA, P. B., DALALIBERA, A., DUMINELLI, E. C., BECEGATO, V. A., PAULINO, A. T., “Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 28, p. 28481-28489, 2019.

VRIEZE, S. I. Model selection and psychological theory: a discussion of the differences between the Akaike information criterion (AIC) and the Bayesian information criterion (BIC). **Psychological methods**, v. 17, n. 2, p. 228, 2012.

UNUABONAH, E. I., OMOROGIE, M. O., OLADOJA, N. A., “Modeling in adsorption: fundamentals and applications. In: Composite Nanoadsorbents”, *Elsevier*, p. 85-118, 2019.

ZHANG, C., BARRON, L., STURZENBAUM, S., “The transportation, transformation and (bio) accumulation of pharmaceuticals in the terrestrial ecosystem”, *Science of The Total Environment*, p. 146684, 2021.

ZHAO, R., ZHENG, H., ZHONG, Z., ZHAO, C., SUN, Y., HUANG, Y., ZHENG, X., “Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic adsorbent: Kinetics and mechanism”, *Science of The Total Environment*, v. 760, p. 144307, 2021.

WANG, J., GUO, X., “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method”, *Chemosphere*, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, H., WANG, C., WANG, Y., GAO, X., YU, C., “Bayesian forecasting and uncertainty quantifying of stream flows using Metropolis–Hastings Markov Chain Monte Carlo algorithm”, *Journal of hydrology*, v. 549, p. 476-483, 2017.

YANG, C., “Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation”, *Journal of colloid and interface science*, v. 208, n. 2, p. 379-387, 1998.

WANG, L., SHI, C., PAN, L., ZHANG, X., ZOU, J. J., “Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review”, *Nanoscale*, v. 12, n. 8, p. 4790-4815, 2020.

APÊNDICE

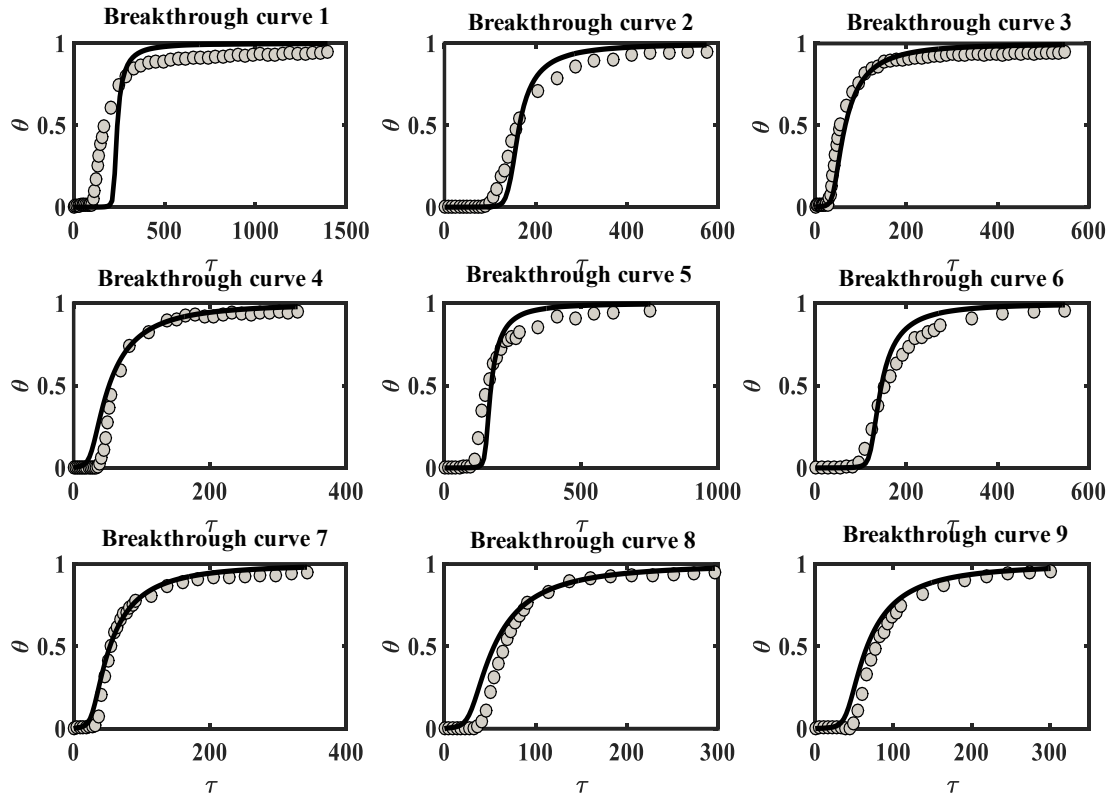
Predições de curvas de ruptura

Tabela A.1: Predições organizadas de a cordo com os parâmetros operacionais.

