



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**WILHAMIS FONSECA SOEIRO**

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS POR MCMC  
DE UM MODELO QUE DESCREVE A DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA  
COLUNA DE LEITO FIXO**

**BELÉM**

**2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**WILHAMIS FONSECA SOEIRO**

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS POR MCMC  
DE UM MODELO QUE DESCREVE A DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA  
COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre

Orientador: **Prof. Diego Cardoso Estumano**

Coorientador: **Prof. Bruno Marques Viegas**

BELÉM

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo (a)  
autor (a)**

---

S681m Soeiro, Wilhamis Fonseca.  
MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS  
PARÂMETROS POR MCMC DE UM MODELO QUE  
DESCREVE A DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA  
COLUNA DE LEITO FIXO / Wilhamis Fonseca Soeiro. — 2023.  
112 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano  
Coorientador(a): Prof. Dr. Bruno Marques Viegas  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Estimação de parâmetros. 2. Adsorção. 3. Curva de  
Ruptura. 4. Leito fixo . 5. Metais. I. Título.

CDD 660.28

---

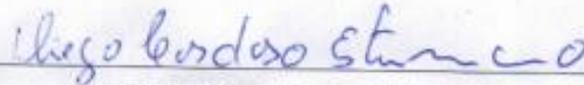
WILHAMIS FONSECA SOEIRO

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS POR  
MCMC DE UM MODELO QUE DESCREVE A DINÂMICA DE ADSORÇÃO  
EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO**

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 18/01/2023

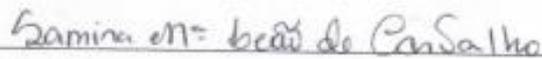
**BANCA EXAMINADORA:**



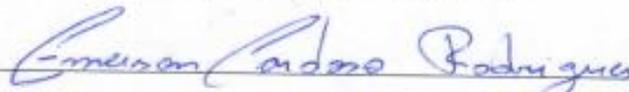
Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



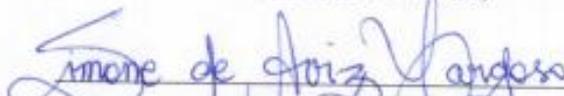
Prof. Dr. Bruno Marques Viegas  
(PPGEP/ITEC/UFPA – Coorientador)



Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues (FEQ/ITEC/UFPA)  
(UFPA - Membro)



Profa. Dra. Simone de Aviz Cardoso (FACB/OTEC/ICB/UFPA - Membro)

## **AGREDECIMENTOS**

Antes de tudo, primeiramente, agradeço a Deus por sua bondade e misericórdia, coisas das quais não mereço.

Aos meus pais Diene e Natanael, que sempre apoiaram, incentivaram e investiram na educação de seus filhos, apesar das dificuldades. Vocês são parte disso! Agradeço muito a vocês.

À minha irmã, que sempre foi minha parceira de memórias e da vida.

À toda minha Família, meus avós, tios, tias, primos, que de diversas formas me apoiaram, aconselharam, incentivaram e me ajudaram na minha vida acadêmica e pessoal. Se eu fosse citar cada contribuição, não haveria páginas para demonstrar minha gratidão.

Aos meus orientadores Diego Estumano e Bruno Viegas, que durante esse período do mestrado me ensinaram tanto e tornaram as coisas bem mais tranquilas e proveitosas. Muito obrigado.

À professora Samira Leão, coordenadora do PPGEQ, que de diversas formas me ajudou nesse período.

Aos amigos do Matcam, pela troca de experiências e por me ajudar no meu desenvolvimento nesse período.

À FAPESPA, pelo auxílio financeiro concedido.

# MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS POR MCMC DE UM MODELO QUE DESCREVE A DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO

WILHAMIS FONSECA SOEIRO

Orientador: Prof. Diego Cardoso Estumano

Coorientador: Prof. Bruno Marques Viegas

Área de concentração: Desenvolvimento de processos

## RESUMO

O tratamento de efluentes industriais é de extrema importância tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. A purificação da água de componentes poluentes, como metais e compostos orgânicos, para reuso no processo industrial pode ser considerada uma das principais aplicações deste campo. Sendo assim, há o interesse em modelar um dos processos de tratamento mais utilizados, a adsorção. Visando descrever a dinâmica do processo em uma coluna de adsorção, neste trabalho é utilizado a fim de comparação, o método das linhas e a função *pdepe* (*matlab*) para solucionar o modelo formado pelo balanço de massa na fase líquida, equação de força motriz linear (LDF) e a isoterma de Langmuir para o equilíbrio. Uma avaliação do modelo variando algumas condições de experimento foi realizada, a partir da qual observou-se resultados congruentes com aqueles encontrados na literatura. Além disso, foi realizada análise de sensibilidade do fenômeno em relação aos parâmetros: constante de Langmuir, Coeficiente de transferência de massa intrapartícula e coeficiente de dispersão axial. Posteriormente foi feita a estimação desses parâmetros usando a técnica de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC) utilizando dados experimentais encontrados na literatura. Por fim, de forma geral as estimativas foram boas o suficiente para representar a dinâmica de adsorção dos experimentos avaliados.

**Palavras-chave:** Estimação de parâmetros. Adsorção. Curva de ruptura. Leito fixo. Metais.

# **MODELING, SIMULATION AND ESTIMATION OF PARAMETERS BY MCMC OF A MODEL DESCRIBING THE ADSORPTION DYNAMICS IN A FIXED BED COLUMN**

WILHAMIS FONSECA SOEIRO

Advisors: Prof. Diego Cardoso Estumano

Prof. Bruno Marques Viegas

Research area: Process development

## **ABSTRACT**

The treatment of industrial effluents is extremely important for both the environment and human health. The purification of water from polluting components, such as metals and organic compounds, for reuse in the industrial process can be considered one of the main applications in this field. Therefore, there is interest in modeling one of the most used treatment processes, adsorption. Aiming to describe the dynamics of the process in an adsorption column, in this work the method of lines and the pdepe function (matlab) are used to solve the model formed by the mass balance in the liquid phase, linear driving force equation (LDF) and the Langmuir isotherm for equilibrium. An evaluation of the model varying some experiment conditions was carried out, from which results congruent with those found in the literature were observed. In addition, a sensitivity analysis of the phenomenon was carried out in relation to the parameters: Langmuir constant, intraparticle mass transfer coefficient and axial dispersion coefficient. Subsequently, these parameters were estimated using the Monte Carlo technique via Markov chain (MCMC) using experimental data found in the literature. Finally, in general, the estimates were good enough to represent the adsorption dynamics of the evaluated experiments.

**Keywords:** Parameter estimation. Adsorption. Breakthrough curve. Fixed bed. Metals.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                     | 16 |
| <b>1.1 Organização do trabalho</b> .....                      | 18 |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....                                      | 19 |
| <b>2.1 Objetivo geral</b> .....                               | 19 |
| <b>2.2 Objetivos específicos</b> .....                        | 19 |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                          | 20 |
| <b>3.1 Adsorção</b> .....                                     | 20 |
| 3.1.1 Adsorventes e metais pesados .....                      | 20 |
| 3.1.2 Modelos de transferência de massa .....                 | 21 |
| 3.1.3 Equilíbrio .....  | 23 |
| 3.1.4 Curva de ruptura .....                                  | 24 |
| <b>3.2 Problema inverso</b> .....                             | 25 |
| <b>4 PROBLEMA DIRETO</b> .....                                | 27 |
| <b>4.1 Equilíbrio de adsorção</b> .....                       | 27 |
| <b>4.2 Cinética de adsorção</b> .....                         | 29 |
| <b>4.3 Adsorção em Leito Fixo</b> .....                       | 32 |
| <b>5 PROBLEMA INVERSO</b> .....                               | 36 |
| <b>5.1 Problemas inversos e a inferência bayesiana</b> .....  | 36 |
| <b>5.2 Análise de sensibilidade</b> .....                     | 38 |
| <b>5.3 Monte Carlo via Cadeia de Markov - MCMC</b> .....      | 39 |
| <b>6 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO</b> ..... | 42 |
| <b>6.1 Modelo direto</b> .....                                | 42 |
| 6.1.1 Isoterma de Langmuir.....                               | 42 |
| 6.1.2 Modelo LDF .....  | 42 |
| 6.1.3 Balanço de Massa .....                                  | 44 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>6.2 Modelo direto adimensionalizado</b> .....   | 48  |
| <b>6.3 Método das linhas</b> .....   | 49  |
| <b>6.4 Função pdepe (Matlab)</b> .....   | 50  |
| 6.4.1. Equações diferenciais .....   | 51  |
| 6.4.2. Condições .....   | 52  |
| <b>6.5 Abordagem bayesiana</b> .....   | 53  |
| 6.5.1 Métricas Bayesianas .....  | 55  |
| <b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 56  |
| <b>7.1 Organização dos resultados</b> .....  | 56  |
| <b>7.2 Solução problema direto</b> .....   | 58  |
| <b>7.3 Análise de sensibilidade</b> .....  | 63  |
| 7.3.1 Ryu <i>et al.</i> (2021).....  | 64  |
| 7.3.2 Renu <i>et al.</i> (2020).....   | 66  |
| <b>7.4 Estimação de parâmetros</b> .....   | 67  |
| 7.4.1 Ryu <i>et al.</i> (2021).....  | 67  |
| 7.4.2 Renu <i>et al.</i> (2020).....   | 73  |
| 7.4.3 Outros casos.....  | 78  |
| 7.4.3.1 Abdolali <i>et al.</i> (2017).....   | 78  |
| 7.4.3.2 Jiang <i>et al.</i> (2020).....  | 82  |
| <b>8 CONCLUSÃO</b> .....   | 85  |
| <b>9 SUGESTÕES</b> .....   | 86  |
| APÊNDICE A - Variando o tamanho do passo utilizando os dados de Ryu <i>et al.</i> (2020) cobre.....  | 96  |
| APÊNDICE B - Variando o número de estados utilizando os dados de Ryu <i>et al.</i> (2020) cobre..... | 98  |
| APÊNDICE C - Análise de sensibilidade Renu <i>et al.</i> (2020) .....                                | 102 |
| APÊNDICE D - Parâmetros estimados.....   | 111 |

## LISTA DE FIGURAS

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 4.1</b>  | Classificação do equilíbrio de adsorção líquido-sólido.....                              | 27 |
| <b>Figura 4.2</b>  | Representação esquemática dos mecanismos de adsorção.....                                | 30 |
| <b>Figura 4.3</b>  | Representação da dinâmica do modelo HSDM com filme fluido (duas fases) .....             | 31 |
| <b>Figura 4.4</b>  | Representação esquemática do volume de controle adotado para realização do balaço.....   | 32 |
| <b>Figura 4.5</b>  | Representação da zona de transferência de massa.....                                     | 33 |
| <b>Figura 4.6</b>  | Progressão da zona de transferência de massa.....  | 34 |
| <b>Figura 5.1</b>  | Conceitos no processo de amostragem.....   | 41 |
| <b>Figura 6.1</b>  | Representação esquemática da adsorção monocamada.....                                    | 42 |
| <b>Figura 6.2</b>  | Representação da dinâmica do modelo LDF sem resistência de transferência externa.....    | 43 |
| <b>Figura 6.3</b>  | Representação esquemática do balanço de massa em uma coluna cilíndrica.....              | 44 |
| <b>Figura 6.4</b>  | Representação esquemática do balanço de massa nos contornos.....                         | 47 |
| <b>Figura 7.1</b>  | Solução do problema direto organização.....  | 56 |
| <b>Figura 7.2</b>  | Organização da análise de sensibilidade.....   | 56 |
| <b>Figura 7.3</b>  | Estimação primeira parte.....  | 57 |
| <b>Figura 7.4</b>  | Estimação segunda parte.....   | 57 |
| <b>Figura 7.5</b>  | Gráfico colorido de teta em função de tempo e espaço adimensionalizados.....             | 59 |
| <b>Figura 7.6</b>  | Gráfico da curva de ruptura gerada por MOL e pdepe para diversas quantidades de nós..... | 60 |
| <b>Figura 7.7</b>  | Gráfico de barras comparando os resultados obtidos por MOL e pdepe.....                  | 61 |
| <b>Figura 7.8</b>  | Análise da curva de ruptura variando o tamanho do leito.....                             | 62 |
| <b>Figura 7.9</b>  | Análise da curva de ruptura variando concentração inicial de soluto.....                 | 62 |
| <b>Figura 7.10</b> | Análise da curva de ruptura variando vazão.....  | 63 |
| <b>Figura 7.11</b> | Análise de sensibilidade Ryu <i>et al.</i> (2021) .....                                  | 65 |
| <b>Figura 7.12</b> | Processo de amostragem na estimação dos parâmetros do cobre. (2021)...                   | 68 |
| <b>Figura 7.13</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do cobre Ryu <i>et al.</i> (2021) .....          | 69 |

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
| <b>Figura 7.14</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do manganês Ryu <i>et al.</i> (2021) ..  | 70  |
| <b>Figura 7.15</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do níquel Ryu <i>et al.</i> (2021) .....   | 71  |
| <b>Figura 7.16</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do zinco Ryu <i>et al.</i> (2021) .....  | 72  |
| <b>Figura 7.17</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do cádmio Renu <i>et al.</i> (2020) .....  | 75  |
| <b>Figura 7.18</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do cobre Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 76  |
| <b>Figura 7.19</b> | Cadeias e curva de ruptura da estimação do cromo Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 77  |
| <b>Figura 7.20</b> | Curvas de ruptura Abdolali <i>et al.</i> variando L (F=10ml/min e C <sub>0</sub> =20mg/l).   | 79  |
| <b>Figura 7.21</b> | Curvas de ruptura Abdolali <i>et al.</i> variando F (L=21cm e C <sub>0</sub> =20mg/l) .....  | 81  |
| <b>Figura 7.22</b> | Curvas de ruptura Jiang <i>et al.</i> (2020): variando L - (F=15ml/min e C <sub>0</sub> =350mg/l), variando C <sub>0</sub> - (F=15ml/min e L=60cm) e variando F - (L=60cm e C <sub>0</sub> =350mg/l) ..... | 83  |
| <b>Figura A.1</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,1; w (σ) =0,1 e w (λ) =0,1.....   | 96  |
| <b>Figura A.2</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,05; w (σ) =0,05 e w (λ) =0,1.....   | 97  |
| <b>Figura B.1</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,05; w (σ) =0,08 e w (λ) =0,1 e número de estados: 8000.....   | 98  |
| <b>Figura B.2</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,05; w (σ) =0,08 e w (λ) =0,1 e número de estados: 15000.....  | 99  |
| <b>Figura B.3</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,05; w (σ) =0,08 e w (λ) =0,1 e número de estados: 25000 .....   | 100 |
| <b>Figura B.4</b>  | Estimação cobre com tamanho de passo: w (Pe) = 0,05; w (σ) =0,08 e w (λ) =0,1 e número de estados: 100000.....   | 101 |
| <b>Figura C.1</b>  | Análise de sensibilidade cobre variando vazão (C <sub>0</sub> =100mg/l e L=15cm) Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 102 |
| <b>Figura C.2</b>  | Análise de sensibilidade cobre variando tamanho do leito (C <sub>0</sub> =100 mg/l e F=5ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020). .....   | 103 |
| <b>Figura C.3</b>  | Análise de sensibilidade cobre variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 104 |
| <b>Figura C.4</b>  | Análise de sensibilidade cromo variando vazão (C <sub>0</sub> =100mg/l e L=15cm) Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 105 |
| <b>Figura C.5</b>  | Análise de sensibilidade cromo variando tamanho do leito (C <sub>0</sub> =100 mg/l e F=5ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020) .....  | 106 |

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| <b>Figura C.6</b> | Análise de sensibilidade cromo variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020) .....               | 107 |
| <b>Figura C.7</b> | Análise de sensibilidade cádmio variando vazão (C <sub>0</sub> =100mg/l e L=15cm) Renu et al (2020). .....                       | 108 |
| <b>Figura C.8</b> | Análise de sensibilidade cádmio variando tamanho do leito (C <sub>0</sub> =100 mg/l e F=5ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020) ..... | 109 |
| <b>Figura C.9</b> | Análise de sensibilidade cádmio variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu <i>et al.</i> (2020) .....              | 110 |

## LISTA DE TABELAS

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
| <b>Tabela 4.1</b>  | Classificação de isotermas.....  | 29  |
| <b>Tabela 6.1</b>  | Grupos adimensionais.....  | 48  |
| <b>Tabela 7.1</b>  | Condições de simulação.....  | 58  |
| <b>Tabela 7.2</b>  | Análise de convergência.....   | 60  |
| <b>Tabela 7.3</b>  | Condições utilizadas Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 66  |
| <b>Tabela 7.4</b>  | Valores da estimação de cada metal Ryu <i>et al.</i> (2021) .....  | 68  |
| <b>Tabela 7.5</b>  | Valores das métricas para cada metal Ryu <i>et al.</i> (2021) .....  | 73  |
| <b>Tabela 7.6</b>  | Valores da estimação para cada metal Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 74  |
| <b>Tabela 7.7</b>  | Valores das métricas para cada metal Renu <i>et al.</i> (2020) .....   | 74  |
| <b>Tabela 7.8</b>  | Condições experimentais. Abdolali <i>et al.</i> (2017) .....   | 78  |
| <b>Tabela 7.9</b>  | Valores das métricas para cada metal Abdolali <i>et al.</i> Variando L (F=10ml/min e C <sub>0</sub> =20mg/l) .....   | 80  |
| <b>Tabela 7.10</b> | Valores das métricas para cada metal Abdolali <i>et al.</i> variando F (L=21cm e C <sub>0</sub> =20mg/l) .....   | 82  |
| <b>Tabela 7.11</b> | Condições experimentais Jiang <i>et al.</i> (2020) .....   | 83  |
| <b>Tabela 7.12</b> | Valores das métricas para cada condição Jiang <i>et al.</i> (2020): variando L - (F=15ml/min e C <sub>0</sub> =350mg/l), variando C <sub>0</sub> - (F=15ml/min e L=60cm) e variando F - (L=60cm e C <sub>0</sub> =350mg/l) ..... | 84  |
| <b>Tabela D.1</b>  | Valores estimados Abdolali <i>et al.</i> variando L (F=10ml/min e C <sub>0</sub> =20mg/l).   | 111 |
| <b>Tabela D.2</b>  | Valores estimados Abdolali <i>et al.</i> variando F (L=21cm e C <sub>0</sub> =20mg/l). .....   | 111 |
| <b>Tabela D.3</b>  | Valores estimados para cada condição Jiang <i>et al.</i> (2020): variando L - (F=15ml/min e C <sub>0</sub> =350mg/l), variando C <sub>0</sub> - (F=15ml/min e L=60cm) e variando F - (L=60cm e C <sub>0</sub> =350mg/l). .....   | 112 |

## NOMENCLATURA

|                           |  |
|---------------------------|--|
| $A_T$                     | Área transversal do leito, $\text{cm}^2$ ou $\text{m}^2$                                       |
| $C$                       | Concentração, $\text{mg/l}$  |
| $C_0$                     | Concentração inicial do soluto, $\text{mg/l}$  |
| $D_{ax}$                  | Coefficiente de dispersão axial, $\text{cm}^2/\text{min}$                                      |
| $D_s$                     | Coefficiente de difusão superficial, $\text{cm}^2/\text{min}$                                  |
| $F$                       | Vazão volumétrica do efluente, $\text{ml/min}$   |
| $k_L$                     | Constante de Langmuir, $\text{l/mg}$   |
| $k_s$                     | Coefficiente de transferência de massa intrapartícula, $\text{min}^{-1}$                       |
| $J_{ij}$                  | Coefficiente de sensibilidade, --  |
| $L$                       | Tamanho do leito, $\text{cm}$  |
| $u$                       | Velocidade intersticial, $\text{cm/min}$   |
| $\bar{u}$                 | Amostra aleatória da distribuição uniforme auxiliar, --  |
| $q$                       | Quantidade adsorvida pela fase sólida, $\text{mg/g}$   |
| $\bar{q}$                 | Quantidade média adsorvida, $\text{mg/g}$  |
| $\bar{q}(P^*, P^{(t-1)})$ | Kernel de transição, --  |
| $q_{\max}$                | Quantidade máxima de adsorção, $\text{mg/g}$   |
| $q_s$                     | Quantidade/concentração de equilíbrio na superfície, $\text{mg/g}$                             |
| $q_r$                     | Quantidade de referência, $\text{mg/g}$  |
| $Q$                       | Quantidade adsorvida pela fase sólida adimensionalizada, --                                    |
| $Q^*$                     | Quantidade/concentração de equilíbrio na superfície adimensionalizada, --                      |
| $m_a$                     | Massa de adsorvente, $\text{g}$  |
| $\dot{n}_s$               | Fluxo devido a difusão superficial, $\text{mg}/(\text{min.cm}^2)$ ou $\text{g}/(\text{s.m}^2)$ |
| $\dot{n}_F$               | Fluxo devido a difusão no filme, $\text{mg}/(\text{min.cm}^2)$ ou $\text{g}/(\text{s.m}^2)$    |
| $N$                       | Número de nós na discretização, --   |
| $\mathbf{P}$              | Vetor de Parâmetros, --  |
| $\mathbf{P}^*$            | Vetor dos parâmetros candidatos, --  |
| $\mathbf{P}^{(t-1)}$      | Vetor de parâmetros com base no estado atual da cadeia, --                                     |
| $Pe$                      | Número de Peclet, --   |
| $t$                       | Coordenada temporal, $\text{min}$  |
| $t_s$                     | Tempo de saturação, $\text{min}$ ou $\text{s}$   |
| $t_b$                     | Tempo de ruptura, $\text{min}$ ou $\text{s}$   |
| $t_{\text{ref}}$          | Tempo de referência, $\text{min}$  |

|              |                                    |
|--------------|------------------------------------|
| $z$          | Coordenada espacial, cm            |
| $r_p$        | Raio da partícula adsorvente, cm   |
| $\mathbf{Y}$ | Vetor de medidas experimentais, -- |
| $w$          | Tamanho de passo, --               |

### LETRAS GREGAS

|                 |  |
|-----------------|--|
| $\alpha$        | Probabilidade de aceitação, --   |
| $\varepsilon_L$ | Porosidade, --   |
| $\varepsilon$   | Perturbação no parâmetro, --   |
| $\lambda$       | Constante adimensional de Langmuir, --                                 |
| $\sigma$        | Coefficiente de transferência de massa intrapartícula adimensional, -- |
| $\rho_L$        | Densidade do leito, g/l  |
| $\pi$           | Função de distribuição de probabilidade, --                            |
| $\tau$          | Tempo adimensional, --   |
| $\theta$        | Concentração adimensionalizada, --                                     |
| $\eta$          | Coordenada espacial adimensionalizada, --                              |

### SUBSCRITOS

|                  |   |
|------------------|---|
| $ij$             | Índice do coeficiente de sensibilidade          |
| $P_j$            | Índice do coeficiente de sensibilidade reduzido |
| $N_{\text{par}}$ | Número de parâmetros a serem estimados          |

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e o aumento na escala de produção nas sociedades têm causado um grande problema relacionado à qualidade da água disponível para a população (LI *et al.*, 2013; TRIPATHY; DIXIT; PANIGRAHI, 2022). Diversas fontes contaminantes podem ser citadas como causadoras dessa ameaça a potabilidade da água. Entre elas está a contaminação por metais pesados presentes nos efluentes residuais de indústrias, como as de fabricação de baterias, fundição, mineração, galvanoplastia entre outras (AHAMAD *et al.*, 2020; CECHINEL *et al.*, 2022; LINGAMDINNE *et al.*, 2016). Tais efluentes podem consistir em uma mistura de metais pesados como Pb, Cd, Ni, Cu e etc, que se descartados de maneira errônea se tornam uma séria ameaça à saúde humana (KARUNANIDHI *et al.*, 2022). Esses íons metálicos além de serem tóxicos aos seres humanos, não são biodegradáveis, ou seja, podem se acumular no corpo humano e ao longo de toda a cadeia alimentar. Entre as possíveis consequências da ingestão dessa água contaminada estão: irritação, dores de cabeça, dor de estômago, diarreia, bronquite crônica, câncer de pulmão, etc. (ALIDADADI *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2018; HOANG *et al.*, 2021; IDA; EVA, 2021; LINGAMDINNE *et al.*, 2016).

Vários processos de tratamentos são encontrados na literatura para sanar esse problema de águas contaminadas por metais. Entre eles estão: precipitação química (MA *et al.*, 2021; ZHAI *et al.*, 2021), troca iônica (MA *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2021), adsorção (RYU *et al.*, 2021), filtração por membrana (ALSHAHRIANI *et al.*, 2021; MENZEL *et al.*, 2021; MULUNGULUNGU; MAO; HAN, 2021), osmose reversa (AKIN *et al.*, 2011; LÓPEZ; GIBERT; CORTINA, 2021; MNIF *et al.*, 2017) e o tratamento eletroquímico (YANG *et al.*, 2022a). Muitos desses métodos apresentam altos custos operacionais e de capital. Entretanto, nesse aspecto a adsorção parece ser um dos métodos mais adequados e utilizados (WOŁOWIEC *et al.*, 2019) devido à sua alta eficiência, baixo custo e facilidade de operação.

A adsorção é um fenômeno de superfície em que uma espécie denominada adsorbato, um soluto (molécula/íon) presente em uma dada solução aquosa, é removida dessa e acumulada na superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente, em virtude de uma diferença de concentração ou potencial químico (RUTHVEN, 1984; MARIA, 2016). Isso acontece até que a concentração de soluto na fase fluida permaneça constante. Com isso, é considerado que o sistema entrou em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente  $q_{\max}$  é determinada.

Esse fenômeno pode ser classificado quanto a natureza do processo, nesse caso, a adsorção pode ser caracterizada como fisissorção ou quimissorção, dependendo do valor da

entalpia do fenômeno. Em relação a fisissorção, a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente é causada por forças de Van der Waalls que possuem intensidade relativamente fraca. A entalpia de adsorção no caso da fisissorção é geralmente inferior a 50 kJ / mol. Enquanto que a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, resultando em energias de interação na ordem de grandeza de entalpias de reações (> 50 kJ / mol). Entretanto, essa distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida é arbitrária e não é muito clara (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2021).

O desempenho da adsorção, por ser um fenômeno constituído de diversos mecanismos, depende de vários fatores físico-químicos. Dentre eles: a área superficial disponível no adsorvente, a temperatura, pH do meio, as propriedades do adsorvente e do adsorvato e a natureza do solvente (meio). Em relação às propriedades do adsorvato e adsorvente estão: seu peso molecular, estrutura molecular, tamanho molecular, que estão relacionadas com a área superficial disponível, e polaridade. Já quanto a temperatura, esta pode afetar a constante de velocidade de adsorção, a solubilidade, potencial químico do adsorvato, a difusão do adsorvato (por influenciar na viscosidade do solvente), o estado de equilíbrio da adsorção e pode favorecer a desobstrução de poros no interior da partícula adsorvente. Enquanto ao pH do meio, este está relacionado com a distribuição de carga superficial do adsorvente e a especiação química do adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RÁPÓ; TONK, 2021; STJEPANOVIĆ *et al.*, 2021).

Há vários adsorventes encontrados na literatura, podemos citar: compostos híbridos (LI *et al.*, 2021; SAMUEL *et al.*, 2021), carvão ativado (DÍAZ-BLANCAS *et al.*, 2020; SIVARETHINAMOHAN *et al.*, 2020), zeólita (FRANÇA *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022b), argila (KHALFA *et al.*, 2021), polímeros (AZAD *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2022; YANG; LIU, 2021), biochar (IAMSAARD *et al.*, 2022; MÓDENES *et al.*, 2021; THANGAGIRI *et al.*, 2022) e biomassa (DANISH *et al.*, 2021; SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL, 2020; VERA *et al.*, 2021).

Portanto, a adsorção é uma importante operação unitária para tratamento de efluentes contaminados, que como observado por Patel (2021) apresenta ótimo desempenho se utilizada em processo contínuo em colunas de leito fixo, onde se aproveita melhor o adsorvente. Sendo assim, a modelagem, simulação e análise da influência dos parâmetros operacionais desse processo passa a ter uma grande relevância para os interessados em prever a dinâmica da adsorção e obter a maior eficiência possível no processo.

Quando tratamos de problemas inversos, e temos o conhecimento da estrutura do modelo, solucionar estes passa pela estimação dos parâmetros que os constituem. Com isso, utilizando-se das informações dos dados experimentais e da estrutura matemática do modelo é possível estimar os valores dos parâmetros que melhor liga o modelo aos dados. Há diversas formas de abordagens para realizar essa estimação, entre elas a estatística utilizando-se do conhecimento a prior (abordagem bayesiana). Ou seja, utilizar-se do conhecimento prévio que já possuímos sobre certo parâmetro o que se demonstra ser uma grande vantagem em relação às outras técnicas de estimação (SCHWAAB; PINTO, 2007; ORLANDE, 2011).

Dessa forma, neste trabalho é utilizado uma abordagem estatística bayesiana para estimar os parâmetros envolvidos no modelo obtido do balanço de massa na coluna, isoterma de Langmuir e hipótese LDF, para os dados experimentais de Ryu *et al.* (2021) e Renu *et al.* (2020), que descrevem a adsorção monocomponente de metais pesados. A estimação é feita usando o algoritmo Metropolis-Hastings no método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MH-MCMC) e o problema direto é solucionando através do Método das linhas (MOL).

## 1.1 Organização do trabalho

No capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica sobre alguns tópicos importantes do trabalho como: O uso da hipótese LDF, a utilização do modelo para adsorção em coluna partindo do balanço de massa, adsorventes e isothermas mais utilizadas na adsorção de metais pesados e trabalhos que utilizaram a técnica MCMC.

No capítulo 4 é apresentado de forma mais conceitual o problema direto, adsorção em coluna de leito fixo, como se dá a integração entre o equilíbrio de adsorção, cinética e a dinâmica no leito

No capítulo 5 são apresentados alguns conceitos de problemas inversos, como: do que se trata os problemas inversos, técnicas utilizadas, a abordagem Bayesiana dentro desse campo, análise de sensibilidade e a técnica de amostragem MCMC-Metropolis-Hastings.

No capítulo 6 é desenvolvido o modelo através dos mecanismos considerados, conceitos, hipóteses levantadas, balanço de massa e discretização utilizando o método das linhas, além da utilização da function pdepe (*matlab*) e da amostragem.

No capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos e a discussão sobre esses na solução direta do problema, análise de sensibilidade e estimação dos parâmetros.

No capítulo 8 e no capítulo 9 são apresentadas, respectivamente, as conclusões e sugestões do que pode ser realizado a fim de dar prosseguimento a esta linha de pesquisa.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é analisar a modelagem e simulação da adsorção de metais pesados em um leito fixo utilizando um modelo matemático baseado em balanços de massa e hipóteses sobre o fenômeno. Além disso, busca-se estimar os parâmetros necessários para descrever com precisão os dados experimentais avaliados.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o modelo matemático composto pelo balanço de massa na coluna, isoterma de Langmuir e hipótese LDF;
- Comparar as soluções obtidas por MOL e pdepe;
- Fazer a análise da solução direta variando-se as condições (vazão, concentração inicial e tamanho de leito);
- Realizar a análise de sensibilidade do fenômeno em relação aos parâmetros a serem estimados;
- Estimar os parâmetros para os dados experimentais de Ryu *et al.* (2021) e Renu *et al.* (2020) entre os outros dados encontrados na literatura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Adsorção

##### 3.1.1 Adsorventes e metais pesados

Diversos tipos de materiais são encontrados e utilizados como adsorventes na literatura, tais como: carvão ativado, bioadsorventes, materiais de caráter misto e modificados, entre outros.

Di *et al.* (2022) estudaram a adsorção para a remoção de metais pesados  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  da drenagem ácida de minas (AMD) utilizando como adsorvente uma rocha sedimentar chamada lignite e a lignite magneticamente modificada (MML). Esta modificação se justifica pelo fato de que com isso há uma melhor dessorção posterior a adsorção dos metais da AMD. Contudo, houve também um aumento na capacidade de adsorção deste adsorvente com esta modificação. Por fim, observou-se que a lignite magneticamente modificada é uma opção para adsorver metais presentes em AMD. A capacidade máxima de adsorção de lignite foi de 13,3618 mg/g, 14,7929 mg/g e 17,5274 mg/g, respectivamente para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ , e as capacidades máximas de adsorção de MML foram de 16,2127 mg/g, 15,8053 mg/g e 18,3870 mg/g, seguindo a mesma ordem.

Liu *et al.* (2022) utilizaram como adsorventes o biocarvão preparado a partir de caule e folha de bananeira. Estes foram avaliados para diversos valores de concentração de metal de  $\text{Pb}^{+2}$  (10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 mg/g) e de  $\text{Cd}^{+2}$  (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 mg/g). A adsorção de  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  atingiu o equilíbrio após 11h e 3h 20 min, respectivamente, resultando em capacidades máximas de adsorção de 302,2 e 32,03 mg/g. Os valores ótimos de pH de adsorção foram 5 e 8 para  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ , respectivamente.

Ryu *et al.* (2021) avaliaram o material de sílica mesoporosa (SBA-15) modificada através de carregamento de manganês e enxerto de amina (MN-SBA), buscando assim maior seletividade e capacidade do processo de adsorção em relação aos íons cobre. Além da granulada por ácido algínico (GMN-SBA) que facilita a regeneração e o processo de separação na coluna. Com isso, realizou experimentos de adsorção de metais pesados em batelada utilizando MN-SBA e GMN-SBA em experimento mono, e multicomponente de metais pesados em coluna de leito fixo utilizando GMN-SBA.

Bimbo *et al.* (2021) estudaram e avaliaram a utilização dos carvões ativados AX-21, TE7 e MOF MIL-101 (estrutura metal-orgânico em material poroso) como alternativa de armazenamento e transporte de metano, uma vez que utilizando o gás natural adsorvido (ANG) o problema de baixa densidade deste em temperaturas ambientes é contornada. Não precisando assim de grandes e pesados cilindros para o manter comprimido em veículos que o usam como combustível.

França *et al.* (2021) avaliaram a adsorção dos metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em batelada e em coluna de leito fixo de uma estrutura porosa intercrystalina hierárquica resultante do revestimento in-situ de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  com zeólita A.

Naidu e Mathews (2021), por exemplo, utilizaram o modelo de LDF para a adsorção de dois contaminantes presentes em água, Fenol e 2,4-diclorofenol (DCP) usando como adsorvente carvão ativado granular em leitos estratificados, ou seja, com diferentes tamanhos de partículas e geometrias.

### 3.1.2 Modelos de transferência de massa

Na literatura existem diversos modelos matemáticos que buscam explicar a transferência de massa na adsorção entre as fases líquida e sólida.

Di *et al.* (2022) avaliaram e compararam os modelos de Elovich, pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula na adsorção de metais pesados presentes em AMD por lignite e lignite magneticamente modificada. Os resultados mostraram que a equação cinética de pseudo primeira ordem foi a que melhor ajustou a adsorção de metais pesados por lignite, indicando um caráter de fissorção, enquanto que a equação pseudo segunda ordem foi a que melhor descreveu a adsorção por lignite magneticamente modificada, indicando um caráter de quimissorção do fenômeno.

Liu *et al.* (2022) avaliaram os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula na adsorção em batelada de  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  em biocarvão. Os resultados mostraram que a equação pseudo segunda ordem foi a que melhor ajustou aos dados experimentais para ambos os metais, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,99.

Russo *et al.* (2015) desenvolveram um modelo que inclui balanços nas fases sólida e líquida na adsorção em batelada de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em compostos de sílica. Este modelo leva em consideração três meios de transporte de soluto: o filme líquido externo, o meio líquido interno

(nos poros) e o meio sólido (partícula). O modelo é composto por dois balanços: um referente ao transporte no filme externo que gera uma equação diferencial ordinária (EDO) e outro referente à partícula que leva em consideração o transporte combinado de duas fases - líquido presente nos poros da partícula e parte sólida da partícula - e gera uma equação diferencial parcial (EDP). Este modelo obteve bons ajustes aos dados experimentais ( $R^2=0,97$ ).

