



## **ANÁLISE DA DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO USANDO METÓDO DAS LINHAS, PDEPE E MONTE CARLO CADEIA DE MARKOV**

CARLOS H.R. MOURA<sup>1\*</sup>, WILHAMIS F. SOEIRO<sup>2</sup>, CAMILA S. DIAS<sup>1</sup>, BERILO C.M.  
JÚNIOR<sup>1</sup>, MAILSON B. VILHENA<sup>1</sup>, DIEGO C. ESTUMANO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pará, Faculdade de Biotecnologia/Engenharia de Bioprocessos

\*e-mail: carlos.moura@itec.ufpa.br

**RESUMO** - O tratamento de efluentes industriais possui uma grande importância ambiental e na saúde humana. A purificação da água de componentes poluentes, como metais e compostos orgânicos, pode ser considerada uma das principais aplicações deste campo. Sendo assim, há o interesse em modelar um dos processos de tratamento mais utilizados, a adsorção. Com o objetivo de descrever a dinâmica do processo em uma coluna de adsorção, neste trabalho é utilizado o método das linhas e a função *pdepe* do programa computacional Matlab para solucionar o modelo formado pelo balanço na fase líquida, equação de força motriz linear (LDF) e a isoterma de Langmuir para o equilíbrio. O modelo foi validado utilizando os dados experimentais de Ryu *et al.*, 2021. Uma avaliação do modelo variando algumas condições de experimentais foi realizada, através da qual observou-se resultados congruentes com o encontrado na literatura. Esse modelo permite ter um perfil da curva de ruptura para diferentes parâmetros do processo e prever condições experimentais não testadas.

### **INTRODUÇÃO**

O crescimento industrial e o aumento na escala de produção nas sociedades têm causado um grande problema relacionado à qualidade da água disponível para a população (Li *et al.*, 2013; Tripathy *et al.*, 2022). Diversas fontes contaminantes podem ser citadas como causadoras dessa ameaça a potabilidade da água, entre elas está a contaminação por metais pesados através de efluentes residuais de indústrias como: as de fabricação de baterias, fundição, mineração, galvanoplastia entre outras (Ahamad *et al.*, 2020; Cechinel *et al.*, 2022; Lingamdinne *et al.*, 2016). Tais efluentes podem consistir em uma mistura de metais pesados como Pb, Cd, Ni, Cu e etc., que se descartados de maneira errônea se tornam uma séria ameaça à saúde humana (Karunanidhi *et al.*, 2022).

Vários métodos de tratamentos são encontrados na literatura para sanar esse problema de águas contaminadas por metais (Ma *et al.*, 2021; Pan *et al.*, 2022; Menzel *et al.*, 2021; López *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2022a). Muitos desses métodos apresentam altos custos operacionais e de capital. Entretanto, nesse aspecto, a adsorção parece ser um dos métodos mais adequados e utilizados (Wołowiec *et al.*, 2019) devido à sua alta eficiência, baixo custo e facilidade de operação.

A adsorção é um fenômeno de superfície em que uma espécie denominada adsorbato, um sólido/soluto presente em uma dada solução aquosa, é removida dessa e acumulada na superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente, em virtude de uma diferença de concentração ou potencial químico (Maria, 2016). Isso acontece até que a concentração de soluto na fase fluida permaneça constante.

Como observado por Patel (2021), a adsorção é uma importante ferramenta para

tratamento de efluentes contaminados, possuindo ótima performance se utilizada em processo contínuo em colunas de leito fixo, onde se aproveita melhor o adsorvente. Sendo assim, a modelagem, simulação e análise da influência dos parâmetros operacionais desse processo passa a ter uma grande relevância para os interessados em prever a dinâmica da adsorção e obter a maior eficiência possível no processo.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é analisar, a partir de um estudo paramétrico, a modelagem e simulação da adsorção de metais pesados em leito fixo através de um modelo matemático composto pelo balanço de massa na coluna, isoterma de Langmuir e hipótese de força motriz linear. O modelo é resolvido pelo método das linhas e sua solução é comparada com aquela obtida por meio da rotina *pdepe* do programa Matlab.

## MODELO MATEMÁTICO

Para o presente trabalho, o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo é modelado considerando as seguintes hipóteses, que também foram utilizadas por Supian (2019):

- Sistema isotérmico;
- Não há ocorrência de reação química;
- Dispersão radial desprezível;
- As partículas adsorventes são uniformes;
- A taxa de fluxo é constante;
- Coeficiente de dispersão axial constante;
- Porosidade constante.

Dadas as hipóteses acima, o modelo matemático que representa a transferência de massa na fase líquida dentro da coluna, pode ser representada pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (1)$$

sendo o primeiro termo a esquerda da equação (1) refere-se ao acumulado na fração vazia do leito fixo. O segundo tem relação ao fenômeno da adsorção. O terceiro é resultado da influência

da dispersão na coluna e o último é resultado do escoamento existente na coluna.