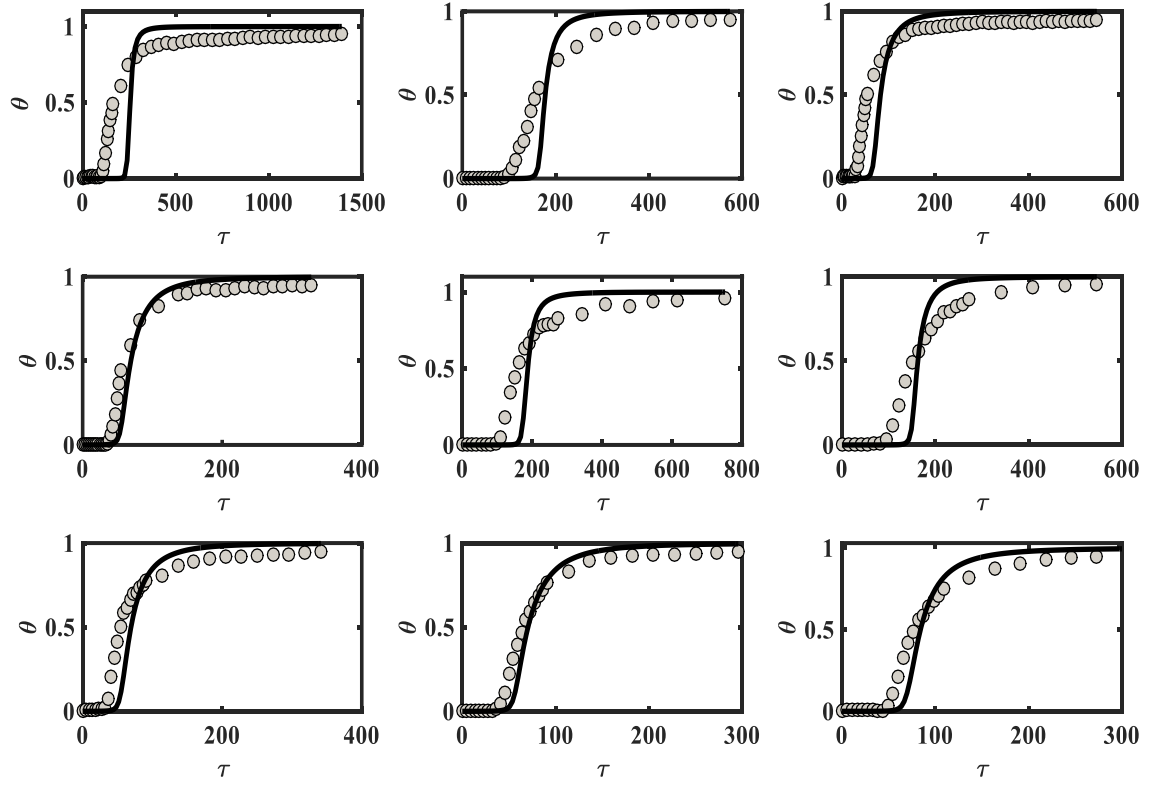
Caso	Parâmetro operacional mantido fixo	Curvas de ruptura usadas na verossimilhança das predições				
1	C0	20	1	3	5	7
2		100	2	4	6	8
4	Q	5	5	6	7	8
5	W	1,5	3	4	7	8

Figura A.1: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Langmuir acoplada ao modelo mecanicista.