A aproximação de LDF tem sido amplamente utilizada para simplificar a expressão matemática rigorosa que define o processo de adsorção em coluna de leito empacotado contínuo, em vários trabalhos.

Em um estudo recente de Naidu e Mathews (2021), foi desenvolvido um modelo LDF que considera a distribuição do tamanho das partículas de adsorvato (PSD) dentro do adsorvente, para estudar a dinâmica de adsorção em leito fixo com diferentes geometrias e camadas de partículas de diferentes tamanhos. O modelo forneceu previsões precisas da dinâmica de adsorção com esforço computacional reduzido.

Em outro estudo, Bimbo *et al.* (2021) ignoraram os processos de limitação de taxa externa e assumiram que a maior resistência à transferência de massa vem de canais estreitos em microporos, e utilizaram o modelo LDF, obtendo um bom ajuste aos dados cinéticos.

França *et al.* (2021) avaliaram o modelo que utilizou a isoterma de Langmuir e a abordagem LDF para os adsorventes que apresentaram melhor desempenho no experimento de adsorção em lote (FB1-95 e FB2-95), obtendo também um bom ajuste aos dados.

Vera *et al.* (2021) modelaram a adsorção de paracetamol em uma coluna de leito fixo utilizando bagaço de cana de açúcar como adsorvente. Foram utilizados modelos empíricos para descrever a curva de ruptura: Thomas, dose-resposta modificado, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wang e Wolbourska, dentre os quais, o modelo de dose-resposta modificado obteve os melhores ajustes ( $R^2>0,91$ ). Entretanto, os autores também avaliaram um modelo composto pela abordagem de Brinkman-Forchheimer, a qual inclui as equações da continuidade e de Navier-Stokes para simular o fluxo da solução de paracetamol no leito. Além da EDP oriunda do balanço de massa na coluna onde foi também considerada a abordagem LDF para a transferência de soluto para o adsorvente. Este modelo teve bom ajuste aos dados experimentais tendo em média o erro entre os pontos experimentais e previstos de 1,5%, 7,03% e 5,98% para os experimentos com comprimento de coluna em 23cm, 33cm e 43cm, respectivamente.

Ryu *et al.* (2021) aplicaram a abordagem LDF e as isotermas de Langmuir e Langmuir estendido para modelar a adsorção de metais pesados (Cu, Zn, Ni e Mn) em SBA-15 granular multi-modificado. O modelo proposto obteve bons ajustes aos dados experimentais, apesar de desconsiderar a dispersão radial.

Kaur, Gupta e Bhunia (2020) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> em uma coluna de leito fixo de carvão ativado produzido a partir de resíduos de PET. A análise das isotermas sugeriu uma natureza heterogênea da superfície e predominância da fisissorção, e o modelo proposto combinou a EDP do balanço de massa na coluna com a cinética química LDF, descrevendo bem o comportamento da dinâmica de adsorção.

De Carvalho *et al.* (2019) também obtiveram bons resultados na adsorção de íons de sulfato em uma coluna de Amberlyst A21. Já Karimi *et al.* (2020) descreveram a dinâmica de adsorção de CO<sub>2</sub> em coluna de carvão ativado sintetizado a partir de derivados de resíduos sólidos municipais. Ambos os trabalhos utilizaram a abordagem LDF e obtiveram resultados promissores.

Silva *et al.* (2010) estudaram a biossorção multicomponente de Cr<sup>+3</sup> e Cu<sup>+2</sup> por algas do tipo sargassum sp em um reator de coluna de leito fixo. Entre as isotermas avaliadas, a Langmuir com inibição obteve melhor ajuste aos dados experimentais. O modelo proposto desconsiderou a dispersão axial e radial e considerou a abordagem LDF, proporcionando uma boa descrição da dinâmica de adsorção por este modelo.

### 3.1.3 Equilíbrio

Isotermas utilizadas em alguns trabalhos encontrados na literatura para descrever o equilíbrio na fronteira da mudança de fase (sólido-líquido):

Zhuang; Zhu e Wang (2021) avaliaram a adsorção de Co<sup>+2</sup> em um composto de quitosana/celulose e obteve graus de ajuste iguais a 0,98 e 0,89 respectivamente, para a isoterma de Langmuir e Freundlich.

No trabalho de Verma *et al.* (2022), a Isoterma de Langmuir teve o melhor ajuste ( $R^2 = 0,999$ ) para a adsorção de Hg<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup> em monocompósito de óxido de grafeno-quitosana do que os modelos de Henry, Freundlich e Temkin.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubin-Radushkivich foram avaliados na adsorção de Pb<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup> em biocarvão estudado pelos autores Liu *et al.* (2022), no entanto,

dentre esses a isoterma de Langmuir melhor se ajustou aos dados de  $Pb^{+2}$  e Freundlich para os de  $Cd^{+2}$

Ryu *et al.* (2021) obtiveram bons ajustes aos dados experimentais da adsorção monocomponente de metais pesados (Cu, Zn, Ni e Mn) em SBA-15 granular multi-modificado utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich ( $R^2 > 0,99$ ). Além de ter bons ajustes também com a isoterma estendida de Langmuir para adsorção multicomponente.

Di *et al.* (2022), avaliaram as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de metais pesados em lignite e lignite modificada, entre as quais a isoterma de Langmuir melhor descreveu os dados experimentais obtendo um valor de  $R^2$  superior a 0,98 para todos os experimentos avaliados.

### 3.1.4 Curva de ruptura

No estudo de Khalfa *et al.* (2021), foram avaliados os modelos Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams e dispersão de advecção (ADR) para representar a curva de ruptura do experimento de adsorção de metais pesados (Pb, Cr e Cd) em um leito fixo de argila calcinada. Os autores concluíram que os modelos de Yoon-Nelson e Thomas são adequados para modelar a adsorção na coluna. No entanto, o modelo ADR, que foi avaliado separadamente, também apresentou bom desempenho, segundo as métricas  $R^2$ , soma residual dos quadrados (SSE) e raiz do erro quadrático médio (RMSE).

Escudero-Onãte, Poch e Villaescusa (2017) optaram por desconsiderar a influência da dispersão axial no processo de adsorção multicomponente de metais em resíduos de caules de uvas. Uma das justificativas foi simplificar o modelo para torná-lo solucionável. Observou-se bons resultados desta abordagem.

Por sua vez, Piazzoli e Antonelli (2018) também negligenciaram o efeito da dispersão axial no estudo da adsorção de micropoluentes em carvão ativado granular. Entretanto, seu modelo levou em consideração o balanço na partícula para descrever o mecanismo de difusão superficial, diferentemente do presente trabalho, que simplifica os mecanismos de cinética de adsorção na abordagem da LDF. O trabalho de Piazzoli e Antonelli (2018) apresentou resultados satisfatórios quanto ao modelo utilizado.

Na mesma linha, Kannan, Pal e Banat (2020) obtiveram bons resultados na adsorção em coluna de ânions de Ácido Orgânico Total (TOA) da solução de Metildietanolamina (MDEA) usando adsorvente composto de argila híbrida de Alginato de Cálcio Bentonita (CAB).

Por fim, Bourneuf et al. (2016) empregaram um modelo semelhante ao proposto neste trabalho para descrever a adsorção e dessorção monocomponente de micropoluentes presentes em água, utilizando carvão ativado. O modelo considerou a dispersão axial e a cinética de adsorção LDF, e os resultados obtidos foram satisfatórios.

### **3.2 Problema inverso**

Oliveira *et al.* (2018) visaram a estimação de parâmetros em adsorção usando um sistema cromatográfico com uma coluna para separação de glicose e frutose. O problema inverso foi resolvido utilizando dados experimentais e o método Markov Chain Monte Carlo, usando a priori descrita como uma distribuição uniforme entre os valores mínimos e máximos estabelecidos para cada parâmetro. Neste trabalho é também comparada a técnica MCMC com duas técnicas estocásticas, o Algoritmo de Colisão de Partículas (PCA - Particle Collision Algorithm), e o Algoritmo de Otimização por Enxame de Partículas (PSO - Particle Swarm Optimization). Fazendo-se uma comparação crítica entre a solução via inferência Bayesiana e via minimização da função objetivo com métodos estocásticos, chegou-se à conclusão que a abordagem bayesiana obteve uma proposta mais vantajosa na estimação dos coeficientes nesse fenômeno.

No trabalho apresentado por Costa e Naveira-Cotta (2019) foi utilizado problema inverso na estimativa de coeficientes cinéticos das diversas etapas da síntese de biodiesel em micro reatores. Alguns pontos relevantes a se destacar foram: a utilização de um modelo simplificado pela abordagem de Equações Integrais Acopladas (CIEA) para as estimações, utilização de medidas simuladas a partir de um modelo mais completo (3D-não linear acoplado) que estava sendo solucionado por GITT e por fim o problema inverso foi resolvido usando o método Markov Chain Monte Carlo, usando uniformes a priori não informativas. Com isso, os resultados obtidos com medidas simuladas mostraram que o método MCMC em conjunto com o modelo de diferencial concentrado reduzido foi capaz de fornecer estimativas precisas e estáveis para os seis coeficientes cinéticos desconhecidos.

Da Silva *et al.* (2021) utilizaram-se da técnica MCMC para estimar parâmetros de um modelo que descreve o tratamento de câncer através de aquecimento de células tumorais por

diodo laser, a fim de torna-las mais suscetíveis a outros tratamentos ou matá-las diretamente. Nesse trabalho o tratamento era composto por 4 fases, sendo o aquecimento a mais importante da pesquisa e acontecendo na terceira etapa. Os dados utilizados para fase do aquecimento foram gerados a partir de um modelo mais complexo que contabilizava a participação da convecção natural. Para a solução do problema de estimação dos parâmetros durante o aquecimento, um modelo reduzido concentrado foi usado em substituição ao modelo completo. Com isso foi utilizada também a abordagem do Modelo de Erro de Aproximação na qual um modelo reduzido é usado para a solução do problema direto no algoritmo de Metropolis-Hastings e os erros entre as soluções do modelo mais complexo e o simplificado são modelados estatisticamente e adicionados ao modelo de erro de medição.

Kumar *et al.* (2018) utilizaram redes neurais como estratégia para reduzir o esforço computacional na estimação de parâmetros na transferência de calor conjugado tridimensional estacionário em um cilindro de teflon. O estudo comparou os resultados do modelo direto proposto com a rede neural, em relação aos parâmetros e aos dados, e obteve bons resultados com esta última. Com isso, os pesquisadores estimaram o coeficiente de transferência de calor e a geração de calor usando a técnica MCMC-MH, utilizando uma rede neural treinada em substituição ao modelo direto, que também obteve bons resultados na estimação dos parâmetros.

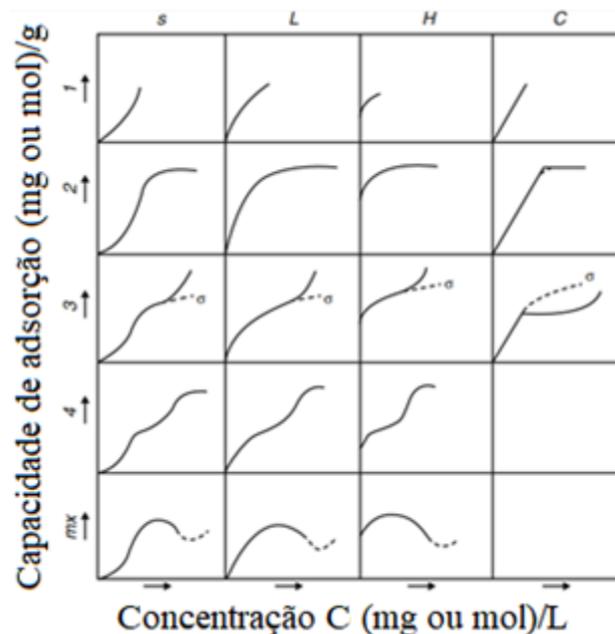
## 4 PROBLEMA DIRETO

O fenômeno em estudo se refere a adsorção monocomponente de metais pesados em uma coluna de leito fixo, com isso, é necessário ter em mente os diversos processos que o compõem, como se dá a transferência de massa da fase líquida para o adsorvente, qual é a relação que descreve o equilíbrio de adsorção na superfície da partícula, todas as hipóteses para cada mecanismo e balanço de massa que é realizado no problema e suas condições nos contornos e inicial.

### 4.1 Equilíbrio de adsorção

Um dos fatores a serem considerados na análise do fenômeno de adsorção é a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, bem como a natureza dessa interação. Para descrever essa dinâmica, é possível obter experimentalmente gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvido pela fase sólida ( $q$ ) com a concentração de soluto na fase fluida ( $C$ ), que podem ser representados por equações matemáticas que relacionam essas duas variáveis. Como as condições desses experimentos ocorrem em temperatura constante, as equações que descrevem o equilíbrio de adsorção são chamadas de isotermas. No caso da adsorção em fase líquida, o equilíbrio pode ser classificado em diferentes tipos, que são ilustrados na Figura 4.1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; PICCIN *et al.*, 2017).

Figura 4.1 – Classificação do equilíbrio de adsorção líquido-sólido.



Fonte: Giles et al (1960)

A partir da Figura 4.1, pode-se classificar as isotermas em 4 classes de acordo com a inclinação inicial que possuem, conforme proposto por Giles *et al.* (1960): isotermas de orientação vertical (S), isotermas normais ou de Langmuir (L), isotermas de alta afinidade (H) e isotermas de partição constante (C). Cada classe de isotermas é identificada por um formato específico de curva de equilíbrio.

Na prática, a curva S geralmente surge quando três condições são satisfeitas: (a) a molécula de soluto é monofuncional; (b) há uma atração intermolecular moderada, levando a um empacotamento vertical em arranjo regular na camada adsorvida; e (c) há uma forte competição por locais de substrato, de moléculas do solvente ou outra espécie adsorvida.

As isotermas de classe L são mais comumente encontradas em adsorção em solução aquosa e possuem as seguintes características: (a) as moléculas adsorvidas formam uma monocamada plana, ou (b) são sistemas com substrato e soluto polarizado. Esse tipo de isoterma indica que a adsorção ocorre devido a forças relativamente fracas, como as forças de van der Waals.

A classe H representa uma elevada afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Mesmo em condições onde a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida é reduzida, há uma significativa capacidade de adsorção. Esse comportamento difere-se daquilo que é observado na classe L. Este tipo de isoterma sugere a ocorrência de quimissorção e adsorção por forças eletrostáticas. Em experimentos realizados com altas concentrações, uma redução destas não influencia na capacidade de adsorção.

A classe C apresenta uma forma linear, devido à constância do coeficiente de partição (razão entre a quantidade adsorvida e a concentração do soluto em equilíbrio). Esse comportamento é característico de dados de equilíbrio obtidos em baixas concentrações de soluto (bem diluídas).

Quanto as subclasses, alguns pontos importantes a serem analisados são: (a) na subclasse 2 é observado um patamar que a curva alcança que é conhecido como capacidade de adsorção em monocamada, (b) a subclasse 3 após uma tendência de formação de um patamar há uma elevação novamente na capacidade de adsorção indicando um comportamento de multicamadas e (c) nessa subclasse já se observa a saturação completa da nova camada.

Wang e Guo (2020) apresentam e classificam as isotermas em: empíricas de adsorção, isotermas baseadas na teoria de Polanyi, isotermas de adsorção química, isotermas de adsorção física e modelo de troca iônica, como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Classificação de isotermas.

| Classificação  | Modelo  |
|--|---|
| Isotermas empíricas                                  | Henry<br>Freundlich<br>Redlich-Peterson<br>Sips<br>Toth<br>Temkin                       |
| Isotermas baseadas na teoria do potencial de Polanyi | Dubinin-Radushkevich<br>Dubinin-Astakhov  |
| Isotermas de adsorção química                        | Langmuir<br>Volmer  |
| Isotermas de adsorção física                         | BET<br>Aranovich  |
| Isotermas de troca iônica                            | Modelo de troca iônica homovalente<br>Modelo de troca de íons monovalentes e bivalentes |

Fonte: (WANG; GUO, 2020)

Diversas formas de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q$  versus  $C$ . Entre as quais as mais comumente utilizadas, inclusive para íons metálicos, são as equações de Langmuir e Freundlich. Isso acontece, pois, esses modelos são mais frequentemente adotados nos estudos de adsorção, devido à simplicidade do método (método de regressão linear). Além disso, o modelo de Langmuir representa a adsorção em monocamada homogênea (Classe L- subclasse 2), e os sistemas de adsorção são homogêneos na visão macroscópica para a maioria dos processos de adsorção. Por fim, um grande número de processos de adsorção é quimissorção (é importante lembrar que tal classificação em: quimissorção e fisissorção é algo não muito claro) de monocamada que se relaciona com a ligação de superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WANG; GUO, 2020).

## 4.2 Cinética de adsorção

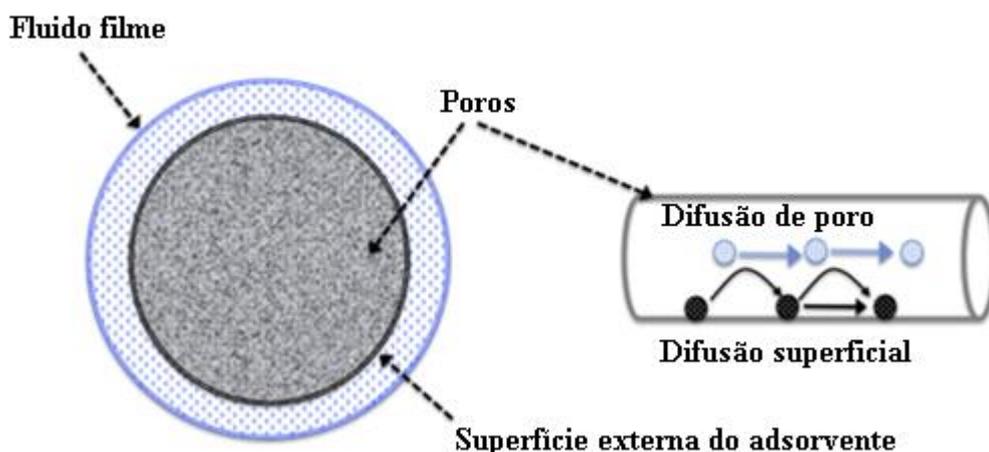
Normalmente, os equilíbrios de adsorção não são estabelecidos instantaneamente. Sendo isto ainda mais acentuado para adsorventes porosos. A transferência de massa da solução para os locais de adsorção dentro das partículas do adsorvente é restringida pela resistência a transferência de massa que determina o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. O

progresso temporal do processo de adsorção é referido como cinética de adsorção. A taxa de adsorção é geralmente limitada por processos de difusão em direção a superfície exterior do adsorvente e dentro das partículas adsorventes porosas. Investigações na cinética de adsorção são necessárias para esclarecer a taxa de transferência de massa limitante para avaliar os parâmetros de transferência de massa característicos. Os parâmetros de transferência, juntamente com os dados de equilíbrio, são dados de entrada essenciais para determinação dos tempos de contato necessários em reatores, bem como para projeto de adsorção de leito fixo (WORCH, 2012).

Para a modelagem do fenômeno são necessários algumas suposições, entre elas as mais comuns em modelos cinéticos são as seguintes: (a) a temperatura é assumida como constante, (b) a solução bulk é assumida como completamente misturada, (c) a transferência de massa para o interior do adsorvente pode ser descrita como processo de difusão, (d) a fixação do adsorbato na superfície do adsorvente é muito mais rápido do que os processos de difusão, e (e) o adsorvente é considerado esférico e isotrópico.

Sendo assim, há a necessidade de descrever as etapas gerais da adsorção de uma espécie presente em uma fase fluida em um sólido poroso, que são: (1) transferência de massa por difusão de filme que acontece na camada limite da partícula adsorvente. (2) transferência de massa por difusão para a fase sólida (difusão intraparticular) através da difusão em poros em série ou em paralelo a difusão superficial, e (3) adsorção (física ou química) no sítio (Figura 4.2) (INGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019).

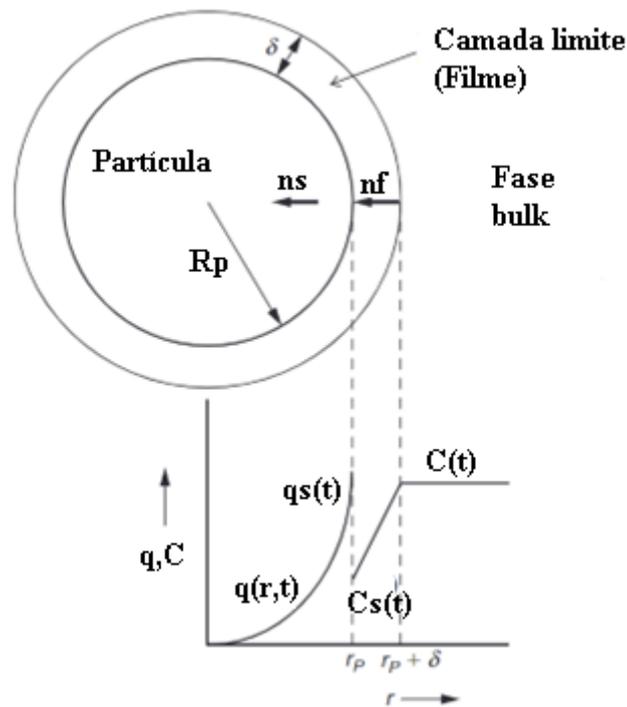
Figura 4.2 – Representação esquemática dos mecanismos de adsorção.



Fonte:Inglezakis, Fyrillas e Park (2019).

Portanto, os modelos baseados em difusão são oriundos de diversas combinações das etapas apresentadas, ou seja, difusão no filme, poro ou superficial. O modelo mais completo baseado em difusão leva em consideração todas as etapas de difusão na fase sólida e é chamado de modelo de difusão por superfície e poro heterogêneo (PSDM). As variantes deste, são o modelo de difusão de poros (PDM), que assume que a difusão de poros é predominante, e o modelo de difusão de superfície homogênea (HSDM), que assume que a difusão de superfície é predominante. HSDM é mais comum e vê a fase sólida como um meio homogêneo. Quando o filme de fluido é levado em consideração, esses modelos são chamados de modelos de duas fases (TP) (Figura 4.3) (INGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019).

Figura 4.3 – Representação da dinâmica do modelo HSDM com filme fluido (duas fases).



Fonte: Worch (2012)

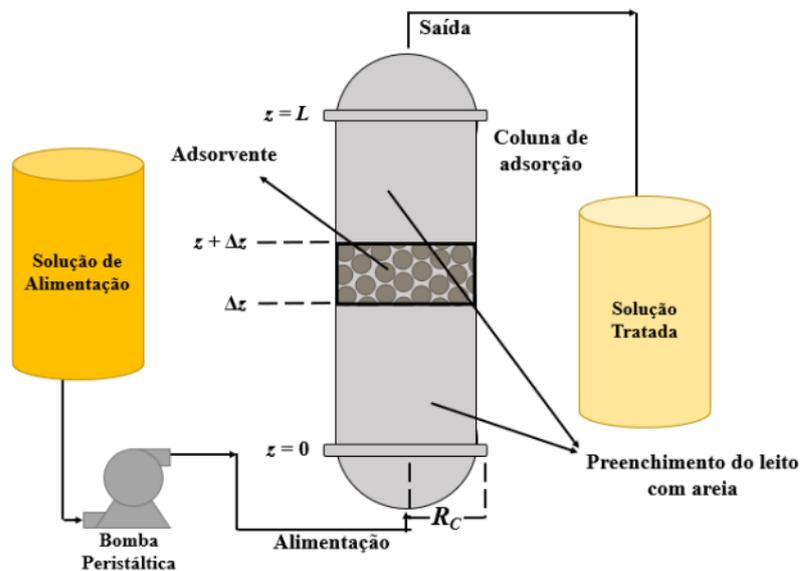
No entanto, esses modelos citados anteriormente apresentam derivadas parciais complexas, em que a solução numérica é demorada e de grande esforço computacional. Sendo assim, uma abordagem comum para simplificar este problema rígido é modelar a taxa de transferência de massa nas partículas adsorventes usando uma suposição de força motriz linear (LDF). (NAIDU; MATHEWS, 2021).

### 4.3 Adsorção em Leito Fixo

Para haver a adsorção é necessário que exista o contato entre o adsorvente e o adsorbato. Este pode ser conduzido por tratamento em batelada, leito fixo contínuo, leito fluidizado contínuo e leito pulsado no sistema de adsorção (PATEL, 2019).

A adsorção em batelada tem a sua importância, pois através desta é possível obter informações preliminares do processo, no entanto, possui limitações quanto ao volume de efluente que é tratado além de ser mais custosa economicamente em relação a operações de transporte contínuo. Com isso, a utilização de leito fixo como sistema de operação da adsorção se apresenta mais interessante quando se pensa em um uso em grande escala (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em sua revisão comparando os métodos de adsorção em batelada e em contínuo para diversos trabalhos encontrados na literatura, Patel (2021) chega à conclusão que configuração em coluna é mais viável do que o processo em lote. Um esquema de um sistema de adsorção em coluna é representado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Representação esquemática do volume de controle adotado para realização do balanço.



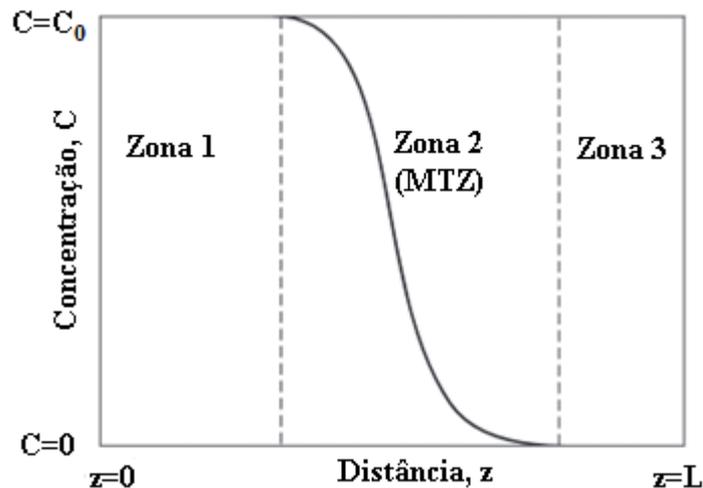
Fonte: Worch (2012)

No sistema de leito fixo poroso, o fluido a ser tratado entra em contato com o sólido adsorvente que está empacotado no leito, por meio de um fluxo constante. Neste tipo de operação a corrente pode acontecer de forma ascendente ou descendente. No entanto, a fim de evitar a ocorrência de caminhos preferenciais ao longo do leito por conta da ação da gravidade e a

compactação do leito gerando maior perda de carga no processo (MARIN, 2013), o fluxo ascendente é mais visado.

Durante o processo de adsorção em leito, cada partícula adsorvente na coluna irá adsorver o soluto até alcançar o estado de equilíbrio e saturação. Este processo prossegue sucessivamente, camada por camada, desde a entrada até a saída da coluna. No entanto, devido a uma cinética de adsorção não instantânea, não é possível observar um avanço ideal e nítido na progressão da saturação das camadas. Assim, o equilíbrio ocorre em uma zona mais ou menos ampla da coluna, denominada zona de transferência de massa (MTZ) ou zona de adsorção. Tal zona é ilustrada na Figura 4.5(WORCH, 2012).

Figura 4.5 – Representação da zona de transferência de massa.

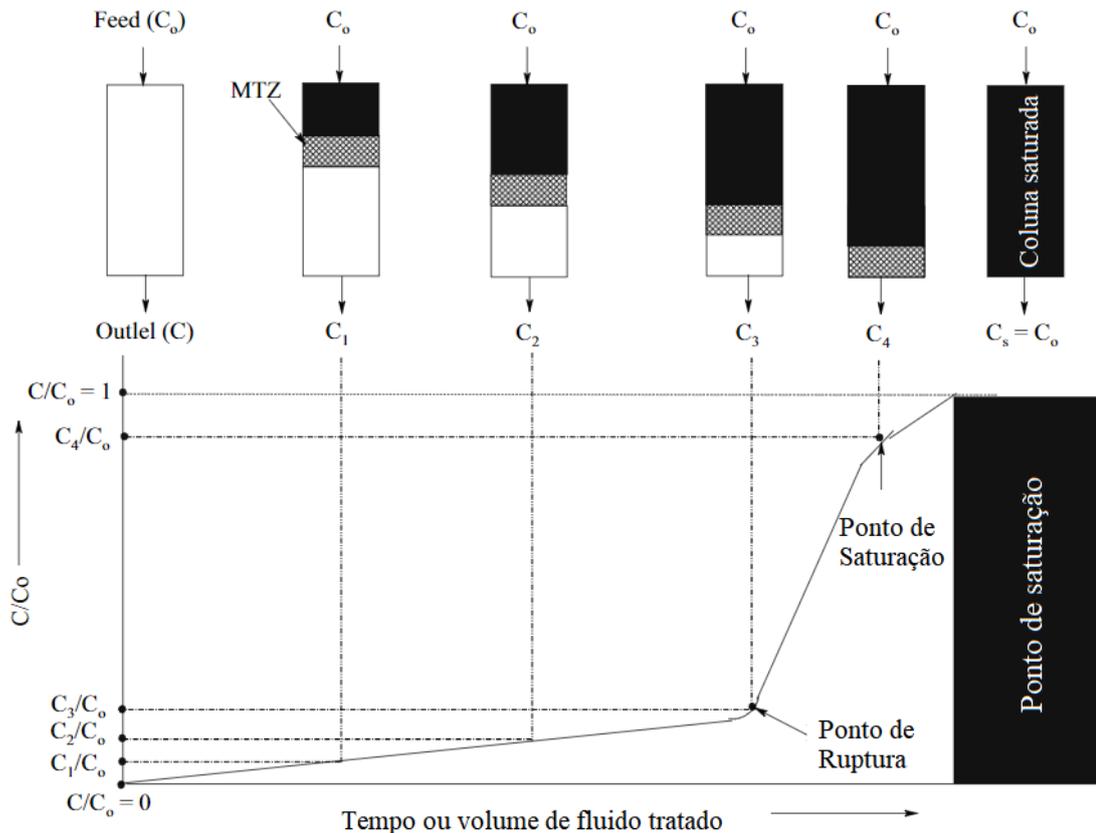


Fonte: Worch (2012)

Observa-se que na primeira zona não há adsorção uma vez que esta está saturada. Na segunda zona (MTZ) há um perfil que descreve como está acontecendo a transferência de massa nas camadas dessa região, nota-se então a redução da concentração de  $C_0$  para  $C=0$ . A forma e o comprimento da MTZ dependem da taxa de adsorção e da forma da curva de equilíbrio. Quanto a terceira zona, ainda não há presença de adsorbato nesta. Com o decorrer do processo a MTZ vai progredindo até atingir a saída da coluna, dando conhecimento ao tempo de ruptura ( $T_b$ ), enquanto isso não acontece a concentração de adsorbato na saída é nula. Por fim, quando toda a MTZ deixa a coluna, a concentração de adsorvente medida na saída torna-se igual a  $C_e$  e não há mais adsorção no leito dando conhecimento ao tempo de saturação ( $T_s$ ) (WORCH, 2012).

Entretanto, há uma forma mais comumente usada para demonstrar o desempenho de uma coluna de leito fixo, que é por meio de curvas de ruptura, ou seja, uma representação da concentração (medida na saída) de poluente versus perfil de tempo em uma coluna de leito fixo (PATEL, 2019). Na Figura 4.6 observa-se a movimentação da MTZ na coluna com o tempo do processo, o ponto de ruptura e de saturação.

Figura 4.6 – Progressão da zona de transferência de massa.



Fonte: Patel (2019)

A descrição da curva de ruptura é de grande importância para a avaliação da dinâmica dos processos de adsorção, pois ela carrega uma série de informações valiosas. Para prever o comportamento do sistema e relacioná-lo com os dados e parâmetros do fenômeno, modelos matemáticos são amplamente utilizados.

A coluna de adsorção é afetada por diversos fenômenos, como dispersão axial, resistência do filme externo e resistência à difusão intraparticular. Por isso, para descrever a dinâmica do fenômeno e relacioná-la com dados e parâmetros do sistema, são utilizados modelos matemáticos. Esses modelos podem levar em consideração a dispersão axial, transferência de massa externa, difusão intraparticular e isothermas não lineares (PATEL, 2019).

Existem duas maneiras de se desenvolver esses modelos matemáticos: através de equações diferenciais obtidas por meio de balanços de massa ou por meio de aproximações empíricas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na literatura, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos, como o modelo de Thomas, Bed Depth Service Time (BDST), Adams e Bohart, Yoon-Nelson, Clark, Wolbourska e o modelo de dose-resposta modificado. Esses modelos são frequentemente empregados para avaliar as interações adsorvente-adsorbato (XU; CAI; PAN, 2013).

Para desenvolvimento de um modelo matemático não empírico que descreva a dinâmica de adsorção, é utilizado balanço de massa diferencial para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, onde estarão inclusas a fases de fluido e do adsorvente, como representado na Figura 4.4 (PICCIN *et al.*, 2017). É comum na literatura ser desconsiderada a dispersão radial ao longo da coluna, portanto a concentração passa a depender apenas de duas variáveis independentes, o tempo e a distância percorrida pelo fluido na coluna ( $z$ ).

Em processos de adsorção projetados com taxas de fluxo relativamente altas, o termo de dispersão axial é geralmente negligenciado. Seu impacto na propagação da curva de ruptura pode ser considerado insignificante em comparação com a influência de processos lentos de transferência de massa. Essa consideração ajuda a reduzir o esforço computacional na solução de problemas complexos. Às vezes, o termo de acúmulo,  $\partial C(z, t)/\partial t$ , também é negligenciado. Isso é baseado na suposição de que o acúmulo na fase líquida é pequeno em comparação com a adsorção.

## 5 PROBLEMA INVERSO

### 5.1 Problemas inversos e a inferência bayesiana

A realização de experimentos tem como objetivo obter informações sobre um sistema físico ou sobre o comportamento da dinâmica de um fenômeno de interesse. No entanto, muitas vezes, as medições são afetadas por ruídos ou simplesmente não é possível medir diretamente aquilo que desejamos determinar. Em outras palavras, o que queremos obter é diferente daquilo que podemos coletar como dados diretos. Porém, se existe uma relação entre o que podemos medir e o que queremos encontrar, como por exemplo, uma propriedade física, então esses dados podem conter informações relevantes sobre essa constante. Esse processo de obter informações a partir de dados observados é conhecido como problema inverso, e geralmente envolve o uso de uma estrutura para converter as medidas observadas em informações sobre o que estamos interessados. (FOX; CUI; NEUMAYER, 2020)

Algumas das características que podem ser determinadas por problemas inversos:

- a) Propriedade físicas;
- b) Condições de contornos;
- c) Geometria do problema;
- d) Termos fontes e
- e) Condição inicial.

Sendo assim, os problemas inversos podem ser genericamente definidos como aqueles que têm por objetivo determinar “causas”, a partir de medidas experimentais dos “efeitos”. Havendo conhecimento ou não da forma funcional que relaciona a “causa” e “efeito” do fenômeno, a solução do problema inverso pode ser classificada em estimativa de parâmetros ou estimativa de função, respectivamente. Dessa forma vários métodos são conhecidos em problemas de estimação de parâmetros ou função, alguns exemplos são, o método de Levenberg-Marquard, método do gradiente conjugado e MCMC. A minimização da função objetivo, que representa a discrepância entre as variáveis medidas e estimadas, é característica comum dessas técnicas. Entre as quais algumas se utilizam de inferência bayesiana em métodos de amostragem como, a já citada, MCMC (COTTA, 2009; ORLANDE *et al.*, 2011).

