

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTIMATIVA DE PARÂMETROS E SELEÇÃO
DE MODELOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE
TÉCNICAS BAYESIANAS AO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE CAFEÍNA: CINÉTICA,
ISOTERMA E CURVA DE RUPTURA

Dissertação de Mestrado

Júlia Toffoli de Oliveira

Porto Alegre – RS

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTIMATIVA DE PARÂMETROS E SELEÇÃO DE MODELOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE TÉCNICAS BAYESIANAS AO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CAFEÍNA: CINÉTICA, ISOTERMA E CURVA DE RUPTURA

Júlia Toffoli de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Liliana Amaral Féris

Prof^º. Dr. Diego Cardoso Estumano – Universidade Federal do Pará (UFPA)

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias.

Porto Alegre – RS

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, assinada, aprova a Dissertação “*Estimativa de Parâmetros e Seleção de Modelos através da aplicação de Técnicas Bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura*”, elaborada por Júlia Toffoli de Oliveira como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Universidade Federal do Pará

Dr. Bruno Marques Viegas
Universidade Federal do Pará

Dr^a. Daniele Misturini Rossi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento dessa dissertação não teria sido possível sem o apoio, estímulo e carinho de diversas pessoas. Por isso, preciso, e devo expressar a minha gratidão e amor a todas as pessoas que estiveram presente nessa etapa tão importante da minha vida pessoal e profissional. Quero demonstrar meus sinceros agradecimentos, primeiramente:

À Deus, minha fonte de força em todos os momentos da minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais, Solange Maria Toffoli e Ronaldo Édison Aguiar de Oliveira, pelo amor incondicional, pelo constante apoio em todos os momentos da minha vida, pela preocupação e por serem minha fonte de aconchego e suporte inesgotável.

Ao Augusto Paese Minuzzi, meu parceiro de vida, pelo amor, cumplicidade e carinho ao longo de todos os anos e principalmente em mais essa etapa da minha vida.

Aos meus amigos e amigas, em especial à Laís Dupont, Rafaela Emanuelli e Maria Eduarda Foppa Baruffi, pelo amor, amizade e suporte. Minha vida é muito mais feliz com vocês fazendo parte dela.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar o meu Mestrado em uma das universidades mais prestigiadas do país.

À CAPES pelo apoio financeiro, que possibilitou a elaboração deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a Liliana Amaral Féris, agradeço imensamente pela amizade, confiança, ensinamentos e conselhos transmitidos. Sua orientação é muito especial para mim.

Ao meu orientador, Prof^o Diego Cardoso Estumano, pela dedicação, cuidado, amizade e confiança no meu trabalho.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e pela disposição em avaliar o meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas do LASOP, pela ajuda, amizade, pelos conhecimentos compartilhados e pelas palavras de apoio e de tranquilidade.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho!

RESUMO

O presente trabalho estudou a aplicação da estatística Bayesiana, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) por meio do algoritmo de Metropolis-Hastings (MH), na estimativa dos parâmetros dos fenômenos de adsorção (cinética, isoterma e curva de ruptura) de fármacos, em dados obtidos a partir da literatura, e experimentalmente da adsorção de cafeína (CAF) em carvão ativado granular (CAG). O sólido adsorvente utilizado foi caracterizado por diferentes técnicas (BET, BJH, DRX, FTIR e pH_{PCZ}) e avaliou-se a influência do pH (2-10), da concentração de sólido (5-20 g/L) e do tempo de contato (5-300 min) na remoção de cafeína. Estudos de cinética e de isotermas de adsorção em cinco temperaturas diferentes (15, 25, 30, 40 e 50°C) foram realizados. Para a modelagem dos fenômenos de adsorção gerou-se um código computacional no software Matlab®, deixando e não deixando livre a capacidade máxima de adsorção para a estimação, parâmetro presente nos três fenômenos estudados. Para a cinética de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e Elovich. Para o equilíbrio de adsorção, foram avaliadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Ainda, para os estudos de curvas de ruptura foram considerados os modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Yan, Clark, Gompertz e Log-Gompertz. Ademais, para a seleção dos modelos foram consideradas cinco métricas estatísticas, sendo elas, o coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajstd}), critério de Akaike (AIC), Akaike corrigido (AIC_c) e o critério de informação Bayesiana (BIC). Como resultados, as melhores condições de adsorção encontradas para remoção de cafeína foram: $pH=6,0$, $C_{CAG}=10$ g/L e $t=160$ min. Nessas condições, índices de remoção acima de 96% foram obtidos a 25°C e uma concentração residual do poluente de 0,381 mg/L. No que se refere à cinética, resultou no modelo de pseudo-primeira ordem, para a temperatura de 50°C, e, para as demais, foi o modelo de Elovich. Em relação às isotermas, não estimando a capacidade máxima, o modelo que teve o melhor ajuste foi o de Redlich-Peterson para todas as temperaturas. Por fim, a partir da análise realizada dos dados extraídos da literatura pode-se concluir que na maioria dos casos houve uma sub ou superestimação do parâmetro da capacidade máxima de adsorção, o que pode afetar diretamente na seleção do modelo. Além disso, observou-se que o uso de apenas uma métrica estatística, geralmente o R^2 , muitas vezes não é o suficiente para selecionar o modelo que mais está de acordo com o fenômeno de adsorção envolvido no processo. Os resultados do presente estudo possibilitaram afirmar que os processos de adsorção são alternativas viáveis para a remoção de poluentes emergentes como a cafeína e que o método MCMC pelo algoritmo de MH é uma ferramenta confiável para a resolução dos problemas de adsorção. A aplicação dessas técnicas permite que os parâmetros experimentais possuam maior segurança na sua determinação com fins de aplicação industrial.

Palavras-chave: fármacos, adsorção, estimativa de parâmetros, Monte Carlo via Cadeia de Markov, estatística Bayesiana.

ABSTRACT

The present work studied the application of Bayesian statistics, by Monte Carlo Markov Chain method (MCMC) through the Metropolis-Hastings (MH) algorithm, in the estimation of the parameters of adsorption phenomena (kinetic, isotherm and breakthrough curve) of pharmaceuticals, based on data obtained from the literature, and experimentally on the adsorption of caffeine (CAF) on granular activated carbon (GAC). The adsorbent solid used was characterized by different techniques (BET, BJH, DRX, FTIR and pH_{PCZ}) and the influence of pH (2-10), solid concentration (5-20 g/L) and time of contact (5-300 min) in removing caffeine was evaluated. Kinetic and adsorption isotherms were studied at five different temperatures (288, 298, 303, 313 and 323K) were carried out. For the modeling of the adsorption phenomena, a computational code was generated in the Matlab[®] software, leaving and not leaving free the maximum adsorption capacity for the estimation, a parameter present in the three studied phenomena. For the adsorption kinetics, the pseudo-first and pseudo-second order and Elovich models were applied. For the adsorption equilibrium, the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips isotherms were evaluated. Still, for the studies of rupture curves, the Thomas, Yoon-Nelson, Yan, Clark, Gompertz and Log-Gompertz models were considered. Furthermore, for the selection of models, five statistical metrics were considered, namely, the coefficient of determination (R^2), adjusted coefficient of determination (R^2_{ajtd}), Akaike's criterion (AIC), Akaike's corrected (AIC_C) and the Bayesian information criterion (BIC). As a result, the best adsorption conditions found for caffeine removal were: pH=6.0, $C_{\text{GAC}}=10$ g/L and $t=160$ min. Under these conditions, removal rates above 96% were obtained at 298K and a residual pollutant concentration of 0.381 mg/L. With regard to kinetics, it resulted in the pseudo-first order model, for a temperature of 323K, and, for the others, it was the Elovich model. Regarding the isotherms, not estimating the maximum capacity, the model that had the best fit was the Redlich-Peterson model for all temperatures. Finally, based on the analysis of data extracted from the literature, it can be concluded that in most cases there was an under or overestimation of the maximum adsorption capacity parameter, which can directly affect the model selection. Furthermore, it was observed that the use of only one statistical metric, usually R^2 , is often not enough to select the model that is most in agreement with the adsorption phenomenon involved in the process. The results of the present study made it possible to affirm that the adsorption processes are viable alternatives for the removal of emerging pollutants such as caffeine and that the MCMC method using the MH algorithm is a reliable tool for solving adsorption problems. The application of these techniques allows the experimental parameters to have greater security in their determination for industrial application purposes.

Keywords: pharmaceuticals, adsorption, parameter estimation, Markov Chain Monte Carlo, Bayesian statistics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação ilustrativa do fenômeno de adsorção e absorção.	37
Figura 2 – Elementos estruturais do carvão ativado: (a) estrutura de grafite, (b).	41
Figura 3 – Etapas da cinética da adsorção.	44
Figura 4 – Classificação das isotermas de adsorção.	48
Figura 5 – Formas das isotermas de adsorção.	49
Figura 6 – Sistema de leito fixo convencional.	53
Figura 7 – Representação da ZTM e da Curva de Ruptura de uma coluna de leito fixo.	54
Figura 8 – Formulação de problemas diretos X problemas inversos.	59
Figura 9 – Esquema da implementação do Algoritmo de Metropolis-Hastings.	64
Figura 10 – Fluxograma da metodologia experimental.	68
Figura 11 – Fluxograma das etapas implementadas da metodologia computacional no trabalho.	69
Figura 12 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o CAG.	83
Figura 13 – Análise do ponto de carga zero para o CAG.....	84
Figura 14 – Padrões de raios X para carvão ativado antes e depois da adsorção de cafeína.	85
Figura 15 – Espectro FTIR para carvão ativado antes e depois da adsorção de cafeína.	86
Figura 16 – Efeito do pH na adsorção em batelada de cafeína (C ₀ =10 mg/L; C _{CAG} =10 g/L e tempo de 30 min).	87
Figura 17 – Efeito da concentração de adsorvente na adsorção em batelada de cafeína (C ₀ =10 mg/L; pH=6 e tempo de 30 min).	89
Figura 18 – Influência do tempo de contato na adsorção em batelada de cafeína em CAG em termos de porcentagem de remoção de cafeína em (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C (pH=6,0, C ₀ =10 mg/L, C _{CAG} =10 g/L).	93
Figura 19 – Capacidade de adsorção (mg/g) em função do tempo, dados experimentais e ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, por MCMC, para: (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C.	97

- Figura 20** – Isotermas de adsorção obtidas a partir dos dados experimentais e ajustes aos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, por MCMC, para: (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C. 101
- Figura 21** – Ajuste da cinética de adsorção de paracetamol em CAG, por HARO *et al.* (2021), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e 107
- Figura 22** – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para HARO *et al.* (2021): (a) k_1 – estimando q_e ; (b) q_1 – estimando q_e ; (c) k_1 – não estimando q_e ; (d) q_1 – não estimando q_e 108
- Figura 23** – Cinética de adsorção estimada por MCMC versus o valor experimental para o modelo de pseudo-primeira ordem de HARO *et al.* (2021): (a) estimando q_e ; (b) não estimando q_e 109
- Figura 24**– Ajuste da cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, por ROSSET *et al.* (2020), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e para (a) 20mg/L; (b) 50 mg/L; (c) 100 mg/L. 114
- Figura 25** – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético: de pseudo-primeira ordem para 20 mg/L (a) k_1 – estimando q_e , (b) q_1 – estimando q_e , (c) k_1 – não estimando q_e , (d) q_1 – não estimando q_e ; o modelo de pseudo-segunda ordem para 50 mg/L (e) k_2 – estimando q_e , (f) q_2 – estimando q_e , (g) k_2 – não estimando q_e , (h) q_2 – não estimando q_e ; o modelo de Elovich para 100 mg/L (i) α , (j) β 115
- Figura 26** – Cinética de adsorção estimada por MCMC versus o valor experimental obtido por ROSSET *et al.* (2020) para o modelo de: pseudo-primeira ordem (a) estimando q_e ; (b) não estimando q_e ; pseudo-segunda ordem pseudo-primeira ordem (c) estimando q_e ; (d) não estimando q_e , e Elovich (e). 117
- Figura 27**– Ajuste da cinética de adsorção de atenolol em CAG, por HARO *et al.* (2017), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e 120
- Figura 28** – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e Elovich para HARO *et al.* (2017): (a) k_2 – estimando q_e ; (b) q_2 – estimando q_e ; (c) k_2 – não estimando q_e ; (d) q_2 – não estimando q_e ; (e) α ; (f) β 121
- Figura 29** – Cinética de adsorção estimada por MCMC versus o valor experimental para o modelo de pseudo-segunda ordem e Elovich de HARO *et al.* (2017): (a) PSO – estimando q_e ; (b) PSO – não estimando q_e ; (c) Elovich. 122
- Figura 30** – Ajuste das isotermas de adsorção da tetraciclina em CAG, por COSTA *et al.* (2020), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando $q_{m\acute{a}x}$ para: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C. 126
- Figura 31.1** – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.* (2020): para 25°C o modelo de Sips (a) $q_{m\acute{a}x}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) γ – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (d) $q_{m\acute{a}x}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (f) γ – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β 127

- Figura 31.2** – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.*, (2020): para 35°C o modelo de Sips (a) $q_{m\acute{a}x}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) γ – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (d) $q_{m\acute{a}x}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (f) γ – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β 129
- Figura 31.3** – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.*, (2020): para 45°C o modelo de Sips (a) $q_{m\acute{a}x}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) γ – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (d) $q_{m\acute{a}x}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (f) γ – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β 130
- Figura 32.1** – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.*, (2020) para 25°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson..... 133
- Figura 32.2** – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.*, (2020) para 35°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson..... 134
- Figura 32.3** – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.*, (2020) para 45°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson..... 135
- Figura 33** – Ajuste das isotermas de adsorção da ampicilina em CAG, EM 25°C, por VECCHIO *et al.*, (2019), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando $q_{m\acute{a}x}$ 138
- Figura 34** – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Langmuir e Redlich-Peterson para VECCHIO *et al.*, (2019): para o modelo de Langmuir (a) $q_{m\acute{a}x}$ – estimando; (b) k_l – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) $q_{m\acute{a}x}$ – determinístico; (d) k_l – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; e, para o modelo de Redlich-Peterson (e) K_R ; (f) α_R ; (g) β 138
- Figura 35** – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Langmuir e Redlich-Peterson de VECCHIO *et al.*, (2019) para 25°C: (a) Langmuir – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Langmuir – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson. 140
- Figura 36** – Ajuste das isotermas de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, em 25°C, por BALARAK *et al.*, (2017), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando $q_{m\acute{a}x}$ 143
- Figura 37** – Cadeias dos parâmetros para o modelo de isoterma de Freundlich para BALARAK *et al.*, (2017): (a) k_f ; (b) n 144
- Figura 38** – Isoterma de adsorção estimada por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Freundlich de BALARAK *et al.*, (2017) para 25°C. 144

- Figura 39** – Ajuste das curvas de ruptura da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019), aos modelos de: Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz; estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção. 148
- Figura 40** – Cadeias dos parâmetros do modelo de Clark para RAFATI *et al.* (2019): (a) A; (b) r; (c) n. 149
- Figura 41** – Curva de ruptura estimada por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Clark de RAFATI *et al.* (2019). 150
- Figura 42** – Ajuste das curvas de ruptura, aos modelos de: Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz; estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção para: (a) diclofenaco (FRANCO *et al.*, (2018) e (b) amoxicilina (FRANCO *et al.*, (2017) em carvão ativado granular. 156
- Figura 43** – Cadeias dos parâmetros do modelo de Log-Gompertz para: FRANCO *et al.*, (2018) (a) α_G ; (b) β_G ; FRANCO *et al.* (2017) (c) α_G ; (d) β_G 157
- Figura 44** – Curva de ruptura estimada por MCMC versus o valor experimental para o modelo de Log-Gompertz para: (a) FRANCO *et al.* (2018); (b) FRANCO *et al.*, (2017). 157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Presença de fármacos em diversas matrizes do Brasil.	29
Tabela 2 – Estrutura molecular e propriedades físico-químicas da cafeína.	31
Tabela 3 – Características da adsorção física e química.	38
Tabela 4 – Principais tratamentos de águas utilizando adsorção por carvão ativado.	39
Tabela 5 – Artigos selecionados da literatura utilizados como fonte de dados no presente estudo.	71
Tabela 6 – Resumo dos parâmetros a serem estimados e os modelos empregados no trabalho em sua forma não linear e linear.	78
Tabela 7 – Caracterização do carvão ativado granular.	83
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich, empregando MCMC, ajustados aos dados experimentais para a adsorção de CAF em CAG, nas temperaturas de 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.	98
Tabela 9 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, empregando MCMC, ajustados aos dados experimentais para a adsorção de CAF em CAG, nas temperaturas de 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.	102
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de paracetamol em CAG, na temperatura de 25°C, por HARO <i>et al.</i> , (2021) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional por MCMC para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.	106
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, em 25°C, por ROSSET <i>et al.</i> (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.	112
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de atenolol em CAG, na temperatura de 25°C, por HARO <i>et al.</i> (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.	119
Tabela 13 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de tetraciclina em CAG, na temperatura de 25°C, 35°C e 45°C, por COSTA <i>et al.</i> (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{máx}$ livre para a estimação e determinístico.	124
Tabela 14 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ampicilina em CAG, em 25°C, por VECCHIO <i>et al.</i> (2019) pelo método dos	

mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{máx}$ livre para a estimação e determinístico. 137

Tabela 15 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, em 25°C, por BALARAK *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{máx}$ livre para a estimação e determinístico. 142

Tabela 16 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística. 146

Tabela 17.1 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de diclofenaco em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2018) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística. 152

Tabela 17.2 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de amoxicilina em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística. 154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CA/DEQUI – Central Analítica do Departamento de Engenharia Química

CAF – Cafeína

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

CDC – Centro de Doenças e Prevenção

CGTRQ – Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos

DEQUI – Departamento de Engenharia Química

DRX – Difração de raios X

EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana

EUA – Estados Unidos da América

FOEN – Escritório Federal Suíço para o Meio Ambiente

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

I.C. – Intervalo de credibilidade

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

J – Parâmetros do contador

LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos

LASOP – Laboratório de Separação e Operações Unitárias

MATCAM – Laboratório de Caracterização de Materiais na Mineração, Metalurgia e Siderurgia

MCMC – Monte Carlo via Cadeia de Markov

MH – Metropolis-Hastings

MMQ – Método dos Mínimos Quadrados

NP – número total de parâmetros

PFO – Pseudo-primeira ordem

pH – Potencial Hidrogeniônico

pH_{PCZ} – Ponto de carga zero

pKa – Constante de dissociação ácida

PSO – Pseudo-segunda ordem

RS – Rio Grande do Sul

TF – Número total de variáveis de estado

UBA – Agência Federal Alemã do Meio Ambiente

UE – União Européia

UFPA – Universidade Federal do Pará

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ZnAl-C – Hidróxido duplo com camada de ZnAl calcinado

ZTM – Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

A constante adimensional de Clark

AIC critério de informação de Akaike

AIC_C critério de informação de Akaike corrigido

α_G constante adimensional de Gompertz

α_R constante da isoterma de Redlich-Peterson, em (L/mg) ^{β}

a_Y constante do modelo de Yan

a taxa inicial de adsorção de Elovich, em mg/mg.min

$\alpha(\theta, \theta^*)$ probabilidade de aceitação de Metropolis-Hastings

β constante para a quimissorção de Elovich

β expoente da isoterma de Redlich-Peterson

β_G constante de Gompertz, em 1/min

BIC critério de informação Bayesiana

C concentração na saída da coluna, em mg/L

C_0 concentração inicial, em mg/L

C_e concentração no equilíbrio, em mg/L

C_s concentração do ponto de saturação na coluna de leito fixo, em mg/L

ε perturbação

γ constante de heterogeneidade na isoterma de Sips

σ_T^2 variância da incerteza da medida

H altura do leito, em cm

k_1 constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem,
em 1/min

k_2 constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem,
em g/mg.min

k_{th} constante de Thomas, em mL/min.mg

k_{YN} constante de Yoon-Nelson, em 1/min

K_L constante da isoterma de Langmuir no equilíbrio, em L/mg

K_F constante da isoterma de Freundlich, em $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$

K_R constante da isoterma de Redlich-Peterson, em L/g

K_S constante de equilíbrio na isoterma de Sips, em L/mg

m massa de adsorvente, em g

n constante da isoterma de Freundlich

N_0 máxima capacidade volumétrica de adsorção, em mg/L

pH_{PCZ} pH no ponto de carga zero

$p(\boldsymbol{\theta} | \mathbf{X})$ função de densidade de probabilidade

$p(\mathbf{X} | \boldsymbol{\theta})$ verossimilhança

q_1 quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo-primeira ordem, em mg/g

q_2 quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo-segunda ordem, em mg/g

q_e quantidade máxima de adsorção no equilíbrio, em mg/g

$q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção, em mg/g

q_s quantidade adsorvida no tempo de saturação, em mg/g

q_t quantidade adsorvida no tempo t , em mg/g

q_{th} capacidade de adsorção no modelo de Thomas, em mg/g

q_Y capacidade de adsorção no modelo de Yan, em mg/g

Q vazão, em mL/min

r constante de Clark, em 1/min

R^2 coeficiente de determinação

R^2_{ajstd} coeficiente de determinação ajustado

t tempo, em min

t_s tempo de saturação da coluna de leito fixo, em min

τ tempo necessário para atingir 50% de ruptura, em 1/min

$\boldsymbol{\theta}$ vetor dos parâmetros de interesse

θ^* valor candidato

u variável aleatória

V volume, em L

\mathbf{X} vetor de dados

W massa de adsorvente no leito, em g

w passo de procura

z altura do leito, em cm

Sumário

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
CAPÍTULO 1 - Introdução	21
CAPÍTULO 2 - Objetivos	24
2.1 Objetivos específicos.....	24
2.2 Motivação.....	25
CAPÍTULO 3 – Referencial Teórico	26
3.1 Fármacos e o meio ambiente	26
3.2 Cafeína	31
3.3 Legislação ambiental: fármacos	32
3.4 Processos convencionais para tratamento de águas e efluentes	35
3.5 Conceitos básicos de adsorção	36
3.5.1 Carvão ativado.....	39
3.5.2 Adsorção em batelada	41
3.5.2.1 <i>Influência do pH</i>	41
3.5.2.2 <i>Influência da temperatura</i>	42
3.5.2.3 <i>Influência da concentração do adsorvente</i>	42
3.5.2.4 <i>Influência do tempo de contato</i>	43
3.6 Modelos dos fenômenos de adsorção: cinética, isoterma e curva de ruptura.....	43
3.6.1 Cinética de adsorção.....	43
3.6.1.1 <i>Pseudo-primeira ordem</i>	45
3.6.1.2 <i>Pseudo-segunda ordem</i>	45
3.6.1.3 <i>Elovich</i>	46
3.6.2 Isotermas de adsorção	47
3.6.2.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	50
3.6.2.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	50
3.6.2.3 <i>Isoterma de Redlich-Peterson</i>	51
3.6.2.4 <i>Isoterma de Sips</i>	51
3.6.3 Adsorção em colunas de leito fixo	52

3.6.4	Curvas de ruptura	55
3.6.4.1	<i>Modelo de Thomas</i>	56
3.6.4.2	<i>Modelo de Yoon-Nelson</i>	56
3.6.4.3	<i>Modelo de Clark</i>	57
3.6.4.4	<i>Modelo de Yan</i>	58
3.6.4.5	<i>Modelo de Gompertz e Log-Gompertz</i>	58
3.7	Problemas inversos.....	59
3.8	Estatística Bayesiana	61
3.9	Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov	62
3.10	Algoritmo de Metropolis-Hastings.....	63
3.11	Seleção de modelos: métricas estatísticas	65
CAPÍTULO 4 – Materiais e Métodos		67
4.1	Metodologia experimental.....	67
4.2	Metodologia computacional.....	68
4.3	Fonte e coleta de dados	69
4.4	Materiais da metodologia experimental	72
4.4.1	Especificações dos equipamentos.....	72
4.4.2	Caracterização do sólido adsorvente	72
4.4.2.1	<i>Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)</i>	72
4.4.2.2	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	73
4.4.2.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	73
4.4.2.4	<i>Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})</i>	73
4.5	Experimentos de adsorção em batelada.....	74
4.5.1	Influência do pH.....	74
4.5.2	Determinação da concentração de sólido	75
4.5.3	Tempo de contato e cinética de adsorção	75
4.5.4	Isotermas de adsorção.....	76
4.6	Análise estatística.....	76
4.7	Controle de resíduos	76
4.8	Aplicação do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov	77
4.9	Desenvolvimento do código computacional	81

4.10 Análise dos resultados da metodologia computacional.....	81
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussões	82
5.1 Metodologia experimental.....	82
5.1.1 Caracterização do carvão ativado.....	82
5.1.1.1 Análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	84
5.1.1.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	85
5.1.1.3 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	86
5.1.2 Parâmetros operacionais.....	87
5.1.2.1 Influência do pH.....	87
5.1.2.2 Influência da concentração de adsorvente.....	88
5.1.2.3 Influência do tempo de contato	90
5.1.3 Cinética de adsorção.....	94
5.1.4 Isotermas de adsorção	99
5.2 Metodologia computacional.....	104
5.2.1 Cinética de adsorção pelo MCMC	104
5.2.1.1 Cinética de adsorção de paracetamol em carvão ativado granular	104
5.2.1.2 Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em hidróxido duplo com camada de ZnAl calcinado.....	109
5.2.1.3 Cinética de adsorção de atenolol em carvão ativado granular	118
5.2.2 Isoterma de adsorção pelo MCMC.....	123
5.2.2.1 Isoterma de adsorção de tetraciclina em carvão ativado granular	123
5.2.2.2 Isoterma de adsorção de ampicilina em carvão ativado granular	135
5.2.2.3 Isoterma de adsorção de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita ..	141
5.2.3 Curvas de ruptura pelo MCMC	145
5.2.3.1 Curva de ruptura de ibuprofeno em Nanocompósito de argila.....	145
5.2.3.2 Curva de ruptura de diclofenaco e amoxicilina em carvão ativado granular ..	150
CAPÍTULO 6 – Conclusões.....	158
REFERÊNCIAS	161

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das indústrias farmacêuticas, devido ao crescimento e envelhecimento populacional, levou à síntese e ao aumento da produção de diversos medicamentos, os quais são consumidos e descartados diariamente por milhões de pessoas em todo o mundo (BAYER *et al.*, 2014). Os compostos farmacêuticos são considerados contaminantes das águas e são classificados como compostos emergentes, devido a sua baixa biodegradabilidade. Os compostos emergentes não possuem nenhuma regulamentação e seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana são pouco conhecidos, por esta razão, a presença desses compostos no meio ambiente tornou-se objeto de estudo de muitos pesquisadores. Por acarretar problemas ambientais e juntamente com a ineficiência dos tratamentos presentes nas estações de tratamento de água, tratamentos alternativos vem sendo estudados para remediar esse problema (DEBLONDE *et al.*, 2011; SOTELO *et al.*, 2012b; SOTELO *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2020).

A cafeína é classificada como uma droga e é estimulante do sistema nervoso. Ela tem ganhado bastante atenção nos últimos anos em razão de apresentar ocorrência generalizada do meio ambiente, visto que, além de estar presente em diversos medicamentos, onde é incorporada para aumentar o efeito analgésico do mesmo, também é encontrada em alimentos e bebidas. Além disso, ela resiste aos tratamentos convencionais e é considerada por diversos pesquisadores como uma substância indicadora de poluição (BUERGE *et al.*, 2003; PORTINHO & ZANELLA, 2017; BELTRAME *et al.*, 2018).

A adsorção tornou-se um dos métodos mais populares para a remoção de poluentes e compostos tóxicos em águas residuais, sendo utilizada como um processo de separação e purificação em diversos setores da indústria (PEREIRA *et al.*, 2003; SOTELO *et al.*, 2014; MOEIRA *et al.*, 2015; STARLING *et al.*, 2019; DÁVILA *et al.*, 2020). É uma operação de transferência de massa, que estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias, possibilitando a separação dos componentes das águas (RAMOS, 2008). Os processos de adsorção são baseados em três mecanismos distintos, o estérico, que são as propriedades do material adsorvente; o de equilíbrio, que é a capacidade do

sólido acomodar o adsorvato; e o cinético, que tem como base as difusividades das espécies nos poros adsorventes (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O uso da adsorção em colunas de leito fixo é bastante frequente em razão da facilidade de operação e por ser um processo de tratamento eficaz, além disso, pode ser facilmente dimensionada tanto em escala laboratorial como em escala industrial. No sistema da coluna de leito fixo a curva de ruptura é descrita como um perfil de concentração das fases, no líquido e no adsorvente, que variam com o tempo e com o espaço, os quais, devido a sua não linearidade e uma grande quantidade de parâmetros, são difíceis de serem resolvidas analiticamente sem uma abordagem de modelagem quantitativa, além disso, a solução direta pode reduzir a significância dos mecanismos dos parâmetros. Para a otimização da coluna de leito fixo é necessário o estudo das curvas de ruptura do processo (CHU, 2004; BORBA *et al.*, 2008).

Para o estudo cinético de adsorção os modelos mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, enquanto, para o estudo do equilíbrio, as isotermas de adsorção mais empregadas são as isotermas de Langmuir e Freundlich, já, para as curvas de ruptura, os modelos de Thomas, Yoon Nelson, Clark e Yan são os mais utilizados para a adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004; AKSU & TEZER, 2005; SENTHILKUMAR *et al.*, 2006; CARVALHO, 2009; FUNGARO *et al.*, 2009; PILLI *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2013; LIM & ARIS, 2014; FRANCO *et al.*, 2017; HARO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2020).

A partir dos modelos selecionados para a cinética, isoterma e curva de ruptura, pode-se inferir quais são os mecanismos presentes no processo de adsorção, evitando o uso de equações mais complexas como equações diferenciais parciais, contudo, por serem equações não lineares, a obtenção dos parâmetros não pode ser feita analiticamente. Ademais, é importante salientar que, para cada modelo existem considerações diferentes, portanto, é de extrema importância conhecer as hipóteses de cada modelo matemático (ORLANDE *et al.*, 2011; AMADOR *et al.*, 2021). Neste contexto, devido à dificuldade da obtenção direta dos parâmetros desses modelos, utilizou-se uma abordagem Bayesiana para a estimativa dos mesmos. O método empregado foi o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) pelo algoritmo de Metropolis-Hastings (MH) através da geração de códigos computacionais para a resolução dos fenômenos de adsorção.

Além disso, uma vez que a obtenção dos parâmetros é resolvida, a próxima etapa consiste na avaliação do modelo mais adequado para o processo de adsorção que está sendo estudado, comparando com todos os outros modelos alternativos selecionados. Os critérios de seleção são de natureza gráfica ou são apresentados como alguma métrica, geralmente somente o coeficiente de determinação é utilizado. A vantagem das métricas é que são quantificáveis, sendo assim, mais fácil a visualização do modelo escolhido. Porém, uma desvantagem do coeficiente de determinação é que não há diretrizes quanto ao que constitui uma boa adequação entre os valores estimados e observados, ou seja, o coeficiente de determinação avalia a qualidade do ajuste do modelo, mas não diz nada sobre a previsão. Portanto, somente o uso do coeficiente de determinação para guiar a escolha entre os modelos concorrentes não é recomendado, mas sim, o uso dele combinado com a análise gráfica e, se possível, com outras métricas estatísticas, assim, garantindo maior qualidade de ajuste (BONATE, 2006).

Ainda, é importante salientar que a maioria dos trabalhos de estimativa de parâmetros de adsorção estima a capacidade máxima de adsorção que está presente nos três fenômenos de adsorção. Na cinética está representado como o parâmetro q_e (mg/g), na isoterma como o parâmetro $q_{máx}$ (mg/g) e nas curvas de ruptura como os parâmetros q_{th} e q_y (mg/g) (FRANCO *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2020; MELO *et al.*, 2020; GÓMEZ-AVILÉS *et al.*, 2021). Porém, é um dado facilmente obtido experimentalmente e, ao ficar livre para a estimativa, pode-se cometer o erro de sub ou superestimá-lo. Portanto, neste trabalho será introduzido como uma limitação nas estimativas tendo-o como uma priori do experimento, satisfazendo então, tanto o processo matematicamente como fisicamente, possibilitando a observação do impacto que esse parâmetro apresenta na seleção do modelo, ao ser deixado livre para estimativa ou determinístico com seu valor experimental.

Portanto, o presente trabalho engloba o estudo da adsorção de fármacos e a geração de códigos computacionais capazes de resolver os problemas dos três fenômenos de adsorção: cinética, isotermas e curvas de ruptura. Para isso foram realizados experimentos da adsorção de cafeína em carvão ativado granular, para a compreensão dos fenômenos e a aplicação do código, e também foram retirados dados da literatura da adsorção de fármacos para a validação do código computacional gerado.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é estimar os parâmetros dos modelos de cinética, isoterma e curva de ruptura dos processos de adsorção de fármacos através da aplicação do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) a dados experimentais, da remoção de cafeína (CAF) em carvão ativado granular (CAG), e retirados da literatura, utilizando o algoritmo de Metropolis-Hastings (MH), com a criação de códigos por meio de um recurso computacional.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos consistem no (a):

- Estudo experimental das melhores condições (pH, concentração de sólido e tempo de contato) de remoção de cafeína por adsorção utilizando carvão ativado granular;
- Compreensão das características do adsorvente através da caracterização física do mesmo, pelas análises BET/BJH, pH_{PCZ} , DRX e FTIR;
- Estudo experimental da cinética e das isotermas de equilíbrio de adsorção da cafeína no processo em batelada;
- Aplicação da estatística Bayesiana através do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov utilizando o algoritmo de Metropolis-Hastings para a estimativa dos parâmetros cinéticos, de isoterma e das curvas de ruptura da adsorção para os dados experimentais e da literatura;
- Desenvolvimento e implementação de um código computacional no software MATLAB[®] para a estimativa dos parâmetros e seleção dos modelos.

- Seleção dos modelos de cinética, isoterma e curva de ruptura mais adequados para cada situação por meio das métricas estatísticas selecionadas (R^2 , R^2_{ajstd} , AIC, AIC_C e BIC) e da análise gráfica;
- Validação dos parâmetros e da seleção dos modelos pelo método empregado na literatura e pelo método utilizado no presente trabalho.

2.2 MOTIVAÇÃO

A estimativa dos parâmetros das equações dos fenômenos de adsorção, sendo eles, cinética, isotermas e curvas de ruptura não são possíveis de se obter analiticamente, envolvendo ferramentas mais simplistas que podem modificar a interpretação intrínseca dos modelos. Ademais, a seleção dos modelos ocorre, geralmente, por apenas uma métrica estatística clássica, sendo ela o coeficiente de determinação, onde, muitas vezes, não é suficiente para a escolha do modelo mais adequado para cada situação.

Portanto, a principal motivação para a execução desse trabalho foi compreender os fenômenos de adsorção para criar uma ferramenta computacional, utilizando recursos matemáticos mais complexos, neste caso o MCMC, para facilitar e trazer mais praticidade para a resolução dos modelos de adsorção para trabalhos posteriores, sendo importante destacar que o código gerado poderá ser aplicado para qualquer adsorvato e adsorvente. Além disso, com um método matemático mais adequado é possível fornecer resultados mais precisos e com uma maior confiabilidade.

CAPÍTULO 3

REFERENCIAL TEÓRICO

O capítulo faz uma revisão da literatura sobre os temas relacionados ao trabalho para uma melhor compreensão e entendimento do texto como um todo. Conceitos como a presença de fármacos no meio ambiente, sua problemática, sua remoção por processos convencionais e os principais fundamentos da adsorção são apresentados. Além disso, são abordados os princípios de problemas inversos, do teorema de Bayes, do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, do algoritmo de Metropolis-Hastings e de métricas estatísticas.

3.1 FÁRMACOS E O MEIO AMBIENTE

Estudos recentes mostraram que as indústrias farmacêuticas são responsáveis por uma grande parcela da poluição das águas devido à grande quantidade de medicamentos que são produzidos mundialmente. Mais de 600 tipos de substâncias farmacêuticas mostraram estar presente no meio ambiente em todo o mundo (LEUNG *et al.*, 2013; KÜSTER & ADLER, 2014; AHMED & HAMEED, 2018; MELO *et al.*, 2020). Além disso, a introdução dos compostos farmacêuticos ao meio ambiente pode ocorrer a partir de diferentes fontes: da humana, por descarte de medicamentos não consumidos e pela excreção dos medicamentos ou metabólitos que não são absorvidos pelo corpo humano; da agricultura, através dos medicamentos veterinários e da aquicultura, pelos aditivos alimentícios na pecuária e por propagação de estrume em fertilizantes terrestres que podem percolar para córregos e rios locais; e, por fim, da atividade industrial, pelos resíduos da fabricação, uma vez que todas as fontes mencionadas anteriormente são incorporadas na rede de esgoto doméstico (VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

Compostos farmacêuticos são considerados contaminantes emergentes e são caracterizados como persistentes e biologicamente ativos. Os fármacos são frequentemente detectados em uma ampla variedade de amostras de águas, incluindo esgotos, águas superficiais e subterrâneas. A principal rota identificada para a contaminação das águas superficiais foi o despejo do esgoto

municipal tratado de forma incorreta (HERNANDO *et al.*, 2006; SOTELO *et al.*, 2012b; KAUR *et al.*, 2018).

Além dos compostos farmacêuticos, também são considerados compostos emergentes plastificantes, pesticidas, compostos antibacterianos, drogas lícitas e produtos de cuidado pessoal. Eles estão sendo amplamente detectados em águas superficiais e também em água potável (LEUNG *et al.*, 2013; STEWART *et al.*, 2014). A presença desses contaminantes é preocupante ao meio ambiente devido à baixa biodegradabilidade, alta persistência e fácil bioacumulação (AHMED & HAMEED, 2018). Embora, sejam amplamente detectados no ambiente, principalmente os compostos fármacos, a maioria desses contaminantes não estão inclusos nas legislações relacionadas à qualidade da água. Portanto, o monitoramento desses poluentes, por programas oficiais, é escasso (MACHADO *et al.*, 2016).

Os compostos farmacêuticos são agrupados em diferentes classes de acordo com seus efeitos terapêuticos, sendo eles: hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios, betabloqueadores, reguladores lipídicos, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, entre outros (MIÈGE *et al.*, 2009; GABARRÓN *et al.*, 2016). Para o presente trabalho será estudada a adsorção de diversos fármacos de diferentes categorias com vários tipos de adsorventes para mostrar que a implementação do código pode ser feita com qualquer tipo de adsorvente e/ou adsorvato.

A probabilidade de contaminação das águas pelos compostos farmacêuticos, pela descarga dos efluentes das estações de tratamento de água residuais, depende de diversos fatores, como: as propriedades físico-químicas dos poluentes, o tipo de água residual, a tecnologia empregada no tratamento e as condições climáticas como a diluição do efluente e a temperatura. Por esta razão, a presença desses compostos vêm se tornando uma preocupação na produção de água potável e nos métodos aplicados nas estações de tratamento (SOTELO *et al.*, 2012a).

Estudos mostram que a presença de fármacos no meio ambiente pode acarretar na alteração do ciclo da água, impactando na vida selvagem e na saúde humana. A grande problemática desses compostos é a falta de conhecimento no que diz respeito ao seu impacto de médio a longo prazo na saúde ambiental, humana e aquática (DEBLONDE *et al.*, 2011). Segundo estudos realizados pela Agência Federal Alemã de Meio Ambiente (UBA, do inglês

“*German Federal Environmental Agency*”) em 2011 foram identificados alguns dos efeitos relacionados à presença de compostos fármacos nas águas: para os antibióticos constatou-se que possuem um potencial de acúmulo no solo, uma tendência de atingir águas subterrâneas e uma contribuição para resistência microbiana; já os hormônios possuem efeitos no sistema hormonal de alguns animais como peixes e pássaros. Além disso, foi evidenciada a carência de dados dos produtos farmacêuticos ao entrarem no mercado, conseqüentemente, o risco ambiental desses compostos não podem e não são devidamente avaliados (KÜSTER & ADLER, 2014).

Estudos foram publicados em periódicos internacionais sobre a ocorrência de compostos farmacêuticos em diversos tipos de matrizes no Brasil. A Tabela 1 descreve os fármacos mais detectados bem como sua classe, concentração, matriz e localização.

Tabela 1 – Presença de fármacos em diversas matrizes do Brasil.

<i>Fármaco</i>	<i>Classe</i>	<i>Concentração média</i>	<i>Matriz</i>	<i>Localização</i>	<i>Referência</i>
<i>Acetaminofeno</i>	Analgésico e antipirético	280 – 3440 ng/L	Águas superficiais	Rio Atibaia, São Paulo	MONTAGNER & JARDIM, 2011
		17,4 – 34,6 ng/L	Oceano	Santos, São Paulo	PEREIRA <i>et al.</i> , 2016
		30,421 ng/L	Águas superficiais	Rio Monjolinho, São Paulo	CAMPANHA <i>et al.</i> , 2015
<i>Ácido Acetil Salicílico</i>	Anti-inflamatório	476 – 20,96 ng/L	Águas superficiais	Rio Atibaia, São Paulo	MONTAGNER & JARDIM, 2011
<i>Amoxicilina</i>	Antibiótico	2,5 µg/L	Água residual hospitalar	Santos, São Paulo	PEREIRA <i>et al.</i> , 2016
<i>Atenolol</i>	Betabloqueador	8199 ng/L	Águas superficiais	Rio Monjolinho, São Paulo	CAMPANHA <i>et al.</i> , 2015
		9,89 ng/g	Amostras de Sedimentos	Baía de Todos os Santos, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> , 2014

Continuação da Tabela 1 – Presença de fármacos em diversas matrizes do Brasil.