O termo  $\partial q/\partial t$  representa a taxa de transferência de massa nas partículas adsorventes e a abordagem mais comum para modelar esse processo é o modelo de força motriz linear (LDF) (Naidu e Mathews, 2021). Na abordagem do modelo LDF, é formalmente assumido que o transporte do adsorvente nos locais de adsorção dentro da partícula ocorre em um filme sólido fictício comparável ao que ocorre externamente na difusão de filme. Consequentemente, o gradiente de concentração de fase sólida é substituído por uma diferença linear entre a concentração de equilíbrio na superfície externa da partícula e a concentração média na partícula (Worch, 2012). Assim, a equação para carregamento é aproximada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_s (q - q^*) \quad (2)$$

Em que  $q$  é a concentração média na partícula,  $q^*$  concentração de equilíbrio na superfície externa da partícula e  $k_s$  o coeficiente de transferência de massa intra-particular. A concentração de equilíbrio na superfície externa da partícula geralmente é modelada pela isoterma de equilíbrio de Langmuir:

$$q^* = \frac{q_{\max} k_L C}{1 + k_L C} \quad (3)$$

A equação diferencial parcial é submetida às seguintes condições iniciais:

$$C(z, t = 0) = 0 \quad (4)$$

$$q(z, t = 0) = 0 \quad (5)$$

Essas condições iniciais expressam o fato de que há ausência de soluto dentro da coluna de adsorção no tempo zero. As condições de contorno para a EDP:

$$D_{ax} \frac{\partial C(z=0,t)}{\partial z} = -u [C_e - C(z=0,t)] \quad (6)$$

$$\frac{\partial C(z=L,t)}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

A condição de contorno (6) expressa o fato de que a taxa na qual o reagente é

alimentado ao reator é igual a taxa combinada por fluxo e dispersão na qual ele cruza o plano em  $z=0$ .

O modelo matemático representado pelas Equações (1)-(7) foi adimensionalizado conforme os seguintes grupos adimensionais:

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

$$K_s = k_s t_{ref}; \quad K_L = k_L C_e; \quad q_r = \frac{C_e}{\rho_L}; \quad Q^* = \frac{q_s}{q_r};$$

$$t_{ref} = \frac{L}{u_0} \quad (8-17)$$

Então, o modelo matemático na forma adimensional é escrito como:

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

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = K_s (Q^* - Q)$$

$$Q^* = \frac{Q_{max} K_L \theta}{1 + K_L \theta}$$

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

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

$$-\left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = Pe(1 - \theta)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = 0 \quad (18-24)$$

## METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

### Método das Linhas

O método das linhas consiste na discretização parcial de uma equação diferencial parcial, em que todas as coordenadas menos uma são discretizadas. A coordenada que não é discretizada deve aparecer apenas como uma derivada de primeira ordem, ou seja, a EDP é de primeira ordem em relação a essa variável independente. Dessa forma é gerado um sistema de EDO's (Pinto e Lage, 2001).

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

Para  $2 < i < N$ :

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

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = K_s (Q_i^* - Q_i)$$

$$Q_i^* = \frac{Q_{max} K_L \theta_i}{1 + K_L \theta_i} \quad (25-27)$$

Em  $i = 1$

$$-\frac{\theta_2 - \theta_1}{2\Delta \eta} = Pe(1 - \theta_1) \quad (28-29)$$

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

Em  $i = N$

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

$$\frac{\partial Q_N}{\partial \tau} = K_s (Q_N^* - Q_N)$$

$$Q_N^* = \frac{Q_{max} K_L \theta_N}{1 + K_L \theta_N} \quad (30-32)$$

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

$$\frac{\theta_{N+1} - \theta_{N-1}}{2\Delta \eta} = 0$$

$$\theta_{N+1} = \theta_{N-1} \quad (33-34)$$

### Função *pdepe* (Matlab)

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

Função principal:

$$c\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m f\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \right) + s\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad (35)$$

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

Condição inicial:

$$u(x,t) = u(x) \quad (36)$$

Condição de contorno:

$$p(x,t,u) + q(x,t) f\left(x,t,u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) = 0 \quad (37)$$

Dessa forma, o modelo apresentado neste trabalho assumirá a seguinte forma na função:

- Equação de balanço de massa:

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

$$c_1 = 1$$

$$f_1 = \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta}{\partial \eta}$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \frac{K_s}{\varepsilon_L} (Q^* - Q) \quad (38-41)$$

- Equação LDF modificada

O modelo de adsorção em coluna fixa é composto por uma equação diferencial parcial (Equação 18), originada do balanço de massa no leito, e uma equação diferencial ordinária (Equação 19). No entanto, a função pdepe não resolve sistemas com equações diferenciais ordinárias. Sendo assim, foi proposta a adição de um termo difusivo transformando a EDO referente a hipótese LDF em uma diferencial parcial, na qual tomaremos valores pequenos para o coeficiente que estará relacionado a esse termo adicionado