A chamada estatística bayesiana consiste fundamentalmente em utilizar-se toda informação disponível a fim de se reduzir a incerteza em problemas de inferência ou de tomada de decisão. À medida que nova informação se torna disponível, ela é combinada com a

informação prévia a fim de formar a base dos processos estatísticos. Na teoria Bayesiana, essas informações são expressas em termos probabilísticos, conhecida como densidade de probabilidade. O mecanismo formal para combinar a nova informação com aquela anteriormente disponível é o Teorema de Bayes. Portanto, o termo Bayesiano é normalmente usado para descrever as chamadas técnicas Estatísticas de Solução de Problemas Inversos, que são baseadas nos seguintes princípios (ORLANDE *et al.*, 2011; KAIPIO e SOMERSALO, 2005; SHARIFI *et al.*, 2014):

- a) Todos os parâmetros que aparecem no modelo matemáticos são modelados como variáveis randômicas;
- b) O grau de informação a respeito destas variáveis randômicas é codificado em distribuições de probabilidade;
- c) A solução do problema inverso é a distribuição posterior de probabilidade.

No fundo, com a utilização de base estatística abre-se mão do caráter determinístico de problemas que vistos assim não teriam soluções por necessitarem de muito esforço computacional para isso, como por exemplo, a solução de um somatório com um número de termos muito grande; que tem solução, mas que demoraria muito tempo para isso. Sendo assim, com uma visão estatística do problema a partir de informações como média e desvio padrão que uma distribuição de probabilidade pode ter, é possível solucionar este somatório admitindo a perda da certeza no resultado.

Considerando o vetor de parâmetros aparecendo na formulação matemática do problema físico como sendo:

$$\mathbf{P} \equiv [P_1, P_2, \dots, P_{N_{par}}] \quad (5.1)$$

E o vetor de medidas na forma:

$$\mathbf{Y} \equiv [Y_1, Y_2, \dots, Y_i] \quad (5.2)$$

Onde  $N_{par}$  é o número de parâmetros e  $I$  o número de medidas.

As distribuições de probabilidade anteriores dos parâmetros  $P$  são atualizadas para uma nova distribuição posterior, usando os dados coletados por meio de experimentações e observações. O processo de atualização é baseado no teorema de Bayes, que pode ser escrito como:

$$\pi_{posterior}(\mathbf{P}) = \pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{\pi_{prior}(\mathbf{P})\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (5.3)$$

Onde  $\pi_{posterior}(\mathbf{P})$  é a densidade posterior de probabilidade, isto é, a densidade condicional dos parâmetros  $\mathbf{P}$  dadas as medidas  $\mathbf{Y}$ ;  $\pi_{prior}(\mathbf{P})$  a densidade a priori dos parâmetros, isto é, a informação codificada para os parâmetros disponível antes das medidas;  $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$  é a função de verossimilhança, que expressa a densidade de probabilidade das medidas  $\mathbf{Y}$  dados os parâmetros  $\mathbf{P}$ ;  $\pi(\mathbf{Y})$  é a densidade marginal de probabilidade das medidas, a qual desempenha o papel de uma constante de normalização (OZISIK; ORLANDE, 2000).

O teorema de Bayes é muito utilizado pois muitas vezes ter o conhecimento da distribuição condicional  $\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$  é muito complicado, enquanto que a distribuição  $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$  pode ser mais simples e fácil de se obter ou avaliar. No presente trabalho pode-se enxergar essas distribuições como:

$\pi(\mathbf{P}|\mathbf{C})$  representando a distribuição de probabilidade condicional dos parâmetros dado a variável de estado concentração do metal no efluente;

$\pi(\mathbf{C}|\mathbf{P})$  representando a distribuição de probabilidade condicional da variável de estado concentração de metal no efluente dado os parâmetros.

## 5.2 Análise de sensibilidade

O coeficiente de sensibilidade  $J_{ij}$  definido na equação (5.4) descreve a sensibilidade da variável de estado em relação a uma perturbação no parâmetro  $P_j$  e possui uma importante função na estimativa de parâmetros. Pequenos valores de magnitude desse coeficiente indicam que grandes variações em  $P_j$  causam pequenas mudanças na variável dependente. Para tais casos a estimativa dos parâmetros de  $P_j$  pode ser extremamente difícil, uma vez que uma grande variação em tais parâmetros pouco alterou no valor da variável de estado. Sendo assim, utilizando-se da matriz de sensibilidade, equação (5.5), que une as informações desses coeficientes para cada parâmetro, é possível dizer que para valores pequenos de coeficiente tem-se como consequência o determinante de  $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$  aproximadamente igual a zero ( $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}| \approx 0$ ) e que esse problema inverso é considerado mal-condicionado. Pode ainda ser mostrado que  $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$  é nulo quando uma coluna de  $\mathbf{J}$  pode ser expressa com uma combinação linear de outras colunas. Por fim, é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e de grandes magnitudes, para seguir em ótima situação de estimativa (OZISIK; ORLANDE, 2000).

$$J_{ij} = \frac{\partial \theta_i}{\partial P_j} \quad (5.4)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{P}) = \left[ \frac{\partial \mathbf{Y}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right]^T \quad (5.5)$$

Utiliza-se o coeficiente de sensibilidade reduzida (5.6) a fim de ser possível fazer comparações entre este para cada parâmetro e identificar se há dependência linear.

$$J_{P_j} = P_j \frac{\partial \theta_i}{\partial P_j} \quad (5.6)$$

A maximização  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$  é geralmente utilizada em projetos ótimos de experimentos para estimativa de parâmetros, pois a região de confiança das estimativas é minimizada. Analisa-se a variação no tempo dos coeficientes de sensibilidade e o determinante de  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$  para se iniciar o procedimento de solução do problema inverso propriamente dito. Com essa avaliação, é possível ter noção das melhores localizações para os sensores e número de medidas no tempo necessárias na análise inversa (OZISIK; ORLANDE,2000).

Para as situações em que não há o conhecimento da solução analítica do problema, é possível determinar o coeficiente de sensibilidade através da aproximação da derivada de primeira ordem que aparece na definição (5.4) por meio de diferenças finitas. Utilizando-se aproximação por diferença avançada, tem-se a equação (5.7). Caso esta aproximação não for suficiente acurada, uma alternativa é aplicar a diferença centrada (5.8).

$$J_{ij} \cong \frac{\theta_1(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar}) - \theta_1(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{Npar})}{\varepsilon P_j} \quad (5.7)$$

$$J_{ij} \cong \frac{\theta_1(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar}) - \theta_1(P_1, P_2, \dots, P_j - \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar})}{2\varepsilon P_j} \quad (5.8)$$

### 5.3 Monte Carlo via Cadeia de Markov - MCMC

Monte Carlo é uma classe de métodos de cunho probabilístico que se baseiam em amostragens aleatórias massivas para obter resultados numéricos. A técnica MCMC combina duas propriedades: Monte Carlo e cadeia de Markov. Monte Carlo é a prática de estimar as propriedades de uma distribuição examinando amostras aleatórias da distribuição valendo-se da Lei dos grandes números. Enquanto que a cadeia de Markov do MCMC gira entorno da ideia

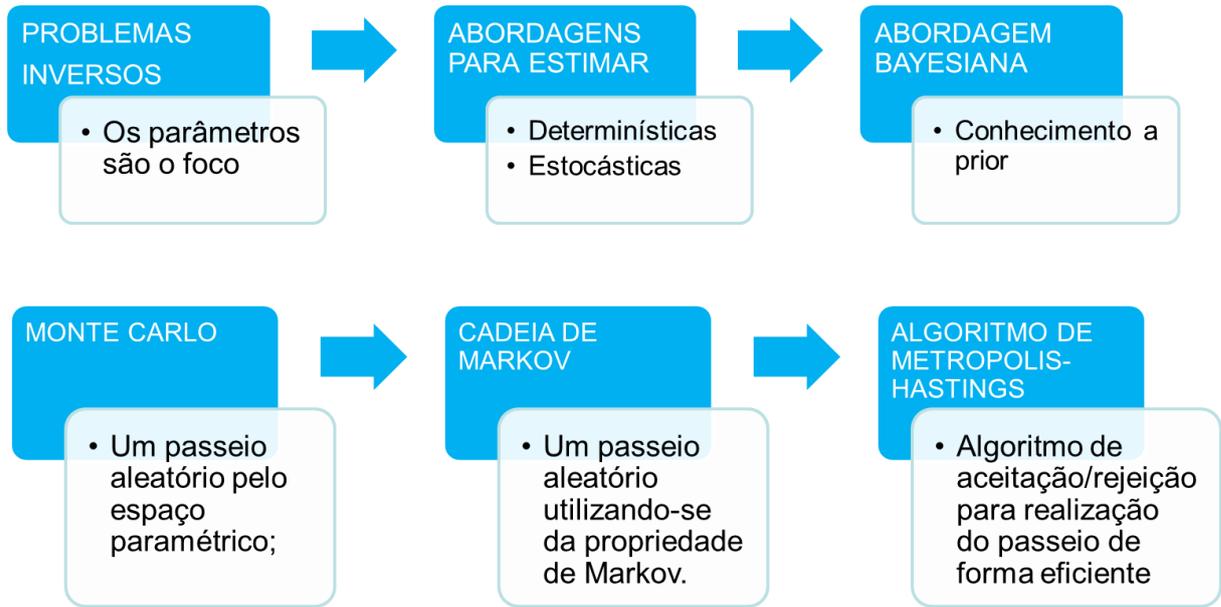
de que as amostras aleatórias são geradas por um passeio onde cada estágio deste serve de base para o próximo passo. Uma propriedade especial da cadeia é que, enquanto cada nova amostra depende da anterior, as novas amostras não dependem de nenhuma amostra anterior à anterior (esta é a propriedade “Markov”). Existem muitas maneiras de construir essas cadeias, mas todas elas, incluindo o Amostrador de Gibbs (Geman e Geman, 1984), são casos especiais da estrutura de Metropolis et al. (1953) e Hastings (1970) (GILKS,1996; RAVENZWAALJ *et al.*, 2018).

Normalmente, é difícil resumir analiticamente as distribuições a posteriori, o que limita a implementação prática da inferência Bayesiana. No entanto, uma abordagem alternativa é usar um algoritmo de Monte Carlo com Cadeia de Markov (MCMC) para obter a sumarização numérica da distribuição posterior a fim de implementar-se a cadeia de Markov, uma densidade  $\bar{q}(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(t-1)})$  é requerida, a qual dá a probabilidade de mudança do atual estado da cadeia,  $\mathbf{P}^{(t-1)}$ , para o novo estado,  $\mathbf{P}^*$ .(BOULANGE; WATANABE; AKAI, 2017)

Os métodos de amostragem de Monte Carlo com Cadeia de Markov envolvem três etapas principais: (1) formulação das distribuições anteriores dos parâmetros selecionados, (2) especificação da função de verossimilhança e (3) amostragem MCMC para gerar as distribuições de probabilidade posteriores dos parâmetros selecionados. (ORLANDE *et al.*, 2011)

Um dos algoritmos mais utilizados para a implementação do método de Monte Carlo com cadeias de Markov é o de Metropolis-Hastings, desse modo, o algoritmo de Metropolis-Hastings descreve uma categoria de métodos de Monte Carlo que constroem uma Cadeia de Markov em etapas por amostragem aleatória da distribuição posterior descrita pela relação de Bayes (ORLANDE *et al.*, 2011). A Figura 5.1 apresenta um resumo dos conceitos utilizados na amostragem para estimação dos parâmetros.

Figura 5.1 – Conceitos no processo de amostragem.



Fonte: Autor

## 6 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

### 6.1 Modelo direto

#### 6.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir é descrita pela Equação (6.1) e a dinâmica de como se dá a interação na interface sólido-líquido está representada na Figura 6.1.

$$q_s = \frac{q_{\max} k_L C}{1 + k_L C} \quad (6.1)$$

Onde:  $k_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) é a constante de Langmuir que representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção e  $q_{\max}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato pelo adsorvente.

Figura 6.1 – Representação esquemática da adsorção monocamada.



Fonte: Wang e Guo (2020)

Alguns pressupostos foram considerados no modelo de Langmuir:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

#### 6.1.2 Modelo LDF

Na abordagem do modelo LDF, é formalmente assumido que o transporte do adsorvente nos locais de adsorção dentro da partícula ocorre em um filme sólido fictício comparável ao que ocorre externamente na difusão de filme (Figura 6.2). Conseqüentemente, o gradiente de

concentração de fase sólida é substituído por uma diferença linear entre a concentração de equilíbrio na superfície externa da partícula e a quantidade adsorvida pela partícula (WORCH, 2012; GLUECKAUF, 1955). Assim, a equação para carregamento é aproximada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_s (q - q_s) \quad (6.2)$$

Em que  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida pela partícula,  $q_s$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade em equilíbrio na superfície externa da partícula e  $k_s$  ( $\text{min}^{-1}$ ) o coeficiente de transferência de massa intrapartícula.

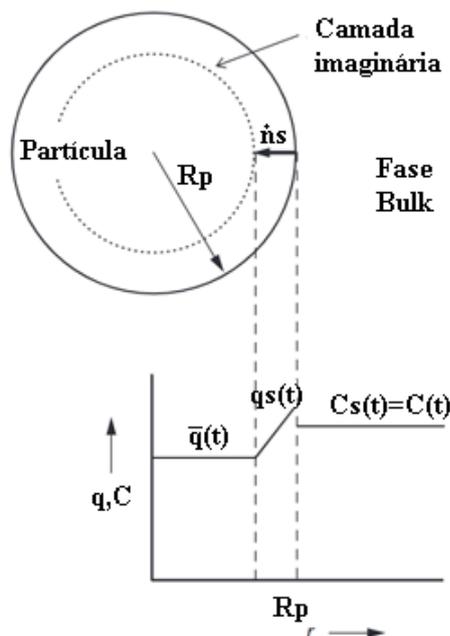
Glueckauf (1955) encontrou a seguinte relação entre o coeficiente  $k_s$ , e o coeficiente de difusão superficial  $D_s$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ):

$$k_s = \frac{15D_s}{r_p^2} \quad (6.3)$$

Considerando um equilíbrio na interface entre partícula e fase líquida, as concentrações podem ser relacionadas por uma isoterma da seguinte forma genérica:

$$q_s = f(C_s) \quad (6.4)$$

Figura 6.2 – Representação da dinâmica do modelo LDF sem resistência de transferência externa.



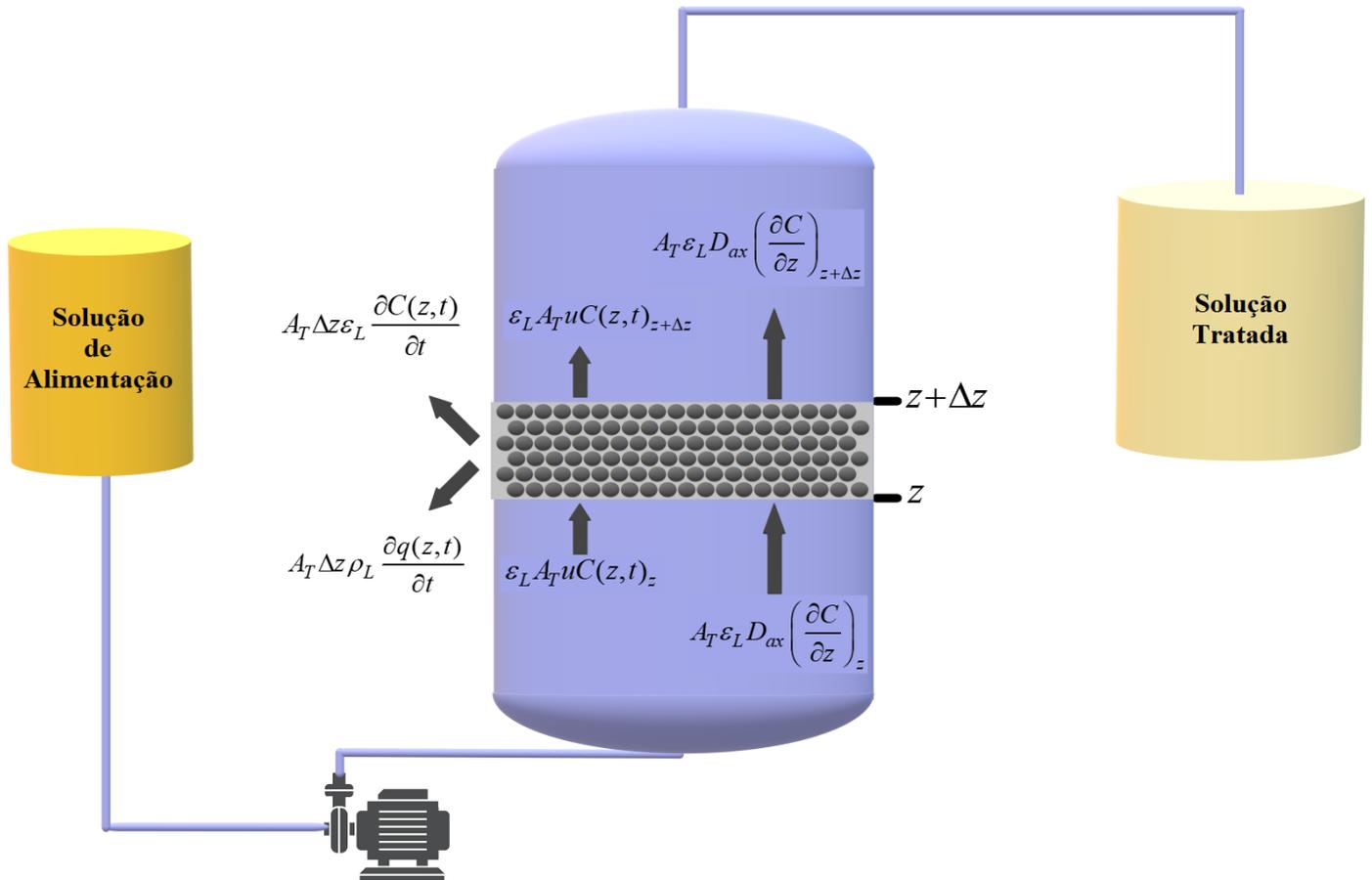
Fonte: Worch (2012)

### 6.1.3 Balanço de Massa

Para o presente trabalho, o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo é modelado considerando as seguintes hipóteses, que também foram utilizadas por Supian (2019): Sistema isotérmico, não há ocorrência de reação química; a dispersão radial desprezível, as partículas adsorventes são uniformes, a taxa de fluxo é constante; o coeficiente de dispersão axial é constante e a porosidade é considerada constante.

Com essas hipóteses, considerando um elemento de volume diferencial em uma coluna de adsorção. Pode-se presumir que a quantidade de adsorbato que é adsorvida no leito ou acumulada na fração vazia do elemento de volume deve ser igual à diferença entre a entrada e a saída do elemento de volume. A entrada e a saída ocorrem por advecção (fluxos) e dispersão axial, portanto o balanço de massa realizado em um volume infinitesimal está representado na Figura 6.3 e equação de balanço geral pode ser dada na forma da Eq (6.5).

Figura 6.3 – Representação esquemática do balanço de massa em uma coluna cilíndrica.



Fonte: Autor

$$\left[ \begin{array}{l} \text{quantidade acumulada} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{quantidade} \\ \text{adsorvida} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa} \\ \text{que entra no} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa} \\ \text{que sai no} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{dispersão} \\ \text{axial} \end{array} \right] \quad (6.5)$$

Cada termo da equação (6.5) representa uma taxa para diversos fenômenos que ocorrem na coluna de leito fixo. O termo referente ao acúmulo de substância dentro da fração vazia do elemento diferencial, é dado por:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{quantidade acumulada} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] = A_T \Delta z \varepsilon_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} \quad (6.6)$$

E a adsorção no adsorvente no elemento diferencial pode ser escrita como:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{quantidade} \\ \text{adsorvida} \end{array} \right] = A_T \Delta z \rho_L \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} \quad (6.7)$$

Para descrever a advecção, a diferença entre a quantidade de adsorbato alimentado e liberado pelo elemento de volume por unidade de tempo deve ser considerada

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa} \\ \text{que entra no} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa} \\ \text{que sai no} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right] = \varepsilon_L A_T u C(z,t)_z - \varepsilon_L A_T u C(z,t)_{z+\Delta z} \quad (6.8)$$

Sob a condição de que a dispersão axial pode ser descrita pela primeira lei de Fick, a diferença entre a entrada e a saída causada pela dispersão é dada por:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{dispersão} \\ \text{axial} \end{array} \right] = A_T \varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} - A_T \varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_z \quad (6.9)$$

Logo, aplicando as equações (6.6), (6.7), (6.8) e (6.9) na equação (6.5), temos:

$$\begin{aligned} A_T \Delta z \varepsilon_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + A_T \Delta z \rho_L \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} &= \varepsilon_L A_T u C(z,t)_z - \varepsilon_L A_T u C(z,t)_{z+\Delta z} \\ &+ A_T \varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} - A_T \varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right)_z \end{aligned} \quad (6.10)$$

Dividindo a equação por  $\Delta z$  e  $A_T$  :

$$\varepsilon_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = - \frac{\varepsilon_L u C(z,t)_{z+\Delta z} - \varepsilon_L u C(z,t)_z}{\Delta z} + \frac{\varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} - \varepsilon_L D_{ax} \left( \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right)_z}{\Delta z} \quad (6.11)$$

Fazendo  $\Delta z \rightarrow 0$  :

$$\varepsilon_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = -\varepsilon_L u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \varepsilon_L D_{ax} \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (6.12)$$

Reorganizando:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (6.13)$$

Portanto, o primeiro termo a esquerda da equação (6.13) refere-se ao acumulado na coluna de leito fixo. O segundo tem relação ao fenômeno da adsorção. O terceiro é resultado da influência da dispersão na coluna e o último é resultado do escoamento existente na coluna.

A equação diferencial parcial é submetida às seguintes condições iniciais:

$$C(z, t = 0) = 0 \quad (6.14)$$

$$q(z, t = 0) = 0 \quad (6.15)$$

Essas condições iniciais expressam o fato de que há ausência de soluto dentro da coluna de adsorção no tempo zero. Já as condições de contorno para a EDP são obtidas do balanço de massa no início e no fim da coluna como está representado pela Figura 6.4, estes balanços geram as equações (6.16) e (6.17) que representam as condições de Dankwertz.

$$\begin{aligned} \text{Escoamento} \quad u C_0 &= \overbrace{u C(z=0,t)}^{\text{Escoamento}} + \overbrace{\left( -D_{ax} \frac{\partial C(z=0,t)}{\partial z} \right)}^{\text{Dispersão}} \\ D_{ax} \frac{\partial C(z=0,t)}{\partial z} &= -u [C_0 - C(z=0,t)] \end{aligned} \quad (6.16)$$

A Condição de contorno (6.16) expressa o fato de que a taxa na qual o efluente é alimentado a coluna é igual a taxa combinada por fluxo e dispersão na qual ele cruza o plano em  $z=0$

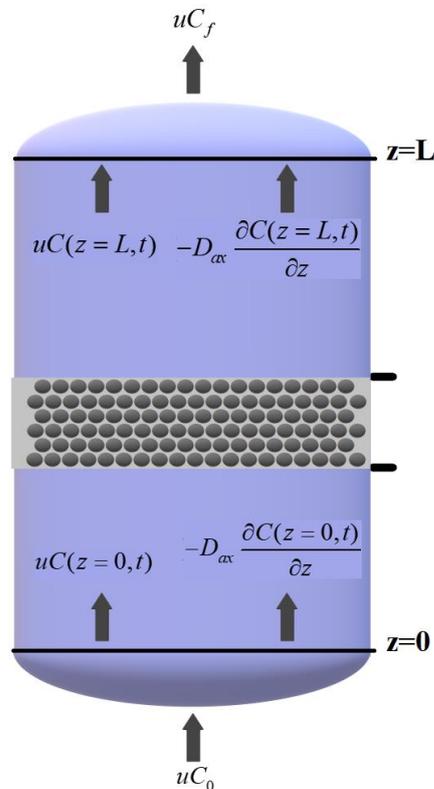
Seguindo a mesma lógica para a condição de contorno no final da coluna:

$$u C_f = \overbrace{u C(z=L,t)}^{\text{Escoamento}} + \overbrace{\left(-D_{ax} \frac{\partial C(z=L,t)}{\partial z}\right)}^{\text{Dispersão}} \quad (6.17)$$

Contudo, o valor de  $\partial C/\partial z$  não pode ser positivo, pois indicaria que a concentração passa por um mínimo em algum lugar do leito e então aumenta em direção ao final da coluna. Por outro lado,  $\partial C/\partial z$  também não pode ser negativo, pois isso implicaria dizer que a concentração na corrente de saída é maior do que no final do empacotamento ( $C_f > C(z=L,t)$ ). Dessa forma, conclui-se que:

$$\frac{\partial C(z=L,t)}{\partial z} = 0 \quad (6.18)$$

Figura 6.4 – Representação esquemática do balanço de massa nos contornos.



## 6.2 Modelo direto adimensionalizado

O modelo matemático representado pelas Equações (6.1), (6.2), (6.13), (6.14), (6.15) e (6.17) e (6.18) foram adimensionalizadas conforme os seguintes grupos adimensionais:

Tabela 6.1 – Grupos adimensionais.

$$\theta = \frac{C}{C_0} \quad \eta = \frac{z}{L} \quad \tau = \frac{t}{t_{ref}} \quad Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad Q = \frac{q}{q_r}$$

$$\sigma = k_S t_{ref} \quad \lambda = k_L C_0 \quad q_r = \frac{C_0}{\rho_L} \quad Q^* = \frac{q_s}{q_r} \quad t_{ref} = \frac{L}{u}$$

Fonte: Autor

Utilizado os grupos adimensionais citados na Tabela 6.1, é possível obter o seguinte modelo:

Transferência de massa:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial Q}{\partial \tau} \quad (6.19)$$

Cinética de adsorção:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \sigma(Q^* - Q) \quad (6.20)$$

Relação de equilíbrio:

$$Q^* = \frac{Q_{max} \lambda \theta}{1 + \lambda \theta} \quad (6.21)$$

Condições de contorno:

$$\theta(\eta, 0) = 0 \quad (6.22)$$

$$Q(\eta, 0) = 0 \quad (6.23)$$

Condições de contorno:

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = Pe(1 - \theta) \text{ em } \eta=0 \quad (6.24)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta=1 \quad (6.25)$$

### 6.3 Método das linhas

A partir do balanço realizado na coluna, é gerada uma equação diferencial parcial (EDP), que contém duas ou mais variáveis independentes. Tais equações diferenciais parciais, juntamente com as condições auxiliares, podem formar problemas de valor inicial ou problemas de valor de contorno.

O método das linhas é uma técnica numérica utilizada para resolver equações diferenciais parciais parcialmente discretizadas, em que todas as coordenadas menos uma são discretizadas. A coordenada não discretizada deve aparecer apenas como uma derivada de primeira ordem, o que torna a EDP de primeira ordem em relação a essa variável independente. Assim, o método das linhas permite que a equação diferencial parcial seja transformada em um sistema de equações diferenciais ordinárias, que podem ser resolvidas numericamente. (PINTO, 2001).

No modelo adimensional apresentado como modelo direto foi utilizado uma discretização por diferenças finitas, gerando o seguinte sistema de EDOs:

Para  $2 < i < N$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\theta_{i+1} - 2\theta_i + \theta_{i-1}}{\Delta \eta^2} - \frac{\theta_i - \theta_{i-1}}{\Delta \eta} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial Q_i}{\partial \tau} \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = \sigma(Q_i^* - Q_i) \quad (6.27)$$

$$Q_i^* = \frac{Q_{\max} \lambda \theta_i}{1 + \lambda \theta_i} \quad (6.28)$$

Em  $i = 1$

$$-\frac{\theta_2 - \theta_1}{2\Delta \eta} = Pe(1 - \theta_1) \quad (6.29.a-b)$$

$$\theta_0 = 2\Delta \eta Pe(1 - \theta_1) + \theta_2$$

Em  $i = N$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\theta_{N+1} - 2\theta_N + \theta_{N-1}}{\Delta \eta^2} - \frac{\theta_N - \theta_{N-1}}{\Delta \eta} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial Q_N}{\partial \tau} \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial Q_N}{\partial \tau} = \sigma(Q_N^* - Q_N) \quad (6.31)$$

$$Q_N^* = \frac{Q_{\max} \lambda \theta_N}{1 + \lambda \theta_N} \quad (6.32)$$

Para achar  $\theta_{N+1}$ , usa-se a condição de contorno:

$$\frac{\theta_{N+1} - \theta_{N-1}}{2\Delta \eta} = 0 \quad (6.33.a)$$

$$\theta_{N+1} = \theta_{N-1} \quad (6.33.b)$$

#### 6.4 Função pdepe (*Matlab*)

A função pdepe que é disponibilizada pelo programa *Matlab* possui o objetivo de solucionar sistemas de equações diferenciais parciais parabólicas. Para isso as equações diferenciais parciais, assim como suas condições iniciais e de contornos devem ser declaradas da seguinte forma:

Função principal:

$$\tilde{c}\left(x, t, \tilde{u}, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x}\right) \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m \tilde{f}\left(x, t, \tilde{u}, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x}\right) \right) + \tilde{s}\left(x, t, \tilde{u}, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x}\right) \quad (6.34)$$

Onde  $m=0$  quando se trabalha em coordenadas cartesianas, como é o caso do presente modelo. Além de  $\tilde{u}$  representar as variáveis dependentes,  $x$  coordenada espacial e  $t$  coordenada temporal.

Condição inicial:

$$\tilde{u}(x, t) = \tilde{u}(x) \quad (6.35)$$

Condição de contorno:

$$\tilde{p}(x, t, \tilde{u}) + \tilde{q}(x, t) \tilde{f}\left(x, t, \tilde{u}, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x}\right) = 0 \quad (6.36)$$

Sendo assim, é necessário escrever tanto as equações diferenciais quanto as condições iniciais e de contorno nas formas apresentadas por (6.34), (6.35) e (6.36). A fim de declarar os termos “ $\tilde{c}$ ”, “ $\tilde{f}$ ”, “ $\tilde{c}$ ”, “ $\tilde{p}$ ” e “ $\tilde{u}$ ” que compõe o modelo.

#### 6.4.1. Equações diferenciais

- Equação de balanço de massa

Utilizando o balanço de massa e a equação LDF

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) - \frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial Q}{\partial \tau} \\ \frac{\partial Q}{\partial \tau} &= \sigma(Q^* - Q) \end{aligned} \quad (6.37.a-c)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) - \frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \frac{\sigma}{\varepsilon_L} (Q^* - Q)$$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_1 &= 1 \\ \tilde{f}_1 &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \\ \tilde{s}_1 &= -\frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \frac{\sigma}{\varepsilon_L} (Q^* - Q) \end{aligned} \quad (6.38.a-c)$$

- Equação LDF modificada

O modelo de adsorção em coluna fixa é composto por uma equação diferencial parcial (6.13), originada do balanço de massa no leito, e uma equação diferencial ordinária (6.2). No entanto, a função pdepe não resolve sistemas com equações diferenciais ordinárias. Sendo assim, foi proposta a adição de um termo difusivo transformando a EDO referente a hipótese LDF em uma diferencial parcial, na qual tomaremos valores pequenos para o coeficiente que estará relacionado a esse termo adicionado.

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial \tau} = \sigma(Q^* - Q) \rightarrow \frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( D \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right) + \sigma(Q^* - Q) \end{aligned} \quad (6.39.a-b)$$

onde  $D \rightarrow 0$ , ou seja:  $\frac{\partial}{\partial \eta} \left( D \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right) \rightarrow 0$

Com isso, é necessário levantar condições de contorno para a equação de LDF modificada. Como não há conhecimento dessas relações e possuímos o objetivo de

suavizar/diminuir a influência dessas condições no problema, serão tomadas derivadas espaciais nulas nos contornos, da seguinte forma:

$$\frac{\partial Q(0, \tau)}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta=0 \quad (6.40)$$

$$\frac{\partial Q(1, \tau)}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta=1 \quad (6.41)$$

Adicionando um termo de derivada de segunda ordem em relação a coordenada espacial:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( D \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right) + \sigma(Q^* - Q)$$

$$\tilde{c}_2 = 1$$

$$\tilde{f}_2 = D \frac{\partial Q}{\partial \eta} \quad (6.42.a-d)$$

$$\tilde{s}_2 = \sigma(Q^* - Q)$$

$$\text{Onde: } Q^* = \frac{Q_{\max} \lambda \theta}{1 + \lambda \theta}$$

#### 6.4.2. Condições

- Equação de balanço de massa Inicial

$$\theta^0(x) = 0 \quad (6.43)$$

Em  $\eta=0$

$$1. \left( \frac{\tilde{f}_1}{Pe} \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial \eta} \right) + (1 - \theta(0, \tau)) = 0$$

$$\tilde{q}_{L_1} = 1 \quad (6.44.a-c)$$

$$\tilde{P}_{L_1} = 1 - \theta(0, \tau)$$

Em  $\eta=1$

$$1. \overbrace{\left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta(1, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{\tilde{f}_1} + 0 = 0$$

$$\tilde{q}_{R_1} = 1$$

$$\tilde{p}_{R_1} = 0$$
(6.45.a-c)

- Equação LDF modificada

Inicial

$$Q^0(x) = 0$$
(6.46)

Em  $\eta=0$

$$\overbrace{\left( D \frac{\partial Q(0, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{\tilde{f}_2} + 0 = 0$$

$$\tilde{q}_{L_2} = 0$$

$$\tilde{p}_{L_2} = \frac{1}{D}$$
(6.47.a-c)

Em  $\eta=1$

$$\overbrace{\left( D \frac{\partial Q(1, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{\tilde{f}_2} + 0 = 0$$

$$\tilde{q}_{R_2} = 0$$

$$\tilde{p}_{R_2} = \frac{1}{D}$$
(6.48.a-c)

## 6.5 Abordagem bayesiana

Em diversas aplicações se está mais interessando na seguinte forma da equação de Bayes, onde se considera a distribuição marginal de probabilidades das medidas como irrelevante, uma vez que o que se espera é a otimização da distribuição posteriori que depende basicamente do numerado da fórmula (5.3):

$$\pi_{\text{posterior}}(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) \propto \pi_{\text{Prior}}(\mathbf{P}) \pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})$$
(6.49)

Supondo que os erros de medidas sigam uma distribuição gaussiana, com média zero, conhecida a matriz de covariância  $\mathbf{W}$ , que será uma matriz diagonal caso esteja sendo

considerado desvio padrão constante nas medidas, além de serem aditivos e independentes do vetor de parâmetros  $\mathbf{P}$ , a função de verossimilhança pode ser expressa como:

$$\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P}) = (2\pi)^{-\frac{I}{2}} |\mathbf{W}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1}[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})]\right\} \quad (6.50)$$

A função de verossimilhança representa a densidade de probabilidade condicional das medidas. Uma solução bastante comum de problemas inversos de estimativa de parâmetros é maximizar a função de verossimilhança. Esta maximização pode ser obtida por meio da minimização do expoente da função de verossimilhança.

$$S(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1}[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})] \quad (6.51)$$

Agora supondo que as informações a priori sobre os parâmetros  $\mathbf{P}$  sigam uma distribuição Gaussiana em torno de um valor médio  $\boldsymbol{\mu}$  com matriz de covariância  $\mathbf{V}$ , a distribuição a priori para os parâmetros pode ser escrita como:

$$\pi(\mathbf{P}) = (2\pi)^{-\frac{N}{2}} |\mathbf{V}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}[\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu}]^T \mathbf{V}^{-1}[\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu}]\right\} \quad (6.52)$$

Neste caso, podem ser obtidas estimativas pontuais para os parâmetros através da maximização da distribuição a posteriori, que é obtida através da minimização da seguinte função objetivo, que é nada mais do que a soma dos expoentes da verossimilhança e a priori:

$$S(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1}[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}(\mathbf{P})] + [\boldsymbol{\mu} - \mathbf{P}]^T \mathbf{V}^{-1}[\boldsymbol{\mu} - \mathbf{P}] \quad (6.53)$$

O algoritmo de Metropolis-Hastings para amostragem pode ser resumido nos seguintes passos:

- a) Selecione um ponto candidato  $\mathbf{P}^*$  da distribuição de movimentação  $\bar{q}(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(t-1)})$
- b) Calcule:

$$\alpha = \min\left[1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^{(t-1)}, \mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t-1)} | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(t-1)})}\right]; \quad (6.54)$$

- c) Gere um número randômico  $\bar{u}$  com distribuição uniforme em (0,1);
- d) Se  $\bar{u} \leq \alpha$ , toma-se  $\mathbf{P}^*$ ; caso contrário, continua-se com  $\mathbf{P}^{(t-1)}$ ;
- e) Retorne ao passo 1 a fim de gerar a sequência  $\mathbf{P}^1, \mathbf{P}^2, \dots, \mathbf{P}^n$ .