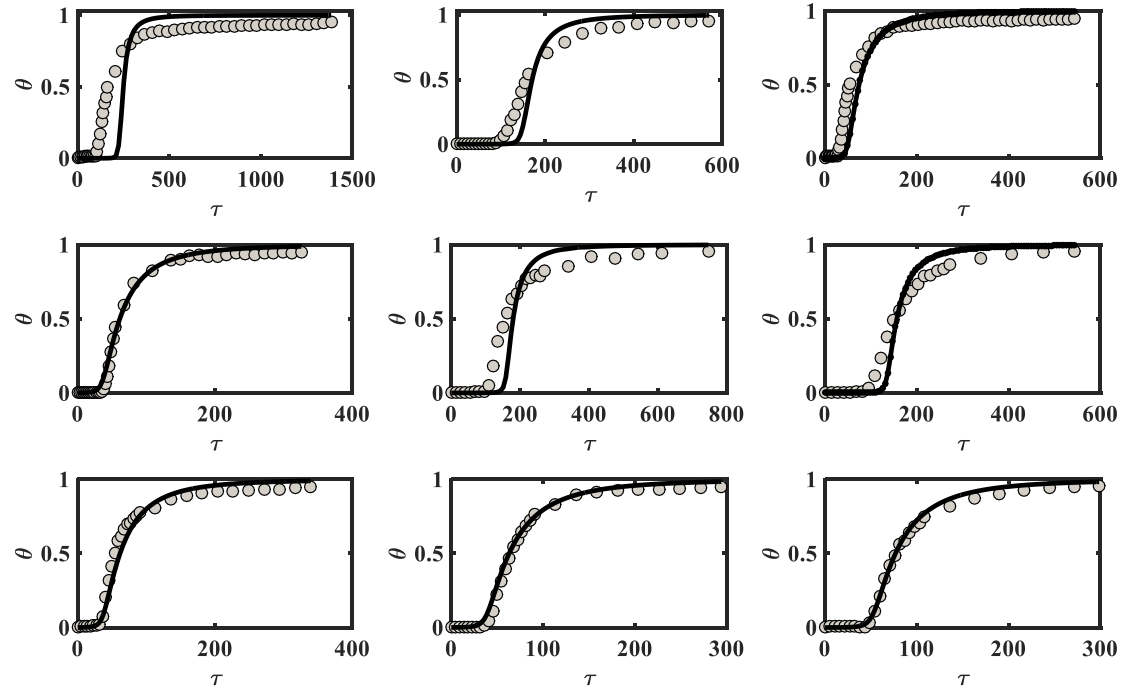
Caso 1



Caso 2



Caso 4



Caso 5

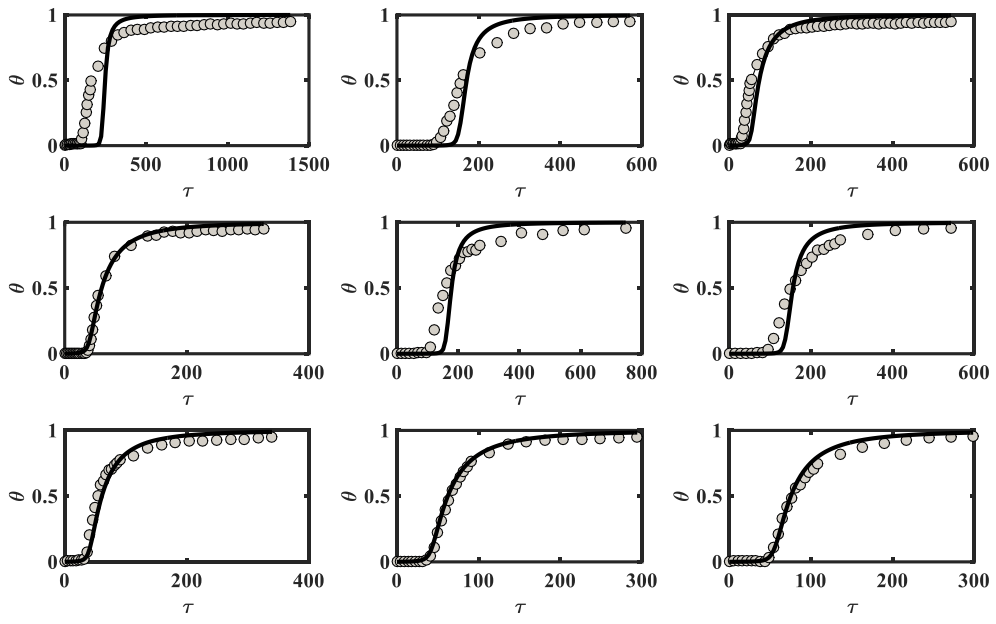
