

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

JOÉLINGTON DO CARMO CONCEIÇÃO

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DA CINÉTICA E ISOTERMA DE
ADSORÇÃO**

São Cristóvão - SE

2018

JOÉLINGTON DO CARMO CONCEIÇÃO

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DA CINÉTICA E ISOTERMA DE
ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José da Paixão Lopes dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. João Baptista Severo Junior

São Cristóvão - SE

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C744u Conceição, Joélington do Carmo
Utilização de técnicas de estimação de parâmetros para
determinação simultânea da cinética e isoterma de adsorção /
Joélington do Carmo Conceição ; orientador José da Paixão Lopes
dos Santos. – São Cristóvão, 2018.
97 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2018.

1. Engenharia química. 2. Modelagem. 3. Cinética química. 4.
Adsorção. I. Santos, José da Paixão Lopes dos, orient. II. Título.

CDU 66.011

JOÉLINGTON DO CARMO CONCEIÇÃO

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DA CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Dissertação de mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 30 de maio de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José da Paixão Lopes dos Santos (Orientador)
DEQ/UFS

Prof. Dr. João Baptista Severo Junior (Co-orientador)
DEQ/UFS

Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos
DEQ/UFS

Prof. Dr. Rodolpho Rodrigues Fonseca
DEQ/UFS

RESUMO

A compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos de adsorção, independentemente do modo de operação, é baseada, principalmente, em como ocorre a cinética de adsorção do soluto em um adsorvente até que haja o equilíbrio. Mas para isso, é necessário a realização de experimentos para obtenção dos dados de cinética e isoterma de adsorção, que em modo batelada, consiste na adição de uma determinada massa de adsorvente em um recipiente contendo um dado volume e concentração inicial do soluto, e, com isso, acompanhar a variação da concentração do soluto até atingir o equilíbrio. Após a obtenção dos dados, modelos fenomenológicos são utilizados para compreender a cinética e o equilíbrio de adsorção, por meio da estimação de parâmetros que levem em conta as reais variáveis de entrada e saída medidas experimentalmente em um processo de adsorção. Fato este, que não é comum em vários trabalhos encontrados na literatura, pois fazem uso de uma variável de inferência (quantidade adsorvida) como a variável de saída do processo. Além disso, é muito comum na literatura tratar e realizar a modelagem dos dados de cinética e isoterma de adsorção separadamente, ademais, no tratamento dos dados cinéticos é muito comum obter um modelo para cada curva de cinética e não um único modelo capaz de prever os vários perfis de concentração. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo principal estimar de forma simultânea os parâmetros de cinética e equilíbrio em um único modelo, levando em conta as reais variáveis de entrada e saída de um processo de adsorção, utilizando dados experimentais da literatura. Para isso foram elaborados procedimentos de estimação, combinando modelos de cinética e isoterma, além de mostrar que os parâmetros cinéticos são funções de outras variáveis de entrada. Todas as rotinas para este trabalho foram implementadas em linguagem de programação Fortran 90 no *software* ESTIMA. A avaliação dos resultados foi feita por meio de análises estatísticas das estimações para medir a qualidade dos ajustes e dos parâmetros estimados, com base nas distribuições de probabilidade chi quadrado (χ^2) e t-Student, com 95% de confiança. Os resultados mostraram que é possível realizar a estimação simultânea dos parâmetros de cinética e isoterma, em um único modelo, obtendo um bom ajustem reduzindo também o número de parâmetros do modelo.

Palavras chaves: Modelagem; Adsorção em batelada; Estimação de parâmetros.

ABSTRACT

The understanding of the phenomena involved in the adsorption processes, regardless of the mode of operation, is mainly based on how the adsorption kinetics of the solute in an adsorbent occurs until equilibrium occurs. However, it is necessary to carry out experiments to obtain kinetic and adsorption isotherm data, which in batch mode consists of the addition of a certain mass of adsorbent in a container containing a given volume and initial concentration of the solute, with this, to follow the variation of the concentration of the solute until reaching equilibrium. After obtaining the data, phenomenological models are used to understand the kinetics and the adsorption equilibrium, through the estimation of parameters that consider the actual input and output variables measured experimentally in an adsorption process. This fact, which is not common in several works found in the literature, makes use of an inference variable (quantity adsorbed) as the process output variable. In addition, it is very common in the literature to treat and perform the modeling of adsorption kinetics and isotherm data separately, in addition, in the treatment of kinetic data it is very common to obtain a model for each kinetic curve and not a single model capable of predicting the various concentration profiles. Thus, this work has as main objective to simultaneously estimate the parameters of kinetics and equilibrium in a single model, considering the actual input and output variables of an adsorption process, using experimental data from the literature. For this, estimation procedures were elaborated, combining kinetic and isothermal models, as well as showing that kinetic parameters are functions of other input variables. All the routines for this work were implemented in the FORTRAN 90 programming language in the ESTIMA software. The evaluation of the results was done through statistical analyzes of the estimates to measure the quality of the adjustments and the estimated parameters, based on the chi-square (χ^2) and t-Student probability distributions, with 95% confidence. The results showed that it is possible to perform the simultaneous estimation of kinetic and isothermal parameters in a single model, obtaining a good fit, also reducing the number of model parameters.

Key words: Modeling; Batch adsorption; Estimation of parameters.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Adsorção	18
3.2	Modelos de isoterma de adsorção	21
3.3	Modelos de cinética de adsorção	23
3.4	Estimação de parâmetros	25
3.4.1	Enxame de partículas.....	28
3.4.2	Gauss-Newton	30
3.5	Falhas comuns em processos de adsorção	31
3.5.1	Tratamento da variável de saída.....	31
3.5.2	Múltiplos fenômenos para um modelo	36
3.6	Procedimento de estimação simultânea	38
4	METODOLOGIA.....	42
4.1	Procedimento de estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Estudos de casos	48
	Caso 1: Adsorção de Yellow 28 em óxido de grafeno.....	48
	Caso 2: Adsorção de Bentazon em carvão ativado.....	70
6	CONCLUSÃO.....	83
	APÊNDICE A	84
	APÊNDICE B.....	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de transferência de massa	19
Figura 2 - Difusão no filme e difusão intrapartícula.	20
Figura 3 – Atualização da posição e velocidade da partícula do enxame.	29
Figura 4 – Variáveis de entrada e saída verdadeiras de um sistema de adsorção líquido – sólido em tanque agitado.	31
Figura 5 – Linhas de operação em condição de massa/concentração inicial constante.	32
Figura 6 – Consequência da variável inferida no procedimento de discriminação.	34
Figura 7 – Modelagem das cinéticas de adsorção comumente realizadas na literatura.	37
Figura 8 – Representação esquemática de um problema de estimação simultânea.	43
Figura 9 – Algoritmo utilizado no ESTIMA para estimar simultaneamente α e k	44
Figura 10 – Comparação entre os dados experimentais e os calculados.	45
Figura 11 – Ajuste do modelo P2O em várias cinéticas considerando a abordagem q.	49
Figura 12 - Ajuste do modelo P1O em várias cinéticas considerando a abordagem q.	49
Figura 13 - Ajuste do modelo P2O em várias cinéticas com a abordagem C.	51
Figura 14 - Ajuste do modelo P1O em várias cinéticas com a abordagem C.	51
Figura 15 – Comparação entre os ajustes dos modelos P1O e P2O aos dados de cinética de adsorção de C_0 igual a 50 mg.L^{-1} usando as abordagens considerando q e C.	53
Figura 16 – Comparação entre os parâmetros k_2 estimados com as abordagens considerando as variáveis de saída q e C para cada perfil de concentração.	54
Figura 17 - Comparação entre os parâmetros k_1 estimados com as abordagens considerando as variáveis de saída q e C para cada perfil de concentração.	55
Figura 18 – Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.	57
Figura 19 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.	58
Figura 20 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.	58
Figura 21 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.	59
Figura 22 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.	61

Figura 23 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.	61
Figura 24 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.	62
Figura 25 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.	62
Figura 26 – Ajustes dos modelos combinados considerados adequados em representar os dados cinéticos de adsorção de Y28 em OG.....	65
Figura 27 - Ajustes dos modelos combinados considerados adequados em representar os dados de equilíbrio de adsorção de Y28 em OG, e linhas de operações correspondente a cinética...65	65
Figura 28 – Dependência da constante da taxa, k_1 , com a concentração inicial de soluto.....	66
Figura 29 – Desempenho do modelo P1O quando k_1 decresce com C_0	67
Figura 30 – Desempenho do modelo P1O quando k_1 aumenta com C_0	68
Figura 31 – Comparação entre os coeficientes k_1 estimados para cada perfil e usando correlações.	69
Figura 32 - Comparação entre os coeficientes k_2 estimados para cada perfil e usando correlações.	69
Figura 33 - Ajuste dos modelos P1O e P2O em várias cinéticas de adsorção de B/CA.	70
Figura 34 - Coeficiente k_1 e incertezas obtidos para cada perfil de concentração 72	72
Figura 35 – Coeficiente k_2 e incertezas obtidos para cada perfil de concentração..... 72	72
Figura 36 – Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.	73
Figura 37 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.	74
Figura 38 – Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA..... 74	74
Figura 39 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA..... 75	75
Figura 40 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.	76
Figura 41 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.	77
Figura 42 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA..... 77	77

Figura 43 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA.....	78
Figura 44 - Ajustes do modelo combinados P2O_F_k2_7% considerado adequado em representar os dados cinéticos de adsorção de B em CA.	80
Figura 45 - Ajuste do modelo combinado P2O_F_k2_7% considerado adequado em representar os dados de equilíbrio de adsorção de B em CA, e linhas de operações correspondente a cinética.	81
Figura 46 - Coeficiente da taxa (k_1) de sistema B/CA estimados pela abordagem C.	81
Figura 47 - Coeficiente da taxa (k_2) de sistema B/CA estimados pela abordagem C.	82
Figura 48 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	84
Figura 49 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	84
Figura 50 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	85
Figura 51 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	85
Figura 52 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	86
Figura 53 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	86
Figura 54 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	87
Figura 55 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	87
Figura 56 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	88
Figura 57 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	88
Figura 58 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	89
Figura 59 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	89

Figura 60 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	90
Figura 61 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	90
Figura 62 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	91
Figura 63 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	91
Figura 64 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	92
Figura 65 - Ajuste dos modelos de isoterms combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos parâmetros estimados para cada curva cinética apresentados na grande maioria dos estudos em adsorção.	37
Tabela 2 – Trabalhos que cometem alguma falha no procedimento de estimação	41
Tabela 3 - Modelos de isoterma como função das variáveis medidas experimentalmente.	42
Tabela 4 – Nomenclatura dos procedimentos de estimação utilizadas neste trabalho.	44
Tabela 5 – Lista de abreviação.	45
Tabela 6 – Parâmetros do modelo P2O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.	50
Tabela 7 - Parâmetros do modelo P1O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.	50
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos modelos P1O e P2O determinados pelo autor.	50
Tabela 9 - Parâmetros do modelo P2O estimados para cada perfil cinético considerando C_t como a variável de saída.	52
Tabela 10 - Parâmetros do modelo P2O estimados para cada perfil cinético considerando C_t como a variável de saída.	52
Tabela 11 – Parâmetros e incertezas para várias isotermas considerando q como variável de regressão.	56
Tabela 12 - Parâmetros e incertezas para várias isotermas considerando C como variável de regressão.	56
Tabela 13 – Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_3%” gerados pela Metodologia 1.	59
Tabela 14 – Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_3%” gerados pela Metodologia 1.	60
Tabela 15 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_k2_3%” gerados pela Metodologia 2.	63
Tabela 16 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_k1_3%” gerados pela Metodologia 2.	64
Tabela 17 – Parâmetros do modelo P1O estimados para diferentes perfis de concentração considerando C como variável de saída	71
Tabela 18 – Parâmetros do modelo P2O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.	71

Tabela 19 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_7%” gerados pela Metodologia 1.	75
Tabela 20 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_7%” gerados pela Metodologia 1.	76
Tabela 21 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_k2_7%” gerados pela Metodologia 2.....	78
Tabela 22 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_k1_7%” gerados pela Metodologia 2.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

q_e – Quantidade adsorvida ou Capacidade de adsorção no equilíbrio.

C_e – Concentração de soluto no equilíbrio.

b – Constante de equilíbrio

q_{\max} – Capacidade máxima de adsorção.

I – Parâmetros de interação soluto-solvente.

n – Grau de heterogeneidade da superfície; número de condições experimentais.

k_a – Constante de adsorção.

k_d – Constante de dessorção.

k_1 – Coeficiente da equação da taxa de adsorção de primeira ordem.

k_2 – Coeficiente da equação da taxa de adsorção de segunda ordem.

q_t – Quantidade adsorvida ou capacidade de adsorção ao longo do tempo.

t – Tempo.

P – Densidade de probabilidade; Pressão.

V_y – Matriz de erros experimentais.

y^e – Valor da variável dependente y medida experimentalmente.

y^m – Valor da variável dependente y calculada por um modelo.

$\sigma_{ij}^2, \sigma_{N,N}^2$ – Desvios, variâncias ou erros experimentais.

F_{obj} – Função objetivo.

x_i^e – Valor da variável independente x medida na i -ésima condição experimental.

y_i^e – Valor da variável dependente y medida na i -ésima condição experimental.

α, \mathbf{k} – Vetor contendo os valores dos parâmetros.

$f_i(\)$ – Modelo/função.

v_k^i, v_{k+1}^i – Vetor velocidade da partícula i no tempo k e $k+1$.

w – Fator de inércia.

w_{k+1} – Fator de inércia do tempo $k+1$.

N_{int} – Número de interações.

w_i, w_f – Valor inicial e final do fator de inércia.

c_1, c_2 – Parâmetros de confiança.

r_1, r_2 – Variáveis aleatórias de distribuição uniforme.

p_k^i, p_k^s – Posição da melhor partícula ao longo de todo processo e de todo enxame.

x_{k+1}^i, x_k^i – Posição da partícula i no tempo $k+1$ e k .

α^{k+1}, α^k – Vetor com os valores dos parâmetros na interação $k+1$ e k .

\mathbf{H}_k – Matriz Hessiana.

∇_α – Vetor gradiente.

m – Massa de adsorvente.

V – Volume de solução.

C_0 – Concentração de solvente.

T – Temperatura.

LO – Linha de operação.

P1O – Modelo de Pseudo primeira ordem.

P2O – Modelo de Pseudo segunda ordem.

$C_t^{\text{mod}}, C_e^{\text{mod}}$ – Valor temporal e no equilíbrio da concentração calculados pelo modelo.

$C_t^{\text{exp}}, C_e^{\text{exp}}$ – Valor temporal e no equilíbrio da concentração medidos experimentalmente.

NC – Número de curvas cinéticas.

NEC – Número de experimentos cinéticos (por curva).

$\chi_{\min}^2, \chi_{\max}^2$ – Limite inferior e superior da distribuição chi quadrado.

P_{abs} – Probabilidade absoluta do modelo.

$p[\]$ – Função de probabilidade.

ν – Grau de liberdade.

NE – Numero de experimentos.

NY – Número de condições experimentais.

NP – Número de parâmetros.

$\theta_r, \hat{\theta}_r$ – Valor verdadeiro e estimado do parâmetro.

ν_{rr} – Elemento da linha r e coluna r da matriz de covariância dos parâmetros.

$t_{N-NP}^{1-(p/2)}$ – Valor da distribuição t-Student.

\mathbf{V}_a – Matriz de covariância dos parâmetros.

\mathbf{B} – Matriz de sensibilidade.

ε – Erro dos parâmetros.

R^2 – Coeficiente de correlação.

1 INTRODUÇÃO

De forma geral, a adsorção é um fenômeno físico-químico de interação entre um soluto, em fase líquida ou gasosa e a superfície do adsorvente, sendo definido como um fenômeno de superfície (AHMAD *et al.*, 2016; LEVAN; CARTA; YON, 1997). Pode ser entendida como etapas sucessivas de transferência de massa de um soluto, presente em uma fase fluida, até os sítios ativos de um adsorvente poroso no qual ocorre a adsorção (SCHIMIDT-TRAUB, 2005). Até se estabelecer o equilíbrio, o sistema é caracterizado por resistências difusionais, passo limitante da velocidade (WORCH, 2012). Como processo, é uma operação de separação e purificação bastante difundida em vários setores da indústria, devido a sua simplicidade e aplicabilidade (AHMAD *et al.*, 2016).

Compreender o sistema de adsorção e os fenômenos envolvidos requer a aplicação de modelos matemáticos para representar e interpretar a realidade do processo. Um modelo que representa um fenômeno físico real é formulado de modo que as variáveis que perturbam o sistema (variáveis controladas) são correlacionadas com as variáveis que respondem a essa perturbação (variáveis respostas) por meio de uma estrutura composta por essas variáveis e parâmetros, os quais devem ser inferidos por meio de procedimentos de otimização. Dessa forma, um problema real de estimação de parâmetros consiste justamente na inferência de valores aos parâmetros de modo que as respostas calculadas por um modelo de referência, a partir das medidas experimentais controladas, fiquem o mais próximo possível das respostas experimentais causadas por perturbações ao sistema.

Em sistemas de adsorção em batelada, uma perturbação provocada por uma dada massa de adsorvente (m) em um determinado volume de soluto (V) de concentração inicial (C_0), numa temperatura constante (T), é respondido por um decaimento da concentração de soluto na solução (C_t) ao longo do tempo a saturação da massa de adsorvente e a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o equilíbrio. No entanto, costuma-se transformar os dados experimentais, C_e e C_t , para as variáveis q_e e q_t , denominadas capacidade de adsorção (relação entre a massa de soluto em mg por grama de adsorvente), inferidas a partir do balanço de massa no frasco de adsorção, e assumindo-as como as variáveis independentes/resposta do sistema. Além de provocar inconvenientes como modificação na ordem de grandeza dos parâmetros e das incertezas paramétricas (SEVERO JUNIOR, 2011), o objetivo de um modelo é relacionar variáveis controladas de modo a tornar possível previsões de respostas que não foram medidas, sendo lógico que a variável de saída do modelo possa ser aferida experimentalmente.

Diferentes modelos matemáticos são frequentemente utilizados para o ajuste dos dados de cinética e equilíbrio de adsorção. Um procedimento muito comum realizado na maioria dos trabalhos da área (AHMED *et al.*, 2017; BENHOURIA *et al.*, 2015; BOUDRAHEM *et al.*, 2017) consiste em estimar para cada curva cinética e de equilíbrio os parâmetros dos modelos a partir dos dados experimentais transformados para capacidade adsorvida. Embora cada parâmetro represente fenômenos e processos físicos específicos, todos os parâmetros determinados para cada curva expõem fenômenos distintos para cada uma. No entanto toda fenomenologia ocorre da mesma forma já que todos experimentos em bateladas são realizados em um mesmo tanque agitado. Com base nisso, surge a necessidade de haver um único modelo que forneça os parâmetros cinéticos e de equilíbrio necessários capaz de representar o sistema.

Numerosos estudos em adsorção utilizam os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o ajuste de dados cinéticos. Os coeficientes da taxa de adsorção de cada modelo, k_1 e k_2 , são estimados para cada curva cinética considerando-os como constantes intrínsecas. No entanto, uma demonstração teórica feita por AZIZIAN (2004) mostrou que os coeficientes da taxa de adsorção são uma combinação da constante de adsorção (k_a) e dessorção (k_d) dependentes da concentração inicial de soluto, o que significa dizer que essa informação pode ser adicionada ao procedimento de estimação de parâmetros.

Dito isso, o presente trabalho teve como objetivo estimar de forma simultânea os parâmetros de cinética e equilíbrio em um único modelo, gerados a partir de duas metodologias, uma considerando os coeficientes das taxas como constantes e a segunda considerando-os como funções da concentração inicial de soluto. E demonstrar que tal procedimento é a melhor maneira de estimar os parâmetros cinéticos e equilíbrio frente ao método tradicional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estimar de forma simultânea os parâmetros de cinética e equilíbrio em um único modelo, levando em conta as reais variáveis de entrada e saída de um processo de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

Realizar a estimação com as reais variáveis de saída e entrada do processo de adsorção.

Realizar a estimação simultânea de parâmetros de equilíbrio e cinética em um único modelo, a partir de metodologia apresentada.

Propor modelo que descreva o comportamento do coeficiente da taxa de adsorção em função de variáveis medidas experimentalmente.

Comparar os procedimentos de estimação propostos com os difundidos na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção do trabalho são apresentados os fundamentos do processo de adsorção, bem como um resumo dos principais modelos cinéticos e isothermas comumente usados em estudos de adsorção e as ferramentas estatísticas necessárias para a realização e análises dos resultados da estimação. Por fim, também serão discutidas as falhas mais comuns no procedimento de estimação de parâmetros cometidas pela literatura e a formulação dos procedimentos que serão avaliados neste estudo.

3.1 Adsorção

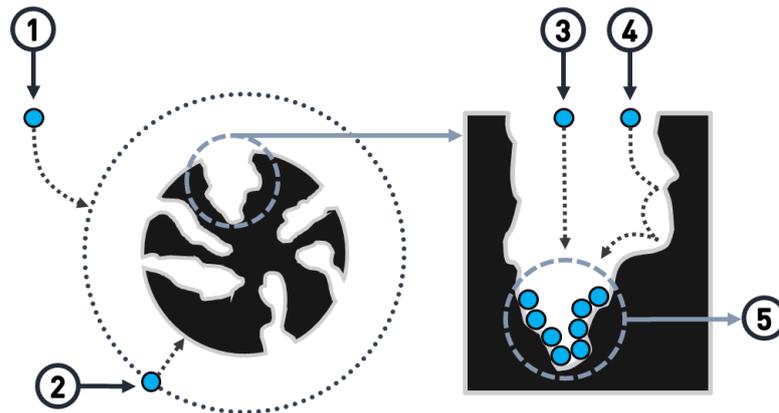
A adsorção é um fenômeno de superfície em que os componentes (adsorvato) de uma fase gasosa ou líquida são transferidos para a superfície de uma fase sólida, adsorvente (AHMAD *et al.*, 2016; LEVAN; CARTA; YON, 1997). Como processo, é uma operação unitária bastante conhecida e largamente empregada para fins de separação e purificação de misturas. Suas aplicações práticas são de suma importância na indústria, incluindo, tratamento de água, secagem de gás natural e de gases do processo de craqueamento, separação de aromáticos, purificação de fluxos gasosos e separação e purificação de proteínas, entre muitas outras aplicações (AHMAD *et al.*, 2016; DABROWSKI, 2001; RODRIGUES *et al.*, 2013).

Como as moléculas do soluto concentram-se na superfície do adsorvente, quanto maior for a superfície, maior será a capacidade máxima de adsorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Quando as moléculas do soluto atingem a superfície do adsorvente, são atraídas por campos de força que agem na superfície do sólido, aprisionando as moléculas e as mantendo adsorvidas. Essas forças podem ser do tipo: ligação de hidrogênio, interação dipolo – dipolo, forças de London ou de van der Waals. A intensidade da energia de atração das moléculas na superfície do sólido adsorvente caracteriza o tipo de adsorção em física (fisorção) ou química (quimisorção). No caso da fisiorção, as interações energéticas são fracas, tornando o processo reversível, o que é inverso na quimisorção (DABROWSKI, 2001).

Por outro lado, a adsorção também pode ser entendida como etapas sucessivas de transferência de massa de um soluto, presente em uma fase fluida, até os sítios ativos de um adsorvente poroso no qual ocorre a adsorção (SCHIMIDT-TRAUB, 2005). Os mecanismos de transferência de massa, representados na Figura 1, são dados por: transporte do soluto da fase fluida (seio da solução) para a camada limite hidrodinâmica localizada em torno da partícula adsorvente (1); transporte através da camada limite para a superfície externa do adsorvente,

denominada difusão de filme ou difusão externa (2); transporte para o interior da partícula adsorvente (denominada difusão intrapartícula ou difusão interna), que pode ocorrer de duas maneiras: por difusão no poro (3) ou por difusão no estado adsorvido ao longo da superfície interna (4); e por fim, a interação energética (5) entre as moléculas do soluto (adsorvato) e os sítios de adsorção (SCHIMIDT-TRAUB, 2005; WORCH, 2012).

Figura 1 - Mecanismos de transferência de massa

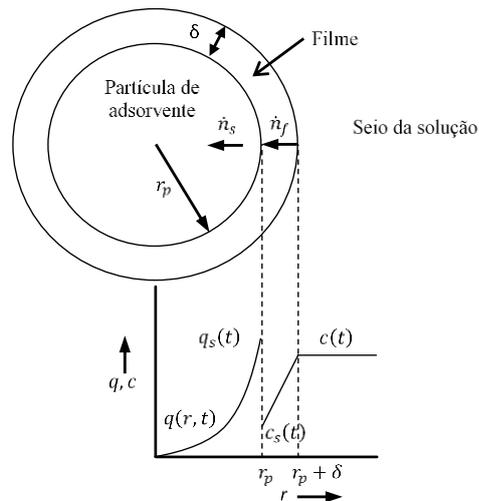


Fonte: Adaptado de MIYABE; GUIOCHON (2003).

As etapas de transferência do soluto do seio da solução para o interior do poro são caracterizadas pela resistência difusional. Enquanto que a compreensão da capacidade adsorvativa de um dado adsorvente está dentro do domínio do equilíbrio, a compreensão dos mecanismos difusionais está dentro do domínio da cinética, que trata do progresso temporal do processo de adsorção. Enquanto que a cinética trata das taxas das mudanças da quantidade de soluto entre as fases ao longo do tempo, a isoterma trata-se de uma função que relaciona a quantidade de soluto da fase fluida e a quantidade de soluto no adsorvente, relações estas medidas no equilíbrio de adsorção (QIU *et al.*, 2009).

Como já foi referido anteriormente, os modelos cinéticos incorporam equações para descrever o processo de adsorção em regime transiente governado pelas resistências à transferência de massa: resistência no filme (difusão externa) e resistência à difusão na estrutura de poros do adsorvente (difusão interna). Dependendo das características do sistema em estudo, uma destas resistências pode ser dominante, ou então, pode ser necessário considerar a combinação de ambas. Uma ilustração desses mecanismos é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Difusão no filme e difusão intrapartícula.



Fonte: Adaptado de WORCH (2012).

Em que, r_p é o raio da partícula de adsorvente, δ é a espessura do filme líquido, \dot{n}_f é o fluxo de massa no filme líquido, $c_s(t)$ e $c(t)$ é a concentração de soluto na superfície e na camada limite ao longo do tempo, respectivamente, e $q_s(t)$ é a quantidade de soluto na superfície da partícula, \dot{n}_s é o fluxo de massa no interior do sólido adsorvente, e $q(r, t)$ é a quantidade de soluto na posição radial r e no tempo t .

Para entender adequadamente o processo de adsorção, a determinação de modelos cinéticos e de isoterma e dos seus respectivos parâmetros constitui o primeiro passo do estudo. Por meio destes modelos e seus parâmetros é possível: a identificação dos mecanismos envolvidos no processo, a análise e interpretação de dados experimentais, a predição de respostas a mudanças de condições de operação e a otimização do processo (VOLESKY, 2001).

Os sistemas de adsorção podem ser operados em regime batelada ou contínuo. No sistema contínuo são utilizadas colunas de leito fixo, enquanto que no sistema batelada são, geralmente, empregados tanques de mistura. Uma gama de modelos matemáticos que representam a dinâmica de adsorção em sistema batelada podem ser encontrados na literatura, dentre eles os modelos difusionais e os modelos de reação.

No entanto, esse trabalho só utilizará os modelos de reação para o ajuste dos dados cinéticos, pois estes são os modelos mais comumente aplicados em estudos de cinética de adsorção de sistemas sólido-líquido, e pelo fato dos modelos de difusão trazerem a necessidade de procedimentos experimentais mais elaborados. Na seção seguinte são mostrados alguns modelos clássicos de cinética e de isothermas de adsorção.

3.2 Modelos de isoterma de adsorção

Isotermas de adsorção são relações de equilíbrio apresentadas na forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante. É possível encontrar uma gama de modelos com essa finalidade, alguns derivados de considerações teóricas, outros são empíricos, aplicadas conforme for o caso (WORCH, 2012). São apresentadas a seguir as equações clássicas de isotermas, com diferentes números de parâmetros, classificadas segundo o tipo de distribuição energética dos sítios ativos da superfície. Superfícies cujos sítios de interação possuam a mesma energia são definidas como superfície homogênea, caso contrário, a superfície é dita heterogênea.

Modelos para superfície homogênea

O modelo de Langmuir, foi originalmente desenvolvido por LANGMUIR (1918), assumindo as seguintes suposições: a superfície do adsorvente contém um número fixo de sítios de adsorção; o soluto a ser adsorvido interage apenas com um único sítio de adsorção; as moléculas do soluto não interagem entre si; a adsorção é limitada à monocamada e todos os sítios tem a mesma energia de adsorção.

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

Sendo q a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C a concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1}), q_{\max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), e b a constante de equilíbrio de adsorção, que pode representar a afinidade do adsorvente para com as moléculas de soluto (HU *et al.*, 2018).

A Equação 2 é conhecida como modelo de Jovanovic. É formulada com as mesmas considerações do modelo de Langmuir, apenas com a diferença de que o equilíbrio de adsorção não é estabelecido instantaneamente.

$$q_e = q_{\max} [1 - \exp(-bC_e)] \quad (2)$$

A isoterma de Moreau (Equação 3) foi desenvolvida levando em consideração que as moléculas de soluto interagem entre si, competindo pelo sítio, em que I é o parâmetro de interação soluto-soluto.

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e + Ib^2C_e^2}{1 + 2bC_e + Ib^2C_e^2} \quad (3)$$

É importante salientar que os modelos apresentados pelas Equações 1 a 3, modelam o equilíbrio de adsorção apenas para um único componente a ser adsorvido. Em sistemas multicomponentes os modelos são reescritos.

Modelos para superfície heterogênea

A isoterma de Freundlich, foi a primeira equação apresentada na literatura, proposta por FREUNDLICH (1906) para superfícies heterogêneas. A formulação deste modelo é de origem empírica e modela a adsorção de um soluto monocomponente em um adsorvente com sítios de diferentes energias de adsorção. Uma consideração deste modelo é que leva em conta a formação de multicamadas de soluto (GUSTAFSSON; AKRAM; TIBERG, 2015). A isoterma é definida pela Equação 4.

$$q_e = q_{\max} C_e^n \quad (4)$$

O parâmetro ‘ n ’ da isoterma de Freundlich é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogênea quando o valor de ‘ n ’ chega mais próximo de zero. Ainda, é usado como medida da espontaneidade da adsorção, sendo comportamentos correspondentes a adsorção favorável ($n < 1$), linear ($n = 1$) e desfavorável ($n > 1$). Portanto, a magnitude de n reflete diretamente se a adsorção é favorável (HU *et al.*, 2018).

Além disso, nota-se que este modelo não leva em consideração à lei de Henry para concentrações diluídas, e não prevê a existência de um valor máximo adsorvido à medida que a concentração de soluto na fase fluida aumenta.

Outro modelo que incorpora a heterogeneidade da superfície do adsorvente é conhecido como isoterma de Tóth. Este modelo, assim como muitos outros, é derivado da equação de Langmuir, de origem empírica, e foi inicialmente proposta para proporcionar melhores ajustes do que os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Tóth é definido pela Equação 5.

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{(1 + bC_e)^{1/n}} \quad (5)$$

O modelo de Tóth compreende uma equação de três parâmetros similares aos modelos de Langmuir e Freundlich. Nota-se também que a Equação 5 está de acordo com a lei de Henry para sistemas diluídos, no entanto, não apresenta uma capacidade máxima de adsorção à medida que a concentração de soluto aumenta. Quando o parâmetro n do modelo de Tóth é igual a 1 o modelo se reduz para a isoterma de Langmuir.