Para a geração de um candidato  $\mathbf{P}^*$  o kernel ( $\bar{q}(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(t-1)})$ ) de transição utilizado no presente trabalho, possui a seguinte forma:

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{i-1}(1 + \mathbf{w}\mathbf{r}) \quad (6.55)$$

Em que  $\mathbf{w}$  é o tamanho do passo de procura e  $\mathbf{r}$  um número aleatório gerado por uma distribuição auxiliar.

### 6.5.1 Métricas Bayesianas

Em relação as métricas como Akaike (AIC) e AIC corrigido (AICC), estes são critérios de informações que são usados para seleção de modelos e classificação destes em diversas áreas de pesquisas em modelagem. O modelo para o qual essa métrica é mínima é selecionado como o modelo mais adequado, ou seja, que melhor descreve os dados experimentais obtidos. A abordagem geral de Akaike não só permite identificar o melhor modelo, mas também permite a classificação dos demais modelos considerados (AKPA; UNUABONAH, 2011).

A forma geral de cálculo do AIC é dada como:

$$AIC = 2k - 2Ln(L) \quad (6.56)$$

Onde  $k$  é o número de parâmetros no modelo,  $n$  é o número de pontos de dados e  $L$  é valor máximo da função verossimilhança para o modelo. Supondo que os erros do modelo sigam uma distribuição gaussiana e independente. Seja  $n$  o número de pontos de dados e a soma dos quadrados para o resíduo (SSR), então AIC fica da forma:

$$AIC = 2k - n \left[ \ln \frac{SSR}{(n-k)} \right] \quad (6.57)$$

Já para o cálculo do AIC<sub>C</sub>, se utilizando das mesmas variáveis, é usada a seguinte fórmula:

$$AIC_C = AIC + \left[ \frac{2k(k+1)}{n-k-1} \right] \quad (6.58)$$

Por fim, para obtenção do critério bayesiano de Schwarz (BIC) o seu valor é determinado a partir de:

$$BIC = -2L + 2k \ln(n) \quad (6.59)$$

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Organização dos resultados

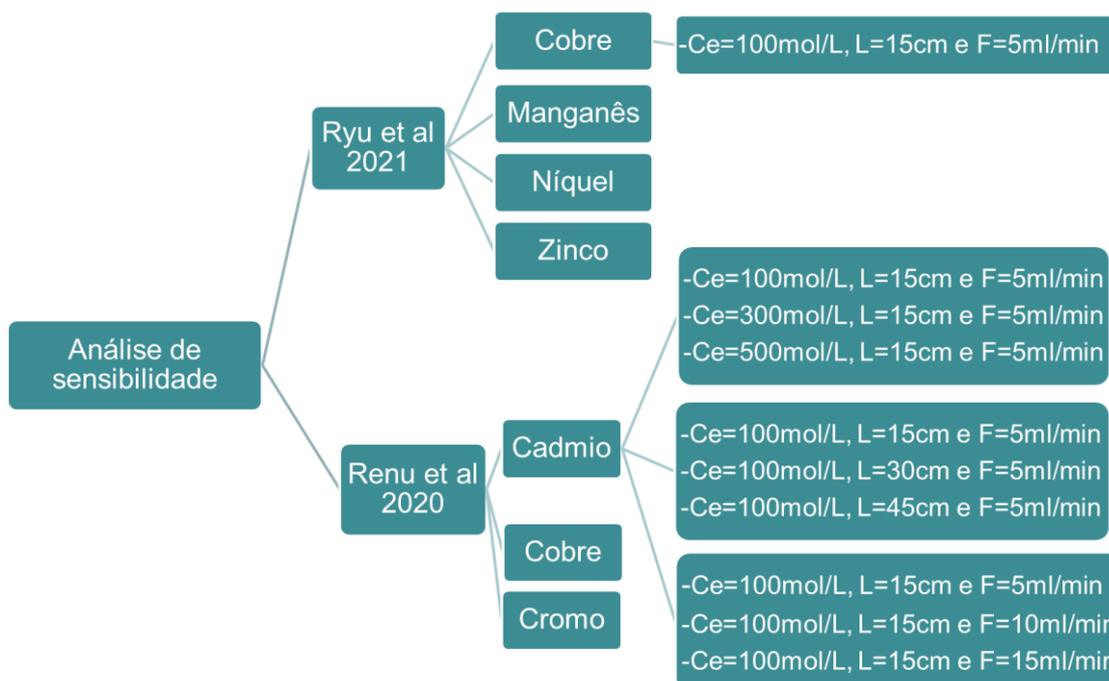
No primeiro momento os resultados são focados na solução e avaliação do modelo. Para isso, foi utilizado o método das linhas (MOL) e a função pdepe disponível no software *Matlab*. Com isso, foram aplicadas as condições descritas por Ryu *et al.* (2021) e os valores das constantes para o metal manganês, como ilustrado na Figura 7.1. Por fim, é realizada uma análise variando algumas das condições utilizadas.

Figura 7.1 – Solução do problema direto organização.



No segundo momento foi realizado a análise de sensibilidade utilizando as condições e dados de Ryu *et al.* (2021) e Renu *et al.* (2020) como é resumido na Figura 7.2.

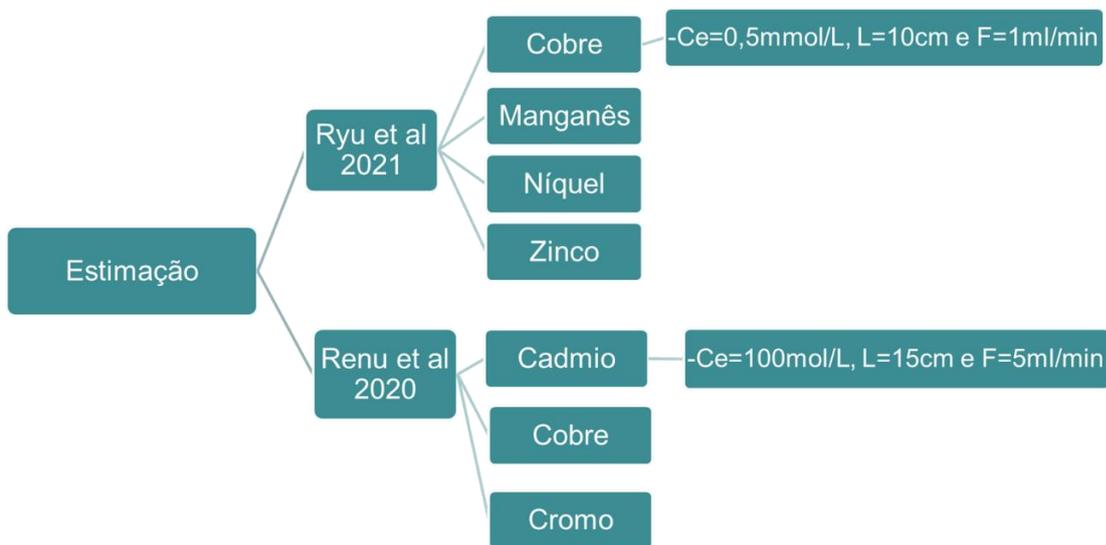
Figura 7.2 – Organização da análise de sensibilidade.



Posteriormente foi feita a estimação dos parâmetros com os dados experimentais de Ryu *et al.* (2021) e Renu *et al.* (2020). No entanto, no caso deste último, através da análise de

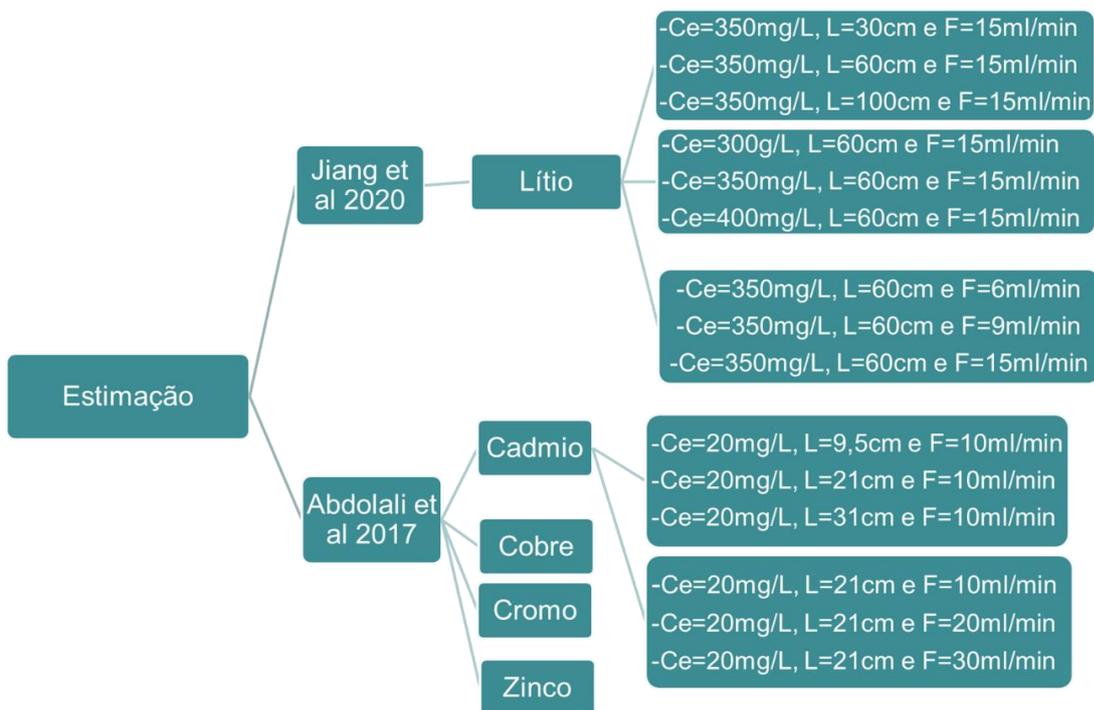
sensibilidade foi escolhida apenas uma das condições experimentais para fazer a estimação dos parâmetros, como está esquematizado na Figura 7.3.

Figura 7.3 – Estimação primeira parte.



Por fim, outros dois conjuntos de dados obtidos nos trabalhos de Jiang *et al.* (2020) e Abdolali *et al.* (2017) foram utilizados para estimação dos parâmetros envolvidos nas condições apresentadas na Figura 7.4.

Figura 7.4 – Estimação segunda parte.



## 7.2 Solução problema direto

O modelo, já adimensionalizado, composto pelas equações (6.19), (6.20), (6.21), (6.22) e (6.23-25) foi resolvido utilizando a função *pdepe* do programa *matlab* e pelo método das linhas no mesmo software. Para avaliar e comparar os resultados obtidos das duas soluções foi utilizada a condição de adsorção do experimento realizado por Ryu *et al.* (2021). Na Tabela 7.1 está representado tanto a condição experimental quanto os valores dos parâmetros estimados por este.

Tabela 7.1 – Condições de simulação.

|                       |                        |           |   |
|-----------------------|------------------------|-----------|---|
| $C_0$                 | 0,5<br>mmol/L          | $\rho_L$  | 248 g/L   |
| Diâmetro da<br>coluna | 1cm                    | $D_{ax}$  | 24 cm <sup>2</sup> /min   |
| $L$                   | 10 cm                  | $k_s$     | 0,02736 min <sup>-1</sup> (Cu)<br>0,01512 min <sup>-1</sup> (Mn)<br>0,02556 min <sup>-1</sup> (Ni)<br>0,0225 min <sup>-1</sup> (Zn) |
| Vazão                 | 1 cm <sup>3</sup> /min | $k_L$     | 0,01461 L/mg (Cu)<br>0,0191 L/mg (Mn)<br>0,01339 L/mg (Ni)<br>0,005169 L/mg (Zn)  |
| $\varepsilon_L$       | 0,84                   | $q_{max}$ | 97,4795mg/g (Cu)<br>39,2806 mg/g (Mn)<br>66,5583 mg/g (Ni)<br>77,4753 mg/g (Zn)   |

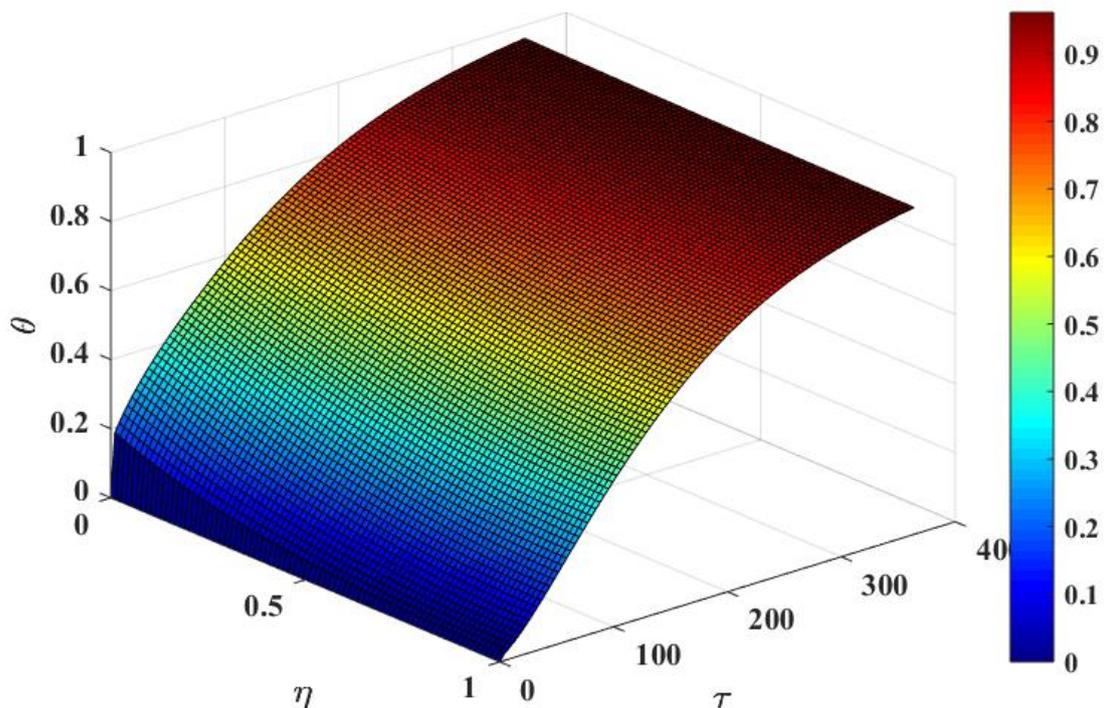
Fonte: (RYU *et al.*, 2021)

No trabalho realizado por Ryu *et al.* (2021), quatro metais pesados são avaliados. No entanto, para a solução do modelo direto, nesse primeiro momento, são utilizados os valores dos parâmetros apenas do manganês para os dois métodos de solução. Os coeficientes de transferência intrapartícula foram calculados a partir dos valores de difusividade superficial para cada metal, estimados por Ryu *et al.* (2021), utilizando a relação (6.3).

Assim, é gerado o gráfico apresentado na Figura 7.5 que descreve a dinâmica das variáveis adimensionalizadas da concentração do metal ( $\theta$ ) em relação ao tempo ( $\tau$ ) e espaço ( $\eta$ ). Os pontos que possuem cores mais próximas ao azul escuro indicam a ausência do metal, enquanto que os pontos que tendem ao vermelho escuro indicam uma região na qual a coluna está saturada e a concentração de metal dentro desta é igual à concentração na entrada ( $\theta=1$ ),

uma vez que  $\theta$  representa a razão entre a concentração do metal em um determinado tempo e espaço e a concentração inicial de metal. O resultado obtido utilizando MOL descreve de forma esperada o comportamento de uma coluna de adsorção, uma vez que o avanço da saturação da coluna com o aumento do tempo é perceptível (evidenciado pelo avanço do tom vermelho na imagem) e os pontos iniciais da coluna são os primeiros a se saturarem.

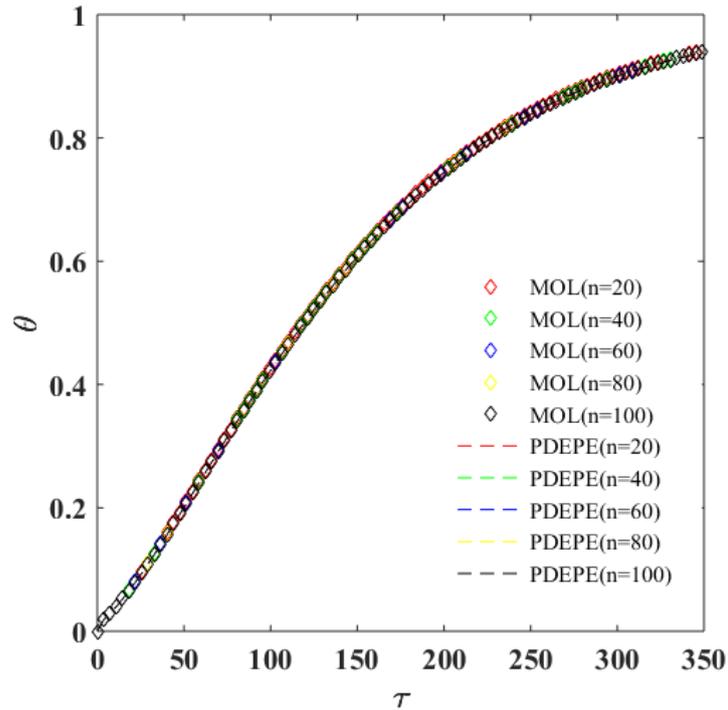
Figura 7.5 – Gráfico colorido de teta em função de tempo e espaço adimensionalizados.



No entanto, é mais comum avaliar a adsorção em gráficos 2-D envolvendo concentração por tempo. Portanto os resultados serão avaliados fixando a variável espacial no final da coluna ( $\eta=1$ ), tendo em mente que isso é comumente feito em experimentos envolvendo adsorção, uma vez que obter a concentração do soluto no final da coluna é bem mais simples do que obter essa informação em pontos ao longo desta.

A fim de avaliar a discretização espacial da malha para solucionar o modelo e comparar os resultados obtidos pela função pdepe e por MOL. Plotou-se o gráfico a seguir no qual há a curva de ruptura gerada por MOL e por pdepe para diversas discretizações, variando de 20 a 100 nós.

Figura 7.6 – Gráfico da curva de ruptura gerada por MOL e pdepe para diversas quantidades de nós.



Apesar do gráfico demonstrar a semelhança entre os resultados dos dois métodos para diversas discretizações. Para uma análise mais precisa, é feita a análise da convergência das soluções através da Tabela 7.2, na qual são representados os valores de concentração adimensional, fixando a variável espacial em  $\eta=1$ , em dois tempos espaciais tomados para diversos números de nós ( $n$ ).

Tabela 7.2 – Análise de convergência

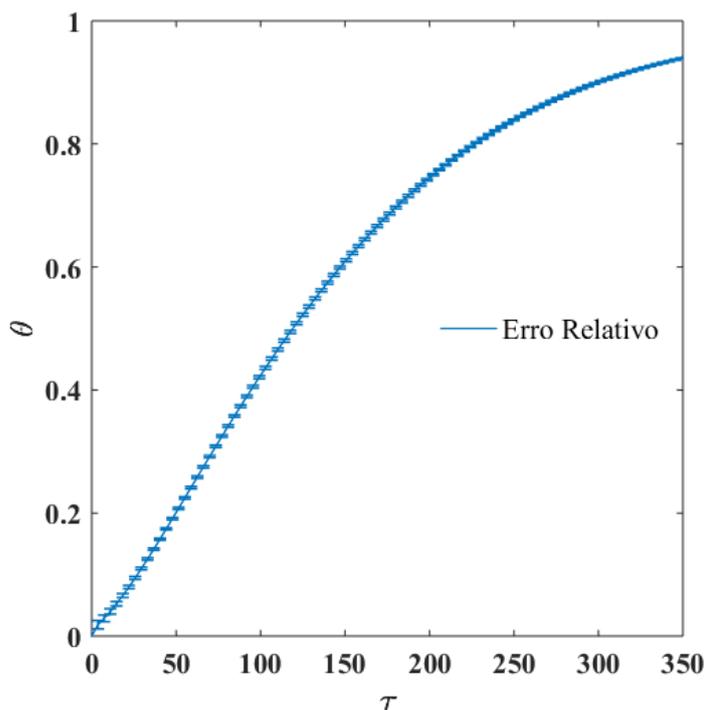
|              | $\theta$ (MOL) |         |         |         |         | $\theta$ (pdepe) |         |         |         |          |
|--------------|----------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|----------|
|              | n=20           | n=40    | n=60    | n=80    | n=100   | n=20             | n=40    | n=60    | n=80    | n=100    |
| $\tau=363,7$ | 0,99935        | 0,99931 | 0,99919 | 0,99919 | 0,99887 | 0,99872          | 0,99898 | 0,99891 | 0,99896 | 0,99881  |
| $\tau=180,0$ | 0,78921        | 0,78392 | 0,78208 | 0,78138 | 0,78116 | 0,77789          | 0,77778 | 0,77825 | 0,77751 | 0,778081 |

Observa-se variações moderadas em alguns valores com a alteração na discretização. No entanto, estas variações mantiveram o mesmo padrão para valores elevados de números de nós. Dessa forma, optou-se por utilizar uma malha com  $n=40$  para a geração dos resultados deste estudo.

Comparar os resultados gerados pelas duas vias é fundamental pois desta forma é possível averiguar se há concordância entre os métodos de solução e validá-los. Nessa

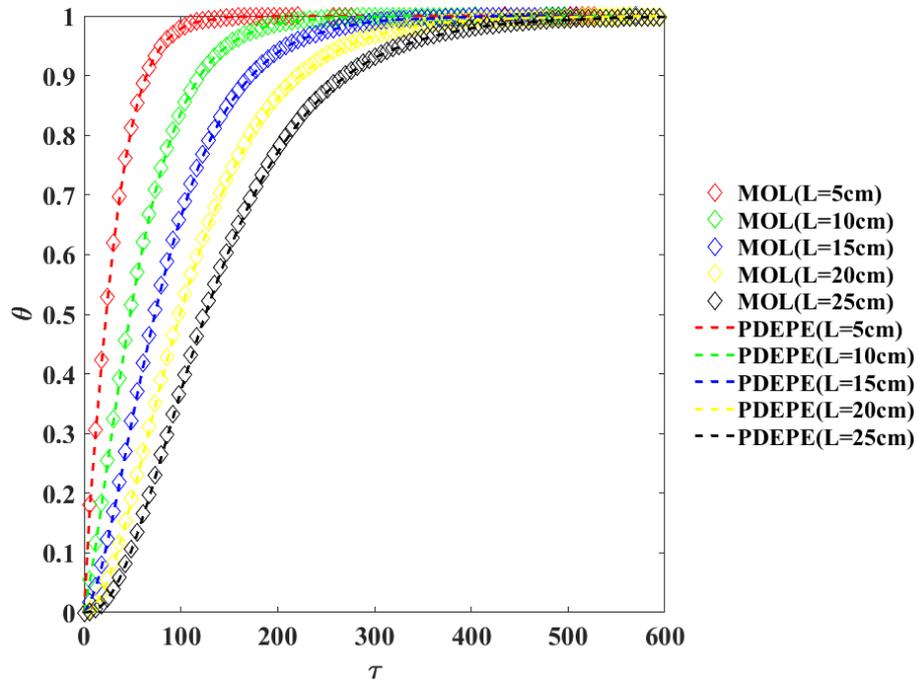
comparação obteve-se um valor de  $R^2 = 1$  entre os dois resultados. Além disso, gerou-se o gráfico de barras abaixo, no qual o tamanho ínfimo das barras representa um erro relativo desprezível nos pontos observados.

Figura 7.7 – Gráfico de barras comparando os resultados obtidos por MOL e pdepe



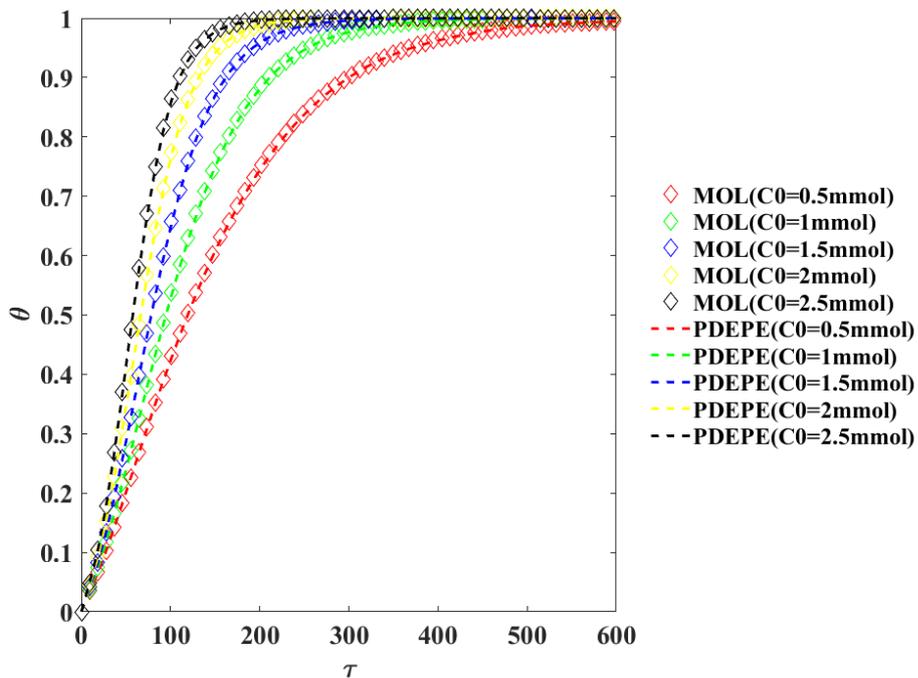
Na figura 7.8 avaliou-se a dinâmica de adsorção com a variação do tamanho do leito que se comportou como previsto para as condições estudadas, uma vez que com o aumento do tamanho do leito há também aumento na quantidade de adsorvente que irá conseqüentemente demorar mais para saturar, tendo em vista que haverá mais sítios disponíveis para adsorver. Observa-se com isso o deslocamento da curva de ruptura para a direita com o aumento do tamanho do leito, assim como o aumento do tempo de saturação e de ruptura com o aumento da altura do leito. Tal comportamento também é visto no trabalho desenvolvido por Roy e Moharir (2019).

Figura 7.8 – Análise da curva de ruptura variando o tamanho do leito



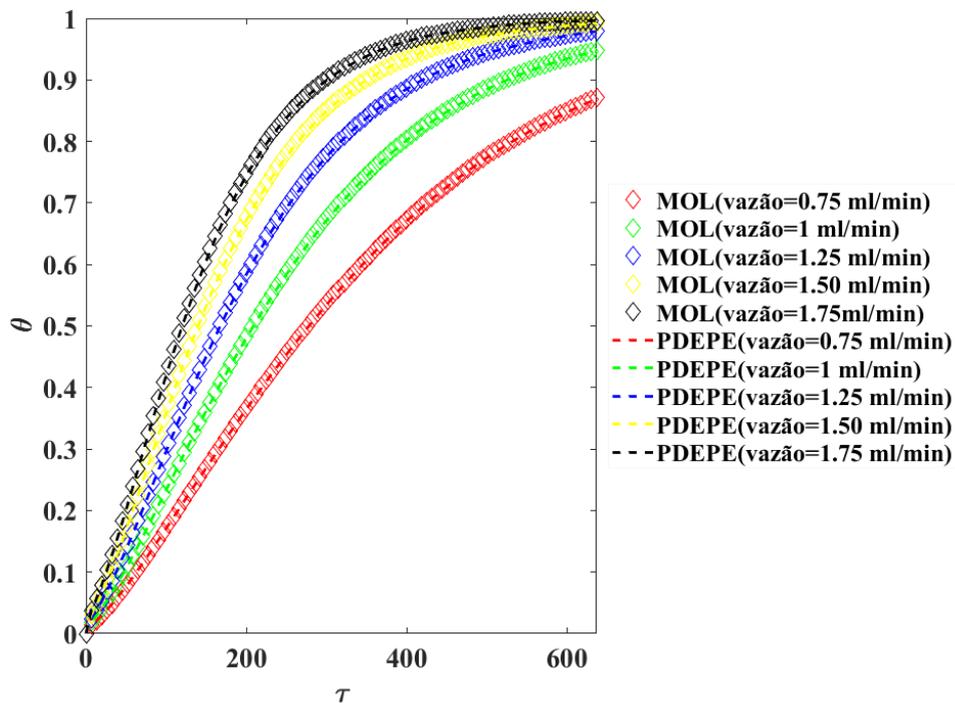
Avaliando o gráfico da Figura 7.9 observa-se que com o aumento na concentração inicial do metal, a curva satura em um tempo adimensional menor, isso pode ser explicado possivelmente pelo fato de estar havendo uma maior quantidade de transferência de massa por conta da maior diferença de concentração (força motriz) do metal no fluido e no adsorvente.

Figura 7.9 – Análise da curva de ruptura variando concentração inicial de soluto



Por fim, no gráfico da figura 7.10 à medida que a vazão aumenta, a curva se desloca para a esquerda e se torna muito mais íngreme. De acordo com Roy e Moharir (2019) que também obtém o mesmo comportamento, isso possivelmente se deve ao tempo de residência do soluto na coluna, que não é suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado em alta velocidade. Assim, em alta velocidade, a solução de adsorbato deixa a coluna antes que o equilíbrio ocorra e aconteça o transporte de massa para o adsorvente.

Figura 7.10 – Análise da curva de ruptura variando vazão



Sendo assim, quanto aos resultados obtidos variando as condições como: Altura do leito, vazão e concentração inicial do soluto, foi possível concluir que estes comportaram-se de forma congruente ao encontrado na literatura, a exemplo os trabalhos de Danish et al. (2021) e Ryu et al. (2021).

### 7.3 Análise de sensibilidade

As análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos foram realizadas ao simular as condições experimentais avaliadas pelos autores Ryu *et al.* (2021) e na adsorção em bioadsorventes realizada por Renu *et al.* (2020) a fim de avaliar a sensibilidade do fenômeno em relação aos parâmetros, e desse modo aferir se há boa condição de estimação, uma vez que isto é essencial na qualidade desse processo envolvendo problemas inversos. Os parâmetros

que compõem o modelo avaliados para estimação são: coeficiente de dispersão, constante de Langmuir e coeficiente de transferência de massa intrapartícula, pois tais parâmetros estão relacionados diretamente com algumas das principais hipóteses, sendo elas: dispersão axial, condições prescritas por Langmuir e a abordagem LDF, além de que não há conhecimento algum de tais constantes antes do experimento acontecer ou há sequer alguma equação que não seja empírica para calcular seus valores. O que difere de parâmetros como  $q_{\max}$ , altura do leito, porosidade etc.

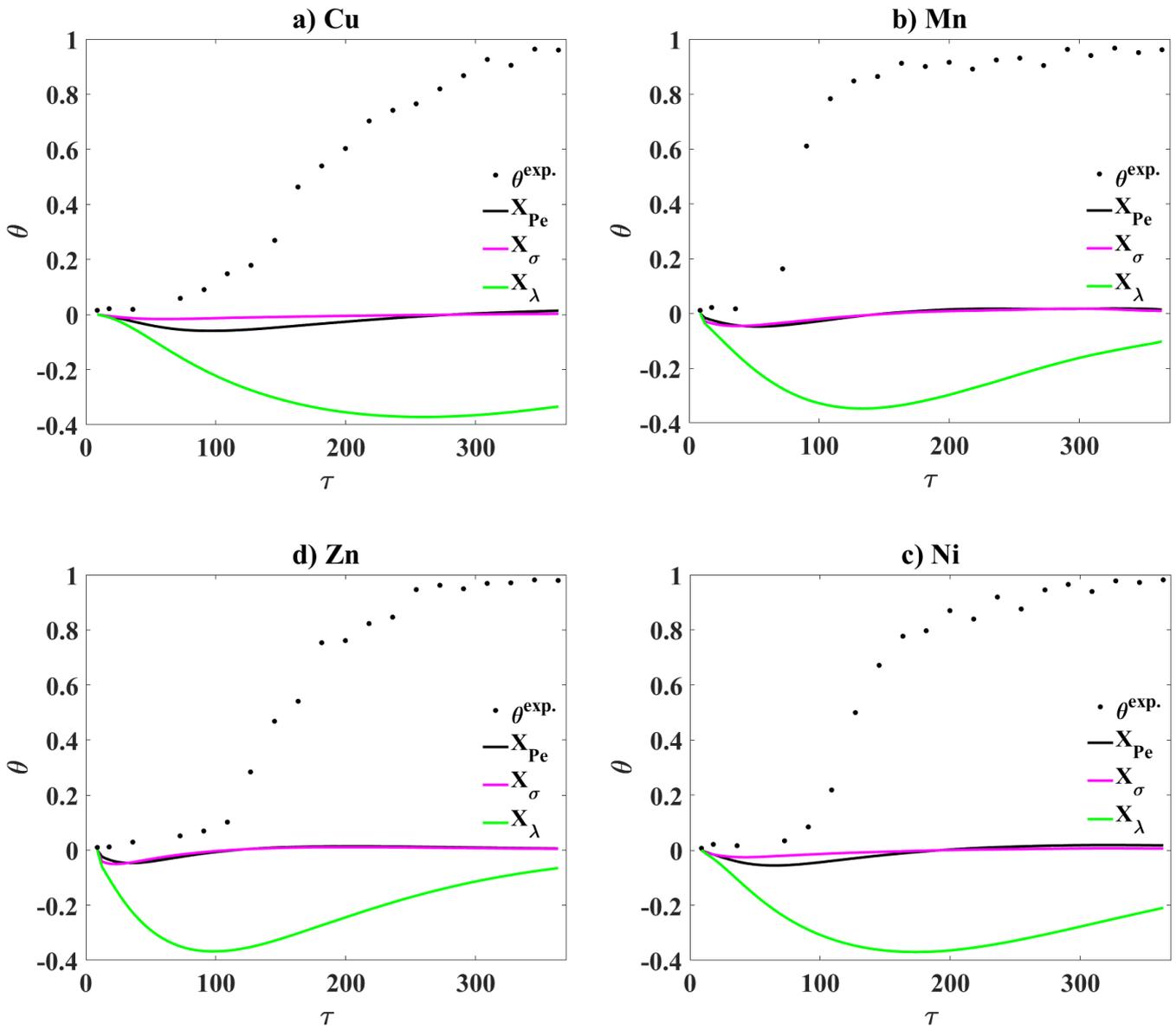
$$P \equiv [k_L, k_s, D_{ax}] \quad (7.1)$$

### 7.3.1 Ryu *et al.* (2021)

No trabalho abordado por Ryu *et al.* (2021) foi avaliada adsorção de quatro metais em carvão ativado: cobre, manganês, níquel e zinco. Na análise de sensibilidade foi utilizada a condição experimental que está apresentada na Tabela 7.1 e um valor de perturbação ( $\epsilon$ ) igual a  $10^{-1}$  para os parâmetros. Também foi plotado os pontos experimentais obtidos pelos autores no gráfico a fim de comparar relevância do parâmetro.

Na figura 7.11 avaliam-se a magnitude da sensibilidade do processo em relação as constantes já adimensionalizadas que sofreram perturbação, observa-se com isso um comportamento semelhante para os dados dos 4 metais. Com isso nota-se que há uma maior influência da constante adimensional de Langmuir ( $\lambda$ ) no fenômeno, enquanto que os dois outros parâmetros possuem uma intensidade relativamente baixa, o que pode dificultar a estabilização da cadeia desses parâmetros em torno de um valor médio na estimação.