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = K_s (Q^* - Q) \rightarrow \frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( D \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right) + K_s (Q^* - Q) \quad (42)$$

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

São propostas as seguintes condições de contorno pra EDP acima:

$$\frac{\partial Q(0, \tau)}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta=0 \quad (43)$$

$$\frac{\partial Q(1, \tau)}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta=1 \quad (44)$$

Portanto,

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

$$c_2 = 1$$

$$f_2 = D \frac{\partial Q}{\partial \eta}$$

$$s_2 = K_s (Q^* - Q)$$

$$\text{Onde: } Q^* = \frac{Q_{\max} K_L \theta}{1 + K_L \theta} \quad (45-49)$$

A equação adaptada na função pdepe fica então submetidas as seguintes condições iniciais e de contorno:

- Condições iniciais

$$\theta^0(x) = 0 \quad (50)$$

$$Q^0(x) = 0 \quad (51)$$

- Condições de contorno

Em  $\eta = 0$ :

$$\overbrace{\left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{f_1} + (1 - \theta(0, \tau)) = 0$$

$$q_{L_1} = 1$$

$$P_{L_1} = 1 - \theta(0, \tau)$$

$$\overbrace{\left( D \frac{\partial Q(0, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{f_2} + 0 = 0$$

$$q_{L_2} = 0$$

$$P_{L_2} = \frac{1}{D} \quad (52-57)$$

Em  $\eta = 1$

$$\overbrace{\left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial \theta(1, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{f_1} + 0 = 0$$

$$\begin{aligned}
q_{R_1} &= 1 \\
P_{R_1} &= 0 \\
\overbrace{\left( D \frac{\partial Q(1, \tau)}{\partial \eta} \right)}^{f_2} + 0 &= 0 \\
q_{R_2} &= 0 \\
P_{R_2} &= \frac{1}{D} \tag{53-58}
\end{aligned}$$

## PROBLEMA INVERSOS-MCMC

A realização de experimentos possui o intuito de obter informações sobre um sistema físico ou o comportamento da dinâmica de um fenômeno de interesse. Entretanto, em muitas vezes, tais medições são corrompidas por ruídos ou simplesmente o que estamos a fim determinar não pode ser medido diretamente.

Contudo, se há dependência entre o que podemos medir e o que queremos encontrar, como exemplo, uma propriedade física, então tais dados carregam algumas informações sobre essa constante. Com isso, é chamado de problema inverso a estrutura geral que é usada para converter as medidas observadas em informações sobre o que estamos interessados. (Fox *et al.*, 2020).

A chamada estatística Bayesiana consiste fundamentalmente em utilizar-se toda informação disponível a fim de se reduzir a incerteza em problemas de inferência ou de tomada de decisão. À medida que nova informação se torna disponível, ela é combinada com a informação prévia a fim de formar a base dos processos estatísticos. Na teoria Bayesiana, essas informações são expressas em termos probabilísticos, conhecida como densidade de probabilidade. O mecanismo formal para combinar a nova informação com aquela anteriormente disponível é o Teorema de Bayes (Orlande *et al.*, 2011; Kaipio e Somersalo, 2005):

$$\pi_{\text{posterior}}(P | Y) \propto \pi_{\text{Prior}}(P) \pi(Y | P) \tag{59}$$

Onde  $\pi_{\text{posterior}}(P)$  é a densidade posterior de probabilidade, isto é, a densidade condicional dos parâmetros  $P$  dadas as medidas  $Y$ ;  $\pi_{\text{prior}}(P)$  a densidade a priori dos parâmetros,

isto é, a informação codificada para os parâmetros disponível antes das medidas;  $\pi(Y|P)$  é a função de verossimilhança, que expressa a densidade de probabilidade das medidas  $Y$  dados os parâmetros.

A solução do problema inverso pode ser classificada em estimativa de parâmetros ou estimativa de função, respectivamente. A estimativa dos parâmetros de modelos que representem a dinâmica da curva de ruptura a partir de dados experimentais é necessária para a modelagem do processo de adsorção. Este trabalho aplicou o problema inverso na EDP adimensional representadas pelas equações (18-24).