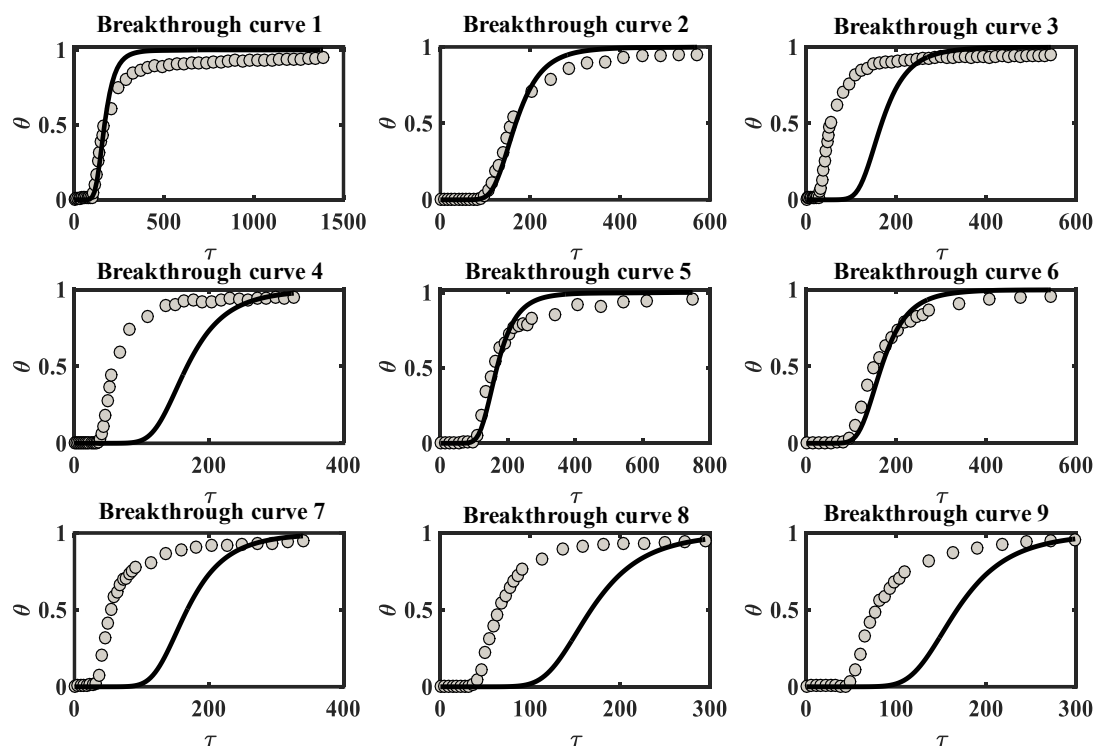
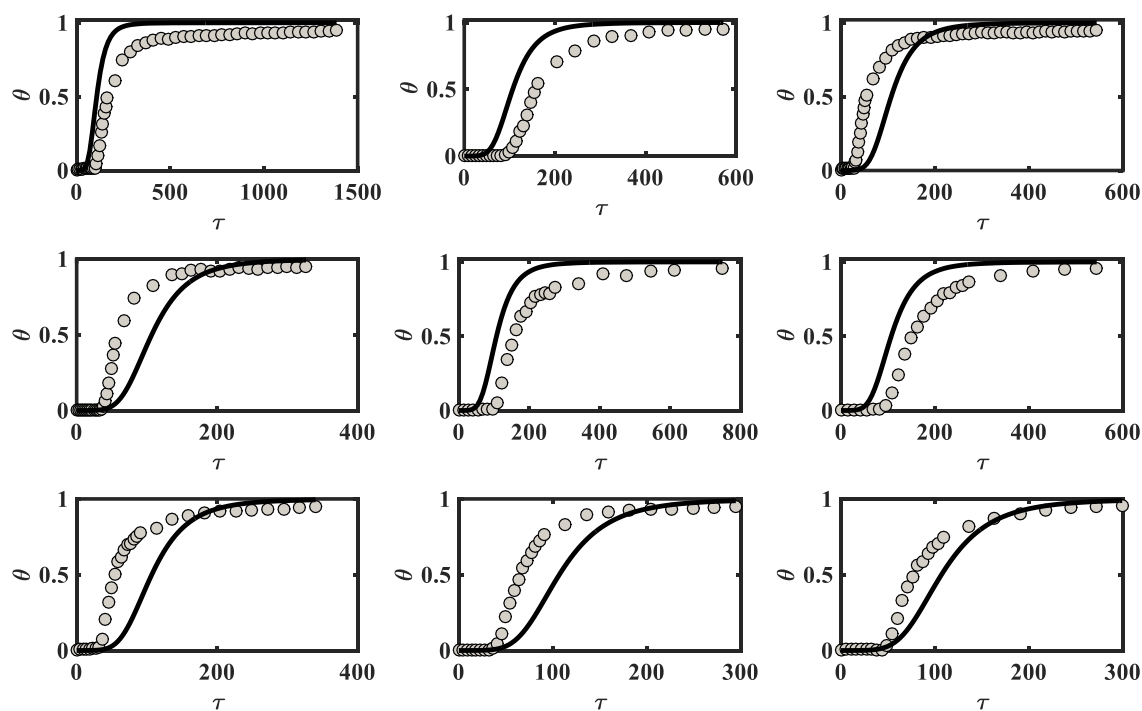