Figura 7.11 – Análise de sensibilidade Ryu *et al* (2021)



### 7.3.2 Renu *et al.* (2020)

As condições utilizadas na solução do problema estão apresentadas na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Condições utilizadas Renu *et al.* (2020).

|                    |                                 |                         |  |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| $C_0$              | 100, 300 e 500 mol/L            | $\rho_L$                | 651,52 mg/cm <sup>3</sup>                              |
| Diâmetro da coluna | 2,5cm                           | $D_{ax}$                | 17,08 cm <sup>2</sup> /min                             |
| $L$                | 15, 30 e 45cm                   | $k_s$                   | 0,01512 min <sup>-1</sup>                              |
| Vazão              | 5, 10 e 15 cm <sup>3</sup> /min | $k_L$                   | 0,529 L/mg (Cu)<br>0,078 L/mg (Cr)<br>0,5778 L/mg (Cd) |
| $\varepsilon_L$    | 0,59                            | Diâmetro das partículas | 0,2 cm   |

No trabalho realizado por Renu *et al.* (2020), foram avaliados três metais pesados: cobre, cromo e cádmio. Os coeficientes LDF e de dispersão apresentados na tabela acima são as médias dos valores estimados por MCMC para os quatro metais observados por Ryu *et al.* (2021). Quanto às constantes de Langmuir, foram utilizados os valores encontrados por Renu *et al.* (2017), que avaliou diversas isotermas, incluindo a de Langmuir, para os mesmos metais. Por fim, os valores de  $q_{\max}$  foram calculados a partir da equação abaixo, utilizando os dados experimentais da curva de ruptura de cada metal.

$$q_{\max} = \frac{F}{1000m_a} \left( C_0 t_s - \int_0^{t_s} C dt \right) \quad (7.2)$$

Com isso, analisou-se a sensibilidade do processo em relação aos parâmetros para três metais (cobre, cromo e cádmio) em 9 experimentos cada - entre os quais variou-se o tamanho do leito, vazão e concentração inicial do metal - a fim de determinar em quais condições há um melhor cenário para estimar os parâmetros escolhidos.

Com muitos cenários, optou-se por estimar os parâmetros a partir da condição experimental que melhor fosse favorável para isto, ou seja a que demonstrasse maior sensibilidade do fenômeno em relação aos parâmetros. A partir da análise dos gráficos das

Figuras que estão apresentadas no Apêndice C, observou-se que as condições para  $F = 5\text{ml/min}$  apresentam melhor comportamento para os três metais, uma vez que em determinados momentos as curvas dos parâmetros se distanciam em uma proporção maior do que nos outros gráficos de outras condições. Sendo assim a condição com  $F = 5\text{ml/min}$ ,  $C_0 = 100\text{mg/L}$  e  $L = 15\text{cm}$  foi a escolhida como o cenário para estimar os parâmetros dos metais estudados por Renu *et al.* (2020).

## 7.4 Estimação de parâmetros

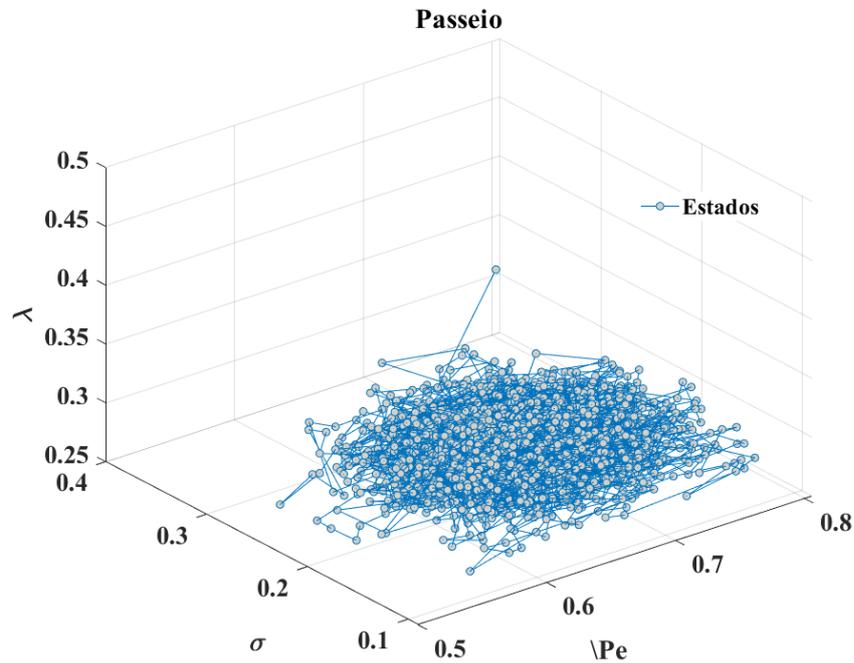
### 7.4.1 Ryu *et al.* (2021)

Para estimar os parâmetros do modelo utilizando MCMC, foram adotados os seguintes procedimentos. Para cada metal, assumiu-se um desvio padrão de 5% em relação aos valores iniciais dos parâmetros e o valor máximo experimental possível ( $\theta=1$ ). Além disso, foi utilizado um período de aquecimento da cadeia de 3000 interações, seguido pela contabilização dos estados posteriores a esse período na estimação. Foram utilizados 10000 estados no total, e o tamanho de passo ( $w$ ) foi definido como 0.005 ( $\lambda$ ), 0.008 ( $\sigma$ ) e 0.1 ( $Pe$ ). Para modelar os erros de medida e as prioris dos parâmetros, adotou-se uma distribuição gaussiana. Os valores iniciais utilizados na MCMC para os parâmetros estão apresentados na Tabela 7.1 e serão tomados como referência.

Avaliou-se o comportamento da estimação para diversas configurações de amostragem variando-se: tamanho do passo (0,01; 0,001...), número de estados (8000,15000,100000...) e observou-se que a melhor estimação foi obtida através das condições citadas acima. Algumas cadeias para alguns casos estão apresentadas no Apêndice: Para alguns tamanhos de passo diferente (Apêndice A) e para diversos número de estados (Apêndice B).

A fim de ilustrar o passeio feito na estimação dos parâmetros a Figura 7.12 apresenta os diversos estados gerados pelo o processo de amostragem MCMC via cadeia de Markov na obtenção dos valores dos três parâmetros do metal cobre. Cada estado representa o conjunto dos valores dos três parâmetros.

Figura 7.12 – Processo de amostragem na estimação dos parâmetros do cobre



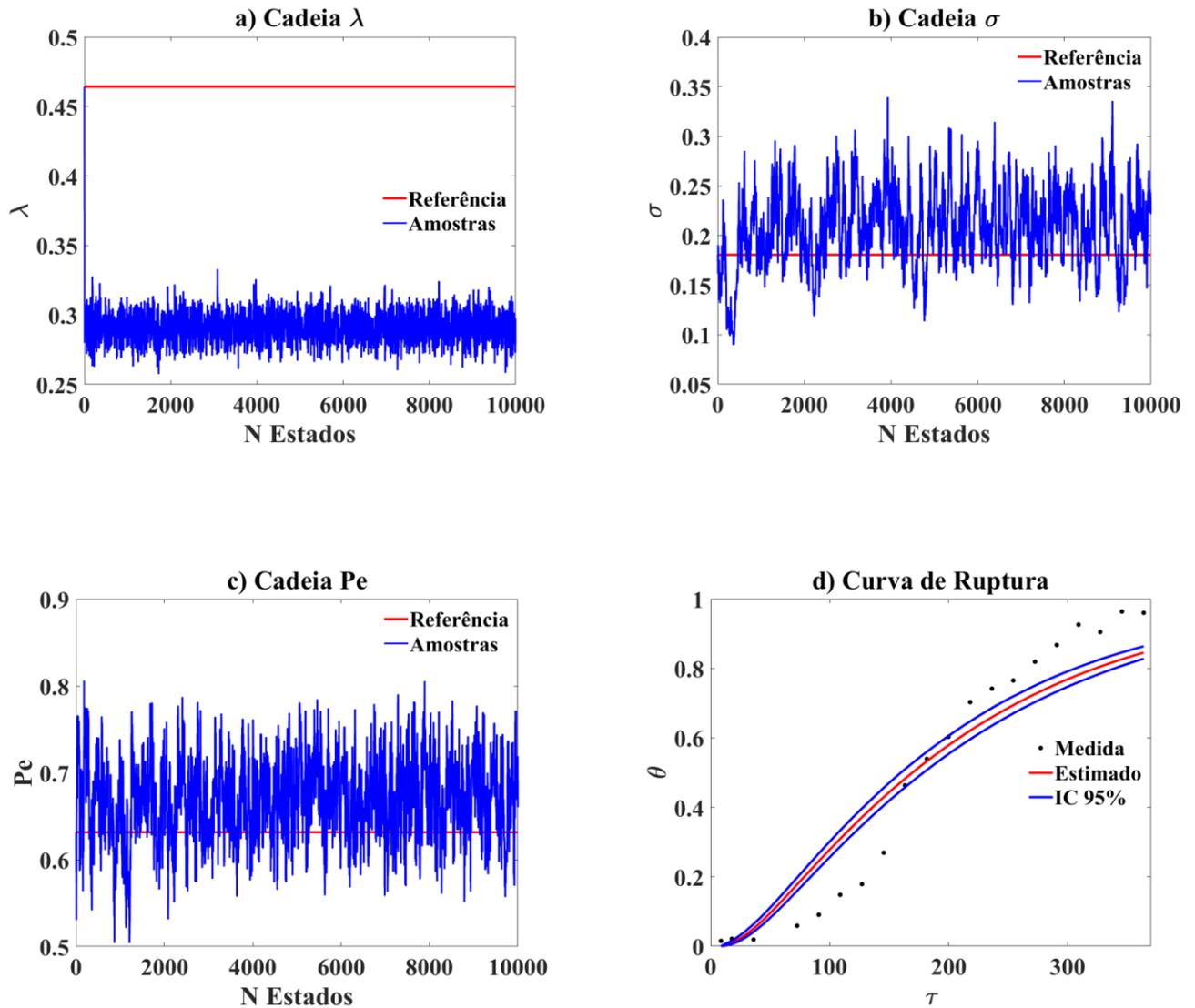
Na Tabela 7.4 são apresentadas algumas informações importantes do processo. Como o valor estimado, já com as unidades, que é dado pela média dos valores gerados com a evolução da cadeia após o período de aquecimento.

Tabela 7.4 – Valores da estimação de cada metal Ryu *et al.* (2021)

|                 | Parâmetro | Valor inicial            | Valor mínimo                  | Valor máximo                  | Valor estimado                |
|-----------------|-----------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>COBRE</b>    | $kl$      | 0,01461L/mg              | 0,008525L/mg                  | 0,009782L/mg                  | 0,008889L/mg                  |
|                 | $ks$      | 0,02736min <sup>-1</sup> | 0,021550min <sup>-1</sup>     | 0,042861min <sup>-1</sup>     | 0,034973min <sup>-1</sup>     |
|                 | $D_{ax}$  | 24cm <sup>2</sup> /min   | 20,06766cm <sup>2</sup> /min  | 25,85996cm <sup>2</sup> /min  | 22,65535cm <sup>2</sup> /min  |
| <b>MANGANES</b> | $kl$      | 0,0191L/mg               | 0,009727L/mg                  | 0,011828L/mg                  | 0,010707L/mg                  |
|                 | $ks$      | 0,01512min <sup>-1</sup> | 0,016410min <sup>-1</sup>     | 0,037095min <sup>-1</sup>     | 0,025464min <sup>-1</sup>     |
|                 | $D_{ax}$  | 24cm <sup>2</sup> /min   | 21,220490cm <sup>2</sup> /min | 28,850910cm <sup>2</sup> /min | 24,353081cm <sup>2</sup> /min |
| <b>NIQUEL</b>   | $kl$      | 0,01339L/mg              | 0,008674L/mg                  | 0,010199L/mg                  | 0,009391L/mg                  |
|                 | $ks$      | 0,02556min <sup>-1</sup> | 0,022761min <sup>-1</sup>     | 0,045974min <sup>-1</sup>     | 0,033893min <sup>-1</sup>     |
|                 | $D_{ax}$  | 24cm <sup>2</sup> /min   | 20,017246cm <sup>2</sup> /min | 27,514774cm <sup>2</sup> /min | 23,165294cm <sup>2</sup> /min |
| <b>ZINCO</b>    | $kl$      | 0,005169L/mg             | 0,034973min <sup>-1</sup>     | 0,034973min <sup>-1</sup>     | 0,009407L/mg                  |
|                 | $ks$      | 0,0225min <sup>-1</sup>  | 17,67201cm <sup>2</sup> /min  | 17,67201cm <sup>2</sup> /min  | 0,027603min <sup>-1</sup>     |
|                 | $D_{ax}$  | 24cm <sup>2</sup> /min   | 0,009727L/mg                  | 0,009727L/mg                  | 19,16448cm <sup>2</sup> /min  |

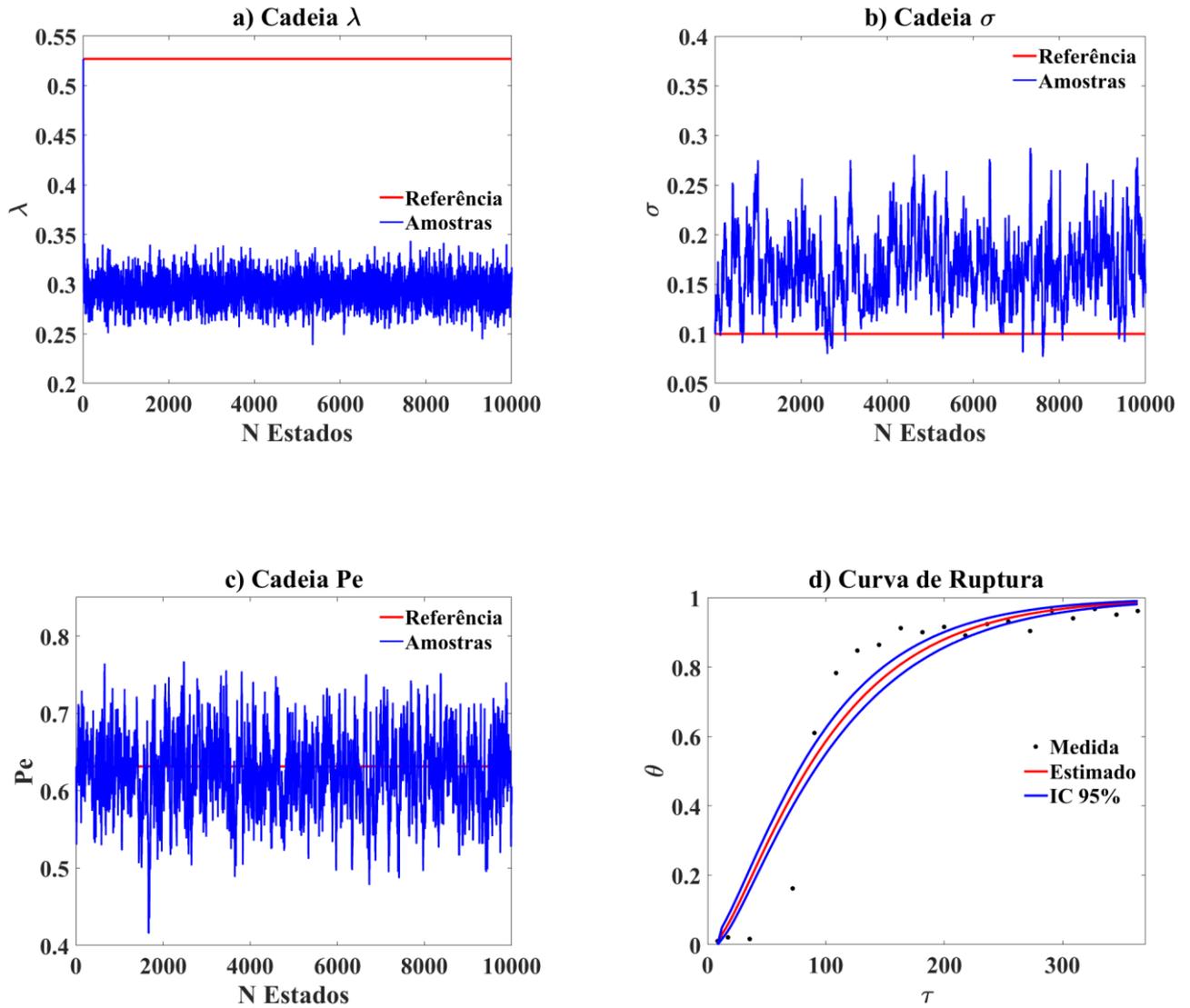
Para o cobre na Figura 7.13 observam-se os gráficos com a evolução das cadeias dos parâmetros juntamente com o valor inicial do parâmetro (referência) e a curva de ruptura estimada pelo modelo e os pontos experimentais. Com isso, nota-se que as cadeias dos parâmetros adimensionais  $\sigma$ ,  $\lambda$  e  $P_e$  aparentemente estabilizaram entorno de uma média e que dois deles ( $\sigma$  e  $P_e$ ) ficaram próximos aos valores de referência (valor inicial).

Figura 7.13 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do cobre Ryu *et al.* (2021).



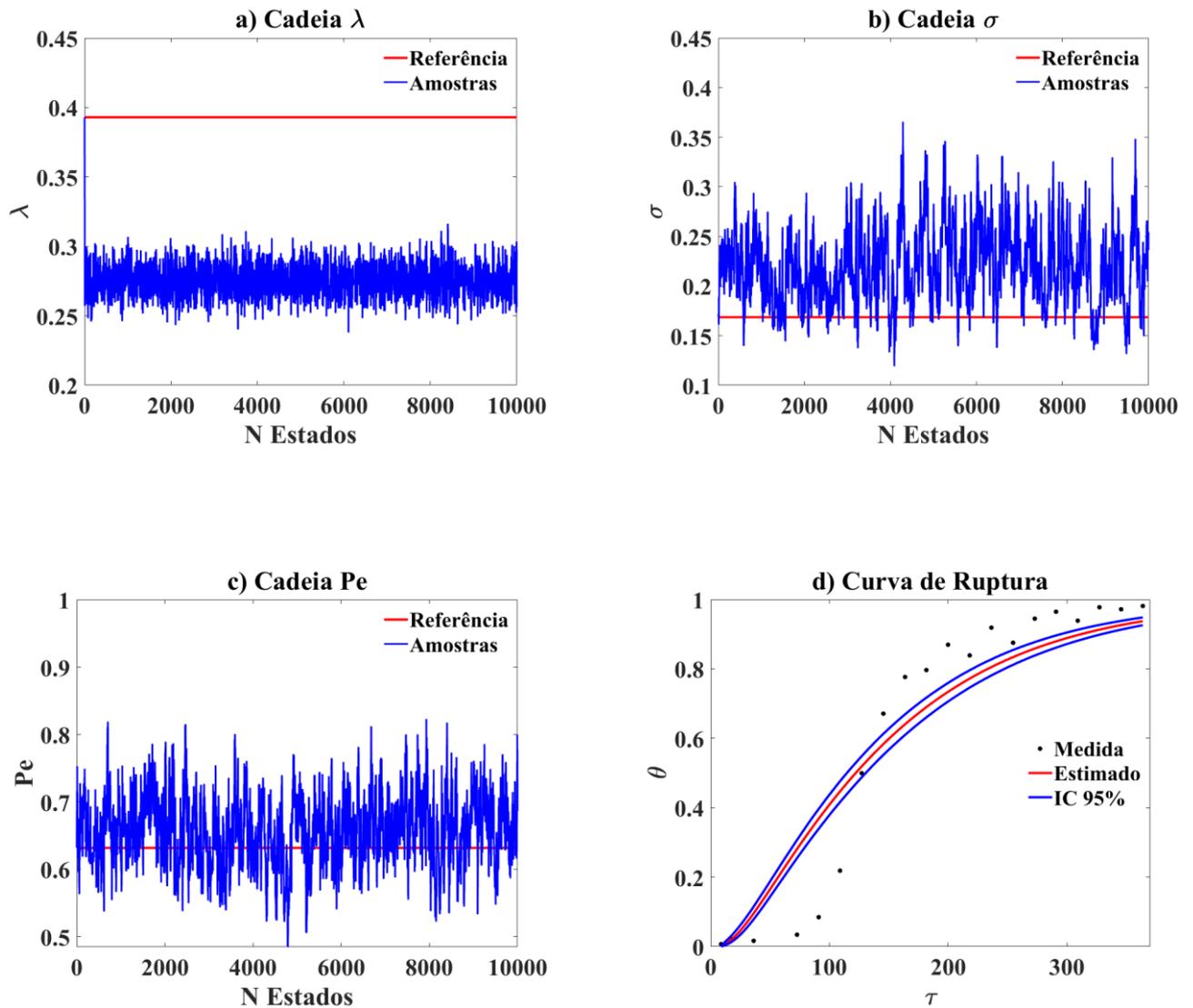
Ao analisar a evolução das cadeias dos parâmetros para o manganês, é possível observar na Figura 7.14 que as cadeias dos parâmetros  $\sigma$  e  $Pe$  estabilizam-se próximos aos valores iniciais utilizados como referência. Entretanto, o parâmetro  $\lambda$  apresentou uma estabilização distante do valor de referência.

Figura 7.14 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do manganês Ryu *et al.* (2021).



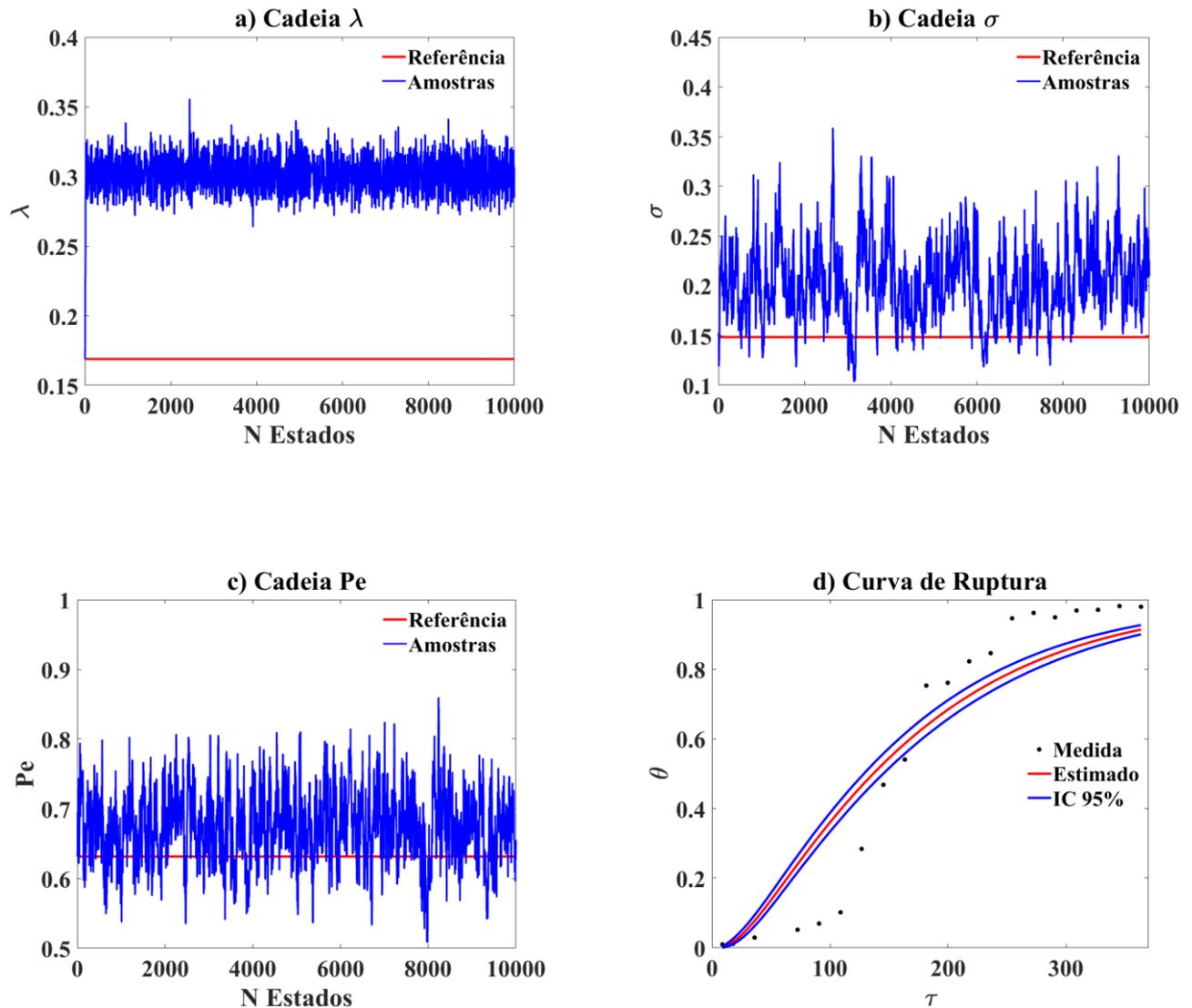
De forma semelhante, na Figura 7.15 observa-se a evolução das cadeias com o avanço nos estados dos parâmetros referente ao metal níquel, nota-se uma certa tendência de estabilidade para os três parâmetros.

Figura 7.15 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do níquel Ryu *et al.* (2021)



Para o zinco, nos gráficos das cadeias presentes na Figura 7.16 observa-se certa estabilidade destas para os três parâmetros na evolução dos estados.

Figura 7.16 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do zinco Ryu *et al.* (2021)



Quanto a curva de ruptura, a qualidade da representação dos dados experimentais pelo modelo é demonstrada pela Tabela 7.5 que apresenta diversas métricas estatísticas. Em relação as métricas como: Akaike (AIC) e AIC corrigido (AIC\_C), estas são importantes pois contabilizam o número de parâmetros na medição e classificação da qualidade dos modelos e estimação.

Tabela 7.5 – Valores das métricas para cada metal Ryu *et al.* (2021)

|                 | AIC         | AIC_C    | BIC      | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
|-----------------|-------------|----------|----------|----------------|----------------------------|
| <b>COBRE</b>    | 63,7514     | 65.25140 | 66.7386  | 0.9259         | 0.9121                     |
| <b>MANGANÊS</b> | 51,36755    | 52,86755 | 54.3547  | 0.9330         | 0.9204                     |
| <b>NÍQUEL</b>   | 80.64954207 | 82.1495  | 83.6367  | 0.9231         | 0.9087                     |
| <b>ZINCO</b>    | 114,56823   | 116,0682 | 117,5554 | 0.9026         | 0.8844                     |

Observa-se, portanto, que os menores valores para tais métricas são do metal manganês, assim como este também apresenta valores mais próximos da unidade de métricas mais conhecidas como R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado. Sendo assim, o modelo descreveu melhor os dados experimentais deste metal e teve o pior ajuste aos dados experimentais do metal zinco. Contudo, no geral pode se dizer que utilizando os valores estimados o modelo nos dá uma noção da dinâmica de adsorção no leito. Para estimação dos parâmetros os valores de R<sup>2</sup> estão em torno a 0.9. Um fator que pode ter influenciado na estimação destes foi a baixa sensibilidade dos parâmetros D<sub>ax</sub> e k<sub>S</sub> e até uma certa dependência linear entre eles

#### 7.4.2 Renu *et al.* (2020)

Para a estimação dos parâmetros de cada metal utilizando o algoritmo Monte Carlo Markov Chain (MCMC) e os dados de Renu *et al.* (2020), adotou-se um procedimento semelhante ao descrito para a estimação dos dados de Ryu *et al.* (2021). Estabeleceu-se um desvio padrão de 5% tanto para os parâmetros quanto para as medidas experimentais, e um período de aquecimento da cadeia com duração de 3000 interações. Somente os estados posteriores obtidos após o período de aquecimento foram contabilizados na estimação, utilizando uma distribuição gaussiana para os erros de medidas e a priori dos parâmetros, além de tamanhos de passo (w) de 0,01 ( $\lambda$ ), 0,01 ( $\sigma$ ) e 0,005 (Pe). Para o processo de estimação, utilizaram-se 25.000 estados, com os valores iniciais dos parâmetros definidos na Tabela 7.3 como referência.

Na Tabela 7.4, encontram-se os valores médios dos parâmetros de cada metal obtidos após o processo de estimação.

Tabela 7.6 – Valores da estimação para cada metal Renu *et al.* (2020)

|               | Parâmetro | Valor inicial              | Valor mínimo                | Valor máximo                | Valor estimado              |
|---------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>CÁDMIO</b> | $kl$      | 0,5778 L/mg                | 0,5478L/mg                  | 0,5500L/mg                  | 0,5489L/mg                  |
|               | $ks$      | 0,01512min <sup>-1</sup>   | 0,0299min <sup>-1</sup>     | 0,0396min <sup>-1</sup>     | 0,0342min <sup>-1</sup>     |
|               | $D_{ax}$  | 17,08 cm <sup>2</sup> /min | 22,9914cm <sup>2</sup> /min | 27,2044cm <sup>2</sup> /min | 24,8497cm <sup>2</sup> /min |
| <b>COBRE</b>  | $kl$      | 0,529 L/mg                 | 0,5015L/mg                  | 0,5036L/mg                  | 0,5025L/mg                  |
|               | $ks$      | 0,01512 min <sup>-1</sup>  | 0,0225min <sup>-1</sup>     | 0,0293min <sup>-1</sup>     | 0,0256min <sup>-1</sup>     |
|               | $D_{ax}$  | 17,08 cm <sup>2</sup> /min | 22,3117cm <sup>2</sup> /min | 27,2322cm <sup>2</sup> /min | 24,3152cm <sup>2</sup> /min |
| <b>CROMO</b>  | $kl$      | 0,078 L/mg                 | 0,0734L/mg                  | 0,0753L/mg                  | 0,0743L/mg                  |
|               | $ks$      | 0,01512 min <sup>-1</sup>  | 0,0369min <sup>-1</sup>     | 0,0532min <sup>-1</sup>     | 0,0443min <sup>-1</sup>     |
|               | $D_{ax}$  | 17,08 cm <sup>2</sup> /min | 22,5018cm <sup>2</sup> /min | 27,4753cm <sup>2</sup> /min | 24,6374cm <sup>2</sup> /min |

Na Tabela 7.7 encontram-se as métricas do modelo em relação aos dados experimentais entre as quais destacam-se os bons valores de R<sup>2</sup> assim como baixos valores de AIC e AIC\_C e BIC para os metais cádmio, cobre e cromo. Em comparação com o estudo realizado por Renu *et al.* (2020), no qual foi obtido um R<sup>2</sup> de 0,995 (para o cádmio) nas mesmas condições estudadas, o trabalho desenvolvido por Danish *et al.* (2021) resultou em um R<sup>2</sup> de 0,816.

Tabela 7.7 – Valores das métricas para cada metal Renu *et al.* (2020)

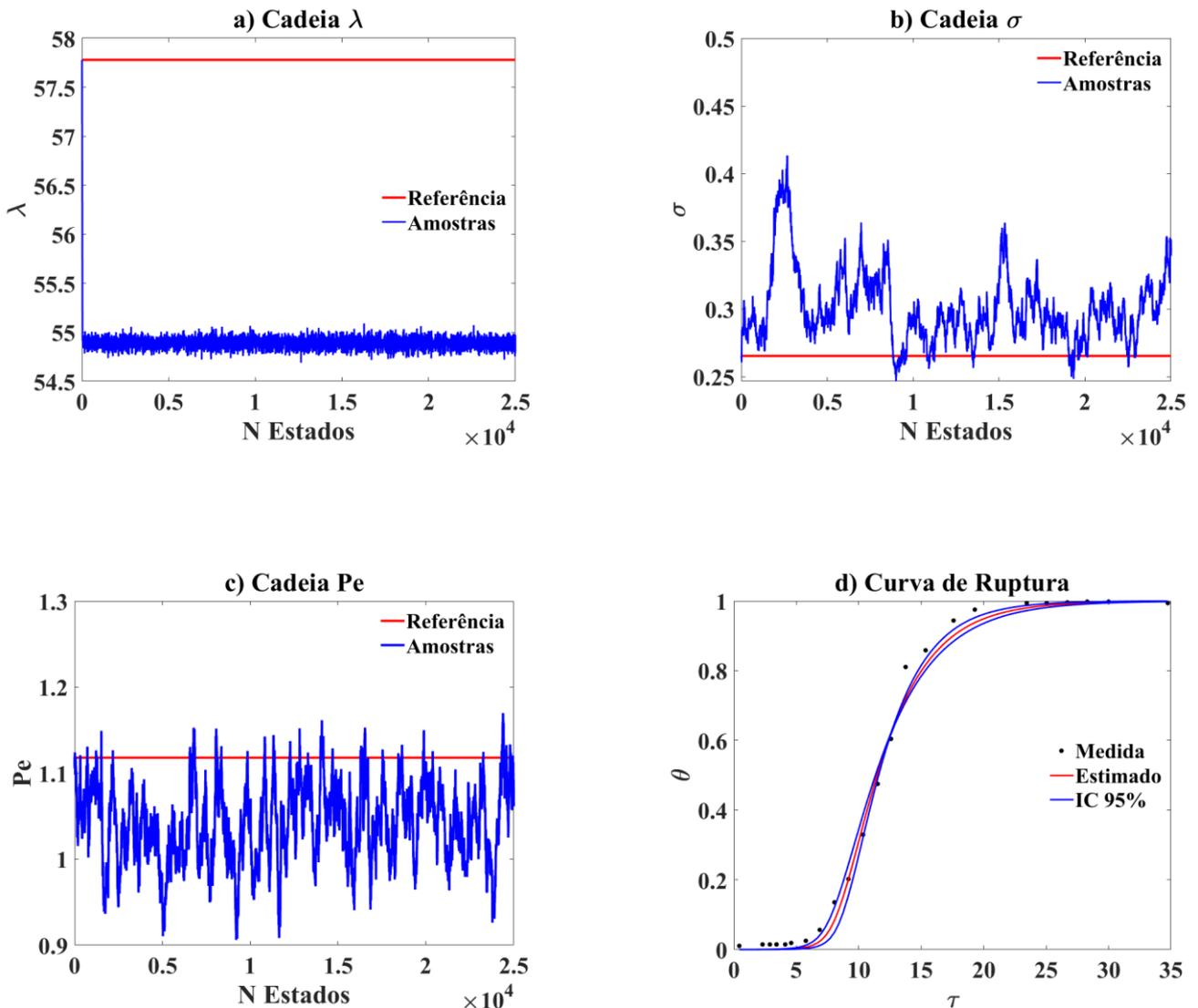
|               | AIC      | AIC_C    | BIC      | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> ajustado |
|---------------|----------|----------|----------|----------------|-------------------------|
| <b>CÁDMIO</b> | -12,1835 | -10,9203 | -8,7770  | 0,9950         | 0,9942                  |
| <b>COBRE</b>  | -16,0808 | -14,8176 | -12,6743 | 0,9972         | 0,9968                  |
| <b>CROMO</b>  | 84,3534  | 86,5353  | 86,4776  | 0,9163         | 0,8934                  |

Na Figura 7.17, pode-se observar a evolução das cadeias referentes ao cádmio conforme os estados dos parâmetros avançam. Visualmente, é possível notar que os três parâmetros alcançaram a estabilidade desejada.

Quanto aos valores estimados, estes se mantiveram próximos aos valores iniciais utilizados como referência. Para fins de comparação, o trabalho de Danish *et al.* (2021) obteve valores estimados de  $D_{ax} = 0,834$  cm<sup>2</sup>/min e  $k_L = 0,0005778$ L/mg, enquanto o estudo de Renu *et al.* (2020) utilizou  $D_{ax} = 2,4$  cm<sup>2</sup>/min para todos os metais em diversas condições

experimentais. Como nos estudos de Danish *et al.* (2021) e Renu *et al.* (2020) foi utilizada a abordagem de difusão em filme como modelo de transferência de massa, que também é uma diferença linear semelhante a LDF, não há valores de  $k_s$  para comparar.