A técnica Bayesiana utilizada para estimar os parâmetros foi o método Markov Chain Monte Carlo (MCMC), que pode ser implementado usando diferentes algoritmos de aceitação/rejeição. Neste trabalho foi utilizado o algoritmo Metropolis-Hastings para aceitar ou rejeitar o parâmetro. O algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser resumido nos seguintes passos (Metropolis *et al.*, 1953; Hastings *et al.*, 1970; Orlande *et al.*, 2012; Pasqualetto *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2020; Estumano *et al.*, 2014; Nunes *et al.*, 2021; Moura *et al.*, 2021):

a) Selecione um ponto candidato  $P^*$  da distribuição de movimentação  $q(P^*, P^{(t-1)})$

b) Calcule:

$$\alpha = \min \left[ 1, \frac{\pi(P^* | Y) q(P^{(t-1)}, P^*)}{\pi(P^{(t-1)} | Y) q(P^*, P^{(t-1)})} \right] \tag{60}$$

c) Gere um número randômico  $U$  com distribuição uniforme em  $(0,1)$ ;

d) Se  $U \leq \alpha$ , defina  $P^t = P^*$ ; caso contrário, defina  $P^t = P^{(t-1)}$ ;

e) Retorne ao passo 1 a fim de gerar a sequência  $[P^1, P^2, \dots, P^n]$ .

## RESULTADOS

### Solução do Problema Direto

O modelo, já adimensionalizado, composto pelas equações (18)-(24) foi resolvido utilizando a função *pdepe* do programa Matlab e pelo método das linhas no mesmo programa. Para avaliar e comparar os resultados obtidos pelas duas formas serão utilizadas as condições de adsorção do experimento realizado por Ryu *et al.* (2021), sendo estas representadas na Tabela 1. No trabalho realizado por Ryu *et al.* (2021) 4 metais pesados foram avaliados (cobre, manganês, níquel e zinco), no entanto, será utilizada a condição experimental apenas da adsorção do metal manganês para avaliação do modelo.

Tabela 1: Condições de simulação.

$C_e$ (Concentração inicial de soluto)	0,5 mmol/L
Diâmetro da coluna	1 cm
$L$ (Tamanho do leito)	10 cm
Vazão	1 cm <sup>3</sup> /min
$\varepsilon$ (Porosidade)	0,84
$\rho_L$ (Densidade de adsorvente no leito)	248 g/L
$D_{ax}$ (Coeficiente de dispersão)	24 cm <sup>2</sup> /min
$k_s$ (Coeficiente LDF de cada metal)	0,01512 min <sup>-1</sup>
$k_L$ (Coeficiente de Langmuir)	0,0191 L/mg
$q_{max}$	39,2806 mg/g

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

Os resultados serão avaliados fixando a variável espacial no final da coluna ( $\eta=1$ ), tendo em mente que isso é comumente feito em experimentos envolvendo adsorção, uma vez que obter a concentração do soluto no final da coluna é bem mais simples do que obter essa informação em pontos ao longo desta. A fim de avaliar a discretização espacial da malha para solucionar o modelo e validar os resultados obtidos pela função *pdepe* e pelo Método das Linhas, plotou-se o gráfico mostrado na Figura 1 no qual há a curva de ruptura gerada pelo Método das Linhas, para diversas discretizações, variando de 20 a 100 pontos, e por *pdepe*.

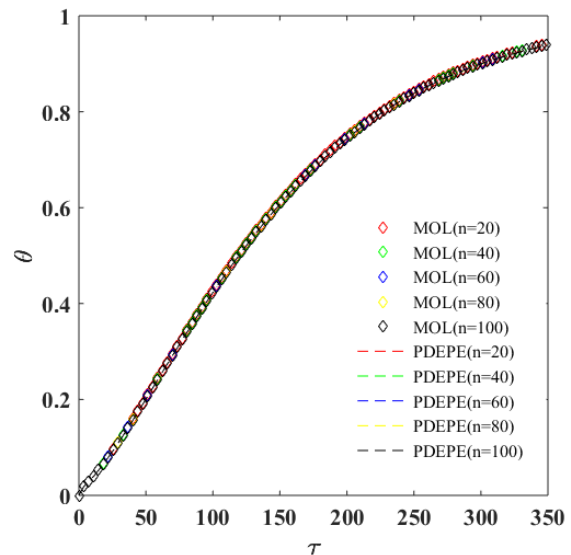


Figura 1 - Gráfico da curva de ruptura gerada por MOL e *pdepe* para diversas quantidades de pontos.

Através da Tabela 2 é analisada a convergência das soluções, na qual são representados os valores de concentração adimensional, fixando a variável espacial em  $\eta=1$ , em dois tempos espaciais tomados para diversos números de pontos ( $n$ ).

Percebe-se que existem pequenas variações em alguns valores com a mudança na discretização, contudo, estas variações permaneceram com o mesmo comportamento para valores bem maiores de números de nós. Por tanto, optou-se por escolher uma malha com  $n = 100$  para gerar os resultados deste trabalho.

Na Figura 2 avaliou-se a dinâmica de adsorção com a variação do tamanho do leito,

da concentração de entrada e da vazão. Observa-se, pela Figura 2a, que se aumentando o comprimento do leito, há também aumento na quantidade de adsorvente disponível e conseqüentemente, o processo de saturação será mais demorado, tendo em vista que haverá mais

sítios disponíveis para adsorver. Foi possível observar com isso o deslocamento da curva de ruptura para a direita com o aumento do tamanho do leito, assim como o aumento do tempo de saturação e de ruptura com o aumento da altura do leito.