Figura A.2: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Freundlich acoplada ao modelo mecanicista.

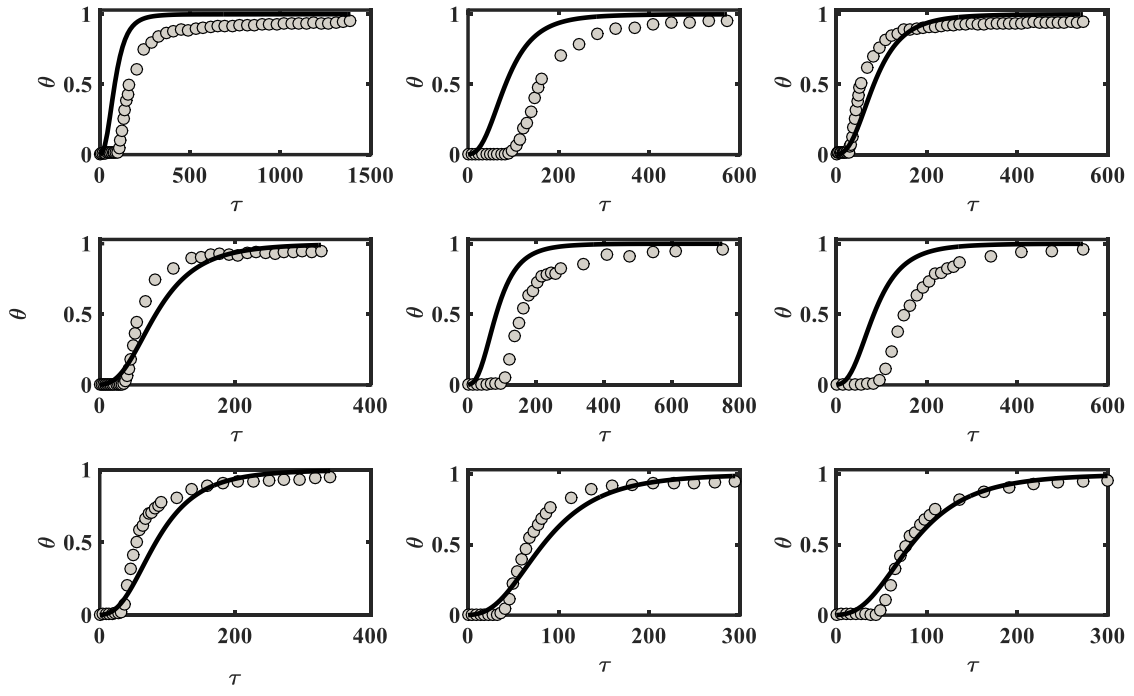
Caso 1



Caso 2



Caso 4



Caso 5

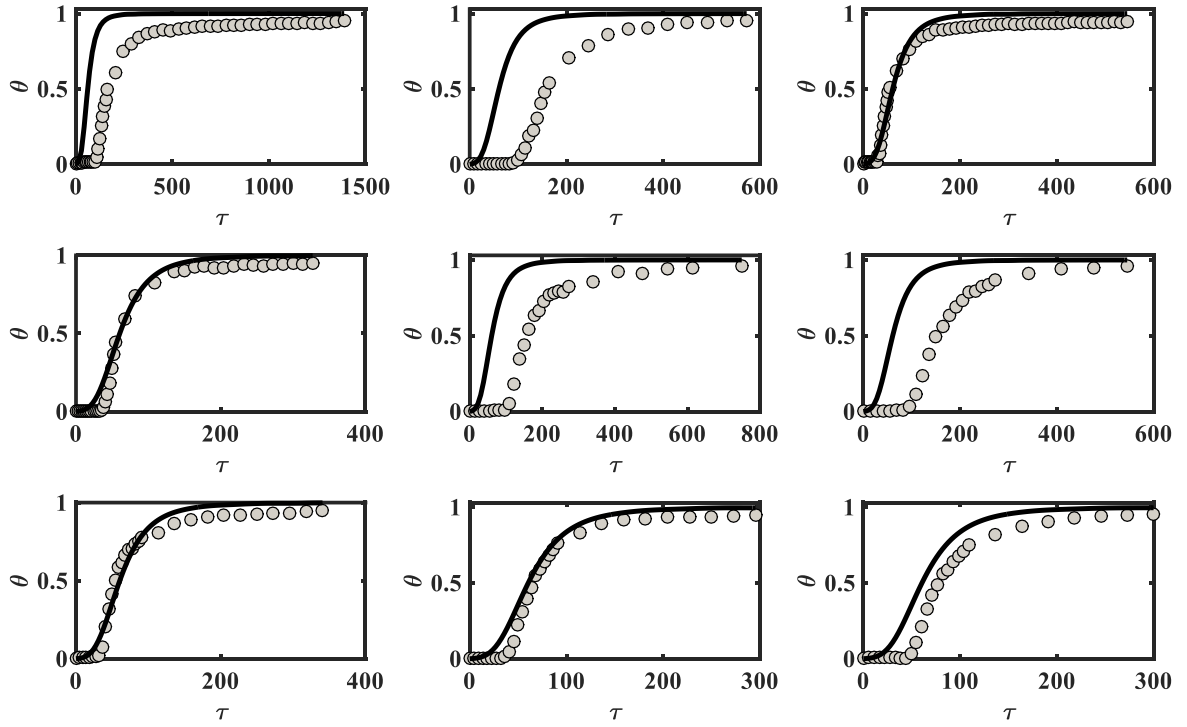
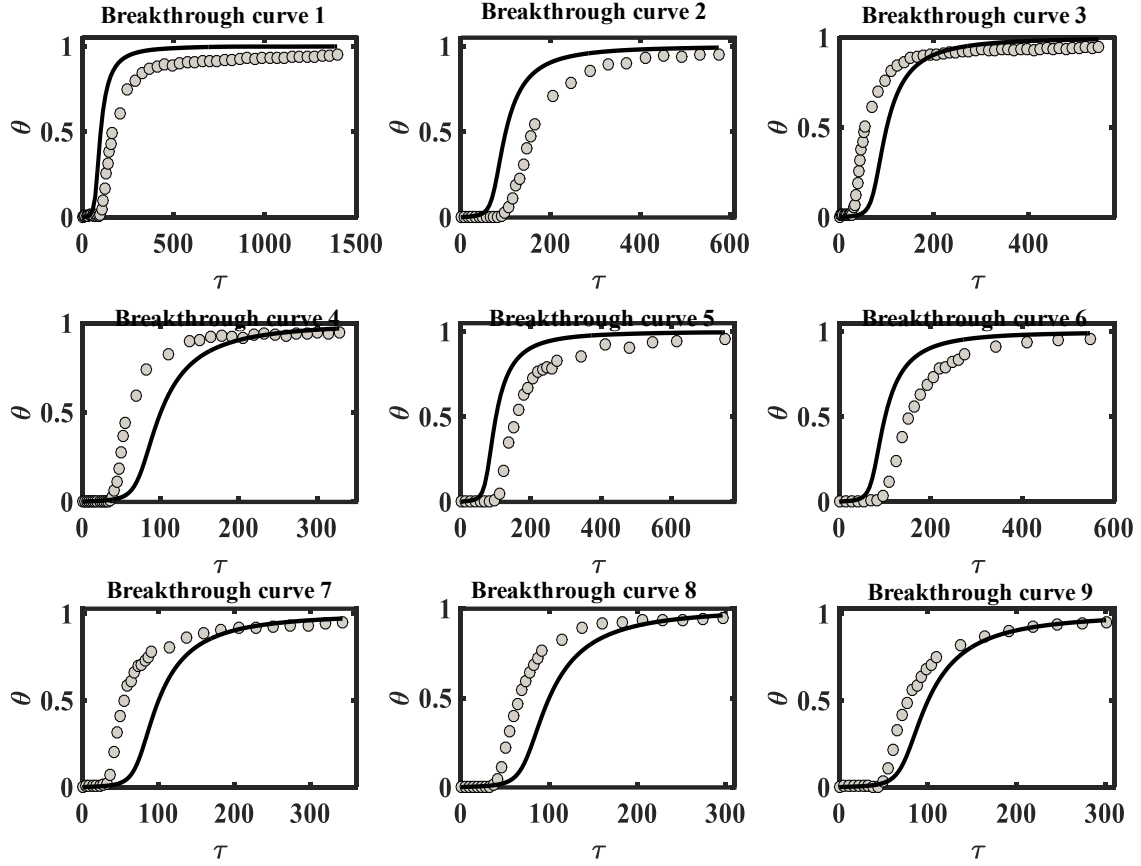


Figura A.3: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson acoplada ao modelo mecanicista.