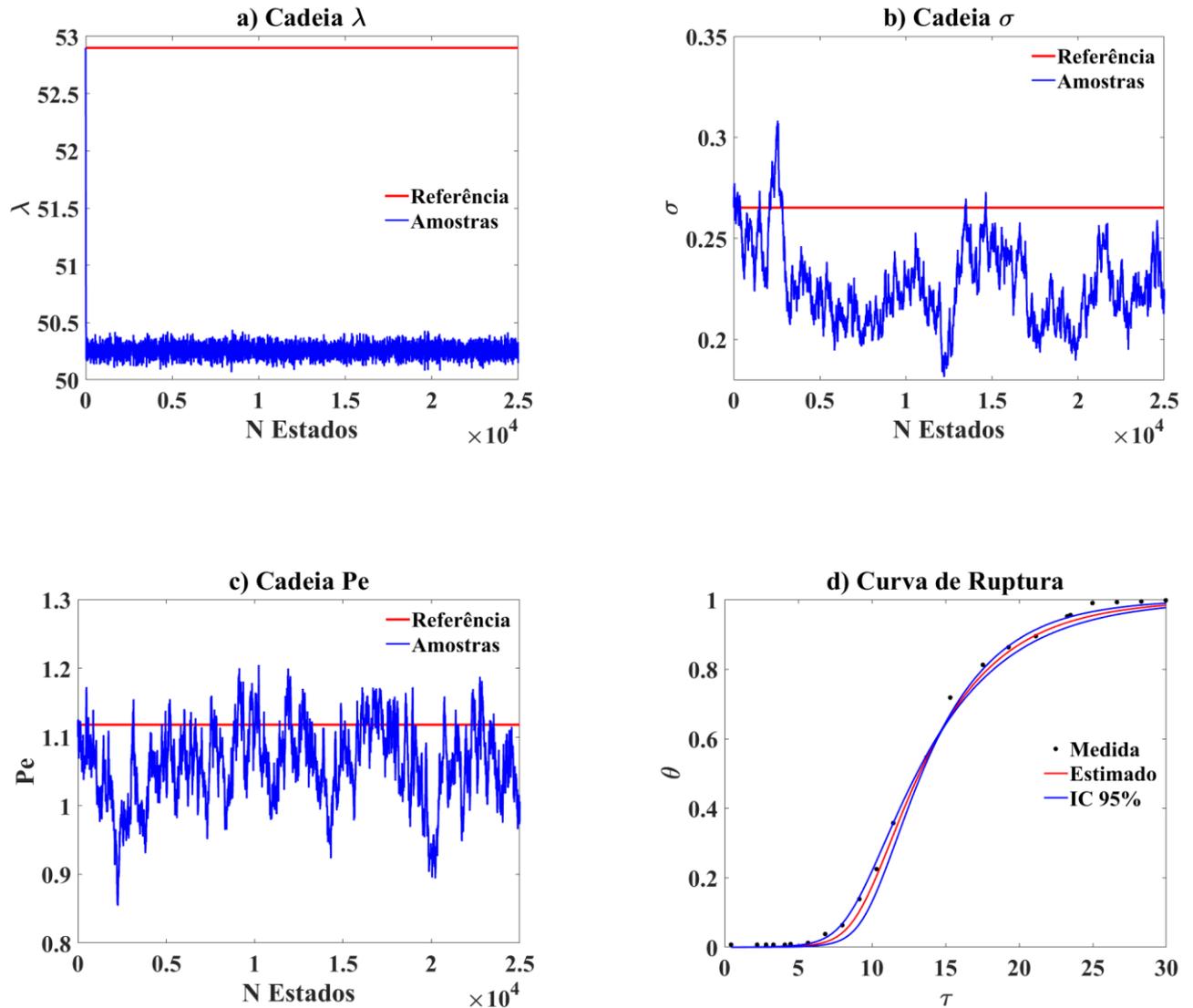
Figura 7.17 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do cádmio Renu *et al.* (2020)



Em relação ao cobre, da Figura 7.18 nota-se que as cadeias dos parâmetros possuem certa tendência a estabilidade. Já na Tabela 7.7 encontram-se as métricas do modelo em relação aos dados experimentais entre as quais destaca-se também o bom valor de  $R^2$  para este metal. Em comparação ao trabalho realizado por Renu et al (2020) foi obtido  $R^2 = 0,954$  (cobre) para as condições estudadas nesse cenário, já no trabalho desenvolvido por Danish *et al.* (2021) utilizando os mesmos dados experimentais foi obtido  $R^2 = 0,893$ . Em relação aos valores estimados, estes permaneceram relativamente próximos aos valores utilizados como valor

inicial. A fim de comparar os valores estimados para os parâmetros, no trabalho realizado por Danish *et al.* (2021) foram obtidos  $D_{ax} = 0,834 \text{ cm}^2/\text{min}$  e  $k_L = 0,000529 \text{ L/mg}$ .

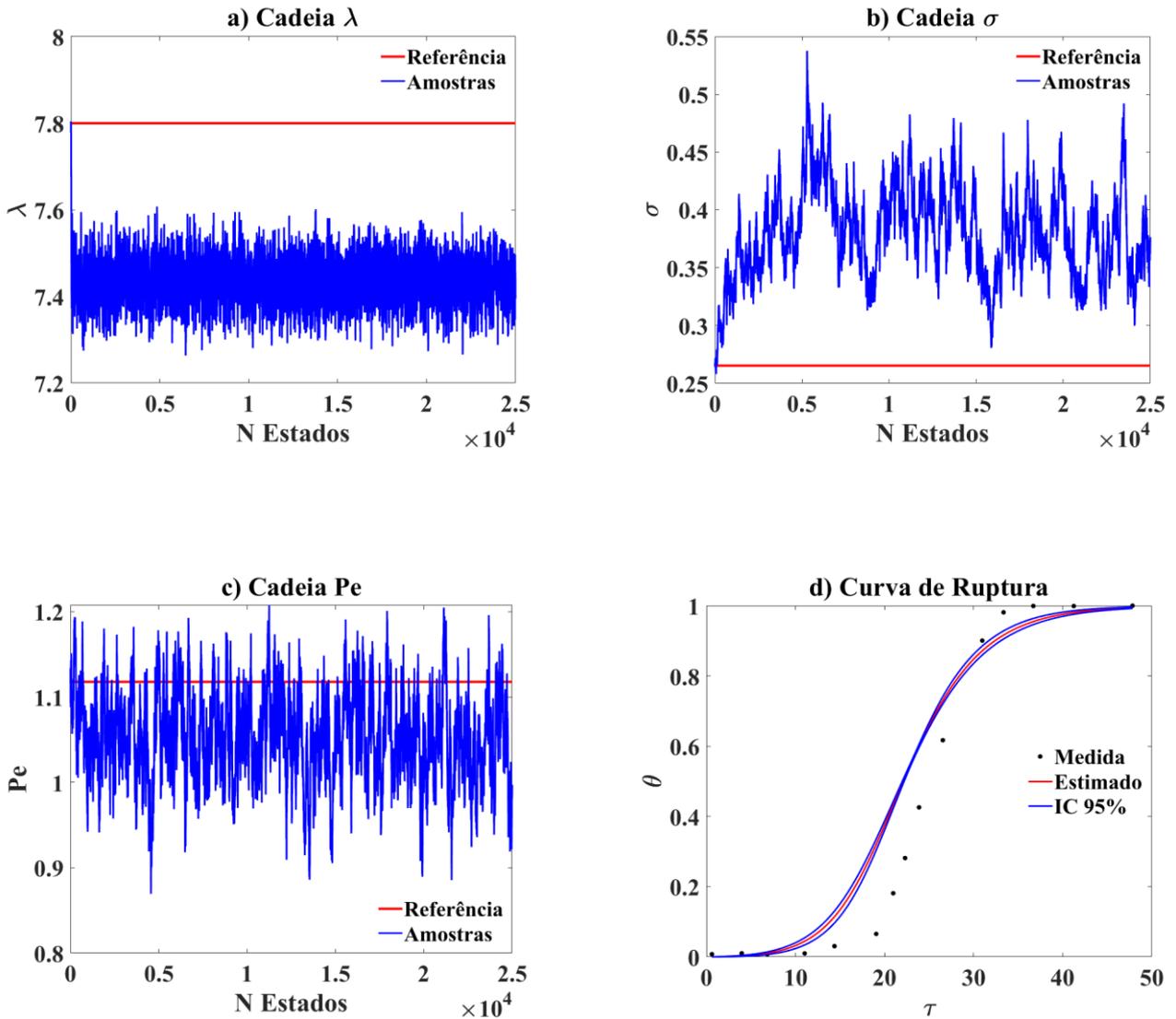
Figura 7.18 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do cobre Renu *et al.* (2020)



Por fim, em relação ao cromo, observa-se na Figura 7.19 um comportamento semelhante ao apresentado pelos outros dois metais. Entretanto, ao analisar a Tabela 7.7, nota-se que as métricas do modelo em relação aos dados experimentais desse metal ficaram abaixo das dos metais anteriores. No trabalho realizado por Renu *et al.* (2020), obteve-se  $R^2 = 0,999$  para as condições estudadas nesse cenário, enquanto no trabalho de Danish *et al.* (2021), utilizando os mesmos dados experimentais, foi obtido  $R^2 = 0,913$ . Em relação aos valores estimados, estes

permaneceram relativamente próximos aos valores utilizados como chute inicial. No trabalho de Danish *et al.* (2021), foram obtidos  $D_{ax} = 4,182 \text{ cm}^2/\text{min}$  e  $k_L = 0,0008 \text{ L}/\text{mg}$ , para fins de comparação.

Figura 7.19 – Cadeias e curva de ruptura da estimação do cromo Renu *et al.* (2020)



### 7.4.3 Outros casos

#### 7.4.3.1 Abdolali et al. (2017)

O trabalho desenvolvido por Abdolali *et al.* (2017) utilizou um bioadsorvente composto por resíduos de chá, folhas de bordo e casca de tangerina para a adsorção dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 7.8. Os valores iniciais dos parâmetros  $k_s$  e  $k_L$  para os quatro metais foram obtidos a partir da média dos valores estimados neste presente trabalho para os dados de Renu *et al.* (2020).

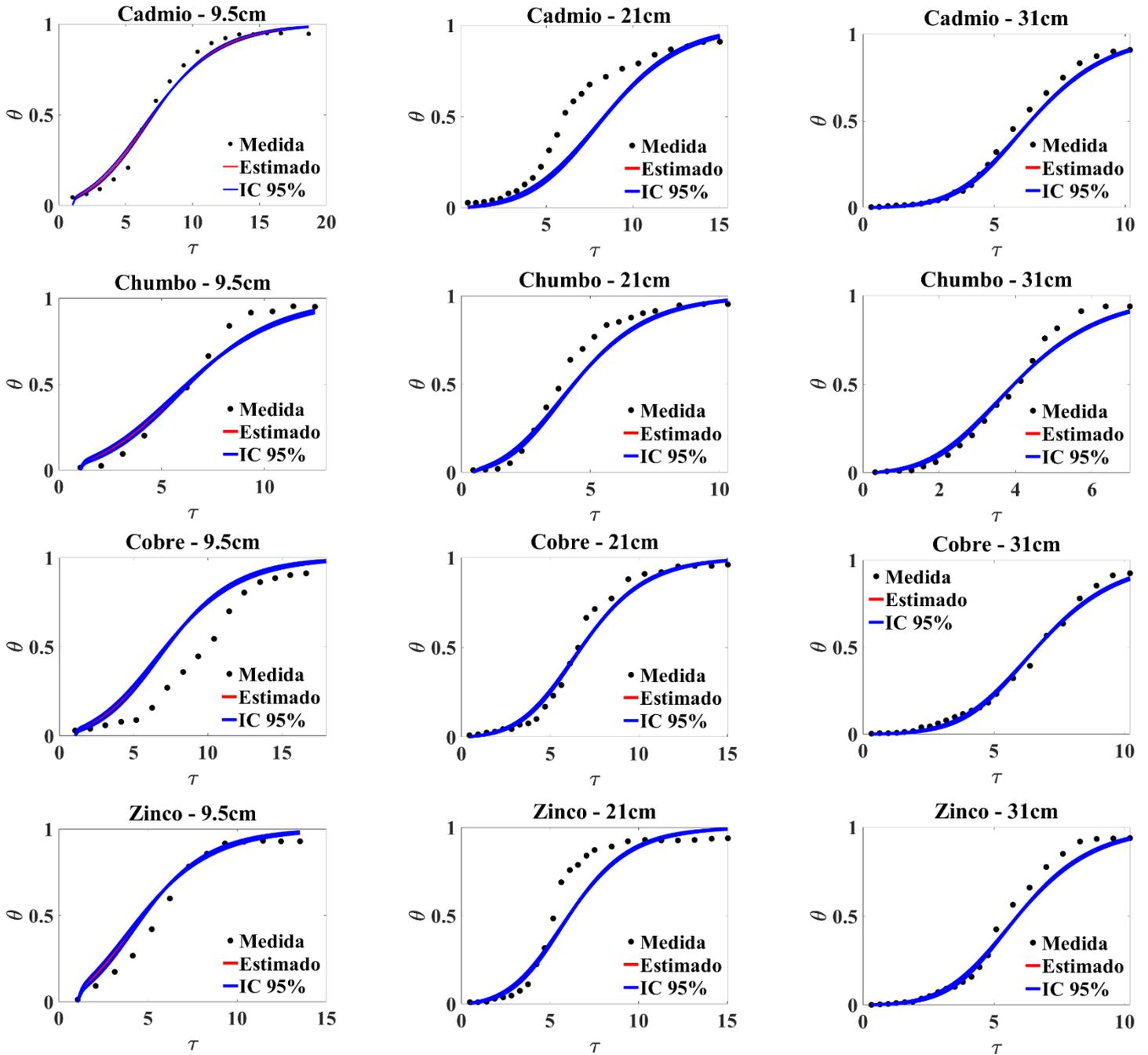
Tabela 7.8 – Condições experimentais Abdolali *et al.* (2017).

|                    |                                 |                     |                           |
|--------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------|
| $C_0$              | 20 mg/L                         | Massa de adsorvente | 5g, 10g e 15g             |
| Diâmetro da coluna | 4,4cm                           | $D_{ax}$            | 24 cm <sup>2</sup> /min   |
| $L$                | 9,5cm<br>21cm<br>31cm           | $k_s$               | 0,0347 min <sup>-11</sup> |
| Vazão              | 10,20 e 30 cm <sup>3</sup> /min | $k_L$               | 0,3752 L/mg               |
| $\varepsilon_L$    | 0,9                             | $q_{max}$           | Equação (6.2)             |

Foram utilizados os dados experimentais variando o tamanho do leito (9,5cm, 21cm e 31cm) e vazão do fluido (10 ml/min, 20ml/min e 30ml/min). Para todas as condições, na estimação utilizou se o tamanho de passo: 0.01(Pe), 0.01( $\sigma$ ) e 0,005( $\lambda$ ). Um número de estados igual a 5000 e um aquecimento de 3000 estados.

A Figura 7.20 mostra as curvas de ruptura dos quatro metais para os três tamanhos de leito, enquanto a Tabela 7.9 apresenta as métricas do modelo em relação aos dados experimentais. No geral, o modelo descreve razoavelmente bem a dinâmica de adsorção. No entanto, os dados do cobre (9,5cm) e cádmio (21cm) apresentaram uma adequação menor aos dados experimentais, com um  $R^2$  abaixo de 0,9. Para melhorar a estimação desses dados, pode ser útil aumentar o número de estados na amostragem, permitindo uma modelagem mais precisa do fenômeno de adsorção.

Figura 7.20 – Curvas de ruptura Abdolali *et al.* variando L (F=10ml/min e C<sub>0</sub>=20mg/l)



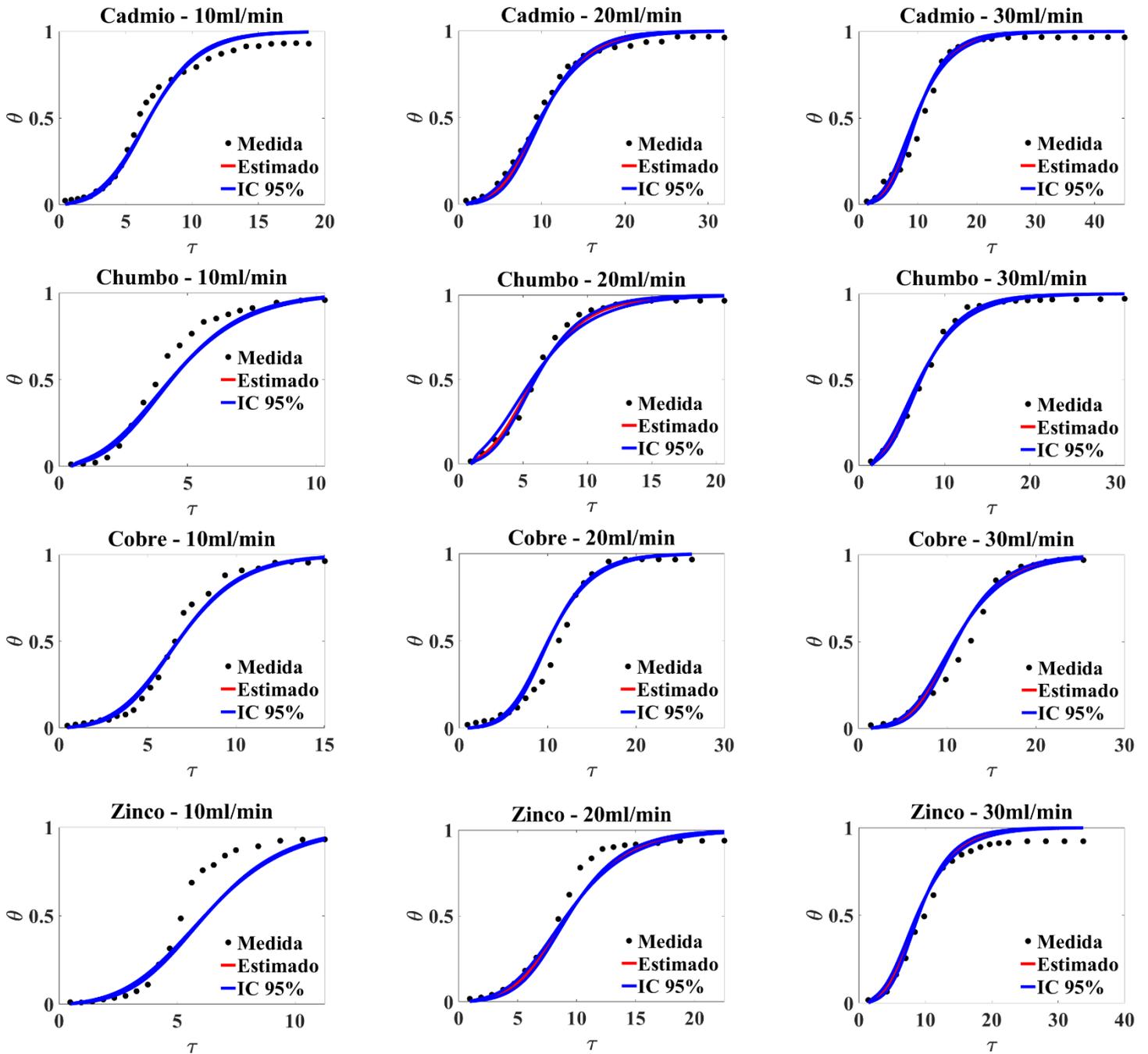
Os valores estimados dos três parâmetros para cada um dos quatro metais para os três tamanhos de leito estão apresentados na Tabela D.1 no Apêndice D.

Tabela 7.9 – Valores das métricas para cada metal Abdolali *et al.* Variando L (F=10ml/min e C<sub>0</sub>=20mg/l)

| <b>9,5cm</b>  |          |          |          |                |                            |
|---------------|----------|----------|----------|----------------|----------------------------|
|               | AIC      | AIC_C    | BIC      | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b> | 2,0836   | 3,9297   | 4,5832   | 0,9819         | 0,9777                     |
| <b>CHUMBO</b> | 16,9176  | 19,9176  | 18,3723  | 0,9630         | 0,9492                     |
| <b>COBRE</b>  | 147,0512 | 148,8974 | 149,5509 | 0,8374         | 0,7999                     |
| <b>ZINCO</b>  | 20,5468  | 23,2135  | 22,2417  | 0,9547         | 0,9396                     |
| <b>21cm</b>   |          |          |          |                |                            |
|               | AIC      | AIC_C    | BIC      | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b> | 165,6569 | 166,8569 | 169,1910 | 0,8525         | 0,8303                     |
| <b>CHUMBO</b> | 30,7599  | 32,3599  | 33,5932  | 0,9556         | 0,9467                     |
| <b>COBRE</b>  | 0,7297   | 1,9297   | 4,2638   | 0,9841         | 0,9817                     |
| <b>ZINCO</b>  | 95,6543  | 95,8543  | 99,1885  | 0,9258         | 0,9146                     |
| <b>31cm</b>   |          |          |          |                |                            |
|               | AIC      | AIC_C    | BIC      | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b> | -10,3946 | -9,1946  | -6,8604  | 0,9895         | 0,9879                     |
| <b>CHUMBO</b> | 2,6298   | 4,2298   | 5,4631   | 0,9798         | 0,9758                     |
| <b>COBRE</b>  | -14,7873 | -13,5873 | -11,2532 | 0,9927         | 0,9916                     |
| <b>ZINCO</b>  | 0,7229   | 1,9279   | 4,2621   | 0,9824         | 0,9797                     |

Na Figura 7.21, encontram-se as curvas de ruptura dos quatro metais para as três vazões do fluido. Na Tabela 7.10, estão apresentados os valores das métricas deste modelo em relação aos dados experimentais. Percebe-se que, de modo geral, o modelo descreve relativamente bem a dinâmica de adsorção. Apenas os dados do zinco (10 ml/min) obtiveram uma métrica de R<sup>2</sup> abaixo de 0,9.

Figura 7.21 – Curvas de ruptura Abdolali *et al.* variando F (L=21cm e C<sub>e</sub>=20mg/l).



Na Tabela D.2 do Apêndice D estão apresentados os valores estimados dos três parâmetros para cada um dos quatro metais em relação às três vazões de efluente analisadas

Tabela 7.10 – Valores das métricas para cada metal Abdolali *et al.* variando F (L=21cm e C<sub>0</sub>=20mg/l).

| <b>10ml/min</b> |          |          |           |                |                            |
|-----------------|----------|----------|-----------|----------------|----------------------------|
|                 | AIC      | AIC_C    | BIC       | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b>   | 9,3855   | 10,3855  | 13,3821   | 0,9753         | 0,9723                     |
| <b>CHUMBO</b>   | 30,6796  | 32,2796  | 33,5129   | 0,9558         | 0,9469                     |
| <b>COBRE</b>    | -0,4819  | 0,7181   | 3,0523    | 0,9850         | 0,9827                     |
| <b>ZINCO</b>    | 117,9235 | 119,4235 | 120,94107 | 0,8955         | 0,8759                     |
| <b>20ml/min</b> |          |          |           |                |                            |
|                 | AIC      | AIC_C    | BIC       | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b>   | -9,1914  | -8,0486  | -5,5348   | 0,9892         | 0,9876                     |
| <b>CHUMBO</b>   | -6,4640  | -4,8640  | -3,6307   | 0,9898         | 0,9877                     |
| <b>COBRE</b>    | 19,5915  | 20,9248  | 22,8646   | 0,9707         | 0,9659                     |
| <b>ZINCO</b>    | 25,7189  | 27,2189  | 28,7061   | 0,9626         | 0,9556                     |
| <b>30ml/min</b> |          |          |           |                |                            |
|                 | AIC      | AIC_C    | BIC       | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup><br>ajustado |
| <b>CÁDMIO</b>   | 2,0548   | 3,2548   | 5,5890    | 0,9802         | 0,9772                     |
| <b>CHUMBO</b>   | -9,7820  | -8,1820  | -6,9487   | 0,9926         | 0,9911                     |
| <b>COBRE</b>    | 12,6852  | 14,5314  | 15,1849   | 0,9734         | 0,9673                     |
| <b>ZINCO</b>    | 9,0200   | 10,5200  | 12,0072   | 0,9720         | 0,9668                     |

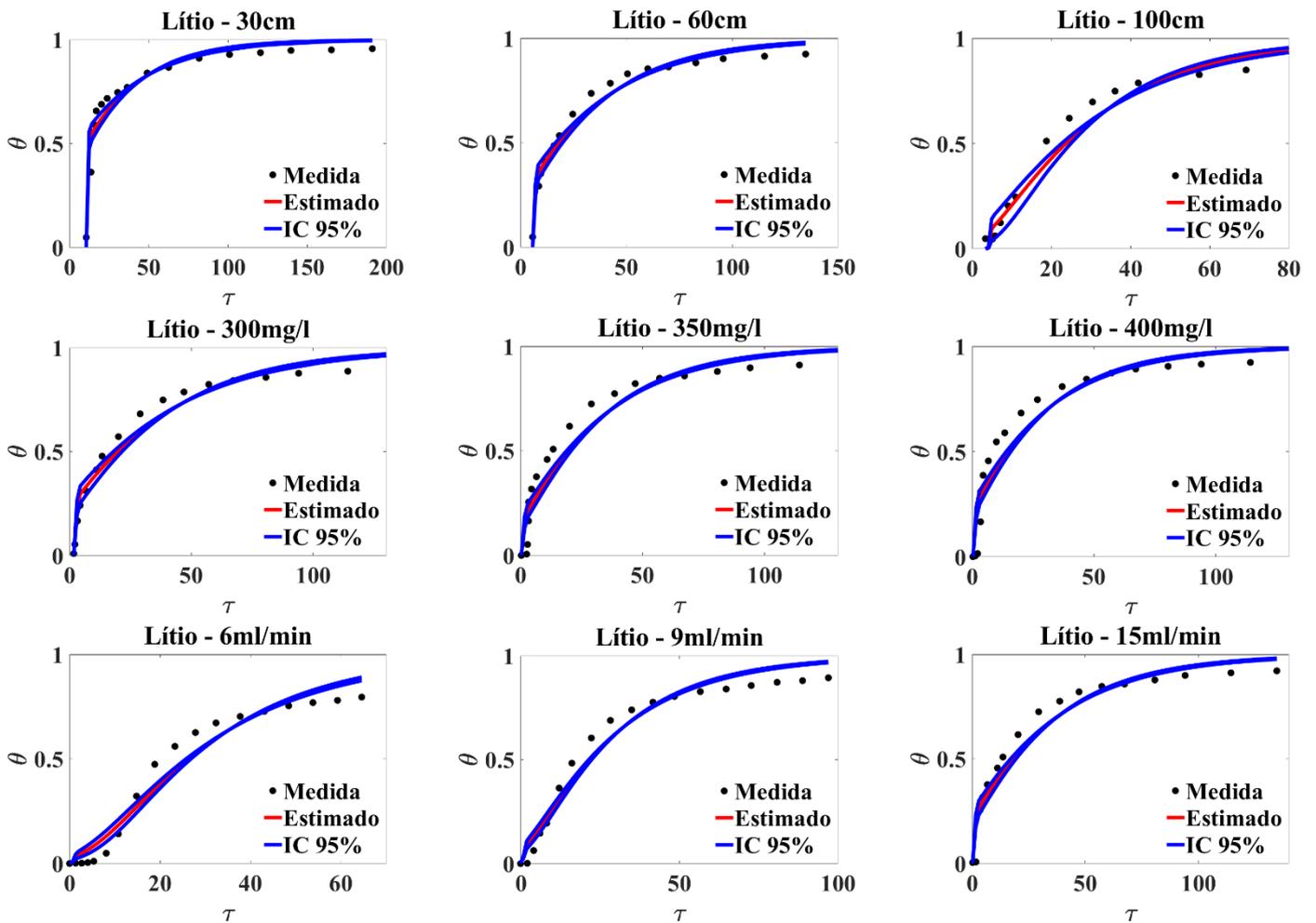
#### 7.4.3.2 Jiang *et al.* (2020)

No trabalho desenvolvido por Jiang *et al.* (2020) foi investigado a adsorção de íons de lítio de salmoura simulada usando hidróxidos de lítio-alumínio em camadas. O experimento foi realizado em três tamanhos de leito: 30cm, 60cm e 100cm, com três concentrações iniciais de adsorvato (300mg/l, 350mg/l e 400mg/l) e três vazões diferentes (6ml/min, 9ml/min e 15ml/min). Os valores iniciais dos parâmetros  $k_S$  e  $k_L$  utilizados foram obtidos pela média dos valores utilizados como referência para estimar os parâmetros dos experimentos de Ryu *et al* (2021) (Tabela 7.1) e estão apresentados na Tabela 7.11.

Tabela 7.11 – Condições experimentais Jiang *et al.* (2020)

|                    |                                 |           |                           |
|--------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| $C_0$              | 20 mg/L                         | $\rho_L$  | 1378,7 mg/cm <sup>3</sup> |
| Diâmetro da coluna | 2cm                             | $D_{ax}$  | 24 cm <sup>2</sup> /min   |
| $L$                | 30, 60,100cm                    | $k_s$     | 0,0226 min <sup>-11</sup> |
| Vazão              | 10,20 e 30 cm <sup>3</sup> /min | $k_L$     | 0,0130 L/mg               |
| $\varepsilon_L$    | 0,355                           | $q_{max}$ | Equação (6.2)             |

Figura 7.22 – Curvas de ruptura Jiang *et al.* (2020): variando  $L$  - ( $F=15$ ml/min e  $C_0=350$ mg/l), variando  $C_0$  - ( $F=15$ ml/min e  $L=60$ cm) e variando  $F$  - ( $L=60$ cm e  $C_e=350$ mg/l).



Observando os gráficos das curvas de ruptura presentes na Figura 7.22 e as métricas na Tabela 7.12, pode-se concluir que o modelo descreve razoavelmente bem a dinâmica de adsorção desse experimento, não havendo nenhuma correlação  $R^2$  abaixo de 0,9.

Tabela 7.12 – Valores das métricas para cada condição Jiang *et al.* (2020): variando L - (F=15ml/min e  $C_0$ =350mg/l), variando  $C_0$  - (F=15ml/min e L=60cm) e variando F - (L=60cm e  $C_0$ =350mg/l).

| <b>Variando tamanho de leito</b> |         |         |          |        |                |
|----------------------------------|---------|---------|----------|--------|----------------|
|                                  | AIC     | AIC_C   | BIC      | $R^2$  | $R^2$ ajustado |
| <b>30cm</b>                      | 11,4177 | 13,4177 | 13,7354  | 0,9388 | 0,9234         |
| <b>60cm</b>                      | -0,0092 | 1,9908  | 2,3086   | 0,9719 | 0,9649         |
| <b>100cm</b>                     | 10,0446 | 12,0446 | 12,3624  | 0,9687 | 0,9609         |
| <b>Variando concentração</b>     |         |         |          |        |                |
|                                  | AIC     | AIC_C   | BIC      | $R^2$  | $R^2$ ajustado |
| <b>300mg/l</b>                   | 6,3424  | 8,1886  | 8,8420   | 0,9690 | 0,9619         |
| <b>350mg/l</b>                   | 43,4737 | 45,0737 | 46,30700 | 0,9313 | 0,9175         |
| <b>400mg/l</b>                   | 47,9097 | 49,5097 | 50,7430  | 0,9288 | 0,9146         |
| <b>Variando vazão</b>            |         |         |          |        |                |
|                                  | AIC     | AIC_C   | BIC      | $R^2$  | $R^2$ ajustado |
| <b>6ml/min</b>                   | 18,6735 | 20,3877 | 21,3446  | 0,9577 | 0,9487         |
| <b>9ml/min</b>                   | 14,4037 | 16,1180 | 17,0749  | 0,9635 | 0,9557         |
| <b>15ml/min</b>                  | 22,8265 | 24,6726 | 25,3261  | 0,9452 | 0,9325         |

Os valores estimados dos três parâmetros referentes ao lítio para as nove condições experimentais estão apresentados na Tabela D.3, disponível no Apêndice D.

## 8 CONCLUSÃO

O modelo avaliado demonstrou ser uma boa alternativa para se ter uma ideia da dinâmica do processo de adsorção, com isto é possível realizar estudos para dimensionamento e scale up para protótipos de colunas de adsorção.

A solução do modelo pelo método das linhas e utilizando a função pdepe apresentou resultados bem próximos para as mesmas condições.

O modelo descreveu o comportamento esperado quando se variou as condições, como concentração inicial, tamanho do leito e vazão do fluido.

Foi selecionado três parâmetros do modelo para realizar suas estimações ( $k_L$ ,  $k_S$  e  $D_{ax}$ ), assim como também a análise de sensibilidade do fenômeno em relação a estes.

É possível utilizar tal modelo em problemas de estimação de parâmetros, como por exemplo as constantes de Langmuir e LDF. Os dados experimentais obtidos por Renu *et al.* (2020), Ryu *et al.* (2021), Abdolali *et al.* (2017) e Jiang *et al.* (2020) de forma geral foram relativamente bem descritos pelo modelo, nos casos em que a estimação não teve a mesma qualidade, isto pode ter relação com os valores iniciais tomados para os parâmetros como conhecimento a priori ou por conta da baixa sensibilidade do fenômeno em relação aos parâmetros. Outro fator que também pode ter influenciado é a dependência linear entre os parâmetros  $k_L$  e  $k_S$  observada nos gráficos de sensibilidade.

## 9 SUGESTÕES

Algumas sugestões para dar seguimento a esta pesquisa:

- Avaliar o modelo para condições de uma coluna de maior escala tratando de um volume maior de efluente;
- Uma alternativa a hipótese LDF é utilizar o balanço de massa na partícula adsorvente e fazer comparação entre os resultados dos dois modelos;
- Outro ponto seria um modelo para prever a dinâmica de um sistema multicomponente;
- Uma abordagem que pode ser feita no processo de estimação é utilizar o algoritmo de Metropolis-Hastings em bloco;
- Outra alternativa para a estimação seria utilizar o algoritmo DAMH (The Delayed Acceptance Metropolis-Hastings) que possui uma etapa filtro utilizando um modelo mais simples para avaliar as propostas antes de serem aplicadas no modelo mais complexo.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78–87, 2017.
- AHAMAD, A. et al. Trace elements contamination in groundwater and associated human health risk in the industrial region of southern Sonbhadra, Uttar Pradesh, India. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 10, p. 3373–3391, 2020.
- AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 20–26, 2011.
- AKIN, I. et al. Removal of arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 88–92, 2011.
- ALIDADI, H. et al. Health risk assessments of arsenic and toxic heavy metal exposure in drinking water in northeast Iran. **Environmental Health and Preventive Medicine**, v. 24, n. 59, p. 1–17, 2019.
- ALSHAHRANI, A. et al. Enhanced heavy metals removal by a novel carbon nanotubes buckypaper membrane containing a mixture of two biopolymers: Chitosan and i-carrageenan. **Separation and Purification Technology**, v. 276, n. July, p. 119300, 2021.
- AZAD, H. et al. Facile fabrication of PVB-PVA blend polymer nanocomposite for simultaneous removal of heavy metal ions from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, reusability and adsorption mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106214, 2021.
- BIMBO, N. et al. Kinetics and enthalpies of methane adsorption in microporous materials AX-21, MIL-101 (Cr) and TE7. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 169, p. 153–164, 2021.
- BOURNEUF, S. et al. Desorption experiments and modeling of micropollutants on activated carbon in water phase: application to transient concentrations mitigation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2016.
- BOULANGE, J.; WATANABE, H.; AKAI, S. A Markov Chain Monte Carlo technique for parameter estimation and inference in pesticide fate and transport modeling. **Ecological**

**Modelling**, v. 360, p. 270–278, 2017.

CECHINEL, M. A. P. et al. Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of the Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2022.

CHEN, Y. Y. et al. Performance and mechanism of simultaneous removal of Cd(II) and Congo red from aqueous solution by hierarchical vaterite spherulites. **Applied Surface Science**, v. 444, p. 224–234, 2018.

CHENG, G. et al. Surface imprinted polymer on a metal-organic framework for rapid and highly selective adsorption of sulfamethoxazole in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, n. PA, p. 127087, 2022.

COSTA, J. M.; NAVEIRA-COTTA, C. P. Estimation of kinetic coefficients in micro-reactors for biodiesel synthesis: Bayesian inference with reduced mass transfer model. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 550–565, 2019.