Tabela 2 – Análise de convergência

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

Avaliando o gráfico da Figura 2b observou-se que com o aumento na concentração inicial do metal, a curva satura em um tempo adimensional menor, isso pode ser explicado possivelmente pelo fato de estar havendo uma maior quantidade de transferência de massa por conta da maior diferença de concentração (força motriz) do metal no fluido e no adsorvente.

Por fim, no gráfico da Figura 2c à medida que a vazão aumenta, o ponto de ruptura se desloca para a esquerda e a curva se torna muito mais íngreme. Isso possivelmente se deve ao tempo de residência do soluto na coluna, que não é suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado em alta velocidade. Assim, em alta velocidade, a solução de adsorbato deixa a coluna antes que o equilíbrio ocorra e aconteça o transporte de massa para o adsorvente.

### Estimação de Parâmetros

Na estimação dos parâmetros utilizando MCMC referente ao manganês foi assumido um desvio padrão para os parâmetros e para as medidas experimentais igual a 5%. O período de aquecimento da cadeia foi de 3000 interações, ou seja, foram contabilizados os estados posteriores a esses na estimação. Os valores iniciais utilizados na MCMC para os parâmetros estão apresentados na Tabela 1 e serão tomados como referência.

Algumas informações importantes na estimação dos parâmetros referente a adsorção do metal manganês estão apresentadas na

Tabela 3, como a distribuição utilizada no kernel de transição responsável na geração do seguinte conjunto de parâmetros na evolução da cadeia. O valor estimado é dado pela média dos valores gerados com a evolução da cadeia após o período de aquecimento.

Na Figura 3 observa-se os gráficos com a evolução das cadeias dos parâmetros adimensionais  $K_S$ ,  $K_L$  e  $Pe$  juntamente com o valor inicial do parâmetro (referência) e a curva de ruptura estimada pelo modelo e os pontos experimentais. Nota-se pelas Figuras 3a, 3b e 3c que as cadeias dos parâmetros adimensionais  $K_L$  e  $Pe$  estabilizam-se em torno do estado 2500 variando em torno de médias distantes do valor inicial (referência), enquanto a do parâmetro  $K_S$  apresenta uma tendência de crescimento. Avaliou-se o comportamento da estimação variando-se: tamanho do passo (0,002; 0,003; 0,005) e número de estados (10 000, 12 000, 15 000) e observou-se que a melhor estimação foi obtida através das condições apresentadas na Tabela 3.

Observando a Figura 3d houve boa concordância entre a estimativa e os dados experimentais, demonstrando a boa aplicabilidade do método MCMC em estimar parâmetros e prever o comportamento das curvas de ruptura experimental.

Quanto a curva de ruptura, a qualidade da representação dos dados experimentais pelo modelo é demonstrada pela Tabela 4 que apresenta diversas métricas estatísticas, como Critério de informação de Akaike (AIC), Akaike Corrigido (AICc), Critério de

Informação Bayesiano (BIC), coeficiente de determinação  $R^2$  e  $R^2$  ajustado. O coeficiente de



determinação  $R^2$  é usado para testar a qualidade do ajuste de um modelo que quanto mais próximo a 1, melhor o ajuste. Um modelo com um valor maior de  $R^2$  é considerado o melhor. Os critérios de informação de Akaike, Akaike corrigido e Bayesiano fornecem uma implementação da navalha de Occam, na qual a

parcimônia ou a simplicidade são equilibradas com a qualidade do ajuste. Dado um conjunto de dados, vários modelos podem ser classificados de acordo com suas pontuações de AIC, AICc e BIC com aquele que possui o menor valor sendo o melhor (Chu et al.,2020).