Caso 1



Caso 2

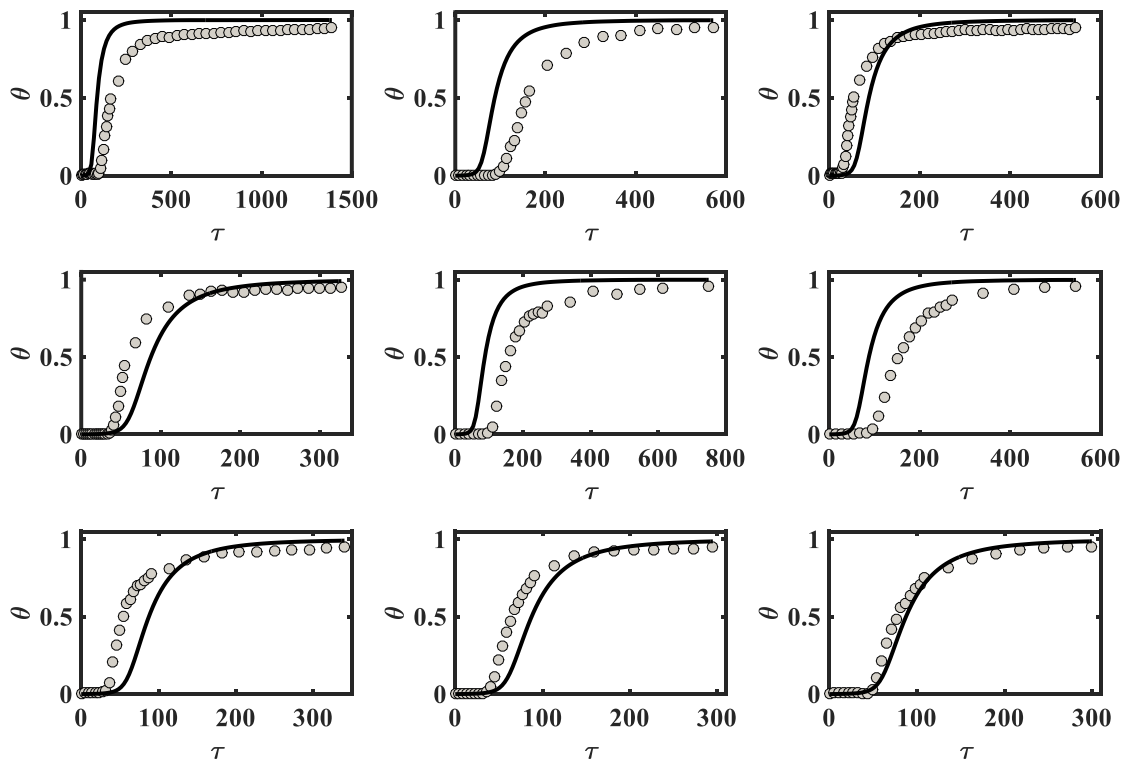
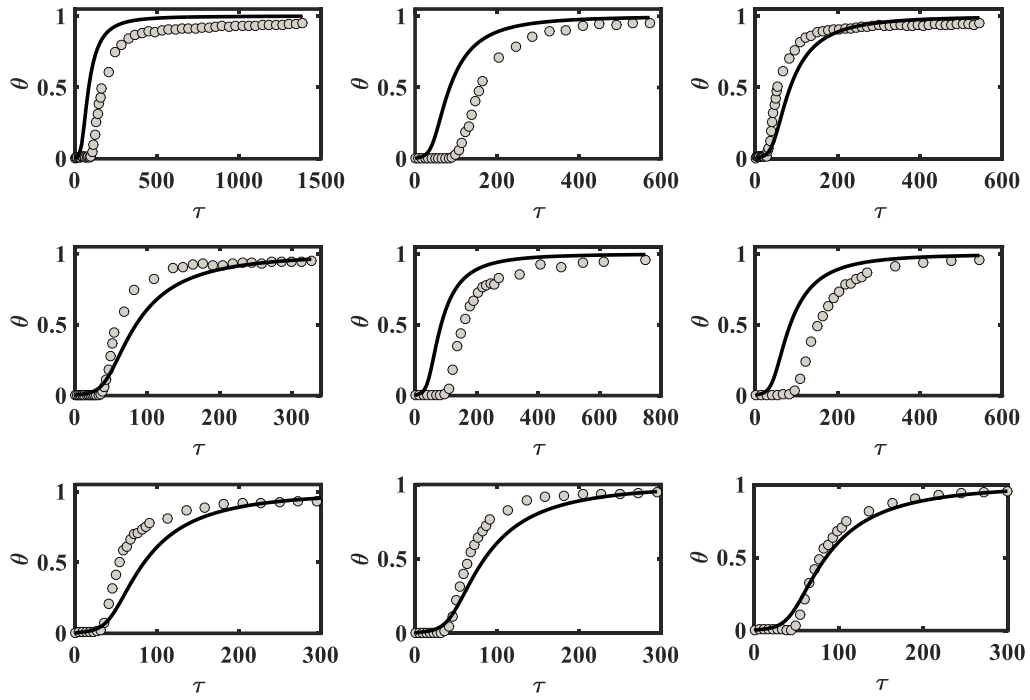
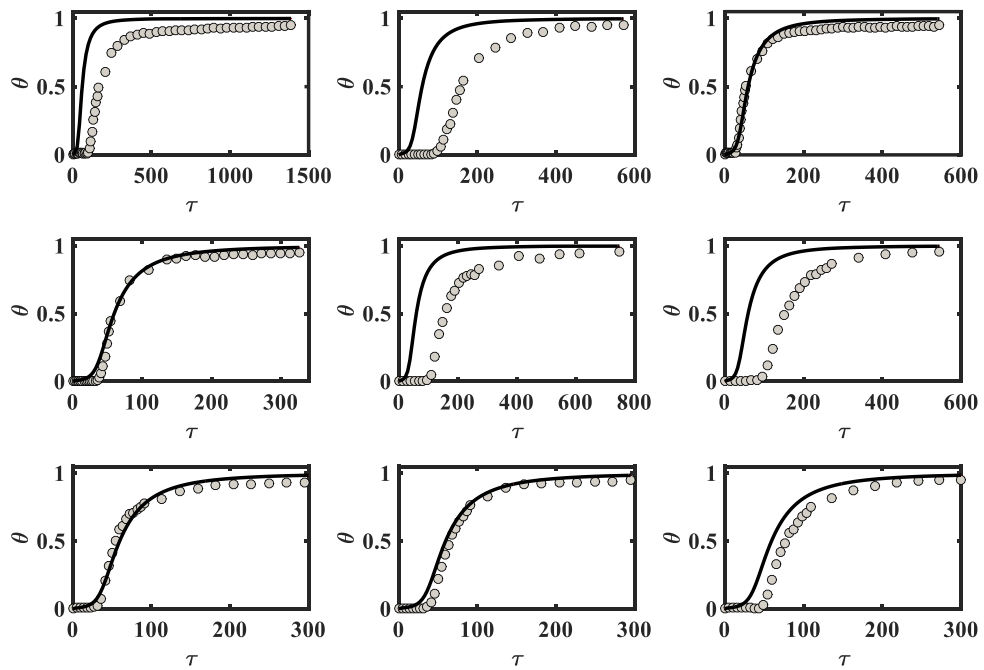


Figura C.4: Predições de curvas de ruptura utilizando a isoterma de Redlich-Peterson acoplada ao modelo mecanicista (cont.).