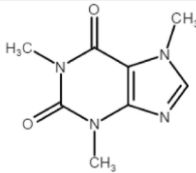
<i>Fármaco</i>	<i>Classe</i>	<i>Concentração média</i>	<i>Matriz</i>	<i>Localização</i>	<i>Referência</i>
<i>Cafeína</i>	Estimulante	127 µg/L	Águas superficiais	Rio Atibaia, São Paulo	MONTAGNER & JARDIM, 2011
		1733 – 2572 ng/L	Águas superficiais	Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul	MACHADO <i>et al.</i> , 2016
<i>Diclofenaco</i>	Anti- inflamatório	0,096 µg/L	Águas superficiais	Rio Atibaia, São Paulo	MONTAGNER & JARDIM, 2011
		0,02 – 0,06 µg/L	Águas residuais, superficiais e potável	Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
		3,3 ng/L	Águas superficiais	Rio Doce, Minas Gerais	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2014
<i>Ibuprofeno</i>	Anti- inflamatório	1,65 ng/L	Águas superficiais	Rio Doce, Minas Gerais	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2014
		14,3 ng/g	Amostras de sedimentos	Baía de Todos os Santos, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> , 2014
		326 – 1826,8 ng/L	Oceano	Baía de Santos, São Paulo	PEREIRA <i>et al.</i> , 2016

3.2 CAFEÍNA

A cafeína é um alcalóide fraco da família da metilxantina e é classificada como uma droga. É um estimulante do sistema nervoso, capaz de provocar mudanças transitórias na pressão sanguínea e é usado como adjuvante em muitas combinações farmacêuticas para aumentar o efeito analgésico. Ela tem ganhado atenção nos últimos anos por apresentar ocorrência generalizada no meio ambiente, visto que está presente em diversos medicamentos, como: medicamentos para gripe, analgésicos, estimulantes, anorexígenos e até em cosméticos. Além disso, também é encontrada em alimentos, como: cafés, chás, chocolates e refrigerantes. Estima-se que o consumo diário de cafeína por pessoa é em torno de 200 mg. Ademais, é importante salientar que, parte desse composto é metabolizado rapidamente pelo corpo humano, contudo, o residual é excretado, representando uma porcentagem considerável na contaminação das águas residuais (BUERGE *et al.*, 2003; CHROŚCIŃSKA-KRAWCZYK *et al.*, 2011; THORN *et al.*, 2012; PORTINHO; ZANELLA, 2017; BELTRAME *et al.*, 2018).

A cafeína é solúvel em água e possui bastante resistência à ação direta da radiação solar, o que a torna um indicador promissor de descarga dos esgotos domésticos. Estudos feitos por Montagner *et al.* (2014) apontaram que em 97% das amostras colhidas de diferentes corpos d'água, durante o período de 16 meses, no Estado de São Paulo, a cafeína se mostrou presente. Ainda, obteve-se maior concentração da droga em períodos de estiagem, corroborando sua relação com a descarga de esgoto doméstico. A Tabela 2 apresenta a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas da cafeína.

Tabela 2 – Estrutura molecular e propriedades físico-químicas da cafeína.

Parâmetro	Caractere/valor
Estrutura molecular	
CAS	58 – 08 – 2
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Peso molecular (g/mol)	194,19
pKa	10,4
Raio molecular (Å)	3,6

Fonte: LICONA *et al.*, 2018.

Estudos recentes, feitos no Brasil por Machado *et al.* (2016), detectaram uma concentração de cafeína na água potável na faixa de 1,8 ng/L a valores acima de 2 µg/L, enquanto, a concentração nas águas residuais variou de 40 ng/L a cerca de 19 µg/L. Além disso, os autores destacaram que, dentre as 22 capitais analisadas, em 9 foram detectadas concentrações de cafeína superiores a 100 ng/L em pelo menos uma das amostras. Ainda, Porto Alegre foi a capital com a maior concentração do fármaco, ou seja, indicando que os tratamentos convencionais aplicados nas estações de tratamento não são suficientes.

Diversos pesquisadores consideram a cafeína uma substância indicadora de poluição humana, sendo chamada de “rastreador de contaminação de águas residuais municipais”, pois a mesma resiste aos tratamentos convencionais utilizados nas estações de águas residuais e de efluentes. A cafeína está presente em diversas fontes d’água, nas águas superficiais, na água potável e no esgoto municipal (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2017; PORTINHO & ZANELLA, 2017; BELTRAME *et al.*, 2018; STARLING *et al.*, 2019).

O uso da adsorção, por meio de biosorventes ou carvão ativado comercial, é um processo que vem sendo bastante estudado (XIAOYI, 2014; BELTRAME *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2020; DÁVILA *et al.*, 2021), em razão de obter uma alta eficiência de remoção, possuir baixo custo, facilidade de operação, não gerar compostos tóxicos e devido a biodegradabilidade do material aplicado, que é atrativa, tornando-se um método viável de tratamento (SOTELO *et al.*, 2012b; PORTINHO & ZANELLA, 2017).

Por estas razões, o uso da cafeína para o estudo da adsorção em carvão ativado granular foi escolhido como base para os experimentos do presente trabalho, onde, os dados obtidos serão implementados no código computacional gerado.

3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL: FÁRMACOS

No Brasil, regulamentos relativos a contaminantes emergentes nas águas são de compromisso de pesquisadores e autoridades reguladoras, uma vez que esta questão não vem sendo considerada como uma prioridade do governo. Sendo assim, a poluição das águas superficiais e a qualidade da água potável no Brasil é um problema recorrente devido à falta de

políticas públicas para remediar esse problema de saneamento básico (MACHADO *et al.*, 2016). As estações de tratamento de águas residuais municipais presentes no Brasil tratam até o estágio secundário, ou seja, até o tratamento biológico, portanto, a presença de contaminantes emergentes persiste e há uma remoção bastante limitada dos mesmos, visto que, um estágio terciário seria necessário para remover esses tipos de compostos. Ainda, é importante salientar que, atualmente, apenas cerca de 38% das águas residuais municipais geradas no Brasil são tratadas (STARLING *et al.*, 2019).

Contudo, a Resolução CONAMA n° 357, de 17/03/2005, estabelece que os despejos industriais devem ser tratados de modo que as características físico-químicas dos efluentes estejam de acordo com os padrões estabelecidos. Sendo assim, a mesma estabelece as condições e padrões da qualidade da água, realiza a classificação dos corpos hídricos e as instruções ambientais para o seu enquadramento. A Resolução CONAMA 430/2011 controla as condições, parâmetros e padrões dos efluentes, orientando a gestão da sua disposição nos corpos d'água receptores, correspondendo à atualização da CONAMA 357/2005. A complementação se baseia em testes de toxicidade a fim de detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico de provocar efeitos nocivos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Porém, a mesma não faz nenhuma menção à presença de fármacos em águas e efluentes, visto que, a legislação contempla outros tipos de contaminantes emergentes, como alguns pesticidas (CONAMA 430/2011).

Portanto, não há uma legislação específica que impõe a remoção dos compostos emergentes das estações de tratamento de efluentes municipais. A legislação CONAMA 430/2011 apenas estabelece que o lançamento de efluentes tratados não deve deteriorar a qualidade das águas superficiais, implicando que as estações de tratamento devem estar atentas à concentração de alguns poluentes orgânicos, principalmente pesticidas e hidrocarbonetos. Por esta razão, a remoção de compostos emergentes, especificamente os compostos farmacêuticos é um desafio a ser enfrentado no futuro considerando a falta de infraestrutura e saneamento básico no país (CONAMA 430/2011; FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2014).

Além disso, o Departamento Público de Saúde Nacional (Ministério da Saúde) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceram níveis máximos de concentração de

alguns produtos químicos em reservatórios de água usados para o abastecimento de água potável, onde, a maioria deles são compostos agroquímicos, utilizados nas atividades agrícolas e pecuárias. Ademais, os agroquímicos são monitorados por meio da Portaria 2.914/2011. No entanto, controlar a presença desses compostos na água potável não garante a proteção do meio ambiente, uma vez que, os compostos emergentes, principalmente os fármacos, continuam sendo eliminados nos corpos d'água por meio do lançamento de efluentes na rede de esgoto doméstica. Portanto, é importante aumentar a fiscalização das descargas de águas residuais municipais e industriais e revisar a eficiência dos tratamentos de águas empregados nas estações de tratamento (PORTARIA 2.914/2011; SPERLING, 2016; STARLING *et al.*, 2019).

Na União Europeia (UE) os recursos hídricos são compartilhados por diversos países em razão de dividirem rios entre si, assim, a legislação deve ser seguida por todos os membros da UE. Em 2001 o Parlamento Europeu aprovou a Decisão 2455/2001/CE conhecido como o documento jurídico pioneiro sobre o controle e monitoramento de fármacos, pesticidas e compostos aromáticos. No documento foram listadas 33 substâncias preferenciais, no qual foram consideradas prioridades a persistência, toxicidade, presença e bioacumulação nas águas superficiais. Em 2008 com a Diretriz 2008/105/CE, foram estabelecidos padrões e qualidade ambiental para cada composto. Em 2011, a Diretriz 2011/876 estipulou a entrada de outros 15 novos compostos na lista de prioridade e, por fim, em 2015 os compostos 17α -etinilestradiol, o 17β -estradiol e o diclofenaco, mundialmente utilizados como métodos contraceptivos e anti-inflamatórios, também entraram na lista para o controle prioritário através da Decisão 2015/495 (EU, 2455/2001/EC; EU, 2008/105/CE; EU, 2011/876; EU, 2015/495).

Já, na Suíça, em 2014 o Escritório Federal Suíço para o Meio Ambiente (FOEN, do inglês "*Swiss Federal Office for the Environment*") exigiu que deve-se obter uma remoção de no mínimo 80% de alguns compostos prioritários, sendo eles: amisulprida, carbamazepina, citalopram, claritromicina, diclofenaco, hidroclorotiazida, metoprolol, venlafaxina, benzotiazol, candesarta irbesartana e mecoprope. É importante salientar que, a maioria dos compostos citados, são fármacos usados principalmente para o tratamento de distúrbios psicológicos e de doenças cardiovasculares (FOEN, 2014).

Nos Estados Unidos da América (EUA) cada estado possui sua própria legislação em relação à qualidade das águas superficiais, no entanto, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, do inglês “*Environmental Protection Agency*”), é responsável pelos padrões da qualidade da água potável no país e em 1998 atualizou os regulamentos das indústrias farmacêuticas com o propósito de controlar a descarga desses efluentes no EUA. Além disso, em 2009 a EPA anunciou padrões primários para 88 itens diferentes, incluindo, microrganismos, compostos orgânicos e inorgânicos, e, em 2016 a EPA afirmou que tem como alvo novas fontes de dados sobre contaminantes emergentes assim como informações sobre avanços e tecnologias de tratamento para remediar a problemática causada por essa classe de compostos (EPA 1998; EPA, 2009; EPA, 2016).

3.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Os tratamentos convencionais empregados nas estações de tratamento de esgoto doméstico não são suficientes para a total eliminação dos compostos farmacêuticos e nem para outros diversos compostos derivados de outros ramos industriais, sendo que, a maioria dessas substâncias não são biodegradáveis, ou seja, não são capazes de serem completamente eliminadas no meio ambiente sem alguma intervenção tecnológica. Para isso, são necessárias tecnologias avançadas, além dos processos usuais utilizados nas estações de tratamento, como os processos de adsorção, processos oxidativos avançados, osmose reversa ou filtração por membranas, para a total remoção desses poluentes (ZWIENERF; FRIMMEL, 2000; HEBERER, 2002). Ainda que, algumas dessas substâncias não sejam regulamentadas nas diretrizes de água potável em todo o mundo, a poluição gerada pelos efluentes contendo fármacos são preocupantes e estão sendo cada vez mais estudadas (VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

Estudos realizados por Stackelberg *et al.*, em 2004, juntamente com o U.S. Levantamento Geológico e o Centro de Doenças e Prevenção (CDC, do inglês “*Center for Disease Control and Prevention*”) dos EUA, mostraram que, ao coletar 24 amostras diferentes de águas provenientes de várias matrizes, sendo elas, de uma instalação de tratamento de água potável e de dois córregos d’água, compostos farmacêuticos persistem ao tratamento convencional de água estando presentes em água potável. Os tratamentos convencionais utilizados na pesquisa

são bastante difundidos e utilizados por todo o mundo, sendo eles, coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Portanto, os estudos realizados pelos autores comprovam a necessidade de buscar tecnologias alternativas para remediar esse problema.

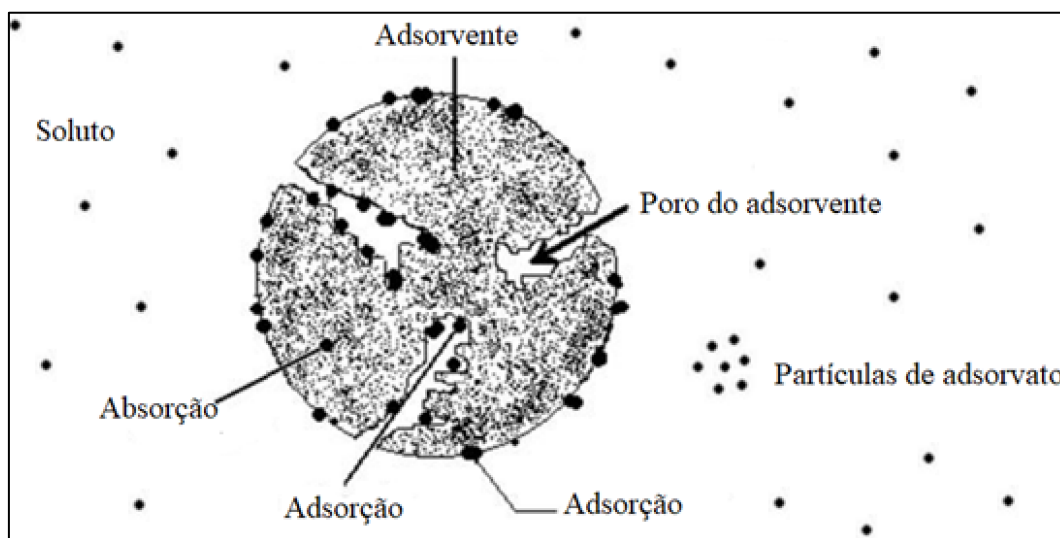
Dentre as inúmeras técnicas de tratamentos disponíveis para a remoção de contaminantes a adsorção é um processo simples, útil e eficaz. O material adsorvente, responsável pela remoção dos poluentes pode ser de diversas fontes, mineral, orgânico ou biológico. O carvão ativado é o material mais utilizado em escala industrial para remover contaminantes da água potável e de águas superficiais e subterrâneas, contudo, devido ao alto custo associado ao carvão ativado técnicas de regeneração do material são muito utilizadas (CRINI *et al.*, 2019).

3.5 CONCEITOS BÁSICOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é conhecida por ser um tratamento eficaz e de simples operação para o tratamento de efluentes, dessa forma, essa técnica está recebendo bastante destaque e sendo empregada em águas residuais municipais e nas indústrias como um tratamento terciário, com o objetivo de reduzir os níveis de compostos tóxicos dos efluentes (OLIVEIRA, 2003; MOREIRA, 2016; SANTANA 2020; OLIVEIRA 2020). O processo baseia-se na transferência de massa, que estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar, em sua superfície ou nos sítios específicos da partícula, determinadas substâncias, sendo elas, na maioria dos casos, poluentes presentes em fluidos líquidos ou gasosos, tais como os compostos fármacos, assim, possibilitando a separação desses compostos da fase líquida ou gasosa (RUTHVEN, 1984). Já o fenômeno de absorção ocorre quando o poluente penetra no sólido (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

A espécie que se acumula na interface do material é denominada de *adsorvato* ou *adsorbato*, já a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é nomeada *adsorvente* ou *adsorbente* (RUTHVEN, 1984). O adsorvato se refere à espécie química no seu estado adsorvido, enquanto que, o composto na fase fluida é chamado de soluto (DABROWSKI, 2001). A representação ilustrativa dos fenômenos citados está retratada na Figura 1.

Figura 1 – Representação ilustrativa do fenômeno de adsorção e absorção.



Fonte: Adaptado de MONTANHER *et al.* (2007).

De acordo com Do (1998), o processo de separação pela adsorção se baseia em três mecanismos distintos:

- 1- Mecanismo estérico: determinado pelas propriedades dos adsorventes: como os poros do material, sua seletividade, dimensões e suas características;
- 2- Mecanismo de equilíbrio: se refere à capacidade do sólido em acomodar as diferentes espécies dos adsorvatos;
- 3- Mecanismo cinético: baseia-se nas diferentes difusividades das espécies ao serem adsorvidas pelos adsorventes, determinando os aspectos da velocidade da reação.

Dependendo da natureza das forças envolvidas na adsorção ela pode ser classificada em dois tipos de acordo com a sua intensidade: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física é uma interação relativamente fraca, não específica e de caráter reversível, que pode ser atribuída às forças de dispersão-repulsão, conhecidas como forças de Van der Waals, similares as forças de coesão molecular, nas quais são descritas pelo potencial de Lennard-Jones para interações molécula-molécula. A fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Já a adsorção química, como o próprio nome sugere, ocorre pela formação de ligações químicas, ou seja, por forças

eletroestáticas, sendo assim, é conhecida por ser uma interação de caráter forte e irreversível, no qual envolve o rearranjo dos elétrons do fluido interagindo com o sólido adsorvente (RUTHVEN, 1984; PERRY, GREEN, MALONEY, 1997; NASCIMENTO, 2020). A Tabela 3 apresenta um resumo dos principais aspectos e diferenças entre a fisissorção e a quimissorção:

Tabela 3 – Características da adsorção física e química.

<i>Fisissorção</i>	<i>Quimissorção</i>
Forças Van der Waals	Forças eletroestáticas
Calor de adsorção: 2 – 6 kcal/mol	Calor de adsorção: 10 – 200 kcal/mol
Não específica	Específica e seletiva
Formação de mono ou multicamadas	Apenas a formação de monocamada
Rápida, não-ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Ocorre apenas em baixas temperaturas	Ocorre em uma ampla faixa de temperatura
Não ocorre dissociação	Pode ocorrer dissociação

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

A capacidade de adsorção do adsorvente em adsorver o adsorvato está diretamente relacionada à área superficial disponível do sólido, ou seja, quanto maior for a superfície de contato maior será a quantidade de sítios ativos disponíveis no sólido, assim, possibilitando que uma adsorção mais efetiva aconteça. Outras características do sólido adsorvente que também influenciam no processo de adsorção são a estrutura dos poros, o tamanho das partículas, a distribuição granulométrica e sua carga superficial (FRANCO *et al.*, 2018).

Portanto, os adsorventes devem possuir características adequadas para serem empregados no processo de adsorção, sendo, as mais desejadas: alta seletividade, alta área superficial, alta capacidade de adsorção, boa capacidade de regeneração, alta vida útil e baixo custo. Os adsorventes mais utilizados são: resíduos industriais, carvão ativado, sílica gel e nanopartículas carregadas. O carvão ativado granular é bastante difundido e recomendado devido a sua elevada área superficial e razão de volume, assim, é capaz de remover diversos compostos, sendo considerado uma das melhores tecnologias disponíveis de adsorção. Ademais, é importante

salientar que, devido ao custo elevado dos adsorventes comerciais, materiais alternativos, como os resíduos industriais, que possuam uma boa capacidade de adsorção com um baixo custo, estão sendo bastante estudados (WESTERHOFF *et al.*, 2005; XIAOYI, 2014; JORGE *et al.*, 2015; DÁVILA, 2016; ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2017).

3.5.1 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado, em sua forma vegetal, foi o primeiro sólido adsorvente utilizado na história, dessa forma, é conhecido há milênios. Contudo, somente desde o início do século XX esse material vem sendo aprimorado por processos especiais de ativação (DABROWSKI, 2001; WORCH, 2012). O processo de ativação dos carvões ativados produz uma extensa porosidade interna possibilitando a formação de uma grande área superficial, entre 500 – 1500 m²/g, na qual os contaminantes são adsorvidos. Atualmente, a aplicação do carvão ativado é muito ampla e possui como ênfase a remoção de micropoluentes e descoloração de soluções aquosas, podendo estas serem águas residuais, águas subterrâneas e/ou água potável. Portanto, o carvão ativado, quando incorporado a outros tratamentos, pode ser uma abordagem eficaz e poderosa para a remoção de diversos tipos de poluentes, incluindo os compostos farmacêuticos (XIAOYI, 2014; DÁVILA 2016; BELTRAME, 2018; MELO 2020). A Tabela 4 contém um resumo dos principais tratamentos envolvendo processos de adsorção por carvão ativado mais utilizados no mundo:

Tabela 4 – Principais tratamentos de águas utilizando adsorção por carvão ativado.

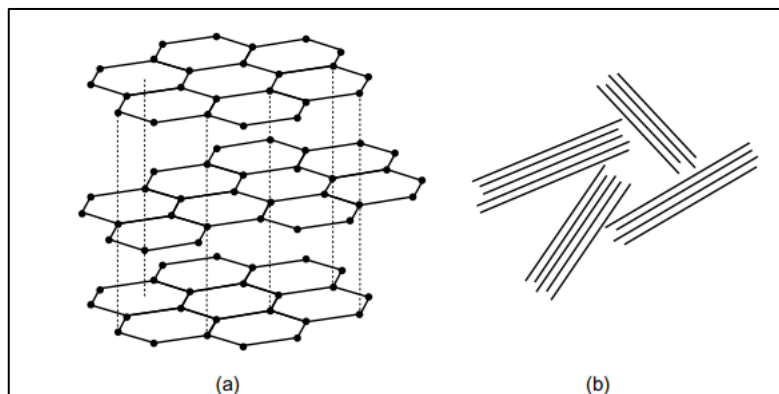
<i>Área de aplicação</i>	<i>Objetivo</i>
<i>Água potável</i>	Remoção de matéria orgânica Remoção de micropoluentes orgânicos
<i>Águas residuais urbanas</i>	Remoção de micropoluentes
<i>Águas residuais industriais</i>	Remoção de produtos químicos específicos
<i>Água utilizada em piscinas</i>	Remoção de substância orgânicas
<i>Águas subterrâneas</i>	Remoção de substância orgânicas
<i>Lixiviado de aterros</i>	Remoção de substância orgânicas

Fonte: Adaptado de WORCH (2012).

O carvão ativado pode ser produzido por diversas matérias-primas e por diferentes processos de ativação. As matérias-primas mais utilizadas são: madeira, carvão vegetal, turfa e materiais residuais, como cascas de coco, serragem e resíduos plásticos. O processo é feito por duas etapas: a carbonização e a ativação. Para as matérias orgânicas um processo de carbonização preliminar é necessário para transformar as estruturas da celulose (constituídas de oxigênio e grupos funcionais contendo hidrogênio) em material carbonáceo, sendo removidas pela desidratação por meio de produtos químicos. Na carbonização (em temperaturas elevadas sob condições pirolíticas) ocorre a desidratação do material, onde somente o esqueleto de carbono é deixado. A ativação química acontece através de produtos químicos, geralmente pós com baixas densidades, combinando a carbonização com a ativação em uma única etapa, contudo, gera resíduos e requer uma reciclagem cara. Por essas razões a maioria dos carvões são ativados através da ativação física. Na ativação física a matéria-prima é colocada em contato com um gás de ativação, geralmente vapor, dióxido de carbono ou ar, em temperaturas elevadas, entre 800°C – 1000°C. Durante a ativação física o gás reage com o carbono sólido formando subprodutos gasosos (dióxido de carbono e monóxido de carbono) e, durante o processo, os poros fechados são abertos e os poros existentes são aumentados. Ambas as reações de ativação causam uma perda de massa do material sólido (WORCH, 2012).

Os dois tipos de carvão ativado mais utilizados são o carvão ativado em pó (CAP), com tamanhos de partícula < 40µm, e o carvão ativado granular (CAG), com tamanhos de partícula entre 0,5 – 4 mm. A principal diferença entre eles é o tamanho das suas partículas, portanto, são utilizados em diferentes técnicas de adsorção, o CAP é empregado em reatores de lama, enquanto o CAG é aplicado em reatores de leito fixo. A estrutura do carvão ativado consiste num empilhamento de microcristalitos elementares, com uma estrutura de grafite fortemente perturbada em uma orientação randômica, onde os espaços entre os cristais formam os poros (RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012; XIAOYI, 2014), como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Elementos estruturais do carvão ativado: (a) estrutura de grafite, (b) microcristalitos de grafite com uma orientação randômica.



Fonte: WORCH (2012).

3.5.2 ADSORÇÃO EM BATELADA

A adsorção em batelada é o processo mais estudado da adsorção e consiste em um volume fixo de solução contendo o adsorvente em contato por um determinado tempo. A partir desses experimentos são obtidas informações relevantes sobre o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do processo, que são fundamentais para descrever os mecanismos de adsorção. Além disso, pela adsorção em batelada pode-se estudar a interferência que suas variáveis provocam no processo de adsorção, sendo geralmente estudados o pH, a concentração de sólido adsorvente, o tempo de contato e a temperatura (NASCIMENTO, 2020).

Em seguida, é feita uma abordagem sobre os principais fatores operacionais que influenciam no processo de adsorção e que são tratados no presente trabalho.

3.5.2.1 Influência do pH

O pH da solução influencia no processo na medida que determina o grau de distribuição das espécies químicas. As cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Portanto, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção, pois, além de determinar a carga da superfície do adsorvente, define o grau de dissociação ou protonação do soluto e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente, o adsorvato e as moléculas presentes no soluto (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005).

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) mede a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada, no qual, o valor é obtido quando a carga líquida do adsorvente é nula. A carga superficial do adsorvente em solução varia conforme o pH da solução e do pH_{PZC} . Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, já, para valores de pH superiores ao pH_{PZC} a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003). A importância dessa variável para o processo de adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para haver uma maior interação eletrostática entre eles e, assim, possuir uma maior eficiência de remoção dos poluentes durante o processo (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005).

3.5.2.2 *Influência da temperatura*

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O primeiro está relacionado com a taxa de difusão das moléculas na camada limite externa e interna nos poros, ou seja, ela afeta diretamente a constante de velocidade de adsorção, já que ao aumentar a temperatura a viscosidade da solução diminui; o segundo efeito está relacionado com o estado de equilíbrio da adsorção, podendo alterá-lo para um determinado adsorvato. Além disso, a temperatura pode desobstruir os poros no interior do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores de adsorvato do que as desejadas (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

3.5.2.3 *Influência da concentração do adsorvente*

A dosagem do adsorvente é um parâmetro importante do processo, pois determina a capacidade de adsorção do adsorvente para uma determinada quantidade nas condições de operação. Geralmente, a porcentagem de remoção do poluente é diretamente proporcional ao aumento da concentração do adsorvente, em razão que, ao aumentar a quantidade de sólido adsorvente a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção também aumenta. Contudo, o excesso do material pode causar aglomeração de sólido, diminuindo a quantidade adsorvida, devido ao fato de que ocorre a sobreposição de sítios ativos dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas (YAGUB *et al.*, 2014; OLADIPO & GAZI, 2015).

3.5.2.4 Influência do tempo de contato

O tempo de contato influencia no processo de adsorção, uma vez que, para que a separação do adsorvato do soluto ocorra, o tempo do processo deve ser suficiente para que o equilíbrio seja atingido sem que adsorção seja interrompida. O equilíbrio acontece no instante em que a quantidade de adsorvato que migra do meio aquoso para a superfície sólida do adsorvente é a mesma que do adsorvato na fase líquida, ou seja, permanecendo constante. Além disso, tempos de contato muito longos podem prejudicar a eficiência de remoção do processo, favorecendo a ocorrência da dessorção (CHEN *et al.*, 2001; KANNAN & SUNDARAM, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6 MODELOS DOS FENÔMENOS DE ADSORÇÃO: CINÉTICA, ISOTERMA E CURVA DE RUPTURA

As formulações matemáticas, os princípios e os mecanismos que envolvem os modelos analíticos que descrevem os fenômenos da adsorção, sendo eles: a cinética, as isotermas e as curvas de ruptura; estão apresentadas, respectivamente, nos tópicos 3.6.1, 3.6.2 e 3.6.3 a seguir. Além disso, é importante salientar que, para a obtenção dos parâmetros de cada modelo, começou empregando-se o método da linearização das suas respectivas equações, contudo, atualmente, os modelos não lineares, sendo os modelos diretos da adsorção, são mais utilizados e os parâmetros são obtidos através do método dos mínimos quadrados (MMQ), respeitando as equações na sua forma desenvolvida originalmente (HINZ, 2001; MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

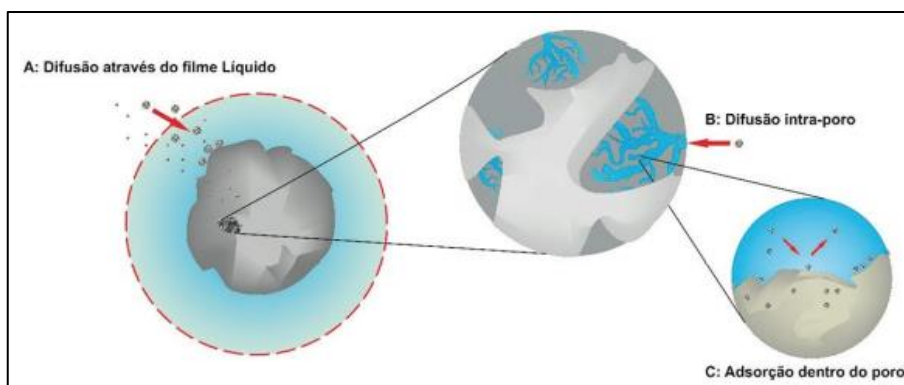
3.6.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética da adsorção relaciona como a taxa de remoção do adsorvato, do soluto, se dá em função do tempo, fornecendo a velocidade de remoção. A transferência de massa, de um ou mais componentes do soluto, para o interior da partícula do adsorvente, ocorre através dos macroporos até as regiões mais internas da partícula (VIDAL *et al.*, 2014; FRANÇA, 2016; SARMA *et al.*, 2019; DOS SANTOS, 2019).

A adsorção sólido-líquido ocorre em três etapas: a primeira (A) é a transferência de massa externa e se sucede através de uma camada, ou filme, líquido estagnado ao redor da partícula

do adsorvente, ou seja, as moléculas do soluto migram para a superfície externa da partícula do sólido. Essa etapa é chamada de difusão externa à partícula. A segunda etapa (B) é a transferência de massa dentro da estrutura interna do poro do adsorvente até o sítio de adsorção, com exceção da parcela que já foi adsorvida na superfície externa da partícula. Essa etapa é denominada de difusão interna à partícula. Por fim, a terceira e última etapa (C) é a ocorrência da adsorção nos sítios e nos espaços capilares do adsorvente. A etapa mais lenta da adsorção é aquela que determina a velocidade da reação, representada por modelos cinéticos de adsorção (MCKAY, 1996; AHMARUZZAMAN & SHARMA, 2005; INGLEZAKIS *et al.*, 2018). As três etapas estão ilustradas na Figura 3.

Figura 3 – Etapas da cinética da adsorção.



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2020).

A ordem e as constantes da taxa da reação são fatores importantes a serem analisados no processo de adsorção (FRANCO *et al.*, 2017). A quantidade da substância adsorvida no sólido adsorvente, em um determinado tempo de contato, é descrita pelo balanço de massa da Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (1)$$

onde, q_t é a quantidade do adsorvato retida por grama de adsorvente em um certo tempo t (mg/g); C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_t é a concentração de adsorvato no tempo t (mg/L); V é o volume da solução utilizada no ensaio (L); e, por fim, W é a massa de adsorvente (g).

Os mecanismos e as características da adsorção podem ser explicados pelos modelos cinéticos, que examinam o mecanismo controlador do processo de adsorção. Os modelos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (FRANCO *et al.*, 2017; VIEIRA *et al.*, 2009). Alguns mecanismos de adsorção não podem ser obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, portanto, optou-se por aplicar o modelo cinético de quimissorção de Elovich.

3.6.1.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (PFO, do inglês, *pseudo-first order*), dado por Lagergren, representa a velocidade de adsorção para um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido, no qual, o modelo foi a primeira equação de taxa a descrever a cinética de adsorção. Essa equação é bastante utilizada para a adsorção de um adsorvato em solução aquosa. A velocidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (LAGERGREN, 1898; VAFAKHAH *et al.*, 2016).

A cinética de adsorção realizada pela Equação de Lagergren (1898), de pseudo-primeira ordem, é dada pela Equação 2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g); t é o tempo (min) e k_1 é a constante da taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem.

3.6.1.2 Pseudo-segunda ordem

No modelo de pseudo-segunda ordem (PSO, do inglês, *pseudo-second order*), sugerido por Ho & McKay (1998), a velocidade da reação depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Baseia-se no princípio de que a adsorção ocorre como uma reação química, ou seja, através da quimissorção, sendo possível prever o comportamento de diversos compostos. Além disso, esse tipo de cinética é favorecida em baixas concentrações de soluto (CARVALHO, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2017). O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 3.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + t} \quad (3)$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g); t é o tempo (min) e k_2 é a constante da taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem.

A quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, também chamada de capacidade máxima de adsorção, é um dado experimental facilmente obtido e muito importante para o mecanismo de adsorção, pois, além de informar um dado importante sobre o processo, esse parâmetro está presente nos três fenômenos de adsorção: na cinética, nas isotermas e nas curvas de ruptura.

A capacidade máxima da cinética da adsorção, representada por q_e (mg/g), ocorre durante o equilíbrio onde a concentração de adsorvato presente nas fases líquida e sólida permanecem constantes e, notoriamente, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido, sendo assim, é possível obter a capacidade máxima de adsorção. O dado é obtido durante o regime permanente pelos gráficos da cinética da adsorção, que envolve a capacidade de adsorção (q) versus o tempo do processo (t), onde a capacidade máxima da cinética da adsorção é o ponto máximo experimental obtido durante o regime (VECCHIO *et al.*, 2019; ROSSET *et al.*, 2020; HARO *et al.*, 2021).

3.6.1.3 Elovich

Já o modelo de Elovich, desenvolvido por Zeldowitsch (1934), adequa-se à cinética de quimissorção e é aplicável, satisfatoriamente, à maioria dos dados envolvendo adsorções mais lentas. A mesma é governada pela disponibilidade de sítios ativos, onde a quimissorção elimina os sítios além da ocupação real. Sendo assim, devido a sua versatilidade, o uso da equação de Elovich na cinética de adsorção vem sendo bastante utilizada (TAYLOR & THON, 1952; GUNDRY & TOMPKINS, 1960). Além disso, a equação é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea (OLIVEIRA *et al.*, 2017). O modelo é dado pela Equação 4.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

onde, t é o tempo (min); α é a taxa inicial de adsorção (mg/mg.min); e , por fim, β é a constante de dessorção relacionada à dimensão de cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção.

3.6.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Como já mencionado anteriormente nos itens 3.5.2.4 e 3.6.1.2 o processo de adsorção avança até que o equilíbrio seja alcançado. Portanto, o estudo do equilíbrio de adsorção, por meio das isotermas de equilíbrio, é muito importante para compreender o sistema e avaliá-lo quantitativamente. O estudo do equilíbrio fornece informações que são capazes de avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em adsorver o adsorvato em questão, sendo esta uma característica importante na seleção do sólido a ser utilizado para o processo selecionado (FRANCO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato que é adsorvido no equilíbrio no sólido (q_e – mg/g), determinada pelo balanço de massa; e, a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (C_e – mg/L). Sendo assim, fornece informações do tipo de processo que está ocorrendo e se a remoção atingida é adequada ou não (ROOSTAEI & TEZEL, 2004; FRANCO *et al.*, 2017). O balanço de massa está representado na Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (5)$$

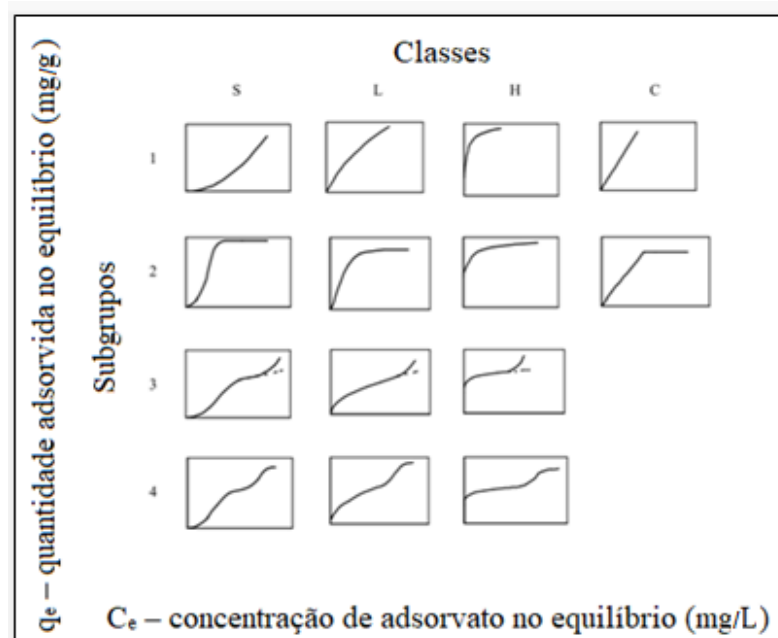
onde, C_0 é a concentração inicial de adsorvato na solução (mg/L); V é o volume da solução (L) e W é a massa de adsorvente utilizada (g).

A forma do gráfico da isoterma é determinada de acordo com o mecanismo de adsorção presente durante o processo e pode sugerir o tipo de adsorção que está acontecendo entre o adsorvato e o adsorvente. O perfil da isoterma depende de diversos fatores, sendo eles: a natureza do adsorvente e do adsorvato e das condições do meio (pH, temperatura, etc.) (GILES *et al.* 1960).

A classificação das isotermas, dada por Giles *et al.* (1960) baseia-se nas inclinações iniciais e nas suas curvaturas. São quatro classes principais: a isoterma tipo H, também chamada de isoterma de grande afinidade (alta afinidade, do inglês “*high affinity*”), alcança valores altos, ou seja, a adsorção aumenta com a diminuição da concentração, informando que as interações

entre o adsorvato e o adsorvente são muito fortes, associando-se a quimissorção. A isoterma tipo L, chamada de isoterma de Langmuir, possui uma inclinação não linear e côncava que não aumenta com a concentração de soluto na solução, indicando grande afinidade do adsorvato com o soluto. A isoterma tipo S, de curva sigmoide, tem uma forma convexa à baixas concentrações e uma inclinação linear sugerindo que a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, em baixas concentrações, é menor que a afinidade entre o soluto e o solvente. E, por fim, no último tipo de isoterma, do tipo C, chamada de constante, a afinidade da adsorção é expressa por uma linha com aspecto linear, ou seja, há uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Além disso, essas classes podem ser divididas em subgrupos de acordo com os seus platôs, que são pontos de inflexão e de máximos, essa subdivisão é baseada em observações e não revela informações da ligação do processo e a forma da isoterma. Nessas classes, o subgrupo 1 não apresenta platôs; o subgrupo 2 possui 1 platô; o subgrupo 3 possui 1 ponto de inflexão mudando a direção da curva; e, o subgrupo 4 possui 2 platôs (HINZ, 2001). A Figura 4 ilustra os tipos de isotermas com suas respectivas classes e subgrupos:

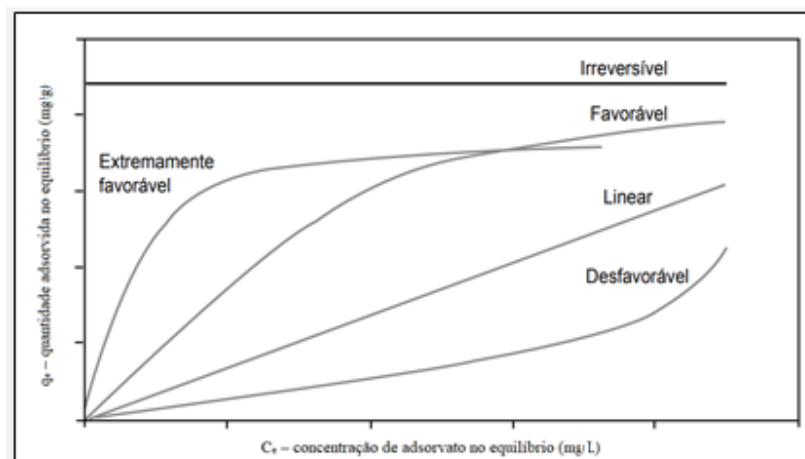
Figura 4 – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1960).

Ademais, McCabe, Smith e Harriott (1993) realizaram um estudo da representação gráfica das isothermas e as classificaram como: extremamente favoráveis, favoráveis, desfavoráveis, lineares, e irreversíveis, como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Formas das isothermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de MCCABE *et al.* (1993).

As isothermas favoráveis informam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta em baixas concentrações de equilíbrio de adsorvato e, conseqüentemente, nas extremamente favoráveis a massa retida é ainda maior; enquanto que, as isothermas desfavoráveis revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo em altas concentrações de equilíbrio de adsorvato. As lineares indicam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de adsorvato no equilíbrio. Já, as isothermas irreversíveis revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do sólido adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os modelos de isothermas mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção são os de Langmuir e Freundlich (FUNGARO *et al.*, 2009; XIAOYI, 2014; MOREIRA; FRANÇOIS *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2016; FRANCO *et al.*, 2017; HARO *et al.*, 2017).

A seguir, será apresentada uma revisão teórica dos modelos de isothermas selecionados para o presente trabalho, que são característicos de adsorção sólido/líquido, sendo eles: Langmuir

(LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Redlich-Peterson (REDLICH & PETERSON, 1958) e Sips (SIPS, 1948).

3.6.2.1 *Isoterma de Langmuir*

A equação do modelo de Langmuir, representada na Equação 6, foi o primeiro modelo de adsorção proposto. Ela pressupõe que: existe um número definido de sítios. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem com as outras; a adsorção ocorre em monocamada; cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida e a superfície é uniforme, limitando-se quanto à heterogeneidade da superfície (LANGMUIR, 1916).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (mg/L); $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorção (mg/g); K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir e indica a energia de ligação relacionando com a afinidade dos sítios.

3.6.2.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo proposto por Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica. Esse modelo aplica-se a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada, diferente do modelo de Langmuir. A isoterma de Freundlich considera o sólido heterogêneo à medida que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os sítios, os quais possuem diferentes energias de adsorção (FREUNDLICH, 1906; AKSU & TEZER, 2005). O modelo é dado pela Equação 7.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (mg/L); K_F ((mg/g).(L/mg)^{1/n}) é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich que fornece uma capacidade mensurável da intensidade da adsorção (valores de n entre 1 e 10 indica uma adsorção

favorável). Ademais, K_F e n são parâmetros que são obtidos para uma determinada temperatura (OLIVEIRA *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos de adsorção em amplas faixas de concentração e, tanto para sistemas heterogêneos, como para sistemas homogêneos. O modelo reúne características das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo assim considerado um modelo com mecanismos de adsorção híbrido e incorpora três parâmetros (K_R , α_R e β). Quando β tende a 1, em baixas concentrações, o modelo tende à isoterma de Langmuir e quando β tende a 0, em elevadas concentrações, o modelo tende à isoterma de Freundlich (REDLICH & PETERSON, 1958; MELO *et al.*, 2013). A equação de Redlich-Peterson está descrita na Equação 8.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (8)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (mg/L); K_R (L/g) e α_R ((L/mg) $^\beta$) são as constantes de Redlich-Peterson e β é um expoente que varia de 0 a 1 (MELO *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2020).