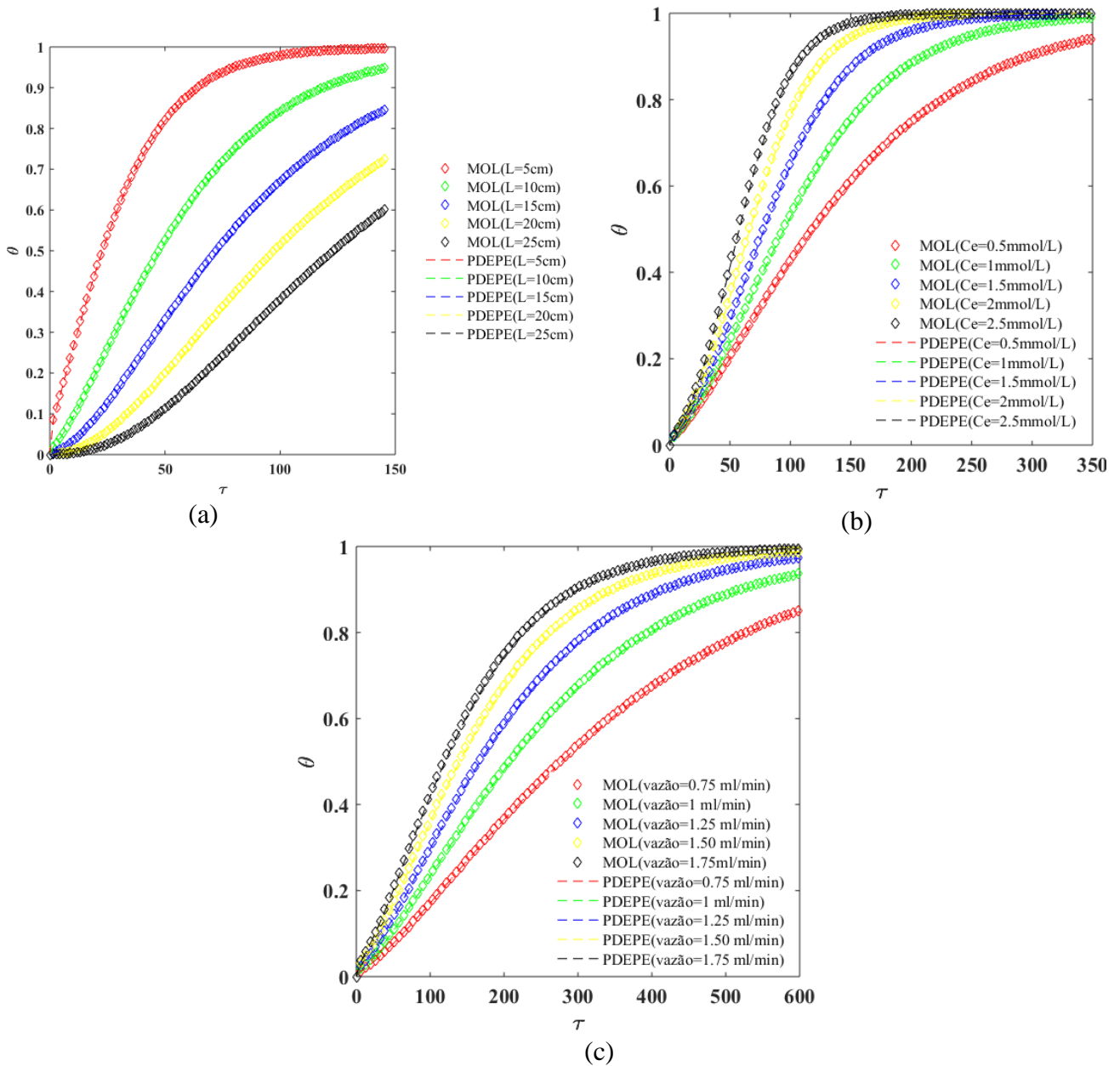
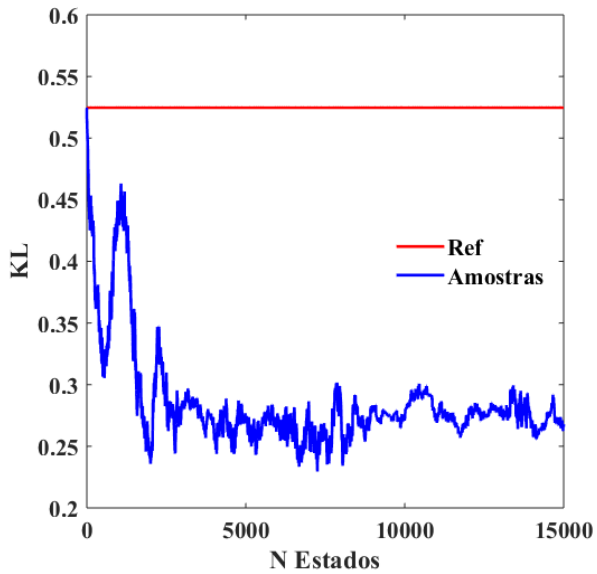


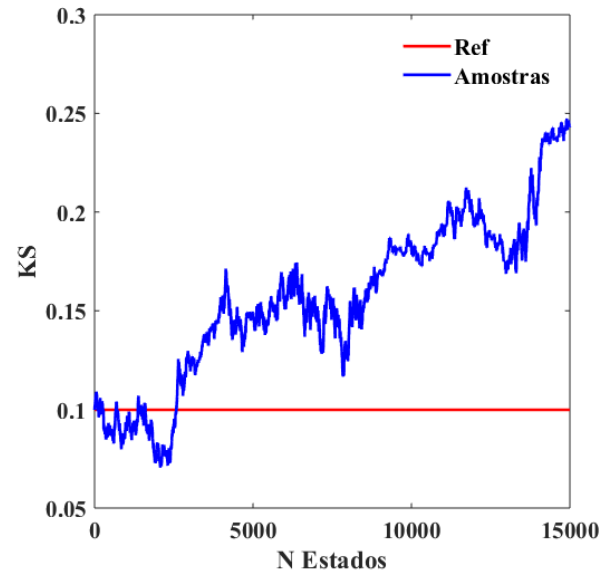
Figura 2 - Análise paramétrica da curva de ruptura variando: (a) comprimento do leito, (b) concentração de entrada e (c) vazão de alimentação