Caso 4



Caso 5



Parâmetros estimados para as nove curvas de ruptura.

Tabela A2. Parâmetros estimados com acoplamento modelo e isoterma de Langmuir

CR	ks	IC	kL	IC
1	0,07	Inf: 0,07 Sup:0,08	19,85	Inf:19,54 Sup:20,00
2	0,073	Inf:0,05 Sup:0,06	19,03	Inf:17,99 Sup:20,00
3	0,47	Inf:0,45 Sup:0,49	19,82	Inf:19,35 Sup:20,00
4	0,27	Inf:0,24 Sup:0,30	19,82	Inf:19,28 Sup:20,00
5	0,095	Inf:0,09 Sup:0,10	19,83	Inf:19,29 Sup:20,00
6	0,03	Inf:0,03 Sup:0,04	19,51	Inf:17,98 Sup:20,00
7	0,49	Inf:0,48 Sup:0,50	19,75	Inf:19,00 Sup:20,00
8	0,24	Inf:0,20 Sup:0,25	19,40	Inf:18,35 Sup:20,00
9	0,11	Inf:0,11 Sup:0,12	19,70	Inf:19,18 Sup:20,00

Tabela A3. Parâmetros estimados com acoplamento modelo e isoterma de Freundlich

CR	ks	IC	kf	IC	n	IC
1	0,01	Inf: 0,01 Sup:0,02	133,54	Inf:131,02 Sup:135,66	1,50	Inf: 1,48 Sup:1,50
2	0,02	Inf:0,016 Sup:0,018	118,96	Inf:116,51 Sup:121,03	1,49	Inf:1,46 Sup:1,50
3	0,02	Inf:0,016 Sup:0,018	46,22	Inf:45,23 Sup:47,10	1,50	Inf:1,48 Sup:1,50
4	0,05	Inf:0,052 Sup:0,054	44,79	Inf:44,09 Sup:45,30	1,50	Inf:1,49 Sup:1,50
5	0,02	Inf:0,017 Sup:0,018	118,27	Inf:116,64 Sup:120,17	1,49	Inf:1,47 Sup:1,50
6	0,022	Inf:0,021 Sup:0,023	114,21	Inf:112,45 Sup:115,96	1,49	Inf:1,47 Sup:1,50
7	0,035	Inf:0,04 Sup:0,05	42,54	Inf:47,52 Sup:48,96	1,49	Inf:1,47 Sup:1,50
8	0,04	Inf:0,03 Sup:0,04	48,27	Inf:57,08 Sup:58,69	1,49	Inf:1,47 Sup:1,50
9	0,04	Inf:0,03 Sup:0,04	57,85	Inf:57,08 Sup:58,69	1,49	Inf:1,47 Sup:1,50

Tabela A4. Parâmetros estimados com acoplamento modelo e isoterma de Redlich-Peterson.

CR	ks	IC	Krp	IC	ar	IC	b	IC
1	0,14	Inf: 0,13 Sup:0,14	0,96	Inf:0,95 Sup:0,95	5,44	Inf: 5,35 Sup:5,52	0,99	Inf:0,98 Sup:0,99
2	0,15	Inf:0,15 Sup:0,16	0,56	Inf:0,50 Sup:0,63	3,66	Inf:3,20 Sup:4,10	0,82	Inf:0,72 Sup:0,92
3	0,52	Inf:0,49 Sup:0,54	0,80	Inf:0,79 Sup:0,81	12,95	Inf:12,73 Sup:13,00	0,99	Inf:0,993 Sup:0,999
4	0,33	Inf:0,30 Sup:0,36	0,59	Inf:0,52 Sup:0,64	10,88	Inf:9,44 Sup:11,70	0,99	Inf:0,98 Sup:0,99
5	0,20	Inf:0,19 Sup:0,21	0,94	Inf:0,92 Sup:0,95	6,23	Inf:6,05 Sup:6,38	0,99	Inf:0,98 Sup:0,99
6	0,12	Inf:0,10 Sup:0,11	0,66	Inf:0,60 Sup:0,74	4,61	Inf:4,09 Sup:5,20	0,94	Inf:0,88 Sup:0,99
7	0,40	Inf:0,36 Sup:0,44	0,69	Inf:0,67 Sup:0,71	12,90	Inf:12,51 Sup:13,00	0,99	Inf:0,98 Sup:0,99
8	0,21	Inf:0,20 Sup:0,22	0,37	Inf:0,33 Sup:0,41	6,34	Inf:5,50 Sup:7,07	0,99	Inf:0,97 Sup:0,99
9	0,21	Inf:0,20 Sup:0,22	0,80	Inf:0,71 Sup:0,87	11,38	Inf:10,18 Sup:12,38	0,99	Inf:0,97 Sup:0,99

Parâmetros para aumento de escala usando fator K de aumento e grupos adimensionais