3.6.2.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips também é um modelo de adsorção híbrido, com uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e teve como objetivo prever melhor os sistemas heterogêneos de adsorção, contornando a limitação do modelo de Langmuir e desviando da limitação da concentração de adsorvato associada ao modelo isotérmico de Freundlich (SIPS, 1948; FOO & HAMEED, 2010; AHMED & DHEDAN, 2012). O modelo de Sips está retratado na Equação 9.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma} \quad (9)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (mg/L); $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorção (mg/g);

$K_s ((L/mg)^\gamma)$ é a constante de equilíbrio de Sips e γ é o parâmetro de heterogeneidade, onde, quanto menor for o valor de γ , maior é a heterogeneidade do sistema, além disso, quando C_e for próximo de 0, ou seja, em baixas concentrações, a equação se reduz ao modelo de Freundlich e quando γ for igual a 1 a equação se reduz ao modelo de Langmuir (MELO *et al.*, 2013; FRANCO *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2020).

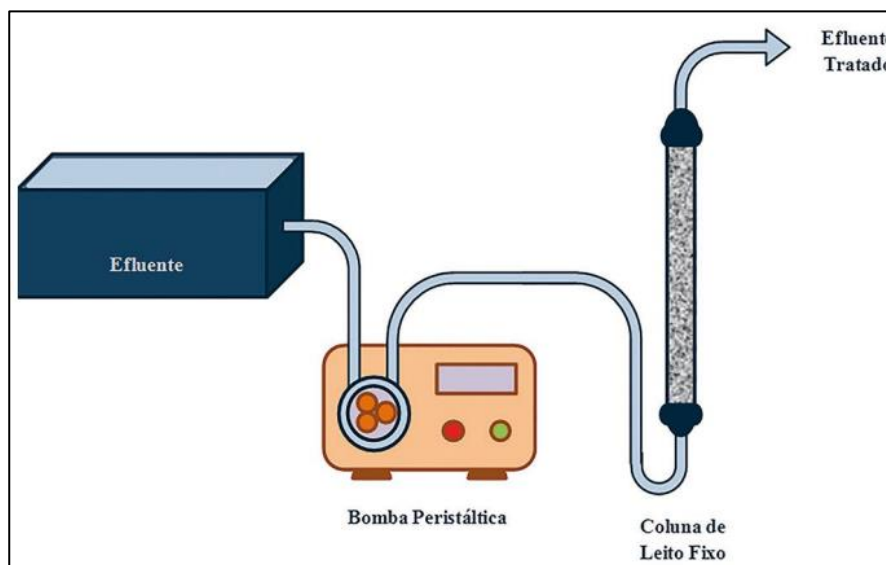
Neste caso, a capacidade máxima das isotermas da adsorção, representada por $q_{\text{máx}}$ (mg/g), também ocorre durante o equilíbrio. O dado é obtido durante o regime permanente pelos gráficos característicos das isotermas, que envolve quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) versus a concentração de adsorvato dissolvido na solução em equilíbrio (C_e), onde a capacidade máxima também é o maior dado experimental obtido durante o regime (VECCHIO *et al.*, 2019; ROSSET *et al.*, 2020; HARO *et al.*, 2021).

3.6.3 ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO

O uso da adsorção em leito fixo ocorre pois, geralmente, o volume do fluido a ser tratado é muito maior em estações de tratamento de águas e de efluentes do que no laboratório, sendo assim, é mais vantajoso um processo contínuo, em colunas de leito fixo, do que um processo em batelada. Os outros fenômenos de adsorção, cinética e equilíbrio, são classificados como uma triagem preliminar, que informa a eficácia da adsorção na remoção de poluentes específicos e a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida pelo adsorvente aplicado. As colunas de leito fixo simulam os processos de adsorção em larga escala, portanto, é uma ferramenta muito utilizada para o design do processo. Além disso, ela reduz o custo de implementação, pois são feitos testes preliminares em laboratório (em escala piloto), antes de ser expandida e aplicada na planta (GUPTA *et al.*, 1997; ORTIZ, 2000; GASPAR, 2003; SOUSA *et al.*, 2007).

O sistema de leito fixo convencional é composto por três equipamentos: um reservatório para comportar o efluente a ser tratado; uma bomba peristáltica, responsável pelo transporte do efluente até a coluna, podendo ser ascendente ou descendente; e, por fim, a coluna de leito fixo contendo o adsorvente selecionado para o processo em seu interior (GASPAR, 2003). O esquema do sistema de leito fixo está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Sistema de leito fixo convencional.



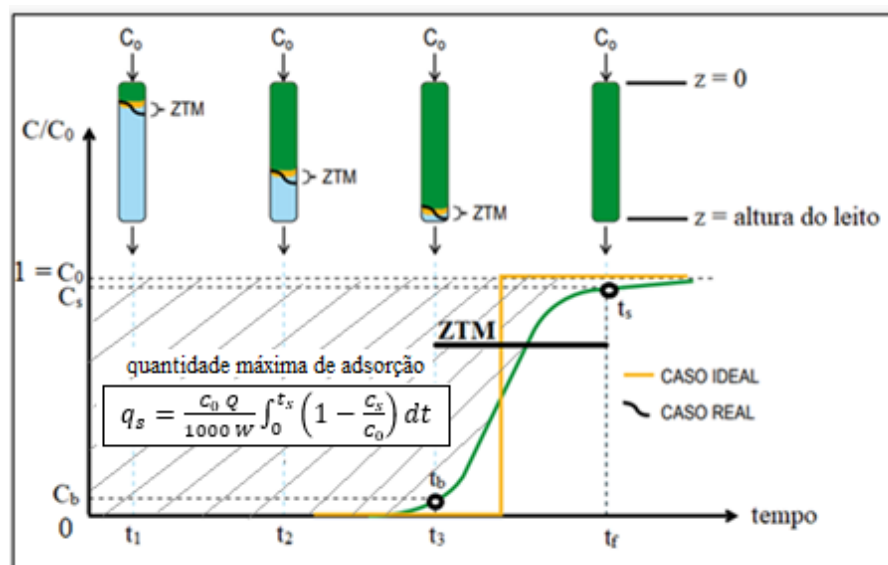
Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2020).

Os processos de adsorção em colunas de leito fixo possuem muitas vantagens frente aos processos de adsorção em batelada além das mencionadas anteriormente, pois, o adsorvente está sempre em contato com a concentração de entrada do adsorvato presente no efluente, resultando em uma alta força motriz de transferência de massa ao longo do processo, possibilitando a total remoção do adsorvato até que o ponto de ruptura seja alcançado, enquanto que, para os processos de adsorção em batelada, a força motriz e a taxa de adsorção diminuem ao longo do processo, já que a concentração de adsorvente é mais alta em colunas de leito fixo (WORCH, 2012).

Durante o processo de adsorção, o adsorvato se acumula no adsorvente desde que o estado de equilíbrio seja atingido e o processo ocorre até que a saturação da coluna aconteça. O gráfico da concentração de efluente em função do tempo, chamado de curva de ruptura, possui uma forma sigmoidal, onde, a concentração do efluente ao longo do processo varia de zero até a concentração igual à solução afluenta (1), quando o adsorvente é completamente saturado. O perfil de concentração começa no tempo t_1 e o adsorvato vai sendo adsorvido em camadas. A primeira camada do adsorvente é responsável por aproximadamente toda a transferência de massa, na qual a concentração do soluto no fluido diminui rapidamente se aproximando a zero pelo restante da coluna. À medida que o tempo passa e o efluente passa pelo leito, a primeira

camada começa a saturar, avançando para a camada seguinte, na qual vai ocorrer a transferência de massa, até que atinja a altura total do leito (no tempo t_f). Portanto, a concentração do soluto no fluido varia com o tempo e com o espaço (posição da coluna). A concentração na saída da coluna vai aumentando quando comparada com o início do processo e quando ela está muito próxima da concentração inicial (da entrada da coluna – C_0) o processo é encerrado, pois, o sistema iniciou a ruptura. Essa faixa, na qual ocorre a adsorção, é chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM). A ZTM pode ser considerada uma região dentro da coluna na qual a concentração do adsorvato varia de 95% a 5% do valor da alimentação, sendo 95% o ponto de saturação (t_s – tempo de saturação / C_s – concentração de saturação) e 5% o ponto de ruptura (t_b – tempo de ruptura / C_b – concentração de ruptura). A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente, da composição do efluente e das condições de operação. Em um sistema ideal, no qual a transferência de massa é infinitamente rápida e não há dispersão, o comprimento da ZTM seria reduzido à zero, apresentando um formato linear e vertical na curva de ruptura, indicando que ocorre uma elevação imediata da concentração do efluente até o valor da concentração afluente à coluna (COONEY, 1999; GASPAR, 2003; NAJA; VOLESKY, 2006; MOREIRA, 2008; WORCH, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2020). A representação esquemática da ZTM em uma coluna de leito fixo está demonstrada na Figura 7.

Figura 7 – Representação da ZTM e da Curva de Ruptura de uma coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO *et al.* (2020).

A quantidade máxima de adsorção durante a operação da coluna é proporcional à área acima da curva de ruptura, ou seja, a quantidade varia com o tempo, já que a mesma é calculada a partir da concentração daquele determinado instante (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2015; PIVARČIOVÁ *et al.*, 2015; FRANCO *et al.*, 2018). Portanto, pode-se obter a capacidade máxima de adsorção do processo experimentalmente, através do emprego da Equação 10.

$$q_s = \frac{C_0 Q}{1000 W} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

onde, q_s é a capacidade máxima de adsorção do leito (mg/g); C_s é a concentração do soluto no tempo de saturação (mg/L); C_0 é a concentração inicial de adsorvato na entrada da coluna (mg/L); t_s (min) é o tempo de saturação; W (g) é a massa de adsorvente no leito e Q (mL/min) é a vazão volumétrica da coluna.

3.6.4 CURVAS DE RUPTURA

O projeto e a otimização de colunas de leito fixo são difíceis de serem realizados a priori sem uma abordagem de modelo quantitativo. Por esta razão foram propostos modelos que representem o processo de adsorção da coluna, que são as curvas de ruptura. Portanto, o dinâmico de uma coluna de leito fixo é descrito em termos de um perfil de concentração de adsorvato pelo tempo, representada por modelos matemáticos. A forma da curva de ruptura é determinada pela forma da isoterma de equilíbrio e pelos processos de transporte (CHU, 2004; BORBA *et al.*, 2008).

O desempenho da adsorção, inferida através da remoção do poluente, é mais eficiente quando a forma da curva de ruptura for a mais nítida possível, pois, mostra que em períodos curtos de tempo o contaminante presente na alimentação é totalmente adsorvido pela coluna e com o passar do tempo a concentração remanescente aumenta. Como visto no item 3.6.3, a curva de ruptura é definida como a razão entre a concentração de adsorvato na saída da coluna (C), de uma determinada altura (z), e a concentração de adsorvato inicial (C_0) em função do tempo ou volume de efluente tratado. À medida que o efluente passa pela coluna de leito fixo o adsorvato vai sendo adsorvido pelo sólido adsorvente até ocorrer um rompimento do contaminante e a sua concentração aumenta com o tempo. Em termos de operações da coluna, costuma-se encerrar o processo no tempo de ruptura no qual o contaminante atinge uma concentração específica (CHU, 2004; AMADOR *et al.*, 2021).

Os seis modelos de curvas de rupturas empregados no presente trabalho foram: Thomas (THOMAS, 1944); Yoon-Nelson (YOON & NELSON, 1984); Clark (CLARK, 1987); Yan (YAN & VIRARAGHAVAN, 2001); Gompertz e Log-Gompertz (GOMPERTZ, 1825).

3.6.4.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi primeiramente desenvolvido para avaliar a troca iônica em uma coluna recheada com zeólitas e tornou-se o modelo geral e mais utilizado para avaliar o desempenho de uma coluna. A equação é capaz de estimar a capacidade máxima de adsorção e prevê o avanço da curva de ruptura, informações importantes do sistema (THOMAS, 1944; MONDAL *et al.*, 2016; FRANCO *et al.*, 2017).

A equação infere: uma taxa de adsorção representada pela isoterma de Langmuir; cinética reversível de pseudo-segunda ordem; a adsorção é controlada pela transferência de massa na superfície; não ocorre dispersão axial no leito; e, as condições de operação são constantes. Contudo, geralmente a adsorção não é limitada pela cinética da reação química, mas sim pela transferência de massa na interface, portanto, erros podem ocorrer ao utilizar-se esse método como modelo no processo de adsorção (THOMAS, 1944; AKSU & GÖNEN, 2004). O modelo de Thomas encontra-se na Equação 11.

$$\frac{c}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}q_{th}W}{Q} - k_{th}C_0t\right)} \quad (11)$$

onde, C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg/L); k_{th} é a constante de Thomas (1/L.min.mg); q_{th} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); t (min) é o tempo do processo; W (g) é a massa de adsorvente e Q (mL/min) é a vazão volumétrica da coluna.

3.6.4.2 Modelo de Yoon-Nelson

Yoon & Nelson desenvolveram um modelo, para a adsorção de vapores ou gases em carvão ativado. O modelo baseia-se na suposição de que a probabilidade de adsorção da molécula de adsorvato é inversamente proporcional a cobertura da superfície e a probabilidade de ruptura do leito, em razão que, quanto maior for o tempo de ruptura e a área ocupada, menor é a taxa de adsorção (YOON & NELSON, 1984; PILLI *et al.*, 2012; AMADOR *et al.*, 2021). Além disso, o método não requer detalhes das características do adsorvato, do tipo de adsorvente e

nem de propriedades físicas do leito de adsorção, tornando-se assim, um modelo simples de ser aplicado (AKSU & GÖNEN, 2004; LIM & ARIS, 2014). O modelo está representado na Equação 12.

$$\frac{c}{c_0 - c} = \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN}) \quad (12)$$

onde, k_{YN} (1/min) é a constante cinética de Yoon-Nelson; τ (1/min) é o tempo necessário para atingir 50% de ruptura e t (min) é o tempo do processo.

3.6.4.3 Modelo de Clark

O modelo de curva de ruptura de Clark descreve o desempenho de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado granular (CAG), sendo um dos adsorventes mais populares, como mencionado anteriormente nos itens 3.5 e 3.5.1. O modelo baseia-se no uso da transferência de massa combinado com a isoterma de Freundlich. Ademais, o modelo faz as seguintes considerações: a resistência à transferência de massa no filme externo é a etapa limitante do processo; todo adsorvato é removido no final da coluna; a forma da zona de transferência de massa é constante; e, por fim, o equilíbrio de adsorção é descrito pela isoterma de Freundlich (CLARK, 1987; AKSU & GÖNEN, 2004; XU *et al.*, 2013). O modelo de Clark é demonstrado pela Equação 13.

$$\frac{c}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (13)$$

onde, n é a constante de isoterma de Freundlich; A (adimensional) e r (1/min) são constantes do modelo de Clark.

No desenvolvimento do modelo de Clark a lei de conservação de massa foi utilizada desconsiderando o termo de acúmulo, mas considera que a velocidade de adsorção varia com o tempo, portanto, é considerado um modelo pseudo estacionário (XU *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2020; AMADOR *et al.*, 2021).

3.6.4.4 Modelo de Yan

O modelo de Yan, um dos modelos mais recentes, proposto em 2001, descreveu a cinética de remoção de metal por uma coluna de biossorção, para um ou mais componentes. Também chamado de *modified dose-response model*, a equação teve como objetivo minimizar o erro do ajuste matemático do modelo de Thomas, utilizando uma abordagem empírica, principalmente em tempos de operações muito grandes ou muito pequenos, no qual o modelo de Thomas possui um valor fixo quando o tempo ou o volume da solução são zero, não estando em concordância com a realidade (YAN & VIRARAGHAVAN, 2001; SENTHILKRUMAR *et al.*, 2006; AMADOR *et al.*, 2021). O modelo está retratado na Equação 14.

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{c_0 Q t}{q_y W}\right)^{a_y}} \quad (14)$$

onde, C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg/L); q_y (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção; a_y é a constante adimensional do modelo de Yan; t (min) é o tempo do processo, W (g) é a massa de adsorvente, Q (mL/min) é a vazão volumétrica da coluna.

3.6.4.5 Modelo de Gompertz e Log-Gompertz

O modelo de Gompertz descreve a assimetria característica das curvas de ruptura, embora a equação seja de uso comum em uma ampla gama de disciplinas, até o momento atraiu pouca atenção como ferramenta de modelagem na área de pesquisa de adsorção. O modelo de Gompertz difere dos outros modelos, como Thomas e Yoon-Nelson, por ser capaz de correlacionar curvas de ruptura assimétricas, contudo, a desvantagem do modelo é que seus parâmetros não fornecem informações valiosas sobre o processo de adsorção, pois a equação inicialmente foi desenvolvida para explicar a curva de mortalidade humana, portanto, não é baseada em quaisquer suposições sobre os mecanismos de adsorção. Porém, seus parâmetros podem trazer informações relevantes em relação as condições operacionais da coluna de leito fixo, sendo assim, adequada para fins práticos. Além de ser facilmente linearizada, a obtenção dos parâmetros pode ser feita de forma simples (GOMPERTZ, 1825; CHU, 2020; JUELA *et al.*, 2021). O modelo de Gompertz é representado pela Equação 15.

$$\frac{c}{c_0} = \exp[-\exp(\alpha_G - \beta_G t)] \quad (15)$$

onde, α_G é a constante adimensional de Gompertz, β_G (1/min) é a constante do modelo de Gompertz e t (min) é o tempo.

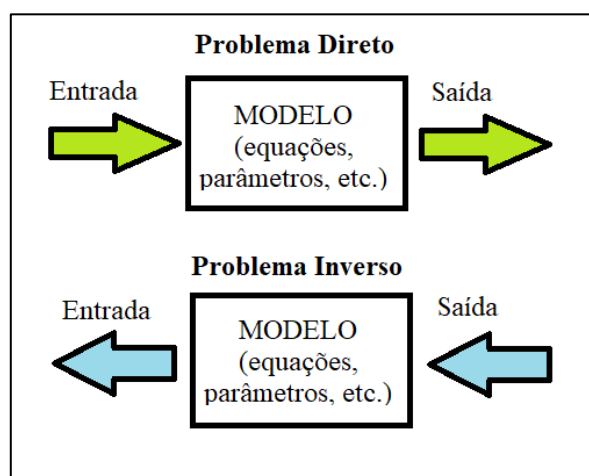
O modelo de Log-Gompertz tem como objetivo reduzir o erro da falta de ajuste do modelo de Gompertz e também, por ser facilmente linearizado, é uma escolha adequada para fins práticos (CHU, 2020). O modelo está demonstrado na Equação 16.

$$\frac{c}{c_0} = \exp[-\exp(\alpha_G - \beta_G \ln t)] \quad (16)$$

3.7 PROBLEMAS INVERSOS

Problemas inversos surgem quando alguns parâmetros de modelos não conseguem ser determinados diretamente, mas sim são estimados usando medições das variáveis de estado do modelo. Os estados podem corresponder a diferentes quantidades físicas com variação de volume de dados e fidelidade de medição e as medições são normalmente esparsas e ruidosas. Sendo assim, problemas inversos podem ser genericamente definidos como aqueles que têm por objetivo determinar causas a partir de medidas experimentais dos efeitos, como o próprio nome sugere, a formulação segue a direção inversa do problema convencional (problema direto)(ORLANDE *et al.*, 2011; BRANDÃO, 2014; SUNSERI *et al.*, 2020). Como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Formulação de problemas diretos X problemas inversos.



Fonte: Adaptado de BRANDÃO (2014).

A solução desses modelos, dos problemas inversos, geralmente, é feita através da minimização de uma função objetivo que envolve a diferença quadrática entre os valores medidos e estimados, sendo possível então a obtenção dos parâmetros de cada modelo. Entretanto, essa abordagem pode modificar a interpretação intrínseca dos parâmetros, violando as premissas do método dos mínimos quadrados pois, não possui informações a priori dos parâmetros e de suas incertezas (LIMA, 2009; NAVEIRA-COTTA, 2009).

O estudo de problemas inversos faz parte de um padrão de pesquisa no qual as simulações computacionais e experimental não são realizadas isoladamente, mas sim em conjunto, a fim de obter o máximo de informação do problema físico. Dessa forma, houve a necessidade do desenvolvimento de métodos para a solução de problemas inversos, normalmente o problema inverso é reformulado em termo de um problema de minimização. O Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, dentro de uma abordagem Bayesiana, utiliza a física do problema para a identificação adequada dos parâmetros. Para isso, algoritmos numéricos e infraestrutura computacional tornaram viável a execução e simulação de sistemas multifísicos complexos (ORLANDE *et al.*, 2011; SUNSERI *et al.*, 2020).

No presente trabalho, utilizou-se uma abordagem Bayesiana para a estimativa dos parâmetros. A inferência bayesiana pode contornar os problemas ao utilizar o método dos mínimos quadrados, uma vez que, a técnica relaciona uma análise estatística de uma densidade de probabilidade a posteriori, que é a probabilidade condicional dos parâmetros dadas as medidas, com a verossimilhança, que é a probabilidade condicional das medidas dados os parâmetros a priori (conhecimento prévio disponível). Entretanto, a obtenção da solução analítica da probabilidade a posteriori é difícil de ser calculada (NAVEIRA-COTTA, 2009; ORLANDE *et al.*, 2011; AMADOR *et al.*, 2021). Neste caso, o uso de técnicas computacionais como o Método Monte Carlo via Cadeia de Markov, pelo algoritmo de Metropolis-Hastings vai ser empregado no trabalho, permitindo a obtenção da probabilidade a posteriori, que não pode ser calculada diretamente.

3.8 ESTATÍSTICA BAYESIANA

A estatística Bayesiana consiste essencialmente em utilizar toda a informação disponível a fim de reduzir a incerteza em problemas de inferência ou de tomada de decisão. À medida que

a informação se torna disponível ela é combinada com a informação prévia para formar uma base dos processos estatísticos sendo, esse mecanismo, característico do Teorema de Bayes. Onde, as técnicas estatísticas de solução de problemas inversos são baseadas nos seguintes princípios: todos os parâmetros dos modelos são modelados com variáveis aleatórias; o grau de informação dessas variáveis aleatórias é codificado em distribuições de probabilidade; e, a solução do problema inverso é uma distribuição de probabilidade a posteriori (ORLANDE *et al.*, 2011). O teorema de Bayes pode ser escrito como a Equação 17.

$$p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) = \frac{p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) p(\boldsymbol{\theta})}{p(\mathbf{X})} \quad (17)$$

onde, $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X})$ é a função de distribuição de probabilidade θ a dadas observações X a posteriori; \mathbf{X} é o vetor de dados; $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor dos parâmetros de interesse; $p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta})$ é a verossimilhança; $p(\boldsymbol{\theta})$ é a distribuição a priori dos parâmetros; e, $p(\mathbf{X})$ é a função da constante de normalização contudo, não é explícita e é difícil de ser calculada podendo ser desconsiderada. (ORLANDE *et al.*, 2011). Portanto, a função da densidade de probabilidade da posteriori pode ser escrita como a Equação 18.

$$p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \propto p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) p(\boldsymbol{\theta}) \quad (18)$$

Quando os dados são independentes e identicamente distribuídos a função da verossimilhança pode ser escrita com base na estrutura probabilística de erros fornecidos pela diferença entre os simulados e observados (ORLANDE *et al.*, 2011; AMADOR *et al.*, 2021). Conforme a Equação 19.

$$p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{\frac{n}{2}}} \exp\left(-\frac{(X-F(\boldsymbol{\theta}))^T (X-F(\boldsymbol{\theta}))}{2\sigma_T^2}\right) \quad (19)$$

onde, σ_T^2 é a variância da incerteza da medida; F é o dado calculado em função dos parâmetros a serem estimados; X é o dado medido.

Assim, a posteriori descreve a probabilidade de os parâmetros do modelo corresponderem aos dados fornecidos. A função da constante de normalização, também chamada de evidência, é a probabilidade de obter os dados. A priori dos parâmetros serve como a probabilidade da estimativa inicial dos parâmetros do modelo com base no conhecimento prévio. E, por fim, a

verossimilhança descreve o quão provável é, para um determinado parâmetro do modelo, corresponder aos dados observados (WANG *et al.*, 2019).

Na prática essa normalização é difícil de ser calculada e as técnicas de MCMC são necessárias para obter amostras que representam com precisão a densidade posterior de probabilidade. Um dos algoritmos mais utilizados para a implementação do método MCMC é o de Metropolis-Hastings (MH).

3.9 MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) é usado para resolver problemas em muitos campos científicos, incluindo a física, química e ciência da computação. Grande parte da sua popularidade deve-se ao impacto na resolução de cálculos estatísticos e problemas relacionados à inferência Bayesiana (CRAIU & ROSENTHAL, 2014).

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov é uma ferramenta interativa, baseada nas cadeias de Markov e que tem como objetivo obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais de característica da distribuição em estudo. Uma cadeia de Markov é um processo estocástico, ou seja, o estado é indeterminado com origem em eventos aleatórios, na qual a distribuição de θ_i , dado todos os valores anteriores ($\theta_0, \dots, \theta_{i-1}$) depende apenas o dado anterior θ_{i-1} (STUART, 2010; OLANDE *et al.*, 2011; BRANDÃO, 2014). Matematicamente, sendo representado pela Equação 20 de igualdade, para qualquer subconjunto A:

$$P(\theta_i \in A | \theta_0, \dots, \theta_{i-1}) = P(\theta_i \in A | \theta_{i-1}) \quad (20)$$

Pode-se observar que, o MCMC é um método de inferência Bayesiana. Mais precisamente, uma cadeia de Markov é definida pela sua probabilidade de transição, $P(i,j) = P(i \rightarrow j)$, na qual a probabilidade do processo move-se do estado s_i para o próximo estado, s_j , em um único espaço (STUART, 2010; OLANDE *et al.*, 2011; BRANDÃO, 2014), conforme segue a Equação 21 de igualdade.

$$P(i,j) = P(i \rightarrow j) = P(\theta_{t+1} = s_j / \theta_t = s_i) \quad (21)$$

Os métodos de MCMC requerem que a cadeia seja homogênea (as probabilidades de transição de um estado para o outros não variam); irredutível (cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro com um número finito de interações) e aperiódica (não haja estados que se repitam periodicamente) (STUART, 2010; ORLANDE *et al.*, 2011; BRANDÃO, 2014). Portanto, para obter-se uma única distribuição estacionária o processo deve atender a Equação 22 de igualdade.

$$P(i, j) p_i(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) = P(i \rightarrow j) p_j(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \quad (22)$$

onde, $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X})$ é a função de densidade de probabilidade $\boldsymbol{\theta}$ a dadas observações \mathbf{X} a posteriori no estado i ou j .

3.10 ALGORITMO DE METROPOLIS-HASTINGS

O algoritmo MH foi desenvolvido por Metropolis *et al.* (1953) e Hastings (1970) e atualiza o estado da cadeia de Markov (SPALL, 2003; CRAIU & ROSENTHAL, 2014). O algoritmo se baseia no método de rejeição e aceitação, no qual, um valor candidato (θ^*) é gerado de uma distribuição auxiliar e aceito com uma dada probabilidade garantindo a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio. O algoritmo MH segue os seguintes passos (METROPOLIS *et al.*, 1953; HASTINGS, 1970; TOZZO-MARTINS & SILVA, 2007; ORLANDE *et al.*, 2011).

1. Escolher o número n de estados (número de simulações);
2. Inicializa-se o contador de interações $i=0$ e especifica-se um valor inicial $\theta^{(0)}$;
3. Gera-se um valor candidato $q(\theta^*)$ da distribuição $q(\theta^*|\theta)$ como mostra a Equação 23:

$$\theta^* = \theta(1 + w\varepsilon) \quad (23)$$

onde, w é o passo de procura e ε é o número aleatório de uma distribuição uniforme $U(0,1)$.

4. Calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\theta, \theta^*)$ dada pela Razão de Hastings, representada pela Equação 24:

$$\alpha(\theta, \theta^*) = \min \left[1, \frac{p(\theta^*|\mathbf{X}) q(\theta|\theta^*)}{p(\theta|\mathbf{X}) q(\theta^*|\theta)} \right] \quad (24)$$

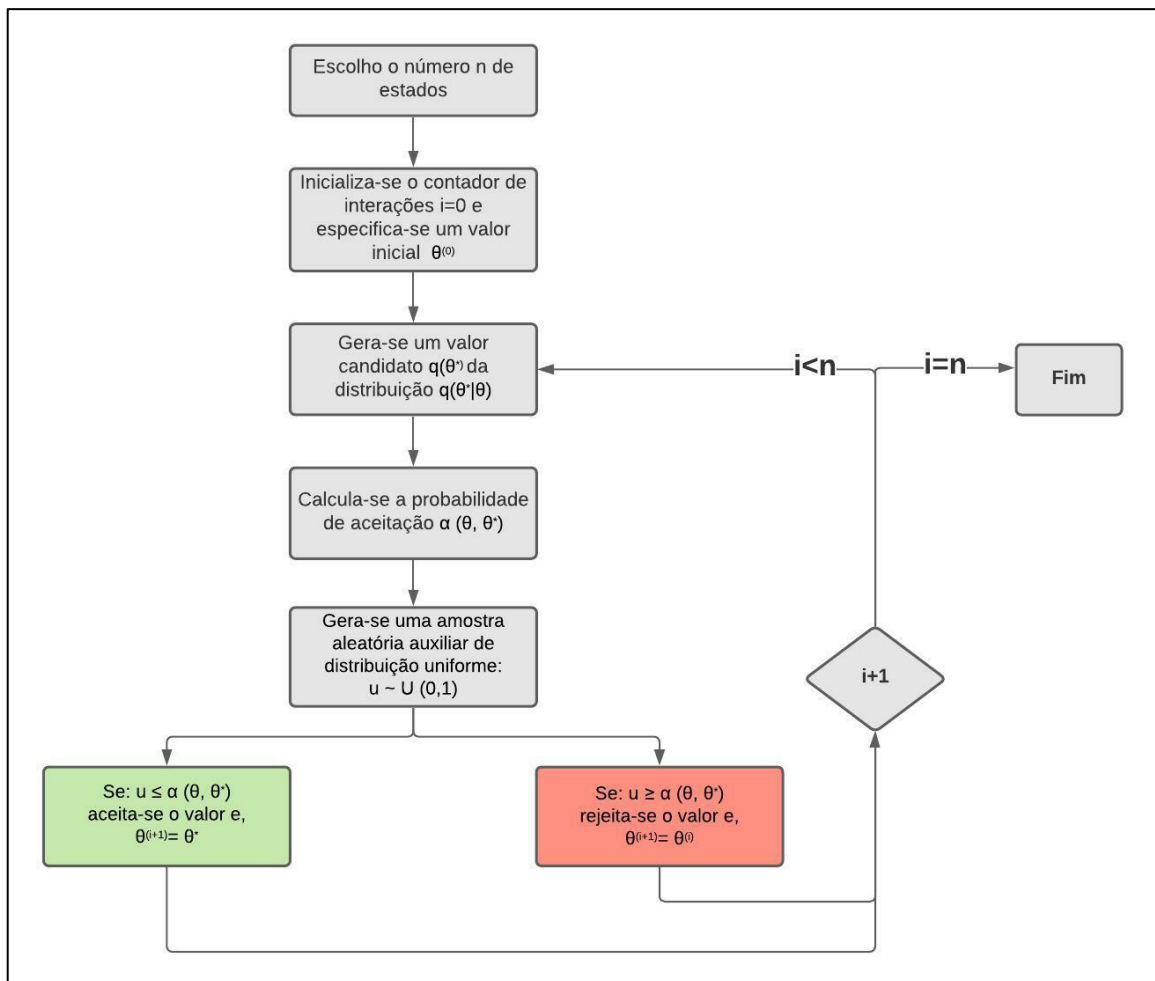
onde, $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X})$ é a distribuição de probabilidade a posteriori de interesse.

5. Gera-se uma amostra aleatória auxiliar de distribuição uniforme: $u \sim U(0,1)$;

6. Se $u \leq \alpha(\theta, \theta^*)$ aceita-se o novo valor e faz-se $\theta^{(i+1)} = \theta^*$, caso contrário θ^* é rejeitado e faz-se $\theta^{(i+1)} = \theta^{(i)}$;
7. Incrementa-se o contador de i para $i+1$ e volta-se ao passo 3.

Um esquema simplificado sobre a implementação do Algoritmo Metropolis-Hastings está representado na Figura 9 para uma melhor compreensão da sua resolução:

Figura 9 – Esquema da implementação do Algoritmo de Metropolis-Hastings.



Fonte: Autor.

3.11 SELEÇÃO DE MODELOS: MÉTRICAS ESTATÍSTICAS

Para seleccionar o modelo mais adequado de cinética, isoterma e curva de ruptura para o determinado processo serão utilizados cinco métricas estatísticas. A seleção do melhor modelo, pelas métricas de estatística clássica, consiste na maximização dos: coeficiente de determinação

(R^2) muito utilizado em adsorção, e do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajtd}) (BONATE, 2006). Representado, respectivamente pelas Equações 25 e 26.

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (25)$$

$$R^2_{ajtd} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-(NP+1)} \right) \frac{SSE}{SST} \quad (26)$$

onde, SSE é a soma dos quadrados dos resíduos; SST é a soma de quadrados total; Y são os dados observados de $i=1$ até n (número de observações da amostra); \hat{Y} são os dados estimados; \bar{Y} é a média dos dados observados; NP é o número de parâmetros a ser estimado pelo modelo.

Já, a seleção do melhor modelo, pelas métricas de estatística Bayesiana, são baseados na minimização dos: critério de informação de Akaike (AIC), do critério de informação de Akaike corrigido (AIC_C) e do critério de informação Bayesiana (BIC).

O critério de informação de Akaike (1973, 1974) com a discrepância de informações de Kullback-Leibler (1951) é utilizado para avaliar a evidência de um modelo como uma aproximação para a distribuição verdadeira que gera os dados, ou seja, fornece a distância entre densidades de probabilidade entre o modelo conhecido e o modelo candidato, sendo assim, uma ferramenta útil para avaliar modelos estimados pelo método da máxima verossimilhança (KONISHI & KITAGAWA, 2008). De acordo com a Equação 27.

$$AIC = -2 \log[p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta})] + 2NP \quad (27)$$

Já, o critério de informação de Akaike corrigido apresentado por Bozdogan (1987) sugeriu uma correção ao critério de informação de Akaike, onde, o critério de Akaike baseou-se em uma derivação de um grande tamanho de amostra, o critério de Akaike corrigido ajustou o modelo para tamanhos de mostras pequenas e mais realistas. Portanto, AIC_C consiste no AIC mais uma penalidade não probabilística, no qual, o termo adicional impede que o tamanho do modelo exceda o tamanho real da amostra (BONATE, 2006; KONISHI & KITAGAWA, 2008). O critério de informação de Akaike corrigido está descrito na Equação 28.

$$AIC_C = AIC + 2 \frac{NP(NP+1)}{J-NP-1} \quad (28)$$

onde, J é o número de observações da amostra J que foi inserida.

Schwarz (1978) propôs o critério de informação Bayesiana no qual, é um método de avaliação para modelos definidos em termos de sua distribuição de probabilidade a posteriori. Também, é amplamente utilizado como critério de seleção de modelo, pois, baseia-se na probabilidade Bayesiana e também pode ser aplicado a modelos estimados pelo método da máxima verossimilhança. Contudo, é mais conservador que AIC e, geralmente, escolhe o modelo mais simples. A principal vantagem do BIC é que AIC não é tão consistente tanto quanto BIC (BONATE, 2006; KONISHI & KITAGAWA, 2008). O critério de informação Bayesiana está representado na Equação 29.

$$BIC = -2\log[p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta})] + NP\log(J) \quad (29)$$

CAPÍTULO 4

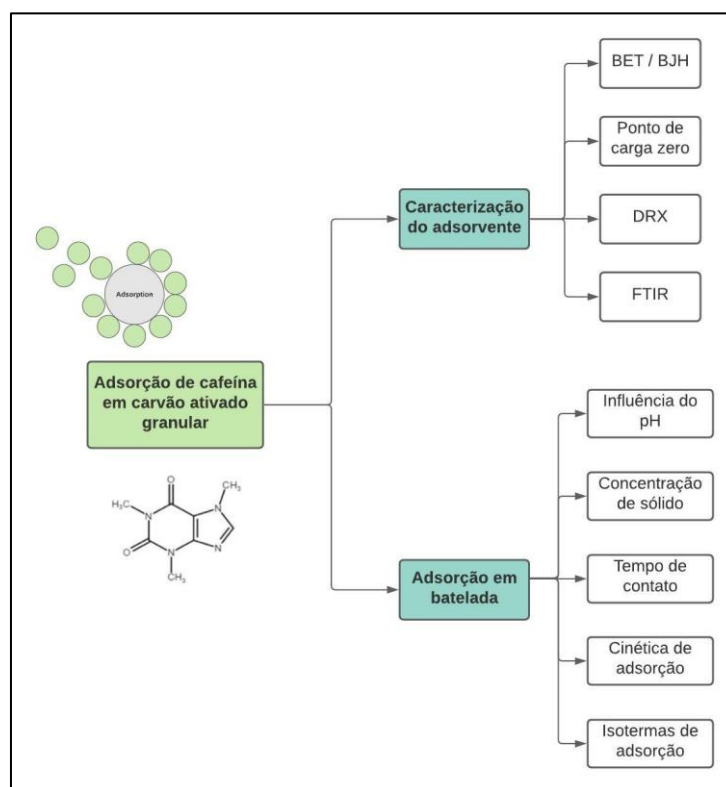
MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é descrita a metodologia experimental e computacional, além dos materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Todos os experimentos de adsorção foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As caracterizações do sólido adsorvente foram feitas no LASOP, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e na Central Analítica (CA/DEDUI), Laboratório do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS. Para a elaboração e implementação do código computacional foi utilizado os recursos do LASOP, da UFRGS, e do Laboratório de Caracterização de Materiais na Mineração, Metalurgia e Siderurgia (MATCAM) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental se baseia na execução do processo de adsorção da cafeína em carvão ativado granular e foi dividida em duas etapas principais, sendo elas, a caracterização do adsorvente e os ensaios de adsorção em batelada, como pode-se observar no fluxograma da Figura 10. Na primeira etapa, que é a caracterização do adsorvente, foram feitas as seguintes análises: determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros, pelos métodos BET e BJH, a determinação do ponto de carga zero, o DRX para visualizar a estrutura cristalina do sólido antes e após a adsorção da cafeína e, por fim, o FTIR com o objetivo de informar os grupos funcionais do carvão ativado antes e após a adsorção da cafeína. A segunda etapa refere-se aos ensaios de adsorção em batelada, nos quais, primeiramente, foram determinadas as condições de operação do processo: pH, concentração de sólido e tempo de contato, para que fosse realizado o estudo cinético e de equilíbrio pelas isotermas de adsorção.

Figura 10 – Fluxograma da metodologia experimental.



Fonte: Autor.

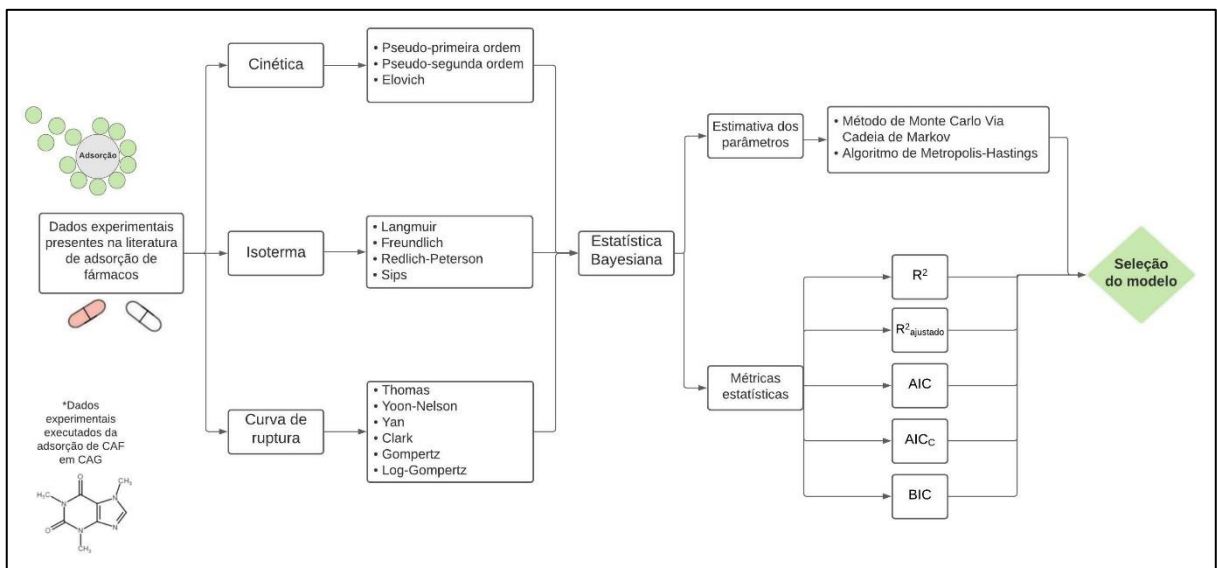
4.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A Figura 11 apresenta um esquema com a metodologia computacional utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, foram selecionados dados experimentais presentes na literatura da adsorção de fármacos nos quais foram empregados os modelos de cinética (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich), os modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson) e os modelos para as curvas de ruptura (Thomas, Yoon-Nelson, Yan, Clark, Gompertz e Log-Gompertz). Para a estimativa dos parâmetros dos modelos foi utilizado o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, implementado através do algoritmo de Metropolis-Hastings, e, para a seleção dos modelos, foram aplicadas cinco métricas estatísticas. As métricas estatísticas foram divididas em dois grupos, as clássicas: coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajstd}); e, as métricas estatísticas Bayesianas: critério de informação de Akaike (AIC), o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_C) e o critério de informação Bayesiana (BIC). Torna-se importante observar que as métricas estatísticas clássicas seguem o conceito de quanto

maior seu valor, melhor, enquanto, as métricas estatísticas Bayesianas seguem o conceito de quanto menor seu valor, melhor.

A estimação dos parâmetros, a representação gráfica e a seleção dos modelos foram feitas através da construção de um código computacional no software Matlab[®]. Além disso, foram executados experimentos de adsorção de cafeína em carvão ativado granular comercial, no LASOP, os quais foram aplicados, juntamente com os dados da literatura, aos códigos formados.