Dentre os modelos citados, os que são mais reportados na literatura são os modelos de Langmuir e Freudlich, devido a sua simplicidade e aplicabilidade. Alguns trabalhos que fazem uso das Equações 1 e 4 para ajuste dos dados experimentais podem ser citados, como: QI; PICHLER (2017), que avalia a adsorção de As(III), As(V), Sb(III) e Sb(V) em adsorvente verrita; CAO *et al.* (2017), na adsorção de Cd(II) em serpentina; LI *et al.* (2014), na adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) em sílica gel; CHENG; LI; LIU (2017), na adsorção de corante rhodamina B (RB) em material compósito a base de óxido de grafeno e beta zeólita; IDRIS (2015), na remoção de Co(II), Zn(II), Cr(III) e Cd(II) em nano-hidrogel; e MASOUMI; GHAEMY (2014), na adsorção de Mn(II) em sílica mesoporosa.

3.3 Modelos de cinética de adsorção

O equilíbrio de adsorção não é estabelecido instantaneamente, uma vez que, a transferência de massa do soluto na solução para os sítios de adsorção é limitada por resistências difusionais que determinam o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. A velocidade de adsorção é normalmente limitada por processos de difusão no filme (camada hidrodinâmica em volta da superfície externa do adsorvente) e difusão nos poros das partículas adsorventes (TIEN; RAMARAO, 2014), como já discutido anteriormente.

As investigações sobre a cinética de adsorção são necessárias para avaliar os parâmetros característicos de transferência de massa e com isso esclarecer qual dos mecanismos é o passo limitante da velocidade. Os parâmetros de transferência de massa, juntamente com os de equilíbrio, são dados essenciais para a determinação dos tempos de contato requeridos para o equilíbrio de adsorção, informação essa usada no projeto de colunas de leito fixo, reatores de tanque agitado e outros equipamentos que se fundamentam na adsorção (WORCH, 2012).

Os vários modelos matemáticos propostos para descrever dados cinéticos, podem ser classificados como: modelos de reação de adsorção e modelos de difusão (AZIZIAN, 2004). Os modelos da difusão da adsorção são construídos levando em conta a transferência de massa do soluto, enquanto que os modelos de reação desconsideram esse efeito e assume que a adsorção pode ser considerada como uma reação, em que, as moléculas de um soluto (A) são adsorvidos nos sítios ativos de um adsorvente (\circ) e podem ser desorvidos, por se tratarem de interações físicas fracas (AZIZIAN, 2004).



Quando a adsorção de uma molécula de soluto por um local de adsorção é de primeira ordem, a equação da taxa pode ser escrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Em que, q_e e q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 (min^{-1}) é a constante cinética do modelo.

O modelo representado na Equação 7 é conhecido como pseudo primeira ordem (P1O), proposta por LAGERGREN (1898). Esta equação descreve a taxa de variação da quantidade adsorvida de um determinado componente com o tempo. A solução analítica do modelo de Lagergren (pseudo primeira ordem) é definida como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Por outro lado, se o processo de adsorção ocorre entre uma molécula de soluto e dois locais de adsorção, a equação de taxa é definida como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Em que, k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é a constante cinética de adsorção para o modelo pseudo segunda ordem.

A cinética de adsorção descrita pela Equação 9 é conhecida como pseudo segunda ordem (P2O). A solução analítica desse modelo representado na forma linear é definida como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

As Equações 7 e 9 são utilizadas frequentemente para análise de dados experimentais de cinética de adsorção. Essas equações foram empregadas, por exemplo, nos trabalhos de: ZHANG *et al.* (2017), no estudo de adsorção de Pb(II) em adsorvente MnO_2 suportado em Al_2O_3 ; WANG, N. *et al.* (2017), na adsorção de Pb(II) em cristais de carboximetil-celulose (CMC); YUAN, Z. *et al.* (2017), na adsorção de carboximetil-amido (CMA) em nano partículas de CaCO_3 suportado em pastilhas de magnetita; LOPICIC *et al.* (2017), na adsorção de Cu(II) em bioadsorvente de pêssego; AHMAD *et al.* (2016), na adsorção de Cu(II) por

tiosemicarbazida-quitosana (TSCS); e BADAWI *et al.* (2017), na adsorção de alumínio e chumbo de águas residuais em biopolímeros de quitosana modificada com ácido tânico.

Os dois modelos de taxa são normalmente usados e comparados entre si, e na maioria dos sistemas estudados a cinética de reação de pseudo segunda ordem fornece a melhor correlação dos dados experimentais. No entanto, é necessário ter mais cautela na análise de dados cinéticos, visto que comumente não há um tratamento estatístico para comparação desses modelos, e assim tendendo sistematicamente a favorecer a lei da taxa de pseudo-segundo ordem.

Diante dos modelos apresentados anteriormente (seção 3.2 e 3.2), é fundamental que seus parâmetros sejam estimados de modo a se ajustar ao conjunto de dados experimentais. Para a solução do problema de estimação de parâmetros deve necessariamente envolver o uso de procedimentos de otimização, que consistem na minimização de alguma função objetivo. A seguir, é mostrado como se constitui o procedimento de inferência dos parâmetros, usado nesse trabalho em modelos de cinética e isotermas de adsorção.

3.4 Estimação de parâmetros

Quando se deseja estudar um fenômeno, primeiro é necessário observar e coletar dados para que, em seguida, possa se formular teorias e construir um modelo que correlacione as variáveis do problema. Para se construir um modelo é fundamental ao menos duas entidades básicas: a estrutura matemática do modelo e os parâmetros. Os parâmetros do modelo são números, que não podem ser medidos experimentalmente, mas que tornam possíveis as previsões quantitativas das relações entre as variáveis do problema. Para se obter o valor dos parâmetros do modelo são necessárias técnicas analíticas ou numéricas para resolve-lo. Tais técnicas constituem um conjunto de ferramentas conhecidas como técnicas de estimação de parâmetros, que consistem fundamentalmente em inferir os valores dos parâmetros por meio de uma comparação com os dados experimentais e o modelo avaliado (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Portanto, para se caracterizar um problema de estimação de parâmetros, primeiramente, é necessário haver um modelo de referência que irá servir de molde, em torno do qual os dados experimentais serão encaixados. Os parâmetros são variados, a fim de que a distância entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo seja a menor possível, respeitando as incertezas características da medição, uma vez que as incertezas experimentais influenciam no processo de inferência dos parâmetros. Logo é necessário haver a existência de uma métrica, ou seja, uma função que mede a distância entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo. Esta

métrica, é conhecida como função objetivo, que é de fundamental importância para o problema de estimação, visto que, é com base nesta métrica que se desenvolve o processo de inferência dos parâmetros (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Visto a necessidade de uma métrica para auxiliar na inferência dos parâmetros do modelo, o próximo passo na otimização/estimação é encontrar o ponto ótimo desta função (mínimo ou máximo, a depender do problema) que nem sempre pode ser encontrado analiticamente, sendo necessário o auxílio de técnicas numéricas. Ademais, um problema subsequente diz respeito à formulação de uma interpretação estatísticas dos parâmetros obtidos e da qualidade das previsões efetuadas, uma vez que, o procedimento de estimação de parâmetros está baseado na análise de dados experimentais que contêm um certo nível de incerteza, resultando em parâmetros também com certo nível de incerteza (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Para a formulação da função objetivo desejada admite-se duas hipóteses: a primeira é a hipótese do modelo perfeito que assume que o modelo consegue descrever perfeitamente as relações existentes entre as variáveis do problema, no entanto, não existe modelo perfeito, e a hipótese se resume a apenas uma idealização do problema. Mas é possível assumir que o modelo tem uma precisão muito boa para representar os dados experimentais, de forma que os desvios de predição são atribuídos unicamente aos erros de medição. A segunda hipótese é a do experimento perfeito, assumindo-se que um experimento é bem feito quando as incertezas experimentais são tão pequenas quanto possível, que os erros são aleatórios e simétricos em torno da média, de modo que a probabilidade de encontrar o valor verdadeiro da medida nessa faixa de erro seja máxima (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Medidas experimentais, seja em qualquer campo da ciência, possuem erros, contudo, estes erros não se comportam da mesma maneira em toda região de experimentação, fato esse que deve ser considerado na formulação da função objetivo. Para isso faz-se uso do método da máxima verossimilhança. (SCHWAAB; PINTO, 2007). Este princípio assume que os valores dos parâmetros do modelo devem ser os que maximizam a probabilidade de obter os valores experimentais através do modelo matemático (BARD, 1974).

No caso de os desvios experimentais apresentarem uma distribuição de probabilidade normal, a probabilidade de encontrar o valor verdadeiro da medida na faixa de erro da medição é descrita pela curva de densidade de probabilidade:

$$P = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n |\mathbf{V}_y|}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m)^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m) \right] \quad (11)$$

A Equação 11 descreve a função de distribuição normal associada a ‘n’ condições experimentais, em que \mathbf{y}^e e \mathbf{y}^m são vetores n-dimensionais de valores experimentais e calculado com o modelo e \mathbf{V}_y é a matriz de covariância de desvios experimentais $\sigma^2_{N,N}$, definida pela Equação 12.

$$\mathbf{V}_y = \begin{vmatrix} \sigma_{1,1}^2 & \sigma_{1,2}^2 & \cdots & \sigma_{1,N}^2 \\ \sigma_{2,1}^2 & \sigma_{2,2}^2 & \cdots & \sigma_{2,N}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{N,1}^2 & \sigma_{N,2}^2 & \cdots & \sigma_{N,N}^2 \end{vmatrix} \quad (12)$$

Supondo que o modelo é perfeito e que os experimentos estão bem feitos, é razoável admitir que os resultados experimentais são os mais prováveis (BARD, 1974). Portanto, a probabilidade definida na Equação 11 deve ser maximizada através da manipulação dos valores dos parâmetros do modelo. Como a matriz \mathbf{V}_y é independente dos valores dos parâmetros do modelo, e as medidas experimentais são realizadas independentemente (isto é, as covariâncias são nulas), a maximização da probabilidade de ocorrência dos dados experimentais é equivalente à minimização da função objetivo definida em 13, segundo SCHWAAB *et al.* (2007).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \frac{\left(y_i^e - f_i(x_i^e, \alpha) \right)^2}{\sigma_i^2} \quad (13)$$

Em que, $f_i(x_i^e, \alpha)$ representa qualquer modelo função de i variáveis de entrada x^e medidas experimentalmente, α parâmetros e NE números de experimentos.

Neste ponto, é importante listar os pressupostos que suportam a Equação 13, chamada de função objetivo mínimos quadrados ponderada (MQP). Essas premissas são as seguintes: os desvios experimentais seguem a distribuição normal; as variáveis independentes estão isentas de erros; as covariâncias são nulas; as observações experimentais são independentes; e as hipóteses do experimento bem feito e do modelo perfeito são válidas (OSMARI *et al.*, 2013).

Nota-se na Equação 13 um fator de ponderação pela variância experimental (σ^2_i), isso significa que quanto maior os desvios experimentais maior também os desvios aceitos entre os dados experimentais e os dados calculado pelo modelo, ou seja, a função objetivo mínimos quadrados ponderada dará prioridade ao ajuste de regiões com menores erros (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Todo o procedimento de estimação de parâmetros descrito nessa seção será aplicado em problemas não-lineares, de modo que os métodos numéricos de otimização devem ser utilizados para a minimização da função objetivo. A seguir, será mostrado dois métodos de otimização, enxame de partículas, um método heurístico, e Gauss-Newton, um método com derivadas, ambos aplicados em conjunto, a fim de levar a otimizações mais robustas e eficientes.

3.4.1 Enxame de partículas

A técnica de otimização enxame de partículas, PSO, do inglês *Particle Swarm Optimization*, é um método heurístico de busca, desenvolvido por KENNEDY; EBERHART (1995), inspirado na inteligência coletiva dos animais e se baseia no comportamento social de seus indivíduos. Este comportamento apresenta-se inicialmente de forma aleatória e desordenada, mas percebe-se uma organização ao longo do tempo e um padrão de busca. No momento em que o objetivo é alcançado todos os indivíduos se dirigem para a localização deste.

O enxame tem a inicialização da população feita de forma aleatória e, ao longo do tempo, o posicionamento das partículas é atualizado baseado em regras pré-estabelecidas. O processo evolutivo do algoritmo se baseia na atualização das velocidades das partículas ao longo do tempo gerando a modificação do posicionamento destas (KENNEDY; EBERHART, 1995).

A posição de uma partícula i em um tempo k pode ser representada por x_k^i e a velocidade da mesma como sendo v_k^i . Os vetores de posição e velocidade desta partícula i são armazenados durante o processamento do algoritmo em uma geração k , e utilizados para a atualização da população na geração $k + 1$. Para a atualização da população, além dos vetores velocidade e posição de todas as partículas em uma geração k , são necessárias duas informações, a saber: a melhor posição da partícula i ao longo de todo o processo até o momento definida por p_k^i e a posição da melhor partícula de todo o enxame ao longo do processo até o momento definida por p_k^g (KENNEDY; EBERHART, 1995). A atualização da velocidade de cada partícula é dada pela Equação:

$$v_{k+1}^i = wv_k^i + c_1r_1(p_k^i - x_k^i) + c_2r_2(p_k^g - x_k^i) \quad (14)$$

em que, v_{k+1}^i representa o vetor velocidade da partícula i no tempo $k + 1$, w é o fator de inércia, r_1 e r_2 são duas variáveis aleatórias e independentes de distribuição uniforme entre 0 e 1, c_1 e c_2 são parâmetros de confiança em relação ao posicionamento da própria partícula e em relação ao posicionamento da melhor partícula do enxame até o momento em todo o processo,

respectivamente (KENNEDY; EBERHART, 1995). A atualização do posicionamento de cada partícula, a partir da velocidade atualizada (Figura 3), é dada pela Equação:

$$x_{k+1}^i = x_k^i + v_{k+1}^i \quad (15)$$

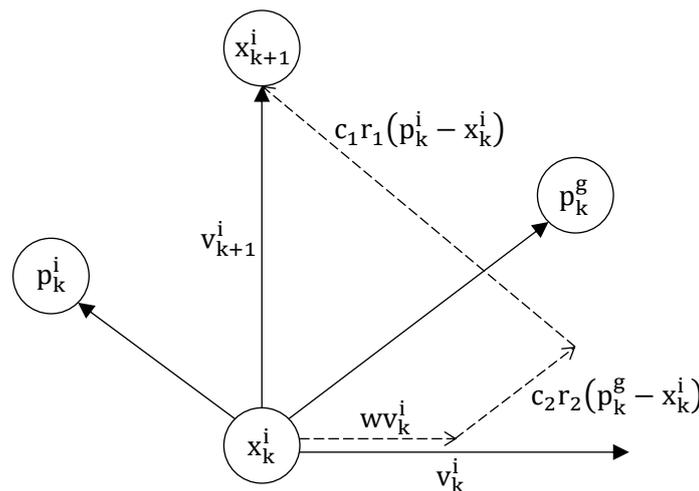
Uma forma de melhorar a eficiência do algoritmo de modo a possibilitar uma maior exploração da região de busca consiste em variar o fator de inércia durante o algoritmo, começando inicialmente com 1 e reduzindo, forçando a convergência da partícula (ARUMUGAM; RAO, 2006). Uma forma consiste em usar a equação:

$$w_{k+1} = w_i + \frac{k}{N_{\text{iter}}}(w_f - w_i) \quad (16)$$

em que, w_i e w_f são os valores inicial e final do fator de inércia (w), N_{iter} é o número total de interações e k é a interação atual.

Na Figura 3, pode-se observar uma representação vetorial das atualizações de posição e velocidade do PSO em uma região de busca bidimensional. Em cada interação k , uma partícula x_k^i atualiza sua velocidade e posição usando a Equações 14 e 15, respectivamente. Este processo permite que todas as partículas no enxame atualizem suas p_k^i e p_k^g .

Figura 3 – Atualização da posição e velocidade da partícula do enxame.



Fonte: adaptado de (GUO, Z.-C.; CHEN; CHEN, 2017)

A vantagem de um método heurístico, como o enxame, na resolução de problemas de otimização é que não fazem uso de derivada, que por sua vez aumenta o custo computacional,

porém não é tão robusto quanto os métodos com derivadas, como por exemplo, o método de Gauss-Newton.

3.4.2 Gauss-Newton

O método Gauss Newton é um método usado para minimização de funções objetivo e nada mais é que uma modificação do método de Newton utilizando-se da aproximação de Gauss para a matriz Hessiana. O método de Newton, por sua vez, consiste da aproximação da função objetivo pela série de Taylor truncada no termo quadrático, em torno do ponto $\boldsymbol{\alpha}^0$ (chute inicial), portanto, engloba termos de derivada segunda da função, representada pela matriz Hessiana. A aproximação de Gauss, no entanto, torna essa matriz apenas com a primeira derivada da função, considerando a hipótese do modelo perfeito e do experimento bem feito (GRAY *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2013). A Equação 17 apresenta a forma recursiva do método de Gauss Newton. Em que, $\boldsymbol{\alpha}^{k+1}$ e $\boldsymbol{\alpha}^k$ são vetores, com NP valores dos parâmetros na interação atual e na interação passada, respectivamente, \mathbf{H}_k é a matriz Hessiana na interação k , e $(\nabla_{\boldsymbol{\alpha}} F_{obj})_k$ é o vetor gradiente da função objetivo, calculado pela Equação 18.

$$\boldsymbol{\alpha}^{k+1} = \boldsymbol{\alpha}^k - \mathbf{H}_k^{-1} (\nabla_{\boldsymbol{\alpha}} F_{obj})_k \quad (17)$$

$$(\nabla_{\boldsymbol{\alpha}} F_{obj})_k = -2 \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i^m}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \right)^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} (\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i^m) \quad (18)$$

$$\mathbf{H}_k = 2 \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i^m}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \right)^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i^m}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \right) \quad (19)$$

Sendo, \mathbf{y}_i^m é o um vetor com as variáveis dependentes calculadas pelo modelo, e \mathbf{V}_y é a matriz de erros experimentais.

A vantagem do método de Gauss Newton em comparação ao método de Newton diz respeito a economia computacional trazida pelo método, pelo fato de ser calculado uma derivada de primeira ordem ao invés de uma de segunda ordem (ZHAO *et al.*, 2013). Por outro lado, o método é bastante dependente do chute inicial, sendo uma desvantagem. No entanto, esse problema pode ser contornado através de uma implementação híbrida com o método enxame de partículas que tem a vantagem de não depender do chute inicial (SCHWAAB; PINTO, 2007).

3.5 Falhas comuns em processos de adsorção

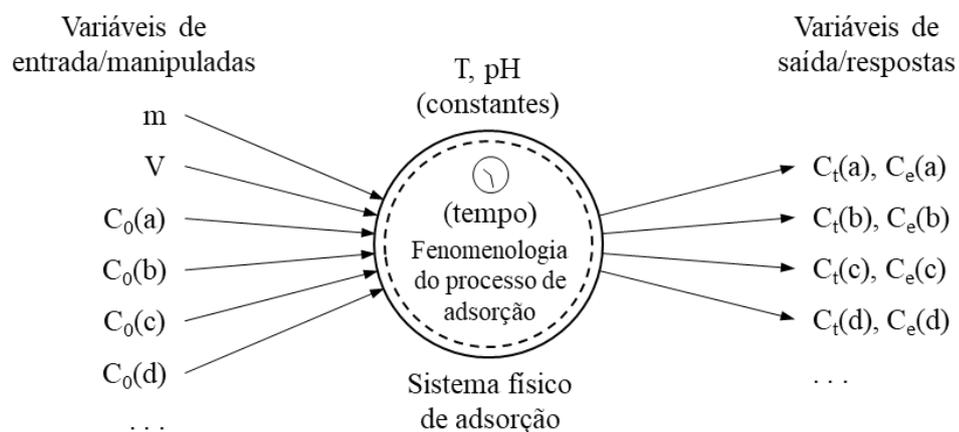
Neste tópico serão discutidas algumas falhas encontradas na modelagem de sistemas de adsorção em tanque agitado comumente realizados na literatura de adsorção. A discussão será dividida em dois subtópicos principais, o primeiro referente ao tratamento da variável de saída que é feito aos dados experimentais, e o segundo que diz respeito as múltiplas fenomenologias atribuídas ao processo de adsorção ao usar um mesmo modelo repetidas vezes para ajustar diferentes perfis de concentração de um mesmo sistema.

3.5.1 Tratamento da variável de saída.

A obtenção de uma cinética e isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente (m) é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. O decaimento da concentração (C_t , em mg.L^{-1}) é medido em diferentes instantes de tempo. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em mg.L^{-1}). Ou seja, em um único experimento é possível retirar informações cinéticas e uma informação de equilíbrio, correspondente a concentração inicial escolhida.

Deve-se ficar claro que a concentração medida ao longo do tempo e no equilíbrio é a variável que está sofrendo alteração, isto é, a variável de saída do problema, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Variáveis de entrada e saída verdadeiras de um sistema de adsorção líquido – sólido em tanque agitado.



Notem que a concentração ao longo do tempo e a concentração no equilíbrio sofrem influência de variáveis como m , V e C_0 , que são as variáveis de entrada do problema. Lembrando que a Temperatura (T) e o pH estão constantes.

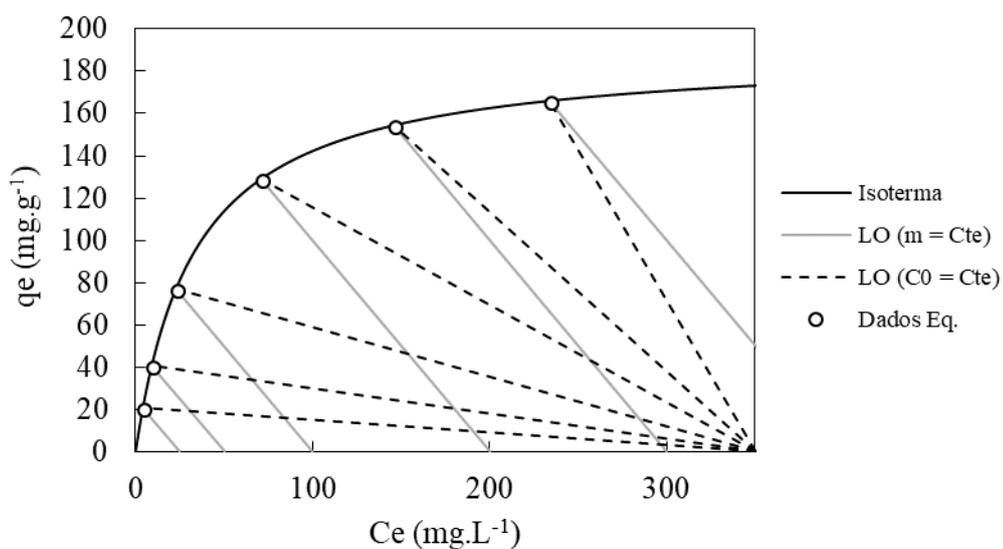
No entanto, a literatura de adsorção trabalha de forma diferente. A literatura trabalha com uma variável de inferência chamada quantidade adsorvida ou capacidade de adsorção (q_t e q_e , em mg.g^{-1}), que não é medida experimentalmente, é uma inferência a partir de dados experimentais. Para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (Equação 20):

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C) \quad (20)$$

A medida que a adsorção prossegue, o sistema segue um caminho de adsorção (LO, linha de operação) em uma linha direta do ponto de partida ($C = C_0, q = 0$) até atingir o ponto de equilíbrio ($C = C_e, q = q_e$), que é a interseção da linha de operação e a isoterma de adsorção. As inclinações das linhas de operação são iguais a $-V/m$, e podem ter o mesmo ponto de partida ou não. Entre a origem da LO e o equilíbrio do processo a cinética de adsorção é desenvolvida ($C = C_t, q = q_t$).

Após as determinações de q_e pode-se construir um gráfico dos valores de q_e versus C_e , o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A Figura 5 mostra uma isoterma e diferentes linhas de operação (LO) em condições de massa de adsorvente e concentração inicial de soluto.

Figura 5 – Linhas de operação em condição de massa/concentração inicial constante.



Repare que a variável de saída do gráfico, representada no eixo Y, é a quantidade adsorvida, e não se mede quantidade adsorvida. E a variável de entrada é a concentração de

equilíbrio. No entanto, sabe-se que C_e não é uma variável de entrada, é uma variável de saída. Ou seja, o problema é tratado com variáveis transformadas ao invés das variáveis verdadeiras. Além disso, grande parte dos modelos de cinética e isoterma de adsorção foram desenvolvidos para fazer previsões nas variáveis q_t e q_e , respectivamente, embora o objetivo de um modelo seja relacionar medidas experimentais para tornar possível a previsão em variáveis que não foram medidas, sendo ilógico um modelo realizar previsões em uma variável calculada, que não é medida experimentalmente.

Além do mais, um modelo matemático que representa um problema físico real é formulado de modo que as variáveis que perturbam o sistema (variáveis controladas) são correlacionadas com as variáveis que respondem a essa perturbação (variáveis respostas) por meio de uma estrutura composta por tais variáveis, e parâmetros, que devem ser inferidos.

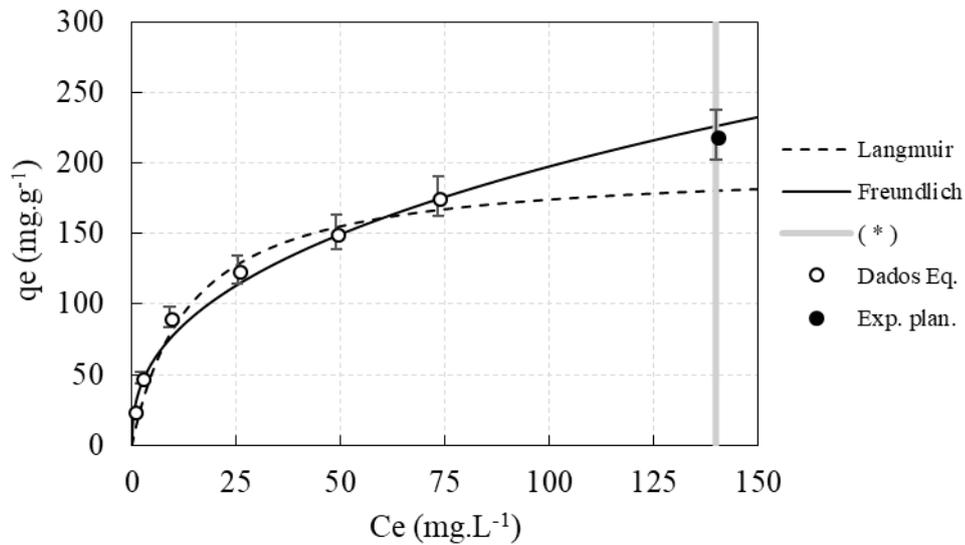
Dessa forma, um problema real de estimação de parâmetros consiste em inferir valores aos parâmetros de modo que as respostas calculadas por um modelo de referência, a partir das medidas experimentais controladas, fiquem o mais próximo possível das respostas experimentais causadas por perturbações ao sistema. Sendo assim, o problema de estimação de parâmetros dos modelos que descrevem a adsorção em tanque agitado apresenta uma falha, haja vista que as variáveis de entrada e saída do problema estão definidas de forma indevida.

O principal inconveniente da definição indevida das variáveis de entrada e saída em problemas de equilíbrio de adsorção foi mostrado por SEVERO JUNIOR (2011), no qual utilizando técnicas de planejamento sequencial de experimentos para discriminação de modelos de isotermas de adsorção provou que não é possível completar tal procedimento utilizando a abordagem oriunda da análise da Equação 20, uma vez que, no experimento de adsorção em tanque agitado, as variáveis de entrada medidas experimentalmente são: a concentração inicial, o volume da solução e massa de adsorvente. A única variável de saída medida experimentalmente é a concentração de equilíbrio e não a quantidade adsorvida.

Para demonstrar a inconsistência causada pela definição indevida das variáveis de entrada e saída é utilizado uma técnica chamada planejamento de experimentos para discriminação de modelos, que não é usado neste trabalho, mas serve para explicar melhor o problema.

Considere que existe dois modelos capaz de descrever os dados experimentais de uma isoterma de adsorção (Figura 6), com seus respectivos desvios experimentais, simbolizadas pelas barras de erro. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram usados para o ajuste, porém ambos foram adequados para representar os dados de equilíbrio de adsorção dentro das incertezas experimentais especificadas.

Figura 6 – Consequência da variável inferida no procedimento de discriminação.



A técnica de discriminação irá determinar a condição experimental de modo a maximizar a diferença entre os dois modelos de isotermas (Figura 6). Dessa forma, deseja-se projetar uma nova condição experimental no ponto de maior divergência entre os modelos (• Exp. plan., Figura 6) fornecida pelas variáveis de entrada do problema. Isto é, realizando o experimento na condição da variável de entrada “X” obtém-se a resposta na variável de saída “Y”.

No entanto, considerando como o problema é formulado, é dito que C_e é a variável de entrada e q_e de saída, mas C_e não é entrada, é saída, como pode ser observado. Assim, não é possível realizar o experimento na condição C_e , porque C_e não pode ser manipulado experimentalmente. C_e é uma consequência da ação da m , V e C_0 . Logo, o problema é tratado de forma incorreta, confundindo as variáveis de entrada, saída e de inferência.

Para que ocorra a discriminação dos modelos é preciso reformular o problema, definindo quais são as verdadeiras variáveis de entrada e saída do problema, para realmente definir em que condições o experimento deve ser feito (SEVERO JUNIOR, 2011). No caso dos experimentos de adsorção em tanque agitado, o problema deve ser resolvido utilizando a equação de balanço de massa no frasco de adsorção juntamente com os vários modelos de cinética e isotermas disponíveis, conforme as expressões:

$$\frac{V}{m}(C_0 - C_e) = q_e(C_e) \quad (21)$$

$$\frac{V}{m}(C_0 - C_t) = q_t(t) \quad (22)$$

Os termos a direita das Equações 21 e 22 representam os modelos gerais de isoterma e de cinética de adsorção, respectivamente. Com base nestas equações é possível definir quais valores de C_0 , m e V proporcionam C_t e C_e desejados. Contudo, para que os valores de C_e e C_t sejam obtidos é preciso resolver as equações, que para grande maioria dos modelos exigem procedimentos numéricos.

Nota-se, que a Equação 22 é do tipo algébrica, enquanto que a maioria dos modelos cinéticos que descrevem o comportamento de q_t são diferenciais, como é o caso dos modelos de pseudo primeira ordem (P1O) e pseudo segunda ordem (P2O), utilizados neste estudo. Para obter os valores de C_t , neste caso, a Equação 22 deve ser diferenciada e inserida no modelo cinético, para que após isso a solução numérica possa ser calculada. Os modelos diferenciais de P1O e P2O reescritas em termos de C_t e dos parâmetros cinéticos k_1 e k_2 seguem representados nas Equações 23 e 24, respectivamente.

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1(C_t - C_e) \quad (23)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 \frac{V}{m} (C_t - C_e)^2 \quad (24)$$

Por outro lado, para o caso específico do modelo de isoterma de Langmuir, por exemplo, uma solução analítica para o cálculo de C_e pode ser desenvolvida, tal qual indicada pela expressão 25 apresentada por CASSOL *et al.* (2014).

$$C_e = \frac{-\left(\frac{m}{V} q_{\max} b - bC_0 + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{m}{V} q_{\max} b - bC_0 + 1\right)^2 + 4bC_0}}{2b} \quad (25)$$

sendo, q_{\max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), e b a constante de equilíbrio de adsorção, que pode representar a afinidade do adsorvente para com as moléculas de soluto (HU *et al.*, 2018).