COTTA, C. P. N. **Problemas inversos de condução de calor em meios heterogêneos: análise teórico-experimental via transformação integral, inferência bayesiana e termografia por infravermelho**. 2009. 257 f. Tese (doutorado) - COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

DANISH, M. et al. gPROMS-driven modeling and simulation of fixed bed adsorption of heavy metals on a biosorbent: benchmarking and case study. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

DA SILVA, N. P. et al. Monte Carlo parameter estimation and direct simulation of in vitro hyperthermia-chemotherapy experiment. **Numerical Heat Transfer; Part A: Applications**, v. 80, n. 5, p. 185–209, 2021.

DE CARVALHO, R. N. S. et al. Estimation of parameters and states using a Bayesian particle filter for the sulfate ion adsorption process in a fixed bed column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 1223–1236, 2019.

DÍAZ-BLANCAS, V. et al. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. April, p. 101303, 2020.

DI, J. et al. Adsorption behaviors and mechanisms of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by magnetically modified lignite. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–18, 2022.

ESCUADERO-OÑATE, C.; POCH, J.; VILLAESCUSA, I. Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from Ternary Mixtures: Modelling Competitive Breakthrough Curves and Assessment of Sensitivity. **Environmental Processes**, v. 4, n. 4, p. 833–849, 2017.

FRANÇA, A. M. M. et al. In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass fibers for fixed bed adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. **Adsorption**, v. 27, n. 7, p. 1067–1080, 2021.

FOX, C.; CUI, T.; NEUMAYER, M. Randomized reduced forward models for efficient Metropolis–Hastings MCMC, with application to subsurface fluid flow and capacitance tomography. **GEM - International Journal on Geomathematics**, v. 11, n. 1, p. 1–38, 2020.

GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973–3993, 1960.

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

HOANG, H. G. et al. Human health risk simulation and assessment of heavy metal contamination in a river affected by industrial activities. **Environmental Pollution**, v. 285, n. May, p. 117414, 2021.

IAMSAARD, K. et al. Adsorption of metal on pineapple leaf biochar: Key affecting factors, mechanism identification, and regeneration evaluation. **Bioresource Technology**, v. 344, n. PA, p. 126131, 2022.

IDA, S.; EVA, T. Removal of heavy metals during primary treatment of municipal wastewater and possibilities of enhanced removal: A review. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 8, 2021.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, n. November 2018, p. 224–245, 2019.

JIANG, H.; YANG, Y.; YU, J. Application of concentration-dependent HSDM to the lithium

adsorption from brine in fixed bed columns. **Separation and Purification Technology**, v. 241, n. February, p. 116682, 2020.

KARUNANIDHI, D. et al. Provincial and seasonal influences on heavy metals in the Noyyal River of South India and their human health hazards. **Environmental Research**, v. 204, n. PA, p. 111998, 2022.

KHALFA, L. et al. A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123935, 2021.

KANNAN, P.; PAL, P.; BANAT, F. Design of adsorption column for reclamation of methyl diethanolamine using homogeneous surface diffusion model. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 75, 2020.

KARIMI, M. et al. Novel Insights into Activated Carbon Derived from Municipal Solid Waste for CO<sub>2</sub> Uptake: Synthesis, Adsorption Isotherms and Scale-up. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104069, 2020.

KAUR, B.; GUPTA, R. K.; BHUNIA, H. CO<sub>2</sub> capture on activated carbon from PET (polyethylene terephthalate) waste: Kinetics and modeling studies. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 8, p. 1031–1047, 2020.

KUMAR, H. et al. 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.

LI, H. et al. Efficient removal of water pollutants by hierarchical porous zeolite-activated carbon prepared from coal gangue and bamboo. **Journal of Cleaner Production**, v. 325, n. October, p. 129322, 2021.

LI, Y. et al. An Analysis of China's Fertilizer Policies: Impacts on the Industry, Food Security, and the Environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 4, p. 972–981, 2013.

LINGAMDINNE, L. P. et al. Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 90–96, 2016.

LIU, X. et al. Banana stem and leaf biochar as an effective adsorbent for cadmium and lead in aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–14, 2022.

LÓPEZ, J.; GIBERT, O.; CORTINA, J. L. Integration of membrane technologies to enhance

the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 265, n. December 2020, 2021.

MARIN, P. **Remoção Do Corante Azul Reativo 5G Em Coluna De Leito Fixo Empacotada Com Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ Sd-2**. 2013. 112 f. Dissertação (mestrado em desenvolvimento de processos) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, 2013.

MARIA, M.E. **Modelagem da adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos**. 2016. 86 f. Tese (doutorado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, materiais e de Minas, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2016.

MA, A. et al. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. September 2018, p. 1–10, 2019.

MA, H. et al. Fe(II) enhances simultaneous phosphorus removal and denitrification in heterotrophic denitrification by chemical precipitation and stimulating denitrifiers activity. **Environmental Pollution**, v. 287, n. June, p. 117668, 2021.

MENZEL, K. et al. Metal sulfide precipitation coupled with membrane filtration process for recovering copper from acid mine drainage. **Separation and Purification Technology**, v. 270, n. March, p. 1–13, 2021.

MNIF, A. et al. Hexavalent Chromium Removal from Model Water and Car Shock Absorber Factory Effluent by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2017, n. Vi, 2017.

MÓDENES, A. N. et al. Tetracycline adsorption by tilapia fish bone-based biochar: Mass transfer assessment and fixed-bed data prediction by hybrid statistical-phenomenological modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 2021.

MULUNGULUNGU, G. A.; MAO, T.; HAN, K. Efficient removal of high-concentration copper ions from wastewater via 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic membrane filtration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 623, n. April, p. 126714, 2021.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Linear driving force analysis of adsorption dynamics in stratified fixed-bed adsorbers. **Separation and Purification Technology**, v. 257, n. October 2020, p. 117955, 2021.

OLIVEIRA, C. et al. Estimation of kinetic parameters in a chromatographic separation model via Bayesian inference. **Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería**, 2018.

ORLANDE, H. R. B. et al. **Problemas inversos em transferência de calor**. São Carlos: SBMAC, 2011b. v. 51

OZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. **Inverse Heat Transfer**. 1<sup>a</sup> ed. New York: Taylor & Francis, 2000.

PAN, S. et al. Metastable nano-zirconium phosphate inside gel-type ion exchanger for enhanced removal of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, n. PB, p. 127158, 2022.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2021.

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

PIAZZOLI, A.; ANTONELLI, M. Application of the Homogeneous Surface Diffusion Model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 286–295, 2018.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–51.

PINTO, José Carlos. Métodos numéricos em problemas de engenharia química. Editora E-papers, 2001.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, 2021.

RENU; AGARWAL, Madhu; SINGH, Kailash. Removal of copper, cadmium, and chromium from wastewater by modified wheat bran using Box–Behnken design: kinetics and

- isotherm. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 10, p. 1476-1489, 2017.
- RENU et al. Continuous Fixed-Bed Adsorption of Heavy Metals Using Biodegradable Adsorbent: Modeling and Experimental Study. **Journal of Environmental Engineering**, v. 146, n. 2, p. 04019110, 2020.
- RUSSO, V. et al. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66–74, 2015.
- RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.
- RYU, S. C. et al. Continuous and selective copper recovery by multi-modified and granulated SBA-15. **Chemosphere**, v. 271, 1 maio 2021.
- SAMUEL, M. S. et al. Novel Regenerative Hybrid Composite Adsorbent with Improved Removal Capacity for Lead Ions in Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 14, p. 5124–5132, 2021.
- SILVA, E. A. et al. Biosorption of chromium(III) and copper(II) ions onto marine alga sargassum sp. in a fixed-bed column. **Adsorption Science and Technology**, v. 28, n. 5, p. 449–464, 2010.
- SIVARETHINAMOHAN, S. et al. Rational suitability of low cost activated carbon in removing hexavalent chromium ions from wastewater by uninterrupted mode of adsorption. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 955, n. 1, 2020.
- SRIVASTAVA, S.; AGRAWAL, S. B.; MONDAL, M. K. A fixed bed column study of natural and chemically modified Lagerstroemia speciosa bark for removal of synthetic Cr(VI) ions from aqueous solution. **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, n. 12, p. 1233–1241, 2020.
- STJEPANOVIĆ, M. et al. From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 3, 2021.
- THANGAGIRI, B. et al. Removal of hexavalent chromium by biochar derived from Azadirachta indica leaves: Batch and column studies. **Chemosphere**, v. 286, n. P1, p. 131598, 2022.
- TRIPATHY, A. P.; DIXIT, P. K.; PANIGRAHI, A. K. Impact of effluent of Pulp & Paper

industry on the flora of river basin at Jaykaypur, Odisha, India and its ecological implications. **Environmental Research**, v. 204, n. PA, p. 111769, 2022.

VERA, M. et al. Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105056, 2021.

VERMA, M. et al. Synthesis of EDTA-functionalized graphene oxide-chitosan nanocomposite for simultaneous removal of inorganic and organic pollutants from complex wastewater. **Chemosphere**, v. 287, n. P4, p. 132385, 2022.

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

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. [s.l.] DE GRUYTER, 2012.

WOŁOWIEC, M. et al. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T. (2019). **Minerals**, v. 9, n. Table 1, p. 1–17, 2019.

XU, M. et al. Removal of toxic cadmium using a binary site ion-exchange material derived from waste printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 96, n. 12, p. 3282–3292, 2021.

XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.

YANG, L. et al. Atomic H<sup>\*</sup> enhanced electrochemical recovery towards high-value-added metallic Sb from complex mine flotation wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 178, n. August 2021, p. 106020, 2022a.

YANG, L. et al. Synergistic removal of As(V) from aqueous solution by nanozero valent iron loaded with zeolite 5A synthesized from fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. PB, p. 127428, 2022b.

YANG, N.; LIU, H. Tetraphenylpyrene-bridged silsesquioxane-based fluorescent hybrid porous polymer with selective metal ions sensing and efficient phenolic pollutants adsorption activities. **Polymer**, v. 230, n. May, p. 124083, 2021.

ZHAI, Q. et al. Removal of suspended solids from weathered tungsten-ore beneficiation

wastewater by electroneutralization and chemical precipitation. **Minerals Engineering**, v. 173, n. August, p. 107167, 2021.

ZHUANG, S.; ZHU, K.; WANG, J. Fibrous chitosan/cellulose composite as an efficient adsorbent for Co(II) removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, p. 124911, 2021.

APÊNDICE A– Variando o tamanho do passo utilizando os dados de Ryu *et al.* (2020) cobre.

Figura A.1 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(Pe) = 0,1$ ;  $w(\sigma) = 0,1$  e  $w(\lambda) = 0,1$ .

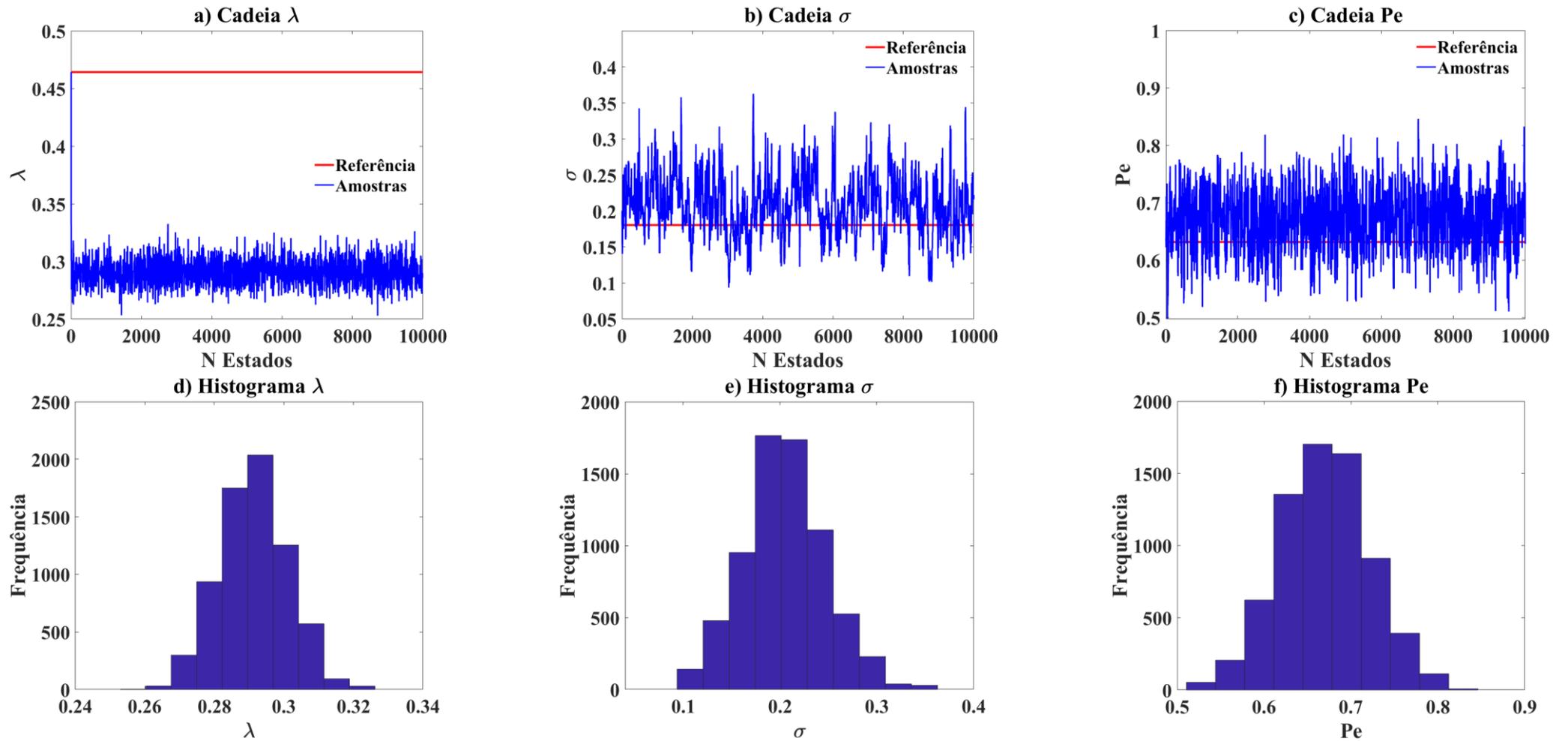
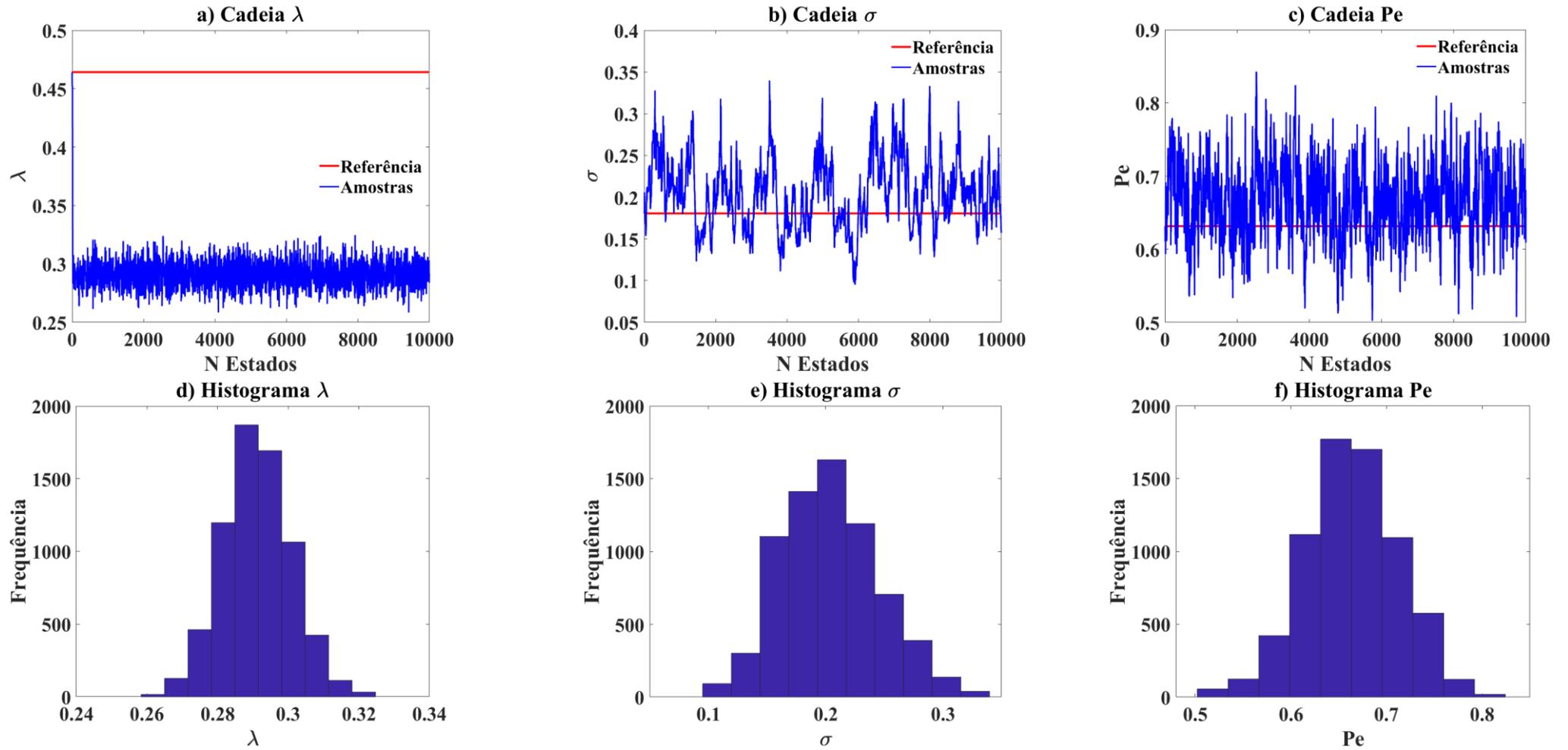


Figura A.2 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(\text{Pe}) = 0,05$ ;  $w(\sigma) = 0,05$  e  $w(\lambda) = 0,1$ .



APÊNDICE B– Variando o número de estados utilizando os dados de Ryu *et al.* (2020) cobre.

Figura B.1 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(Pe) = 0,05$ ;  $w(\sigma) = 0,08$  e  $w(\lambda) = 0,1$  e número de estados: 8000.

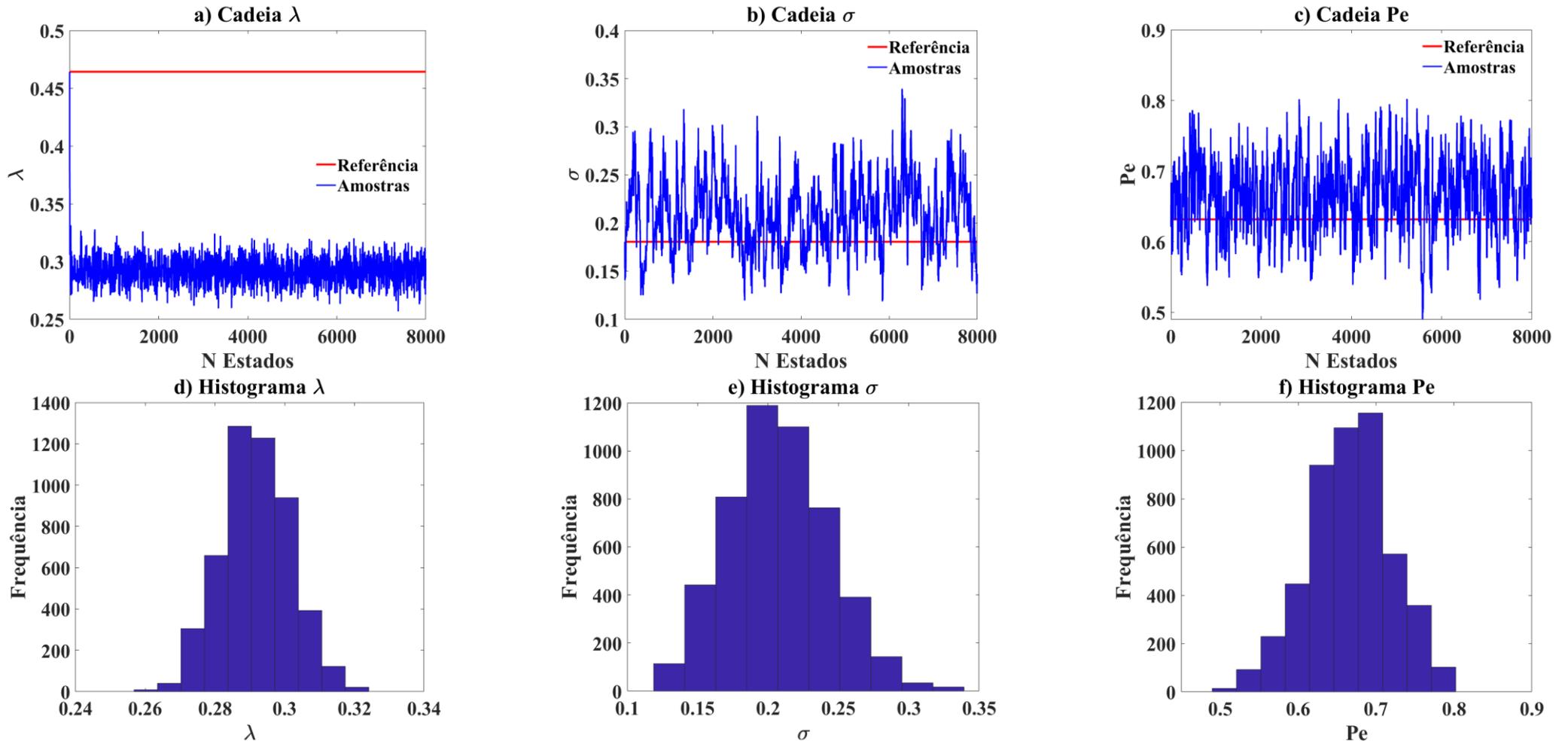


Figura B.2 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(\text{Pe}) = 0,05$ ;  $w(\sigma) = 0,08$  e  $w(\lambda) = 0,1$  e número de estados: 15000.

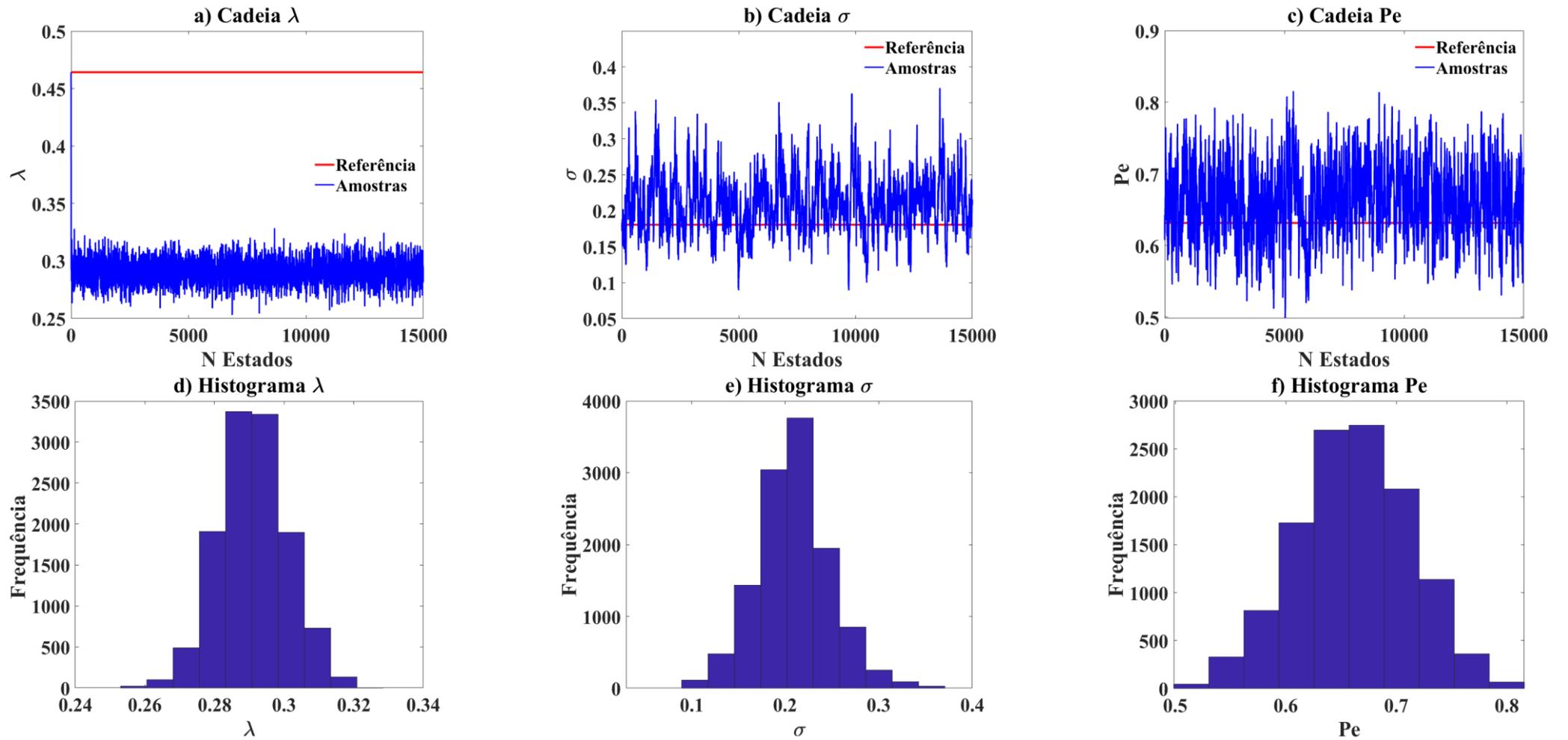


Figura B.3 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(Pe) = 0,05$ ;  $w(\sigma) = 0,08$  e  $w(\lambda) = 0,1$  e número de estados: 25000.

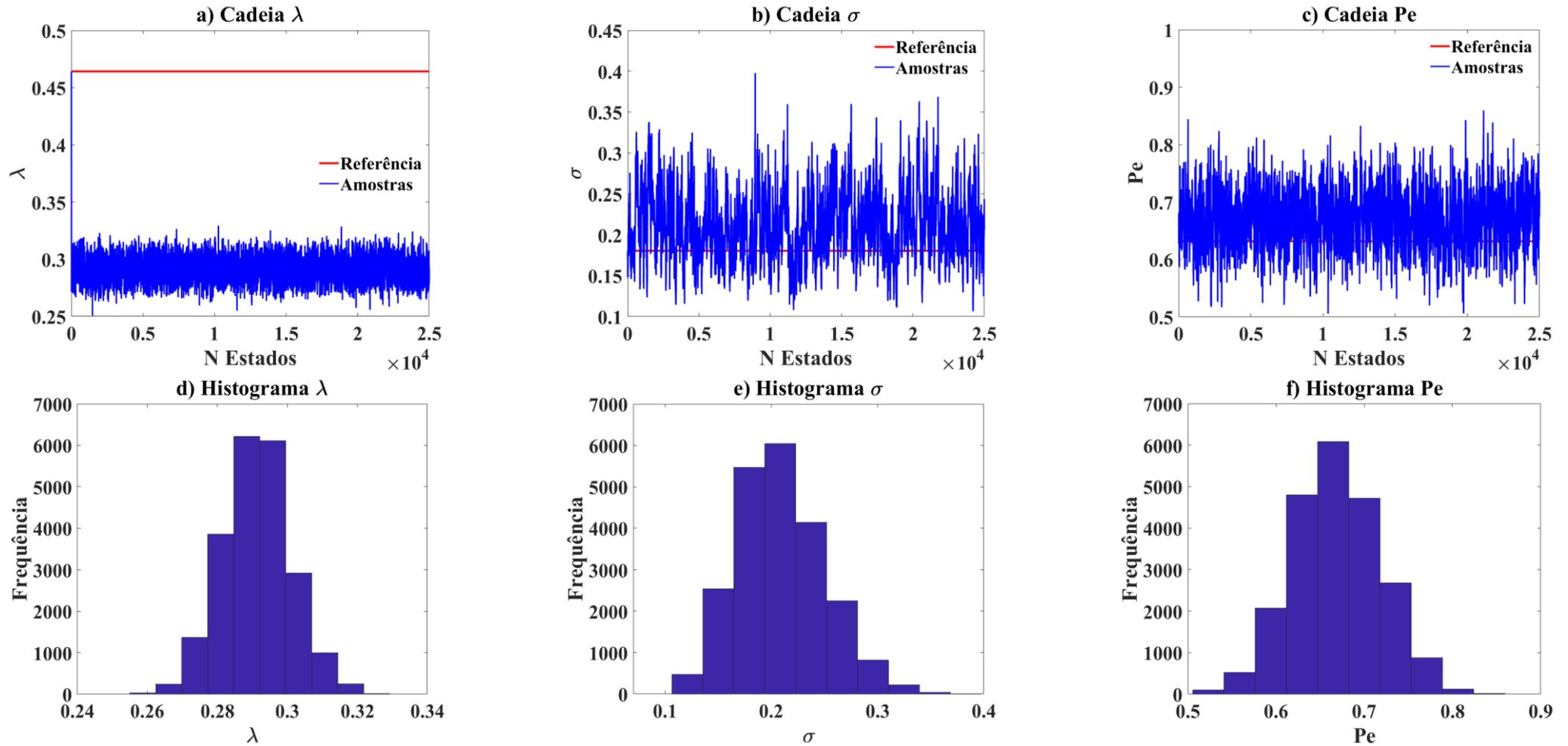
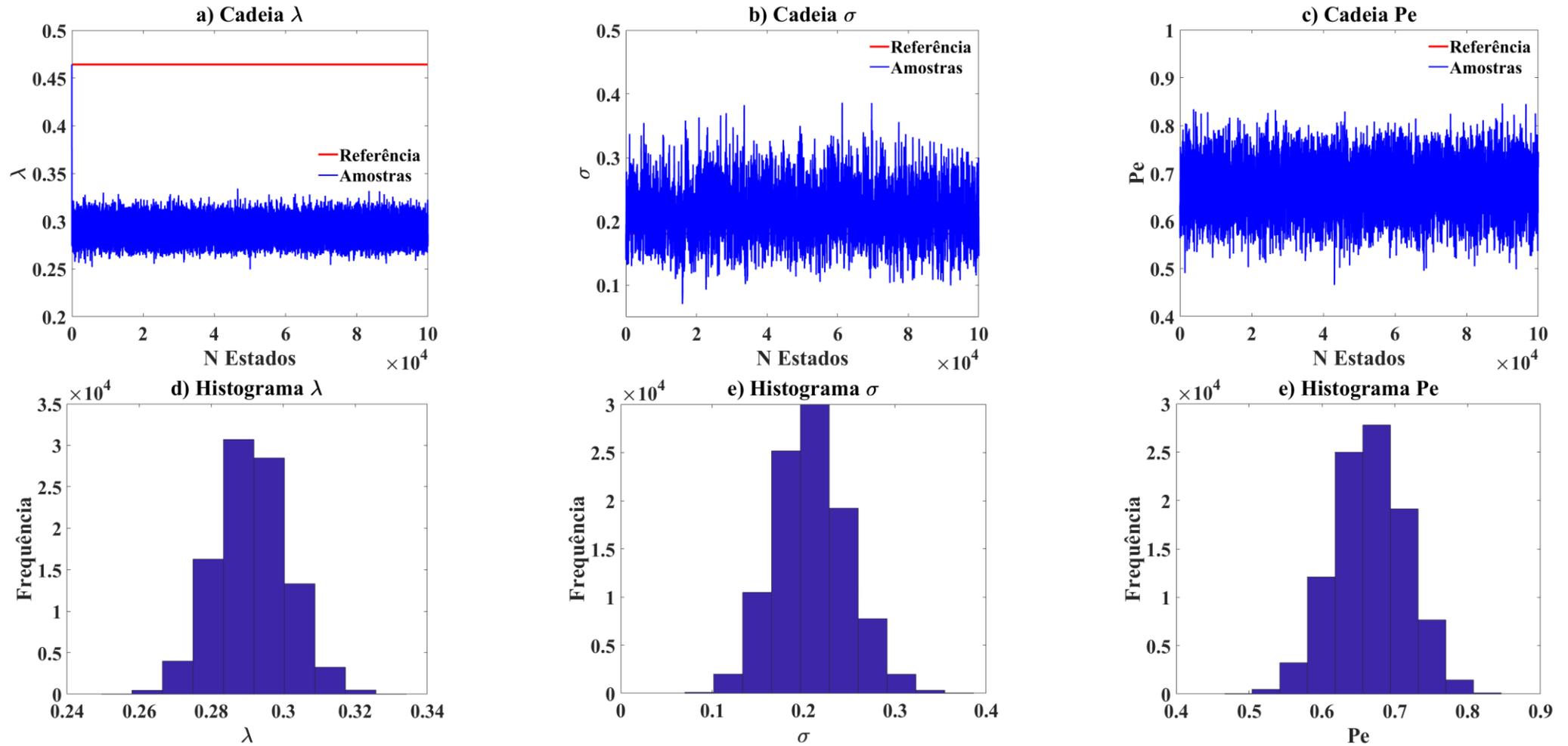


Figura B.4 – Estimação cobre com tamanho de passo:  $w(Pe) = 0,05$ ;  $w(\sigma) = 0,08$  e  $w(\lambda) = 0,1$  e número de estados: 100000.



APÊNDICE C- Análise de sensibilidade Renu *et al.* (2020).

- Cobre

Figura C.1 – Análise de sensibilidade cobre variando vazão ( $C_0=100\text{mg/l}$  e  $L=15\text{cm}$ ) Renu *et al.* (2020).

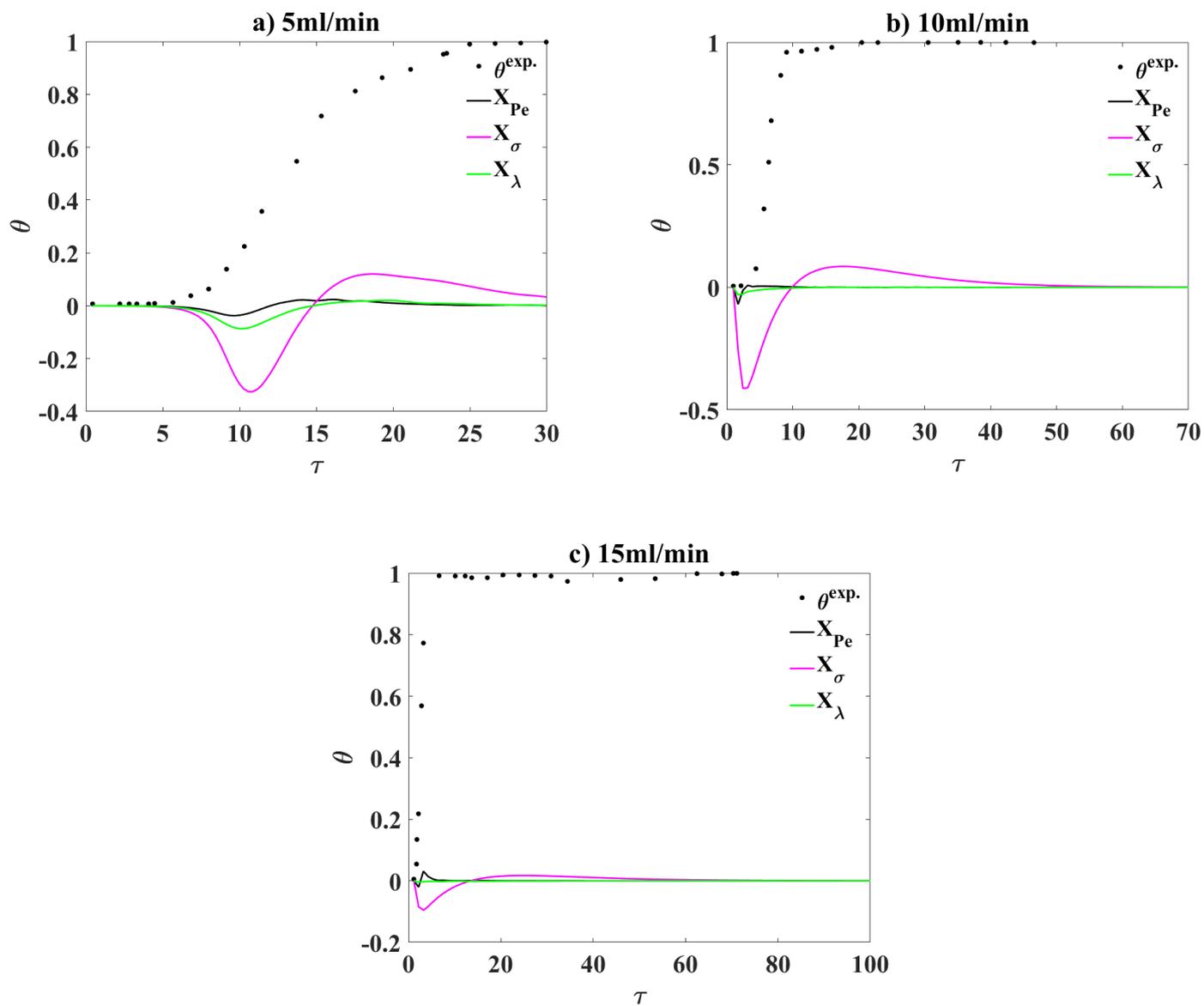


Figura C.2 – Análise de sensibilidade cobre variando tamanho do leito ( $C_0=100$  mg/l e  $F=5$ ml/min) Renu *et al.* (2020).