Tabela 3 – Valores da estimação do manganês Ryu *et al.* (2021)

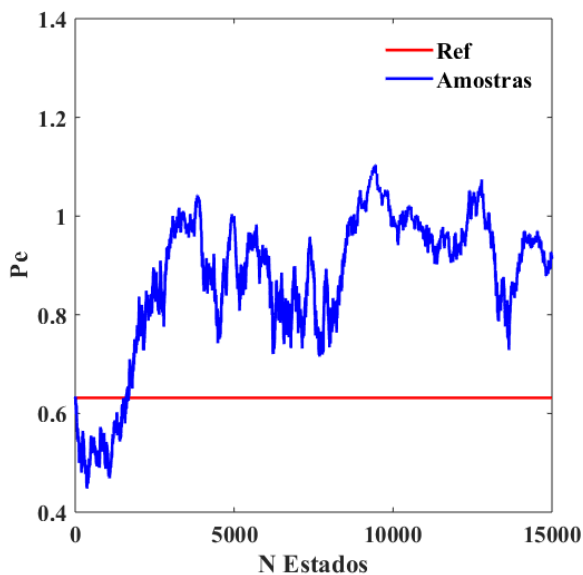
Parâmetro	Valor inicial	Passo	Distribuição	N° de estados	Valor estimado
$kl$	0,0191 L/mg	0,008	Gaussiana	8000	0,009727 L/mg
$ks$	0,01512 min <sup>-1</sup>	0,008	Gaussiana	8000	0,024196 min <sup>-1</sup>
$D_{ax}$	24 cm <sup>2</sup> /min	0,008	Gaussiana	8000	17,55174 cm <sup>2</sup> /min



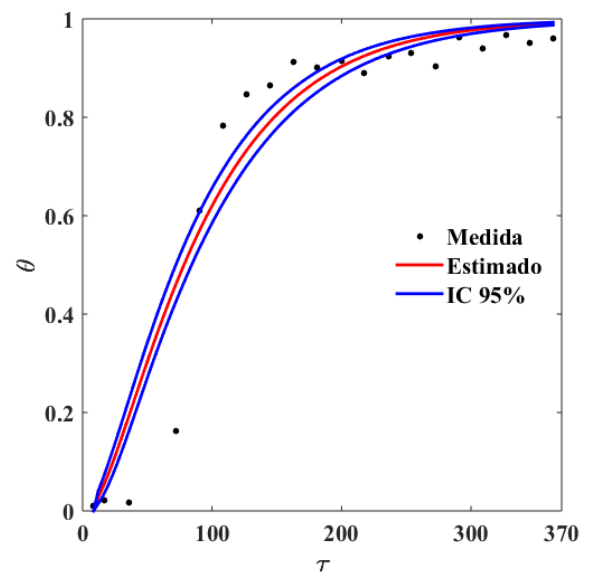
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 - Cadeias e curva de ruptura da estimação do manganês

Tabela 4 - Métricas referentes a estimação do Manganês

AIC	AIC_C	BIC	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustado
51,36755	52,86755	54,3547	0,9330	0,9204

## CONCLUSÃO

Um modelo de adsorção em leito fixo foi utilizado e validado utilizando os dados experimentais de Ryu *et al.*, 2021. O modelo levantado demonstrou ser uma boa alternativa para prever a dinâmica do processo de adsorção, com isto é possível realizar estudos para dimensionamento e scale up da coluna de adsorção para condições piloto e industrial.

A solução do modelo pelo método das linhas e utilizando a função pdepe se demonstrou semelhante para as mesmas condições.

É possível utilizar tal modelo em problemas de estimação de parâmetros, como por exemplo as constantes de Langmuir e LDF.