Além disso, o método mais comum de determinação de parâmetros de cinéticas consiste em empregar procedimentos de regressão linear, determinando os parâmetros a partir dos valores de inclinação e intercepção da reta ajustada. Após a determinação dos parâmetros a qualidade dos modelos aos dados experimentais é então avaliada pela magnitude do coeficiente de correlação (R^2), atribuindo como o melhor modelo aquele cujo R^2 apresenta valor mais próximo da unidade.

Em um estudo comparando o desempenho das estimativas de parâmetros obtidos a partir de regressão linear e não linear de modelos de isotermas OSMARI *et al.* (2013) e CASSOL *et al.* (2014) mostraram que as técnicas de regressão não linear apresentam desempenhos mais robustos e podem fornecer estimativas de parâmetros mais confiáveis e melhores ajustes, uma vez que o uso das equações linearizadas podem modificar a interpretação estatística das distribuições de erros experimentais e provocam uma discordância entre os parâmetros obtidos quando utilizados os mesmos conjuntos de dados experimentais.

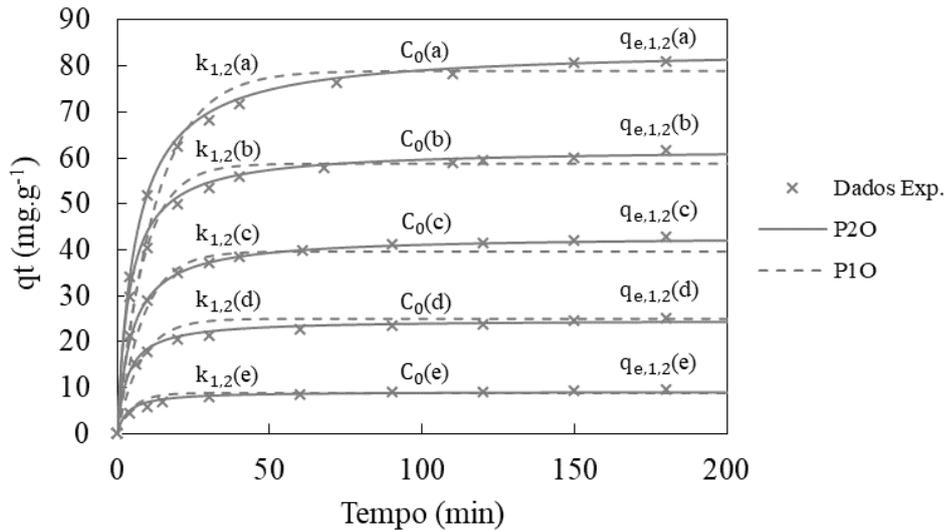
A comparação entre estimativas lineares e não lineares de modelos de cinética de adsorção foi apresentado por KUMAR; SIVANESAN (2006), no qual mostrou resultado similar. Sendo assim, não existem razões racionais e práticas para apoiar o uso da regressão linear no campo da adsorção, uma vez que vários pacotes computacionais estão disponíveis para fornecer soluções numéricas adequadas para o problema de regressão não linear, fornecendo resultados mais consistentes e confiáveis (OSMARI *et al.*, 2013).

Outra prática comum refere-se a desconsideração do uso de réplicas experimentais. Em muitos trabalhos encontrados na literatura essa atividade não é realizada, assumindo um valor absoluto da medida, o que não é verdade, uma vez que todos os dados experimentais de qualquer natureza são corrompidos por incertezas na medição. Além disso, essa prática é importante para o cálculo das incertezas paramétricas e a avaliação estatística do modelo (CASSOL *et al.*, 2014).

3.5.2 Múltiplos fenômenos para um modelo

Estudos envolvendo cenários experimentais em processos de adsorção requerem o monitoramento e a quantificação da concentração do soluto até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Para se fazer um estudo completo é necessário avaliar várias concentrações iniciais, a princípio mantendo massa e volume fixos, a fim de obter várias curvas ou perfis de concentração, com o objetivo de mostrar os vários comportamentos de cinéticas e construir a isoterma de adsorção. Após isto um ou mais modelos são ajustados aos dados a fim de modelar o sistema físico de adsorção. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q_t) versus t podem ser obtidos a partir de dados experimentais, os quais têm como resultado um gráfico de uma cinética de adsorção. Na Figura 7 é apresentado vários perfis de cinética, com a finalidade de mostrar como a modelagem é geralmente apresentada na literatura de adsorção.

Figura 7 – Modelagem das cinéticas de adsorção comumente realizadas na literatura.



Percebe-se que todas as informações são retiradas de um único experimento em que é variado a massa, o volume e a concentração inicial, e tem como resposta a concentração ao longo do tempo até atingir o equilíbrio. Então, o ideal é que se tenha um único modelo que seja capaz de prever estas informações, e que leve em conta m , V e C_0 .

Além disso costuma-se trabalhar a cinética e a isoterma de forma separada. Primeiro faz os experimentos, constrói a isoterma de adsorção, com a quantidade adsorvida em função da concentração e em seguida é feito uso de modelos fenomenológicos com equações de isoterma, para que a relação q_e versus C_e possa ser expressa na forma matemática, e a constante de equilíbrio de adsorção e a capacidade máxima de adsorção possam ser calculadas com o modelo. Os mesmos passos são feitos para a cinética. Costuma-se aplicar os modelos cinéticos de P1O e P2O para estimar os parâmetros de cada perfil de concentração obtidos nos ensaios cinéticos, de forma a modelar cada curva individualmente. Os valores dos parâmetros obtidos da modelagem de cada perfil de concentração são então organizados na forma de tabela seguindo o modelo semelhante ao mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros estimados para cada curva cinética apresentados na grande maioria dos estudos em adsorção.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Pseudo primeira ordem		Pseudo segunda ordem	
	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,1,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$q_{e,2,cal}$ (mg.g ⁻¹)
$C_0(a)$	$k_1(a)$	$q_{e,1}(a)$	$k_2(a)$	$q_{e,2}(a)$
$C_0(b)$	$k_1(b)$	$q_{e,1}(b)$	$k_2(b)$	$q_{e,2}(b)$
$C_0(c)$	$k_1(c)$	$q_{e,1}(c)$	$k_2(c)$	$q_{e,2}(c)$
$C_0(d)$	$k_1(d)$	$q_{e,1}(d)$	$k_2(d)$	$q_{e,2}(d)$
$C_0(e)$	$k_1(e)$	$q_{e,1}(e)$	$k_2(e)$	$q_{e,2}(e)$

Nota-se na Tabela 1 que para cada perfil de concentração de origem C_0 é estimado dois parâmetros, um cinético e um de equilíbrio, sendo k_1 e k_2 os coeficientes da taxa, e , $q_{e,1}$ e $q_{e,2}$ as capacidades de adsorção previstas pelos respectivos modelos de P1O e P2O.

Além disso, notem que neste cenário a estimação de parâmetros é feita de forma separada, enquanto no cenário experimental estas informações são obtidas juntas. Visto isso, surge naturalmente um questionamento de porquê não haver um único modelo, capaz de prever o comportamento da cinética e da isoterma de adsorção em diferentes condições de m , V e C_0 , e com um único conjunto de parâmetros que representem de fato a fenomenologia do sistema. Então um outro objetivo deste trabalho, que é o principal, é realizar as estimativas de dados cinéticos e de equilíbrio com um único modelo.

Outro inconveniente de realizar a modelagem em cada curva cinética individualmente é que além de não ser possível realizar previsões quantitativas em condição intermediária às realizadas experimentalmente, o mesmo modelo atribuirá fenomenologia diferente para cada perfil de concentração, uma vez que cada grupo de parâmetros agrupam fenômenos e processos físicos específicos. No entanto, é importante ressaltar que todos os fenômenos devem ocorrer da mesma forma pois todos os experimentos estão sendo realizados em um mesmo tanque agitado, isto é, em um mesmo sistema físico. Além disso, dois tipos de modelos são necessários para prever o comportamento do processo de adsorção, um para a cinética e outro para o equilíbrio. Porém, foi visto que a adsorção se estende ao longo do tempo até o equilíbrio ser estabelecido, assim, dessa forma, sendo parte de um único processo constituído pela cinética e equilíbrio.

Com base nas falhas apresentadas até então, uma solução consistiria em estimar de forma simultânea os parâmetros de cinética e equilíbrio em um único modelo, levando em conta as reais variáveis de entrada e saída de um processo de adsorção, descrevendo o sistema como um todo, e com efeito, permitir fazer previsões em condições experimentais intermediárias.

3.6 Procedimento de estimação simultânea

O procedimento de estimação simultânea que será apresentado a seguir depende de modelos que incorporam características cinéticas e de equilíbrio em uma única equação matemática. Para formulação dessas equações será utilizado os vários modelos cinéticos e de isoterma comumente utilizados na literatura de adsorção. Tomando como exemplo o modelo cinético P1O, apresentado na Equação 23 e a solução analítica do modelo de Langmuir para o cálculo de C_e descrito pela Equação 25, a equação resultante é:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 \left[C_t + \frac{\left(\frac{m}{V} q_{\max} b - bC_0 + 1 \right) - \sqrt{\left(\frac{m}{V} q_{\max} b - bC_0 + 1 \right)^2 + 4bC_0}}{2b} \right] \quad (26)$$

Observe que a Equação 26 inclui características cinéticas e de equilíbrio, e consegue descrever teoricamente, com um único modelo, o comportamento do sistema de adsorção em qualquer condição de m , V , C_0 ao longo do tempo (t) através da determinação de um único conjunto reduzido de parâmetros (k_1 , q_{\max} e b), e isto, por sua vez, define um problema de estimação simultânea. No entanto, essa combinação analítica-diferencial só é possível quando o modelo de isoterma é Langmuir. Para os demais modelos de isotermas que não possuem resolução analítica, métodos numéricos para o cálculo de C_e são requeridos, para que após isto seu valor seja inserido no modelo cinético para o cálculo de C_t . Logicamente, procedimentos computacionais são requeridos.

Ainda, nota-se na Equação 26 que o coeficiente da taxa cinética, k_1 , é o mesmo para todas as condições operacionais de m , V , C_0 e T (temperatura). No entanto, essa consideração pode não funcionar para modelar alguns sistemas, por exemplo, em sistemas cujas condições de concentração são muito amplas. De acordo com o observado na literatura, verificou-se que os coeficientes da taxa dos modelos P1O (k_1) e P2O (k_2) comumente tratados como constantes intrínsecas, são uma combinação da constante de adsorção (k_a) e dessorção (k_d). A demonstração teórica dessa correlação foi realizada por AZIZIAN (2004). Para o modelo P1O, o coeficiente k_1 obedece a uma relação linear de dependência com a concentração inicial de soluto, conforme representada pela relação:

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \quad (27)$$

Por outro lado, o coeficiente da taxa do modelo de pseudo segunda ordem (k_2) é uma função complexa da concentração inicial de soluto (C_0), como mostra a relação:

$$k_2 = \frac{\left\{ \sqrt{\left[-\left(\frac{mq_{\max}}{V} + C_0 + \frac{k_d}{k_a} \right) k_a \right]^2 - 4k_a^2 \frac{mq_{\max}}{V} C_0} + \left(\frac{mq_{\max}}{V} + C_0 + \frac{k_d}{k_a} \right) k_a \right\} m}{2(C_0 - C_e)V} \quad (28)$$

No entanto, apesar da complexidade, a Equação 28 possui apenas dois parâmetros a serem estimados, k_a e k_d . O parâmetro q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, obtido

por meio da isoterma de adsorção, assim como C_e . As demais variáveis independente (m , C_0 e V), são aferidas experimentalmente, portanto, disponíveis para o cálculo.

Um procedimento complementar é então proposto incorporando as Equações 27 e 28 no procedimento de estimação simultânea de modo a descrever o comportamento de k_1 e k_2 em diferentes condições de C_0 . Considerando as Equações 23, 25 e 27, o modelo geral que descreve o comportamento do sistema de adsorção em qualquer condição de m , V e C_0 , se resume a relação:

$$\frac{dC_t}{dt} = -(k_a C_0 + k_d) \left[C_t + \frac{\left(\frac{m}{V} q_{max} b - b C_0 + 1 \right) - \sqrt{\left(\frac{m}{V} q_{max} b - b C_0 + 1 \right)^2 + 4b C_0}}{2b} \right] \quad (29)$$

Dessa forma, vários modelos podem ser gerados partindo dos modelos cinéticos, isotérmicos e correlações para o coeficiente da taxa, para tentar descrever o comportamento do sistema de adsorção como um todo. No entanto é necessária a comparação com dados experimentais para validar os procedimentos propostos e avaliar o modelo mais adequado para representar os dados experimentais disponíveis. A metodologia para avaliação dos modelos gerados está descrita na seção seguinte.

Apesar dos problemas citados anteriormente, provocados pela forma usual de estimar parâmetros, essas formas são bastante utilizadas na maioria dos trabalhos da literatura que investigam o processo de adsorção. A exemplo, os trabalhos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Trabalhos que cometem alguma falha no procedimento de estimação

Referência	Periódico	Citações
(LI, Y. <i>et al.</i> , 2013)	<i>Chemical Engineering Research</i>	172
(REN <i>et al.</i> , 2013)	<i>Chemical Engineering</i>	117
(WANG, P. <i>et al.</i> , 2014)	<i>Applied Surface Science</i>	86
(THEYDAN; AHMED, 2012)	<i>Analytical and Applied Pyrolysis</i>	83
(YUAN, Q. <i>et al.</i> , 2013)	<i>Hazardous Materials</i>	55
(GAO <i>et al.</i> , 2013)	<i>Chemical Engineering</i>	51
(DE LUNA <i>et al.</i> , 2013)	<i>Taiwan Institute of Chemical Engineers</i>	48
(LI, T.-T. <i>et al.</i> , 2013)	<i>Chemical Engineering</i>	44
(PROLA <i>et al.</i> , 2013)	<i>Environmental Management</i>	39
(TANG <i>et al.</i> , 2014)	<i>Applied Surface Science</i>	34
(CALAGUI <i>et al.</i> , 2014)	<i>Hazardous Materials</i>	32
(GUO, J. <i>et al.</i> , 2017)	<i>Environmental Pollution</i>	28

O grande problema com os trabalhos que se propõem a estudar os fenômenos envolvidos no processo de adsorção, não só os apresentados na Tabela 2 mas como em muitos outros, é a maneira com que o problema de estimação vem sendo tratado, visando modelos com uma excelente capacidade de correlação com os dados experimentais, porém, sem qualquer fundamento estatístico para a escolha do modelo mais adequado e sentido físico na modelagem. Diante do que foi exposto, é possível perceber a necessidade de que um procedimento correto para tratar o problema de estimação de parâmetros seja proposto. É com base nisso que o presente trabalho é justificado.

4 METODOLOGIA

4.1 Procedimento de estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio

O procedimento de estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção será feito utilizando dados experimentais retirados da literatura, obtidos por um software de captura de pontos chamado *WebPlotterDigitizer*.

Os modelos de isoterma de Langmuir, Jovanovic, Moreau, Freundlich e Tóth, serão utilizados na composição do procedimento de estimação simultânea para descrever o equilíbrio do processo de adsorção. As equações serão reescritas de forma que a variável resposta, C_e , determinada experimentalmente, seja a variável de saída dos modelos e função das variáveis manipuladas m , V e C_0 . A forma como as equações isotérmicas devem ser utilizados no procedimento estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Modelos de isoterma como função das variáveis medidas experimentalmente.

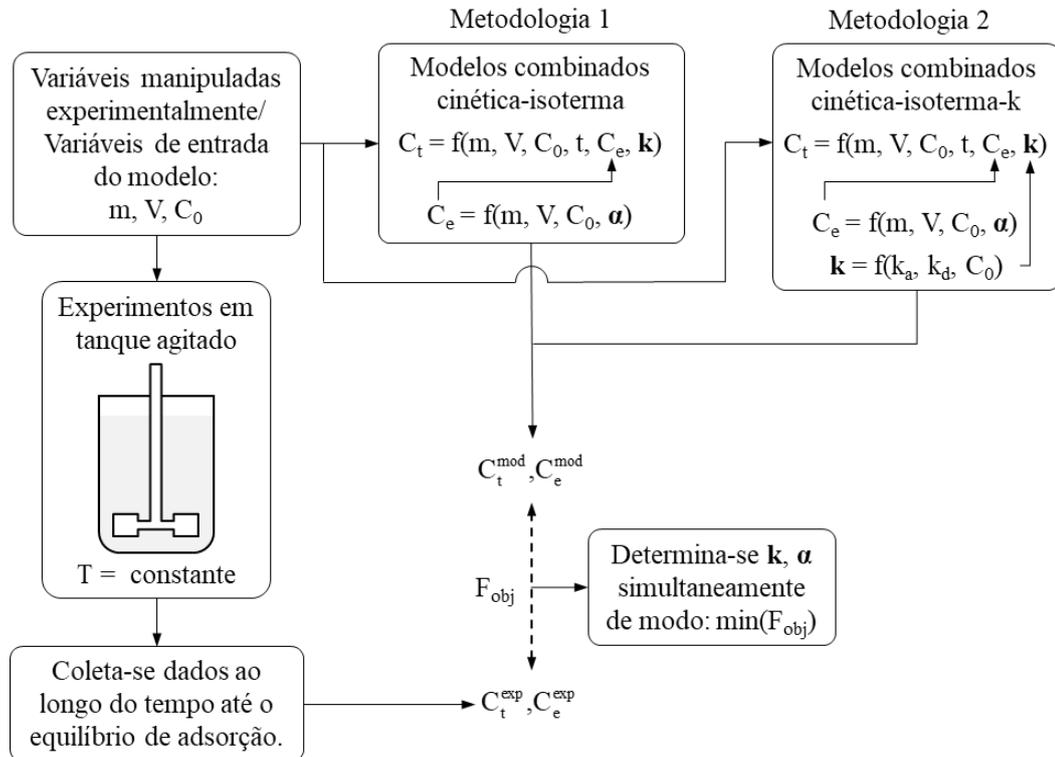
Modelo	Equação	
Langmuir (L)	$C_e = C_0 - q_{max} \frac{m}{V} \frac{bC_e}{1+bC_e}$	(30)
Jovanovic (J)	$C_e = C_0 - q_{max} \frac{m}{V} [1 - \exp(-bC_e)]$	(31)
Moreau (M)	$C_e = C_0 - q_{max} \frac{m}{V} \frac{bC_e + Ib^2C_e^2}{1 + 2bC_e + Ib^2C_e^2}$	(32)
Freundlich (F)	$C_e = C_0 - q_{max} \frac{m}{V} C_e^n$	(33)
Tóth (T)	$C_e = C_0 - q_{max} \frac{m}{V} \frac{bC_e}{(1+bC_e^n)^{1/n}}$	(34)

Para determinação dos valores de C_e das equações mostradas acima será utilizado o método numérico de Newton-Raphson.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, descritos pelas Equações 23 e 24 serão utilizados no procedimento de estimação para descrever o comportamento de C_t ao longo tempo. O método numérico de Adams, que consiste em aproximar numericamente a solução de equações diferenciais, será utilizado para determinação dos valores de C_t .

As estimativas dos parâmetros e as incertezas paramétricas serão realizadas de forma simultânea utilizando os modelos gerados pela metodologia descrita esquematicamente na Figura 8, a qual utiliza como base as Equações (4), (5), (11), (12), (13), (14) e (15).

Figura 8 – Representação esquemática de um problema de estimação simultânea.

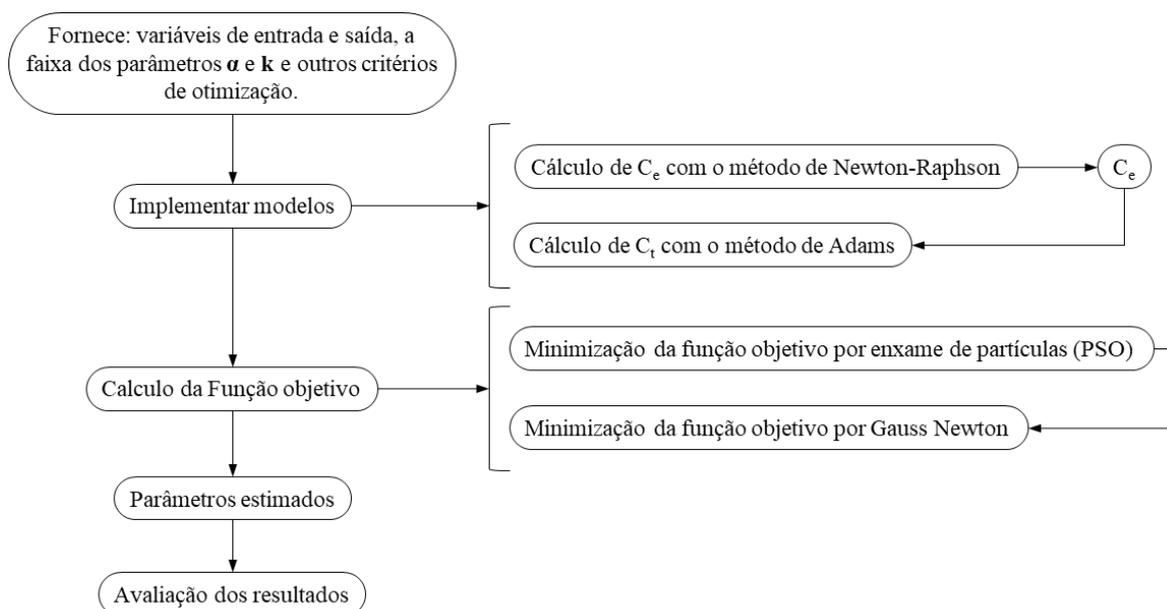


A Metodologia 1 (Figura 8) consiste em determinar C_e por meio dos vários modelos de isoterma e substituí-los nos modelos de cinética para determinar C_t . A Metodologia 2 segue os mesmos princípios, porém com o diferencial de serem adicionadas correlações aos coeficientes da taxa. Sendo, portanto, geradas 10 combinações, para cada metodologia, a partir dos modelos de entrada.

A fim de que as previsões fornecidas pelos modelos gerados pelas Metodologias 1 e 2 se tornem o mais próximo possível dos dados experimentais, o conjunto de parâmetros de equilíbrio (α) e cinéticos (\mathbf{k}) devem ser inferidos de forma adequada a partir de uma métrica que deve ser minimizada por procedimentos de otimização descritos na seção 3.4.

O procedimento de estimação simultânea, que consiste em uma regressão não linear, utilizará um método de otimização híbrido que combina o método de otimização enxame de partículas com o método Gauss-Newton, implementados em um programa computacional chamado ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993), desenvolvido em linguagem de programação Fortran 90, no ambiente de programação *Microsoft Visual Studio 2015*. A Figura 9 mostra de forma geral o algoritmo de funcionamento do programa ESTIMA.

Figura 9 – Algoritmo utilizado no ESTIMA para estimar simultaneamente α e k .



Os procedimentos propostos neste estudo e o procedimento tradicional, comumente utilizado na literatura, serão avaliados e comparados entre si. A nomenclatura de cada procedimento é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Nomenclatura dos procedimentos de estimação utilizadas neste trabalho.

Nomenclatura	Modelos cinético	Modelos de isoterma	Coefficiente da taxa	Variáveis de saída avaliadas
cin_err_vs	P1O e P2O	-	k_1, k_2 (constantes)	$C_t; q_t$
cin_iso_err	P1O e P2O	L, F, J, M e T	k_1, k_2 (constantes)	C_t e C_e
cin_iso_k_err	P1O e P2O	L, F, J, M e T	$k_1, k_2 \rightarrow f(k_a, k_d)$	C_t e C_e

O grupo de modelos gerados pelo procedimento cin_iso_err, considera os coeficientes k_1 e k_2 como constantes, e o grupo gerado pelo procedimento cin_iso_k_err assume-os como funções que combinam as constantes de adsorção, k_a , e dessorção, k_d .

A fim de haver distinção entre os modelos gerados por cada um dos procedimentos, o nome abreviado de cada modelo e algumas características adicionais (Tabela 5) são substituídas na nomenclatura de cada procedimento.

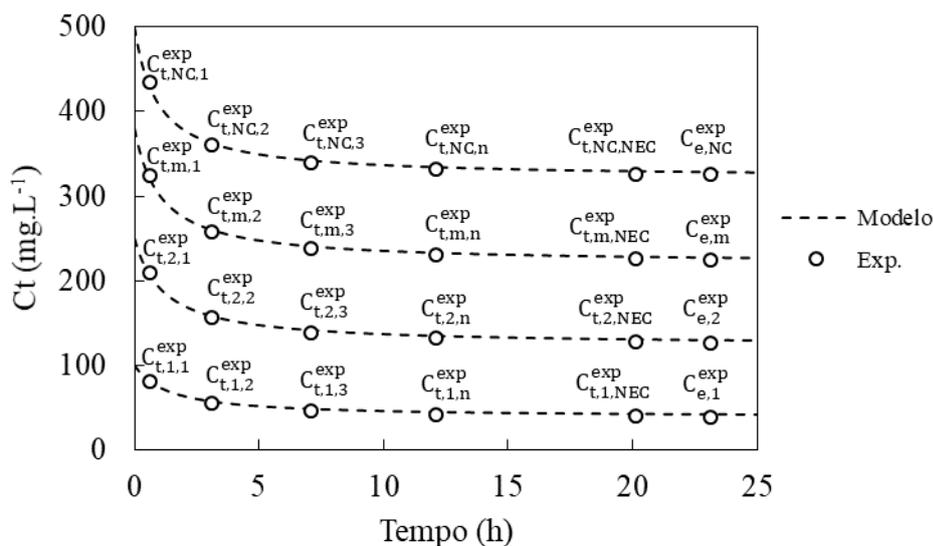
Tabela 5 – Lista de abreviação.

Abreviação primária	Abreviação secundária
cin: Cinética	P1O: Pseudo primeira ordem P2O: Pseudo segunda ordem
iso: Isoterma	L: Langmuir; F: Freundlich; M: Moreau; J: Jovanovic; T: Tóth
err: Erro experimental	Exemplo: 3% (constante)
vs: Variável de saída	q: capacidade de adsorção (q_e ou q_t) C: concentração (C_e ou C_t)

Assim, por exemplo, um modelo gerado pelo procedimento `cin_iso_err` com a cinética de pseudo primeira ordem e a isoterma de Freundlich, com um erro experimental de 3 %, apresenta a nomenclatura “P1O_F_3%”.

Os valores experimentais de concentração, medidos ao longo do tempo até o equilíbrio, e os calculados pelos modelos gerados pelos procedimentos propostos, devem ser considerados na síntese da função objetivo (Figura 10), já que todas medidas experimentais influenciam na determinação dos parâmetros.

Figura 10 – Comparação entre os dados experimentais e os calculados.



A função objetivo mínimos quadrados ponderada (F_{obj}), será adaptada de modo a incluir todas as variáveis mostradas na Figura 10. Neste caso, a métrica desenvolvida para solução do

problema de estimação simultânea dos parâmetros dos modelos gerados pelas metodologias 1 e 2 (Figura 8) pode ser definida como:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NC} \left\{ \sum_{k=1}^{NEC} \frac{[C_{t,i,k}^{exp} - C_{t,i,k}^{mod}(t, m, V, C_0, \mathbf{k})]^2}{\sigma_{C_{t,i,k}}^2} + \frac{[C_{e,i}^{exp} - C_{e,i}^{mod}(m, V, C_0, \boldsymbol{\alpha})]^2}{\sigma_{C_{e,i}}^2} \right\} \quad (35)$$

sendo, NC o número de perfis de concentração; NEC, o número de pontos experimentais da cinética; C_t^{exp} e C_e^{exp} , os valores de concentração medidas ao longo do tempo e no equilíbrio, respectivamente; C_t^{mod} e C_e^{mod} , os valores de concentração calculadas pelo modelo ao longo do tempo e no equilíbrio, respectivamente, e, σ_{ct}^2 e σ_{ce}^2 , as variâncias experimentais.

Para se ter um resultado confiável das estimações é necessário realizar análises estatísticas como, avaliar a qualidade do modelo/ajuste e dos parâmetros estimados. A qualidade do modelo é medida pelo valor da própria função objetivo, isto porque, de acordo com o princípio da máxima verossimilhança, a definição da função objetivo depende da definição da distribuição de probabilidade que representa as flutuações experimentais (OSMARI *et al.*, 2013). A análise final do desempenho do modelo é medida por meio da comparação com a distribuição chi-quadrado (χ^2), no qual é dito como adequado quando:

$$\chi_{\min}^2 < F_{obj} < \chi_{\max}^2 \quad (36)$$

sendo, χ_{\min}^2 e χ_{\max}^2 os limites inferior e superior da distribuição para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade $\nu = NE.NY - NP$ (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Outra forma de medir a qualidade do ajuste é através do cálculo de probabilidade absoluta (P_{abs}) do modelo, conforme a relação:

$$P_{abs} = 1 - p[\chi_{\max}^2 \leq F_{obj}] \quad (37)$$

sendo que, χ_{\max}^2 é o valor da distribuição chi-quadrado com $\nu = NE.NY - NP$ graus de liberdade, e F_{obj} é o valor da função objetivo para o modelo. Para modelos ruins, a função objetivo apresenta valores altos, assim, a probabilidade de a função objetivo ser maior que o valor da distribuição chi é próximo de 1, de modo que a probabilidade do modelo se aproxime de 0. Pelo contrário, valores da função objetivo baixos acarretam em probabilidade próximas de 1. Dessa forma, modelos ruins apresentam probabilidades baixas.

Além disso, para cada estimativa de parâmetros, os intervalos de confiança serão calculados usando a distribuição t-Student, com um nível de confiança de 95%, por meio da Equação 38 (SCHWAAB; PINTO, 2007), de modo a avaliar a qualidade dos parâmetros.

$$\hat{\theta}_r - t_{N-NP}^{1-(p/2)} \sqrt{v_{rr}} < \theta_r < \hat{\theta}_r + t_{N-NP}^{1-(p/2)} \sqrt{v_{rr}} \quad (38)$$

Em que, θ_r é o valor verdadeiro do parâmetro, $\hat{\theta}_r$ é o parâmetro estimado, t , a probabilidade da distribuição t-Student com $NE - NP$ graus de liberdade e nível de significância $1-(p/2)$, e v_{rr} é o elemento da matriz de covariância (\mathbf{V}_a) das estimativas dos parâmetros, definida como:

$$\mathbf{V}_a = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \quad (39)$$

sendo, \mathbf{V}_a a matriz de covariância das estimativas de parâmetros e \mathbf{V}_y a matriz de covariância dos desvios experimentais (Equação 12). Quando as medições experimentais não são correlacionadas, \mathbf{V}_y torna-se uma matriz diagonal. O parâmetro \mathbf{B} da Equação 39 é a matriz de sensibilidade das respostas do modelo em relação aos parâmetros do modelo na condição experimental i , conforme definido:

$$\mathbf{B} = \left| \frac{\partial y^m}{\partial \alpha} \right| = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_{NP}} \end{vmatrix} \quad (40)$$

Em que, $(\partial y^m / \partial \alpha)$ é a derivada do modelo em relação a seus parâmetros, NP é o número de parâmetros e NY o número de variáveis independentes.

É importante salientar que o uso da Equação 39 só pode ser justificado quando os desvios experimentais são pequenos, o modelo que descreve os dados é perfeito e as variáveis independentes não estão sujeitas a erros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão discutidos nesta seção os resultados obtidos da comparação de diferentes procedimentos de regressão não linear de modelos gerados por metodologias apresentadas, com base na análise estatística das estimativas dos parâmetros, para dados experimentais retirados da literatura, e aplicados na forma de dois estudos de casos, conforme mostrado a seguir.