Figura 11 – Fluxograma das etapas implementadas da metodologia computacional no trabalho.



Fonte: Autor.

4.3 FONTE E COLETA DE DADOS

Os dados experimentais publicados na literatura, que foram selecionados para a implementação do código computacional gerado, foram escolhidos de acordo com quatro requisitos seguem:

- 1- Artigos recentes: publicados em até 5 anos (priorizando os artigos do LASOP);
- 2- Dados legíveis e possíveis de serem extraídos;
- 3- Dados suficientes para a aplicação do código;
- 4- Adsorção do fármaco isolado: sem misturas de compostos ou efluentes hospitalares.

A Tabela 5, apresenta os artigos selecionados da literatura considerados no presente estudo. As tabelas contêm as seguintes informações: o fármaco e o adsorvente utilizado pelo autor; o ano de publicação; referência; e uma comparação de quais modelos dos fenômenos de adsorção, que foram empregados no presente trabalho, os artigos utilizaram. Estes dados foram comparados aos dados experimentais da adsorção de cafeína em carvão ativado granular obtidos nesta dissertação, no LASOP, os quais também foram implementados no código computacional.

4.4 MATERIAIS

Utilizou-se como sólido adsorvente carvão ativado granular (CAG) comercial (CAS 7440-44-0) da marca Êxodo Científica (Sumaré, SP, Brasil), com granulometria entre 1,00 a 2,00 mm.

O adsorvato estudado foi a cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), com massa molar de 194,19 g/mol, fornecida pela Sigma-Aldrich, com uma pureza maior que 99%. Para os experimentos, foi preparada uma solução estoque de cafeína com concentração de 500 mg/L em água destilada e, para os ensaios de adsorção, foram utilizadas soluções contendo 10 mg/L de cafeína, que foram diluídas a partir da solução estoque, em água da torneira, para simular um efluente real. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) de 0,5 mol/L e ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 0,05 mol/L.

4.4.1 ESPECIFICAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram: agitador de Wagner (modelo MA 160BP, marca Marconi) para a determinação dos parâmetros dos ensaios de adsorção; balança analítica (marca Ohaus, modelo Adventurer); agitador orbital de atmosfera controlada (marca New Lab, modelo NL 161-04), que mantém a temperatura constante, para os ensaios da cinética e isotermas de adsorção e para a determinação do ponto de carga zero; pHmetro (marca Ohaus, modelo Starter3100) para o preparo das soluções e o espectrofotômetro UV-Visível (marca Pró-Análise, modelo UV-1100), no comprimento de onda de 273nm, característico da composição da cafeína, para leitura da concentração antes e após o processo de adsorção (LICONA *et al.*, 2018).

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

As seguintes caracterizações foram realizadas do sólido adsorvente: BET, BJH, DRX, FTIR e pH_{PCZ} .

4.4.2.1 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)

A área superficial específica foi determinada por meio da análise BET (Brunauer-Emmett-Teller) pela adsorção e dessorção de N_2 em uma temperatura de 300°C, sob vácuo, durante 16 horas; já, para a determinação do volume, diâmetro e distribuição do tamanho dos poros, utilizou-se o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que é amplamente utilizado para o cálculo

da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros. Ambas as análises foram realizadas em um analisador de tamanho de poros e área (marca Quantachrome, modelo NOVA 4200e), localizado na Central Analítica (CA/DEQUI) Laboratório do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) tem como objetivo avaliar a estrutura cristalina do sólido pelas medidas das distâncias basais existentes na cela unitária. O Difractômetro de raios X (marca Phillips, modelo X'Pert MDP) utilizado está situado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Durante a análise ocorreu a incidência de raios X sobre uma amostra em forma de pó, com diâmetro de partícula de #325 mesh (0,044mm), sob as seguintes condições: com radiação Cu α_K , com um tamanho de passo de 0,05°, tempo por passo de 1,0 s e uma faixa de varredura de 5° a 75° (2 θ). Foram feitas análises para a amostra antes e após a adsorção da cafeína, nas melhores condições obtidas experimentalmente.

4.4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) detecta os grupos funcionais presentes no sólido adsorvente e foram feitas as análises do sólido antes e após o processo de adsorção, nas melhores condições obtidas experimentalmente. O FTIR (marca Perkin Elmer, modelo Frontier) está localizado na Central Analítica (CA/DEQUI) do Laboratório do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram previamente trituradas, para um diâmetro de partícula de #325 mesh (0,044mm), secas em estufa, durante 4-5 horas, na temperatura de 105°C e acondicionadas em *Eppendorfs*. As regiões analisadas foram de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹, em 16 varreduras.

4.4.2.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do sólido adsorvente foi obtido através da metodologia elaborada por Regalbuto & Robles (2004) e é chamada de experimento dos 11 pontos (DA

SILVA GUILARDUCI *et al.*, 2006). A análise permite quantificar o pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra.

O procedimento baseia-se em preparar uma suspensão de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes condições iniciais de pH: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; e 12,0, durante 24 horas sob agitação na temperatura de 25°C. Após, gera-se um gráfico com o pH final *versus* pH inicial e calcula-se uma média dos pontos que tendem a um mesmo valor. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante. A análise foi realizada em simplificada.

4.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os experimentos de adsorção em batelada realizados no presente trabalho foram: o estudo dos parâmetros do processo (pH, concentração de sólido e tempo de contato), a cinética de adsorção e isothermas de adsorção, nos quais são expressos em termos da quantidade adsorvida (Equação 1, do item 3.6.1) e também pelo percentual de remoção do fármaco. Após o experimento, a amostra foi filtrada para leitura da concentração restante de cafeína na solução em espectrofotômetro UV-Vis utilizando cubetas de quartzo no comprimento de onda específico (273nm – característico da composição da cafeína). A diferença entre a concentração final, C_t (mg/L), e inicial, C_0 (mg/L), de cafeína foi utilizada para calcular a porcentagem de remoção em cada tempo determinado, como mostra a Equação 30.

$$\text{remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (30)$$

Para a determinação dos parâmetros de pH e concentração de sólido adsorvente os ensaios de adsorção foram realizados em um agitador de Wagner. Para cada experimento foram utilizados 100 mL da solução de cafeína, com concentração de 10 mg/L, em frascos Schott de vidro com capacidade de 250 mL. Já, para a determinação do tempo de contato, da cinética e das isothermas de adsorção, os experimentos foram conduzidos em um agitador orbital de atmosfera controlada que mantém a temperatura constante, em Elermeyers com capacidade de 250 mL, contendo 100 mL da solução de cafeína, com concentração de 10 mg/L do fármaco.

4.5.1 INFLUÊNCIA DO PH

Para avaliar a influência que o pH possui no processo de adsorção e encontrar a melhor condição a ser utilizada, adicionou-se 10 g/L de sólido adsorvente na solução de cafeína preparada e foram ajustados os seguintes pH: 2, 4, 6, 8 e 10. Os ensaios de adsorção ocorreram durante 30 minutos em um agitador Wagner com uma velocidade de 28 rpm ($\pm 2,0$). Após o experimento, as amostras foram filtradas e analisadas e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.5.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDO

Para encontrar a concentração de sólido mais adequada para o processo de adsorção foram consideradas as seguintes concentrações: 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 g/L. Os experimentos foram realizados no agitador Wagner, com o pH obtido no item 4.5.1, durante 30 minutos com uma velocidade de 28 rpm ($\pm 2,0$). Após, as amostras foram filtradas e analisadas e o experimento foi realizado em triplicata.

4.5.3 TEMPO DE CONTATO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para avaliar a influência do tempo de contato os experimentos foram realizados variando o tempo de 5 a 300 min (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 180, 210, 240, 270 e 300 min) nas cinco temperaturas estudadas, 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C (± 2 °C), no agitador orbital, com uma velocidade de 150 rpm, até que o equilíbrio seja atingido. Utilizou-se uma solução de 100 mL de cafeína, em Erlenmeyers de vidro de 250 mL, com concentração de 10 mg/L; os ensaios foram conduzidos nas melhores condições de pH e concentração de sólido obtidos nos itens 2.5 e 2.6. A quantidade de cafeína adsorvida no CAG em seu determinado tempo de contato é descrita pelo balanço de massa representado pela Equação 31.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \cdot V \quad (31)$$

onde q_t é a quantidade de cafeína retida por grama de CAG em um certo tempo t (mg/g); C_0 é a concentração inicial de cafeína (mg/L); C_t é a concentração de cafeína no tempo t (mg/L); V é o volume da solução de cafeína (L); e, por fim, W é a massa de adsorvente (g).

Os modelos cinéticos avaliados no presente estudo são: o de pseudo-primeira ordem (Equação 2, do item 3.6.1.1), pseudo-segunda ordem (Equação 3, do item 3.6.1.2) e Elovich (Equação 4, do item 3.6.1.3). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo de equilíbrio de adsorção as isotermas também foram realizadas em cinco temperaturas diferentes, mencionadas anteriormente (15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C, ± 2 °C), nas melhores condições de pH, concentração de sólido e tempo de contato encontrados, variando somente a concentração inicial de cafeína de: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 50,0; 70,0; 100; 150; 200; 500 e 1000 mg/L, em um tempo de contato que garante que o equilíbrio seja atingido para todas as temperaturas analisadas. As isotermas também foram realizadas no agitador orbital, com uma velocidade de 150 rpm, em frascos de Erlenmeyers, com capacidade de 250 mL, contendo 100 mL de solução de cafeína. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Ademais, no presente estudo foram avaliadas as isotermas de Langmuir (Equação 6, do item 3.6.2.1), Freundlich (Equação 7, do item 3.6.2.2), Redlich-Peterson (Equação 8, do item 3.6.2.3) e Sips (Equação 9, do item 3.6.2.4).

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados dos experimentos foram avaliados estatisticamente através de uma análise de variância, neste caso, a ANOVA de fator único com um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). A análise estatística foi executada no software Microsoft Office Excel 2016[®].

4.7 CONTROLE DE RESÍDUOS

Durante a realização dos experimentos há a geração de resíduos líquidos e sólidos. Para o descarte das soluções, as mesmas foram previamente identificadas e acondicionadas em recipientes plásticos próprios para descarte; e, para o material sólido, o mesmo foi separado durante o processo de filtração antes das análises e ambos os resíduos são destinados ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS em Porto Alegre, no estado do Rio Grande do Sul (RS), com o objetivo de minimizar o impacto ambiental.

4.8 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

Para a resolução do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov foi utilizada uma distribuição de probabilidade a priori uniforme $U(0,1)$. Além disso, em relação às incertezas das medidas, aplicou-se uma variância de 1% do máximo da medida experimental. No caso da cinética de adsorção, esse valor é em relação à quantidade adsorvida (q_t), para as isotermas está associado à quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e, por fim, para as curvas de ruptura em relação à razão de concentrações (C/C_0), a variância está presente na Equação 19, do item 3.10. Para o número de estados da Cadeia de Markov foi estabelecido $n=10.000$. Já, para o passo de procura foi usado $w=0,003$ para a cinética e para a curva de ruptura, enquanto que, para as isotermas, foi utilizado $w=0,03$, garantindo a estabilização das cadeias. O passo de procura é empregado na Equação 20, do item 3.11. Ademais, para os aquecimentos das cadeias, foram considerados superados após aproximadamente 7.000 estados para todos os casos simulados. Por fim, o intervalo de credibilidade, utilizado no presente trabalho, foi de 99%.

Como pode-se perceber ao longo do trabalho, cada modelo possui suas próprias variáveis, resultando em uma grande quantidade de parâmetros a serem estimados. Para melhor compreensão da dissertação, a Tabela 6 apresenta um resumo de todos os parâmetros que foram estimados para cada modelo e suas devidas equações, em suas formas não-lineares. Lembrando que, a quantidade máxima de adsorção, presente nos três fenômenos, será deixada livre para estimação e de forma determinística com o seu valor experimental, para ver o impacto que esse parâmetro possui nos resultados e na escolha do modelo.

Além disso, é importante salientar que, ao ser aplicado o método MCMC pelo algoritmo de MH, explicitado anteriormente no item 3.11, o método necessita de um valor inicial, ou seja, precisa partir de um valor definido. Para isso, aplicou-se a regressão linear das equações para utilizar os valores obtidos pela linearização como a estimativa inicial. A linearização foi muito utilizada antigamente para a determinação dos parâmetros, contudo, a linearização gera discrepâncias nos valores dos parâmetros, uma vez que as equações originais são não lineares, portanto, seu uso está cada vez mais sendo defasado (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2020; ORLANDE *et al.*, 2011; SUNSERI *et al.*, 2020).

Ainda, é importante salientar que, para as linearizações, foram feitas algumas considerações, sendo elas: para o modelo de isoterma de Sips, γ foi estipulado um valor igual a

1, reduzindo o modelo de Sips para o modelo de Langmuir, sendo necessário para que fosse possível a linearização do modelo; enquanto que, para o modelo de isoterma de Redlich-Peterson, foi considerado β também igual a 1, para facilitar a linearização do modelo; já, para o modelo de curva de ruptura de Clark, foi determinado $n=2$. Pode-se observar que essas considerações foram feitas para modelos que possuem mais de 2 parâmetros a serem estimados, isso acontece, pois, modelos que possuem 3 ou mais parâmetros são difíceis de serem linearizados. Apesar da linearização ser um recurso de fácil obtenção dos parâmetros, a mesma pode introduzir erros na variável independente e alterar os dados experimentais, gerando diferença dos valores dos parâmetros calculados pelos modelos lineares e não lineares (BOLSTER & HORNBERGER, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2020; TRAN *et al.*, 2017). Por esta razão, o uso da linearização está apenas vinculado com o valor inicial para o algoritmo de MH, servindo somente como um ponto de partida para a resolução do método MCMC.

Tabela 6 – Resumo dos parâmetros a serem estimados e os modelos empregados no trabalho em sua forma não linear e linear.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referências
<i>Cinética</i>			
Pseudo-primeira ordem	não linear: $q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$	q_1 : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g)	LAGERGREN (1898) MELO <i>et al.</i> (2020)
	linear: $\ln(q_1 - q_t) = \ln(q_1) - k_1 t$	k_1 : constante da taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)
Pseudo-segunda ordem	não linear: $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}}$	q_2 : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g)	HO & MCKAY (1998) MELO <i>et al.</i> (2020)
	linear: $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_2} + \frac{1}{k_2 q_2^2}$	k_2 : constante da taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)

Elovich	<p>não linear:</p> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ <p>linear:</p> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	<p>α: taxa inicial de adsorção (mg/mg.min)</p> <p>β: constante de dessorção relacionada à dimensão de cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção</p>	<p>ZELDOWITSCH (1934)</p> <p>NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)</p> <p>ROSSET <i>et al.</i> (2020)</p>
Isotermas			
Langmuir	<p>não linear:</p> $q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ <p>linear:</p> $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} \frac{1}{C_e}$	<p>$q_{m\acute{a}x}$: quantidade máxima de adsorção (mg/g)</p> <p>K_L: constante de equilíbrio de Langmuir</p>	<p>LANGMUIR (1916)</p> <p>MELO <i>et al.</i> (2020)</p> <p>NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)</p>
Freundlich	<p>não linear:</p> $q_e = K_F C_e^{1/n}$ <p>linear:</p> $\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F)$	<p>n: constante de Freundlich</p> <p>K_F: constante de equilíbrio de Freundlich (mg/g).(L/mg)^{1/n}</p>	<p>FREUNDLICH (1906)</p> <p>NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)</p> <p>MELO <i>et al.</i> (2020)</p>
Sips	<p>não linear:</p> $q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$ <p>linear:</p> $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_S} \left(\frac{1}{C_e}\right)^\gamma$	<p>$q_{m\acute{a}x}$: quantidade máxima de adsorção (mg/g)</p> <p>γ: parâmetro de heterogeneidade</p> <p>K_S: constante de equilíbrio de Sips ((L/mg)^{γ})</p>	<p>SIPS (1948)</p> <p>KUMARA <i>et al.</i> (2014)</p> <p>MELO <i>et al.</i> (2020)</p>

Redlich-Peterson	não linear:	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	α_R : constante de Redlich-Peterson ((L/mg) ^{β})	REDLICH & PETERSON (1958)
	linear:	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(\alpha_R) + \beta \ln(C_e)$	β : expoente de Redlich-Peterson, varia de 0 a 1	KUMARA <i>et al.</i> (2014)
			K_R : constante de equilíbrio de Redlich-Peterson (L/g)	MELO <i>et al.</i> (2020)
Curvas de ruptura				
Thomas	não linear:	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th} q_{th} W}{Q} - k_{th} C_0 t\right)}$	q_{th} : quantidade máxima de adsorção (mg/g)	THOMAS (1944) AMADOR <i>et al.</i> (2021)
	linear:	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{th} q_{th} W}{Q} - k_{th} C_0 t$	k_{th} : constante de Thomas (1/L.min.mg)	JUELA <i>et al.</i> (2021)
Yan	não linear:	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_y W}\right)^{a_y}}$	q_y : quantidade máxima de adsorção (mg/g)	YAN & VIRARAGHA VAN (2001) AMADOR <i>et al.</i> (2021)
	linear:	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = a_y \ln(C_0 Q t) - a_y \ln(q_y W)$	a_y : constante adimensional de Yan	<i>et al.</i> (2021)
Yoon-Nelson	não linear:	$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})$	k_{YN} : constante de Yoon-Nelson (1/min)	YOON & NELSON (1984) PATEL (2019)
	linear:	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} t - \tau k_{YN}$	τ : tempo necessário para atingir 50% de ruptura (1/min)	AMADOR <i>et al.</i> (2021)

Clark	não linear:	$\frac{c}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}}$	n: constante da isoterma de Freundlich	CLARK (1987)
	linear:	$\ln \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln(A) - rt$	A: constante adimensional de Clark r: constante de Clark (1/min)	AMADOR <i>et al.</i> (2021) JUELA <i>et al.</i> (2021)
Gompertz	não linear:	$\frac{c}{c_0} = \exp[-\exp(\alpha_G - \beta_G t)]$	α_G : constante adimensional de Gompertz	GOMPERTZ (1825) CHU <i>et al.</i> (2020)
	linear:	$\ln \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right] = \alpha_G - \beta_G t$	β_G : constante de Gompertz (1/min)	JUELA <i>et al.</i> (2021)
Log-Gompertz	não linear:	$\frac{c}{c_0} = \exp[-\exp(\alpha_G - \beta_G \ln t)]$	α_G : constante adimensional de Gompertz	GOMPERTZ (1825) CHU <i>et al.</i> (2020)
	linear:	$\ln \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right] = \alpha_G - \beta_G \ln t$	β_G : constante de Gompertz (1/min)	JUELA <i>et al.</i> (2021)

4.9 DESENVOLVIMENTO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL

Para o desenvolvimento do código computacional foi utilizado o software Matlab R2015a[®] com a linguagem computacional técnica própria da plataforma. Contudo, o código não pode ser detalhado no presente trabalho devido a questões de patente.

4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Para a análise dos resultados, obtidos pelo código gerado, foram feitas comparações através das métricas estatísticas e pela análise gráfica, a fim de obter o modelo mais adequado para cada situação. Para tal, aplicou-se o método MCMC através do algoritmo de MH para a estimativa dos parâmetros. Além disso, foram analisadas: a cadeia de cada parâmetro e os dados estimados em comparação com os dados experimentais.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões do presente trabalho. Os resultados foram divididos em duas partes, a primeira sendo a metodologia experimental da adsorção de cafeína em carvão ativado granular, contemplando: a caracterização do sólido adsorvente, as melhores condições operacionais, a cinética e isothermas de adsorção utilizando o código computacional gerado para a seleção dos modelos e para a estimativa dos parâmetros de adsorção. E, a segunda parte, sendo a metodologia computacional, aborda a aplicação do código computacional para os dados retirados da literatura dos três fenômenos de adsorção: cinética, isoterma e curva de ruptura. A obtenção dos parâmetros e das métricas estatísticas utilizou o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov pelo algoritmo de Metropolis-Hastings e através dos resultados fornecidos pelo código, foi possível realizar a comparação dos mesmos com os obtidos pelos autores, utilizando o MMQ. Ademais, será avaliado o impacto que o método MCMC e a estimação da capacidade máxima de adsorção possuem na seleção dos modelos.

5.1 RESULTADO DO ESTUDO DE REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR ADSORÇÃO

A metodologia experimental contempla os resultados e as discussões sobre: a caracterização do sólido, as melhores condições operacionais, a cinética e a isoterma de adsorção do processo de remoção de cafeína por carvão ativado granular; realizado no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Os ensaios tiveram como objetivo a compreensão dos fenômenos que envolvem a adsorção e a aplicação do código computacional elaborado.

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os resultados obtidos quanto à caracterização do sólido adsorvente, em termos de área superficial (pelo método BET), volume total do poro e diâmetro médio do poro (pelo método

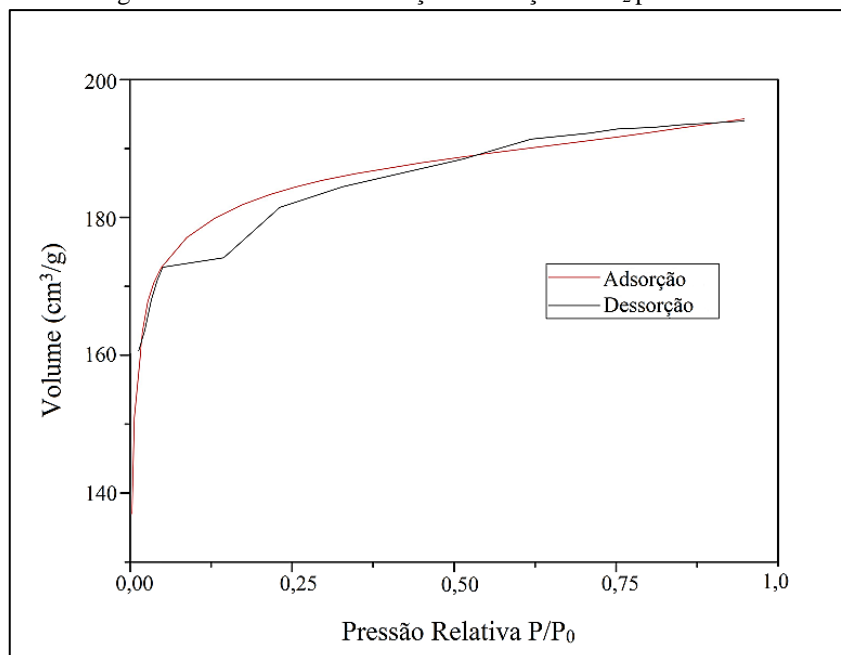
BJH), estão representados na Tabela 7. Pode-se ver pelos resultados obtidos que o sólido adsorvente possui uma área superficial de 528,94 m²/g, um volume total de poro de 0,122 cm³/g e um diâmetro de 9,594 Å. Resultados semelhantes, com a mesma ordem de grandeza, são encontrados por outros autores para CAG comercial (HARO *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2020; DÁVILA *et al.*, 2021).

Tabela 7 – Caracterização do carvão ativado granular.

Parâmetro	Valor
Área de superfície BET (m ² /g)	528,94
Volume total do poro (cm ³ /g)	0,122
Diâmetro do poro (Å)	9,594

A Figura 12 apresenta a caracterização textural do CAG, pela isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, responsável pela obtenção dos valores específicos da caracterização. O gráfico obtido, pela análise BET, fornece a quantidade de gás adsorvido pelo seu volume (cm³/g), em condições padrões de temperatura e pressão (0°C e 101,325 kPa), pela pressão relativa (razão entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura da análise, neste caso igual a 300°C).

Figura 12 – Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para o CAG.



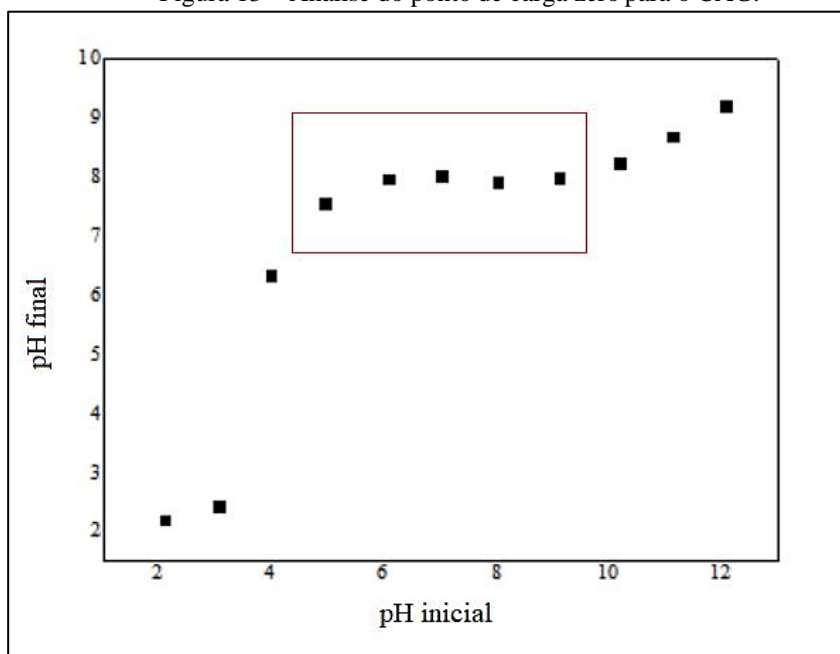
Fonte: Autor.

Como pode-se observar, pela Figura 12 e de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) a isoterma obtida é a isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos, que possui alta seletividade e o material adsorvente funciona como uma peneira molecular. Além disso, segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro: macroporos ($>500 \text{ \AA}$), mesoporos ($250\text{-}500 \text{ \AA}$) e microporos ($<200 \text{ \AA}$); sendo assim, o carvão ativado granular utilizado no presente trabalho se enquadra como um sólido contendo microporos, corroborando com a isoterma encontrada pela análise BET.

5.1.1.1 Análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero é o potencial no qual a carga superficial é nula, sendo considerada uma caracterização importante para o sólido adsorvente pois, além de informar o pH que o sólido apresenta na sua superfície, auxilia na avaliação da capacidade de adsorção de uma determinada espécie de acordo com a sua característica, sendo, neutra, catiônica ou aniônica (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005; FIOL; VILAESCUSA, 2009). A Figura 13 mostra a curva resultante da análise de pH_{PCZ} obtida:

Figura 13 – Análise do ponto de carga zero para o CAG.



Fonte: Autor.

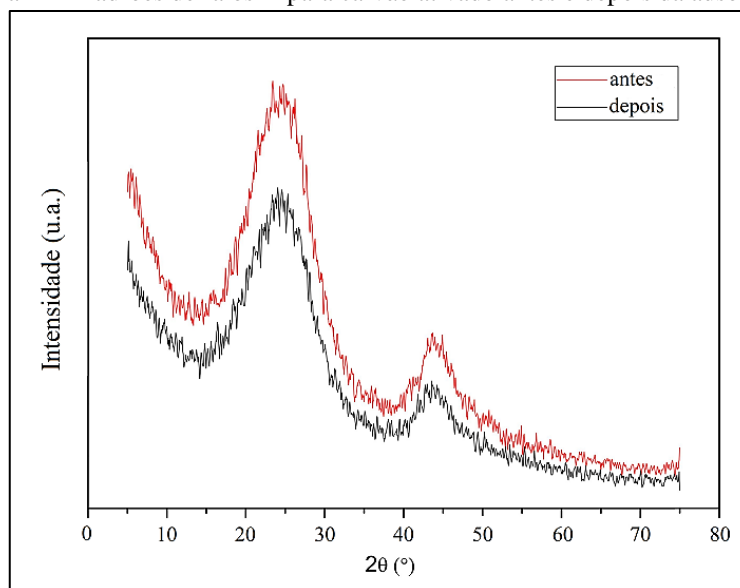
O valor obtido foi de $pH_{PCZ} = 8,04$, resultante da média entre os valores destacados na Figura 13; neste pH o sólido atua como uma solução tampão e pelo resultado pode-se concluir que o

adsorvente é alcalino. Deste modo, quando a solução em contato com o sólido adsorvente possuir um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície é carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions, já, quando a solução possui um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do adsorvente está carregada negativamente, consequentemente, a adsorção de cátions é favorecida (FIOL; VILAESCUSA, 2009).

5.1.1.2 Análise de difração de raios X (DRX)

A Figura 14 mostra os padrões de raios X para carvão ativado antes e depois da adsorção de cafeína, nas melhores condições obtidas (sendo: $\text{pH}=6,0$; $C_{\text{CAG}}=10 \text{ g/L}$; $t=160 \text{ min}$; temperatura de 25°C). Podem ser vistas duas reflexões principais em cerca de 25° e 45° para ambos os sólidos. Esses sinais são características comuns do carvão ativado, atribuídas à reflexão plana, característico da estrutura de carbono aromático desordenado, e à fase de grafite, respectivamente. Além disso, o padrão de difração do carvão ativado foi mantido após a adsorção, não apresentando alterações estruturais com a incorporação de cafeína, no entanto, pequenas alterações podem ser apreciadas. Comparando os dois difractogramas, observa-se que a intensidade do sinal diminui após a adsorção da cafeína, o que pode ser atribuído à interação adsorbato-adsorvente. No caso dos espaçamentos basais entre os picos não são deslocados, sugerindo que a incorporação da cafeína deve ocorrer, principalmente, na superfície do carvão ativado (CAZETTA et al., 2016; BELTRAME et al., 2018).

Figura 14 – Padrões de raios X para carvão ativado antes e depois da adsorção de cafeína.

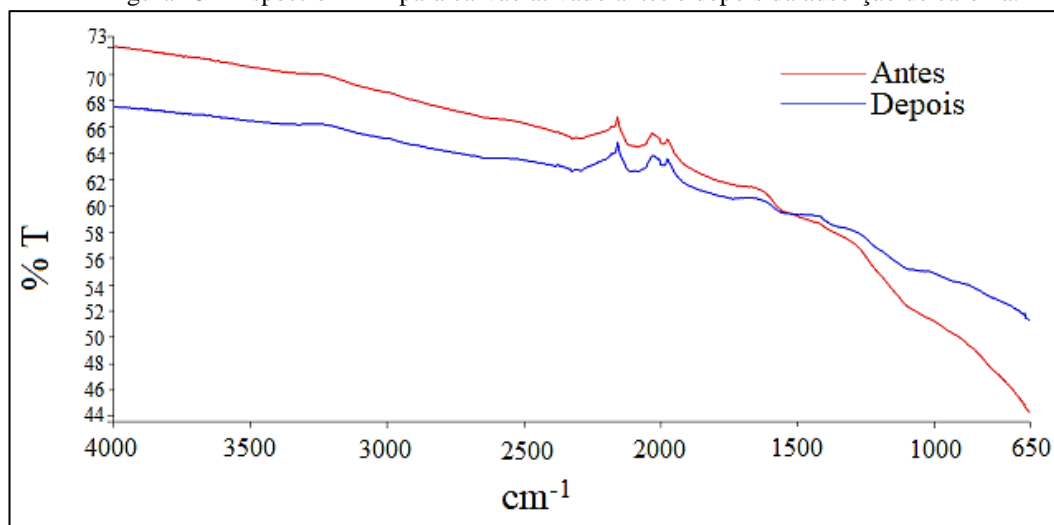


Fonte: Autor.

5.1.1.3 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise de infravermelho é possível identificar quais grupamentos funcionais orgânicos podem atuar como sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2020). Os espectros obtidos na região do infravermelho para o carvão ativado granular, antes e após a adsorção da cafeína, também nas melhores condições obtidas, são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Espectro FTIR para carvão ativado antes e depois da adsorção de cafeína.



Fonte: Autor.

Pelo gráfico pode-se identificar picos entre as faixas de 2300 a 2000 cm^{-1} e, também pequenas alterações entre os comprimentos de 1700 a 1500 cm^{-1} , em ambos os espectros. Os picos de 2360 e 1645 cm^{-1} , são indicativos de estruturas carboxílicas (C=O), ainda, a banda de 1629 cm^{-1} está relacionada à presença de C=C nos anéis aromáticos e em 1558 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações C=O, presentes na estrutura molecular da cafeína. Além disso, nota-se um deslocamento na intensidade dos espectros após o processo de adsorção, que também ocorreu na análise de difração de raios X no item 5.1.1.2, sugerindo que a remoção da cafeína ocorre na superfície do carvão ativado mediante o fenômeno de adsorção, embora algumas das bandas do fármaco não sejam visualizadas devido a limitações do equipamento e uma possível sobreposição das bandas (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2017).

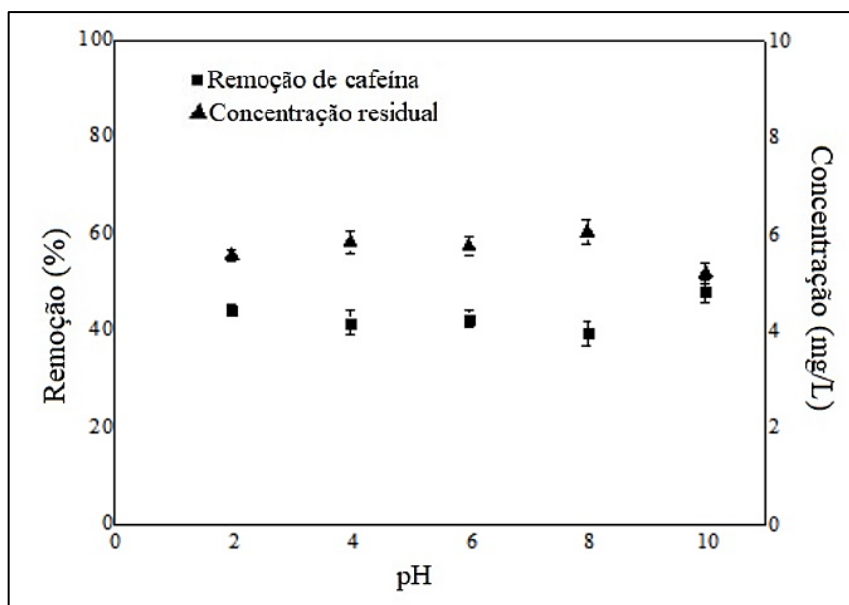
5.1.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS

De forma a avaliar a influência do pH, da concentração de adsorvente e do tempo de contato para o processo de adsorção, foram realizados ensaios em batelada para verificar o efeito desses parâmetros.

5.1.2.1 Influência do pH

A Figura 16 apresenta o efeito do pH na adsorção de cafeína por carvão ativado granular, em termos de porcentagem de remoção e concentração residual de cafeína para diferentes valores de pH das soluções.

Figura 16 – Efeito do pH na adsorção em batelada de cafeína ($C_0=10$ mg/L; $C_{CAG}=10$ g/L e tempo de 30 min).



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 16 pode-se observar que não houve diferenças significativas entre os pH analisados, contudo, as melhores remoções de cafeína (%) e uma menor concentração residual do fármaco estão nos pH 4, 6 e 8. Para o pH 4 foi possível obter cerca de $58\% \pm 2,4$ de remoção de cafeína com uma concentração residual de $4,1$ mg/L $\pm 0,25$; para o pH 6 aproximadamente $57\% \pm 1,9$ de remoção e uma concentração de $4,2$ mg/L $\pm 0,17$; e, por fim, no pH 8 atingiu-se $60\% \pm 2,5$ de remoção com uma concentração residual de $3,9$ mg/L $\pm 0,26$. Os dados foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA), entre os três pontos mencionados, e verificou-se que não houve diferença significativa nos resultados (95% de

intervalo de confiança; $p=0,33$). Portanto, em razão que o pH natural da solução é maior que 4 e menor que 8, estando entre 6,8–7,3, e que a faixa do pH requerido para o descarregamento das águas residuais são em torno do pH neutro, optou-se por realizar os experimentos no pH igual a 6.

Ademais, é importante destacar que, nos valores de pH superiores a 8, no pH igual a 10, a remoção da cafeína diminui, para $51\% \pm 2,3$, e a concentração residual de cafeína aumenta para $4,8 \text{ mg/L} \pm 0,23$. Isso pode ser explicado em razão que um dos fatores que mais influenciam na eficiência de remoção de compostos farmacêuticos por meio da adsorção, são as correlações entre o potencial zeta (pH_{PCZ}) do sólido e da constante de acidez do fármaco (pK_a). Portanto, devido ao pK_a da cafeína ser igual a 10,4 e o pH_{PCZ} do CAG, utilizado no presente trabalho, ter um valor de 8,04; ou seja, o adsorvente em contato com uma solução de $\text{pH}=10$, possui uma carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions e, devido a molécula de cafeína possuir muitos átomos de nitrogênio com pares de elétrons isolados, ela é carregada negativamente, ocasionando, conseqüentemente, na repulsão eletrostática entre eles, impactando diretamente na eficiência de remoção (MOREIRA *et al.*, 2016; PORTINHO *et al.*, 2017).

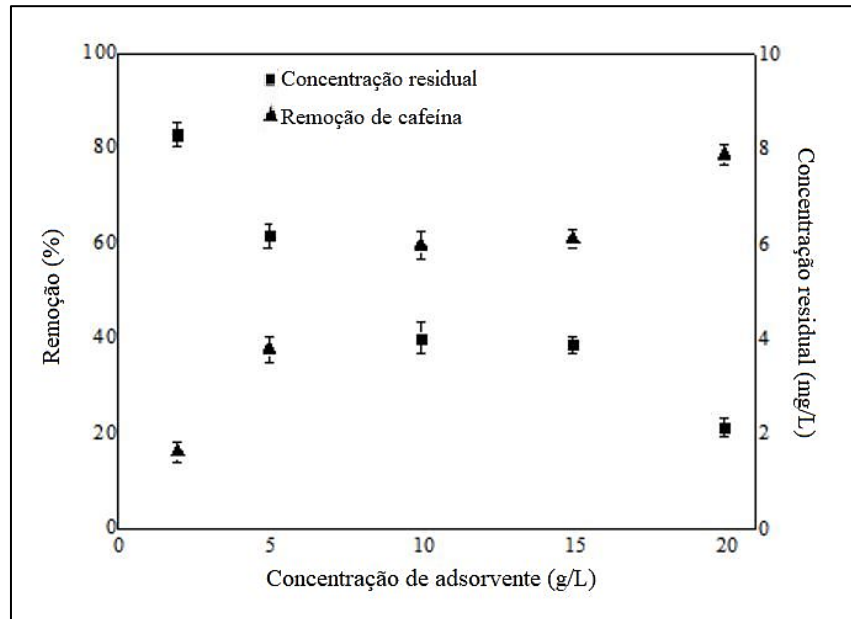
Resultados semelhantes, para a influência do pH, foram encontrados por outros autores. Segundo Melo *et al.* (2020) o pH foi o parâmetro que obteve a menor influência durante o processo de remoção da cafeína utilizando carvão ativado. Ademais, Dávila *et al.* (2021) também constatou que o efeito do pH, na concentração inicial de cafeína, não apresentou influência sobre a eficiência de remoção por carvão ativado comercial. Já, Moreira *et al.* (2016) observou que, para valores de pH maiores que o pH_{PCZ} a capacidade de adsorção diminui devido às interações eletrostáticas. Além disso, François *et al.* (2016) verificou que não houve notáveis variações na eficiência de remoção de cafeína entre a faixa de pH de 2 a 8, e, por fim, Beltrame *et al.* (2018), notou que houve um decréscimo significativo na adsorção de cafeína em pH's mais alcalinos, logo, optou por trabalhar com soluções em torno do pH 6.

5.1.2.2 Influência da concentração de adsorvente

A Figura 17 mostra a variação da porcentagem de remoção e da concentração residual de cafeína alterando apenas a dosagem de carvão ativado comercial. Pela Figura 17 pode-se observar que, ao aumentar a quantidade de adsorvente a remoção também aumenta. Esses

resultados podem ser explicados pelo comportamento de adsorção em materiais porosos com uma alta área superficial específica, no qual ocorre um ganho na área superficial disponível para a adsorção, resultando em uma maior oportunidade para o adsorvato aderir no sólido adsorvente até atingir o equilíbrio (PORTINHO *et al.*, 2017; ROSSET *et al.*, 2020).

Figura 17 – Efeito da concentração de adsorvente na adsorção em batelada de cafeína ($C_0=10$ mg/L; pH=6 e tempo de 30 min).



Fonte: Autor.

De acordo com os resultados, a maior remoção de cafeína foi obtida na concentração de 20 g/L de adsorvente, porém, do ponto de vista econômico, é uma concentração elevada para ser utilizada no processo, por esta razão, optou-se por avaliar as concentrações de 10 g/L ou 15 g/L de sólido, nos quais obteve-se cerca de $60\% \pm 3,0$ e $61\% \pm 2,1$, respectivamente. Novamente, os dados foram submetidos à análise ANOVA e verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados (95% de intervalo de confiança; $p=0,56$), portanto, a concentração de adsorvente selecionada para os experimentos foi de 10 g/L.

Estudos recentes encontraram resultados semelhantes, em que ao aumentar a concentração de sólido adsorvente a remoção do soluto selecionado também aumenta, porém, até a sua saturação. Melo *et al.* (2020) e Dávila *et al.* (2021) utilizaram 8 g/L de carvão ativado para a remoção de cafeína. E FRANÇOIS *et al.* (2016) empregou 10 g/L de carvão ativado comercial na adsorção da cafeína.

5.1.2.3 Influência do tempo contato

A Figura 18 exibe a remoção de cafeína com carvão ativado granular ao longo do tempo de contato para cada temperatura estudada. A Figura 18.a apresenta os dados de remoção de cafeína na temperatura de 15°C; a Figura 18.b para 25°C; a Figura 18.c em 35°C; a Figura 18.d para 40°C; e, por fim, na Figura 18.e em 50°C.

Em todos os casos pode-se perceber uma diminuição na eficiência de remoção da cafeína ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser explicado devido ao preenchimento dos poros livres do sólido adsorvente, que é característico dos processos em batelada, que com o tempo eles tendem a diminuir levando à obtenção do equilíbrio do processo (FRANCO *et al.*, 2017). Ademais, é importante salientar que conforme a temperatura utilizada no processo o tempo de contato varia.

Para a temperatura de 15°C (Figura 18.a) a taxa de adsorção de cafeína aumenta até 160 minutos, após isso, a taxa diminui lentamente até que o equilíbrio é alcançado. Isso pode ser explicado em razão que, nos períodos iniciais todos os sítios ativos, presentes na superfície do CAG estão disponíveis, resultando em uma rápida transferência de massa que conforme a disponibilidade dos sítios diminui com o tempo o sistema se aproxima do estado de equilíbrio.