### NOMENCLATURA

$C$	Concentração, mg/l
$C_e$	Concentração inicial do soluto, mg/l
$D_{ax}$	Coefficiente de dispersão, $\text{cm}^2/\text{min}$
$\varepsilon_L$	Porosidade
$k_L$	Constante de Langmuir, l/mg
$k_s$	Constante LDF, $\text{min}^{-1}$
$K_L$	Constante adimensional de Langmuir, --
$K_s$	Constante adimensional LDF, --
$L$	Tamanho do leito, cm
$u$	Velocidade linear, cm/min
$q$	Quantidade adsorvida pela fase sólida, mg/g
$q_{\max}$	Quantidade máxima de adsorção, mg/g
$q_s$	Quantidade/concentração de equilíbrio na superfície, mg/g
$Q$	Quantidade adsorvida pela fase sólida adimensionalizada, --
$Q^*$	Quantidade/concentração de equilíbrio na superfície adimensionalizada, --
$Pe$	Número de Peclet, --
$\rho_L$	Densidade do leito, g/L
$t$	Coordenada temporal, min
$z$	Coordenada espacial, cm
$R_p$	Raio da partícula adsorvente, cm

### REFERÊNCIAS

- AHAMAD, A. et al. Trace elements contamination in groundwater and associated human health risk in the industrial region of southern Sonbhadra Uttar Pradesh, India. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 10, p. 3373–3391, 2020.
- CECHINEL, M. A. P. et al. Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of the Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2022.
- ESTUMANO, D.C., et al., Bayesian estimate of mass fraction of burned fuel in internal combustion engines using pressure measurements. **Engineering Optimization**, 5, 997-1003, 2014.
- FOX, C.; CUI, T.; NEUMAYER, M. Randomized reduced forward models for efficient Metropolis–Hastings MCMC, with application to subsurface fluid flow and capacitance tomography. **GEM - International Journal on Geomathematics**, v. 11, n. 1, p. 1–38, 2020.
- HASTINGS, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. **Biometrika**, 57, 97–109, 1970.
- KARUNANIDHI, D. et al. Provincial and seasonal influences on heavy metals in the Noyyal River of South India and their human health hazards. **Environmental Research**, v. 204, n. PA, p. 111998, 2022.
- LI, Y. et al. An Analysis of China's Fertilizer Policies: Impacts on the Industry, Food Security, and the Environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 4, p. 972–981, 2013.
- LINGAMDINNE, L. P. et al. Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 90–96, 2016.
- LÓPEZ, J.; GIBERT, O.; CORTINA, J. L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 265, n. December 2020, 2021.

- MARIA, M.E. **Modelagem da adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos**. 2016. 86 f. Tese (doutorado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- MA, H. et al. Fe(II) enhances simultaneous phosphorus removal and denitrification in heterotrophic denitrification by chemical precipitation and stimulating denitrifiers activity. **Environmental Pollution**, v. 287, n. June, p. 117668, 2021.
- MENZEL, K. et al. Metal sulfide precipitation coupled with membrane filtration process for recovering copper from acid mine drainage. **Separation and Purification Technology**, v. 270, n. March, p. 1–13, 2021.
- METROPOLIS, Nicholas et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.
- MOURA, C.H.R. et al. Parameter Estimation in Population Balance through Bayesian Technique Markov Chain Monte Carlo. **Journal of Applied and Computational Mechanics**, v. 7, n. 2, p. 890-901, 2021.
- NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Linear driving force analysis of adsorption dynamics in stratified fixed-bed adsorbers. **Separation and Purification Technology**, v. 257, n. October 2020, p. 117955, 2021.
- NUNES, K.G.. et al. Evaluation of zinc adsorption through batch and continuous scale applying Bayesian technique for estimate parameters and select model. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 56, n. 11, p. 1228-1242, 2021.
- OLIVEIRA, R. F. et al. Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101092, 2020.
- ORLANDE, Helcio RB. Inverse problems in heat transfer: new trends on solution methodologies and applications. **Journal of Heat Transfer**, v. 134, n. 3, 2012.
- PAN, S. et al. Metastable nano-zirconium phosphate inside gel-type ion exchanger for enhanced removal of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, n. PB, p. 127158, 2022.
- PASQUALETTE, M. A. et al. Bayesian estimate of pre-mixed and diffusive rate of heat release phases in marine diesel engines. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 39, n. 5, p. 1835-1844, 2017.
- PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2021.
- PINTO, José Carlos e LAGE, Paulo Laranjeira C. Métodos numéricos em problemas de engenharia química. Editora E-papers, 2001.
- RYU, S. C. et al. Continuous and selective copper recovery by multi-modified and granulated SBA-15. **Chemosphere**, v. 271, 1 maio 2021.
- TRIPATHY, A. P.; DIXIT, P. K.; PANIGRAHI, A. K. Impact of effluent of Pulp & Paper industry on the flora of river basin at Jaykaypur, Odisha, India and its ecological implications. **Environmental Research**, v. 204, n. PA, p. 111769, 2022.
- WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. [s.l.] DE GRUYTER, 2012.
- WOŁOWIEC, M. et al. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T. (2019). **Minerals**, v. 9, n. Table 1, p. 1–17, 2019.
- YANG, L. et al. Atomic H\* enhanced electrochemical recovery towards high-value-added metallic Sb from complex mine flotation wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 178, n. August 2021, p. 106020, 2022.