5.1 Estudos de casos

A predição do comportamento e do desempenho de um sistema dentro de uma ampla gama de condições operacionais geralmente dependem de modelos matemáticos. Tais informações preditivas são necessárias para o projeto, a otimização e controle do processo e unidades de adsorção, bem como a avaliação da capacidade de adsorventes. Para tanto, experimentos em batelada são feitos com a finalidade de determinar os parâmetros do modelo, e logo depois, a modelagem a partir desses dados. Haja vista que a modelagem atual realizada na literatura não consegue fornecer previsões intermediárias das condições experimentais realizadas, esse trabalho propõe remodelar o sistema a fim de possibilitar tais previsões, por meio da estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Como prova de conceito, tal abordagem foi aplicada em estudos de caso, com dados experimentais de dois artigos. O primeiro estudo referente a adsorção em batelada de corante Yellow 28 em óxido de grafeno, o segundo referente a adsorção de Bentazon em carvão ativado.

Caso 1: Adsorção de Yellow 28 em óxido de grafeno.

Os dados experimentais da adsorção sólido-líquido em sistema batelada de Yellow 28 (Y28) em óxido de grafeno (OG) foram retirados do trabalho de KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA (2017), e se referem a ensaios utilizando uma massa de 40 mg de OG em 200 mL de solução numa faixa de concentração de 10 a 50 mg.L⁻¹, pH tamponado em 7,0 e temperatura de 20 °C.

O procedimento de inferência dos parâmetros e as incertezas paramétricas foram obtidas utilizando a forma não linear dos modelos, inicialmente, de forma tradicional, ou seja, separando as estimações de cada perfil cinético e de equilíbrio. A função objetivo utilizada neste caso foi a mínimos quadrados ponderada considerando um desvio percentual de 3% em toda região experimental. O intervalo de confiança dos parâmetros (ϵ) foi calculado com nível de confiança de 95%, com base na distribuição t-Student. Os resultados gráficos dos ajustes

com os modelos de P2O e P1O aos dados cinéticos são mostrados na Figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 11 – Ajuste do modelo P2O em várias cinéticas considerando a abordagem q.

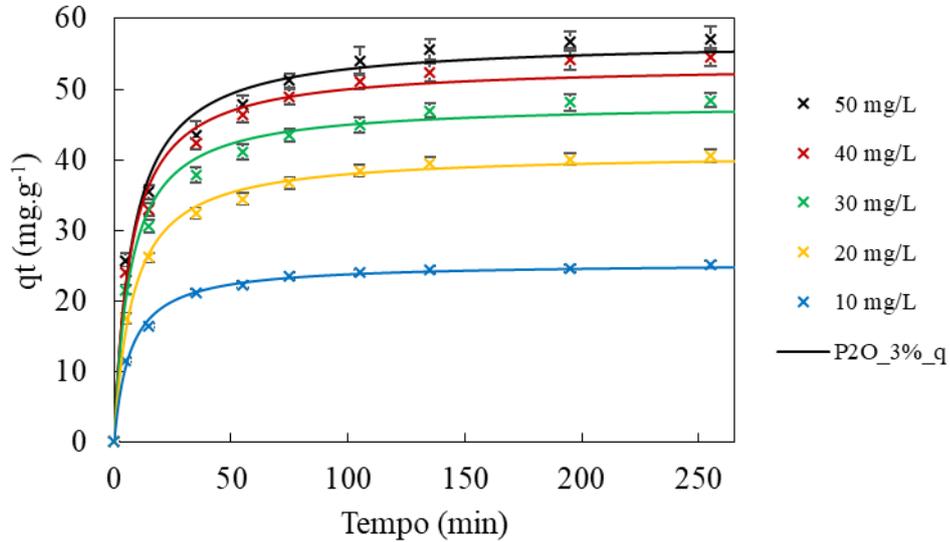
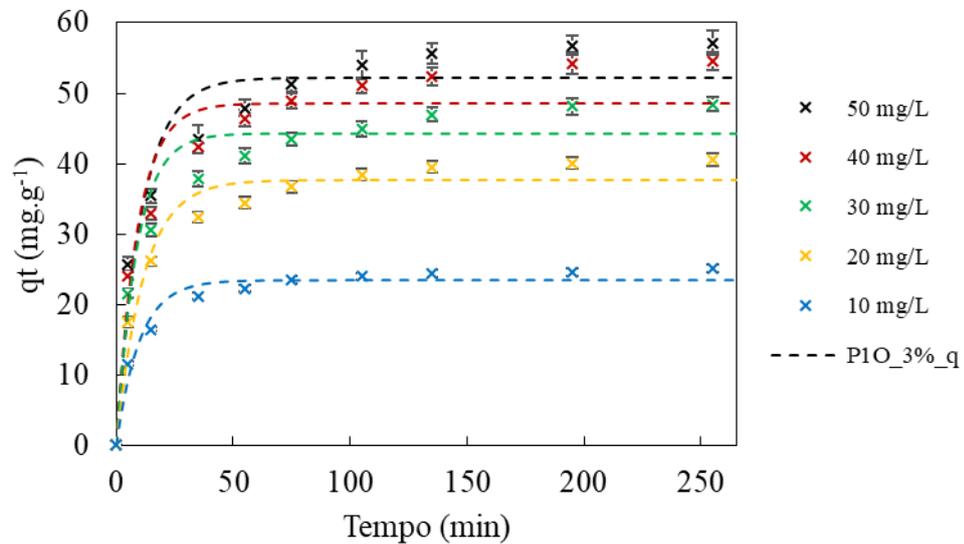


Figura 12 - Ajuste do modelo P1O em várias cinéticas considerando a abordagem q



É possível observar que, o modelo P1O não proporciona nenhum ajuste aos dados experimentais para qualquer intervalo de tempo, indicando provavelmente que o sistema obedece a comportamento de segunda ordem. No entanto, para se ter uma conclusão mais confiável é preciso analisar as estimações do ponto de vista estatístico. Os parâmetros k_2 e k_1 dos modelos P2O e P1O, estimados para cada perfil de concentração, os valores de q_e previstos e os valores correspondentes de R^2 , P_{abs} e F_{obj} são mostrados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Parâmetros do modelo P2O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.

P2O_3%_q					
C₀ (mg.L⁻¹)	k₂ ± ε (g.mg⁻¹.min⁻¹)	q_e ± ε (mg.g⁻¹)	P_{abs}	R²	F_{obj}
50	0,00229 ± 0,00156	56,9234 ± 6,4515	<u>0,0007</u>	0,95626	25,0804
40	0,00266 ± 0,00227	53,5132 ± 8,8384	<u>0,0000</u>	0,95924	44,6167
30	0,00306 ± 0,00160	48,0285 ± 4,42175	<u>0,0000</u>	0,96425	25,6826
20	0,00307 ± 0,00101	40,9861 ± 2,1025	<u>0,0516</u>	0,98422	13,9782
10	0,00580 ± 0,00187	25,3773 ± 1,3828	<u>0,0238</u>	0,98819	16,1424

Tabela 7 - Parâmetros do modelo P1O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.

P1O_3%_q					
C₀ (mg.L⁻¹)	k₁ ± ε (min⁻¹)	q_e ± ε (mg.g⁻¹)	P_{abs}	R²	F_{obj}
50	0,09301 ± 0,15051	52,19590 ± 18,71755	<u>0,0000</u>	0,82916	99,0613
40	0,11077 ± 0,24152	48,55540 ± 27,53525	<u>0,0000</u>	0,80962	185,0390
30	0,11400 ± 0,18298	44,28580 ± 16,69955	<u>0,0000</u>	0,81737	124,5100
20	0,08645 ± 0,12217	37,66920 ± 10,91325	<u>0,0000</u>	0,89750	99,4090
10	0,10113 ± 0,13679	23,45490 ± 7,33910	<u>0,0000</u>	0,90682	112,1680

Nota-se que a probabilidade absoluta dos modelos, para a maioria dos casos, apresenta valores nulos ou próximos, indicando que os modelos não são adequados para representar os dados experimentais. Entretanto, ao confrontar os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7 com os resultados obtidos por KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA (2017), mostrados na Tabela 8, para os modelos de P2O e P1O, observa-se que o valor absoluto dos parâmetros se divergem, porém isto é devido ao tipo de função objetivo utilizada, a MQP, enquanto que o autor utilizou a MQ. No entanto, os resultados confrontados ainda são equivalentes do ponto de vista estatístico, uma vez que as incertezas paramétricas se sobrepõem.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos modelos P1O e P2O determinados pelo autor.

C₀ (mg.L⁻¹)	P1O		P2O	
	k₁ (min⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)	k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)
50	0,0231	36,4	0,00157	59,5
40	0,0221	34,2	0,00163	56,8
30	0,0249	32,9	0,00191	50,5
20	0,0212	23,1	0,00243	42,0
10	0,0205	11,6	0,00516	25,6

Embora a análise estatística indique que os modelos são inadequados para representar os dados experimentais o autor conclui que o sistema Y28/OG é representado pelo modelo de P2O.

No entanto, foi dito que a única variável de saída verdadeira em um processo de adsorção é a concentração, C . O próximo passo agora consiste em avaliar os resultados das estimações mediante a troca da variável de regressão. Logo, com os valores de q_t , m , V e C_0 serão calculados os valores de C_t originais obtidos dos ensaios de adsorção. Os resultados gráficos dos ajustes com os modelos de P2O e P1O aos dados cinéticos considerando a variável C_t são mostrados na Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 - Ajuste do modelo P2O em várias cinéticas com a abordagem C.

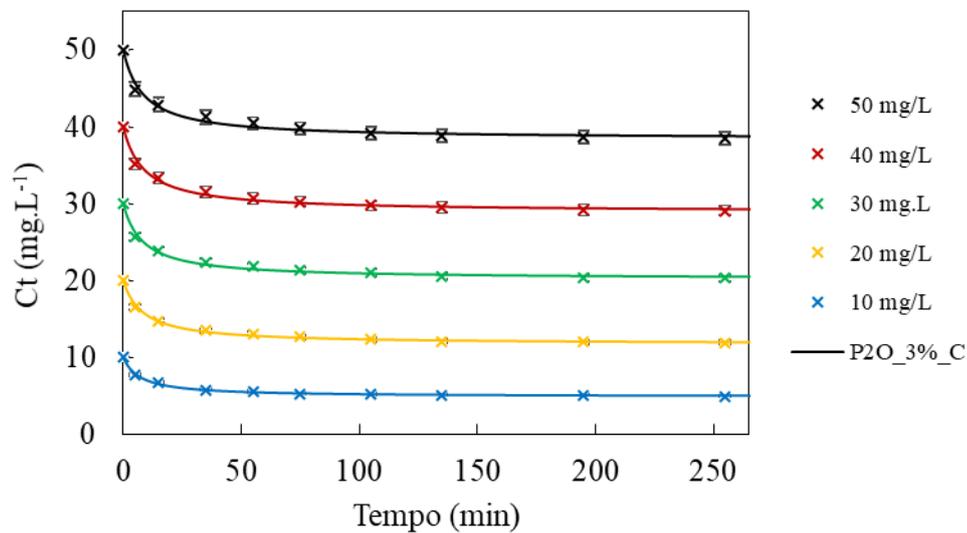
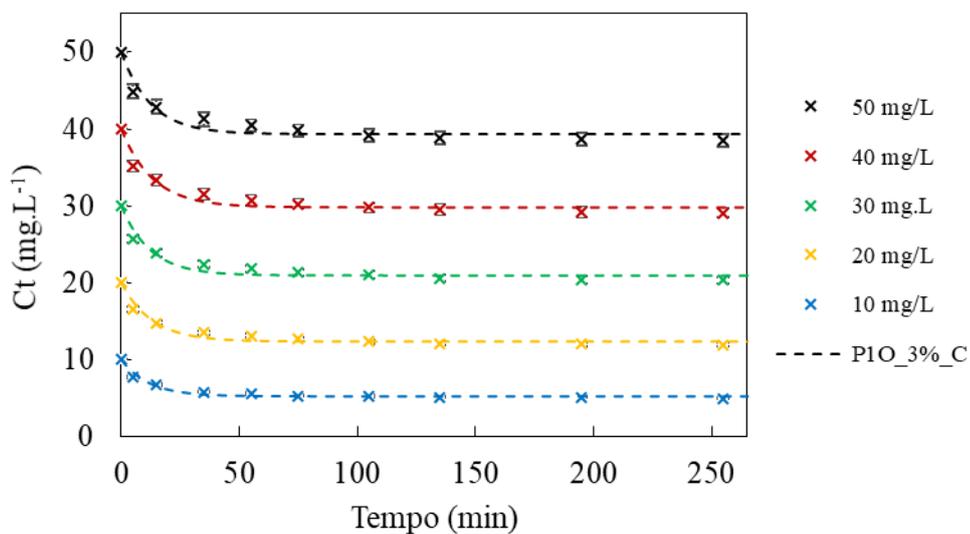


Figura 14 - Ajuste do modelo P1O em várias cinéticas com a abordagem C.



Os resultados das estimações realizadas com os dados na forma de concentração, C_t , estão mostrados na Tabela 9, a qual traz os valores dos parâmetros, suas incertezas, e os correspondentes valores de R^2 , P_{abs} e F_{obj} .

Tabela 9 - Parâmetros do modelo P2O estimados para cada perfil cinético considerando C_t como a variável de saída.

P2O_3%_C					
C_0 (mg.L⁻¹)	$k_2 \pm \varepsilon$ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	$C_e \pm \varepsilon$ (mg.L⁻¹)	P_{abs}	R^2	F_{obj}
50	0,00202 ± 0,00042	38,4273 ± 0,33080	<u>0,9547</u>	0,96262	2,09014
40	0,00205 ± 0,00042	28,9370 ± 0,30665	<u>0,9239</u>	0,97213	2,54138
30	0,00246 ± 0,00056	20,2046 ± 0,28900	<u>0,8381</u>	0,97412	3,47238
20	0,00287 ± 0,00051	11,7303 ± 0,18455	<u>0,8159</u>	0,98621	3,67907
10	0,00539 ± 0,00077	4,87668 ± 0,08360	<u>0,7792</u>	0,98994	4,00512

Tabela 10 - Parâmetros do modelo P2O estimados para cada perfil cinético considerando C_t como a variável de saída.

P1O_3%_C					
C_0 (mg.L⁻¹)	$k_1 \pm \varepsilon$ (min⁻¹)	$C_e \pm \varepsilon$ (mg.L⁻¹)	P_{abs}	R^2	F_{obj}
50	0,07940 ± 0,04594	39,33950 ± 1,02275	<u>0,24450</u>	0,86091	9,1144
40	0,07485 ± 0,04743	29,80750 ± 1,06745	<u>0,08390</u>	0,89091	12,5502
30	0,08142 ± 0,06441	20,94670 ± 1,10635	<u>0,00900</u>	0,88124	18,7412
20	0,07734 ± 0,06677	12,34330 ± 0,98595	<u>0,00020</u>	0,91421	28,1161
10	0,08537 ± 0,07433	5,21597 ± 0,57709	<u>0,00010</u>	0,93444	38,9655

Comparando os resultados das Tabelas 7 e 8 com as Tabelas 9 e 10 é possível perceber que houve uma redução do valor da função objetivo para todas as curvas cinéticas, como também o aumento das probabilidades absoluta dos modelos, isto significa que houve uma melhora significativa no ajuste aos dados experimentais quando utiliza a variável medida C_t no procedimento de inferência dos parâmetros, isto é, a probabilidade de o modelo representar a fenomenologia do sistema é maximizada quando o problema é tratado com as variáveis verdadeiras do problema, as variáveis que são medidas experimentalmente.

Por outro lado, costuma-se usar o coeficiente de correlação (R^2) para medir o quão próximo os dados experimentais estão dos calculados pelo modelo. Esta é uma atividade bastante usual na literatura como critério de seleção de modelos. Contudo, o (R^2) apenas mede a tendência linear dos dados, adequado quando se trabalha com modelos lineares. No caso de

modelos não lineares o R^2 mede a tendência linear entre os pontos experimentais e os calculados pelo modelo.

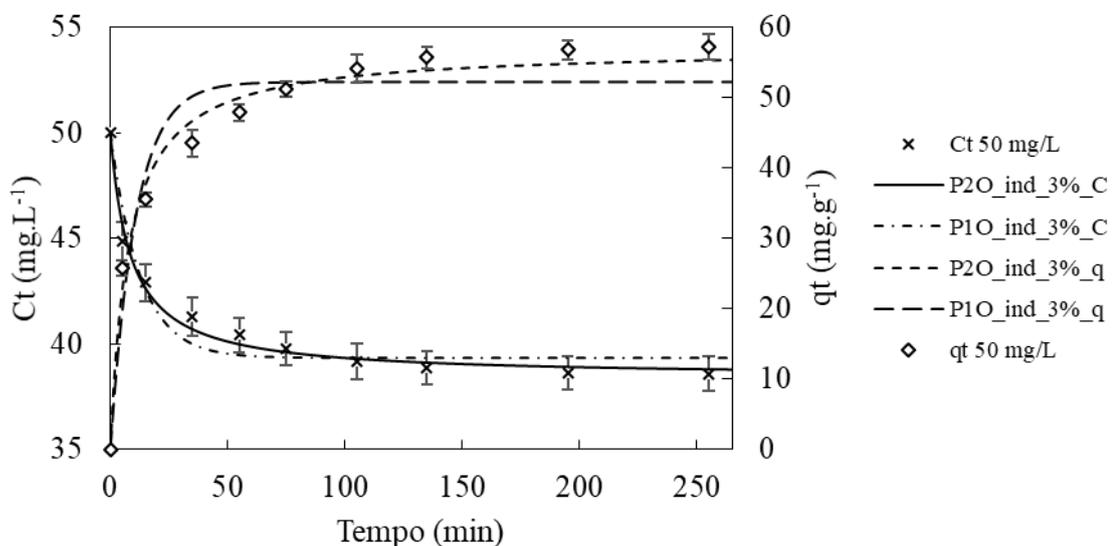
A escolha de modelos por meio do critério R^2 favorece modelos com um maior número de parâmetros, e com isso, parâmetros sem significado estatístico e fenomenológico, o que nem sempre são adequados para representar a realidade experimental. O processo de estimação com modelos superparametrizados podem acarretar problemas, como, erro na inversão da matriz de covariância paramétrica devido a existência de parâmetros com pouca sensibilidade ao modelo.

Parâmetros sem significado estatístico são parâmetros cuja incerteza paramétrica possuem valor maior que o próprio valor do parâmetro. Isso significa que o parâmetro pode assumir valor zero, ou seja, não exerce influência na equação podendo ser retirado, simplificando-a.

Embora o R^2 não possa ser usado como critério de seleção de modelos não-lineares e com muitos parâmetros, ainda é possível usá-lo como evidência para indicar quando um modelo é bom ou ruim para representar os dados experimentais. As correlações do modelo P1O com os dados experimentais (Tabela 10) são relativamente baixas comparada as correlações do modelo P2O (Tabela 9). Isso sugere que a aplicabilidade do modelo P2O para prever a cinética de adsorção do sistema experimental presente é maior que o modelo P1O.

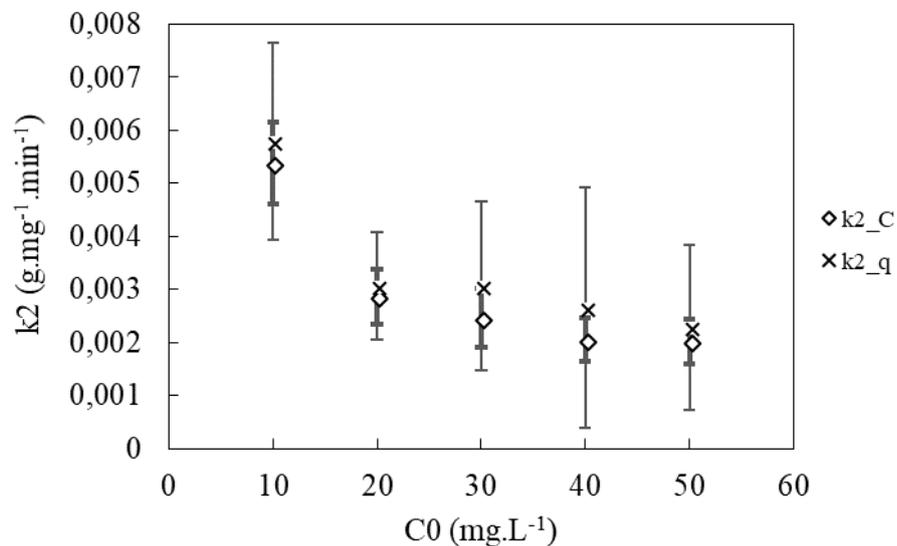
Uma comparação gráfica com os modelos P1O e P2O com a abordagem considerando q e C para o perfil de concentração inicial de Y28 igual a 50 mg.L^{-1} em adsorvente OG está representada na Figura 15.

Figura 15 – Comparação entre os ajustes dos modelos P1O e P2O aos dados de cinética de adsorção de C_0 igual a 50 mg.L^{-1} usando as abordagens considerando q e C .



Observou-se que pela abordagem considerando C a qualidade do ajuste melhora para os mesmos dados experimentais em todo período de tempo de adsorção. Além disso, é necessário observar o efeito causado nas incertezas paramétricas ao se tratar o problema modificando as variáveis de saída. A Figura 16 apresenta os valores e os intervalos de confiança dos parâmetros estimados com o modelo de P2O, utilizando as abordagens cujas variáveis de saída são a concentração, C, e a capacidade adsorvida, q. O valor do coeficiente k_2 para cada perfil de concentração está representado no gráfico C_0 versus k_2 . A nomenclatura “ k_2_q ” e “ k_2_C ” é aplicada para diferenciar o tipo de variável usada na regressão dos dados.

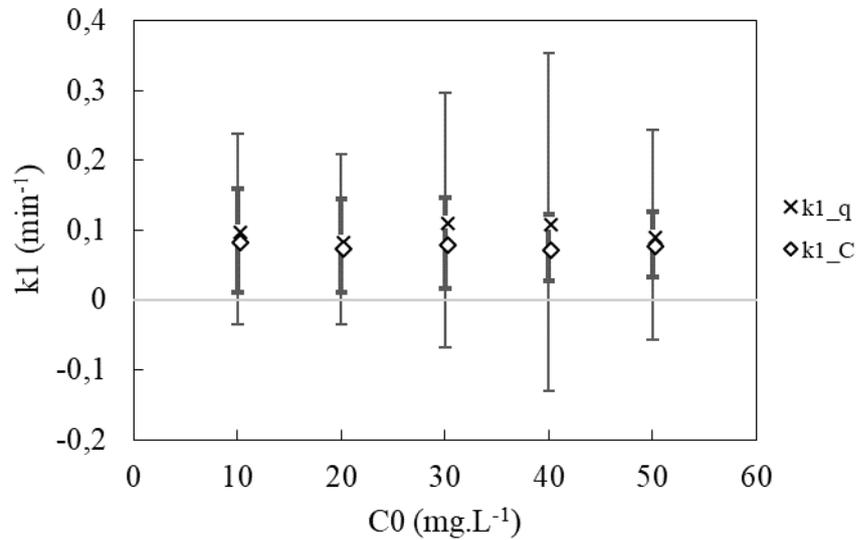
Figura 16 – Comparação entre os parâmetros k_2 estimados com as abordagens considerando as variáveis de saída q e C para cada perfil de concentração.



Os ajustes efetuados a partir dos dados experimentais transformados, isto é, a quantidade adsorvida, q, apresenta os erros dos parâmetros maiores para todos os perfis de concentração. Este modo de estimação é amplamente utilizado na literatura de adsorção, e, como pode-se notar na Figura 16, inconvenientes como modificação na ordem de grandeza das incertezas paramétricas surgem neste processo.

A mesma avaliação foi feita para o modelo P1O, e os valores dos parâmetros estimados pelas abordagens considerando q e C, e seus respectivos intervalos de confiança estão representados no gráfico k_1 versus C_0 da Figura 17.

Figura 17 - Comparação entre os parâmetros k_l estimados com as abordagens considerando as variáveis de saída q e C para cada perfil de concentração.



Nota-se na Figura 17, que o mesmo efeito com relação as incertezas paramétricas são apresentadas, isto é, as incertezas são reduzidas quando o problema de estimação é tratado com as variáveis de entrada e saída corretas. Ainda, são revelados parâmetros sem significado estatístico, consequência da abordagem considerando q_e , que não foi evidenciado na abordagem considerando C . Uma provável explicação para este efeito está na distribuição de erros associada aos dados experimentais, assim que os dados experimentais são transformados a distribuição do erro muda. Assim, sendo as incertezas dos parâmetros calculadas com base nos erros experimentais (Equação 39), a transformação dos erros é refletida nos erros dos parâmetros.

O próximo passo consiste em avaliar os modelos de equilíbrio utilizando as abordagens considerando q e C . São considerados os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Moreau, Jovanovic e Tóth, pois estes são os modelos mais comumente aplicados em estudos de adsorção de matrizes em fase líquida. As Tabelas 11 e 12 apresentam as estimativas dos parâmetros obtidos com as formas não-lineares das isotermas com as abordagens considerando q e C , respectivamente.

Tabela 11 – Parâmetros e incertezas para várias isotermas considerando q como variável de regressão.

	Iso_3%_q				
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g ⁻¹)	70,5529 ± 1,2983	13,4194 ± 12,638	140,2650 ± 17,5305	54,9449 ± 9,6810	70,6403 ± 39,6126
$b \pm \varepsilon$ (L.mg ⁻¹)	0,1118 ± 0,0049	-	0,0565 ± 0,0125	0,1191 ± 0,0488	0,1116 ± 0,09213
$I \pm \varepsilon$	-	-	-0,0066 ± 0,1303	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,4178 ± 0,3368-	-	-	<u>1,0007</u> <u>± 0,3304</u>
P_{abs}	0,8838	0,0000	0,7226	0,0281	0,7208
$\chi^2 \text{ inf.}$	<u>0,2158</u>	0,2158	<u>0,0506</u>	<u>0,2158</u>	<u>0,0506</u>
F_{obj}	0,6547	22,8122	0,6498	9,0881	0,6547
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>9,3484</u>	<u>9,3484</u>	<u>7,3778</u>	<u>9,3484</u>	<u>7,3778</u>
R^2	0,9989	0,9649	0,9989	0,9818	0,9989

Tabela 12 - Parâmetros e incertezas para várias isotermas considerando C como variável de regressão.

	Iso_3%_C				
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g ⁻¹)	70,6289 ± 0,5535	12,7125 ± 5,1322	141,8350 ± 7,0665	54,5676 ± 4,7125	74,3456 ± 16,1123
$b \pm \varepsilon$ (L.mg ⁻¹)	0,1116 ± 0,0018	-	0,0554 ± 0,0047	0,1213 ± 0,0214	0,1037 ± 0,0319
$I \pm \varepsilon$	-	-	0,0049 ± 0,0574	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,4397 ± 0,1642	-	-	<u>1,0303</u> <u>± 0,1261</u>
P_{abs}	0,9885	0,1247	0,9390	0,5759	0,9406
$\chi^2 \text{ inf.}$	<u>0,2158</u>	<u>0,2158</u>	<u>0,0506</u>	<u>0,2158</u>	<u>0,0506</u>
F_{obj}	0,1265	5,7459	0,1259	1,9832	0,1225
$\chi^2 \text{ sup.}$	9,3484	<u>9,3484</u>	<u>7,3777</u>	<u>9,3484</u>	<u>7,3777</u>
R^2	0,9999	0,9993	0,9999	0,9997	0,9999

Os parâmetros estimados com as várias isotermas, através das abordagens q e C, mostrados nas Tabelas 11 e 12, apresentam valores próximos, podendo afirmar com 95% de confiança, que são equivalentes do ponto de vista estatístico. No entanto, a ordem de grandeza das incertezas paramétricas obtidas com a abordagem q, são maiores que pela abordagem C. O

mesmo efeito foi observado nas avaliações dos modelos cinéticos. Assim, não há razões lógicas de utilizar a variável inferida 'q' nos procedimentos de estimação de parâmetros.

Além disso, deve-se lembrar que a modelagem realizada em cada uma das curvas cinéticas e de equilíbrio implica em parâmetros que incorporam fenomenologias que se diferem entre si em cada ajuste. E ainda impossibilita descrever o sistema de adsorção em condições experimentais intermediárias. Em vista disso, a modelagem que utiliza procedimentos de estimação simultânea é realizada visando aumentar as informações a respeito do sistema em comparação com os métodos tradicionais, uma vez que torna possível fornecer previsões quantitativas da concentração de soluto na fase fluida em qualquer condição operacional, e, possibilita a representação da constante de velocidade do processo com apenas um parâmetro, tornando a interpretação dos fenômenos envolvidos no processo utilizando apenas poucos parâmetros.

Com os parâmetros de equilíbrio obtidos pelo procedimento de estimação simultânea dos modelos gerados pela Metodologia 1 foi construído gráfico de C_e versus q_e , conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.

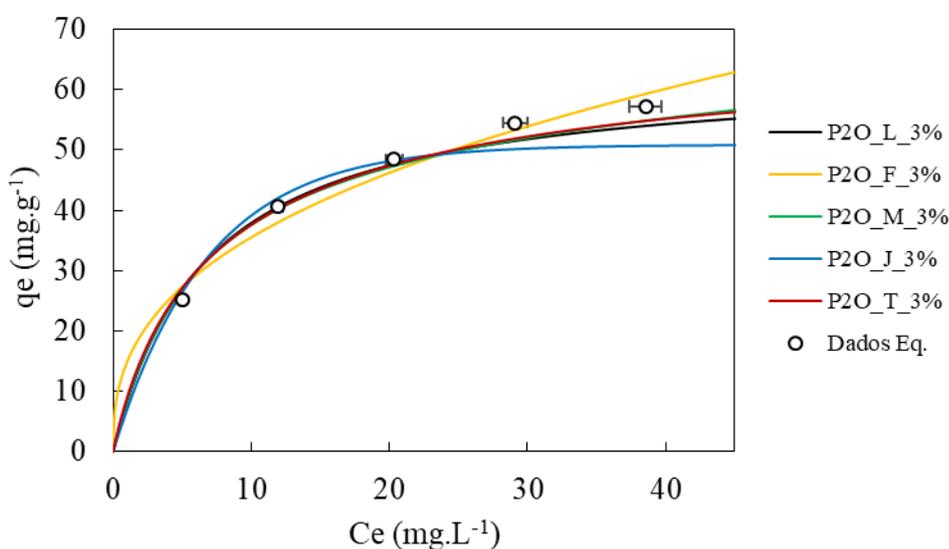
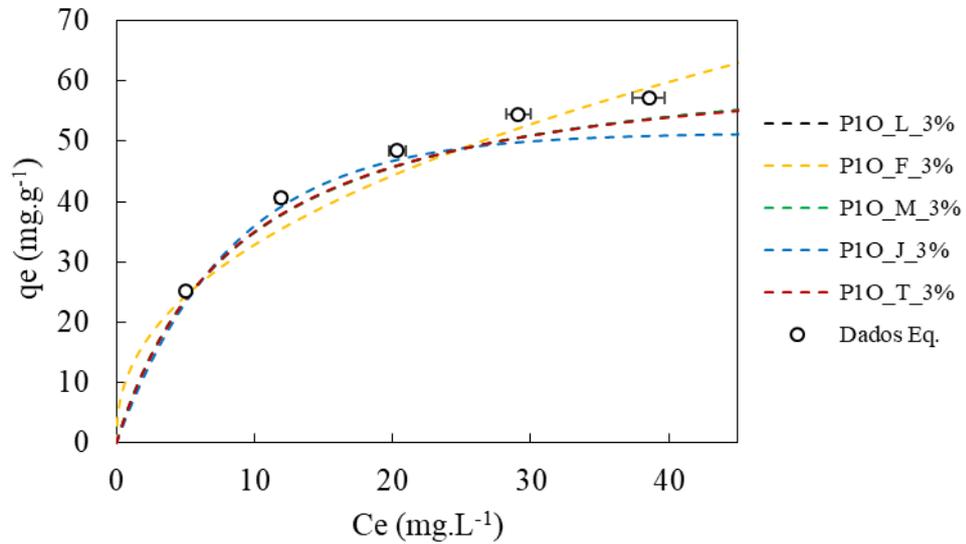


Figura 19 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.