Tabela A5: Grupos adimensionais

$\theta = \frac{C}{Ce}; \tau = \frac{t}{t_{ref}}; \eta = \frac{z}{L}$	$Q = \frac{q}{q_r}; Pe = \frac{U_0 L}{D_{ax}}$
$K_s = k_s t_{ref} q_r^{\gamma-1}; t_{ref} = \frac{L}{U_0}$	$q_r = \frac{Ce}{\rho_L}; Q^* = \frac{q^*}{q_r}; K_L = k_L Ce$

$$\frac{L_2}{L_1} = K$$

$$\frac{D_2}{D_1} = K$$

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{\frac{L_2}{\Delta t}}{\frac{L_1}{\Delta t}} = \frac{L_2}{L_1} = K$$

$$\frac{Pe_2}{Pe_1} = \frac{\frac{U_2 L_2}{D_{ax,2}}}{\frac{U_1 L_1}{D_{ax,1}}} = \frac{U_2 L_2}{D_{ax,2}} \chi \frac{D_{ax,1}}{U_1 L_1} = \frac{U_2 L_2}{U_1 L_1} \frac{D_{ax,1}}{D_{ax,2}}$$

Considerando $D_{ax,1} = D_{ax,2}$

$$\frac{Pe_2}{Pe_1} = K^2$$

$$\frac{Ks_2}{Ks_1} = \frac{k_{s2} t_{ref,2} q_{r,2}^{\gamma_2-1}}{k_{s1} t_{ref,1} q_{r,1}^{\gamma_2-1}}$$

$$\frac{t_{ref,2}}{t_{ref,1}} = \frac{\frac{L_2}{U_2}}{\frac{L_1}{U_1}} = \frac{L_2}{L_1} \frac{U_1}{U_2}$$

$$t_{ref,2} = t_{ref,1}$$

$$L_2/L_1 = k$$

$$R_2/R_1 = K$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\pi * r_2^2 * L_2}{\pi * r_1^2 * L_1}$$

$$\text{Ficando } k^2 * k = k^3$$

Considerando:

– Mesmo mecanismo de transferência de massa, implica em $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$;

Portanto,

$$\frac{q_{r,2}^{\gamma_2-1}}{q_{r,1}^{\gamma_1-1}} = \frac{q_{r,2}^{\gamma-1}}{q_{r,1}^{\gamma-1}} = \left(\frac{\frac{Ce}{\rho_{L,1}}}{\frac{Ce}{\rho_{L,2}}} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\rho_{L,2}}{\rho_{L,1}} \right)^{\gamma-1}$$

Considerando mesmo fator de empacotamento entre as escalas

$$\rho_{L,2} = \rho_{L,1}$$

$$\frac{q_{r,2}^{\gamma-1}}{q_{r,1}^{\gamma-1}} = 1$$

$$\frac{Ks_2}{Ks_1} = \frac{ks_2}{ks_1}$$

$$\text{Supondo } ks_1 = ks_2$$

$$Ks_1 = Ks_2$$

$$KL_1 = KL_2$$

$$\frac{Q_{max,2}}{Q_{max,1}} = \frac{\frac{q_{max,1}}{q_{r,1}}}{\frac{q_{max,2}}{q_{r,2}}} = \frac{q_{max,1}}{q_{max,2}} \frac{q_{r,1}}{q_{r,2}}$$

$$\text{Supondo } q_{r,1} = q_{r,2} \text{ e } q_{max,1} = q_{max,2}$$

$$Q_{max,1} = Q_{max,2}$$



ENGINEERING SCIENCES

Diclofenac sodium adsorption on activated carbon: experimental, modeling and bayesian statistics

CAMILA S. DIAS, MARCELA ANDREA E. FRANCO, EMERSON C. RODRIGUES, JOSIEL L. FERREIRA, BRUNO M. VIEGAS, LILIANA A. FÉRIS, DIEGO C. ESTUMANO & EMANUEL N. MACÊDO

Abstract: The present study modeled the adsorption process of the drug diclofenac sodium on activated charcoal. For this purpose, a mass balance-based model was used considering a fixed bed column. The mass transfer rate in the solid phase was represented by a driving force model proposed in this study, and a gamma exponent with a range of $0 > \gamma \leq 2$ was assigned to the model. Different isotherms were adopted to represent the equilibrium at the solid/liquid interface: the Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson isotherms. The modeling was approached from the perspective of Bayesian statistics, and the Markov chain Monte Carlo method was used for parameter estimation. Model validation was performed with experimental data obtained under different operating conditions of initial concentration (C_0), adsorbent mass (W) and feed rate (Q). C_0 and Q were the ones that most influenced the increase in the amount of diclofenac adsorbed on the column. Model selection was performed using the Bayesian information criterion, which indicated that the coupling of the model with the Sips isotherm had the highest probability of representing the experimental breakthrough curves. The model was also able to predict different scenarios in which measurement information was not available.

Key words: Adsorption, drugs, diclofenac, modeling, MCMC, parameter estimation.

INTRODUCTION

Adsorption is a separation process based on the transfer of a certain substance in a fluid to a solid surface with adsorbent capacity (Ruthven 1984). Due to its advantageous operational simplicity, effectiveness and cost of implementation (Lv et al. 2021, Tatarchuk et al. 2021, Shamsudin et al. 2021), adsorption has become one of the most widespread alternatives in the effluent treatment scenario for the removal of so-called emerging pollutants (Nadour et al. 2019, Lonappan et al. 2019, Dang et al. 2020, Deemter et al. 2020).

This class of emerging contaminants includes various chemical species, such as personal care products, pesticides, flame retardants, pharmaceuticals and others. However, drugs deserve to be highlighted since their consumption, whether human or veterinary, has been increasing over the years (Mirzaee et al. 2021). There is also the aggravating factor of the generation of hospital and pharmaceutical effluents, which, together with the excretion of part of these substances produced by