Pela Figura 18.a é possível identificar que o equilíbrio é alcançado em 180 minutos, atingindo cerca de 94% de remoção, no entanto, após 140 minutos, observou-se que a eficiência de remoção é quase constante ($88 \pm 0,61\%$, $89 \pm 0,42\%$, $91 \pm 0,31\%$, $94 \pm 1,58\%$, $94 \pm 0,79\%$, $95 \pm 1,84\%$, $94 \pm 0,99\%$, $93 \pm 0,33\%$, por 140 minutos, 150 minutos, 160 minutos, 180 minutos, 210 minutos, 240 minutos, 270 minutos, e 300 minutos, respectivamente). Deste modo, foi feita uma análise de variância (com nível de significância de 5%) entre 140 e 150 minutos e constatou-se que, entre os tempos, não houve uma diferença significativa entre os resultados ($p = 0,133$), assim, o tempo de contato para a temperatura de 15°C foi de 140 minutos, atingindo 88% de remoção e uma concentração residual de cafeína de 1,118 mg/L.

A Figura 18.b contém os dados de remoção da cafeína no processo de adsorção para a temperatura de 25°C. Neste caso, o equilíbrio é alcançado em 150 minutos atingindo cerca de 95% de remoção, contudo, após 120 minutos, é possível verificar que eficiência de remoção não varia muito ($90 \pm 2,26\%$, $93 \pm 2,0\%$, $95 \pm 0,53\%$, $96 \pm 0,99\%$, $96 \pm 0,31\%$, $97 \pm 1,13\%$, $98 \pm 0,24\%$, $98 \pm 0,63\%$ e $97 \pm 0,32\%$, por 120 minutos, 140 minutos, 150 minutos, 160 minutos,

180 minutos, 210 minutos, 240 minutos, 270 minutos, e 300 minutos, respectivamente). Logo, pela análise ANOVA, entre 120 e 140 minutos, constatou-se que não houve uma diferença significativa entre as remoções ($p = 0,148$). Portanto, para a temperatura de 25°C o tempo de contato foi de 120 minutos, atingindo 90% de remoção e uma concentração residual de cafeína de $0,978\text{ mg/L}$.

A Figura 18.c representa a taxa de adsorção da cafeína na temperatura de 30°C . Verifica-se que o equilíbrio é atingido em 90 minutos obtendo cerca de 89% de remoção, entretanto, após 80 minutos, é possível observar que eficiência de remoção permanece praticamente inalterada, não havendo diferenças consideráveis ao longo do tempo ($85 \pm 0,90\%$, $89 \pm 2,63\%$, $90 \pm 1,74\%$, $92 \pm 1,15\%$, $92 \pm 0,34\%$, $94 \pm 1,92\%$, $95 \pm 1,11\%$, $95 \pm 1,00\%$, $95 \pm 0,72\%$, $97 \pm 1,96\%$, $98 \pm 0,68\%$, $99 \pm 0,80\%$ e $98 \pm 1,127\%$, por 80 minutos, 90 minutos, 100 minutos, 110 minutos, 120 minutos, 140 minutos, 150 minutos, 160 minutos, 180 minutos, 210 minutos, 240 minutos, 270 minutos, e 300 minutos, respectivamente). Após, realizou-se a análise de variância entre 80 e 90 minutos e não houve diferença significativa entre as remoções ($p = 0,086$), portanto, para a temperatura de 30°C o tempo de contato escolhido foi de 80 minutos, atingindo 85% de remoção e uma concentração residual de cafeína de $1,578\text{ mg/L}$.

A Figura 18.d mostra a porcentagem de remoção para a temperatura de 40°C , onde pode-se observar que o equilíbrio é atingido em 110 minutos obtendo cerca de 91% de remoção. Porém, após 90 minutos, é possível verificar que eficiência de remoção permanece aproximadamente constante ($88 \pm 0,97\%$, $89 \pm 0,84\%$, $91 \pm 0,93\%$, $89 \pm 2,09\%$, $92 \pm 1,35\%$, $93 \pm 1,35\%$, $94 \pm 0,45\%$, $93 \pm 1,81\%$, $98 \pm 1,29\%$, $99 \pm 0,90\%$, $97 \pm 1,80\%$ e $99 \pm 1,02\%$, por 90 minutos, 100 minutos, 110 minutos, 120 minutos, 140 minutos, 150 minutos, 160 minutos, 180 minutos, 210 minutos, 240 minutos, 270 minutos, e 300 minutos, respectivamente). Em seguida, foi feita uma análise ANOVA entre 90 e 100 minutos e constatou-se que não houve uma diferença significativa entre as remoções ($p = 0,096$), portanto, o tempo de contato para 40°C foi de 90 minutos, atingindo 88% de remoção e uma concentração residual de cafeína de $1,170\text{ mg/L}$.

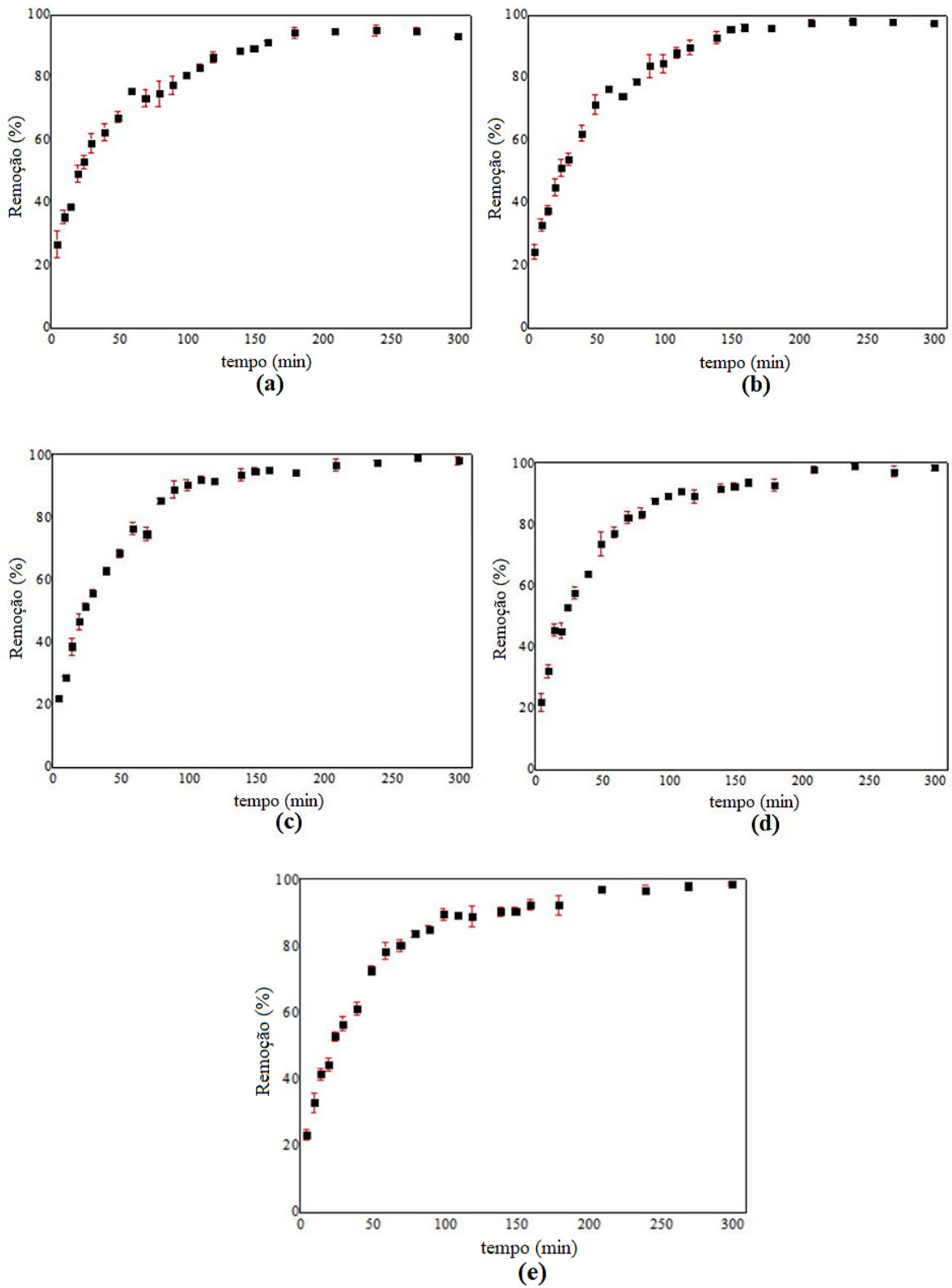
Através da Figura 18.e conclui-se que o equilíbrio é atingido em 100 minutos obtendo cerca de 90% de remoção de cafeína para a temperatura de 50°C , entretanto, a partir de 70 min a eficiência de remoção não altera muito ($81\% \pm 1,73$, $84\% \pm 0,97$, $85\% \pm 1,21$, $90\% \pm 1,75$, por 70 minutos, 80 minutos, 90 minutos e 100 minutos, respectivamente), assim, realizou-se a análise de variância entre 90 e 100 minutos e constatou-se que houve uma diferença

significativa entre as remoções ($p = 0,019$), portanto, o tempo de contato foi determinado em 100 minutos, atingindo 90% de remoção e uma concentração residual de cafeína de 0,990 mg/L.

Sotelo *et al.* (2012b) também percebeu a influência que a temperatura possui no tempo de contato e observou que ela é mais apreciável em carvão ativado do que em outros materiais. Ainda, pode-se observar que, ao aumentar a temperatura o tempo de contato diminui e após há um aumento no tempo novamente, segundo Jimenez *et al.* (2004) isso pode ser explicado devido ao fato de que ao aumentar a temperatura a viscosidade do fluido diminui e a constante de velocidade de adsorção aumenta, reduzindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio, contudo, pode provocar em uma desobstrução dos poros do adsorvente fazendo com que a adsorção de substâncias, além da desejada, ocorra, assim, diminuindo a porcentagem de remoção da cafeína dependendo da temperatura utilizada no processo.

Por fim, para determinar o tempo de contato para as temperaturas estudadas, que será utilizada para as isotermas de adsorção, é necessário que o equilíbrio aconteça em todas, assim, considerando que: para 15°C o tempo de contato foi de 140 min; para 25°C de 120 min; para 30°C de 80 min; para 40°C de 90 min; e, por fim, para 50°C de 100 min; o tempo de contato selecionado foi de 140 min e adicionou-se 20 min a mais a fim de garantir que o estado de equilíbrio seja alcançado. Portanto, o tempo de contato determinado para todas as temperaturas foi de 160 min. Ainda, é importante destacar que, para os parâmetros operacionais selecionados ($\text{pH}=6,0$; $C_{\text{CAG}}=10$ g/L; $t=160$ min) os melhores resultados de operação foram obtidos na temperatura de 25°C, visto que, obteve a maior porcentagem de remoção e a menor concentração residual de cafeína (96% de remoção e concentração de 0,381 mg/L), ainda, é relevante mencionar que na temperatura de 25°C o processo é mais vantajoso pois não necessita de um sistema de aquecimento e/ou resfriamento, podendo ser operado em temperatura ambiente.

Figura 18 – Influência do tempo de contato na adsorção em batelada de cafeína em CAG em termos de porcentagem de remoção de cafeína em (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C (pH=6,0, $C_0=10$ mg/L, $C_{CAG}=10$ g/L).



Fonte: Autor.

5.1.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a cinética de adsorção, os dados experimentais obtidos no item 5.1.2.3, em relação aos parâmetros dos processos, foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, nas cinco temperaturas estudadas: 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.

Neste tópico serão abordados os resultados da cinética de adsorção da cafeína, em carvão ativado comercial, empregando o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), deixando e não deixando livre a capacidade máxima de adsorção para a estimação. A Figura 19 contém a capacidade de adsorção experimental pelo tempo, para as diferentes temperaturas, e os ajustes não lineares aos modelos cinéticos selecionados, pelo MCMC, desenvolvido no software MATLAB®, onde, determinístico refere-se aos ajustes não estimando q_e , enquanto, variável aleatória relaciona-se aos ajustes estimando q_e .

A Tabela 8 resume os dados das estimativas dos parâmetros para cada um dos modelos cinéticos e seus respectivos valores para as métricas estatísticas, clássicas e Bayesianas, escolhidas para o presente trabalho. Ademais, vale destacar que, todos os resultados foram fornecidos pelo código computacional gerado.

Os resultados mostram que, na temperatura de 15°C, estimando q_e , o modelo que mais se adequou aos dados experimentais foram os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich, que possuem um coeficiente de determinação próximos, sendo $R^2=0,985$ e $R^2=0,988$, respectivamente. Assim, apenas utilizando o coeficiente de determinação como métrica estatística para a seleção do modelo não é suficiente, já que os valores obtidos pelos modelos de são muito próximos entre si, com uma variação de apenas $\pm 0,003$. Portanto, para a temperatura de 15°C, não estimando q_e , levando em consideração todas as métricas estatísticas o melhor modelo é o de Elovich ($R^2=0,988$; $R^2_{ajstd}=0,986$; $AIC=138,80$; $AIC_C=140,0$; e $BIC=142,32$). Já, ao deixar o parâmetro de forma determinística, com o valor obtido experimentalmente, o modelo mais adequado também foi de Elovich, sendo o melhor ajuste dentre os três modelos.

Para as temperaturas de 25°C, 30°C e 40°C o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais, estimando a capacidade máxima de adsorção, foi o de pseudo-segunda ordem,

no qual obteve: $R^2=0,991$ para a temperatura de 25°C ; $R^2=0,993$ para a temperatura de 30°C e $R^2=0,994$ para a temperatura de 40°C . Contudo, ao ser identificado o valor determinístico de q_e , para as temperaturas de 25°C e 30°C , o modelo mais adequado, para ambas as temperaturas, foi o modelo de Elovich; já, para a temperatura de 40°C , os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich apresentaram o mesmo coeficiente de determinação (0,975), sendo necessário o uso das outras métricas estatísticas, logo, o modelo de Elovich foi o que obteve o melhor ajuste. Este caso exemplifica a importância da implementação de outras métricas e da não estimação da capacidade máxima de adsorção, visto que, ao deixar o parâmetro com o seu valor experimental, o modelo está sendo satisfeito matematicamente como fisicamente, pois, ao não estimá-lo considera-se a física do processo de adsorção que está ocorrendo. A alteração do modelo se deve ao fato de que houve uma redução no coeficiente de determinação (25°C : $R^2=0,991$ para 0,960; 30°C : $R^2=0,993$ para 0,969; 40°C : $R^2=0,994$ para 0,975) e no coeficiente de determinação ajustado, ao passo que, houve um aumento significativo nas métricas estatísticas Bayesianas, em torno de 500% para a temperatura de 25°C , 700% para a temperatura de 30°C e 600% para a temperatura de 40°C .

Já, para a temperatura de 50°C o modelo mais adequado, estimando a capacidade máxima de adsorção foi o modelo de pseudo-segunda ordem com um $R^2=0,991$, contudo, ao não estimar o parâmetro o modelo que melhor representa o fenômeno foi o de pseudo-primeira ordem com um coeficiente de determinação igual a 0,978. Novamente, ocorrendo uma redução do R^2 de 0,991 para 0,965 para o modelo de pseudo-segunda ordem.

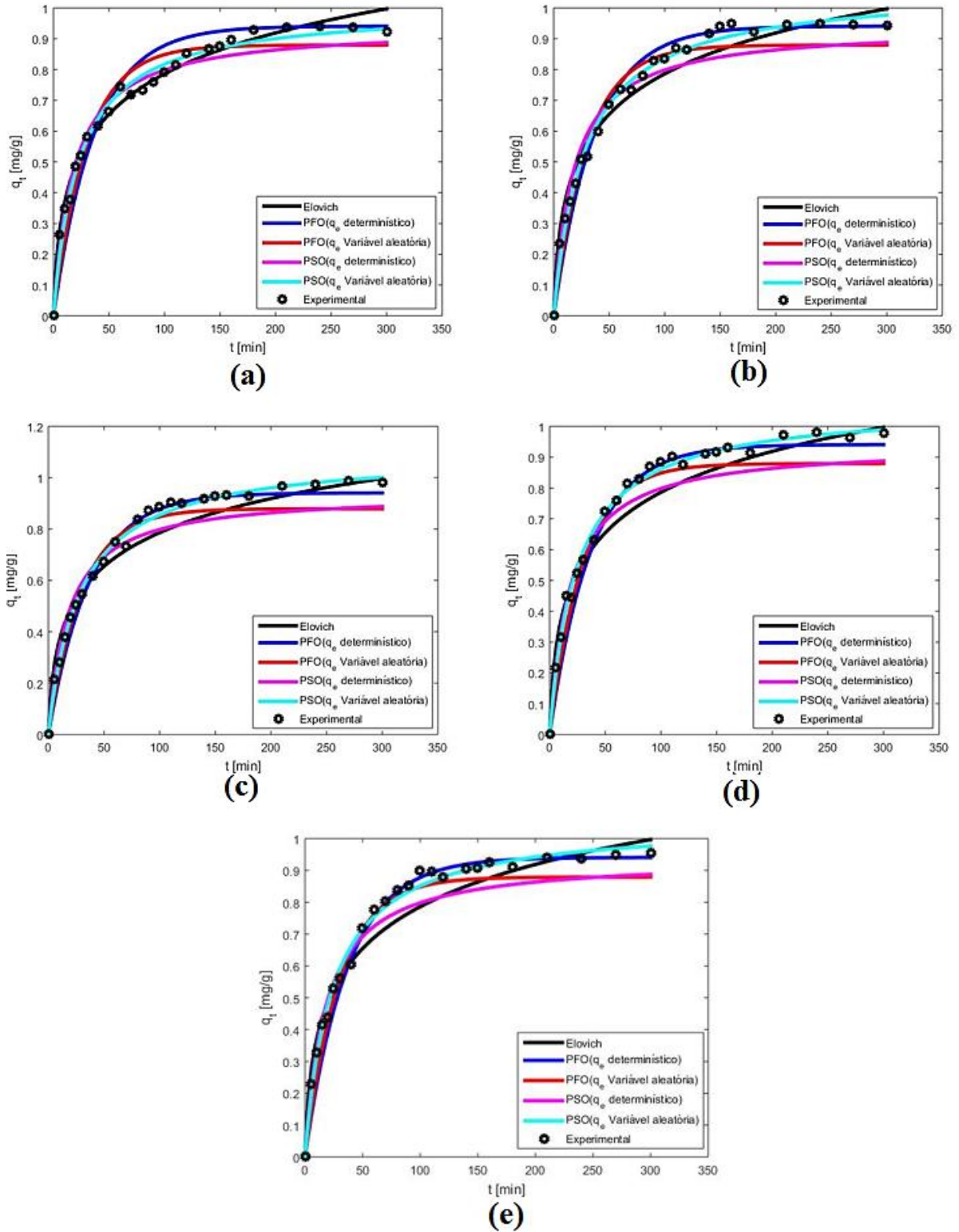
Ademais, vale destacar que, todas as métricas estatísticas cumprem com suas restrições, onde os modelos selecionados pelas métricas de estatística clássica também são os modelos selecionados a partir das métricas estatísticas Bayesianas. Desse modo, considerando a cinética adsorção, deixando o valor experimental obtido de q_e , como método de aplicação mais adequado, visto que, além de satisfazer matematicamente o processo, o mesmo está sendo compreendido fisicamente, a cinética de adsorção para as temperaturas de 15°C , 25°C , 30°C e 40°C é descrita pelo modelo de Elovich. O modelo indica que o processo é controlado pela quimiossorção e é um processo de adsorção lento, sugerindo que a etapa limitante do processo de adsorção foi a adsorção química na superfície do adsorvente envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, assim, corroborando com as análises de DRX e FTR, realizadas na temperatura de 25°C , em que o

padrão de difração do carvão ativado foi mantido após a adsorção em ambas as análises, sugerindo que a adsorção da cafeína ocorre majoritariamente na superfície do sólido. Enquanto, para a temperatura de 50°C, a cinética de adsorção é governada pelo modelo de pseudo-primeira ordem indicando que a velocidade da adsorção é diretamente proporcional à diferença das quantidades adsorvidas da cafeína no equilíbrio em um determinado tempo (ZELDOWITSCH, 1934; HO & MCKAY, 1998).

Enquanto, para a temperatura de 50°C, a cinética de adsorção é governada pelo modelo de pseudo-primeira ordem indicando que a velocidade da adsorção é diretamente proporcional à diferença das quantidades adsorvidas da cafeína no equilíbrio em um determinado tempo (ZELDOWITSCH, 1934; HO & MCKAY, 1998).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi encontrado para a adsorção de cafeína em carvão ativado em outros estudos relatados na literatura: Melo *et al.* (2020) em 30°C; Moreira *et al.* (2016) na temperatura de 23°C; Dávila *et al.* (2021), Beltrame *et al.* (2018) e Oliveira *et al.* (2019) em temperatura ambiente de 25°C. Sendo relevante destacar que, todos os autores deixaram livres a capacidade máxima de adsorção para estimação, portanto, os resultados encontrados, não estimando q_e , estão coerentes pois se igualam aos resultados encontrados pelos autores. Além disso, o autor Oliveira *et al.* (2019), também utilizou o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_C) para a escolha do modelo. Por fim, ao deixar a capacidade máxima de adsorção livre para a estimação nota-se que ocorre uma superestimação (no modelo de pseudo-segunda ordem) e uma subestimação (no modelo de pseudo-primeira ordem) do parâmetro em todas as temperaturas estudadas.

Figura 19 – Capacidade de adsorção (mg/g) em função do tempo, dados experimentais e ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, por MCMC, para: (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C.



Fonte: Autor.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich, empregando MCMC, ajustados aos dados experimentais para a adsorção de CAF em CAG, nas temperaturas de 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.

		MCMC									
		<i>Estimando q_e</i>					<i>Não estimando q_e</i>				
		Pseudo-primeira ordem									
<i>Temperatura</i>		15°C	25°C	30°C	40°C	50°C	15°C	25°C	30°C	40°C	50°C
q_1 (mg/g)		0,88 (0,87-0,89)	0,92 (0,91-0,93)	0,95 (0,094-0,096)	0,93 (0,92-0,94)	0,92 (0,91-0,93)	0,941	0,949	0,987	0,982	0,954
k_1 (1/min)		0,033 (0,032-0,035)	0,029 (0,028-0,030)	0,028 (0,027-0,029)	0,032 (0,031-0,033)	0,033 (0,031-0,034)	0,027 (0,026-0,028)	0,027 (0,026-0,028)	0,025 (0,024-0,026)	0,028 (0,027-0,029)	0,030 (0,029-0,031)
R^2		0,949	0,976	0,983	0,981	0,984	0,930	0,973	0,976	0,969	0,978
R^2_{ajud}		0,942	0,974	0,981	0,979	0,982	0,920	0,971	0,974	0,966	0,976
AIC		791,80	387,47	254,85	280,09	231,12	1145,6	444,63	390,06	493,97	339,07
AIC _C		793,00	388,04	255,42	280,66	231,69	1146,8	445,20	390,63	494,54	339,64
BIC		795,34	389,82	257,20	282,45	233,48	1149,1	446,99	392,42	496,33	341,43
		Pseudo-segunda ordem									
q_2 (mg/g)		1,00 (0,99-1,01)	1,06 (1,05-1,07)	1,10 (1,08-1,12)	1,06 (1,05-1,07)	1,05 (1,04-1,060)	0,941	0,949	0,987	0,982	0,954
k_2 (g/mg.min)		0,044 (0,041-0,046)	0,034 (0,033-0,035)	0,032 (0,031-0,033)	0,039 (0,037-0,041)	0,040 (0,038-0,042)	0,059 (0,057-0,062)	0,057 (0,055-0,059)	0,051 (0,050-0,052)	0,057 (0,055-0,059)	0,063 (0,061-0,065)
R^2		0,985	0,991	0,993	0,994	0,991	0,974	0,960	0,969	0,975	0,965
R^2_{ajud}		0,983	0,990	0,992	0,993	0,990	0,971	0,956	0,966	0,972	0,962
AIC		179,96	113,82	60,89	50,49	103,52	359,85	712,00	533,50	394,64	585,60
AIC _C		181,16	114,40	61,47	51,06	104,09	361,05	712,57	534,07	394,64	586,16
BIC		183,49	116,18	63,25	52,84	105,87	363,38	714,36	535,86	396,42	587,95
		Elovich									
<i>Temperatura</i>		15°C	25°C	30°C	40°C	50°C					
α (mg/g.min)		0,11 (0,10-0,12)	0,085 (0,080-0,090)	0,080 (0,074-0,087)	0,10 (0,096-0,11)	0,11 (0,10-0,12)					
β		5,23 (5,13-5,40)	4,60 (4,50-4,70)	4,36 (4,22-4,50)	4,68 (4,58-4,78)	4,81 (4,74-4,90)					
R^2		0,988	0,978	0,977	0,975	0,967					
R^2_{ajud}		0,986	0,976	0,975	0,973	0,964					
AIC		138,80	355,93	377,21	386,16	545,14					
AIC _C		140,00	356,50	377,78	386,72	545,71					
BIC		142,34	358,28	379,57	388,51	547,50					

5.1.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Neste tópico está presente os resultados das isotermas de adsorção da cafeína, em carvão ativado comercial, empregando o método MCMC, estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$). A Figura 20 ilustra as isotermas de equilíbrio.

Na Tabela 9 estão os dados obtidos das estimativas dos parâmetros para cada modelo de isoterma e seus respectivos valores para as métricas estatísticas, escolhidas nesta dissertação. Pelos resultados pode-se notar que, a maioria das capacidades máximas de adsorção estimadas, foram maiores que os valores obtidos experimentalmente, exceto nas temperaturas de 30°C e 50°C, no modelo de Langmuir, em que os valores foram subestimados, e, para a temperatura de 30°C do modelo de Sips, o $q_{\text{máx}}$ estimado foi aproximadamente três vezes maior que seu valor experimental. Sendo assim, houve diferença entre o valor estimado e o experimental de $q_{\text{máx}}$, em todas as temperaturas nos modelos em que o parâmetro está presente (Langmuir e Sips). Além disso, vale destacar que o parâmetro β , do modelo de Redlich-Peterson, em todas as temperaturas, cumpre com a sua restrição (expoente que varia de 0 a 1), em que em alguns casos, os autores não a contemplam (COSTA *et al.* 2020; DÁVILA, 2016; MELO *et al.*, 2020).

Para as temperaturas de 15°C e 25°C, estimando $q_{\text{máx}}$, os modelos de Langmuir, Sips e Redlich Peterson possuem ajustes muito próximos entre si: para 15°C $R^2=0,984$, $R^2=0,982$, $R^2=0,984$, respectivamente; e, para 25°C $R^2=0,987$, $R^2=0,987$, $R^2=0,986$, respectivamente. Portanto, sendo necessário o uso de outras métricas estatísticas para determinar o modelo de isoterma mais adequado para cada situação, assim, ao analisar as métricas bayesianas conclui-se que, para ambas as temperaturas, estimando $q_{\text{máx}}$, o modelo com o melhor ajuste foi o da isoterma de Langmuir. Enquanto, não estimando a capacidade máxima de adsorção o modelo selecionado é o modelo de Redlich-Peterson para as duas temperaturas. Isso acontece em razão que, ao igualar o valor de $q_{\text{máx}}$ para o dado experimental, o coeficiente de determinação do modelo de Langmuir é reduzido de: 0,984 para 0,977 na temperatura de 15°C; e de 0,987 para 0,961 na temperatura de 25°C. Além disso, o valor de $q_{\text{máx}}$ estimado, para 15°C, teve uma superestimação de cerca de 17% e para a temperatura de 25°C uma superestimação de 28%, sendo assim, foi capaz de alterar a escolha do modelo de equilíbrio de adsorção.

Nas temperaturas de 30°C e 50°C, estimando a quantidade máxima de adsorção, os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, para a temperatura de 50°C; e os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, para 30°C, possuem ajustes muito próximos entre si. Portanto, pelas métricas bayesianas o modelo mais adequado, para ambas as temperaturas, foi o modelo de

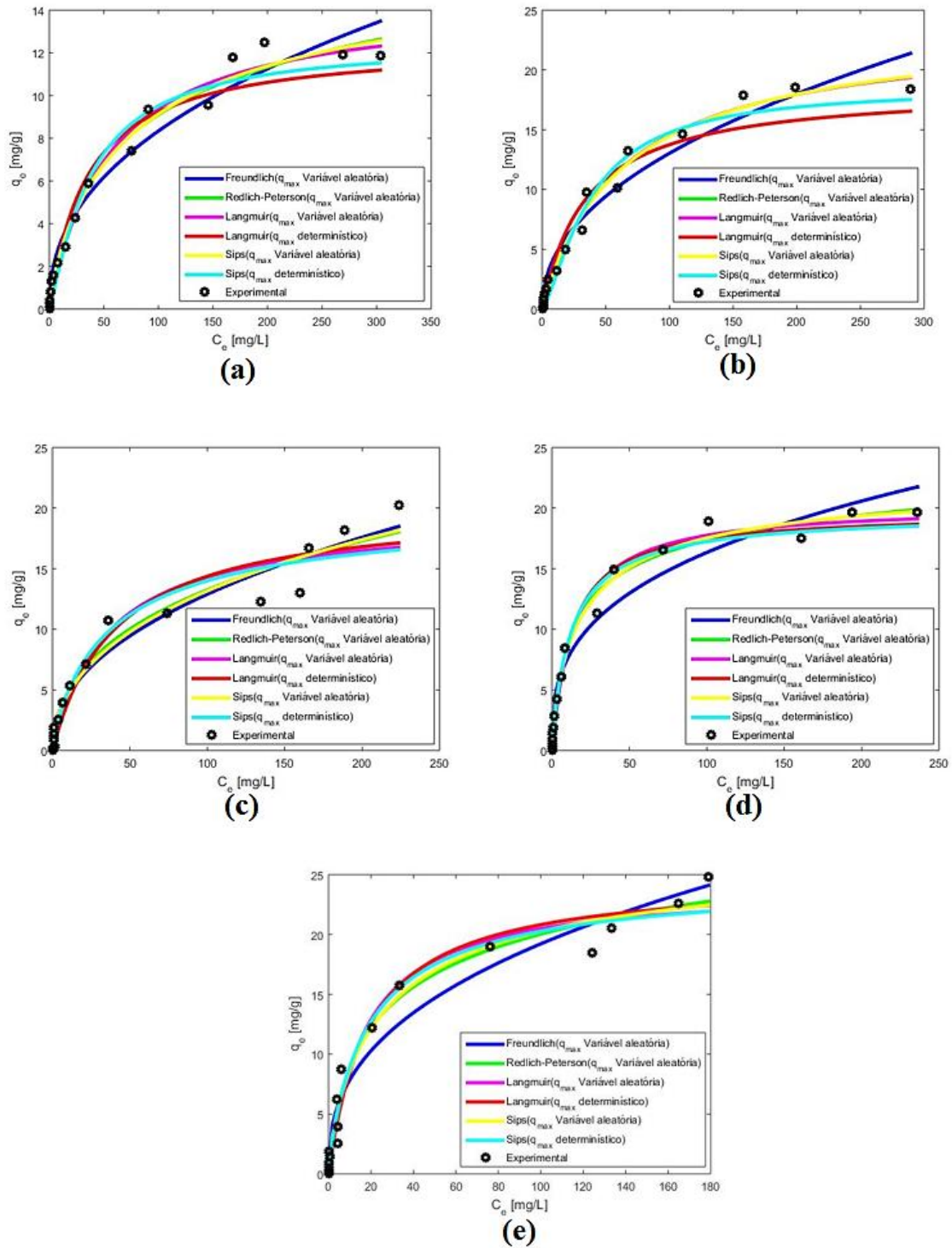
Redlich-Peterson, ao passo que, não estimando $q_{\text{máx}}$ o melhor ajuste, nestes casos, também foi obtido pelo modelo de Redlich-Peterson. E, por fim, para a temperatura de 40°C, estimando o parâmetro, os modelos de Sips e Redlich-Peterson tiveram ajustes muito parecidos, com $R^2=0,992$ e $R^2=0,991$, respectivamente; portanto, pelas métricas estatísticas restantes, o modelo de Sips foi o mais adequado. Já, não estimando $q_{\text{máx}}$, o modelo que obteve o melhor ajuste foi o de Redlich-Peterson, visto que, novamente, houve uma redução no coeficiente de determinação do modelo de Sips de 0,992 para 0,987, que pode ser explicada em razão que há uma superestimação de 17% no valor de $q_{\text{máx}}$ no modelo de Sips ao deixar o parâmetro livre para a estimação, alterando a seleção do modelo.

Logo, considerando que as isotermas de adsorção, não estimando $q_{\text{máx}}$, é o método mais adequado de resolução, a isoterma de equilíbrio que melhor representa o processo de adsorção de cafeína em CAG, em todas as temperaturas estudadas, é o modelo híbrido de Redlich-Peterson; o modelo reúne características das isotermas de Langmuir e Freundlich. Para a temperatura de 25°C o valor obtido para β foi de 0,99, aproximadamente 1,0; assim, a equação de Redlich-Peterson pode-se reduzir ao modelo de Langmuir, ou seja, sugere-se que a adsorção ocorre em monocamada na superfície do adsorvente com sítios ativos homogêneos igualmente disponíveis, enquanto, a isoterma de Freundlich propõe adsorção em multicamada e energias de adsorção diferentes nos sítios. Para as temperaturas de 15°C, 40°C e 50°C os valores de β estão em torno de 0,80-0,90, também propondo que o processo de adsorção nessas temperaturas ocorre, principalmente, seguindo os princípios da isoterma de Langmuir. Já, para 30°C obteve-se um $\beta=0,64$; reunindo os mecanismos de ambos os modelos (FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1916; REDLICH & PETERSON, 1958).

Para as isotermas de adsorção de cafeína em carvão ativado, em outros estudos da literatura, foi encontrado os seguintes resultados: Melo *et al.* (2020) – o modelo de Sips para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C; Dávila *et al.* (2021) – o modelo de Redlich-Peterson na temperatura de 25°C; e, François *et al.* (2016) – o modelo de Langmuir em 25°C. Lembrando que, todos os autores deixaram livres para a estimação da capacidade máxima de adsorção. Comparando os resultados obtidos na literatura com os dados dessa dissertação, também estimando $q_{\text{máx}}$, para a temperatura de 25°C o modelo de Langmuir também foi o mais adequado, semelhante ao encontrado por François *et al.* (2016), já, segundo Melo *et al.* (2020),

na temperatura de 40°C, o modelo selecionado no presente trabalho também foi o modelo de Sips.

Figura 20 – Isotermas de adsorção obtidas a partir dos dados experimentais e ajustes aos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, por MCMC, para: (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 40°C e (e) 50°C.



Fonte: Autor.

Tabela 9 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, empregando MCMC, ajustados aos dados experimentais para a adsorção de CAF em CAG, nas temperaturas de 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.

		MCMC									
		<i>Estimando $q_{m\acute{a}x}$</i>					<i>Não estimando $q_{m\acute{a}x}$</i>				
		Langmuir									
<i>Temperatura</i>		15°C	25°C	30°C	40°C	50°C	15°C	25°C	30°C	40°C	50°C
$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)		14,56 (14,23-14,90)	23,59 (22,94-24,22)	19,47 (18,99-19,92)	20,26 (19,98-20,61)	24,05 (23,51-24,46)	12,49	18,54	20,25	19,68	24,85
K_L (L/mg)		0,018 (0,017-0,019)	0,016 (0,015-0,017)	0,028 (0,025-0,031)	0,070 (0,066-0,075)	0,058 (0,054-0,064)	0,028 (0,027-0,029)	0,029 (0,027-0,030)	0,024 (0,023-0,025)	0,078 (0,074-0,082)	0,052 (0,049-0,055)
R^2		0,984	0,987	0,946	0,988	0,973	0,977	0,961	0,945	0,987	0,972
R^2_{ajtd}		0,982	0,985	0,938	0,986	0,969	0,969	0,952	0,933	0,984	0,966
AIC		380,19	311,99	1058,0	321,39	594,18	689,52	907,87	1072,8	343,57	614,62
AIC_C		381,05	312,84	1058,9	322,25	595,03	691,36	909,71	1074,7	345,42	616,47
BIC		381,86	313,65	1059,7	323,06	595,84	692,02	910,37	1075,3	346,07	617,12
		Sips									
$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)		17,12 (15,97-18,16)	24,31 (23,17-25,74)	60,24 (55,01-69,61)	22,92 (22,35-23,56)	28,51 (26,74-30,43)	12,49	18,54	20,25	19,68	24,85
K_S (L/mg) $^\gamma$		0,012 (0,0010-0,014)	0,015 (0,013-0,017)	$9,22 \cdot 10^{-4}$ ($5,85 \cdot 10^{-4}$ -0,0012)	0,048 (0,043-0,052)	0,033 (0,026-0,040)	0,027 (0,025-0,028)	0,0265 (0,026-0,027)	0,026 (0,024-0,027)	0,079 (0,076-0,085)	0,052 (0,050-0,055)
γ		0,805 (0,75-0,88)	0,96 (0,89-1,02)	0,53 (0,50-0,55)	0,76 (0,72-0,79)	0,75 (0,69-0,82)	1,19 (1,14-1,24)	1,39 (1,33-1,46)	0,86 (0,82-0,90)	0,95 (0,91-0,99)	0,90 (0,86-0,93)
R^2		0,982	0,987	0,961	0,992	0,976	0,979	0,976	0,951	0,987	0,975
R^2_{ajtd}		0,974	0,983	0,953	0,991	0,970	0,973	0,970	0,940	0,984	0,969
AIC		332,4686	313,23	748,17	200,31	527,56	575,1332	558,42	967,86	332,13	557,83
AIC_C		334,31	315,08	750,02	202,16	529,41	576,98	560,27	969,71	333,97	559,68
BIC		334,97	315,73	750,67	202,81	530,06	577,63	560,92	970,36	334,63	560,33

Continuação – Tabela 9 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, empregando MCMC, ajustados aos dados experimentais para a adsorção de CAF em CAG, nas temperaturas de 15°C, 25°C, 30°C, 40°C e 50°C.

Temperatura	<i>Freundlich</i>					<i>Redlich- Peterson</i>					
	15°C	25°C	30°C	40°C	50°C	15°C	25°C	30°C	40°C	50°C	
K_F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	1,14 (1,08-1,19)	1,52 (1,46-1,58)	1,64 (1,53-1,73)	3,52 (3,39-3,66)	3,22 (3,03-3,43)	K_R (L/g)	0,41 (0,34-0,45)	0,38 (0,36-0,40)	2,30 (2,04-2,68)	2,13 (1,98-2,29)	2,05 (1,91-2,24)
n	2,31 (2,26-2,37)	2,14 (2,10-2,18)	2,24 (2,16-2,29)	3,00 (2,93-3,07)	2,58 (2,49-2,67)	α_R ((L/mg) ^{β})	0,079 (0,049-0,097)	0,017 (0,015-0,018)	0,88 (0,74-1,05)	0,19 (0,17-0,22)	0,18 (0,17-0,22)
R^2	0,970	0,961	0,962	0,961	0,962	β	0,82 (0,80-0,85)	0,99 (0,98-1,00)	0,64 (0,60-0,68)	0,88 (0,87-0,89)	0,85 (0,83-0,86)
R^2_{ajtd}	0,963	0,953	0,953	0,952	0,953	R^2	0,984	0,986	0,964	0,991	0,977
AIC	715,92	907,21	739,02	1023,8	835,07	R^2_{ajtd}	0,980	0,983	0,955	0,989	0,972
AIC _C	717,76	909,06	740,86	1025,7	836,91	AIC	386,06	315,04	697,84	234,82	506,31
BIC	718,42	909,71	741,52	1026,3	837,57	AIC _C	387,91	316,89	699,69	236,67	508,16
						BIC	388,56	317,54	700,34	237,32	508,81

5.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Na sequência, estão os resultados usando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov como técnica de resolução dos problemas inversos para estimar os parâmetros de cada modelo para os dados retirado da literatura. No item 5.2.1 foi abordada a cinética de adsorção dos seguintes autores: HARO *et al.* (2021), da adsorção de paracetamol em carvão ativado granular; ROSSET *et al.* (2020), da adsorção de ácido acetilsalicílico em Hidróxido duplo com camada de ZnAl calcinado como sólido adsorvente; e, HARO *et al.* (2017) sobre a adsorção de atenolol em carvão ativado granular. Já, no item 5.2.2 utilizou-se o método para a resolução das isotermas de adsorção, e os seguintes trabalhos foram selecionados: COSTA *et al.* (2020), da adsorção da tetraciclina em carvão ativado granular; VECCHIO *et al.* (2019), com a adsorção de ampicilina em carvão ativado granular; e, BALARAK *et al.* (2017), também estudou a adsorção de ampicilina, contudo utilizou como sólido adsorvente nanopartículas de Montmorillonita. Por fim, para o estudo das curvas de ruptura, abordado no item 5.2.3, os dados da literatura selecionados foram: RAFATI *et al.* (2019) com a adsorção de ibuprofeno em um nanocompósito de argila; FRANCO *et al.* (2018), pela adsorção de diclofenaco em carvão ativado granular; e, FRANCO *et al.* (2017) com a adsorção de amoxicilina em carvão ativado granular.

Ainda, é importante salientar que, o código computacional gerado pode ser aplicado a diversos processos de adsorção, independentemente do tipo de adsorvente e adsorvato.

5.2.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO PELO MCMC

5.2.1.1 Cinética de adsorção de paracetamol em carvão ativado granular

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de paracetamol em CAG pelos autores HARO *et al.* (2021), utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 10. Segundo os autores, em razão que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram o mesmo coeficiente de determinação (R^2) foi necessário avaliar a capacidade máxima de adsorção obtida pelos dois modelos e comparar com o seu valor experimental. Portanto, o modelo selecionado para a adsorção de paracetamol por CAG, segundo os autores, foi o modelo de pseudo-primeira ordem, com um $R^2=0,993$.

Além disso, na Tabela 10 também estão dispostos os resultados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas utilizando o MCMC, implementado pelo código computacional gerado nessa dissertação, para sua resolução. Ao analisar os dados é possível

observar que, quando se deixa a capacidade máxima de adsorção livre ela é subestimada, pelo modelo de pseudo-primeira ordem, e superestimada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o que também encontrado pelos autores HARO *et al.* (2021). Ademais, novamente, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem possuem o mesmo coeficiente de determinação ($R^2=0,995$), exemplificando a importância da utilização de outras métricas estatísticas para a aplicação dos modelos, portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem é o modelo mais adequado para o processo do ponto de vista matemático, com um R^2 de 0,995; um R^2_{ajstd} de 0,994; AIC de 48,79; AIC_C igual a 49,88; e, um BIC de 50,08; contudo ao considerar a física da adsorção a diferença do valor obtido para a capacidade máxima, como feito por HARO *et al.* (2021), o modelo selecionado para o processo também seria o de pseudo-primeira ordem devido à menor variação de q_e , entre o valor estimado (3,76 mg/g) e o valor experimental (3,86 mg/g), cerca de 2,8%.