Nota-se que grande parte dos modelos de isotermas combinado com o modelo cinético P2O se ajustam mais perfeitamente aos dados experimentais do que com o modelo cinético P1O, uma vez que as previsões do modelo estão consistentes com os dados experimentais.

Para os parâmetros cinéticos foram gerados gráficos de C_t versus t de cada perfil de concentração. As Figuras 20 e 21 representa os vários ajustes aplicados ao perfil de concentração inicial igual a 50 mg.L⁻¹.

Figura 20 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50$ mg.L⁻¹ do sistema Y28/OG.

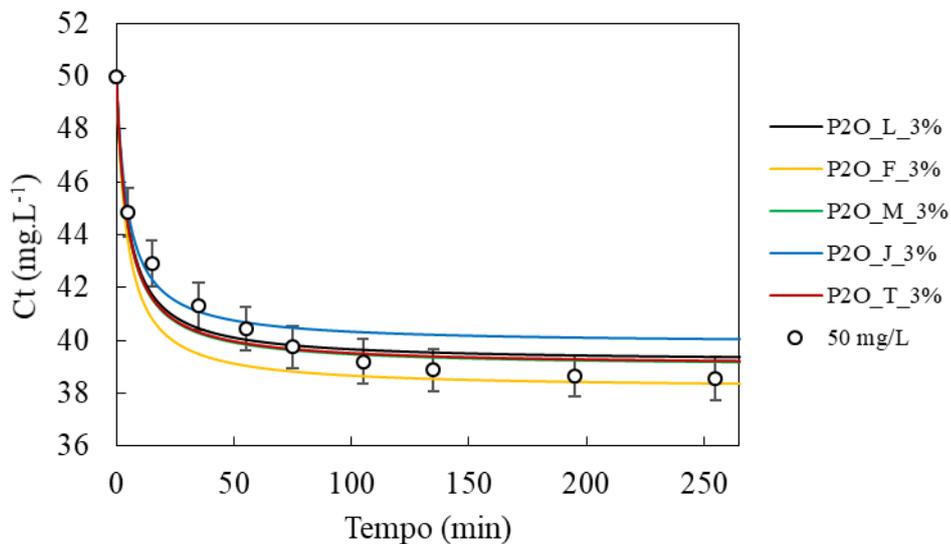
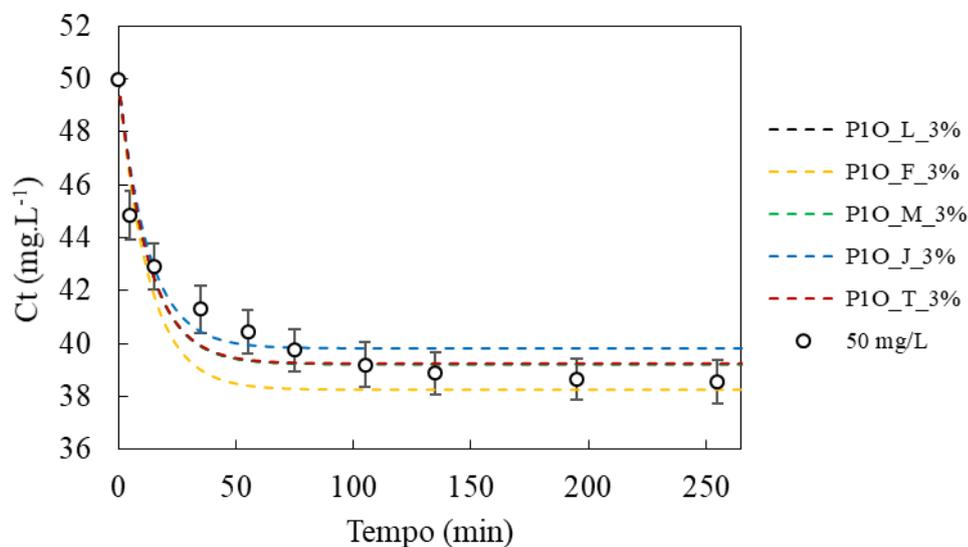


Figura 21 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.



Nota-se que, os ajustes dos modelos P2O_iso apresentam desempenho mais consistentes com os dados experimentais. Nas demais cinéticas, apresentadas no Apêndice A, é possível observar resultados análogos, embora as curvas de concentração mais baixa, 10 mg.L^{-1} , apresentaram melhores ajustes para grande parte dos procedimentos, isto porque a função objetivo utilizada prioriza o ajustes em regiões de menor erro. As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados das estimações com o procedimento cin_iso_err.

Tabela 13 – Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_3%” gerados pela Metodologia 1.

P2O_iso_3%					
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_2 \pm \varepsilon$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,00392 $\pm 0,00059$	0,00384 $\pm 0,00093$	0,00390 $\pm 0,00059$	0,00407 $\pm 0,00097$	0,0039 $\pm 0,00059$
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g^{-1})	63,4207 $\pm 2,59045$	14,8443 $\pm 1,31205$	120,516 $\pm 14,0100$	50,8255 $\pm 2,3671$	51,4600 $\pm 19,9962$
$b \pm \varepsilon$ (L.mg^{-1})	0,14819 $\pm 0,01502$	-	0,08156 $\pm 0,01892$	0,14661 $\pm 0,0156$	0,21743 $\pm 0,18713$
$I \pm \varepsilon$	-	-	-0,0417 $\pm 0,07802$	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,37958 $\pm 0,03266$	-	-	0,8385 $\pm 0,35908$
P_{abs}	0,27320	0,00070	0,27300	0,00110	0,27040
$\chi^2 \text{ inf.}$	<u>25,99866</u>	25,99866	<u>25,21452</u>	25,99866	<u>25,21452</u>
F_{obj}	52,3778	84,1019	51,3226	82,1519	51,4038
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>61,77676</u>	<u>61,77676</u>	<u>60,56057</u>	<u>61,77676</u>	<u>60,56057</u>

Da Tabela 13 é possível concluir que os modelos P2O_F_3% e P2O_J_3% apresentam valores de função objetivo acima do limite superior da distribuição chi quadrado, portanto, não adequados para representar os dados experimentais. Os modelos P2O_M_3% apresenta parâmetros sem significados estatístico, isto é, parâmetros cujas incertezas paramétricas possuem valores superiores ao dos parâmetros, podendo assim assumir valor nulo. Já os modelos P2O_L_3% e P2O_T_3% podem ser adequados para representar os dados experimentais conforme as avaliações chi quadrado e incertezas paramétricas. No entanto, o parâmetro ‘n’ do modelo Tóth possui valor que estatisticamente equivale a 1, sendo assim, o modelo se reduz ao de Langmuir, já que os parâmetros q_{\max} e b possuem incertezas que se sobrepõem, ou seja, são equivalentes do ponto de vista estatístico. Dessa forma, dentre os modelos apresentados na Tabela 13, o modelo P2O_L_3% é o mais adequado para representar os dados experimentais de adsorção de Y28/OG.

Tabela 14 – Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_3%” gerados pela Metodologia 1.

P1O_iso_3%					
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_1 \pm \varepsilon$ (min⁻¹)	0,07881 ± 0,01791	0,07838 ± 0,02329	0,07882 ± 0,01831	0,07917 ± 0,02000	0,07883 ± 0,01832
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.L⁻¹)	66,19650 ± 7,43710	12,14520 ± 1,78380	132,41500 ± 47,63495	51,31830 ± 4,53170	69,99260 ± 116,43410
$b \pm \varepsilon$ (L.mg⁻¹)	0,11161 ± 0,02660	-	0,05578 ± 0,03456	0,12028 ± 0,02147	0,10298 ± 0,24363
$I \pm \varepsilon$	-	-	-0,00001 ± 0,39757	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,43240 ± 0,06390	-	-	1,0327 ± 0,9597
P_{abs}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi^2 \text{ inf.}$	25,99866	25,99866	25,21452	25,99866	25,2145
F_{obj}	120,61700	159,81300	120,617	133,73600	120,581
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>61,77676</u>	<u>61,77676</u>	<u>60,56057</u>	<u>61,77676</u>	<u>60,5606</u>

Observou-se que os modelos combinados P2O_iso_3% obtiveram melhores ajustes para a maioria dos casos. Isso sugere que o modelo cinético P2O pode ser o mais adequado para o sistema estudado.

A partir do que foi mencionado anteriormente sobre a dependência das constantes da taxa de adsorção com a concentração inicial de soluto, um novo procedimento foi gerado incluindo

essa informação no procedimento de estimação. O procedimento apresentado será avaliado por meio da análise estatística das suas estimações tal qual a análise comparativa realizada anteriormente com os modelos oriundos da Metodologia 1, porém adicionando a consideração de que os coeficientes da taxa são funções de outras variáveis. A Figura 22 apresenta os ajustes dos modelos gerados pela Metodologia 2 aos dados de equilíbrio de adsorção de Y28/OG.

Figura 22 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.

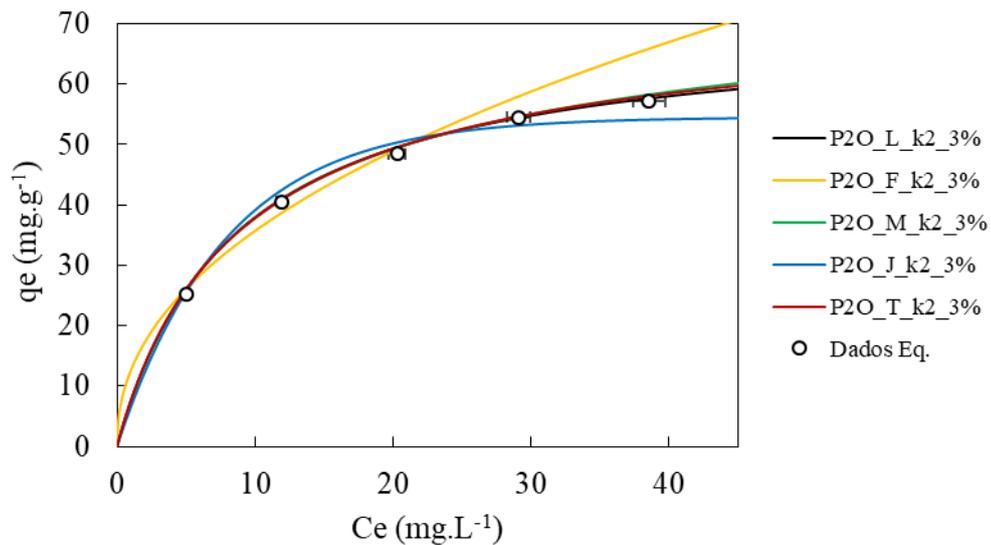
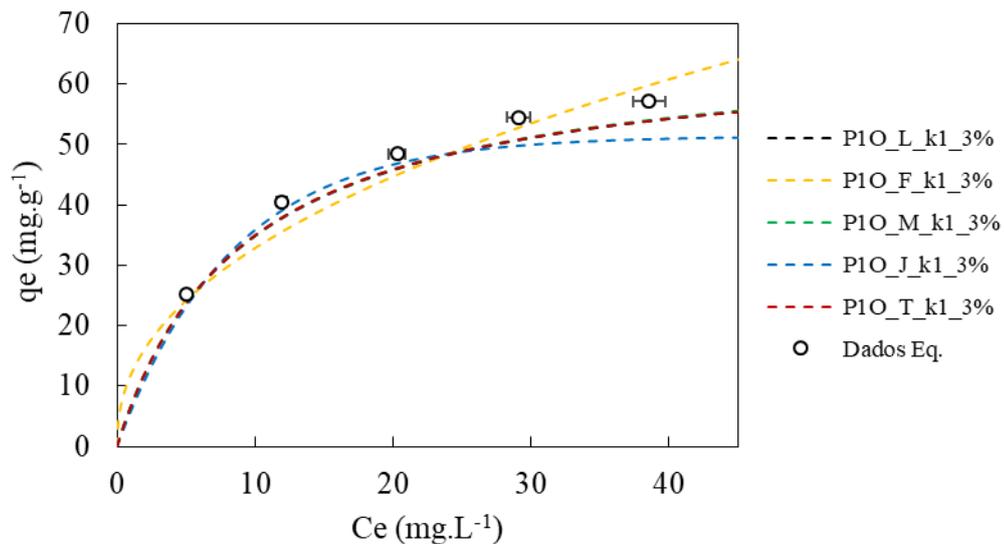


Figura 23 - Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema Y28/OG.



As Figura 24 e 25 mostram graficamente os ajustes dos modelos cinéticos para o perfil de concentração de 50 mg.L^{-1} , aplicando a metodologia 2.

Figura 24 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

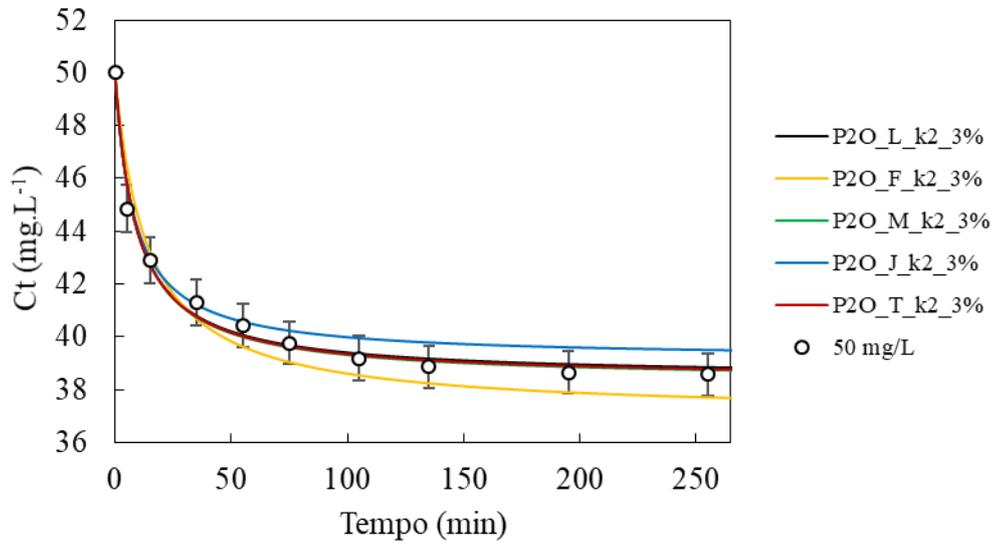
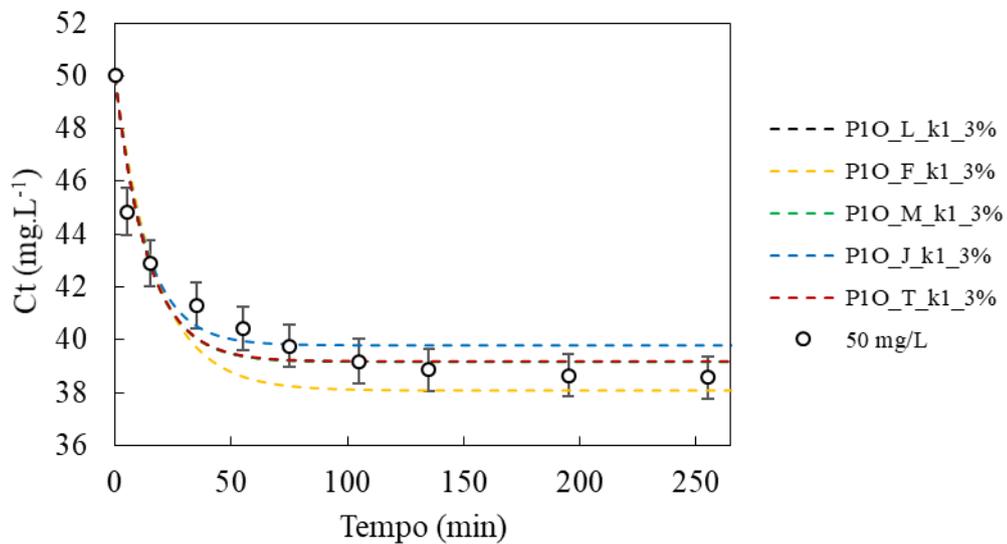


Figura 25 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.



Como pode ser observado nas figuras acima, os modelos combinados com a cinética de P1O não apresentam bons resultados, resultando valor teórico muito abaixo do valor experimental, diferente dos modelos de P2O, aos quais os dados experimentais se ajustaram melhor. Nas demais cinéticas, apresentadas no Apêndice A, é possível observar resultados análogos.

As Tabelas 15 e 16 mostra os valores dos parâmetros estimados simultaneamente utilizando os modelos cin_iso_k_err gerados pela Metodologia 2, e usados para gerar os gráficos C_e versus q_e e C_t versus t , referente as Figuras 22 a 25.

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_k2_3%” gerados pela Metodologia 2.

	P2O_iso_k2_3%				
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_a \pm \varepsilon$	0,0006 $\pm 0,00044$	0,0018 $\pm 0,00078$	0,0006 $\pm 0,0004$	0,0003 $\pm 0,001$	0,0006 $\pm 0,00046$
$k_d \pm \varepsilon$	0,1502 $\pm 0,01881$	0,17357 $\pm 0,03228$	0,15954 $\pm 0,02327$	0,14111 $\pm 0,03541$	0,15106 $\pm 0,01856$
$q_{max} \pm \varepsilon$ ($mg.g^{-1}$)	70,5787 $\pm 1,73475$	12,5567 $\pm 0,85215$	137,26 $\pm 7,96$	54,5405 $\pm 1,7617$	63,9686 $\pm 15,4154$
$b \pm \varepsilon$ ($L.mg^{-1}$)	0,11655 $\pm 0,00617$	-	0,06105 $\pm 0,00627$	0,12641 $\pm 0,00854$	0,13526 $\pm 0,05154$
$I \pm \varepsilon$	-	-	-0,0325 $\pm 0,05781$	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,45404 $\pm 0,02778$	-	-	<u>0,93688</u> <u>$\pm 0,15961$</u>
P_{abs}	0,9997	0,3435	0,9996	0,8251	0,9996
χ^2 inf.	<u>25,2145</u>	<u>25,2145</u>	<u>24,433</u>	<u>25,2145</u>	<u>24,433</u>
F_{obj}	19,8585	49,276	19,6519	37,0138	19,7394
χ^2 sup.	60,5606	<u>60,5606</u>	59,3417	<u>60,5606</u>	59,3417

Na Tabela 15, grande parte dos modelos apresentaram valores de função objetivo abaixo do limite inferior da distribuição chi quadrado, indicando um ajuste melhor do que o esperado. Isto deve-se principalmente a faixa de erro utilizada nos procedimentos. Para os modelos P2O_F_k2_3% e P2O_J_k2_3% a função objetivo apresentou valores dentro dos limites da distribuição χ^2 . O modelo de P2O_M_k2_3% é descartado da avaliação pois apresenta parâmetros sem significados estatístico, e P2O_T_k2_3% por ser equivalente ao modelo P2O_L_k2_3%.

Além disso, observa-se que a qualidade do ajuste aos dados aumenta com o aumento do número de parâmetros, conforme evidenciado pelos valores de P_{abs} . Por outro lado, um maior número de parâmetros pode ser ruim do ponto de vista da estimação e da interpretação dos fenômenos, além de tornar a equação mais complexa complicando sua aplicação em projetos. Portanto, o número de parâmetros deve ser tão baixo quanto possível.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_k1_3%” gerados pela Metodologia 2.

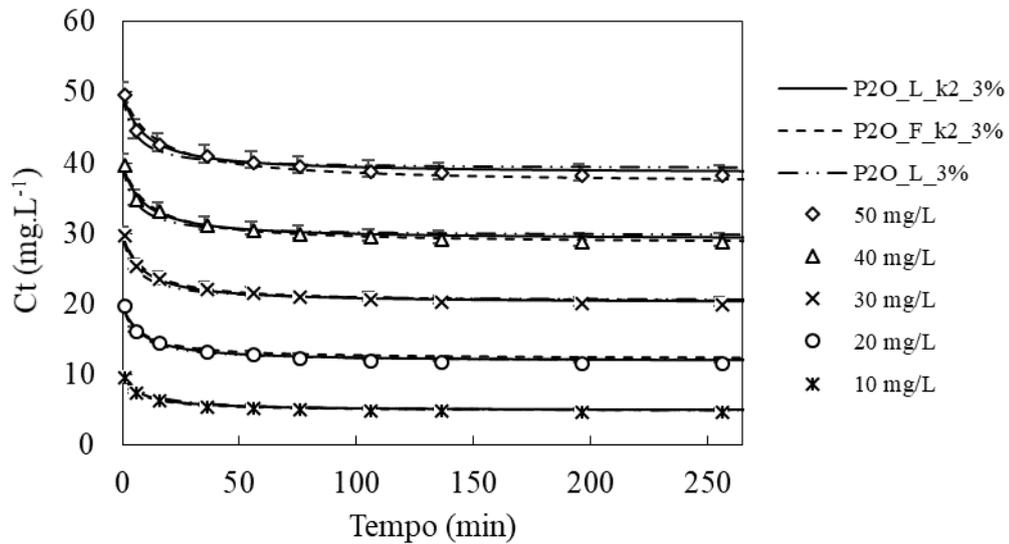
P1O_iso_k1_3%					
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
k_a ± ε	0,0003 ± 0,00141	0,0007 ± 0,00154	0,0003 ± 0,00145	0,0001 ± 0,00167	0,0003 ± 0,00145
k_d ± ε	0,08376 ± 0,03506	0,09268 ± 0,04461	0,08379 ± 0,03603	0,0817 ± 0,03984	0,08373 ± 0,03603
q_{max} ± ε (mg.g⁻¹)	66,7448 ± 8,28205	11,8281 ± 2,18258	133,237 ± 49,5238	51,4709 ± 4,98555	68,6465 ± 114,454
b ± ε (L.mg⁻¹)	0,1097 ± 0,02867	-	0,05502 ± 0,03514	0,11955 ± 0,02351	0,10531 ± 0,2518
I ± ε	-	-	-0,0021 ± 0,41725	-	-
n ± ε	-	0,44426 ± 0,07522	-	-	1,0167 ± 0,97307
P_{abs}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
χ² inf.	25,2145	25,2145	24,433	25,2145	24,433
F_{obj}	120,087	156,348	120,086	133,58	120,08
χ² sup.	<u>60,5606</u>	<u>60,5606</u>	<u>59,3417</u>	<u>60,5606</u>	<u>59,3417</u>

Os resultados da Tabela 16 mostraram que, de fato o modelo cinético P1O não é adequado para descrever os dados cinéticos de adsorção de Y28/OG. Podendo ser constatado pelo valor da função objetivo, muito superior ao limite superior da distribuição chi quadrado. Além disso, pode-se observar que para todos os casos, os modelos apresentam probabilidade nula. No entanto, resultado contrário é obtido para os modelos combinados com P2O, todos os modelos apresentam função objetivo dentro ou abaixo dos limites da distribuição chi para graus de liberdades correspondentes.

Baseando-se nos procedimentos realizados até então, pode-se concluir, que os modelos combinados P2O_L_k2_3%, P2O_F_k2_3% e P2O_L_3% são adequados para representar os dados experimentais com um erro percentual constante de 3% em toda região de experimentação, segundo a análise estatística aplicada. A constante k_a dos dois modelos considerados adequados na metodologia P2O_L_k2_3% e P2O_F_k2_3%, apresentam ordem de grandeza 96 e 250 vezes menor que a constante k_d. Isto significa que a velocidade de adsorção do sistema Y28/OG é maior que a de dessorção, resultado fisicamente lógico. A velocidade de adsorção vai decrescendo com o progresso do processo, até que haja a igualdade entre a velocidade de adsorção e dessorção, promovendo, dessa forma, o equilíbrio dinâmico.

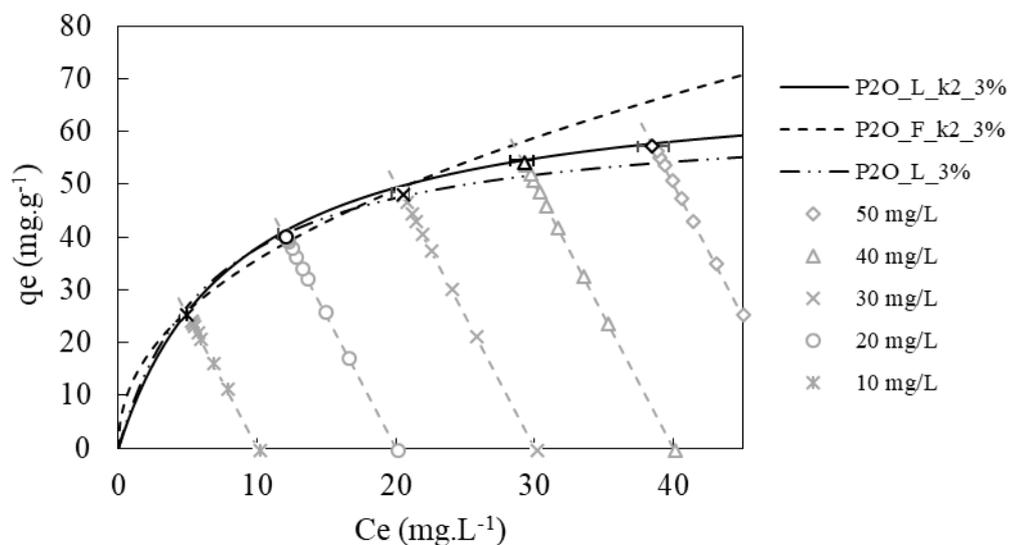
Os modelos considerados como adequados para descrever os dados experimentais de Y28/OG, cujo os parâmetros foram determinados pelo procedimento de estimação simultânea são apresentados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 – Ajustes dos modelos combinados considerados adequados em representar os dados cinéticos de adsorção de Y28 em OG.



Nota-se que há uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais, indicando que os modelos descrevem bem o mecanismo de adsorção.

Figura 27 - Ajustes dos modelos combinados considerados adequados em representar os dados de equilíbrio de adsorção de Y28 em OG, e linhas de operações correspondente a cinética.



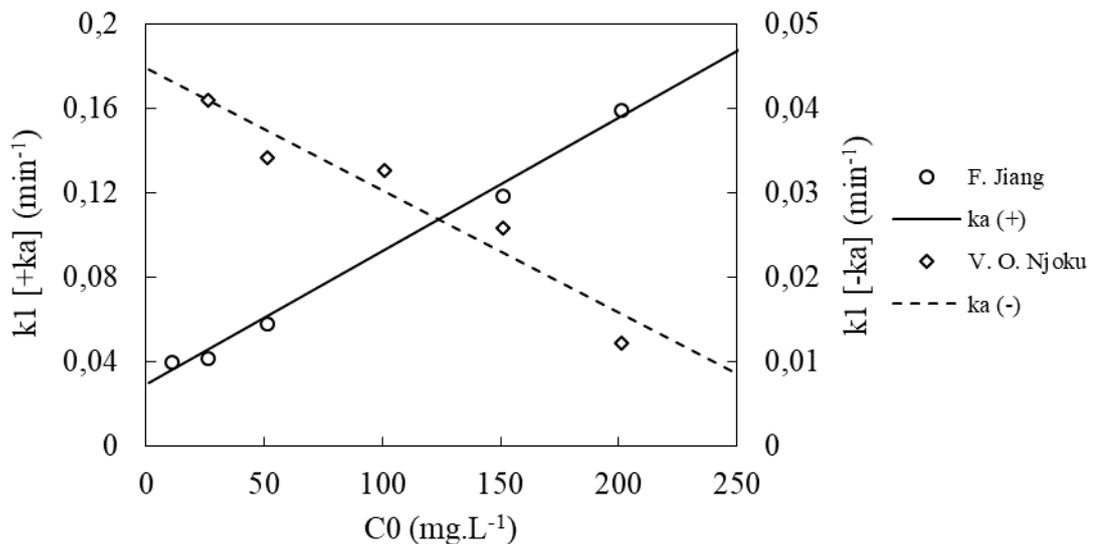
Percebe-se na Figura 27 uma região em que o modelo combinado P2O_F_k2_3% se afasta dos dados experimentais no plano da isoterma, embora a análise estatística indique o modelo como adequado. Porém, deve-se lembrar que o procedimento de estimação simultânea

utilizado leva em consideração todos os pontos experimentais de todos os perfis de concentração, levando a uma compensação entre as regiões dos ajustes, apesar que os pontos finais da isoterma (Figura 27) não tenham se ajustado bem.

Na prática, as flutuações experimentais são aleatórias e obedecem a uma distribuição de probabilidade. A consideração de erro constante quase nunca condiz com a realidade, porém serve para mostrar que a distribuição de erros experimentais influi no procedimento de estimação, e o quanto é necessário haver uma completa caracterização dos erros experimentais. A depender da distribuição de erros experimentais é possível ter mais de um modelo que consiga descrever a realidade experimental, como é o caso analisado. Sendo assim, para a seleção de um único modelo capaz de representar os dados experimentais é necessário recorrer a aplicação de técnicas de planejamento de experimentos para discriminação dos modelos.

Foi apresentado neste trabalho correlações para o coeficiente da taxa que tornaram os ajustes ainda mais precisos, porém com um significado fenomenológico. Em uma busca realizada na literatura, foi possível concluir que as correlações propostas estão de acordo com os dados experimentais, conforme pode ser observado na Figura 28, na qual apresenta ajustes feitos com a correlação k_1 e os dados retirados dos estudos de JIANG; DINH; HSIEH (2017) e NJOKU *et al.* (2014).

Figura 28 – Dependência da constante da taxa, k_1 , com a concentração inicial de soluto.

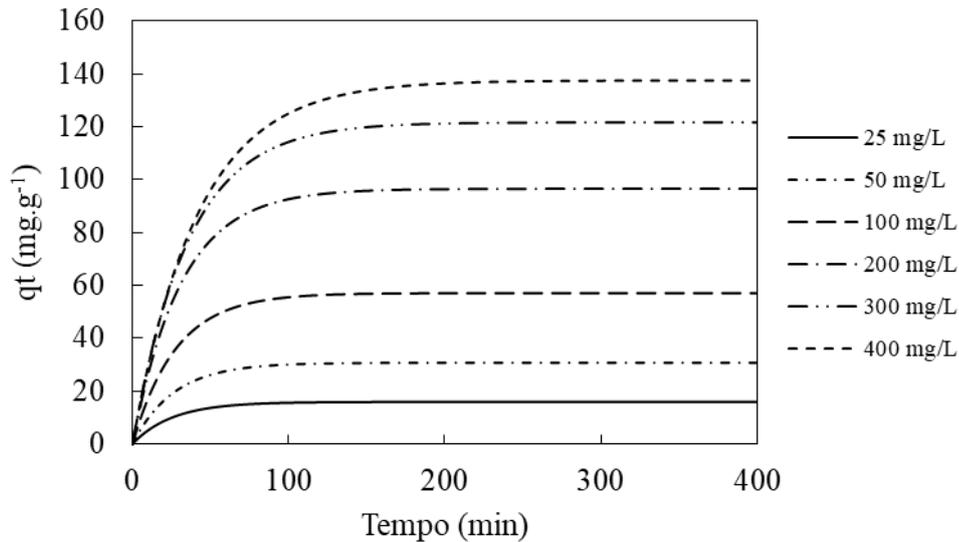


Na Figura 28 é possível observar dois comportamentos diferentes de k_1 , crescente a medida que a concentração inicial de soluto aumenta e decrescente. AZIZIAN (2004) afirma que teoricamente, para sistemas que não obedecem a um comportamento crescente de k_1 , ou seja, k_a positivo, o modelo P1O não deve ser selecionado para representação dos dados

cinéticos. No entanto antes de questionar essa afirmação analisaremos o comportamento do modelo P1O para os dois casos, k_1 crescente e decrescente.