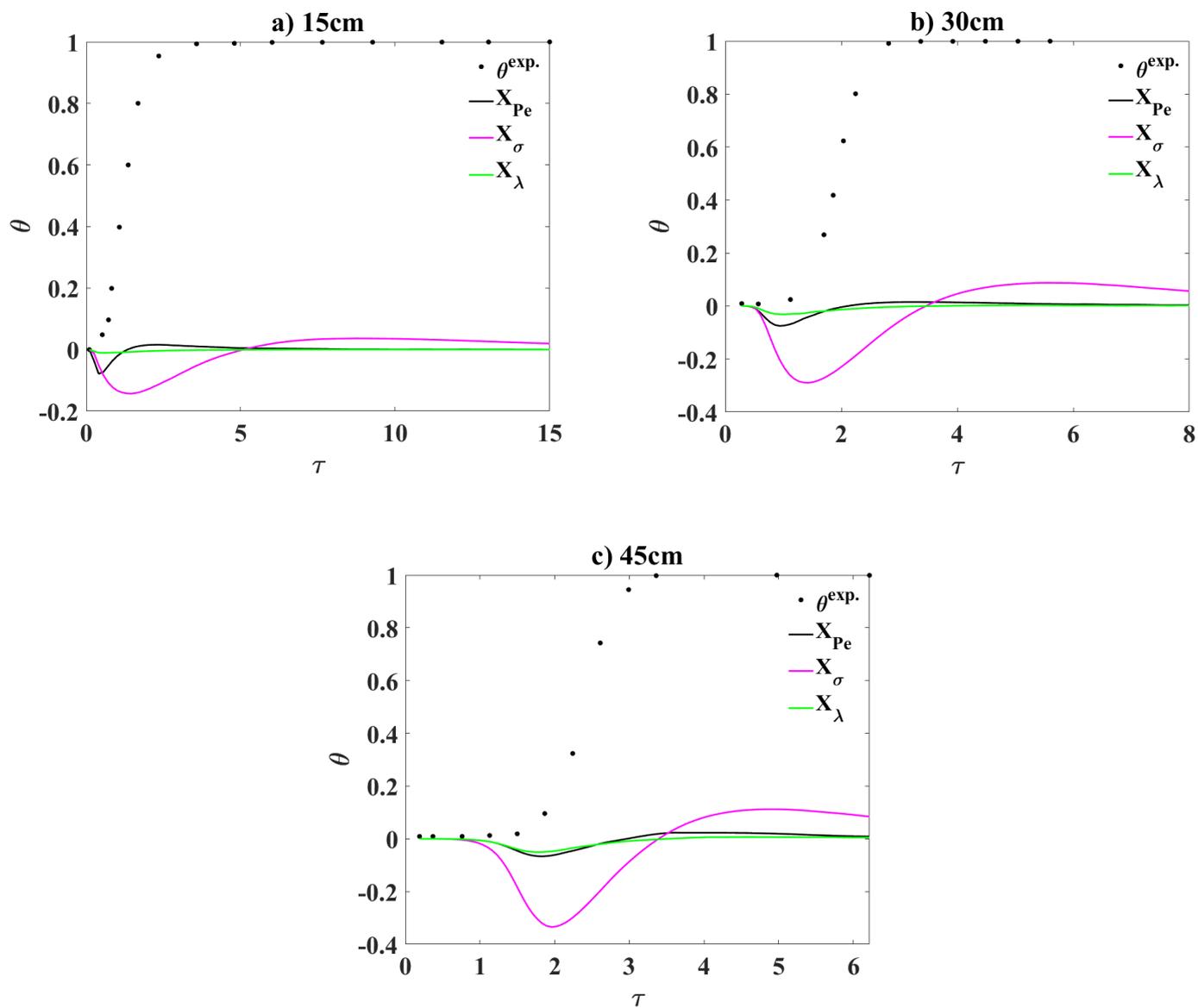
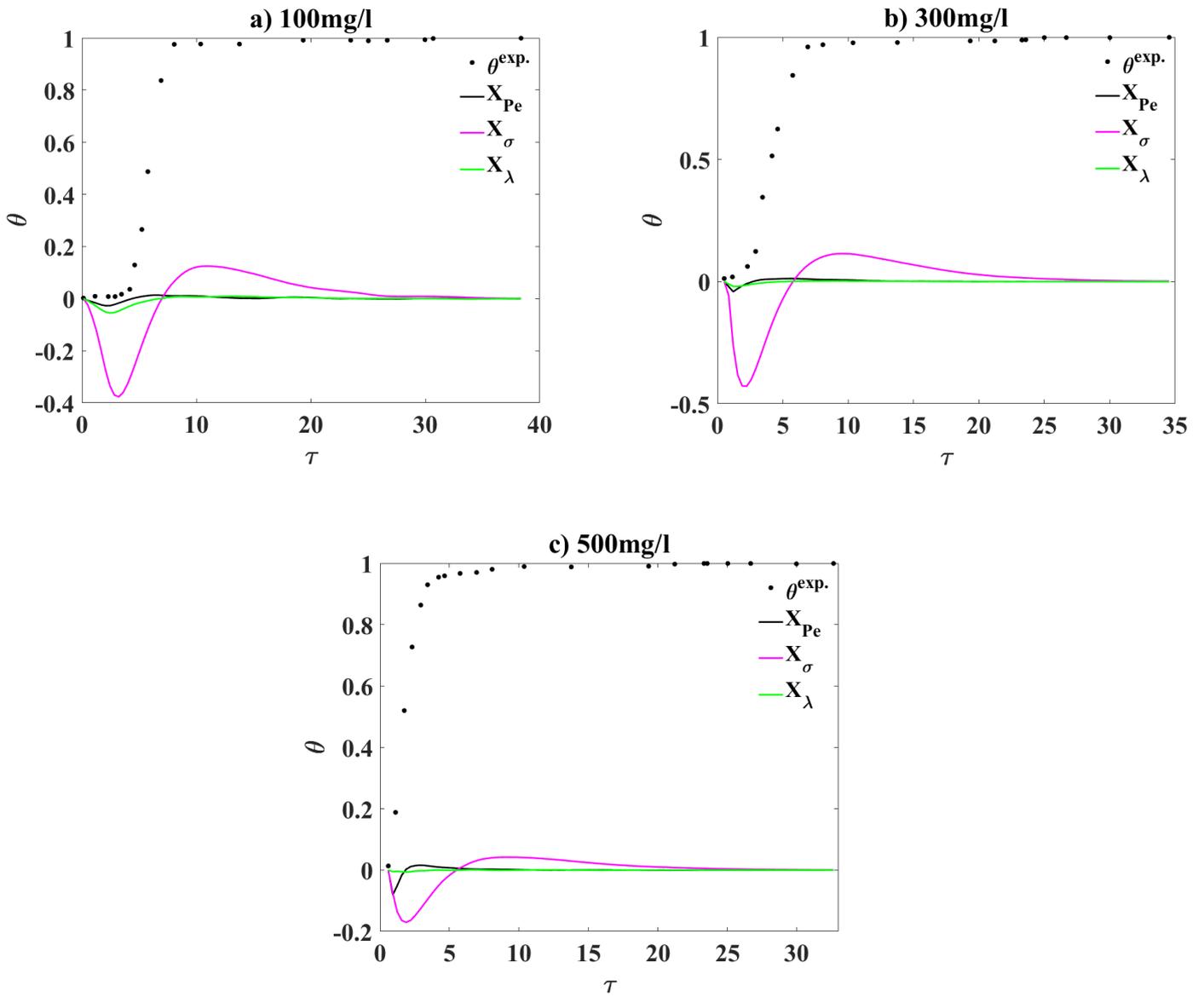


Figura C.3 – Análise de sensibilidade cobre variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu *et al.* (2020).



- Cromo

Figura C.4 – Análise de sensibilidade cromo variando vazão ( $C_0=100\text{mg/l}$  e  $L=15\text{cm}$ ) Renu *et al.* (2020).

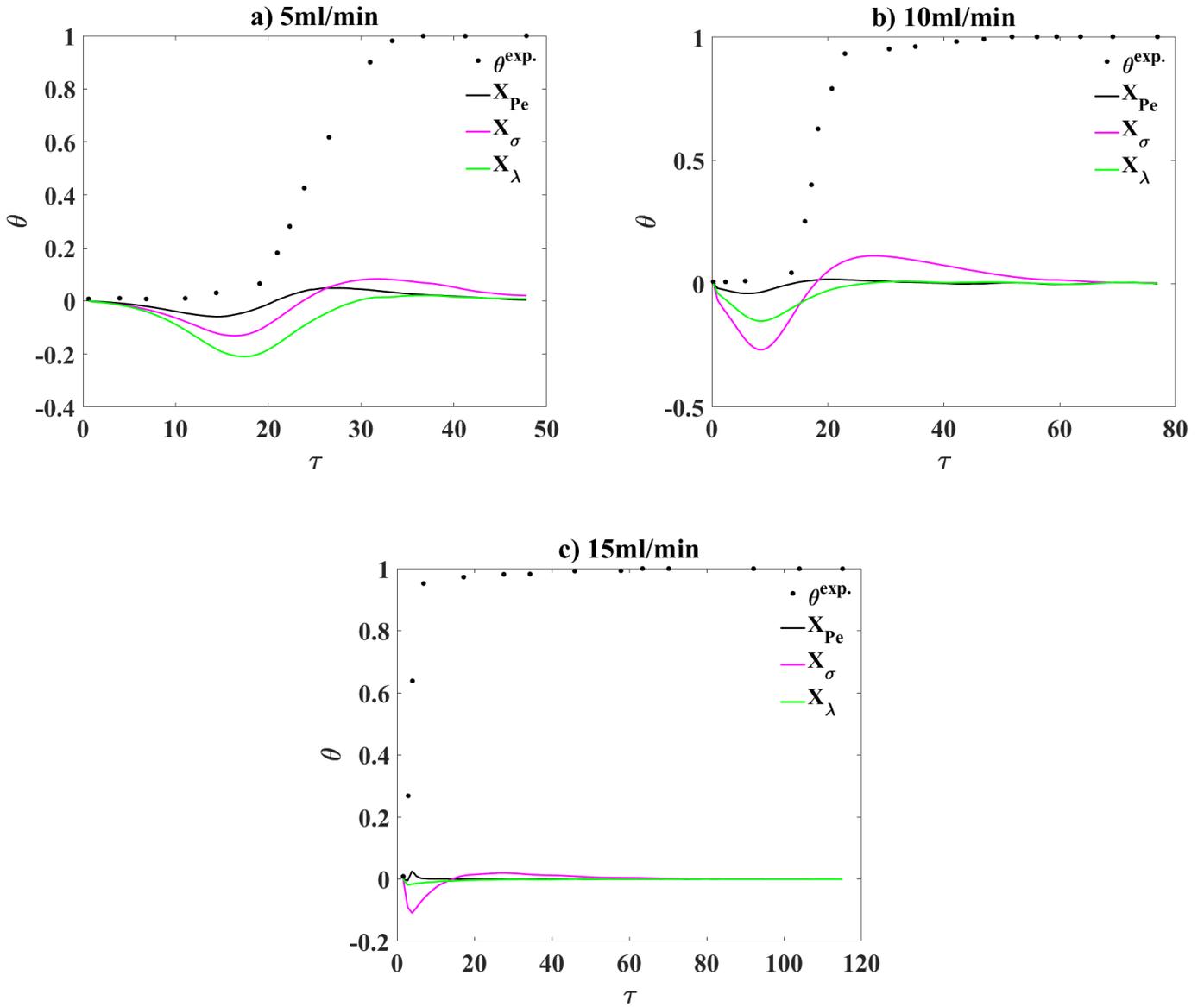


Figura C.5 – Análise de sensibilidade cromo variando tamanho do leito ( $C_0=100$  mg/l e  $F=5$ ml/min) Renu *et al.* (2020).

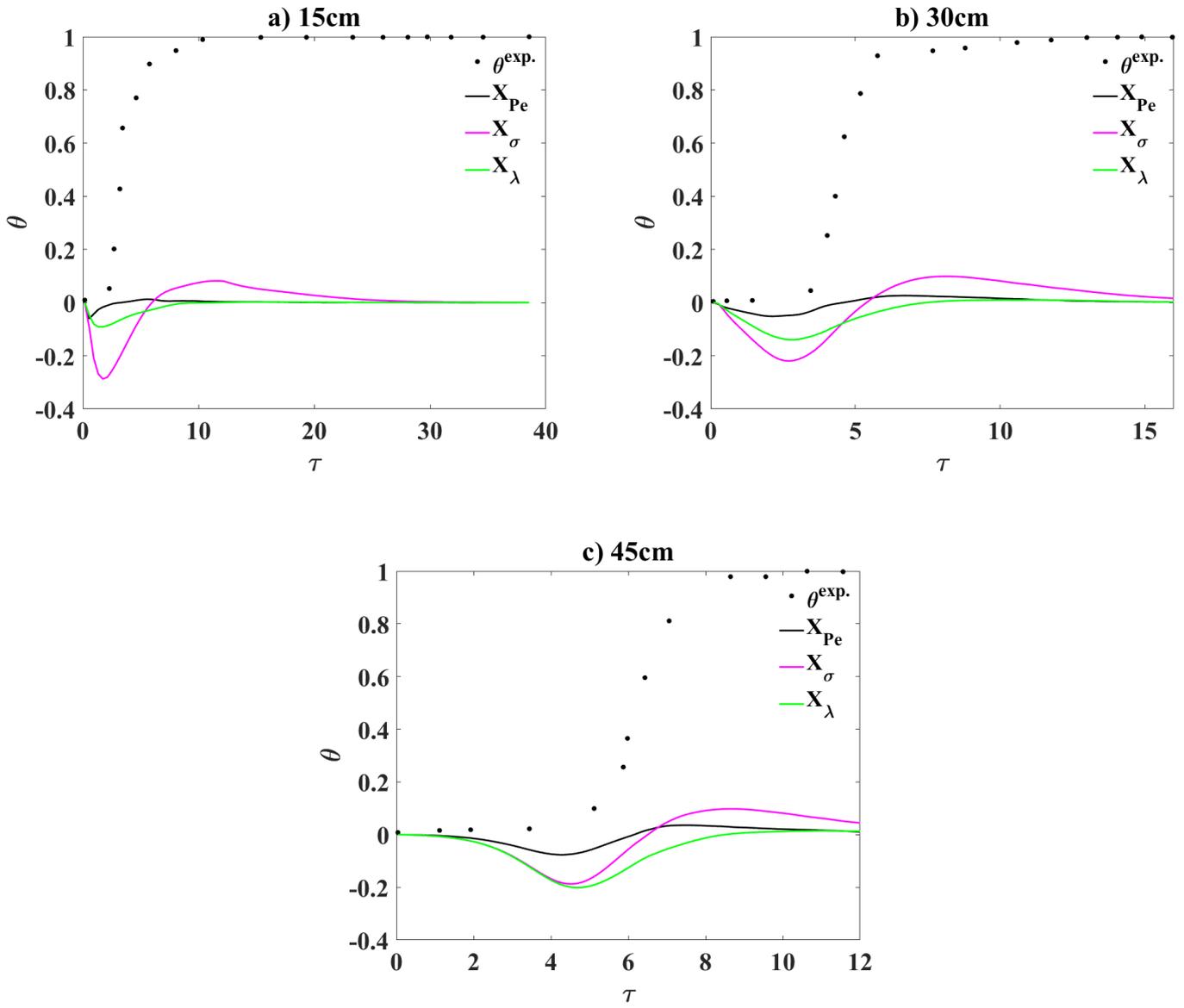
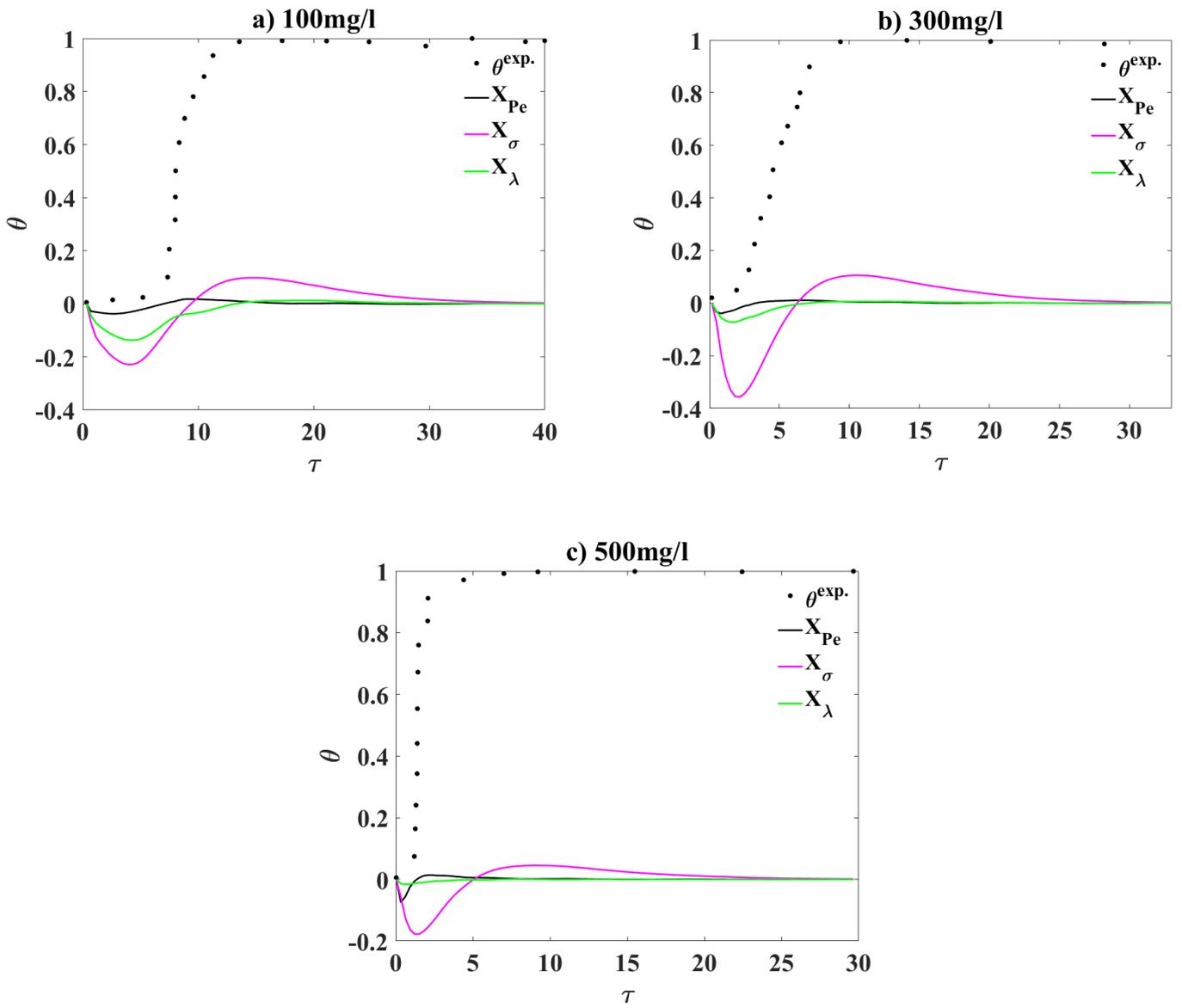


Figura C.6 – Análise de sensibilidade cromo variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu *et al.* (2020).



- Cádmi

Figura C.7 – Análise de sensibilidade cádmio variando vazão ( $C_0=100\text{mg/l}$  e  $L=15\text{cm}$ ) Renu *et al.* (2020).

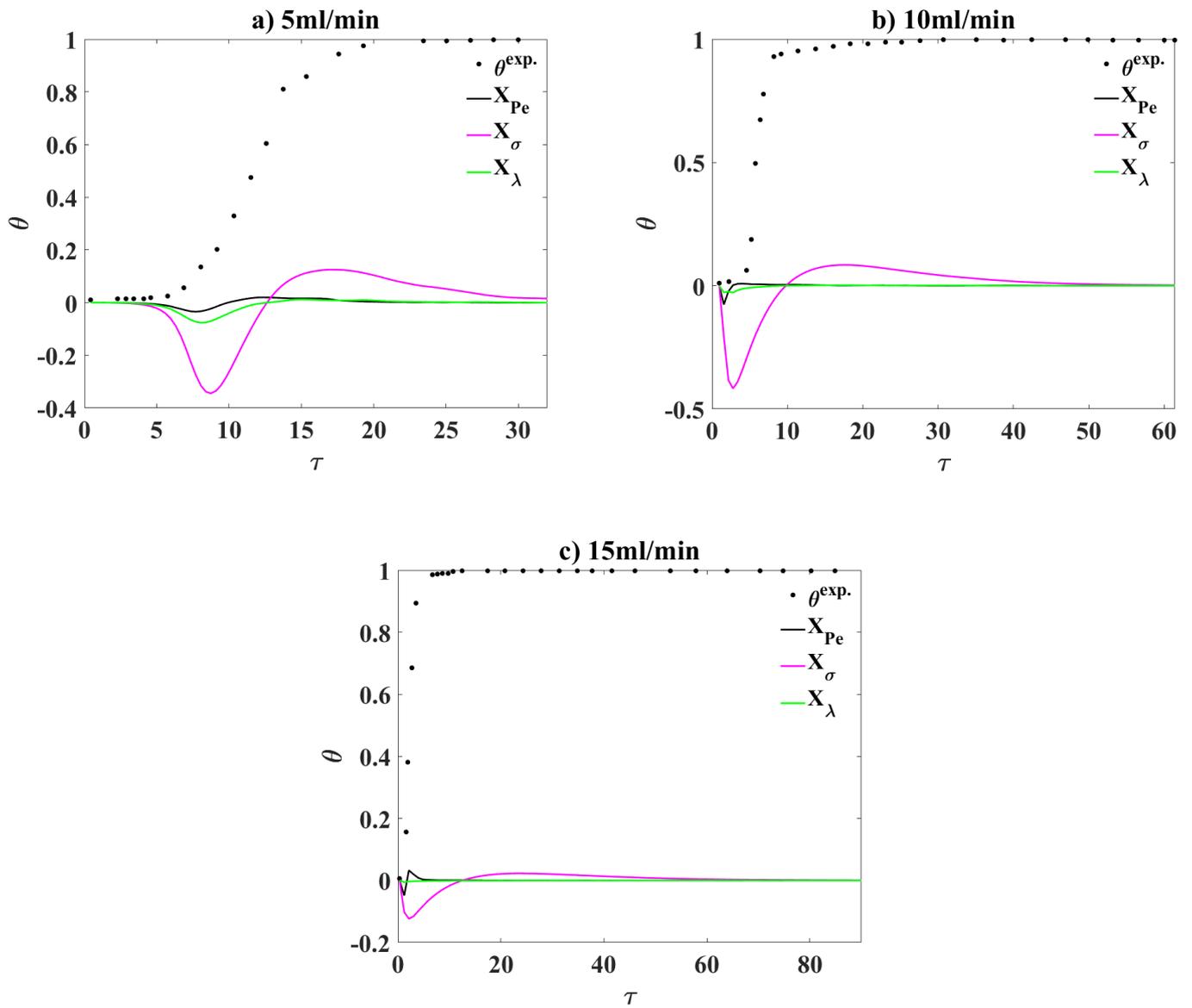


Figura C.8 – Análise de sensibilidade cádmio variando tamanho do leito ( $C_0=100$  mg/l e  $F=5$ ml/min) Renu *et al.* (2020).

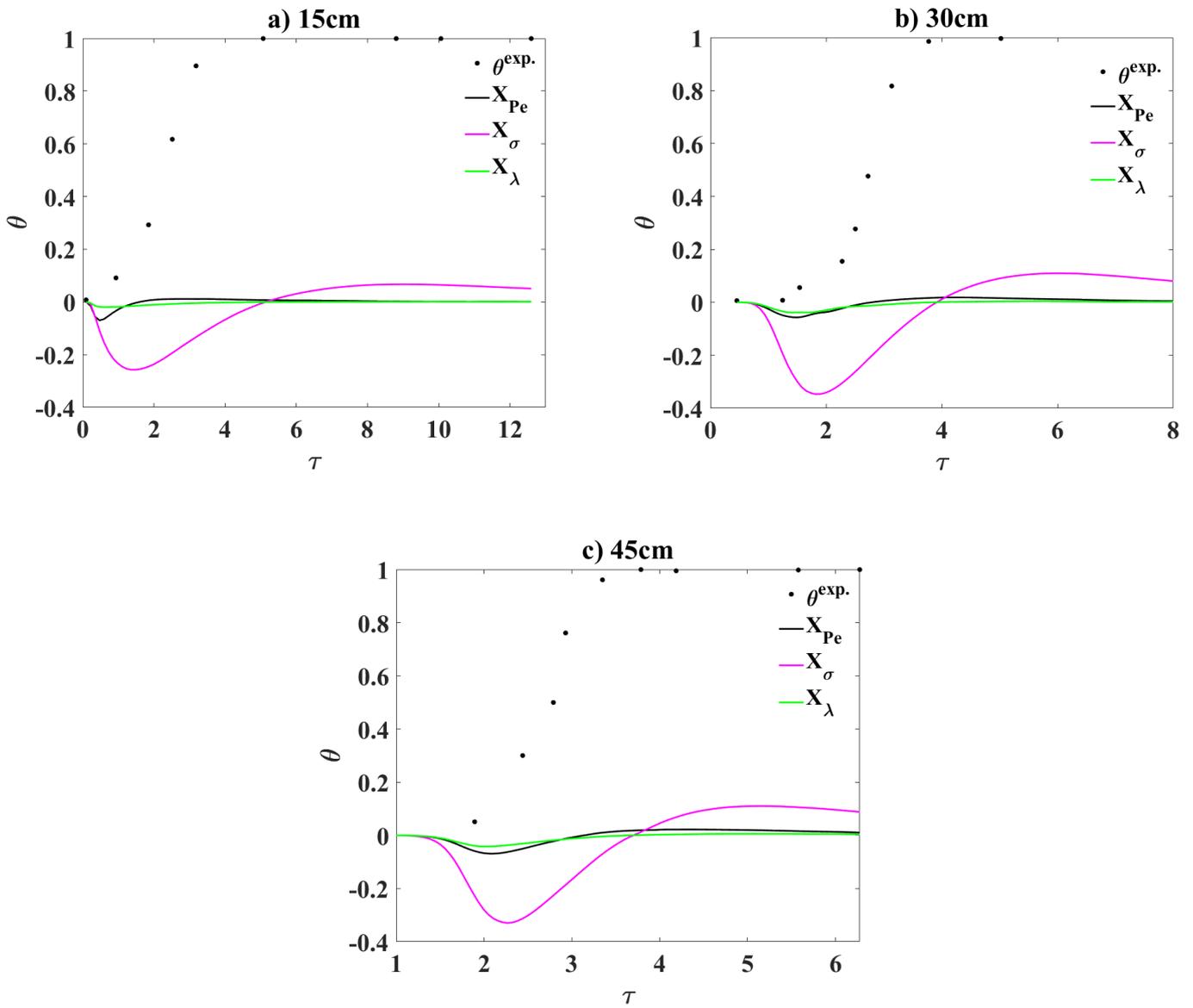
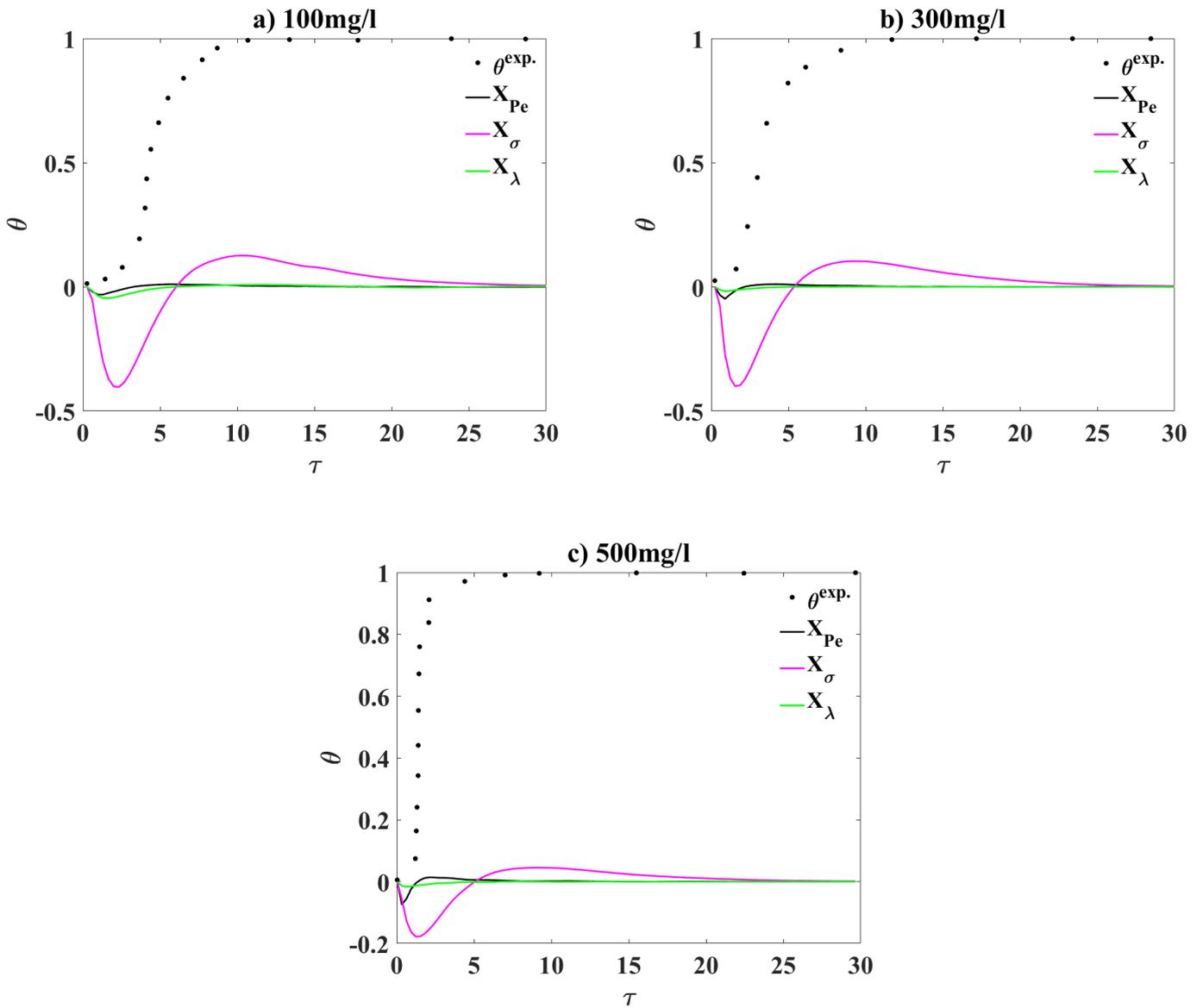


Figura C.9 – Análise de sensibilidade cádmio variando concentração inicial (L=15cm e F=5 ml/min) Renu *et al.* (2020).



APÊNDICE D- Parâmetros estimados

Tabela D.1 – Valores estimados Abdolali *et al.* variando L (F=10ml/min e C<sub>0</sub>=20mg/l)

|               | Parâmetro                                    | Valor estimado<br>(9,5cm) | Valor estimado<br>(21cm) | Valor estimado<br>(31cm) |
|---------------|--|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>CÁDMIO</b> | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3756                    | 0,3731                   | 0,3749                   |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0337                    | 0,0237                   | 0,0292                   |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 32,3106                   | 28,5429                  | 25,6440                  |
| <b>CHUMBO</b> | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3754                    | 0,3747                   | 0,3757                   |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0364                    | 0,0295                   | 0,0301                   |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 31,8455                   | 23,8264                  | 25,2497                  |
| <b>COBRE</b>  | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3759                    | 0,3754                   | 0,3752                   |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0352                    | 0,0299                   | 0,0296                   |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 22,9521                   | 23,9438                  | 24,9954                  |
| <b>ZINCO</b>  | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3757                    | 0,3742                   | 0,3751                   |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0372                    | 0,0294                   | 0,0292                   |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 25,1990                   | 25,0559                  | 24,7481                  |

Tabela D.2 – Valores estimados Abdolali *et al.* variando F (L=21cm e C<sub>0</sub>=20mg/l).

|               | Parâmetro                                    | Valor estimado<br>(10ml/min) | Valor estimado<br>(20ml/min) | Valor estimado<br>(30ml/min) |
|---------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>CÁDMIO</b> | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3747                       | 0,3747                       | 0,3750                       |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0271                       | 0,0244                       | 0,0298                       |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 25,9954                      | 25,3260                      | 25,3173                      |
| <b>CHUMBO</b> | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3748                       | 0,3754                       | 0,3749                       |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0289                       | 0,0304                       | 0,0324                       |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 22,9353                      | 25,1443                      | 25,4488                      |
| <b>COBRE</b>  | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3756                       | 0,3756                       | 0,3756                       |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0301                       | 0,0322                       | 0,0343                       |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 24,1899                      | 25,7189                      | 25,4026                      |
| <b>ZINCO</b>  | <i>kl</i> (L/mg)                             | 0,3745                       | 0,3753                       | 0,3753                       |
|               | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> )               | 0,0290                       | 0,0290                       | 0,0309                       |
|               | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) | 22,7285                      | 25,2504                      | 25,5017                      |

Tabela D.3 – Valores estimados para cada condição Jiang *et al.* (2020): variando L - (F=15ml/min e C<sub>0</sub>=350mg/l), variando C<sub>0</sub> - (F=15ml/min e L=60cm) e variando F - (L=60cm e C<sub>0</sub>=350mg/l).

| <b>Parâmetro</b>                 | <i>kl</i> (l/mg) | <i>ks</i> (min <sup>-1</sup> ) | <i>D<sub>ax</sub></i> (cm <sup>2</sup> /min) |
|----------------------------------|------------------|--------------------------------|--|
| <b>Valor estimado (30cm)</b>     | 0,0235           | 0,0128                         | 25,2642                                      |
| <b>Valor estimado (60cm)</b>     | 0,0235           | 0,0063                         | 25,2592                                      |
| <b>Valor estimado (100cm)</b>    | 0,0234           | 0,0056                         | 25,2629                                      |
| <b>Valor estimado (300mg/l)</b>  | 0,0234           | 0,0058                         | 25,2588                                      |
| <b>Valor estimado (350mg/l)</b>  | 0,0235           | 0,0072                         | 25,2620                                      |
| <b>Valor estimado (400mg/l)</b>  | 0,0234           | 0,0078                         | 25,2640                                      |
| <b>Valor estimado (6ml/min)</b>  | 0,0235           | 0,0038                         | 25,2615                                      |
| <b>Valor estimado (9ml/min)</b>  | 0,0234           | 0,0055                         | 25,2620                                      |
| <b>Valor estimado (15ml/min)</b> | 0,0235           | 0,0065                         | 25,2649                                      |