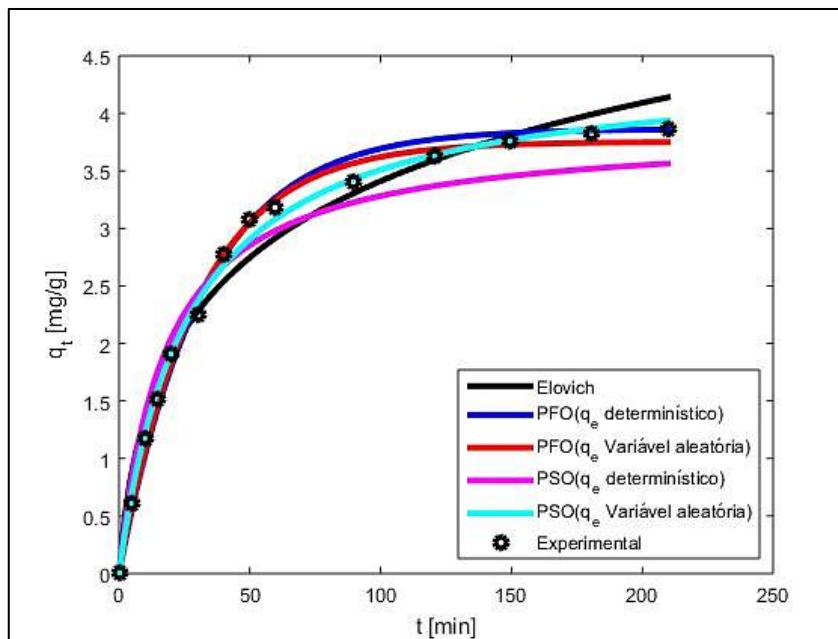
Porém, ao deixar o valor experimental de q_e de forma determinística, satisfazendo o processo fisicamente, o modelo de pseudo-primeira ordem também é o modelo mais adequado para a adsorção de paracetamol em CAG pois, possui as melhores métricas estatísticas. Contudo, nota-se o impacto que a estimação do parâmetro possui no modelo de pseudo-segunda ordem, com uma variação de cerca de 15% no valor de q_e , suas métricas obtiveram os seguintes resultados: $R^2=0,968$; $R^2_{ajstd}=0,962$; AIC=454,89; AIC_C=455,98; e, BIC=456,17. Ou seja, o modelo de pseudo-segunda ordem, não estimando q_e , obteve o pior ajuste, ficando atrás também do modelo de Elovich.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de paracetamol em CAG, na temperatura de 25°C, por HARO *et al.*, (2021) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional por MCMC para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.

<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ</i> <i>HARO et al.,</i> <i>(2021)</i>	<i>MCMC</i>		Unidade
	$q_{\text{experimental}} = 3,86 \text{ mg/g}$	Estimando q_e	Não estimando q_e	
		<i>Pseudo-primeira ordem</i>		
$q1$	3,8	3,76 (3,71-3,81)	3,86	mg/g
$k1$	0,033	0,033 (0,032-0,035)	0,031 (0,030-0,032)	1/min
R^2	0,993	0,995	0,993	-
R^2_{ajtd}	-	0,994	0,992	-
AIC	-	50,51	80,11	-
AIC_C	-	51,60	81,21	-
BIC	-	51,79	81,39	-
		<i>Pseudo-segunda ordem</i>		
$q2$	4,4	4,44 (4,38-4,51)	3,86	mg/g
$k2$	0,009	0,0085 (0,0080-0,0090)	0,014 (0,014-0,015)	g/mg.min
R^2	0,993	0,995	0,968	-
R^2_{ajtd}	-	0,994	0,962	-
AIC	-	48,79	454,89	-
AIC_C	-	49,88	455,98	-
BIC	-	50,06	456,17	-
		<i>Elovich</i>		
α	-	0,28 (0,27-0,30)		mg/g.min
β	-	0,985 (0,96-1,01)		g/mg
R^2	-	0,977		-
R^2_{ajtd}	-	0,973		-
AIC	-	318,85		-
AIC_C	-	319,94		-
BIC	-	320,13		-

A Figura 21 contém o ajuste dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados experimentais. Onde, determinístico refere-se aos ajustes não estimando q_e , enquanto, variável aleatória relaciona-se aos ajustes estimando q_e . Pelo gráfico da Figura 21, nota-se que o melhor ajuste, pela análise gráfica, foi o modelo de pseudo-segunda ordem estimando q_e , corroborando com as análises estatísticas obtidas na Tabela 10.

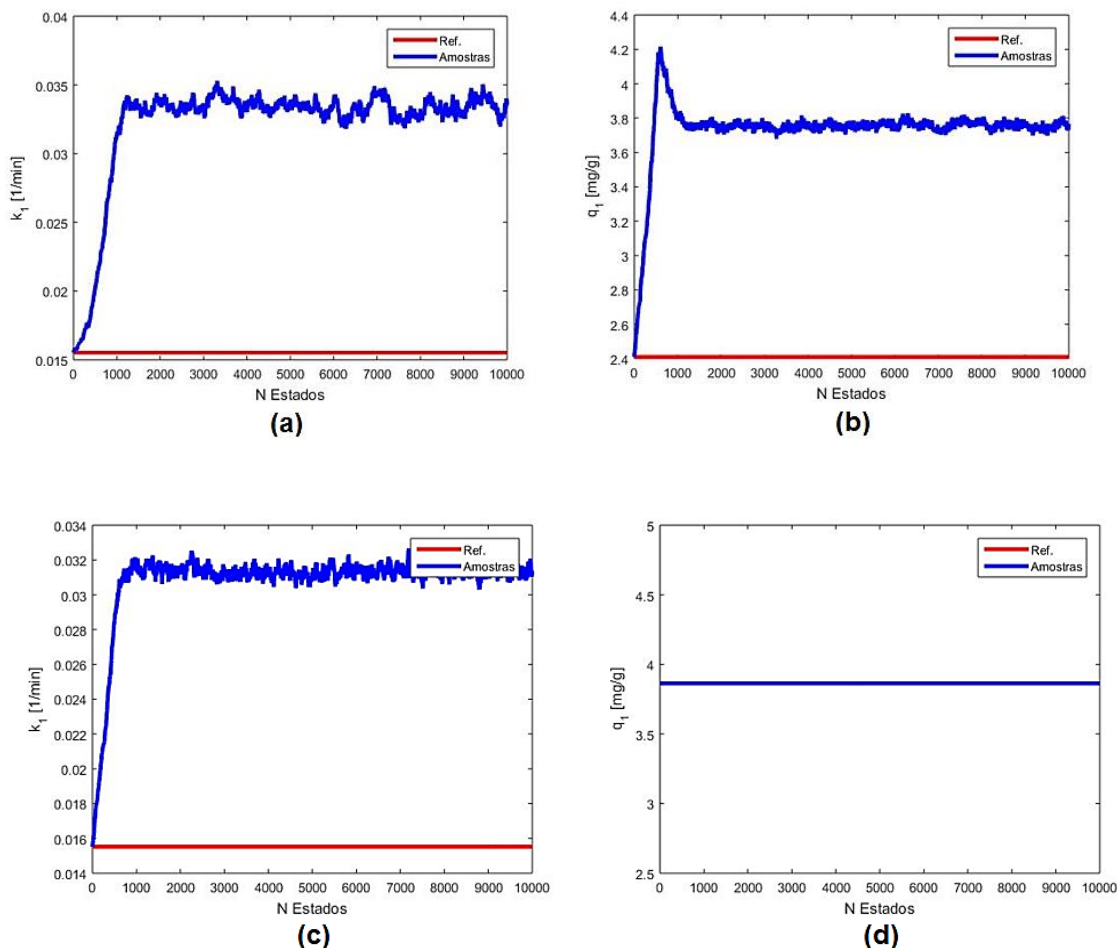
Figura 21 – Ajuste da cinética de adsorção de paracetamol em CAG, por HARO *et al.* (2021), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e .



Fonte: Autor.

Ademais, na resolução do MCMC, para modelo de pseudo-primeira ordem estimando e não estimando q_e , obteve-se as seguintes cadeias representadas na Figura 22. Pelas cadeias é possível concluir que houve uma estabilização das mesmas e que o valor inicial, estimado pela linearização, representado pela reta vermelha de referência (ref), foi aproximadamente duas vezes menor que os valores obtidos por MCMC, da curva azul (amostras); comprovando que, a linearização não é um método adequado para a estimativa dos parâmetros de adsorção. Além disso, na Figura 22.d, pode-se notar que o gráfico gerado é apenas uma linha contínua, em razão que, neste caso, q_e não está sendo estimado, mas sim, é o valor determinístico obtido experimentalmente pelos autores.

Figura 22 – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para HARO *et al.* (2021): (a) k_1 – estimando q_e ; (b) q_1 – estimando q_e ; (c) k_1 – não estimando q_e ; (d) q_1 – não estimando q_e .

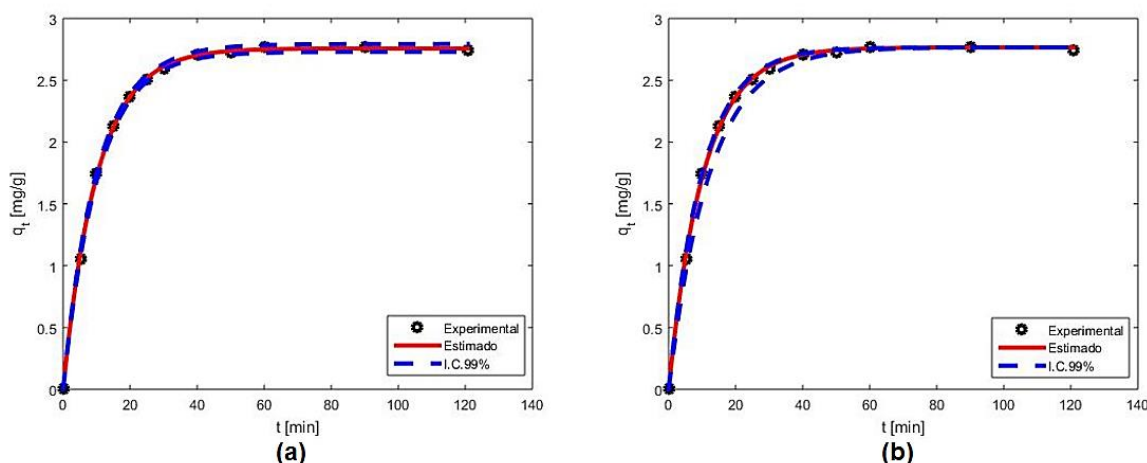


Fonte: Autor.

E, para a visualização dos valores experimentais e dos estimados da cinética de adsorção de paracetamol em CAG, por HARO *et al.* (2021), para os melhores modelos, estimando e não estimando a quantidade máxima de adsorção, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, estão ilustradas na Figura 23, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%. A partir dos resultados das curvas obtidas é possível observar uma boa concordância entre os valores para o modelo de pseudo-primeira ordem estimando e não estimando q_e e, ao deixar o parâmetro de forma determinística a diferença entre os valores estimados e os experimentais é acentuada, em razão que, ao se estimar o parâmetro, o mesmo fica livre para que o melhor ajuste possível do modelo aconteça, sem nenhuma restrição, porém, o modelo fica contemplado apenas matematicamente, não estando satisfeito do ponto de vista físico. Sendo assim, deixando

livre a capacidade máxima de adsorção para a estimação o ajuste sempre será mais adequado do que ao ajuste deixando o valor experimental de forma determinística, mesmo que seja uma pequena diferença.

Figura 23 – Cinética de adsorção estimada por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de pseudo-primeira ordem de HARO *et al.* (2021): (a) estimando q_e ; (b) não estimando q_e .



Fonte: Autor.

5.2.1.2 Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em hidróxido duplo com camada de ZnAl calcinado

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em hidróxido duplo com camada de ZnAl calcinado (ZnAl-C) pelos autores ROSSET *et al.* (2020), utilizando o método dos mínimos quadrados, em diferentes concentrações iniciais de fármaco (20 mg/L; 50 mg/L; e, 100 mg/L) encontram-se na Tabela 11.

De acordo com os resultados obtidos por Rosset *et al.* (2020), para baixas concentrações do fármaco (20 mg/L) o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-primeira ordem, com um $R^2=0,978$. Enquanto, para uma concentração mais alta, de 50 mg/L, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem como o modelo de pseudo-segunda ordem são adequados para a cinética de adsorção, visto que o coeficiente de determinação de ambos é muito próximo ($R^2=0,974$, para pseudo-primeira ordem; e $R^2=0,979$ para pseudo-segunda ordem). Novamente, explanando a importância de utilizar outras métricas estatísticas para a comprovação do modelo mais adequado. E, por fim, para a concentração de 100 mg/L o melhor ajuste foi para o modelo de

Elovich. Nota-se que os modelos utilizados pelos autores são os mesmos que os empregados no presente trabalho.

A Tabela 11 também contém os dados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Pelos resultados obtidos observa-se que, ao ficar livre a quantidade de adsorção máxima para a estimação ela é subestimada por todos os modelos, para as concentrações de 20 mg/L e 50 mg/L, e para a concentração de 100 mg/L ela é subestimada para o modelo de pseudo-primeira ordem e superestimada para o modelo de pseudo-segunda ordem; em relação ao valor experimental encontrado por ROSSET *et al.* (2020).

Para a seleção dos modelos, para a concentração de 20 mg/L, estimando q_e , o modelo mais adequado foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,976$; $R^2_{ajstd}=0,971$; $AIC=207,82$; $AIC_C=209,15$; $BIC=208,79$), encontrado também por ROSSET *et al.* (2020); ao passo que, não estimando o parâmetro, o modelo com o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,965$; $R^2_{ajstd}=0,957$; $AIC=315,32$; $AIC_C=316,66$; $BIC=316,30$), ou seja, este caso exemplifica que, ao deixar o parâmetro livre para a estimação pode-se escolher de forma inadequada o modelo de adsorção, impactando diretamente nos mecanismos que governam o processo. Além disso, é importante salientar que, uma diferença de aproximadamente 6,8% no valor da capacidade máxima de adsorção para o modelo de pseudo-primeira ordem (5,62 mg/g – valor estimado; 6,03 mg/g – valor experimental), resultou em uma variação de apenas 3,8% no coeficiente de determinação ($R^2=0,976$ – estimando q_e ; $R^2=0,939$ – não estimando q_e), o que já foi capaz de alterar a seleção do modelo cinético de adsorção. Já, para a concentração de 50 mg/L o modelo selecionado, tanto estimando q_e quanto não estimando, foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Nessa concentração a variação de q_e também foi de 2,8% (16,18 mg/g – valor estimado; 16,65 mg/g – valor experimental), porém, não foi o suficiente para alterar o modelo mais adequado. Contudo, ROSSET *et al.* (2020), obteve coeficientes de determinação muito próximos entre si para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ($R^2=0,974$; $R^2=0,979$, respectivamente) dificultando a seleção do melhor modelo, ratificando a importância da utilização de outras métricas estatísticas, além do R^2 . E, por fim, para a concentração de 100 mg/L, o modelo mais adequado foi o de Elovich para ambos os casos, estimando e não estimando q_e , estando em concordância com a seleção feita por ROSSET *et al.* (2020), porém, os valores encontrados para os parâmetros dos modelos foram bem diferentes quando o método

dos mínimos quadrados é empregado ($\alpha=0,118$ mg/g.min e $\beta=1,16$ g.mg – para MMQ; $\alpha=1,20$ mg/g.min e $\beta=0,12$ g.mg – para MCMC), com, aproximadamente, uma redução de dez vezes para α e um aumento em dez vezes no parâmetro β . Isso pode ser explicado devido aos métodos empregados, visto que, ao utilizar o método dos mínimos quadrados, há um baixo grau de incerteza associadas às estimativas dos parâmetros quando compara com a estimativa dos parâmetros obtidos pelo MCMC, em que a faixa do intervalo de credibilidade é de 99% (AMADOR *et al.*, 2021).

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, em 25°C, por ROSSET *et al.* (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.

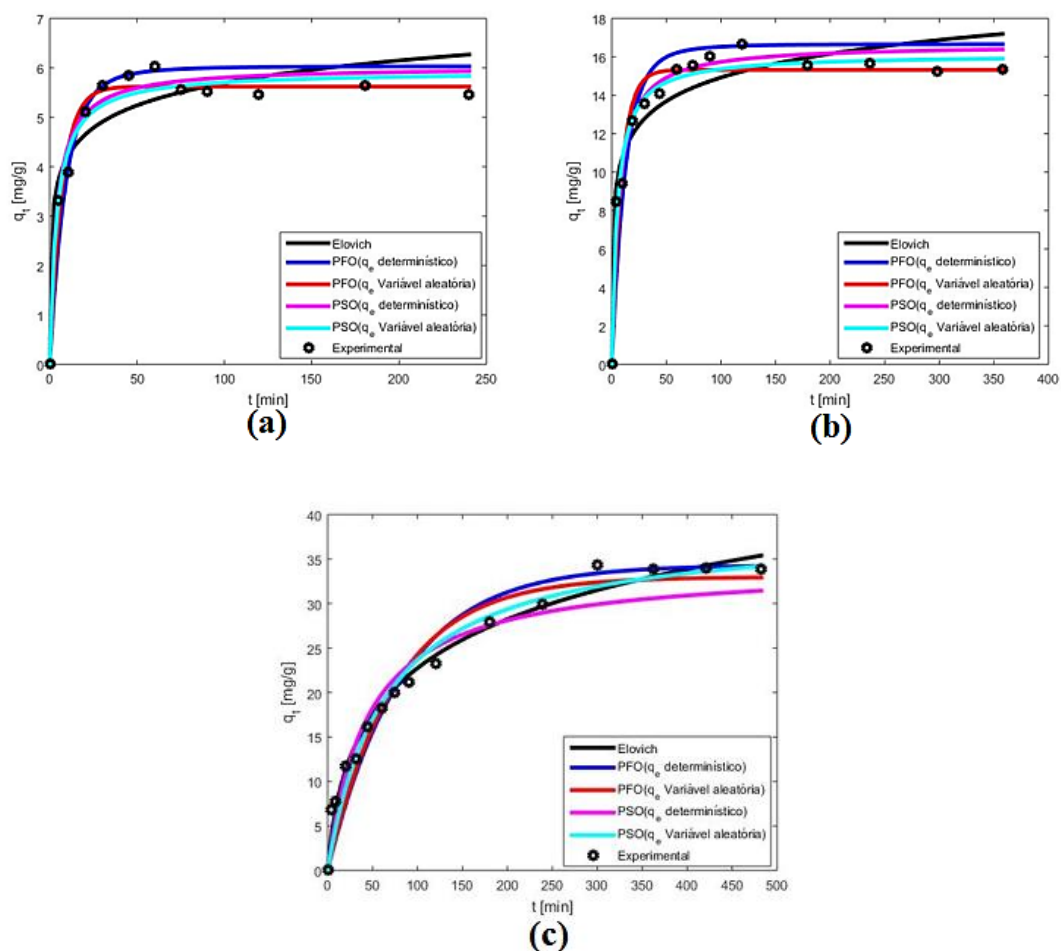
MMQ <i>ROSSET et al. (2020)</i>				MCMC						
$q_{experimental}$ (mg/g)	6,03	16,65	34,31	Estimando q_e			Não estimando q_e			
Concentração	20	50	100	Pseudo-primeira ordem						
	mg/L	mg/L	mg/L	20	50	100	20	50	100	Unidade
q_1	5,62	15,48	33,1	5,62 (5,56-5,68)	15,32 (15,19-15,45)	33,05 (32,65-33,51)	6,03	16,65	34,31	mg/g
k_1	0,14	0,11	0,013	0,145 (0,14-0,15)	0,115 (0,11-0,12)	0,0135 (0,013-0,014)	0,11 (0,022-0,12)	0,078 (0,016-0,091)	0,011 (0,010-0,012)	1/min
R^2	0,978	0,974	0,971	0,976	0,950	0,953	0,939	0,901	0,950	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,971	0,944	0,9464	0,925	0,883	0,943	
AIC	-	-	-	207,82	471,39	767,07	570,83	1043,8	818,72	
AIC _C	-	-	-	209,15	472,48	767,99	572,16	1044,9	819,64	
BIC	-	-	-	208,79	472,67	768,62	571,80	1045,1	820,27	
				Pseudo-segunda ordem						
q_2	5,91	16,32	38,60	5,92 (5,86-5,97)	16,18 (16,04-16,32)	38,46 (37,77-39,20)	6,03	16,65	34,31	mg/g
k_2	$4,44 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$0,04 \cdot 10^{-2}$	0,044 (0,041-0,047)	0,012 (0,011-0,013)	$4,2 \cdot 10^{-4}$ ($3,9 \cdot 10^{-4}$ - $4,5 \cdot 10^{-4}$)	0,046 (0,038-0,14)	0,010 (0,0097-0,013)	$6,6 \cdot 10^{-4}$ ($6,4 \cdot 10^{-4}$ - $6,8 \cdot 10^{-4}$)	g/mg.min
R^2	0,969	0,979	0,981	0,970	0,979	0,974	0,965	0,974	0,958	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,963	0,975	0,970	0,957	0,969	0,951	
AIC	-	-	-	265,01	209,51	433,16	315,327	257,89	694,11	
AIC _C	-	-	-	266,34	210,60	434,08	316,66	258,99	695,03	
BIC	-	-	-	265,98	210,79	434,71	316,30	259,17	695,66	

Continuação Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, em 25°C, por ROSSET *et al.* (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.

Concentração	<i>Elovich</i>						Unidade
	20 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	20 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	
α	152,71	174,04	0,118	37,24 (31,85-44,68)	69,61 (53,70-94,83)	1,20 (1,12-1,28)	mg/g.min
β	1,82	0,62	1,16	1,52 (1,48-1,56)	0,55 (0,5287-0,5803)	0,12 (0,11-0,13)	g/mg
R^2	0,912	0,915	0,988	0,917	0,936	0,986	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,899	0,924	0,984	-
AIC	-	-	-	791,85	652,31	227,52	-
AIC _C	-	-	-	793,18	653,40	228,45	-
BIC	-	-	-	792,82	653,58	229,07	-

A Figura 24 mostra o ajuste dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados experimentais obtidos pelos autores:

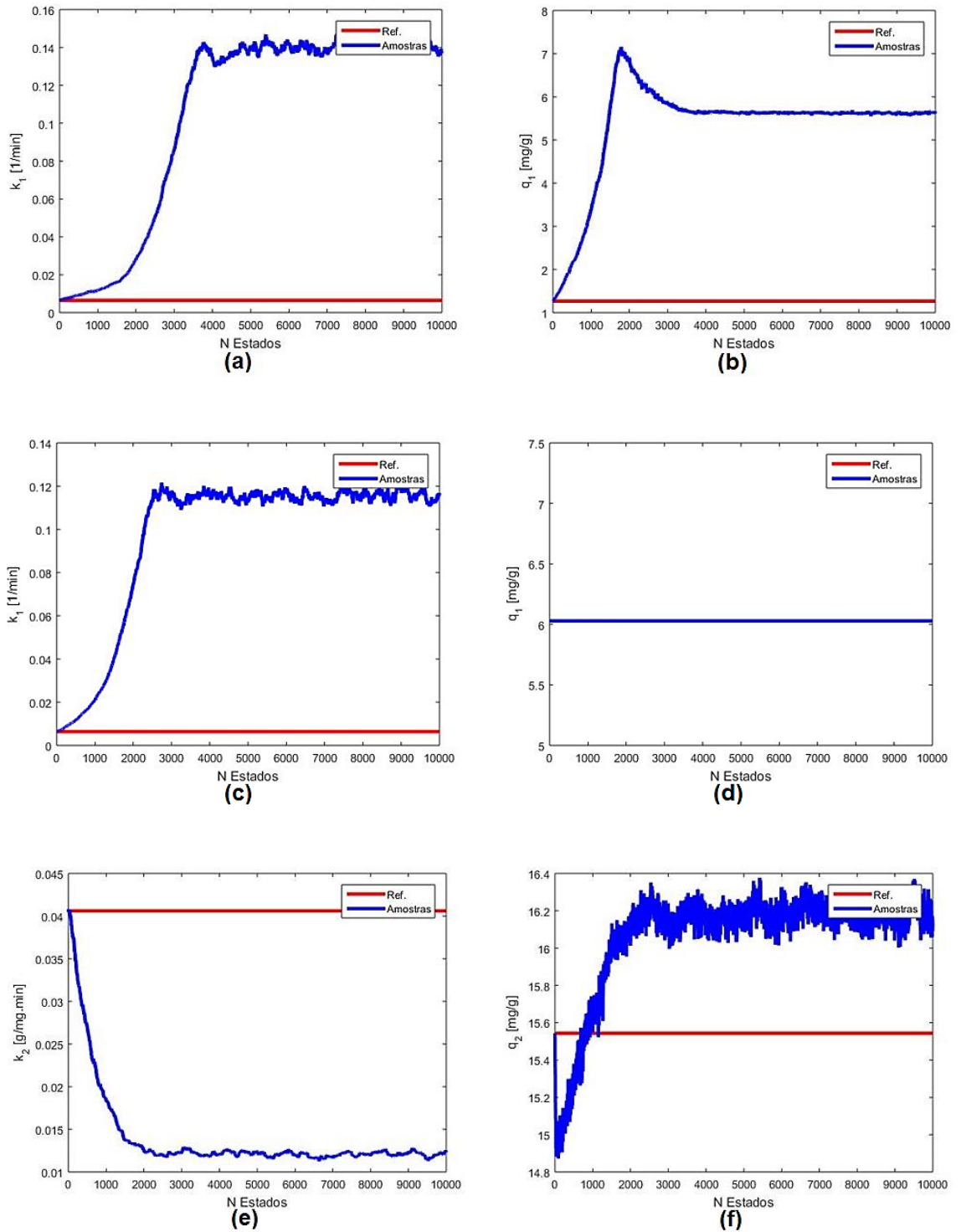
Figura 24– Ajuste da cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, por ROSSET *et al.* (2020), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e para (a) 20mg/L; (b) 50 mg/L; (c) 100 mg/L.

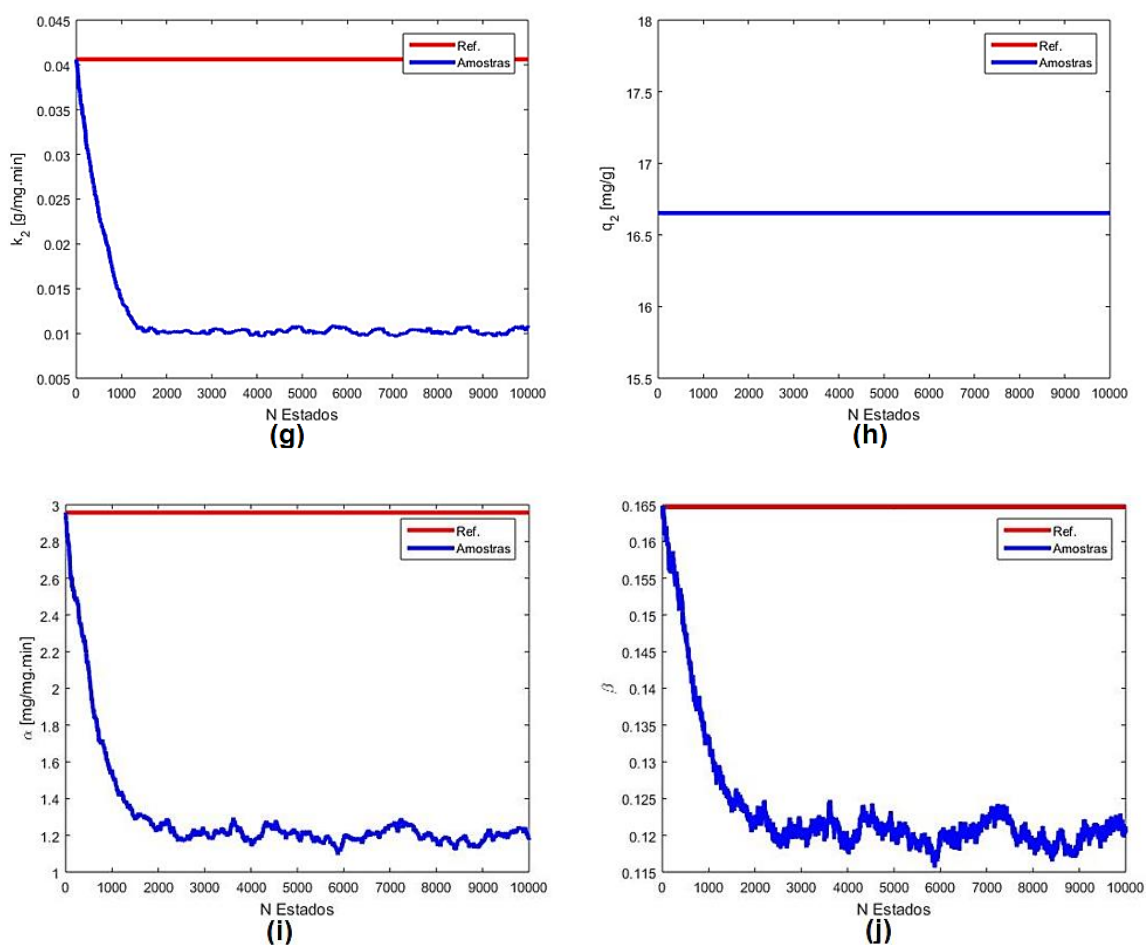


Fonte: Autor.

Em relação aos gráficos da Figura 24, observa-se que o modelo mais adequado, pela análise gráfica, para a concentração de 20 mg/L foi o de pseudo-primeira ordem estimando q_e ; para 50 mg/L o de pseudo-segunda ordem estimando q_e ; e, para a concentração de 100 mg/L foi o modelo de Elovich, estando de acordo com as análises estatísticas obtidas na Tabela 12 e comprovando, novamente, que o ajuste sempre será melhor deixando o parâmetro livre para a estimação. Além disso, na resolução do MCMC, para os modelos selecionados para as três concentrações, estimando e não estimando q_e , obteve-se as seguintes cadeias, representadas na Figura 25.

Figura 25 – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético: de pseudo-primeira ordem para 20 mg/L (a) k_1 – estimando q_e , (b) q_1 – estimando q_e , (c) k_1 – não estimando q_e , (d) q_1 – não estimando q_e ; o modelo de pseudo-segunda ordem para 50 mg/L (e) k_2 – estimando q_e , (f) q_2 – estimando q_e , (g) k_2 – não estimando q_e , (h) q_2 – não estimando q_e ; o modelo de Elovich para 100 mg/L (i) α , (j) β .

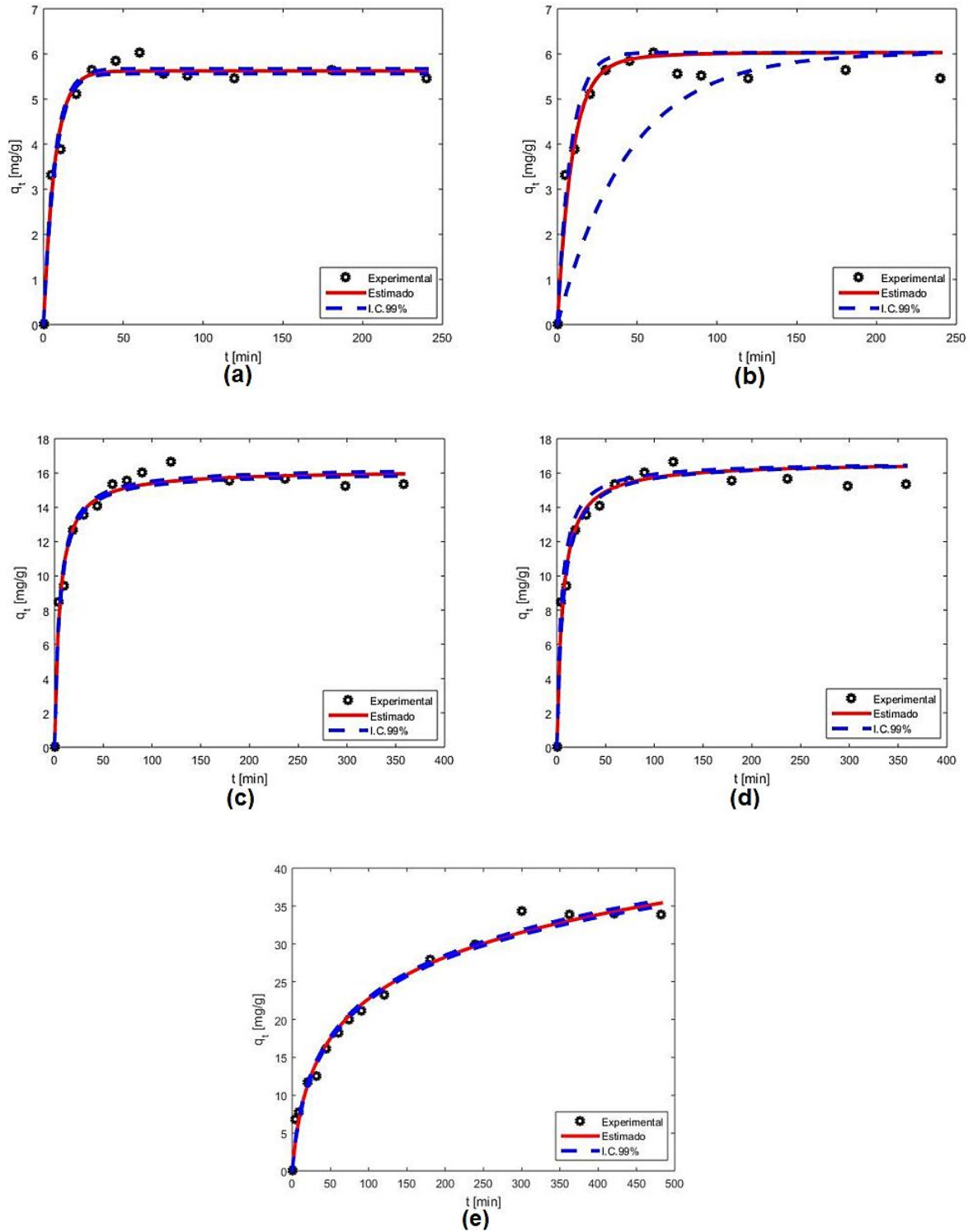




Fonte: Autor.

Observa-se que para todos os casos houve a estabilização das cadeias e que os valores calculados pela linearização são diferentes dos valores obtidos pelo MCMC. Ademais, para a visualização dos valores experimentais e dos estimados da cinética de adsorção ácido acetilsalicílico em ZnAl-C, por ROSSET *et al.* (2020), estimando e não estimando a quantidade máxima de adsorção, para os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, estão ilustradas na Figura 26, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%:

Figura 26 – Cinética de adsorção estimada por MCMC *versus* o valor experimental obtido por ROSSET *et al.* (2020) para o modelo de: pseudo-primeira ordem para 20 mg/L (a) estimando q_e ; (b) não estimando q_e ; pseudo-segunda ordem para 50 mg/L (c) estimando q_e ; (d) não estimando q_e , e Elovich para 100 mg/L (e).



Fonte: Autor.

Pela Figura 26.a e 26.b pode-se perceber a concordância entre os ajustes, visto que ocorre uma variação no coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem ao não estimar q_e , alterando a seleção do modelo. Pelas Figuras 26.c e 26.d nota-se uma pequena variação na concordância entre os ajustes, corroborando com os resultados mencionados anteriormente. E, por fim, pela Figura 26.e também pode-se observar uma boa concordância do ajuste para o modelo de Elovich.

5.2.1.3 Cinética de adsorção de atenolol em carvão ativado granular

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de atenolol em CAG pelos autores HARO *et al.* (2017), utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 12. Segundo os autores, o modelo selecionado para a adsorção de atenolol por CAG foi o modelo de pseudo-segunda ordem, com um $R^2= 0,97$. Nota-se que os autores utilizaram apenas os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o estudo da cinética de adsorção. Ainda, a Tabela 12 também contém os dados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas ao utilizar o MCMC. Pela tabela é possível concluir que, ao deixar a capacidade máxima de adsorção livre para a estimação ela é subestimada, pelo modelo de pseudo-primeira ordem, e superestimada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o que também foi encontrado pelos autores HARO *et al.* (2021).

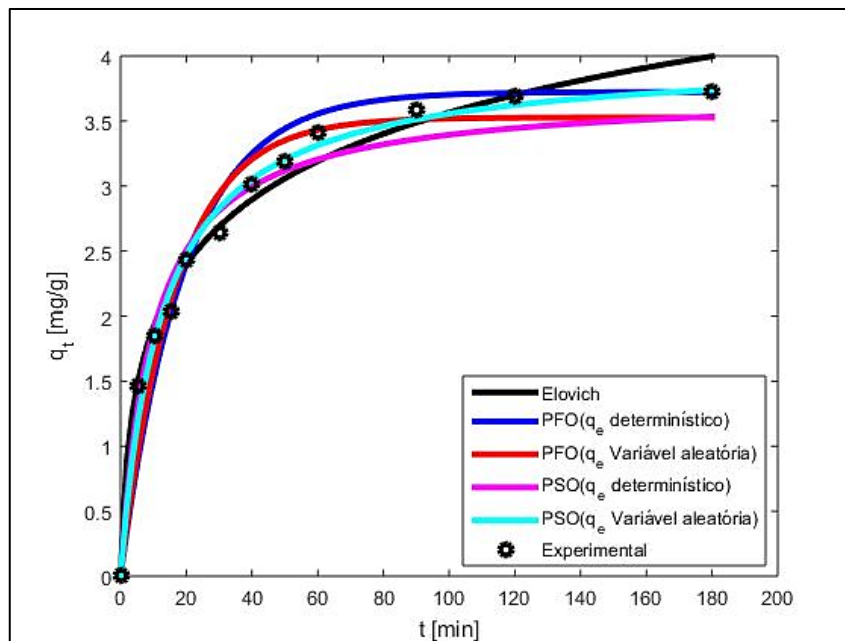
Ademais, não estimando q_e , os modelos de pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich (não considerado pelos autores) possuem um coeficiente de determinação muito próximos entre si ($R^2=0,987$; $R^2=0,985$, respectivamente), salientando a necessidade do uso de outras métricas estatísticas para a seleção dos modelos. Assim, o modelo de pseudo-segunda ordem é o modelo mais adequado para o processo, com um R^2 de 0,987; um R^2_{ajstd} de 0,982; AIC de 119,25; AICc igual a 120,58; e, um BIC de 120,22, também selecionado por HARO *et al.* (2017). Porém, ao deixar o valor da capacidade máxima de adsorção de forma determinística o modelo mais adequado para a cinética de adsorção é o modelo de Elovich, com um coeficiente de determinação de 0,985, superior ao R^2 do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ($R^2=0,950$; $R^2=0,976$, respectivamente), outra vez enfatizando a importância da não estimação desse dado experimental.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de atenolol em CAG, na temperatura de 25°C, por HARO *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando q_e livre para a estimação e determinístico.

<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ</i> <i>HARO et al.,</i> <i>(2017)</i>	<i>MCMC</i>		Unidade
	$q_{\text{experimental}} = 3,72 \text{ mg/g}$	Estimando q_e	Não estimando q_e	
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
$q1$	3,5	3,53 (3,49-3,58)	3,72	mg/g
$k1$	0,06	0,060 (0,056-0,062)	0,052 (0,047-0,054)	1/min
R^2	0,90	0,959	0,950	-
R^2_{ajtd}	-	0,950	0,939	-
AIC	-	406,89	501,21	-
AIC_c	-	408,22	502,54	-
BIC	-	407,86	502,18	-
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
$q2$	4,0	3,98 (3,94-4,04)	3,72	mg/g
$k2$	0,02	0,0205 (0,019-0,022)	0,028 (0,027-0,029)	g/mg.min
R^2	0,97	0,987	0,976	-
R^2_{ajtd}	-	0,984	0,971	-
AIC	-	119,25	224,10	-
AIC_c	-	120,58	225,44	-
BIC	-	120,22	225,07	-
<i>Elovich</i>				
α	-	0,885 (0,82-0,95)		mg/g.min
β	-	1,34 (1,31-1,37)		g/mg
R^2	-	0,985		-
R^2_{ajtd}	-	0,982		-
AIC	-	135,03		-
AIC_c	-	136,36		-
BIC	-	136,00		-

A Figura 27 contém o ajuste dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados experimentais. Ao analisar o gráfico da Figura 27 pode-se perceber que os modelos de pseudo-segunda ordem, não estimando q_e , e de Elovich são os mais adequados, validando os resultados obtidos dispostos na Tabela 12.