Simulações são apresentadas na Figura 29. O modelo de Langmuir foi utilizado para prever o equilíbrio. Os seguintes valores de parâmetros foram utilizados: q_{\max} 190 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, b 0,01 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, m 0,2 g, V 0,2 L, $k_a = 4,0 \times 10^{-5}$, k_d 0,04.

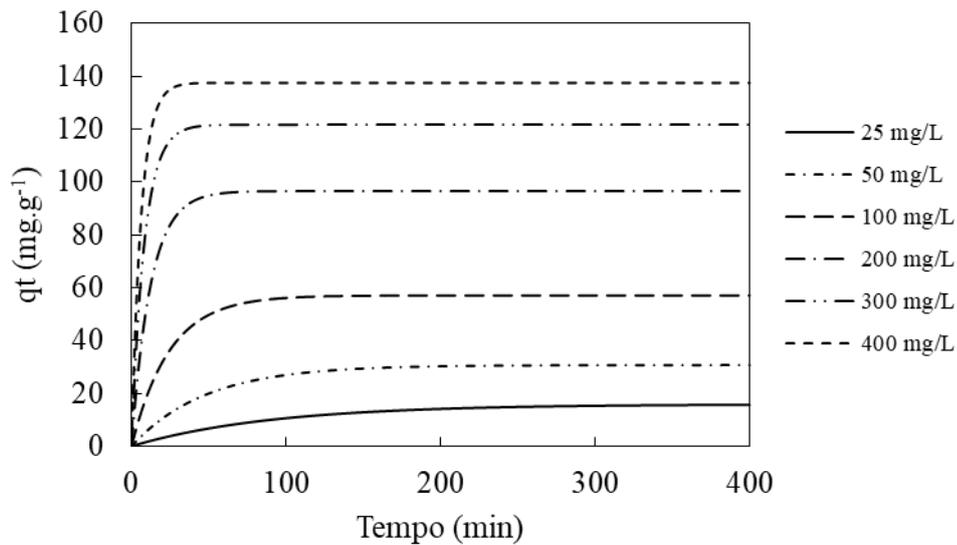
Figura 29 – Desempenho do modelo P1O quando k_1 decresce com C_0 .



No início, a diminuição rápida da concentração de soluto na solução pode ser atribuída à abundância de sítios vagos para adsorção na superfície do adsorvente, e, logo após a redução da área de superfície disponível contribui para a diminuição da taxa de adsorção de soluto remanescente. Além disso, a agregação de moléculas de soluto em torno das partículas de adsorvente pode dificultar a difusão de moléculas livres para a estrutura do adsorvente (AHMED *et al.*, 2017). Ao passo que a concentração inicial de soluto aumenta a taxa de adsorção também aumenta. Em muitos estudos da literatura é possível notar comportamento semelhante ao da Figura 29, como por exemplo o trabalho de YUANFENG *et al.* (2016).

De forma análoga, a mesma análise é feita quando k_1 cresce com a concentração inicial de soluto, mostrado na Figura 30. Os valores de k_a igual a $4,0 \times 10^{-5}$ e k_d igual a 0,01 foram utilizados.

Figura 30 – Desempenho do modelo P1O quando k_1 aumenta com C_0 .



O comportamento das cinéticas mostradas na Figura 30 é semelhante aos dados experimentais obtidos por XU *et al.* (2016) em sistema de adsorção sólido-líquido de Eu^{3+} em maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em que, para concentrações maiores o equilíbrio é atingido em tempos menores do que para concentrações mais baixas de soluto. A rápida adsorção de Eu^{3+} na maghemita com o aumento da concentração inicial indica que o processo de adsorção pode ser principalmente dominado pela adsorção química (XU *et al.*, 2016).

Diante do que foi apresentado, independente do comportamento da adsorção o modelo P1O consegue ajustar ambos os dados cinéticos com precisão, conforme evidenciados por XU *et al.* (2016) e YUANFENG *et al.* (2016). Portanto, apesar da afirmação de AZIZIAN (2004) o modelo P1O pode ser usado para ajustar dados experimentais de adsorção, uma vez que, do ponto de vista da estimação de parâmetros um modelo que consegue representar a realidade experimental é considerado bom.

Nas Figuras 31 e 32 são apresentadas a comparações entre os valores dos parâmetros k_1 e k_2 estimados para cada curva cinética e os calculados com as correlações.

Figura 31 – Comparação entre os coeficientes k_1 estimados para cada perfil e usando correlações.

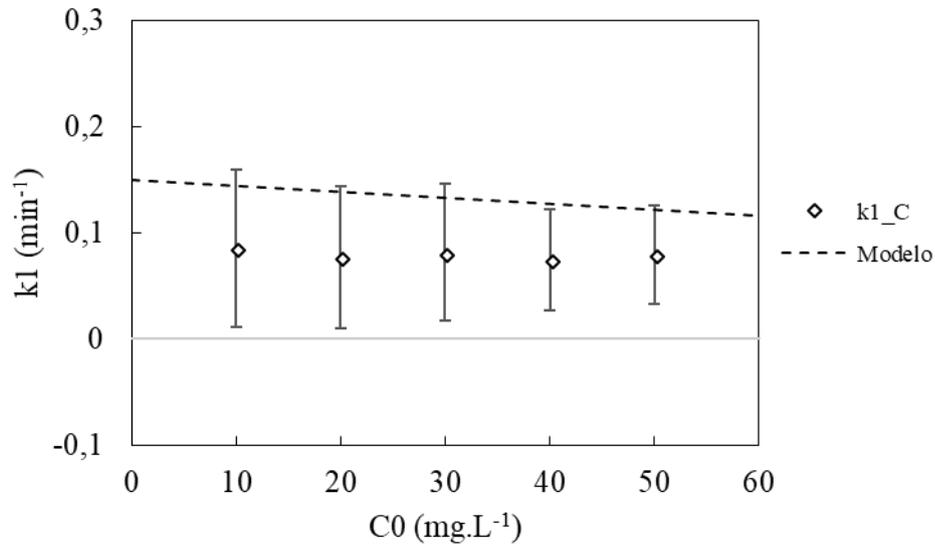
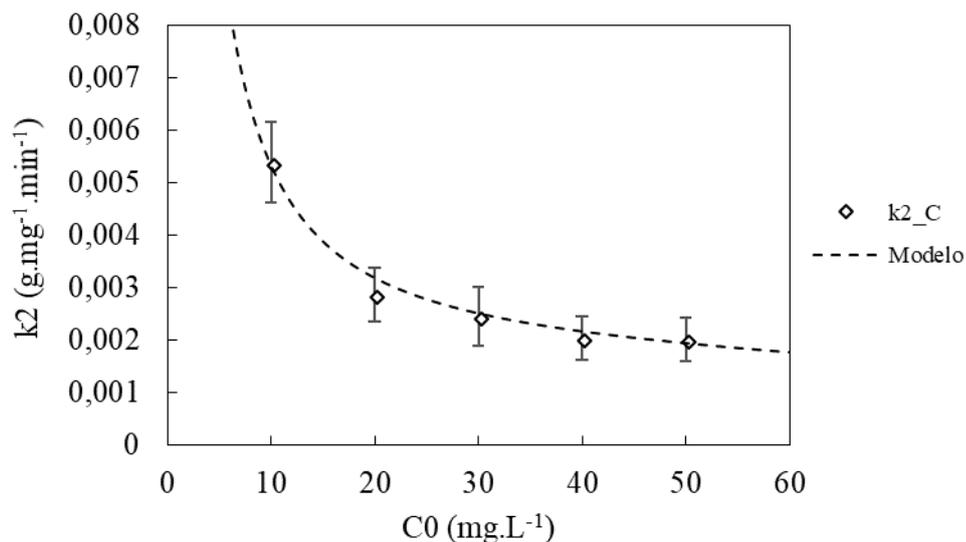


Figura 32 - Comparação entre os coeficientes k_2 estimados para cada perfil e usando correlações.



Nota-se na Figura 32 que a correlação para k_2 , descrita pela Equação 28, está de acordo com os dados reportados de KONICKI *et al.* (2013).

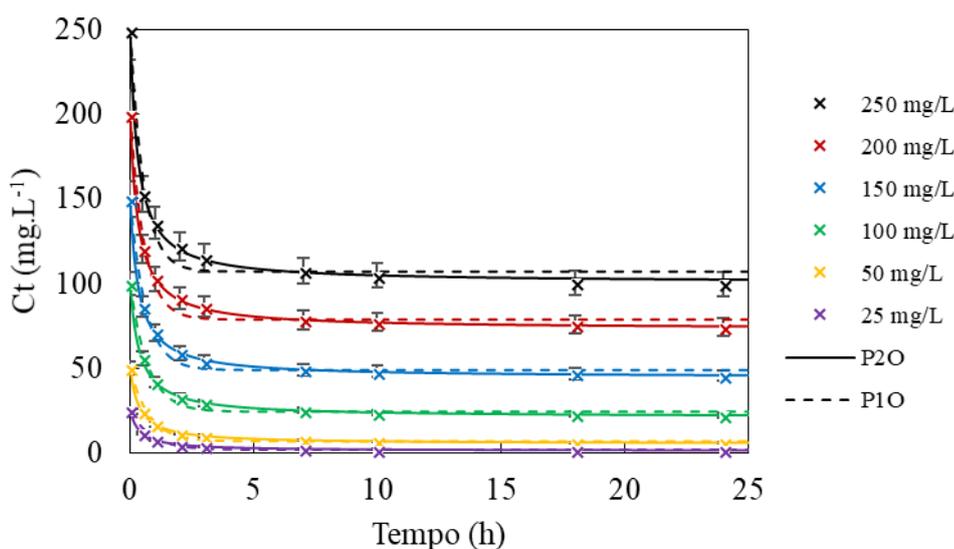
Por fim, foi possível constatar que o método de estimação simultânea é a melhor forma de evidenciar os fenômenos do processo, uma vez que os parâmetros estimados são válidos para qualquer condição de m , V , C_0 e t , bem como proporcionou uma redução significativa no número de parâmetros, de 12 para 4, desses, dos quais, dois são cinéticos e dois de equilíbrio. Um ganho no quesito modelagem de processo, ao possibilitar a representação dos fenômenos envolvidos no processo utilizando um único modelo.

Caso 2: Adsorção de Bentazon em carvão ativado

Este estudo de caso foi realizado com dados experimentais de adsorção sólido-líquido de Bentazon (B) em carvão ativado (CA) produzido a partir de caule de bananeira, retirados do trabalho de SALMAN; NJOKU; HAMEED (2011), nos quais, foram obtidos de experimentos em batelada a partir de uma massa 0,3 g de adsorvente, em um volume 200 mL de concentrações variando de 25 a 250 mg.L⁻¹, sob temperatura de 30 °C, grau de agitação 120 RPM e pH 3,5. Um erro fixo de 7 % foi atribuído para todas medidas experimentais.

A modelagem das cinéticas de adsorção do sistema B/CA foi realizada usando os modelos P1O e P2O, empregando a concentração, C, como variável de regressão. A Figura 33 mostra o desempenho da adsorção ao longo do tempo do sistema B/CA em diferentes concentrações iniciais, variando de 25 a 250 mg.L⁻¹, bem como o ajuste dos modelos P1O e P2O para cada curva cinética.

Figura 33 - Ajuste dos modelos P1O e P2O em várias cinéticas de adsorção de B/CA.



Os resultados apresentados por SALMAN; NJOKU; HAMEED (2011) mostram que a concentração residual de bentozan, um herbicida amplamente utilizado e geralmente aplicado para o controle de ervas daninhas, diminui com o tempo. Inicialmente, a concentração decresce bruscamente e diminuiu gradualmente até o equilíbrio ser atingido. Neste ponto, a quantidade de soluto residual está em um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de soluto adsorvido. Isso poderia ser atribuído ao maior número de sítios vazios disponíveis para adsorção no início do processo que nos estágios posteriores, e as forças repulsivas existentes entre as moléculas de soluto na superfície do adsorvente e aquelas em solução tendem a aumentar nos estágios posteriores. Isto é provavelmente devido a uma maior resistência a transferência de

massa resultante do aumento do número de moléculas que competem pelos locais de ligação disponíveis no adsorvente quando a concentração inicial de pesticida é aumentada (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). Isso é evidenciado pelos valores estimados de coeficientes da taxa, que, para o modelo P2O diminuem com o aumento da concentração inicial de soluto, e para o modelo P1O, aumenta com a concentração inicial de soluto. Os resultados das estimações para cada curva cinética, e os valores correspondentes de R^2 , P_{abs} e F_{obj} são mostrados nas Tabelas 17 e 18, para o modelo P1O e P2O, respectivamente.

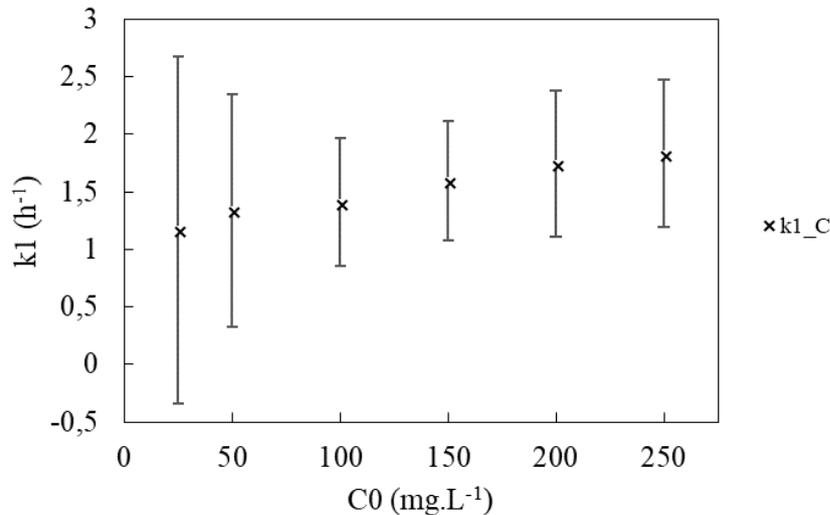
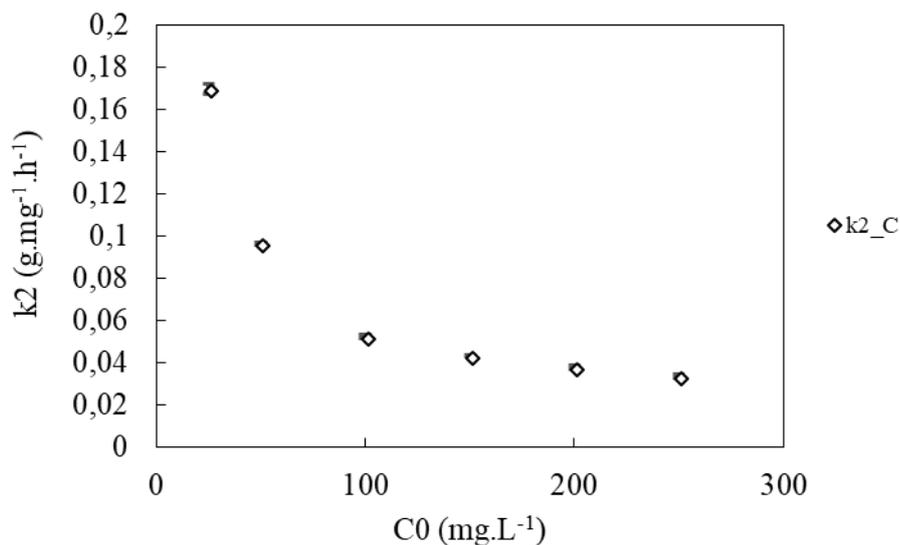
Tabela 17 – Parâmetros do modelo P1O estimados para diferentes perfis de concentração considerando C como variável de saída

P1O_7%_C					
C_0 (mg.L⁻¹)	$k_1 \pm \varepsilon$ (h⁻¹)	$C_e \pm \varepsilon$ (mg.L⁻¹)	P_{abs}	R^2	F_{obj}
250	1,83442 ± 0,63674	107,150 ± 6,9275	<u>0,5022</u>	0,86154	5,3306
200	1,74605 ± 0,63937	78,7029 ± 6,1135	<u>0,3881</u>	0,88655	6,32243
150	1,59581 ± 0,51661	48,8567 ± 4,2757	<u>0,3212</u>	0,93332	6,9962
100	1,40914 ± 0,55698	24,2198 ± 3,5788	<u>0,0747</u>	0,95889	11,4786
50	1,33922 ± 1,01411	6,7453 ± 2,9661	<u>0,0000</u>	0,95871	33,4336
25	1,16997 ± 1,51211	1,7151 ± 1,9193	<u>0,0000</u>	0,9653	81,1156

Tabela 18 – Parâmetros do modelo P2O estimados para diferentes perfis de concentração considerando q como variável de saída.

P2O_7%_C					
C_0 (mg.L⁻¹)	$k_2 \pm \varepsilon$ (g.mg⁻¹.h⁻¹)	$C_e \pm \varepsilon$ (mg.L⁻¹)	P_{abs}	R^2	F_{obj}
250	0,03383 ± 0,00087	100,580 ± 0,3745	<u>0,9998</u>	0,99305	0,23007
200	0,03797 ± 0,00101	73,1243 ± 0,3275	<u>0,9996</u>	0,99535	0,27091
150	0,04341 ± 0,00032	44,4125 ± 0,0730	<u>1,0000</u>	0,99901	0,09473
100	0,05256 ± 0,00107	21,0148 ± 0,1383	<u>0,9992</u>	0,99741	0,34966
50	0,09644 ± 0,00074	5,24335 ± 0,02263	<u>0,9998</u>	0,99940	0,19837
25	0,16967 ± 0,00232	1,03711 ± 0,01598	<u>0,9978</u>	0,99985	0,50053

Os valores do coeficiente k_1 , k_2 e os intervalos de confiança estimados com os modelos de P1O e P2O para cada perfil de concentração estão representados no gráfico C_0 versus k_1 e C_0 versus k_2 das Figuras 34 e 35, respectivamente.

Figura 34 - Coeficiente k_1 e incertezas obtidos para cada perfil de concentraçãoFigura 35 – Coeficiente k_2 e incertezas obtidos para cada perfil de concentração.

Nota-se que as incertezas paramétricas do coeficiente da taxa do modelo P1O (Figura 34) apresenta várias ordens de grandezas superior as incertezas do coeficiente da taxa do modelo P2O (Figura 35), bem como parâmetro sem significado estatístico.

Ainda, com base nos valores de P_{abs} , é possível dizer que o modelo P2O possui maior aplicabilidade para a representação dos dados experimentais de adsorção de Bentazon em carvão ativado que o modelo P1O. Além disso, observa-se ajustes com probabilidade nula para o modelo P1O em concentrações iniciais de 25 e 50 mg.L⁻¹, que apesar disso, foi obtido um elevado valor de R^2 , destacando mais uma vez os inconvenientes provocados com esta análise.

Deve-se enfatizar que as constantes de taxa obtidas a partir do ajuste de cada curva são apenas constantes empíricas sem significado físico-químico e são, provavelmente, constantes que agrupam efeitos de reação e difusão em condições experimentais específicas, fornecendo

poucas informações sobre os mecanismos de adsorção (HU *et al.*, 2018). O método de estimação simultânea que combina modelos cinéticos e de isothermas aumenta as informações a respeito do sistema pois consegue prever o comportamento da adsorção em condições de não equilíbrio e de equilíbrio dinâmico, em uma ampla gama de condições operacionais de m , C_0 e V . Ainda, é possível agregar no mesmo procedimento apresentados neste trabalho mais modelos, que descrevem, por exemplo, o comportamento termodinâmico do sistema, e assim com um único modelo retirar informações cinéticas, de equilíbrio e termodinâmicas.

Então, o procedimento de estimação simultânea é novamente aplicado. Os parâmetros obtidos com os modelos gerados pela Metodologia 1 foram usados para construir gráficos de C_e versus q_e e C_t versus t , conforme mostrado nas Figuras 36 a 39.

Figura 36 – Ajuste dos modelos de isothermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.

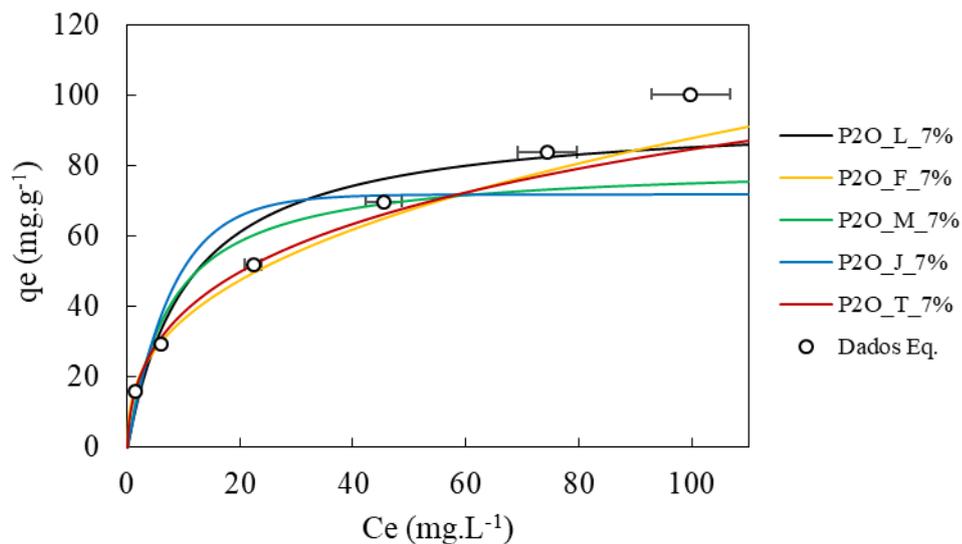
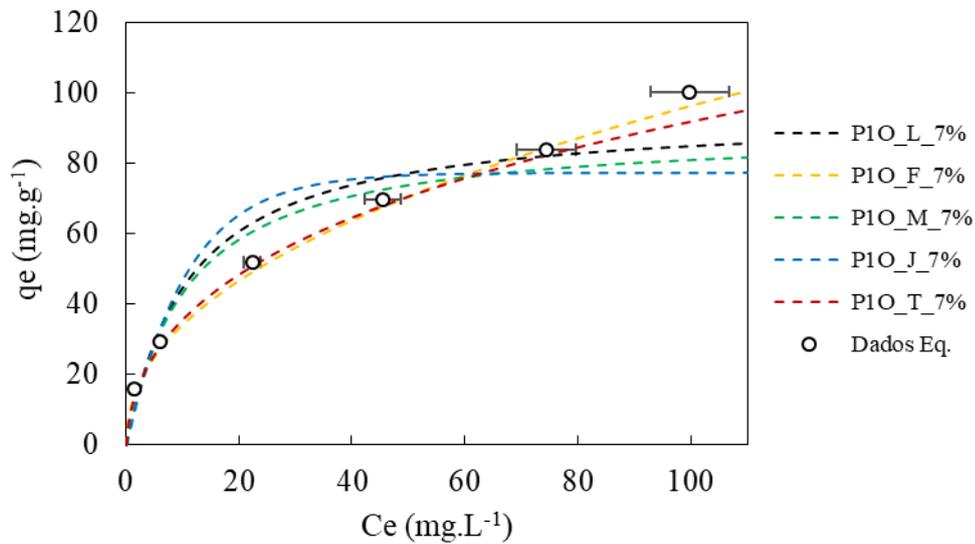


Figura 37 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.



Para os parâmetros cinéticos foram gerados gráficos de C_t versus t de cada perfil de concentração. As Figuras 38 e 39 representa os vários ajustes aplicados ao perfil de concentração inicial igual a 250 mg.L^{-1} . Para as demais cinéticas, tais gráficos são apresentados no Apêndice B, em que é possível observar resultados análogos.

Figura 38 – Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA.

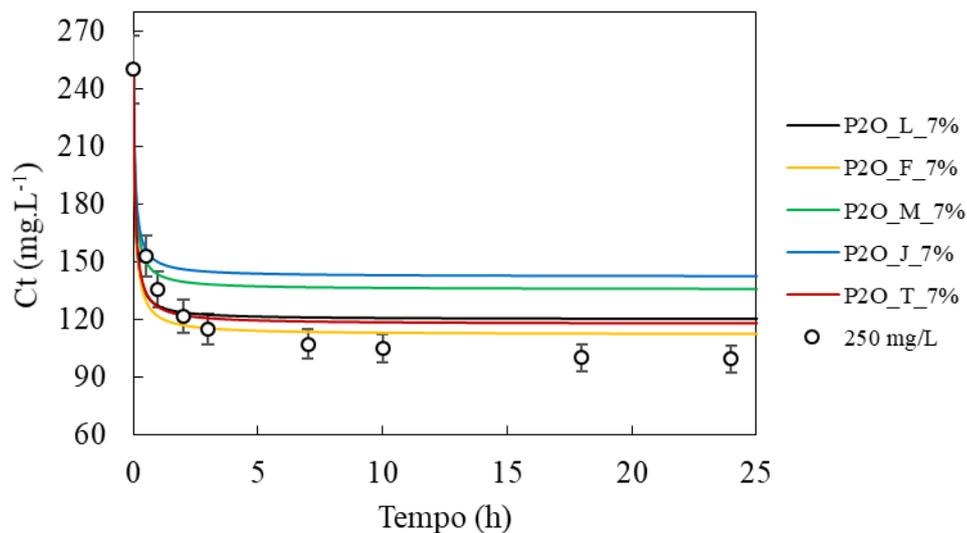
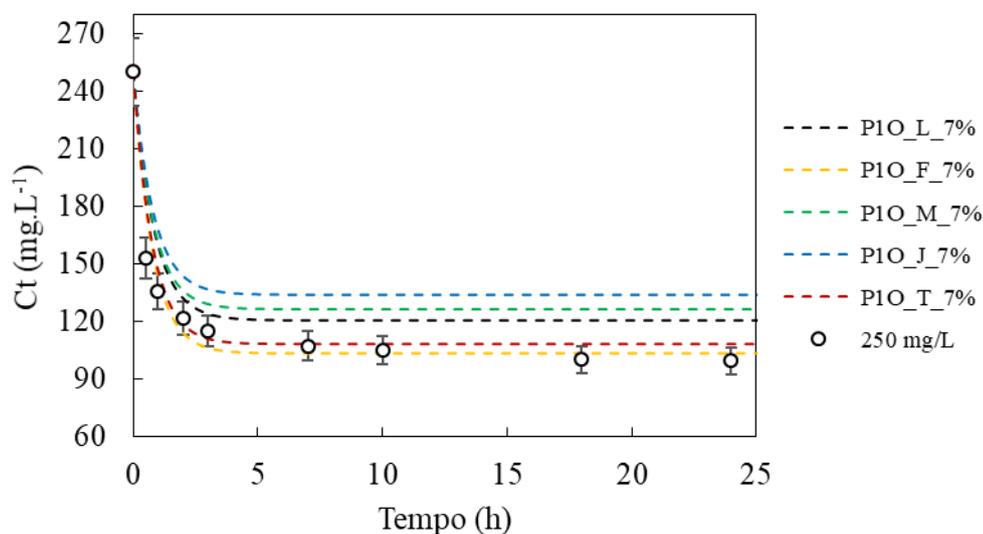


Figura 39 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA.



As soluções obtidas a partir dos diferentes modelos combinados são comparadas para esclarecer a validade da abordagem. Tais resultados podem ser conferidos nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_7%” gerados pela Metodologia 1.

P2O_iso_7%					
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_2 \pm \varepsilon$ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,20135 \pm 0,35582	0,14725 \pm 0,04019	0,17868 \pm 0,2557	0,18516 \pm 0,40432	0,15666 \pm 0,06137
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g^{-1})	94,3437 \pm 5,63535	15,2204 \pm 1,75655	160,807 \pm 113,612	71,7428 \pm 27,4465	603,68 \pm 4612,78
$b \pm \varepsilon$ (L.mg^{-1})	0,09232 \pm 0,06457	-	0,06649 \pm 0,0996	0,12408 \pm 0,15336	1,01621 \pm 0,79324
$I \pm \varepsilon$	-	-	5,3E-11 \pm 0,24489	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,38070 \pm 0,03426	-	-	0,1850 \pm 0,30346
P_{abs}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi^2 \text{ inf.}$	28,3662	28,3662	27,5746	28,3662	27,5746
F_{obj}	771,422	144,327	649,38	1005,18	191,56
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>65,4102</u>	<u>65,4102</u>	<u>64,2015</u>	<u>65,4102</u>	<u>64,2015</u>

Observa-se que nenhum modelo P2O da Tabela 19 consegue descrever os dados experimentais da adsorção B/CA com precisão. Resultado semelhante é mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_7%” gerados pela Metodologia 1.

P1O_iso_7%					
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_1 \pm \varepsilon$ (h^{-1})	1,20818 $\pm 0,59174$	1,30897 $\pm 0,23646$	1,26692 $\pm 0,63928$	1,23602 $\pm 0,95442$	1,30652 $\pm 0,24375$
$q_{max} \pm \varepsilon$ ($mg.g^{-1}$)	94,0745 $\pm 8,9253$	12,1783 $\pm 1,27485$	178,608 $\pm 107,219$	77,3216 $\pm 24,8916$	600,04 $\pm 5094,1$
$b \pm \varepsilon$ ($L.mg^{-1}$)	0,09078 $\pm 0,03167$	-	0,04692 $\pm 0,04709$	0,09368 $\pm 0,06878$	0,82955 $\pm 0,61948$
$I \pm \varepsilon$	-	-	6,0E-10 $\pm 0,29438$	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,44869 $\pm 0,03744$	-	-	0,15941 $\pm 0,29393$
P_{abs}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi^2 \text{ inf.}$	28,3662	28,3662	27,5746	28,3662	27,5746
F_{obj}	477,568	163,444	460,73	735,738	165,655
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>65,4102</u>	<u>65,4102</u>	<u>64,2015</u>	<u>65,4102</u>	<u>64,2015</u>

A análise comparativa realizada anteriormente com os modelos oriundos da Metodologia 1 são refeitas adicionando a consideração de que os coeficientes da taxa são funções de outras variáveis. A Figura 40 apresenta os ajustes dos modelos gerados pela Metodologia 2 aos dados de equilíbrio de adsorção de Y28/OG.

Figura 40 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.

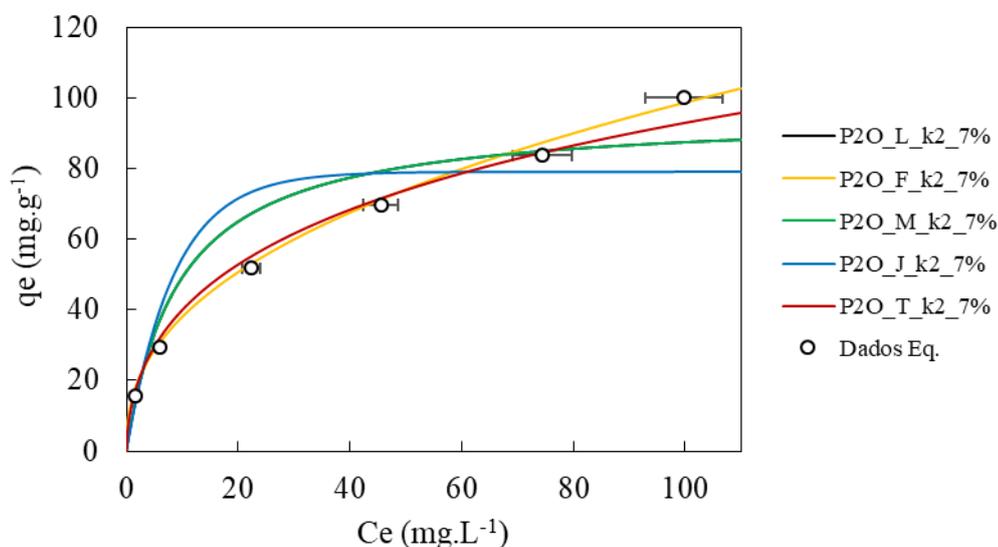
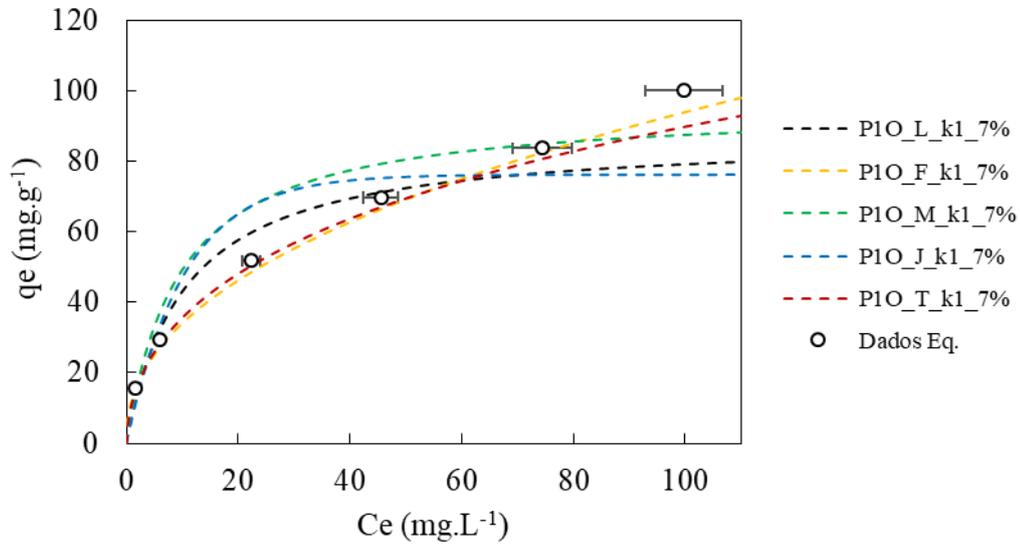


Figura 41 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de equilíbrio do sistema B/CA.



As Figuras 42 e 43 representa os vários ajustes aplicados ao perfil de concentração inicial igual a 250 mg.L⁻¹. Para as demais cinéticas, tais gráficos são apresentados no Apêndice B, em que é possível observar resultados análogos.

Figura 42 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA.

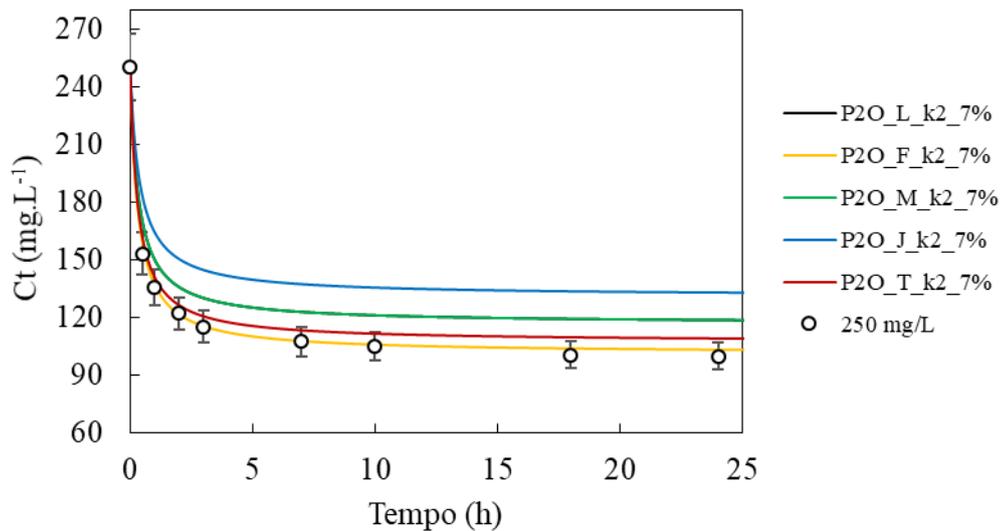
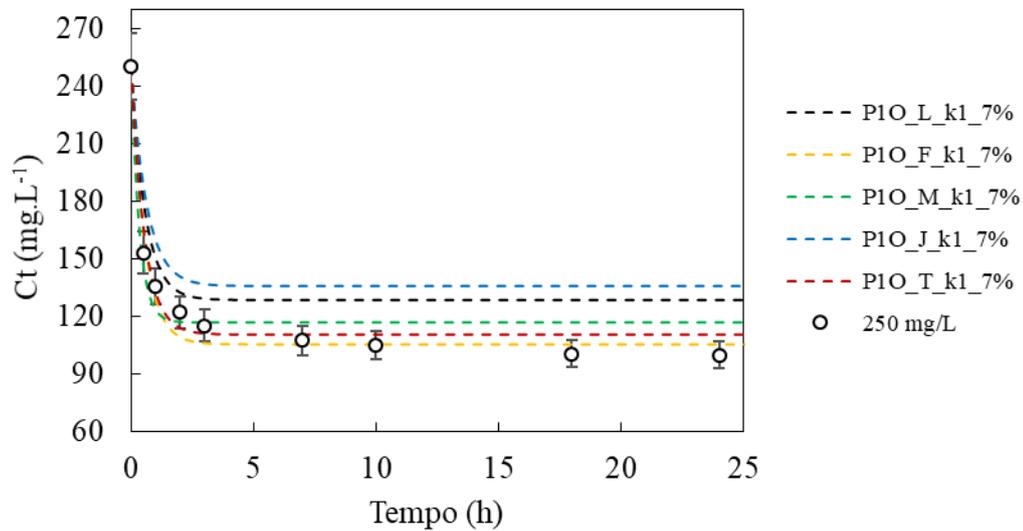


Figura 43 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema B/CA.



As Tabelas 21 e 22 apresentam os resultados das estimações com o procedimento `cin_iso_k_err` que foram mostrados nos gráficos de cinética e isoterma das Figuras 40 a 43.

Tabela 21 - Parâmetros dos modelos combinados “P2O_iso_k2_7%” gerados pela Metodologia 2.

	P2O_iso_k2_7%				
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_a \pm \varepsilon$	1,00E-08 $\pm 0,02835$	0,00082 $\pm 0,00041$	1,3E-09 $\pm 0,03252$	-0,0018 $\pm 0,04467$	0,00124 $\pm 0,00691$
$k_d \pm \varepsilon$	3,01354 $\pm 6,27842$	2,94243 $\pm 0,18186$	3,01436 $\pm 11,6938$	3,29361 $\pm 9,6324$	2,2571 $\pm 4,59095$
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g^{-1})	95,9944 $\pm 3,60365$	14,6238 $\pm 0,24625$	191,984 $\pm 34,7035$	79,3112 $\pm 25,8638$	400,00 $\pm 557,936$
$b \pm \varepsilon$ (L.mg^{-1})	0,10555 $\pm 0,04108$	-	0,05276 $\pm 0,02394$	0,11735 $\pm 0,10676$	0,88587 $\pm 0,14811$
$I \pm \varepsilon$	-	-	1,10E-09 $\pm 0,18567$	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,41448 $\pm 0,00575$	-	-	0,19374 $\pm 0,06711$
P_{abs}	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,8919
$\chi^2 \text{ inf.}$	25,2145	<u>25,2145</u>	24,433	25,2145	<u>24,433</u>
F_{obj}	374,751	18,9798	374,751	627,358	37,1843
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>60,5606</u>	60,5606	<u>59,3417</u>	<u>60,5606</u>	<u>59,3417</u>

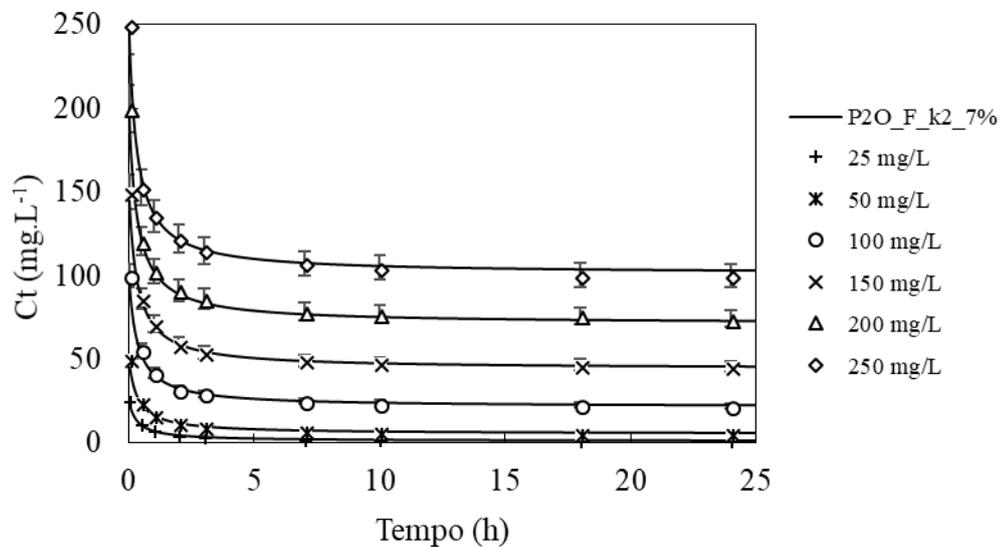
Tabela 22 - Parâmetros dos modelos combinados “P1O_iso_k1_7%” gerados pela Metodologia 2.

	P1O_iso_k1_7%				
	Langmuir	Freundlich	Moreau	Jovanovic	Tóth
$k_a \pm \varepsilon$	0,0024 $\pm 0,01331$	0,00272 $\pm 0,00458$	2,4E-09 $\pm 0,03251$	0,00176 $\pm 0,0200$	0,0029 $\pm 0,0048$
$k_d \pm \varepsilon$	1,11553 $\pm 0,93087$	1,13119 $\pm 0,32059$	3,01382 $\pm 11,6901$	1,12613 $\pm 1,47612$	1,11858 $\pm 0,32799$
$q_{\max} \pm \varepsilon$ (mg.g^{-1})	87,5127 $\pm 23,4231$	12,3497 $\pm 1,2405$	191,986 $\pm 34,699$	76,1784 $\pm 25,4245$	600,00 $\pm 4715,83$
$b \pm \varepsilon$ (L.mg^{-1})	0,09716 $\pm 0,05845$	-	0,05277 $\pm 0,02394$	0,09604 $\pm 0,0731$	0,85117 $\pm 0,59523$
$I \pm \varepsilon$	-	-	1,0E-10 $\pm 0,18563$	-	-
$n \pm \varepsilon$	-	0,44117 $\pm 0,03638$	-	-	0,16201 $\pm 0,27536$
P_{abs}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi^2 \text{ inf.}$	25,2145	25,2145	24,4330	25,2145	24,4330
F_{obj}	447,204	151,791	374,751	727,034	151,549
$\chi^2 \text{ sup.}$	<u>60,5606</u>	<u>60,5606</u>	<u>59,3417</u>	<u>60,5606</u>	<u>59,3417</u>

Os resultados mostraram que, os modelos P1O_iso_k1_7% não são adequados para descrever os dados cinéticos de adsorção de B em CA. Podendo ser constatado pelos valores da função objetivo, muito superior ao limite superior da distribuição chi quadrado. Além disso, pode-se observar que para todos os casos, os modelos apresentam probabilidade nula.

Portanto, a comparação das curvas de cinética obtidas experimentalmente, em diferentes condições de concentração inicial de soluto, com as curvas simuladas mostrou que o modelo combinado P2O_F_k2_7% pode ser o mais provável para o estudo desses sistemas. O ajuste dos dados cinéticos e de equilíbrio a esse modelo é mostrados nas Figuras 44 e 45.

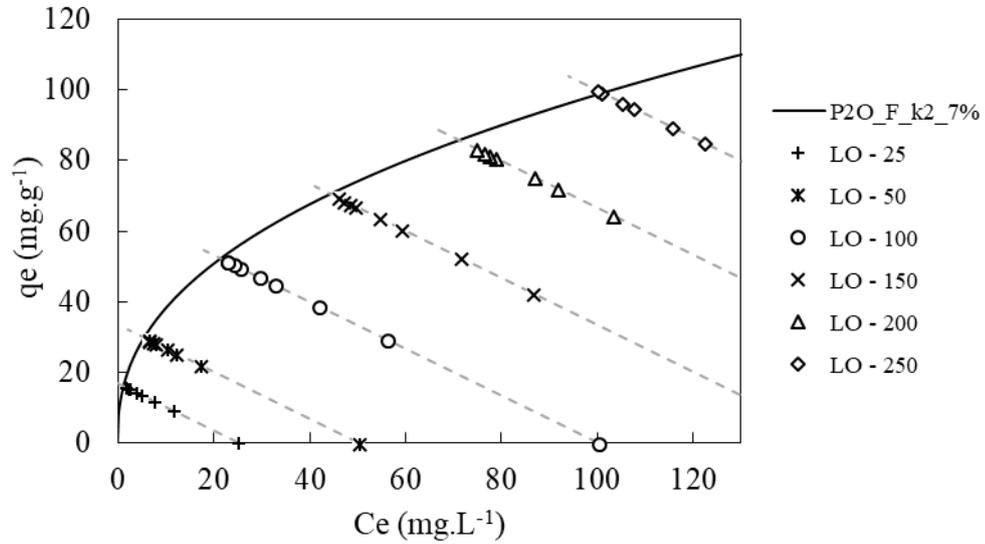
Figura 44 - Ajustes do modelo combinados P2O_F_k2_7% considerado adequado em representar os dados cinéticos de adsorção de B em CA.



Foi apresentado uma razão de velocidade cerca 3588 mais rápida para a adsorção de moléculas de B em CA que para a dessorção. Isso sugere que os fenômenos de difusão externa são mais predominantes que os de difusão interna, indicando uma aglomeração de moléculas de soluto mais evidenciada na superfície, o que está de acordo com a equação isotérmica para adsorção em múltiplas camadas.

Em sistemas dinâmicos, como é o caso de uma cinética, as medidas experimentais são correlacionadas, ao passo que a medida posterior sempre é influenciada pela anterior, e assim sucessivamente, de tal modo que as flutuações experimentais também são munidas de correlações. Este fato é desprezado nos procedimentos de estimação a fim de simplificação, porém, com a amplitude do erro utilizado no procedimento espera-se sobrepor as correlações experimentais.

Figura 45 - Ajuste do modelo combinado P2O_F_k2_7% considerado adequado em representar os dados de equilíbrio de adsorção de B em CA, e linhas de operações correspondente a cinética.



Observa-se que o parâmetro n da isoterma de Freundlich apresentado na Tabela 21 possui valor positivo, logo, é possível dizer que o sistema estudado apresenta comportamento favorável e com o adsorvente de superfície heterogênea.

Por fim, são apresentadas as comparações entre os valores dos parâmetros k_1 e k_2 estimados para cada curva cinética e os calculados com as correlações (Figuras 46 e 47).

Figura 46 - Coeficiente da taxa (k_1) de sistema B/CA estimados pela abordagem C.

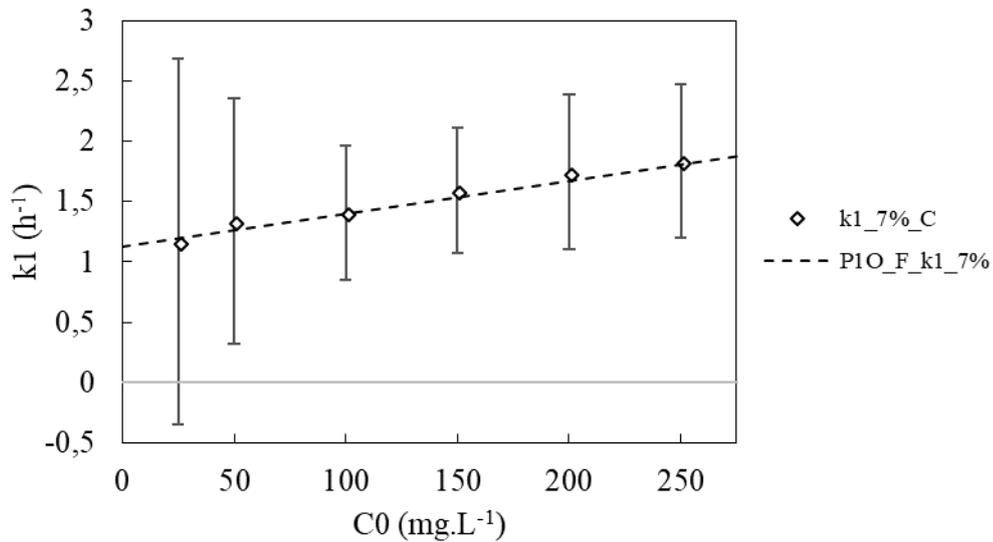
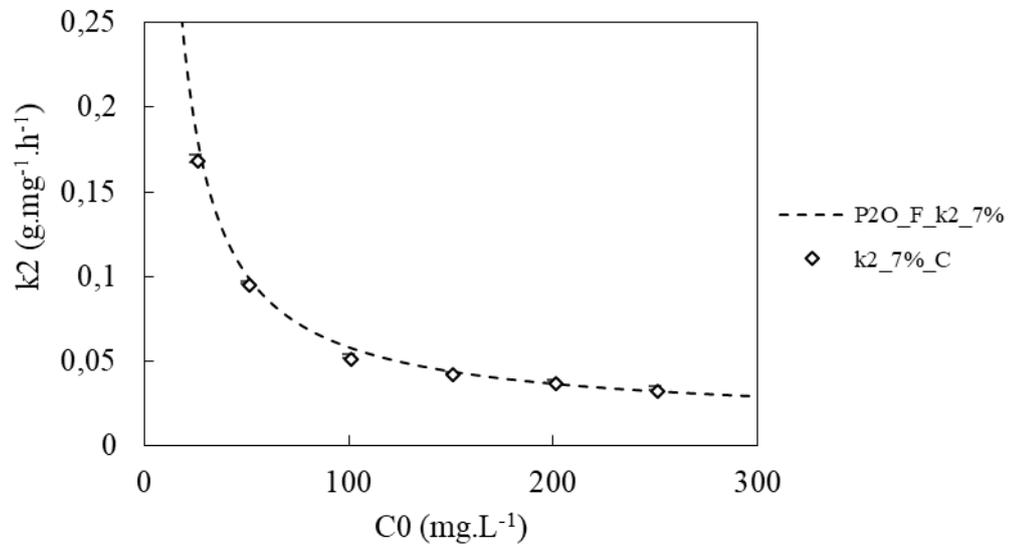


Figura 47 - Coeficiente da taxa (k_2) de sistema B/CA estimados pela abordagem C.

É notório que os modelos que descrevem o comportamento de k_1 e k_2 com a concentração inicial, descritos pelas Equações 27 e 28 apresentam uma boa representatividade com os valores oriundos da modelagem individual das curvas cinéticas, indicando mais uma vez que o coeficiente da taxa de adsorção, tratado comumente como uma “constante” de fato é uma função de C_0 .

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado e aplicado o procedimento de estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de um sistema de adsorção em batelada, comparando-o com o procedimento tradicional.

A primeira análise consistiu em realizar a estimação dos parâmetros levando em conta as variáveis de entrada e saída reais (medidas experimentalmente), além de comparar com o procedimento tradicional apresentado na literatura, que é fazer o uso da quantidade adsorvida como variável de saída. Desta forma foi possível mostrar que a abordagem comumente adotada pela literatura, conduz a ajustes mais pobres e perturba a estrutura de erro das variáveis provocando modificações na ordem de grandeza das incertezas dos parâmetros, comportamento este, que não ocorreu ao utilizar as variáveis de entrada e saída medidas experimentalmente, mostrando com isso a importância de ser realizado um procedimento de estimação de forma correta.

Em seguida, de modo a sanar outra problemática em trabalhos da literatura, foi proposto e avaliado o procedimento de estimação simultânea de parâmetros de cinética e isoterma de adsorção. Além disso, também foi avaliada simultaneamente, uma outra forma de expressar os termos relacionados as constantes cinéticas, mostrando a dependência da concentração inicial do soluto e outros parâmetros cinéticos. Com base nessa abordagem, foi possível realizar a estimação simultânea dos parâmetros de cinética e isoterma de adsorção em um único modelo. Vale ressaltar, que ao comparar com a metodologia tradicional, a quantidade de parâmetros deveriam ser 12, enquanto que o procedimento proposto, permitiu uma redução para 4 parâmetros.

Desse modo, espera-se que a metodologia proposta possa ser explorada com mais profundidade em outras aplicações, tal como, servir como base no desenvolvimento de novos trabalhos na área, inspirando outras pesquisas a abordar o problema da mesma forma.

Entretanto, ainda há muito a fazer e contribuir com estes cenários, assim, são mostradas a seguir algumas sugestões de trabalhos futuros.

- Realizar experimentos para validar os procedimentos propostos.
- Realizar o planejamento de experimentos para discriminação de modelos de cinética e isotermas de adsorção, utilizando a estimação simultânea.
- Incluir o efeito da temperatura para obter os parâmetros termodinâmicos, durante o procedimento de estimação simultânea.

APÊNDICE A

As Figuras 48 a 55 referem-se aos ajustes dos modelos combinados de cinética e isotermas gerados pela Metodologias 1 e 2 aplicados aos dados experimentais do Estudo de Caso 1.

Figura 48 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

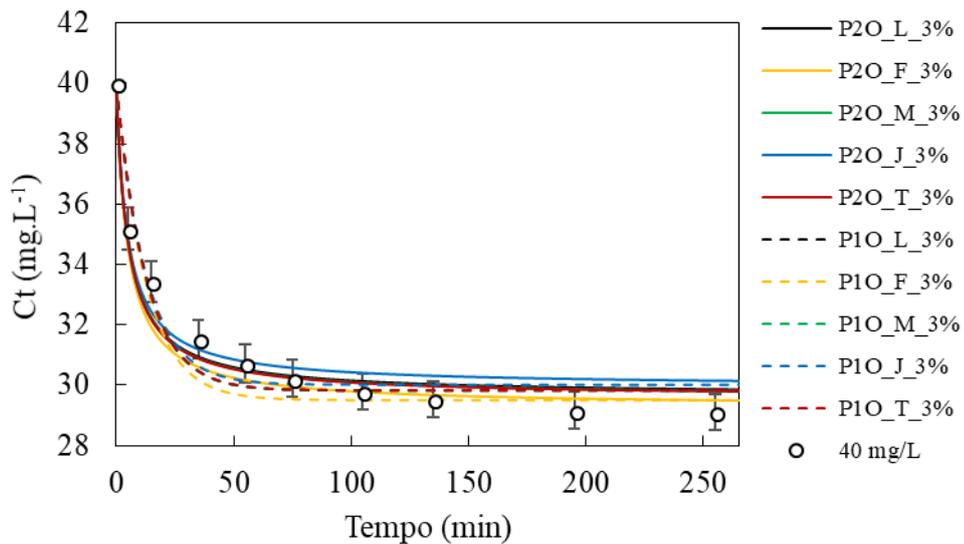


Figura 49 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

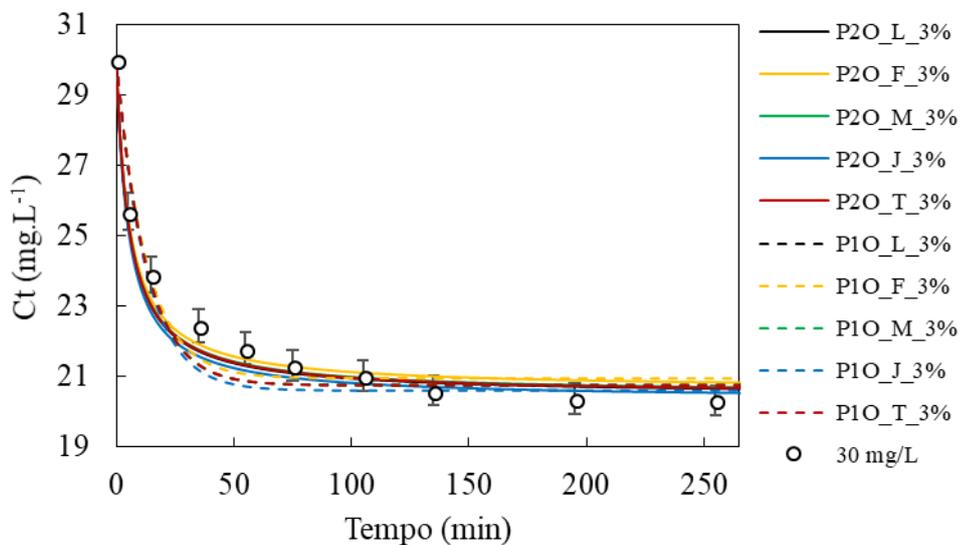


Figura 50 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

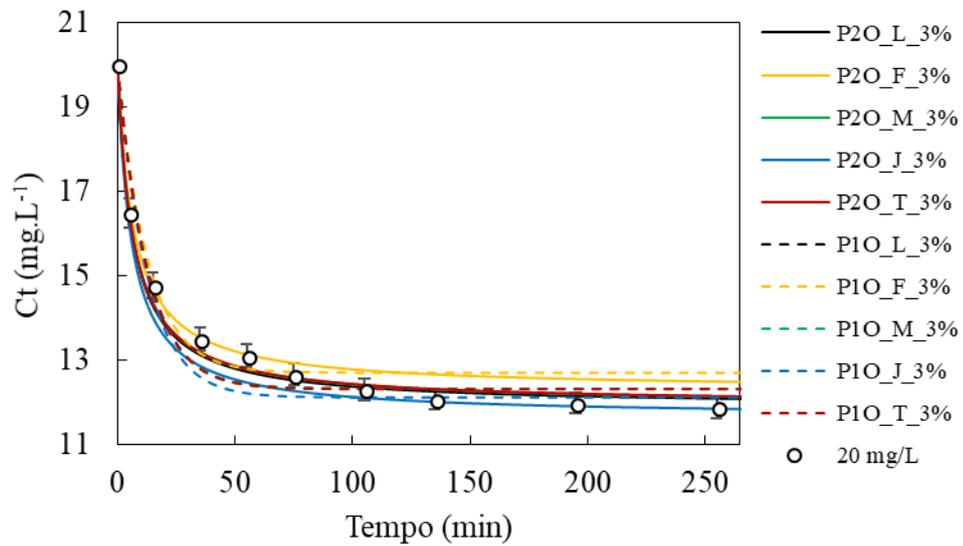


Figura 51 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

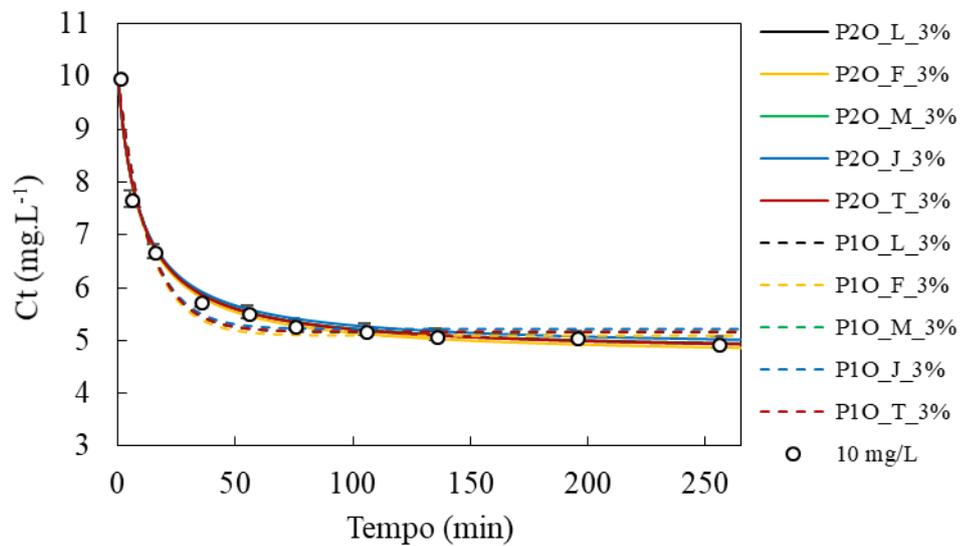


Figura 52 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

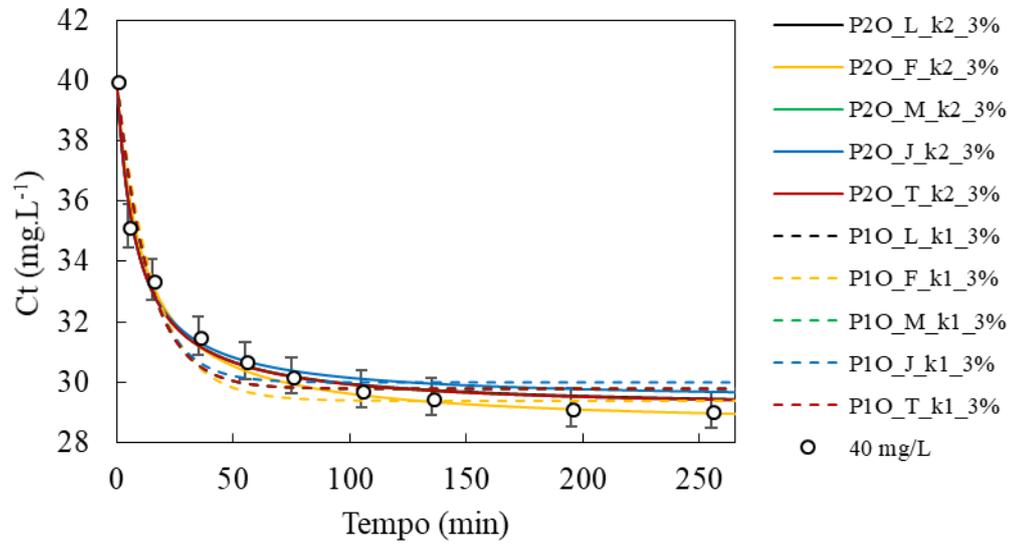


Figura 53 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

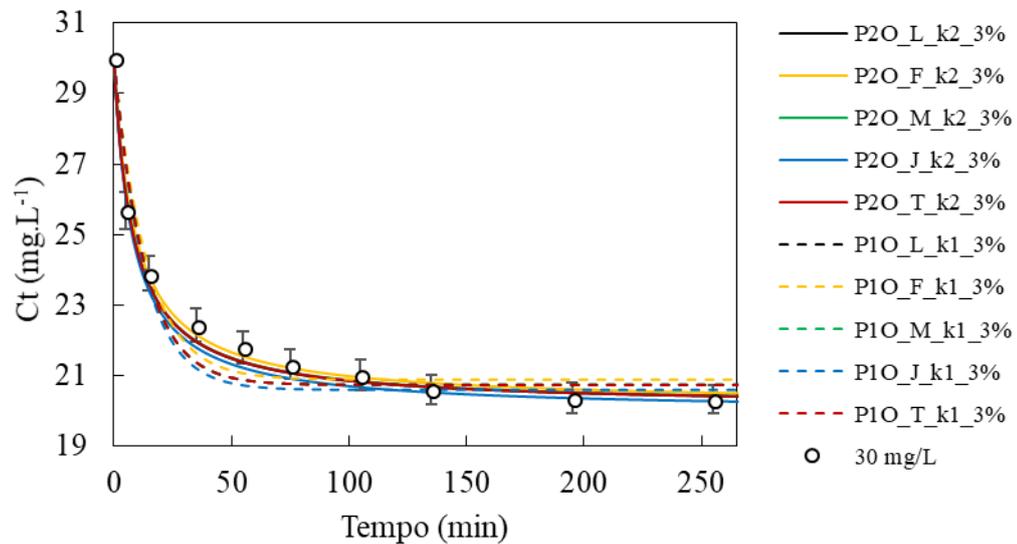


Figura 54 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

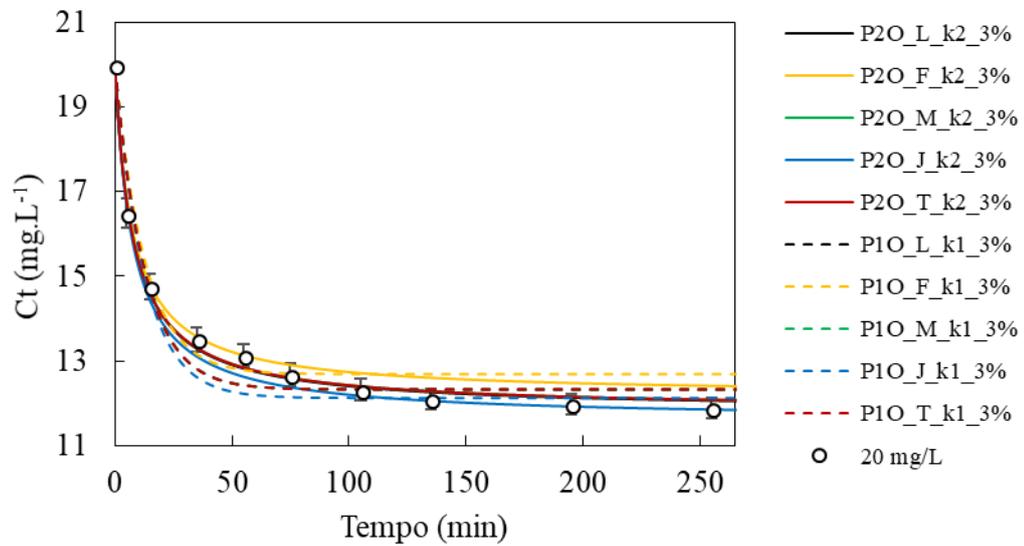
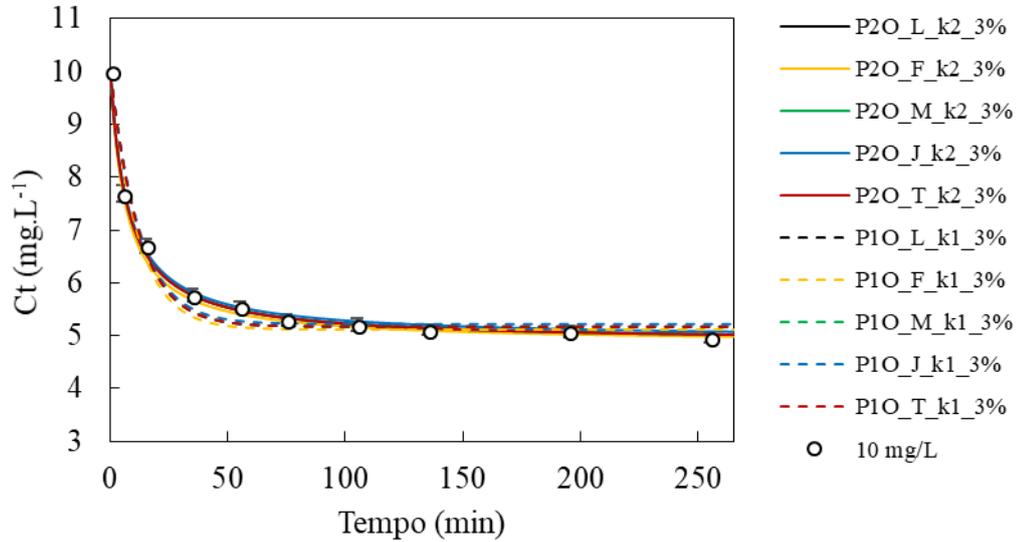


Figura 55 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.