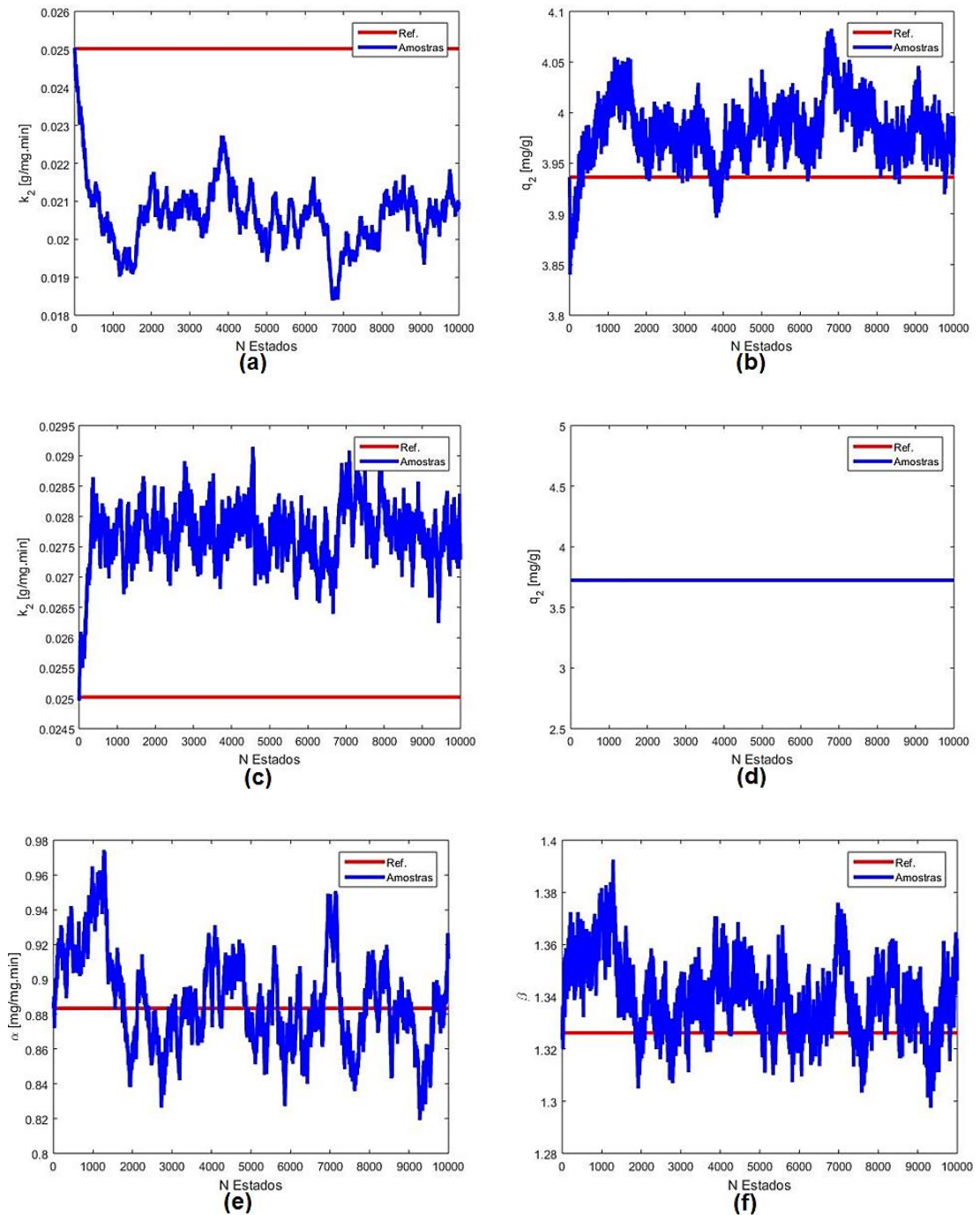
Figura 27– Ajuste da cinética de adsorção de atenolol em CAG, por HARO *et al.* (2017), aos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich estimando e não estimando q_e .



Fonte: Autor.

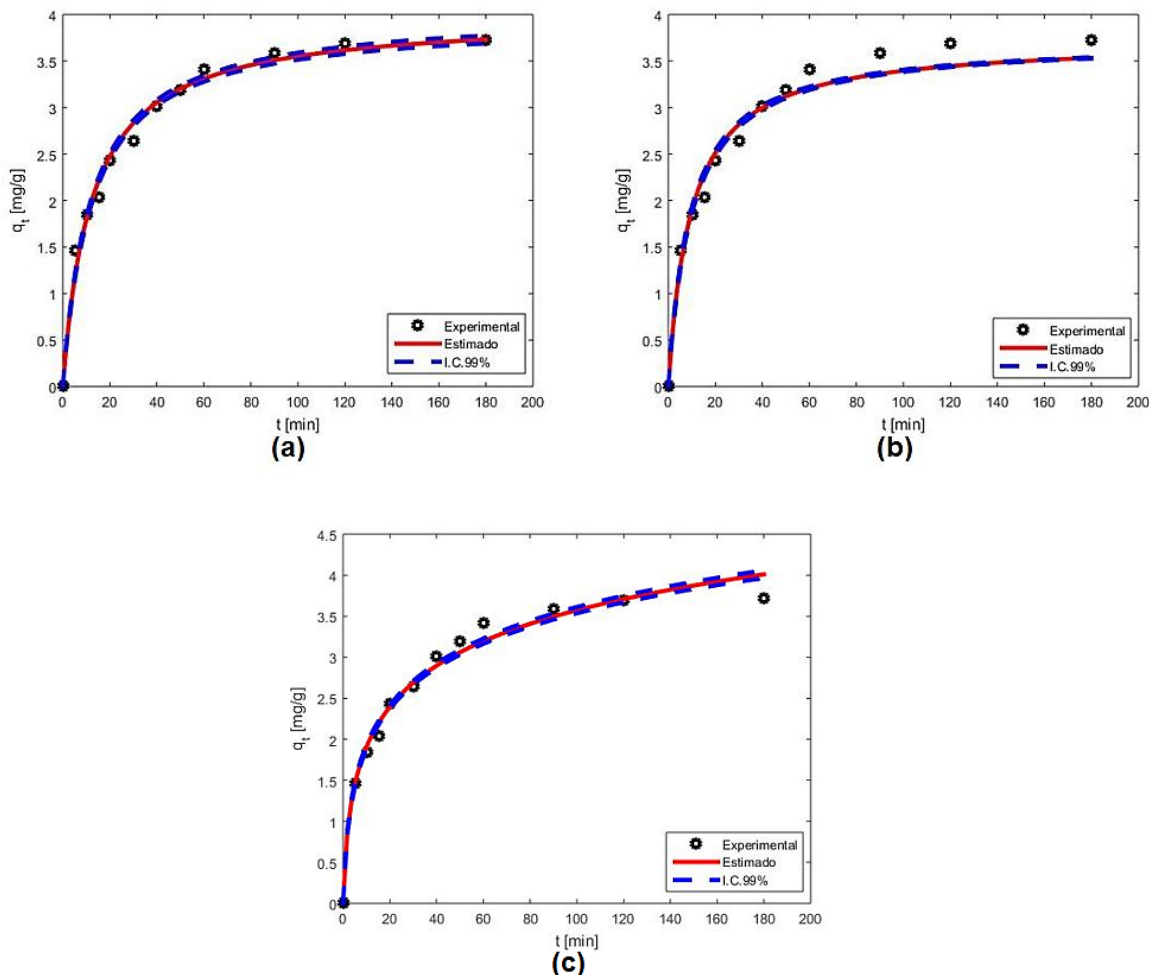
Ademais, na resolução do MCMC, para modelo de pseudo-segunda ordem, estimando e não estimando q_e , e para o modelo de Elovich obteve-se as seguintes cadeias, ilustradas na Figura 28. Pela Figura 28 é possível concluir que houve uma estabilização das cadeias e que o valor inicial, calculado pela linearização, neste caso em particular, não foram tão diferentes quanto aos valores dos parâmetros estimados pelo MCMC. Ainda, para a visualização dos valores experimentais e dos estimados da cinética de adsorção de atenolol em CAG, por HARO *et al.* (2017), para modelos de pseudo-primeira ordem, estimando e não estimando a quantidade máxima de adsorção, e para o modelo de Elovich, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, estão ilustradas na Figura 29, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%.

Figura 28 – Cadeias dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e Elovich para HARO *et al.* (2017): (a) k_2 – estimando q_e ; (b) q_2 – estimando q_e ; (c) k_2 – não estimando q_e ; (d) q_2 – não estimando q_e ; (e) α ; (f) β .



Fonte: Autor.

Figura 29 – Cinética de adsorção estimada por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de pseudo-segunda ordem e Elovich de HARO *et al.* (2017): (a) PSO – estimando q_e ; (b) PSO – não estimando q_e ; (c) Elovich.



Fonte: Autor.

Os resultados obtidos pelas curvas ilustram uma boa concordância entre os valores para o modelo de pseudo-segunda ordem estimando e não estimando q_e , e para o modelo de Elovich. Contudo, é importante destacar que, a diferença entre as curvas (a) e (b) (Figura 29) pode ser explicada em razão da capacidade máxima de adsorção, visto que, ao deixar o parâmetro livre para estimação os valores estimados pelo MCMC em relação aos dados experimentais são mais próximos entre si pois se está limitando o modelo matematicamente e, conseqüentemente, ao admitir o parâmetro de forma determinística limita-se o modelo ao passo que o cálculo das estimativas dos parâmetros também seja limitado, portanto, ao satisfazer o modelo matematicamente e fisicamente a concordância entre os valores é acentuada.

5.2.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO PELO MCMC

5.2.2.1 Isoterma de adsorção de tetraciclina em carvão ativado granular

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de tetraciclina em CAG pelos autores COSTA *et al.* (2020), em três temperaturas diferentes, 25°C, 35°C e 45°C, utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 13. Segundo os dados obtidos pelos autores, o modelo que teve o melhor ajuste, para todas as temperaturas, foi o modelo de Redlich-Peterson, com $R^2 = 0,994$, para 25°C; $R^2 = 0,997$, para 35°C; e, $R^2 = 0,993$, para 45°C; apesar que, para a temperatura de 45°C, para os modelos de Sips e de Redlich-Peterson, a variação do coeficiente de determinação é muito pequena, de $\pm 0,001$, ou seja, a combinação de outras métricas estatísticas para a seleção dos modelos seria mais oportuno. Portanto, o modelo selecionado para a adsorção de tetraciclina por CAG, em 25°C, 35°C e 45°C, segundo os autores, foi o modelo híbrido de Redlich-Peterson. Além disso, é importante destacar que $q_{\text{máx}}$, nos modelos de Langmuir e Sips, para todas as temperaturas, está sendo subestimada; com uma variação considerável, em torno de 80% do valor experimental. E, o parâmetro β , do modelo de Redlich-Peterson, sendo este um coeficiente que varia de 0 a 1, pela resolução do modelo através do MMQ, sem nenhuma restrição a priori, seu valor está sendo superestimado para as temperaturas de 25°C e 35°C.

A Tabela 13 também contém os dados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas implementando o código computacional através do MCMC. Nela, é possível observar que, ao deixar a capacidade máxima de adsorção livre para a estimação, ela é superestimada em todas as temperaturas, pelos modelos de Langmuir e Sips. Contudo, sua variação é de aproximadamente 30%, diferente da variação de 80% encontrada pelos autores. Além disso, para todas as temperaturas, estimando $q_{\text{máx}}$, o modelo de Sips foi o mais adequado, enquanto que, pelos dados obtidos pelos autores os coeficientes de determinação entre os modelos de Redlich-Peterson e Sips, houve pequenas variações, corroborando com o uso de outras métricas estatísticas em conjunto do R^2 . Ao deixar a capacidade máxima de adsorção de forma determinística, em todas as temperaturas, o modelo mais adequado foi o modelo de Redlich-Peterson, também encontrado pelos autores, porém, para 35°C os modelos de Redlich-Peterson e Sips possuem o mesmo coeficiente de determinação (0,990), onde, a seleção do modelo de Redlich Peterson foi possível através das demais métricas estatísticas.

Tabela 13 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de tetraciclina em CAG, na temperatura de 25°C, 35°C e 45°C, por COSTA *et al.* (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{m\acute{a}x}$ livre para a estimação e determinístico.

<i>MMQ - COSTA et al. (2020)</i>				<i>MCMC</i>						
$q_{m\acute{a}x}$ <i>experimental</i> (mg/g)	170,0	198,57	261,43	Estimando q_e			Não estimando q_e			
<i>Langmuir</i>										
<i>Temperatura</i>	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	<i>Unidade</i>
$q_{m\acute{a}x}$	22,79	24,9	29,58	229,03 (222,95-235,90)	250,45 (244,30-256,74)	296,56 (290,10-303,36)	170,0	198,57	261,43	mg/g
K_L	0,003	0,004	0,006	0,0029 (0,0026-0,0031)	0,0033 (0,0031-0,0036)	0,0060 (0,0055-0,0065)	0,0061 (0,0059-0,0063)	0,0060 (0,0058-0,0062)	0,0087 (0,0084-0,0091)	L/mg
R^2	0,988	0,999	0,991	0,978	0,991	0,991	0,918	0,954	0,977	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,973	0,989	0,990	0,883	0,939	0,969	-
<i>AIC</i>	-	-	-	348,11	228,66	192,79	1312,0	1006,2	455,47	-
<i>AIC_C</i>	-	-	-	349,61	229,86	193,99	1315,4	1008,9	458,14	-
<i>BIC</i>	-	-	-	348,90	229,79	193,92	1313,2	1007,9	457,16	-
<i>Sips</i>										
$q_{m\acute{a}x}$	20,71	22,02	31,79	200,63 (191,82-209,53)	219,82 (213,13-227,61)	320,93 (303,62-338,98)	170	198,57	261,43	mg/g
K_S	0,001	0,001	0,01	0,0038 (0,0035-0,0041)	0,0045 (0,0042-0,0048)	0,0048 (0,0040-0,0057)	0,0050 (0,0049-0,0052)	0,0055 (0,0054-0,0057)	0,0083 (0,0080-0,0087)	(L/mg) ^y
γ	1,19	1,29	0,88	1,28 (1,16-1,39)	1,31 (1,21-1,41)	0,874 (0,8097-0,9431)	1,79 (1,71-1,88)	1,63 (1,56-1,71)	1,19 (1,14-1,24)	-
R^2	0,990	0,994	0,992	0,982	0,994	0,993	0,971	0,990	0,984	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,974	0,992	0,990	0,958	0,987	0,978	-
<i>AIC</i>	-	-	-	301,66	153,32	173,55	465,10	239,46	333,37	-
<i>AIC_C</i>	-	-	-	305,09	155,98	176,22	468,53	242,13	336,04	-
<i>BIC</i>	-	-	-	302,85	155,01	175,20	466,29	241,16	335,07	-

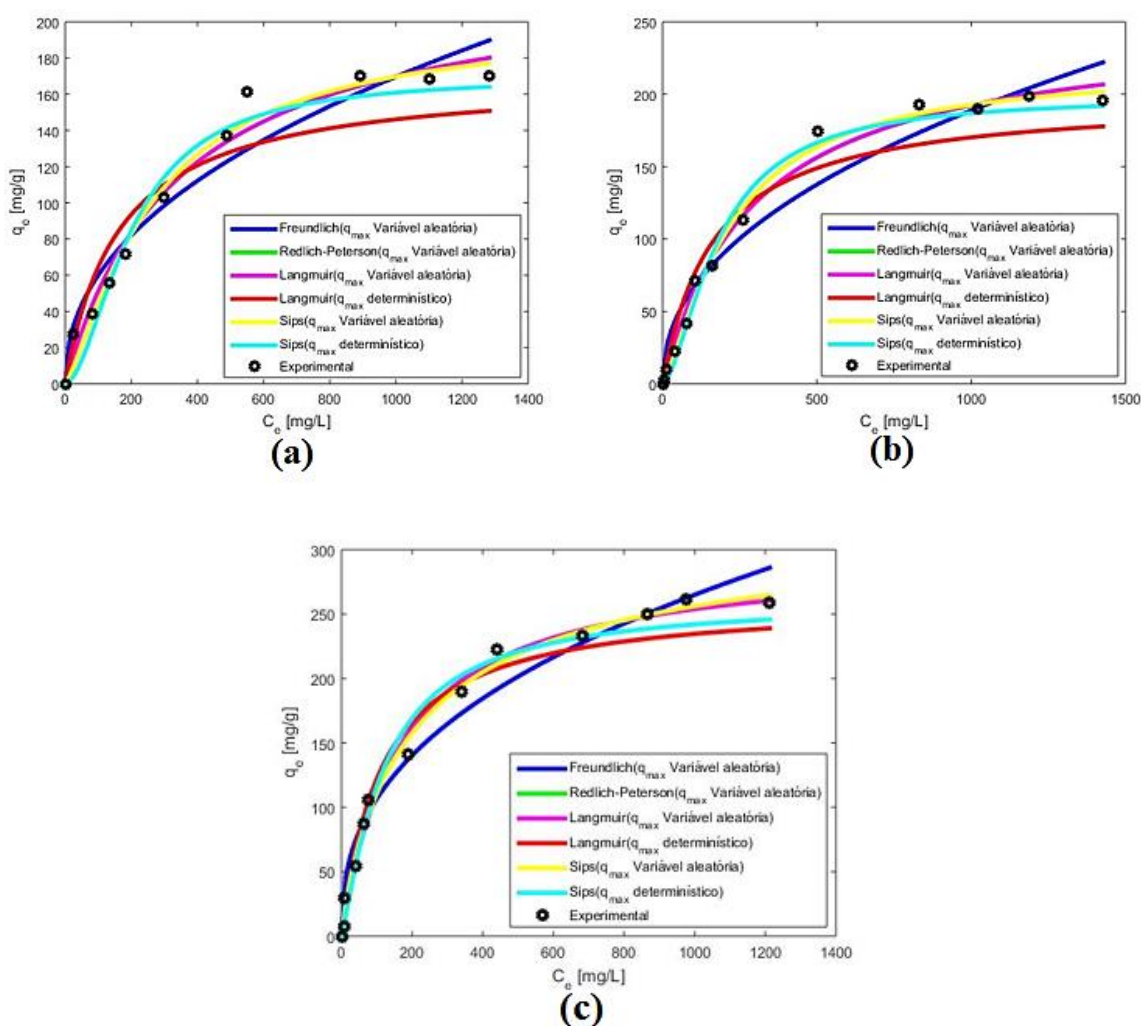
Continuação – Tabela 13 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de tetraciclina em CAG, na temperatura de 25°C, 35°C e 45°C, por COSTA *et al.* (2020) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{\text{máx}}$ livre para a estimação e determinístico.

<i>Freundlich</i>							
<i>Temperatura</i>	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	Unidade
K_F	0,66	0,82	1,5	7,41 (6,80-7,94)	8,04 (7,33-8,69)	17,36 (16,14-18,51)	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}
n	2,12	2,2	2,39	2,20 (2,14-2,26)	2,19 (2,12-2,245)	2,53 (2,46-2,60)	-
R^2	0,959	0,959	0,963	0,947	0,956	0,969	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,925	0,941	0,959	-
AIC	-	-	-	831,69	971,56	594,35	-
AIC_C	-	-	-	835,12	974,23	597,02	-
BIC	-	-	-	832,89	973,26	596,05	-
<i>Redlich- Peterson</i>							
K_R	0,05	0,07	0,23	0,66 (0,64-0,68)	0,845 (0,81-0,88)	1,96 (1,77-2,08)	(L/g)
α_R	0,0001	0,0003	0,0016	0,0030 (0,0028-0,0032)	0,0034 (0,0032-0,0037)	0,0096 (0,0073-0,013)	((L/mg) ^{β})
β	1,37	1,3	0,9	0,996 (0,987-0,999)	0,997 (0,99-1,00)	0,945 (0,91-0,98)	-
R^2	0,994	0,997	0,993	0,978	0,990	0,992	-
R^2_{ajtd}	-	-	-	0,969	0,987	0,989	-
AIC	-	-	-	352,91	232,78	183,50	-
AIC_C	-	-	-	356,34	235,45	186,16	-
BIC	-	-	-	354,10	234,48	185,193	-

A Figura 30 contém o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais para cada temperatura. Onde, ao analisar os gráficos da Figura 30 pode-se observar que, pela análise gráfica, os melhores ajustes são para os modelos de Sips e Redlich-Peterson e o pior ajuste, em todos os casos, é da isoterma de Freundlich, sustentando os resultados encontrados na Tabela 13.

Figura 30 – Ajuste das isotermas de adsorção da tetraciclina em CAG, por COSTA *et al.* (2020), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando q_{\max} para:

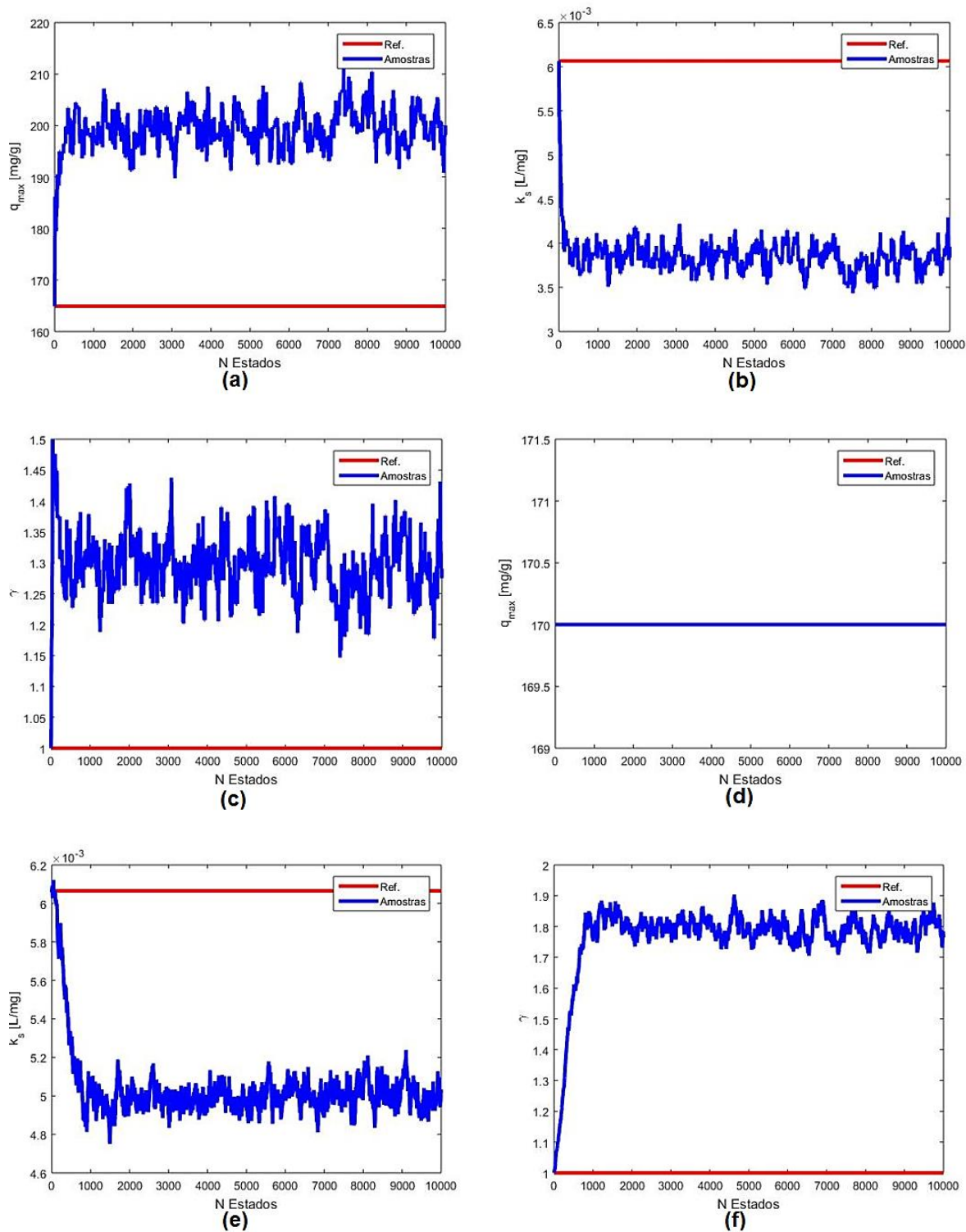
(a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C.

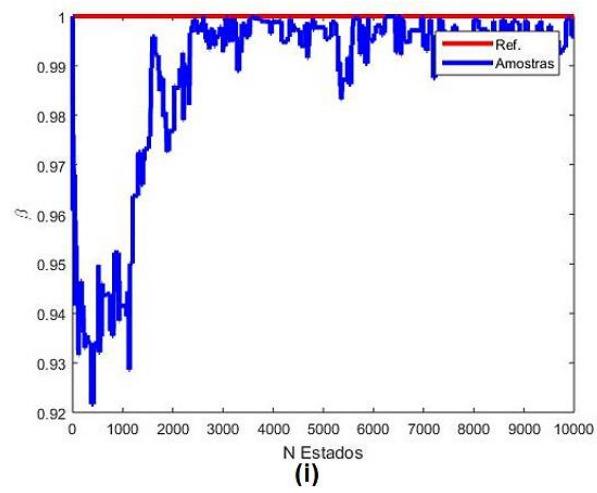
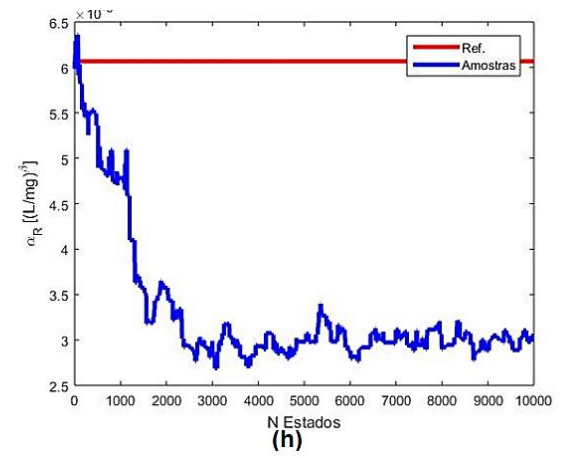
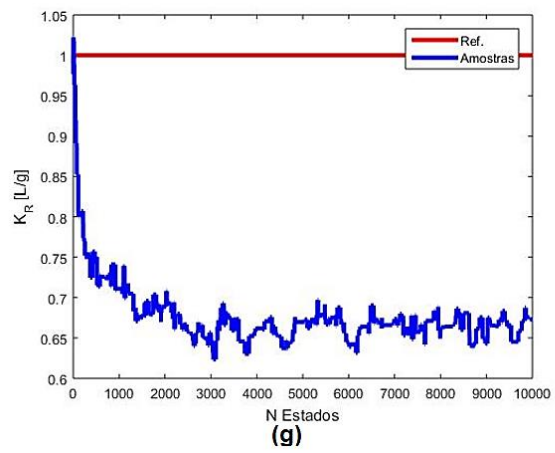


Fonte: Autor.

Pela resolução do MCMC, obteve-se as seguintes cadeias para os modelos de Redlich-Peterson e Sips (estimando e não estimando q_{\max}), para cada temperatura, e estão demonstradas nas Figuras 31.1, 31.2 e 31.3, para 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente:

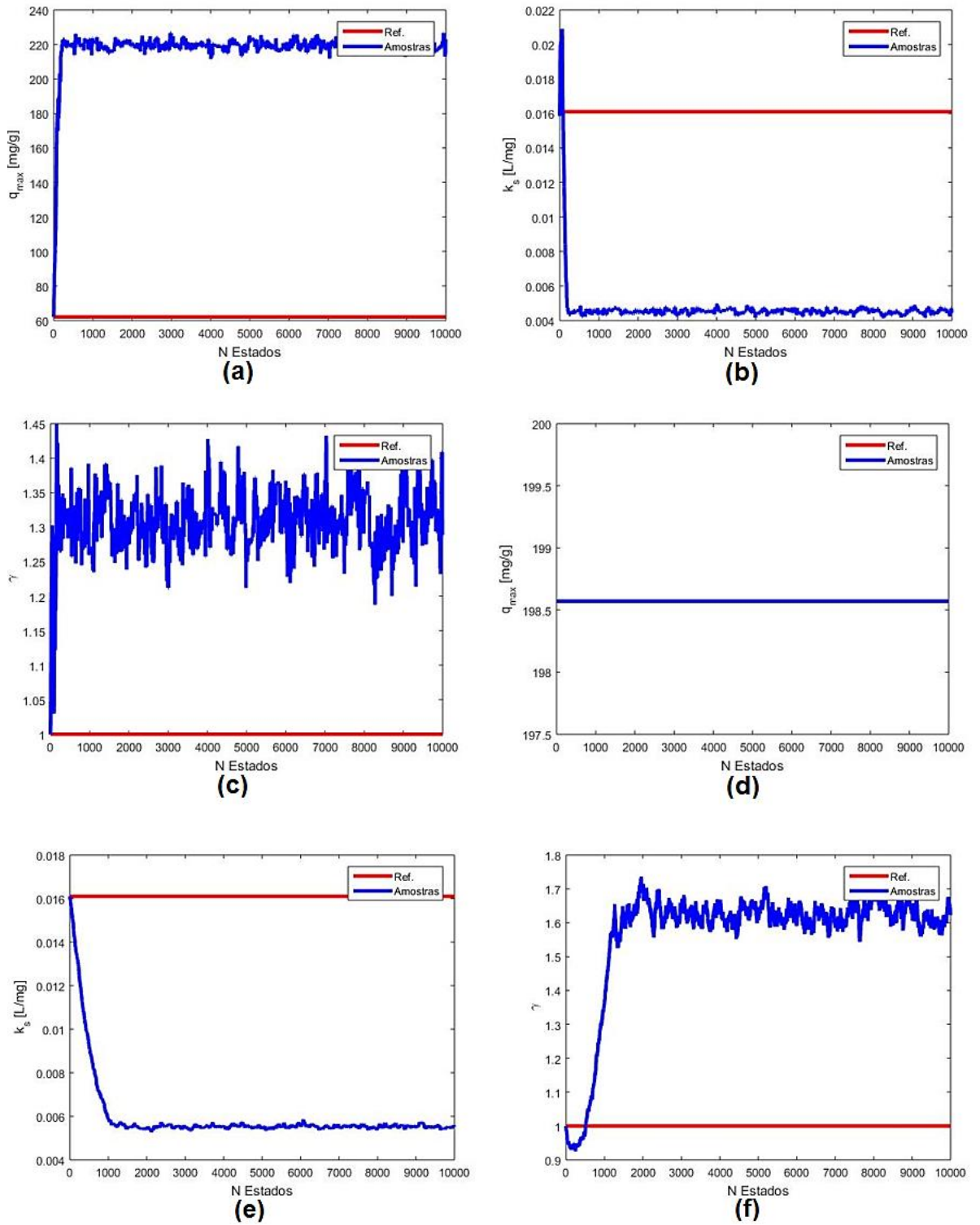
Figura 31.1 – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.* (2020): para 25°C o modelo de Sips (a) $q_{\text{máx}}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{\text{máx}}$; (c) γ – estimando $q_{\text{máx}}$; (d) $q_{\text{máx}}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{\text{máx}}$; (f) γ – não estimando $q_{\text{máx}}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β .

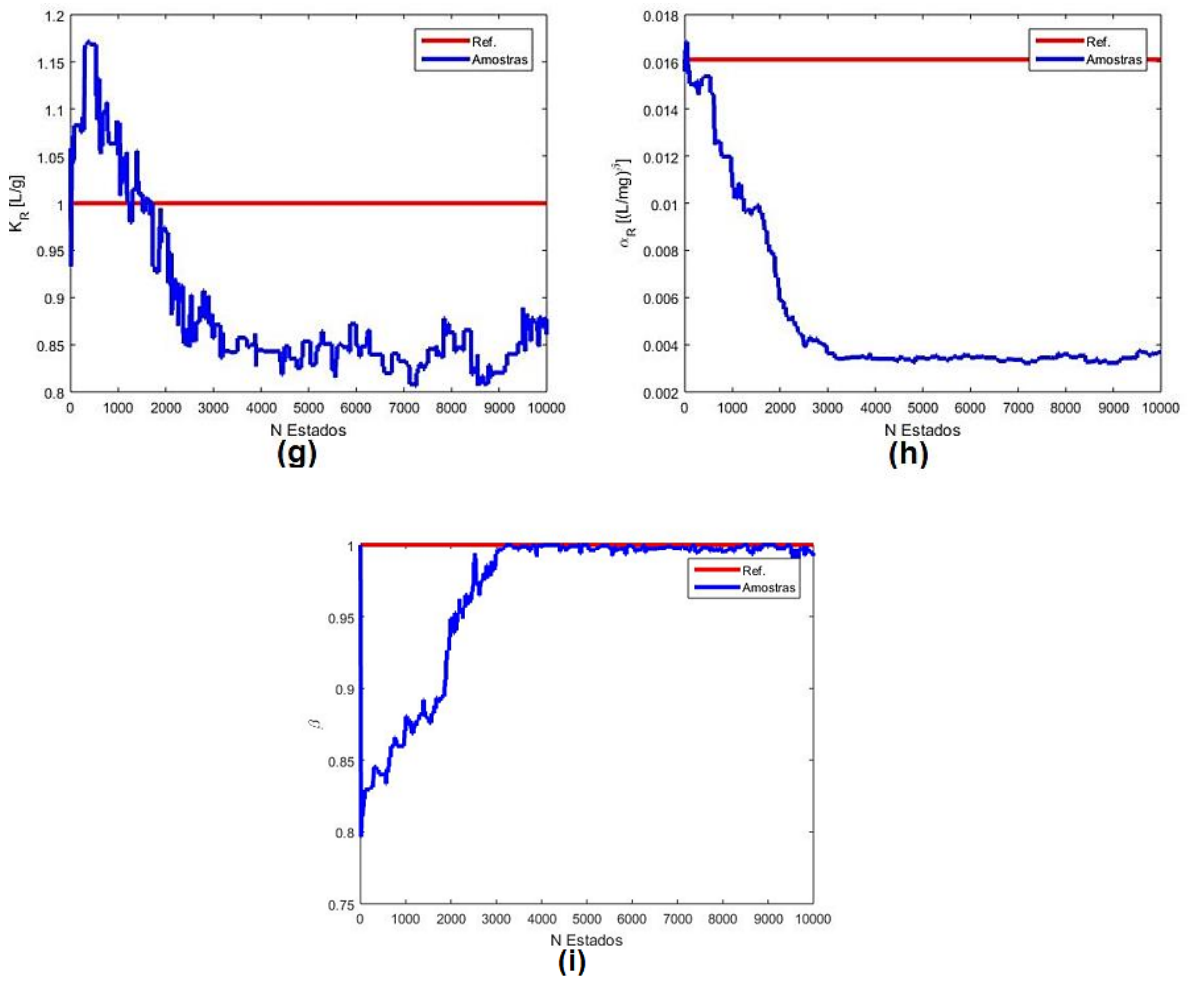




Fonte: Autor.

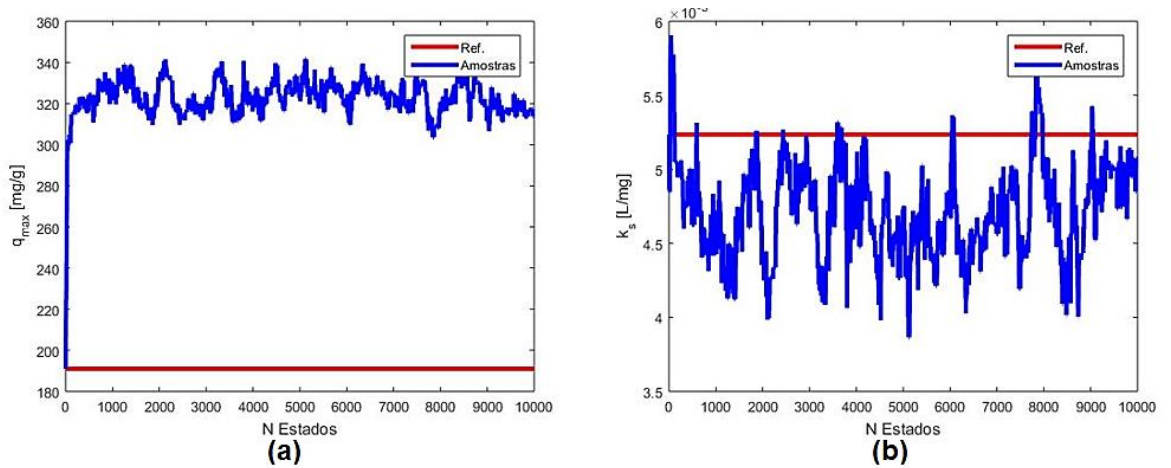
Figura 31.2 – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.* (2020): para 35°C o modelo de Sips (a) $q_{\text{máx}}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{\text{máx}}$; (c) γ – estimando $q_{\text{máx}}$; (d) $q_{\text{máx}}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{\text{máx}}$; (f) γ – não estimando $q_{\text{máx}}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β .

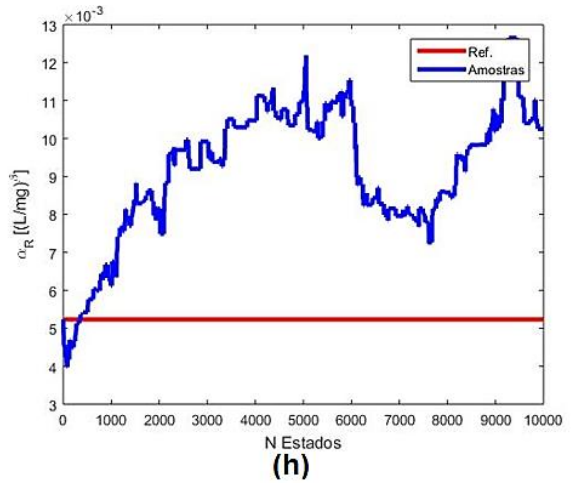
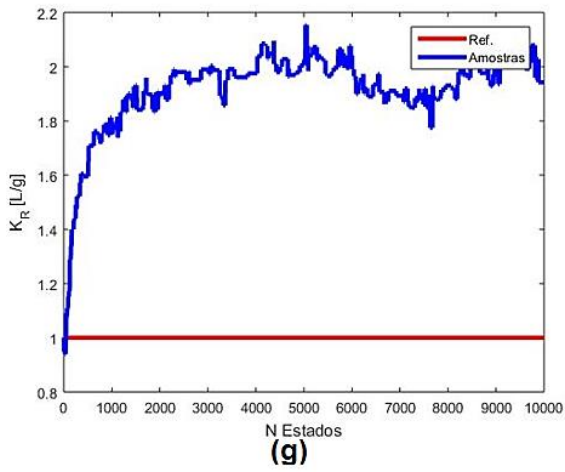
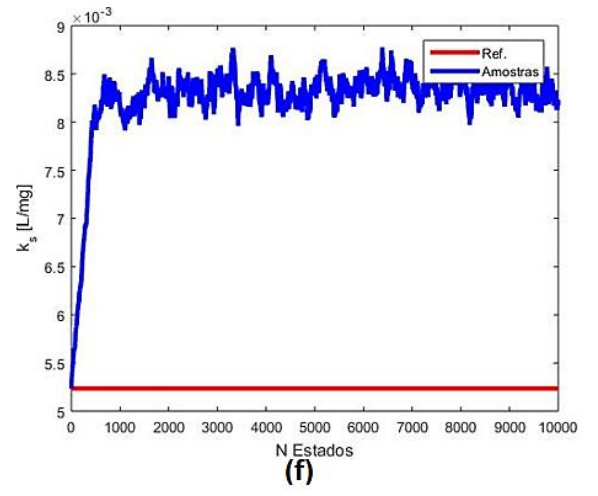
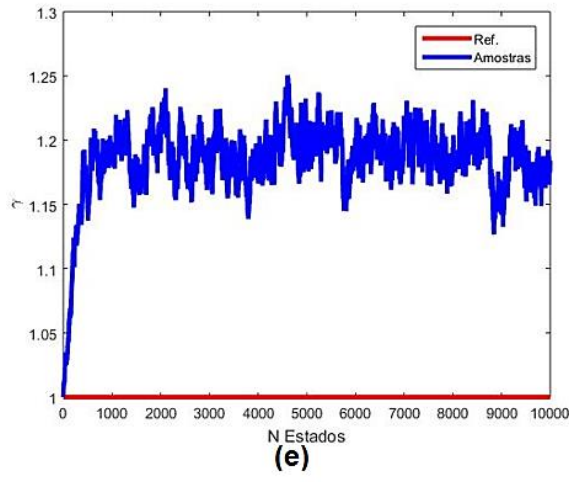
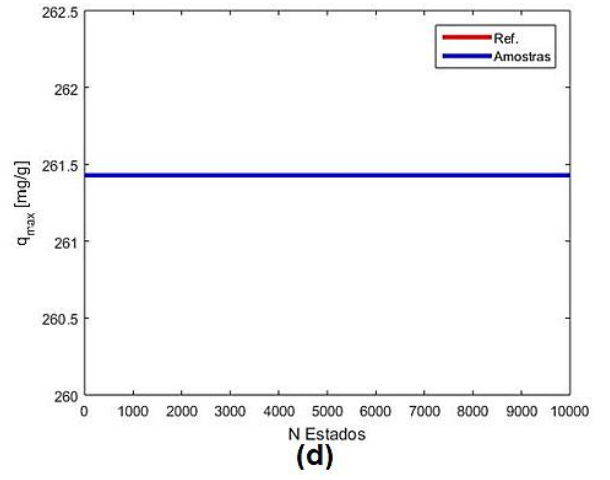
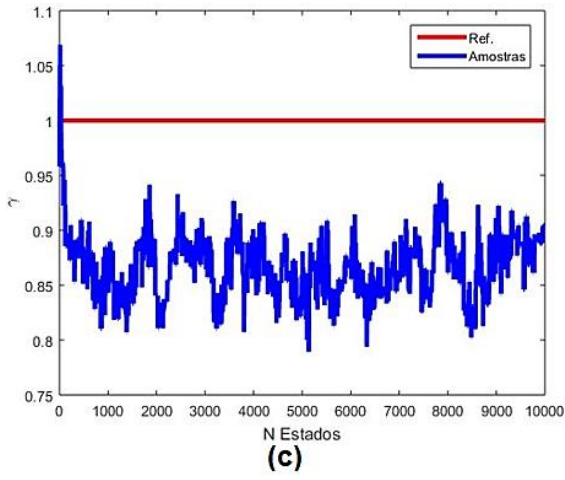


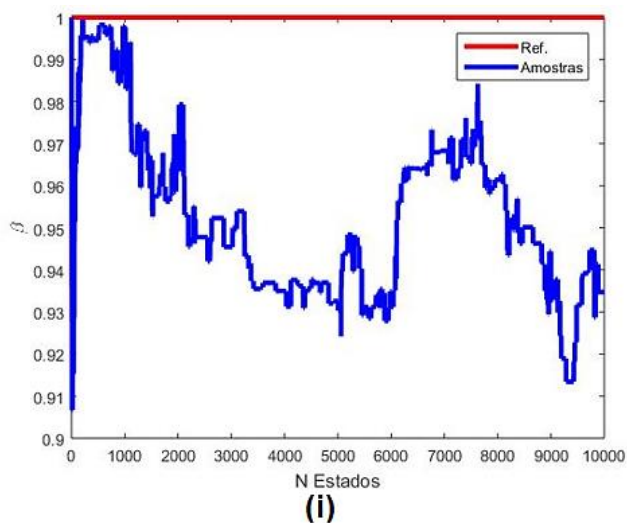


Fonte: Autor.

Figura 31.3 – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Redlich Peterson e Sips para COSTA *et al.* (2020): para 45°C o modelo de Sips (a) $q_{m\acute{a}x}$ – estimando; (b) k_s – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) γ – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (d) $q_{m\acute{a}x}$ – determinístico; (e) k_s – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (f) γ – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; o modelo de Redlich-Peterson (g) K_R ; (h) α_R ; (i) β .