APÊNDICE B

As Figuras 56 a 65 referem-se aos ajustes dos modelos combinados de cinética e isotermas gerados pela Metodologias 1 e 2 aplicados aos dados experimentais do Estudo de Caso 2.

Figura 56 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

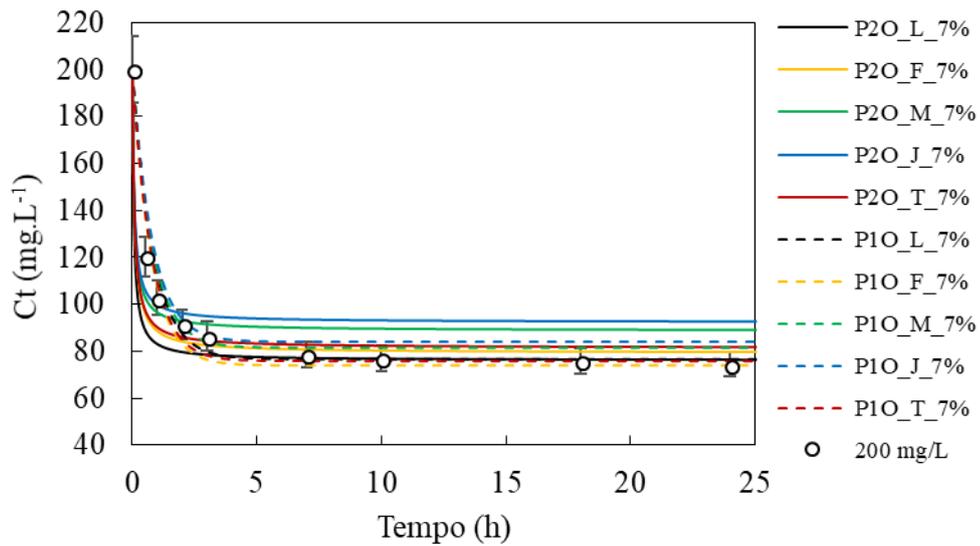


Figura 57 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

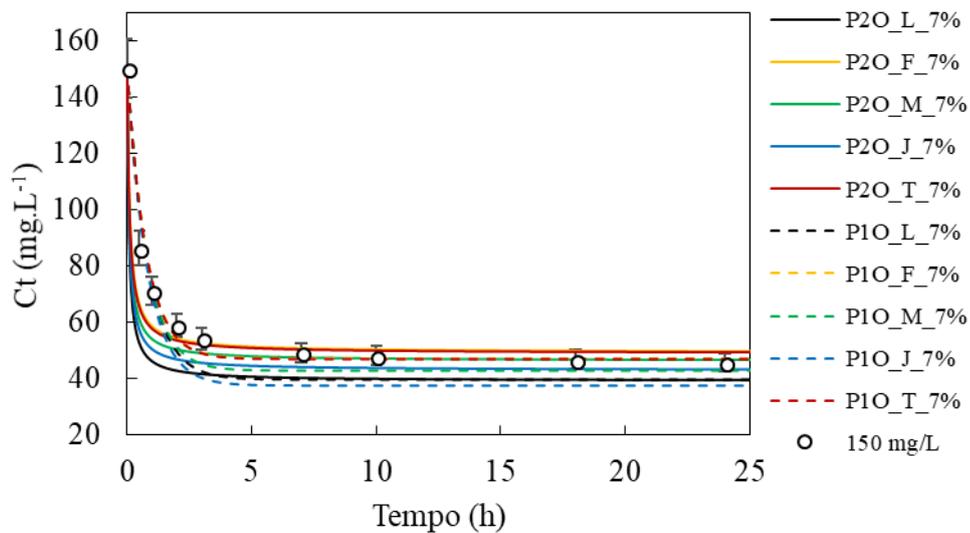


Figura 58 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

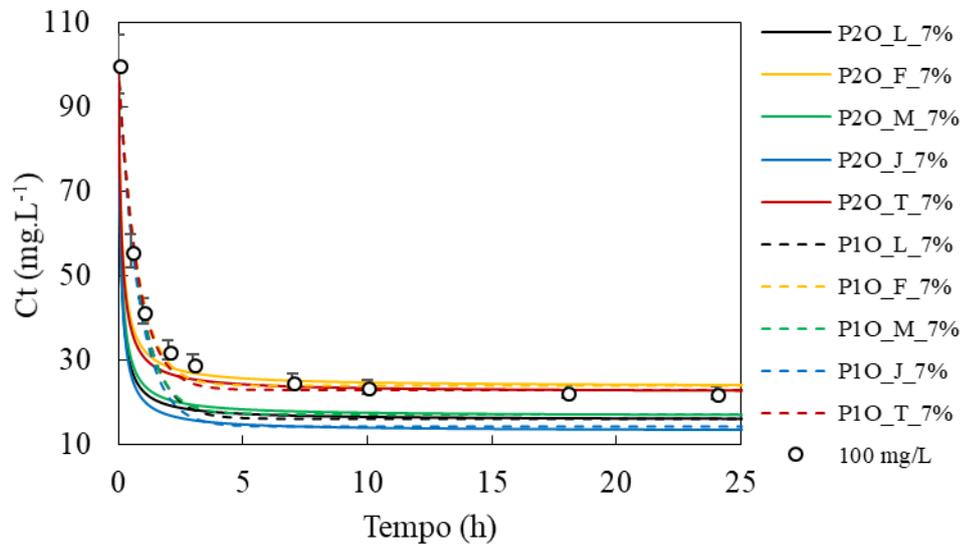


Figura 59 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

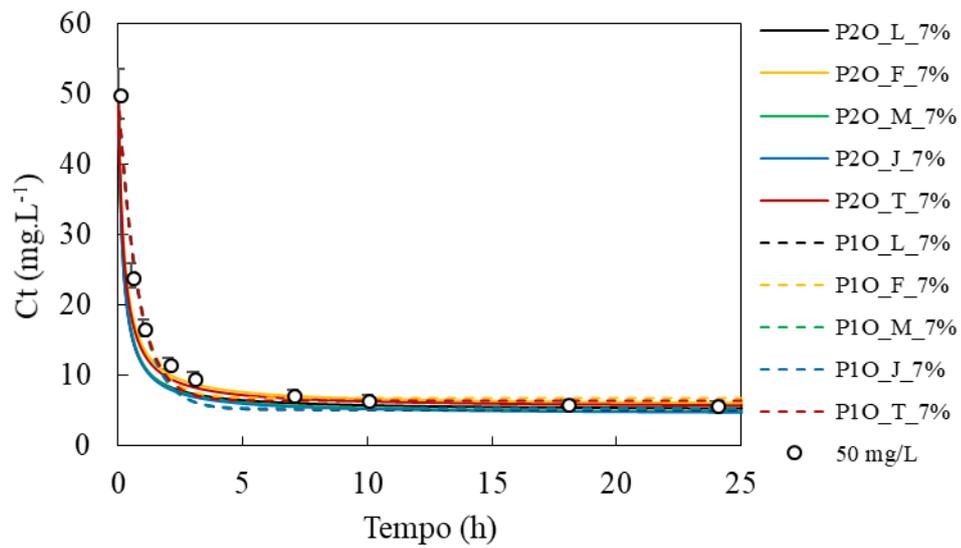


Figura 60 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 1, aos dados de cinética de $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

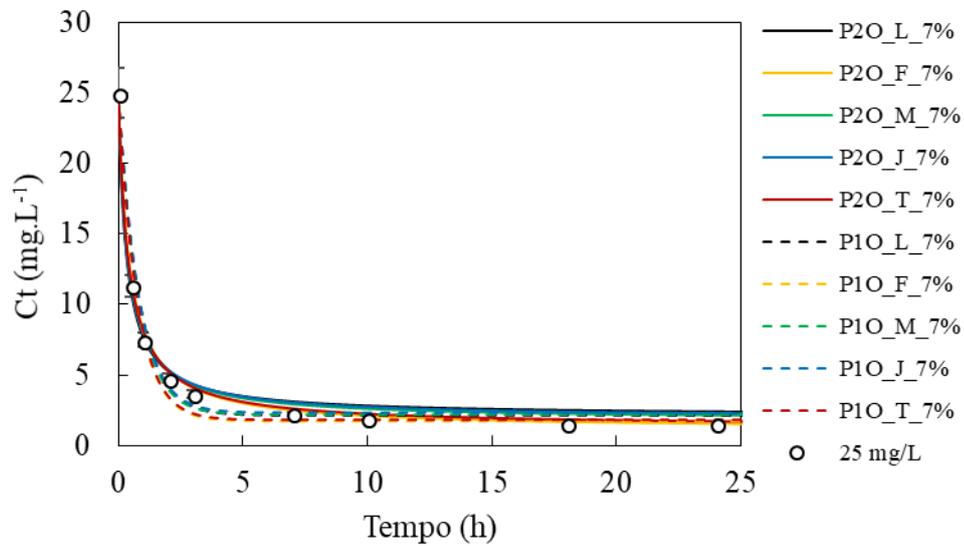


Figura 61 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

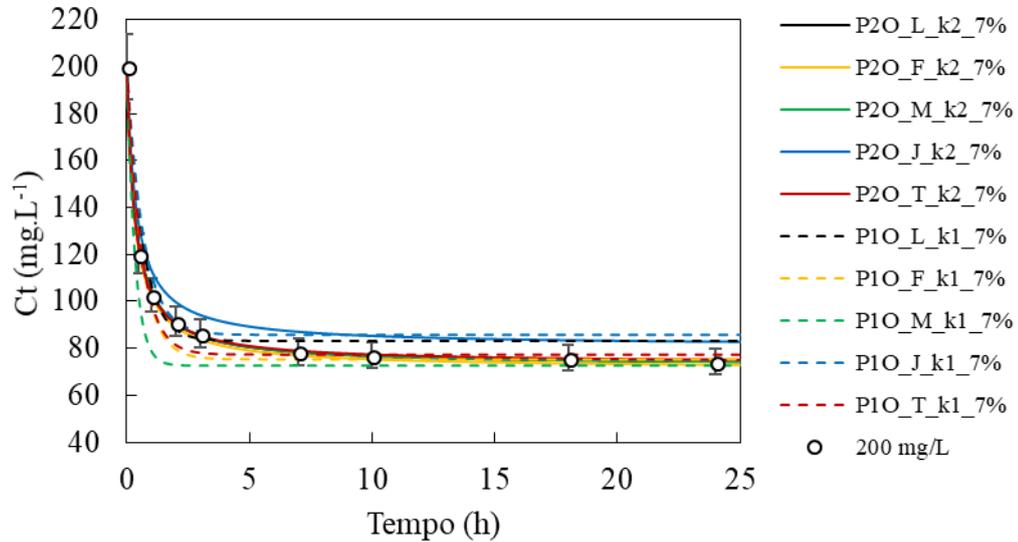


Figura 62 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

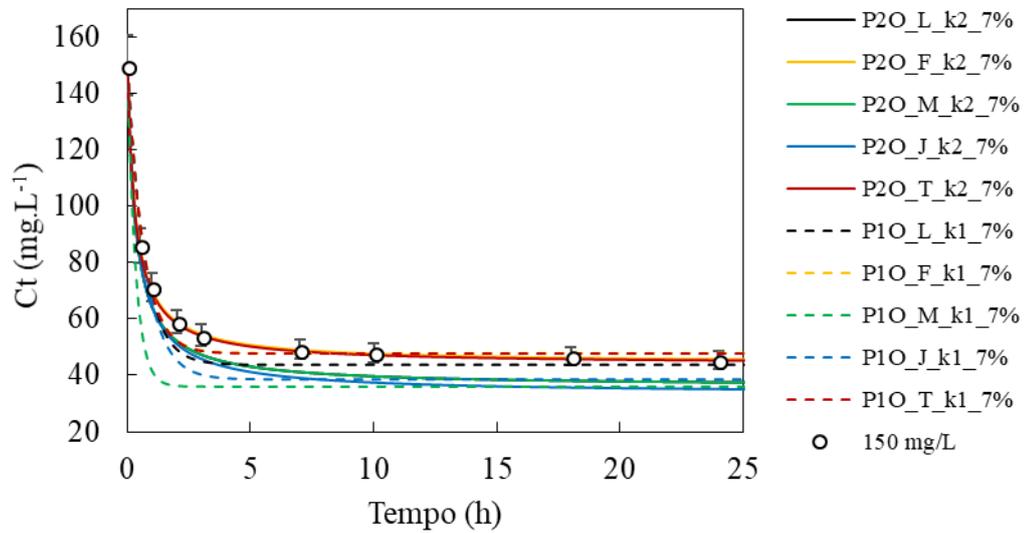


Figura 63 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

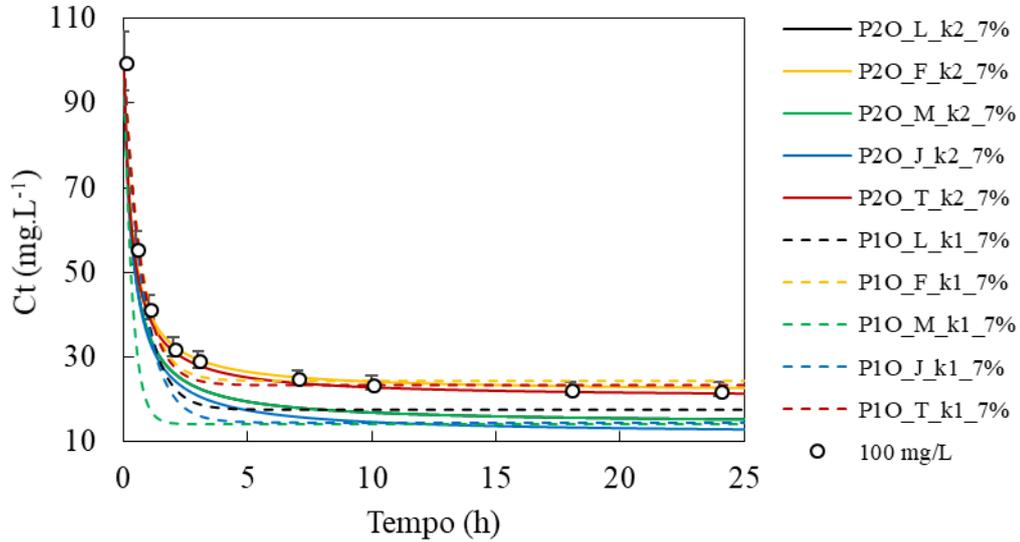


Figura 64 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.

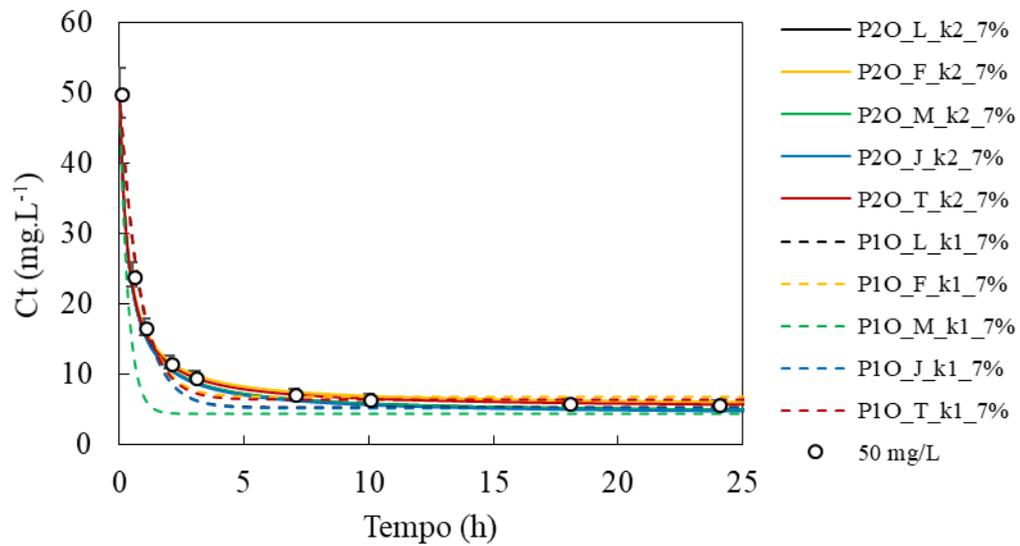
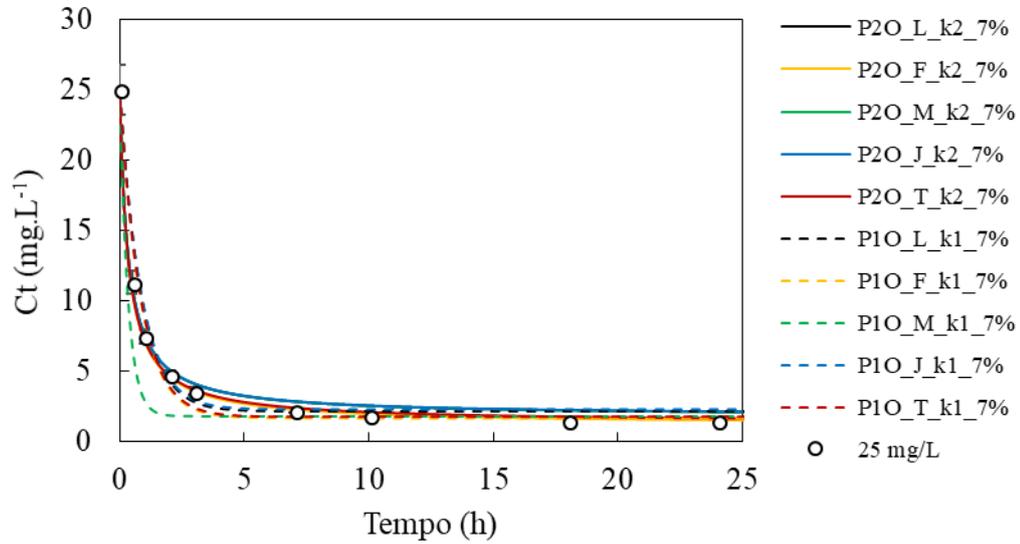


Figura 65 - Ajuste dos modelos de isotermas combinados com o modelo de P2O e P1O, gerados pela Metodologia 2, aos dados de cinética de $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sistema Y28/OG.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M.; MANZOOR, K.; VENKATACHALAM, P.; IKRAM, S. Kinetic and thermodynamic evaluation of adsorption of Cu(II) by thiosemicarbazide chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 910-919, 2016.
- AHMED, M. J.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 778-784, 2017.
- ARUMUGAM, M. S.; RAO, M. V. C. On the performance of the particle swarm optimization algorithm with various inertia weight variants for computing optimal control of a class of hybrid systems. **Discrete Dynamics in Nature and Society**, v. 2006, 2006.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.
- BADAWI, M. A.; NEGM, N. A.; ABOU KANA, M. T. H.; HEFNI, H. H.; ABDEL MONEEM, M. M. Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 465-476, 2017.
- BENHOURIA, A.; ISLAM, M. A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; HAMEED, B. H. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 621-630, 2015.
- BOUDRAHEM, N.; DELPEUX-OULDRIANE, S.; KHENNICHE, L.; BOUDRAHEM, F.; AISSANI-BENISSAD, F.; GINEYS, M. Single and mixture adsorption of clofibrac acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, n. Supplement C, p. 544-559, 2017.
- CALAGUI, M. J. C.; SENORO, D. B.; KAN, C.-C.; SALVACION, J. W. L.; FUTALAN, C. M.; WAN, M.-W. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 120-126, 2014.
- CAO, C.-Y.; LIANG, C.-H.; YIN, Y.; DU, L.-Y. Thermal activation of serpentine for adsorption of cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, p. 222-229, 2017.
- CASSOL, G. O.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; JÚNIOR, J. B. S.; PINTO, J. C. Statistical Evaluation of Non-Linear Parameter Estimation Procedures for Adsorption Equilibrium Models. **Adsorption Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 257-273, 2014.
- CHENG, Z.-L.; LI, Y.-X.; LIU, Z. Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 255-263, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135-224, 2001.

DE LUNA, M. D. G.; FLORES, E. D.; GENUINO, D. A. D.; FUTALAN, C. M.; WAN, M.-W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 646-653, 2013.

FREUNDLICH, H. M. F. Uber die Adsorption in Losungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GAO, H.; ZHAO, S.; CHENG, X.; WANG, X.; ZHENG, L. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 84-90, 2013.

GRAY, R. A. L.; DOCHERTY, P. D.; FISK, L. M.; MURRAY, R. A modified approach to objective surface generation within the Gauss-Newton parameter identification to ignore outlier data points. **Biomedical Signal Processing and Control**, v. 30, p. 162-169, 2016.

GUO, J.; ZHAI, Z.; WANG, L.; WANG, Z.; WU, J.; ZHANG, B.; ZHANG, J. Dynamic and thermodynamic mechanisms of TFA adsorption by particulate matter. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 175-183, 2017.

GUO, Z.-C.; CHEN, L.-P.; CHEN, W.-H. Estimation of kinetic parameters from adiabatic calorimetric data by a hybrid Particle Swarm Optimization method. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 273-279, 2017.

GUSTAFSSON, J. P.; AKRAM, M.; TIBERG, C. Predicting sulphate adsorption/desorption in forest soils: Evaluation of an extended Freundlich equation. **Chemosphere**, v. 119, p. 83-89, 2015.

HU, Q.; WANG, Q.; FENG, C.; ZHANG, Z.; LEI, Z.; SHIMIZU, K. Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 20-25, 2018.

IDRIS, S. A. M. Adsorption, kinetic and thermodynamic studies for manganese extraction from aqueous medium using mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 440, p. 84-90, 2015.

JIANG, F.; DINH, D. M.; HSIEH, Y.-L. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, n. Supplement C, p. 286-294, 2017.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. *Neural Networks*, 1995. Proceedings., IEEE International Conference on, 1995. p.1942-1948 vol.4.

KONICKI, W.; ALEKSANDRZAK, M.; MIJOWSKA, E. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 35-49, 2017.

KONICKI, W.; SIBERA, D.; MIJOWSKA, E.; LENDZION-BIELUŃ, Z.; NARKIEWICZ, U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, n. Supplement C, p. 152-160, 2013.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 277-279, 2006.

LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Stockholm: Handlingar. Bihang**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids—part I: solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1918.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. **Adsorption and Ion Exchange: Perry's Chemical Engineer's Handbook**. US: McGraw-Hill: 1997.

LI, M.; LI, M.-Y.; FENG, C.-G.; ZENG, Q.-X. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 1063-1069, 2014.

LI, T.-T.; LIU, Y.-G.; PENG, Q.-Q.; HU, X.-J.; LIAO, T.; WANG, H.; LU, M. Removal of lead(II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 189-197, 2013.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; PENG, X.; WANG, J.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, S.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361-368, 2013.

LOPICIC, Z. R.; STOJANOVIĆ, M. D.; KALUĐEROVIĆ RADOIČIĆ, T. S.; MILOJKOVIĆ, J. V.; PETROVIĆ, M. S.; MIHAJLOVIĆ, M. L.; KIJEVČANIN, M. L. J. Optimization of the process of Cu(II) sorption by mechanically treated *Prunus persica* L. - Contribution to sustainability in food processing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 95-105, 2017.

MASOUMI, A.; GHAEMY, M. Removal of metal ions from water using nanohydrogel tragacanth gum-g-polyamidoxime: Isotherm and kinetic study. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 206-215, 2014.

MIYABE, K.; GUIOCHON, G. Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 26, p. 155-173, 2003.

NJOKU, V. O.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, n. Supplement C, p. 172-180, 2014.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J. **ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos**. PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brazil. 1993

OSMARI, T. A.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO, J. B.; PINTO, J. C. Statistical Analysis of Linear and Non-Linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 5, p. 433-458, 2013.

PROLA, L. D. T.; MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; DE SOUZA, F. E.; GALLY, C. R.; LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; DIAS, S. L. P.; CALVETE, T. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 166-175, 2013.

QI, P.; PICHLER, T. Competitive adsorption of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) onto ferrihydrite in multi-component systems: Implications for mobility and distribution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 330, p. 142-148, 2017.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

REN, Y.; ABBOOD, H. A.; HE, F.; PENG, H.; HUANG, K. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 300-311, 2013.

RODRIGUES, E. C.; BEZERRA, B. T. C.; FARIAS, B. V.; ADRIANO, W. S.; VIEIRA, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; SILVA, I. J. Adsorption of Cellulase Isolated from *Aspergillus Niger* on Chitosan/Alginate Particles Functionalized with Epichlorohydrin. **Adsorption Science & Technology**, v. 31(1), p. 17-34, 2013.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 41-48, 2011.

SCHIMIDT-TRAUB, H. **Preparative Chromatography: of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents**. Germany: Wiley, 2005.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542-1552, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais - Volume I: Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. 2007.

SEVERO JUNIOR, J. B. **Avaliação de técnicas de planejamento de experimentos no reconhecimento do equilíbrio de adsorção em sistemas cromatográficos**. 2011. 305 Tese de Doutorado Programa de Pós-graduação Em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio De janeiro.

TANG, L.; CAI, Y.; YANG, G.; LIU, Y.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; LI, S.; WANG, J.; ZHANG, S.; FANG, Y.; HE, Y. Cobalt nanoparticles-embedded magnetic ordered mesoporous carbon for highly effective adsorption of rhodamine B. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 746-753, 2014.

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 116-122, 2012.

TIEN, C.; RAMARAO, B. V. Further examination of the relationship between the Langmuir kinetics and the Lagergren and the second-order rate models of batch adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 303-308, 2014.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.

WANG, N.; JIN, R.-N.; OMER, A. M.; OUYANG, X.-K. Adsorption of Pb(II) from fish sauce using carboxylated cellulose nanocrystal: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 232-240, 2017.

WANG, P.; CAO, M.; WANG, C.; AO, Y.; HOU, J.; QIAN, J. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 116-124, 2014.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin: 2012. 345 p ISBN 978-3-11-024022-1.

XU, B.; ZHU, Y.; LIU, H.; JIN, Z.; CHEN, T. The kinetic and thermodynamic adsorption of Eu(III) on synthetic maghemite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, n. Supplement C, p. 171-178, 2016.

YUAN, Q.; LI, N.; CHI, Y.; GENG, W.; YAN, W.; ZHAO, Y.; LI, X.; DONG, B. Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254-255, p. 157-165, 2013.

YUAN, Z.; LU, S.; LIU, J.; GAO, P.; LU, J.; LI, L. Effects of nano-CaCO₃ on the adsorption of carboxymethyl starch onto magnetite concentrate in pelletizing. **Powder Technology**, v. 312, p. 38-47, 2017.

YUANFENG, W.; LEI, Z.; JIANWEI, M.; SHIWANG, L.; JUN, H.; YURU, Y.; LEHE, M. Kinetic and thermodynamic studies of sulfuraphane adsorption on macroporous resin. **Journal of Chromatography B**, v. 1028, p. 231-236, 2016.

ZHANG, H.; GU, L.; ZHANG, L.; ZHENG, S.; WAN, H.; SUN, J.; ZHU, D.; XU, Z. Removal of aqueous Pb(II) by adsorption on Al₂O₃-pillared layered MnO₂. **Applied Surface Science**, v. 406, p. 330-338, 2017.

ZHAO, C.; XU, Q.; LIN, S.; LI, X. Hybrid Differential Evolution for Estimation of Kinetic Parameters for Biochemical Systems. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 155-162, 2013.