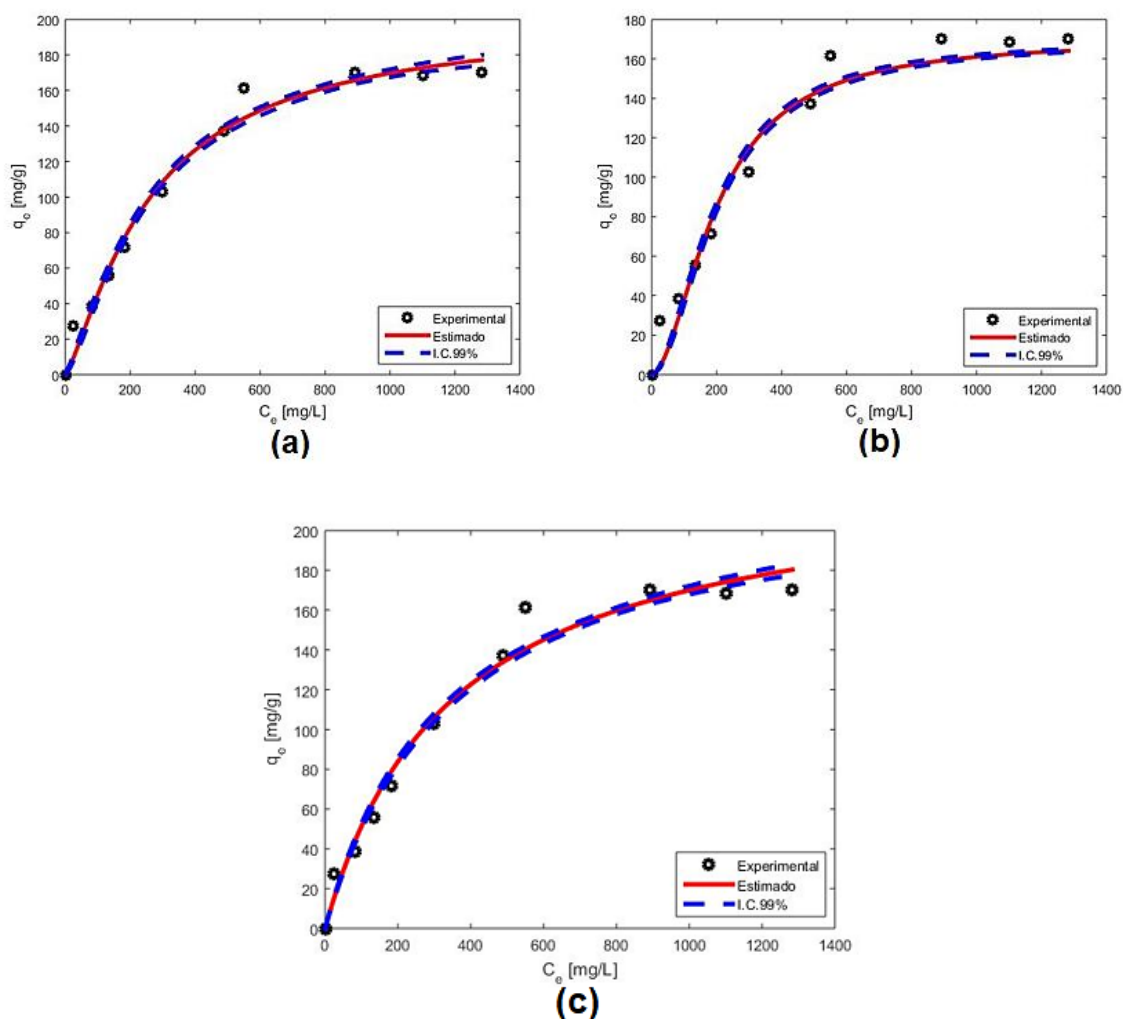
Fonte: Autor.

Para a temperatura de 25°C, Figura 31.1, houve uma estabilização das cadeias em todos os parâmetros. Além disso, pela Figura 31.1.a observa-se que o valor de $q_{\text{máx}}$ obtido, pela linearização, foi o mais próximo entre as três temperaturas (Figura 31.2.a e 31.3.a, para 35°C e 45°C, respectivamente). Ainda, entre os demais parâmetros, a temperatura de 25°C foi a que teve menor variação entre dos valores estimados por MCMC, em relação aos valores obtidos pela linearização para as demais temperaturas. Além disso, é importante salientar que, γ (parâmetro de Sips – Figuras 31.1.f; 31.2.f; 1.3.f) e β (parâmetro de Redlich-Peterson – Figuras 31.1.i; 31.2.i; 31.3.i) possuem um valor de referência igual a 1, em razão que ao linearizar as equações desses modelos estipulou-se um valor unitário para os parâmetros a fim de possibilitar a linearização. Já, para a temperatura de 35°C as cadeias também estabilizaram, contudo, neste caso o valor de $q_{\text{máx}}$ obtido pela linearização, aproximadamente 60 mg/g está muito distante do valor experimental obtido de $q_{\text{máx}}=198,57$ mg/g, mais uma vez, exemplificando a razão que a linearização está sendo cada vez menos utilizada. Além disso o parâmetro β (expoente que varia de 0-1) de Redlich-Peterson (Figura 31.2.i) obteve um valor foi muito próximo de 1, porém ele não é ultrapassando em razão da restrição aplicada no MCMC, a fim de satisfazer o processo fisicamente. E, por fim, para a temperatura de 45°C as cadeias de Markov também estabilizaram em exceção dos parâmetros α_R e β (Redlich-Peterson), contudo, na Figura 31.3.c pode-se perceber que mesmo não estabilizando a cadeia o ajuste do modelo foi adequado.

Já, para a visualização dos valores experimentais e dos estimados das isotermas de adsorção de tetraciclina em CAG, por COSTA *et al.* (2020), para os modelos de Sips (estimando e não

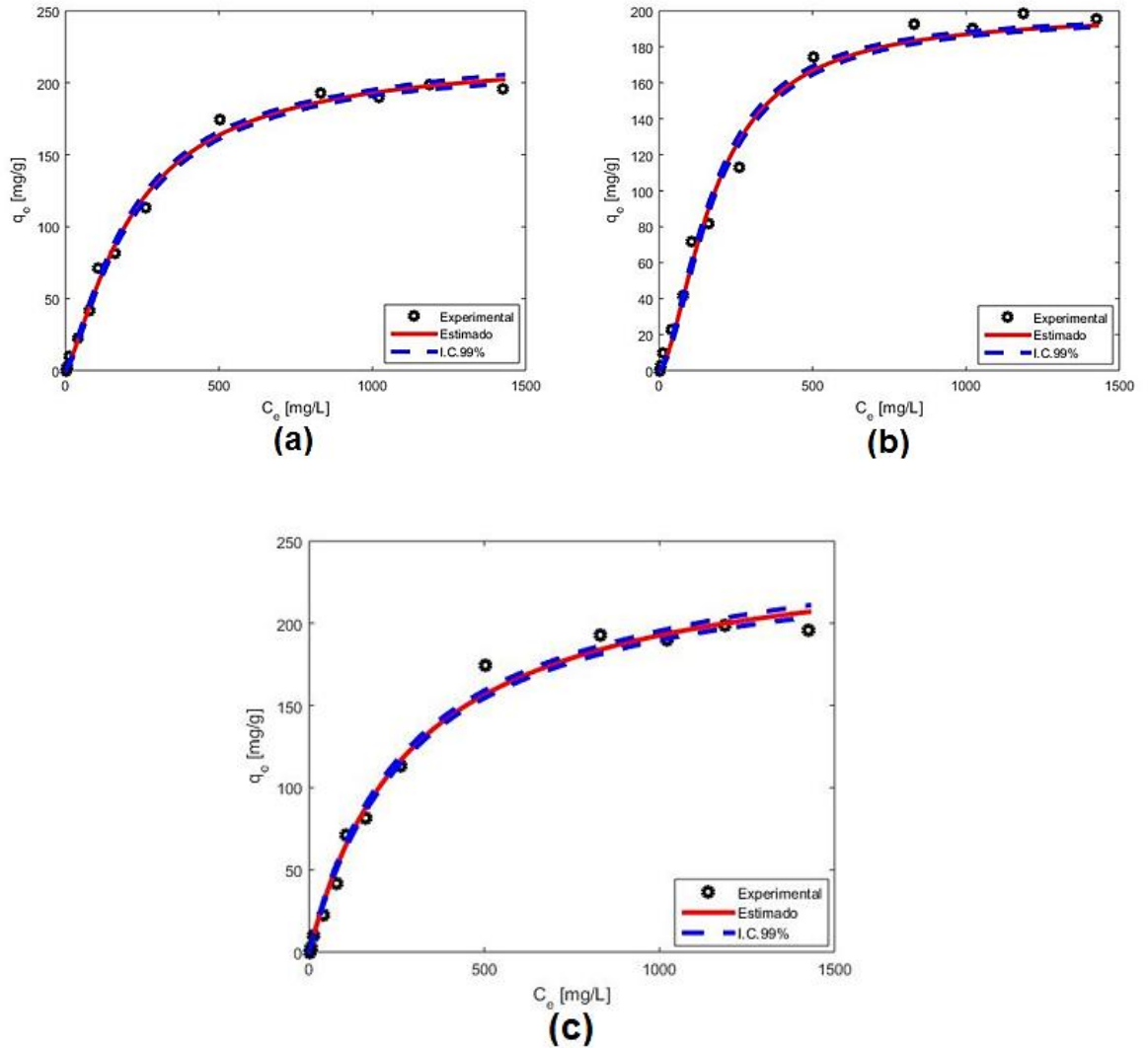
estimando a quantidade máxima de adsorção) e de Redlich-Peterson, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, estão ilustradas na Figura 32, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%. A partir dos resultados das curvas obtidas nas Figuras 32.1; 32.2; e 32.3; é possível observar uma boa concordância entre os valores para os modelos.

Figura 32.1 – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.* (2020) para 25°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson



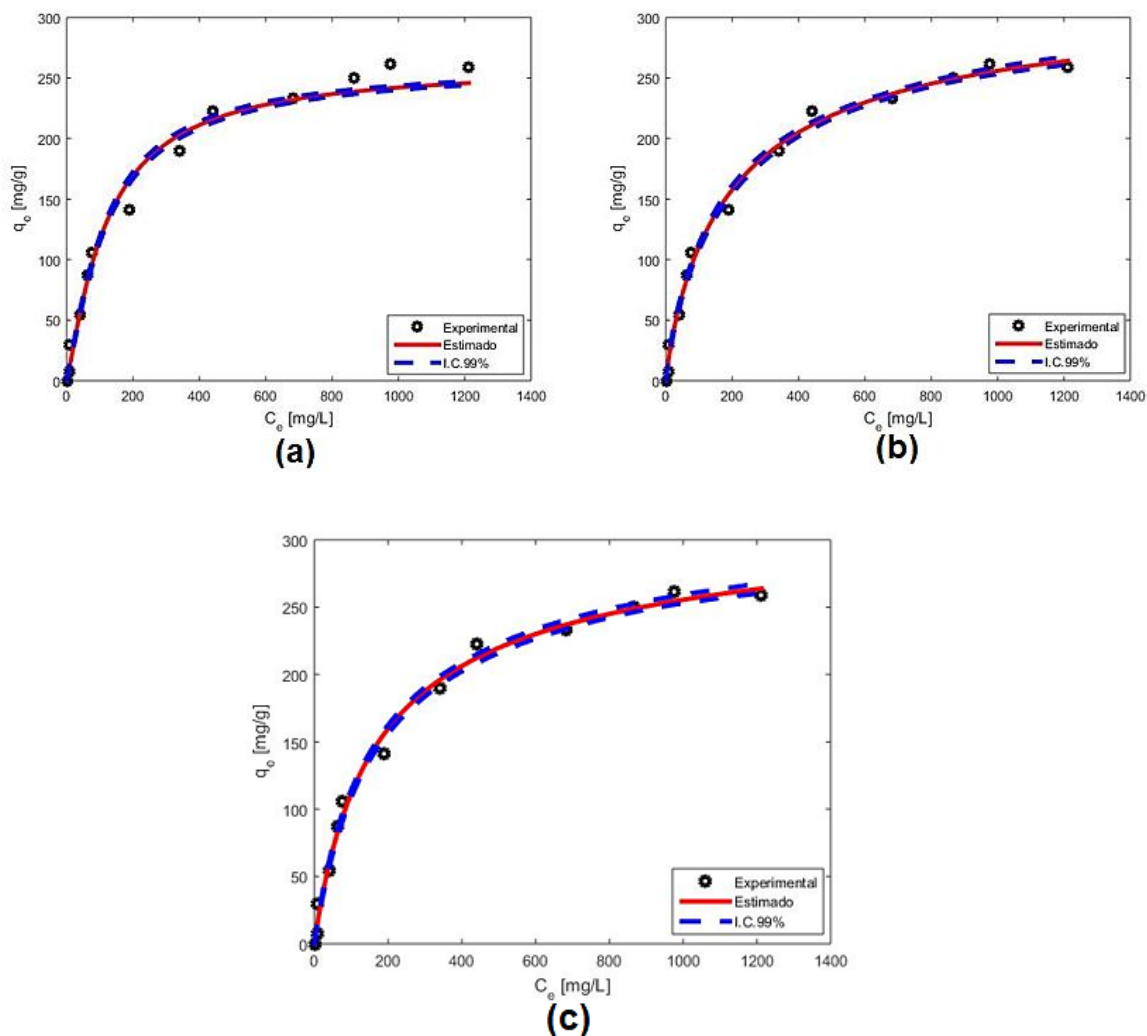
Fonte: Autor.

Figura 32.2 – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.* (2020) para 35°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson



Fonte: Autor.

Figura 32.3 – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Redlich Peterson e Sips de COSTA *et al.* (2020) para 45°C: (a) Sips – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Sips – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson



Fonte: Autor.

5.2.2.2 Isoterma de adsorção de ampicilina em carvão ativado granular

Os resultados atingidos para as isotermas de adsorção de ampicilina em CAG pelos autores VECCHIO *et al.* (2019), por meio do MMQ, encontram-se na Tabela 14. De acordo com os autores, em razão que os modelos de Langmuir e Sips apresentam o mesmo coeficiente de determinação ($R^2=0,998$) foi necessário avaliar os parâmetros obtidos pelos dois modelos. Pela Tabela 14 pode-se notar que há uma superestimação da capacidade máxima em ambos os modelos, porém, o modelo de Langmuir foi o que teve a menor variação, em torno de 16%,

além disso, os autores destacam que o coeficiente de heterogeneidade de Sips é próximo de 1 ($\gamma=0,90$), aproximando-se da equação do modelo de Langmuir. Portanto, o modelo selecionado para a adsorção de ampicilina por CAG, segundo os autores, foi o modelo de Langmuir.

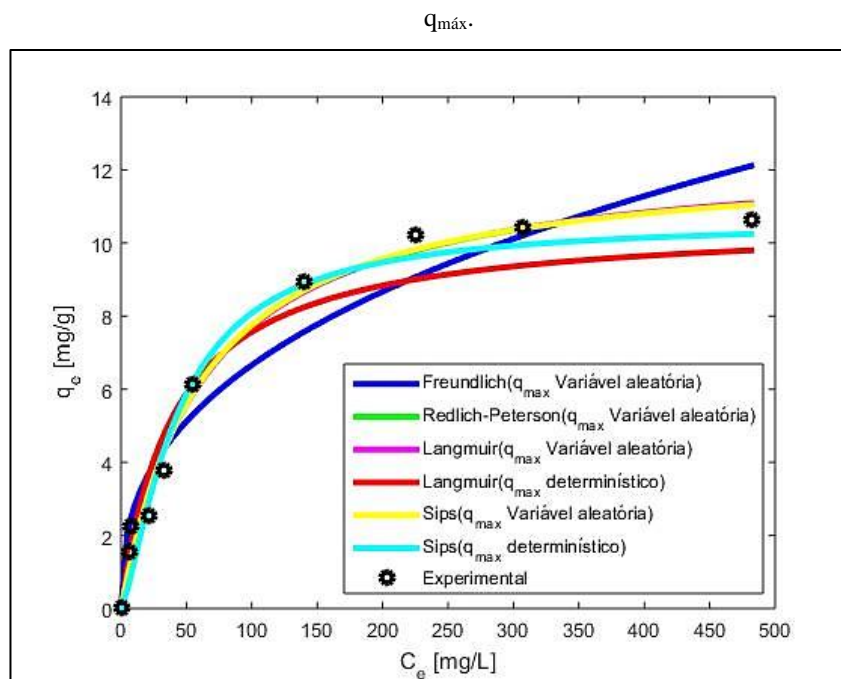
Além disso, na Tabela 14 também contém os dados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas ao utilizar o MCMC, implementado pelo código computacional gerado. Ao analisar os dados é possível observar que, ao deixar a capacidade máxima de adsorção livre ela é superestimada, também encontrado pelos autores VECCHIO *et al.* (2019). Ademais, novamente, os modelos de Langmuir e Sips possuem o mesmo coeficiente de determinação ($R^2=0,998$) e o modelo de Redlich-Peterson, não considerado pelos autores, obteve um $R^2=0,997$, com uma variação de apenas $\pm 0,001$ no valor, reafirmando a importância da utilização de outras métricas estatísticas para a resolução dos modelos. Portanto, de acordo com os resultados, estimando $q_{m\acute{a}x}$, o modelo Langmuir é o modelo mais adequado para o processo do ponto de vista matemático, com um R^2 de 0,998; um R^2_{ajstd} de 0,997; AIC de 21,89; AIC_C igual a 23,61; e, um BIC de 22,50; modelo também selecionado por VECCHIO *et al.* (2019). Entretanto, ao considerar a física da adsorção, deixando o valor de $q_{m\acute{a}x}$ de forma determinística, pode-se ver o impacto que a não estimação do parâmetro possui nas métricas estatísticas (aproximadamente um aumento de dez vezes nos valores estimando o parâmetro). Portanto, resultando no modelo de Redlich-Peterson como a isoterma de adsorção mais adequada para o processo.

Tabela 14 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ampicilina em CAG, em 25°C, por VECCHIO *et al.* (2019) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{m\acute{a}x}$ livre para a estimação e determinístico.

<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ</i> <i>VECCHIO et al., (2019)</i>	<i>MCMC</i>		Unidade
	$q_{m\acute{a}x}$ experimental = 8,38 mg/g	Estimando $q_{m\acute{a}x}$	Não estimando $q_{m\acute{a}x}$	
<i>Langmuir</i>				
$q_{m\acute{a}x}$	9,7	9,64 (9,40-9,92)	8,38	mg/g
K_L	0,012	0,012 (0,011-0,013)	0,018 (0,017-0,019)	L/mg
R^2	0,998	0,998	0,978	-
R^2_{ajtd}	-	0,997	0,967	-
AIC	-	21,89	282,83	-
AIC_C	-	23,61	296,83	-
BIC	-	22,50	293,73	-
<i>Sips</i>				
$q_{m\acute{a}x}$	10,1	9,66 (9,27-10,10)	8,38	mg/g
K_S	0,015	0,012 (0,010-0,013)	0,017 (0,016-0,019)	(L/mg) ^y
γ	0,90	0,99 (0,92-1,07)	1,28 (1,18-1,34)	-
R^2	0,998	0,998	0,993	-
R^2_{ajtd}	-	0,997	0,989	-
AIC	-	23,91	89,64	-
AIC_C	-	27,91	93,64	-
BIC	-	24,82	90,55	-
<i>Freundlich</i>				
K_F	0,7	0,72 (0,67-0,78)		(mg/g)
n	2,5	2,49 (2,42-2,59)		(L/mg) ^{1/n}
R^2	0,968	0,971		-
R^2_{ajtd}	-	0,956		-
AIC	-	393,80		-
AIC_C	-	397,80		-
BIC	-	394,70		-
<i>Redlich-Peterson</i>				
K_R	-	0,13 (0,12-0,14)		L/g
α_R	-	0,018 (0,014-0,027)		(L/mg) ^β
β	-	0,95 (0,91-0,98)		-
R^2	-	0,997		-
R^2_{ajtd}	-	0,996		-
AIC	-	34,99		-
AIC_C	-	38,99		-
BIC	-	35,89		-

A Figura 33 contém o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais. Pela análise gráfica os piores ajustes foram encontrados para os modelos de Freundlich e Langmuir não estimando $q_{m\acute{a}x}$, validando os resultados encontrados na Tabela 14.

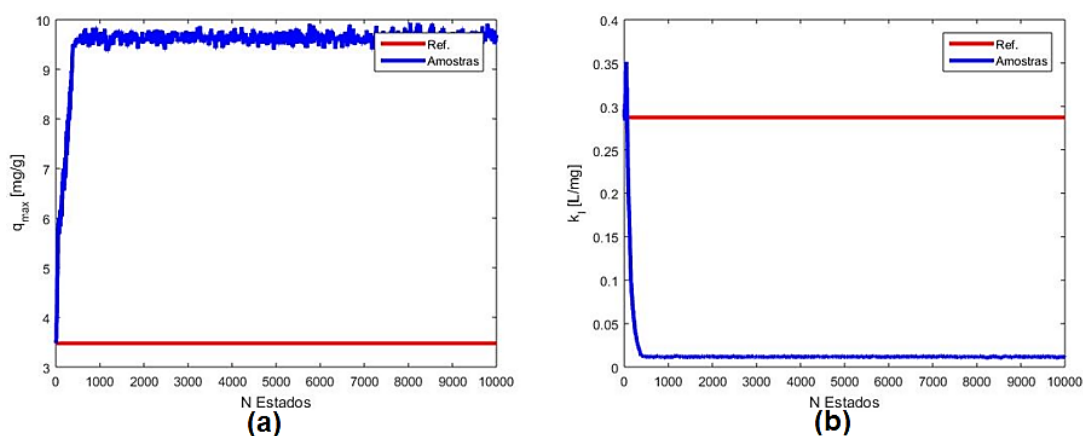
Figura 33 – Ajuste das isotermas de adsorção da ampicilina em CAG, EM 25°C, por VECCHIO *et al.* (2019), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando $q_{\text{máx}}$.

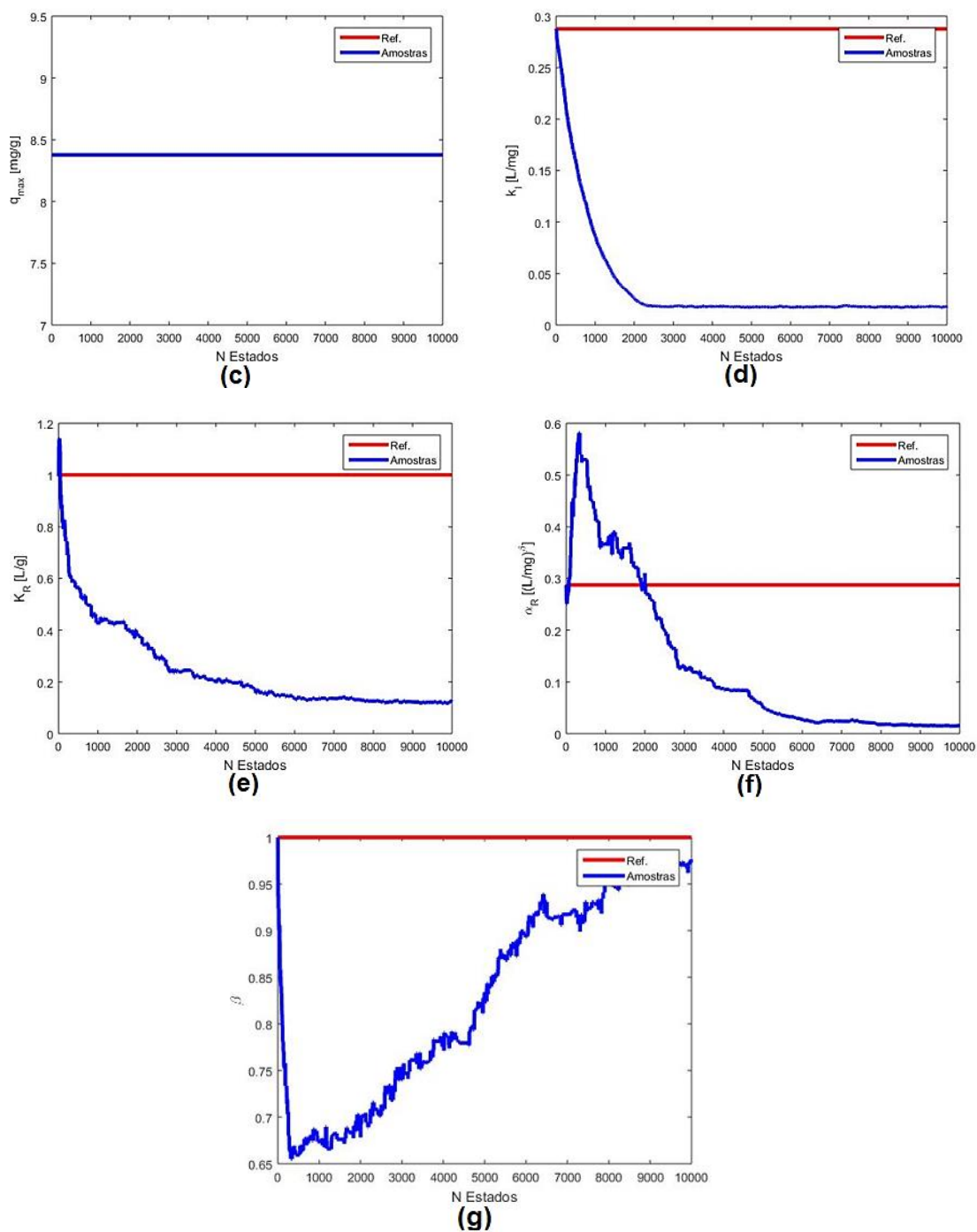


Fonte: Autor.

Para a resolução do MCMC, obteve-se as seguintes cadeias para modelo de Redlich-Peterson e Langmuir (estimando e não estimando $q_{\text{máx}}$), que estão representadas na Figura 34.

Figura 34 – Cadeias dos parâmetros para os modelos de isoterma de Langmuir e Redlich-Peterson para VECCHIO *et al.* (2019): para o modelo de Langmuir (a) $q_{\text{máx}}$ – estimando; (b) k_1 – estimando $q_{\text{máx}}$; (c) $q_{\text{máx}}$ – não estimando; (d) k_1 – não estimando $q_{\text{máx}}$; e, para o modelo de Redlich-Peterson (e) K_R ; (f) α_R ; (g) β .





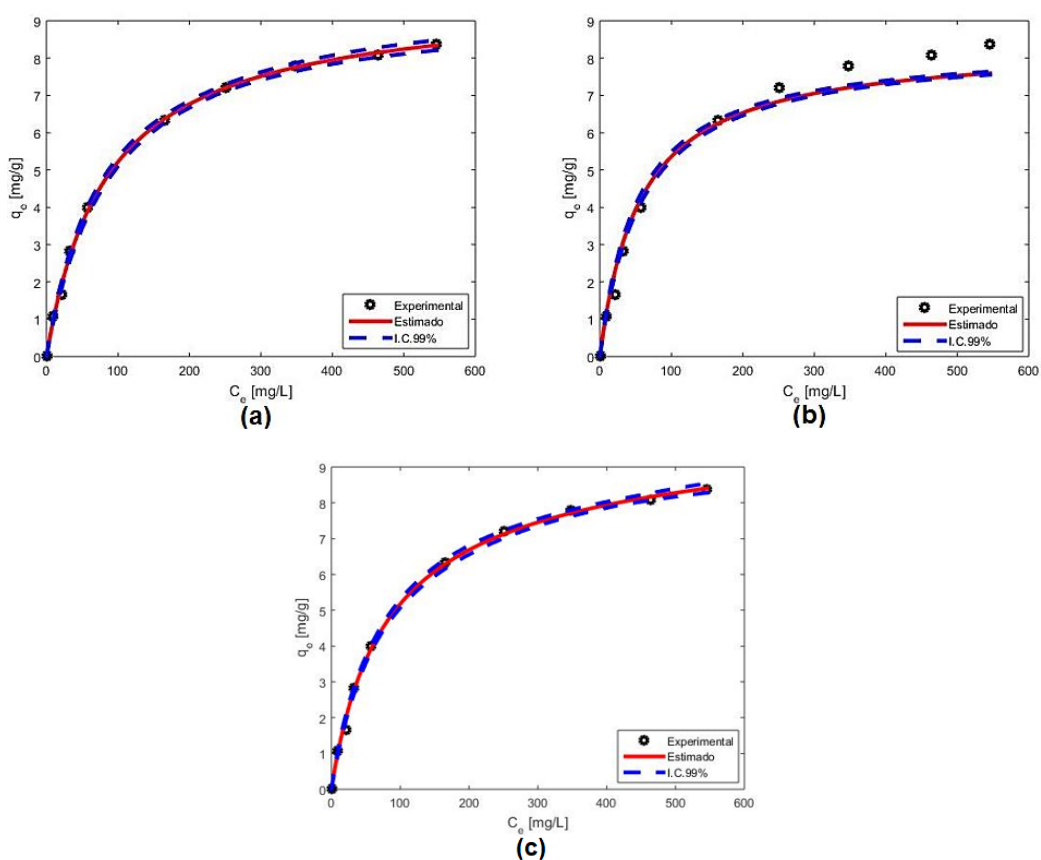
Fonte: Autor.

Pelas cadeias da Figura 34 observa-se que o valor de q_{\max} estimado (Figura 34.a), pela linearização, foi de aproximadamente 3,5 mg/g, enquanto que o valor estimado pelo MCMC foi cerca de 9,6 mg/g, no qual está mais perto do valor experimental obtido pelos autores (8,38 mg/g – Figura 34.c). Além disso, é importante salientar que todas as cadeias estabilizaram, com

exceção do parâmetro β (Redlich-Peterson), contudo, na Figura 35 pode-se perceber que, mesmo não estabilizando a cadeia, o ajuste do modelo foi adequado.

Para a visualização dos valores experimentais e dos estimados das isotermas de adsorção de ampicilina em CAG, por VECCHIO *et al.* (2019), para os modelos de Langmuir (estimando e não estimando $q_{m\acute{a}x}$) e de Redlich-Peterson, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, os mesmos estão ilustrados na Figura 35, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%. Pelos gráficos é possível concluir que, os melhores ajustes são àqueles nos quais ocorre a estimação do parâmetro, em razão que, busca-se o melhor valor possível que se adeque ao modelo, sem considerar a física do processo de adsorção. Essa diferença pode ser vista nas métricas estatísticas, como por exemplo, estimando $q_{m\acute{a}x}$ o R^2 obtido é de 0,998 para a isoterma de Langmuir, ao passo que, não estimando o parâmetro o R^2 passa para 0,978; sendo capaz de alterar a escolha do modelo.

Figura 35 – Isotermas de adsorção estimadas por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Langmuir e Redlich-Peterson de VECCHIO *et al.* (2019) para 25°C: (a) Langmuir – estimando $q_{m\acute{a}x}$; (b) Langmuir – não estimando $q_{m\acute{a}x}$; (c) Redlich-Peterson.



Fonte: Autor.

5.2.2.3 Isoterma de adsorção de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita

Os parâmetros e as métricas obtidas para as isotermas de adsorção de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita pelos autores BALARAK *et al.* (2017), utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 15. Segundo os dados obtidos pelos autores para as isotermas de Langmuir e Freundlich, o modelo que teve o melhor ajuste foi o modelo de Langmuir, com $R^2 = 0,989$, para 25°C. Portanto, o modelo selecionado para a adsorção de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, foi o modelo de Langmuir. Ademais, $q_{\text{máx}}$ está sendo consideravelmente subestimado, com uma variação de aproximadamente 80% do valor experimental obtido.

Além disso, na Tabela 15 também estão dispostos os dados das estimativas dos parâmetros e das métricas estatísticas implementando o código computacional através do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Pela análise observa-se que, ao deixar a capacidade máxima de adsorção livre para a estimação ela é superestimada, pelos modelos de Langmuir e Sips, destacando que, para o modelo de Sips, houve uma superestimação de aproximadamente 490% do valor experimental. Além disso, pode-se perceber uma pequena variação entre os coeficientes de determinação entre esses os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson ($R^2=0,995$; $R^2=0,994$, respectivamente) enfatizando a necessidade do uso de outras métricas estatísticas em conjunto do R^2 , nas quais, através delas o modelo mais adequado para o processo foi o de Freundlich ($R^2_{\text{ajstd}}=0,992$; $AIC=82,98$; $AIC_C=87,78$; e, um $BIC=83,57$), estimando e não estimando $q_{\text{máx}}$, sendo que, este modelo, empregado por BALARAK *et al.* (2017), por MMQ aos dados experimentais, foi o que teve o pior ajuste ($R^2=0,821$). Isso pode ser explicado visto que o valor obtido pelo MMQ, para o parâmetro K_F , é vinte oito vezes menor que o valor estimado pelo MCMC, em razão que o MMQ possui um baixo grau de incerteza associado às estimativas dos parâmetros quando compara-se com a faixa de 99% de intervalo de credibilidade dos parâmetros aplicados pelo método MCMC (AMADOR *et al.*, 2021).

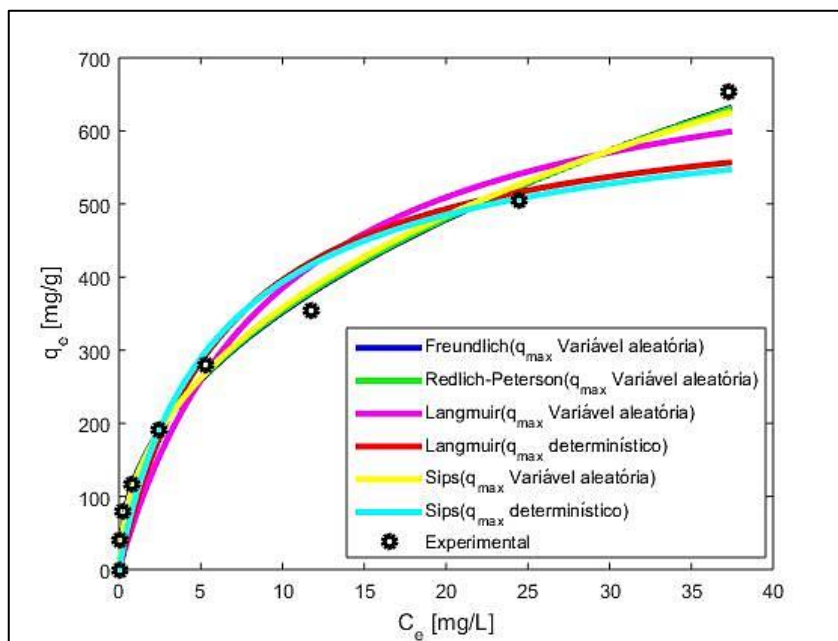
Tabela 15 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, em 25°C, por BALARAK *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados empregando o código computacional para sua resolução, deixando $q_{\text{máx}}$ livre para a estimação e determinístico.

<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ</i> <i>BALARAK et al.</i> <i>(2017)</i>	<i>MCMC</i>		Unidade
	$q_{\text{máx}}$ experimental = 653,49 mg/g	Estimando $q_{\text{máx}}$	Não estimando $q_{\text{máx}}$	
		<i>Langmuir</i>		
$q_{\text{máx}}$	134,48	751,79 (716,69-783,08)	653,49	mg/g
K_L	0,0047	0,10 (0,094-0,12)	0,15 (0,14-0,16)	L/mg
R^2	0,989	0,956	0,950	-
R^2_{ajtd}	-	0,942	0,919	-
AIC	-	462,28	532,05	-
AIC_C	-	464,28	536,85	-
BIC	-	462,68	532,64	-
		<i>Sips</i>		
$q_{\text{máx}}$	-	3863,3 (2942,4-4865,3)	653,49	mg/g
K_S	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$ ($5,5 \cdot 10^{-4}$ - $2,0 \cdot 10^{-3}$)	0,16 (0,14-0,18)	(L/mg) ^{γ}
γ	-	0,49 (0,46-0,52)	0,92 (0,79-0,97)	-
R^2	-	0,989	0,950	-
R^2_{ajtd}	-	0,983	0,921	-
AIC	-	138,99	523,01	-
AIC_C	-	143,79	527,81	-
BIC	-	139,58	523,60	-
		<i>Freundlich</i>		
K_F	4,57	127,19 (118,79-135,23)		(mg/g)
n	2,35	2,26 (2,15-2,36)		(L/mg) ^{$1/n$}
R^2	0,821	0,995		-
R^2_{ajtd}	-	0,992		-
AIC	-	82,98		-
AIC_C	-	87,78		-
BIC	-	83,57		-
		<i>Redlich-Peterson</i>		
K_R	-	1313,2 (1003,3-1730,9)		L/g
α_R	-	9,61 (7,12-12,97)		(L/mg) ^{β}
β	-	0,57 (0,55-0,59)		-
R^2	-	0,994		-
R^2_{ajtd}	-	0,990		-
AIC	-	98,85		-
AIC_C	-	103,65		-
BIC	-	99,44		-

A Figura 36 contém o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais por BALARAK *et al.* (2017). Ao analisar o gráfico da Figura 36, pode-

se observar que o melhor ajuste é o da isoterma de Freundlich, sustentando os resultados encontrados na Tabela 15.

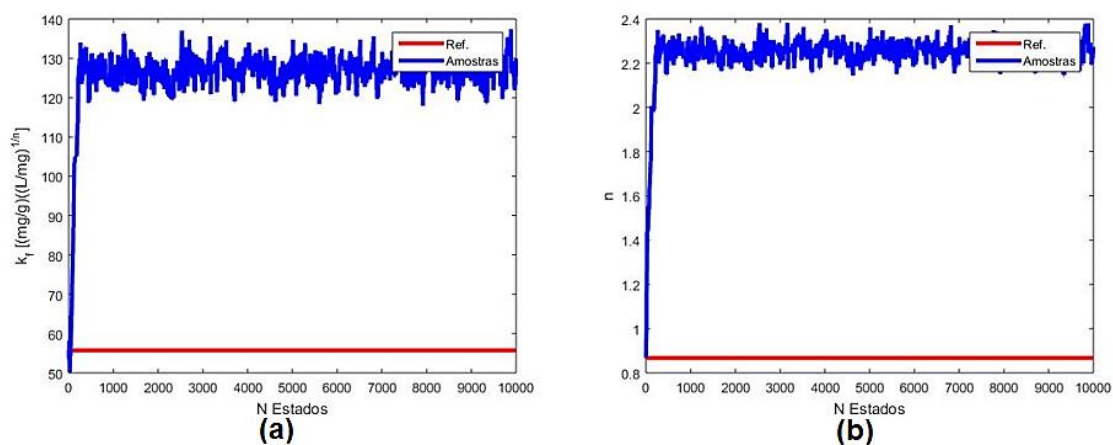
Figura 36 – Ajuste das isotermas de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, em 25°C, por BALARAK *et al.* (2017), aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estimando e não estimando $q_{\text{máx}}$.



Fonte: Autor.

As cadeias resultantes da resolução do MCMC para o modelo de Freundlich, estão demonstradas na Figura 37. Pelas cadeias é possível afirmar que houve uma estabilização em ambos os parâmetros. Ademais, os valores obtidos através da linearização para os parâmetros foram bem diferentes em relação aos valores obtidos pelo MCMC, nos quais K_F e n foram subestimados em aproximadamente, 58% e 40%, respectivamente.

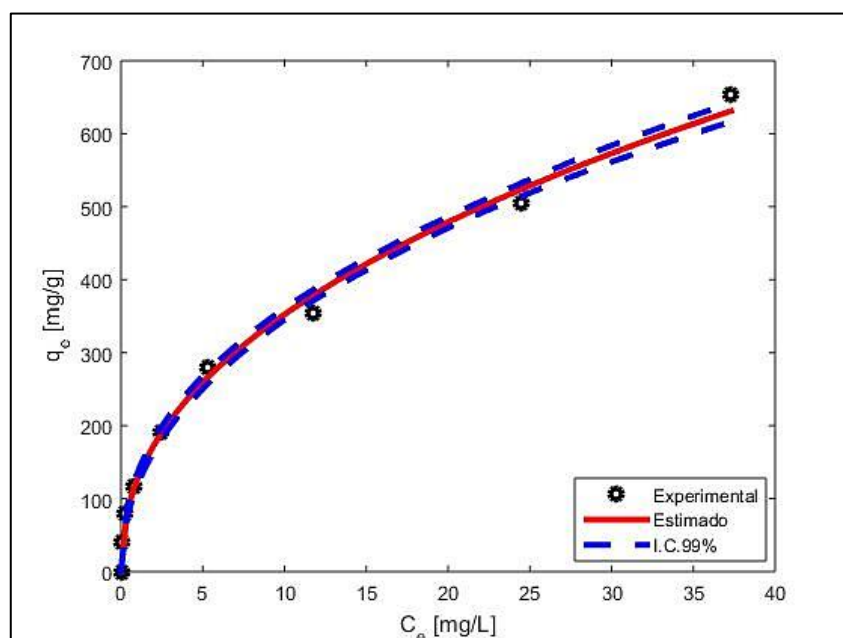
Figura 37 – Cadeias dos parâmetros para o modelo de isoterma de Freundlich para BALARAK *et al.* (2017): (a) k_f ; (b) n .



Fonte: Autor.

Em relação aos valores experimentais e os estimados da isoterma de adsorção de ampicilina em nanopartículas de Montmorillonita, em 25°C, para BALARAK *et al.* (2017), para o modelo de Freundlich, por MCMC, estão ilustrados na Figura 38, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%.

Figura 38 – Isoterma de adsorção estimada por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Freundlich de BALARAK *et al.* (2017) para 25°C.



Fonte: Autor.

5.2.3 CURVAS DE RUPTURA PELO MCMC

5.2.3.1 Curva de ruptura de ibuprofeno em Nanocompósito de argila

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, pelos autores RAFATI *et al.* (2019), utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 16. Segundo os resultados obtidos por RAFATI *et al.* (2019), não é possível determinar qual o modelo mais adequado para a curva de ruptura do processo, em razão que todos os modelos apresentam o mesmo coeficiente de determinação ($R^2=0,998$), sendo assim, todos os modelos representam bem a coluna. Portanto, o uso de outras métricas estatísticas são necessárias para o estudo em questão. Além disso, nota-se uma subestimação da capacidade máxima de adsorção no modelo de Thomas (q_{th}), em torno de 25%.

Dado a análise obtida pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, implementado pelo código computacional, os resultados também estão dispostos na Tabela 16. Novamente, os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Clark, não estimando a capacidade máxima de adsorção, que também foram aplicados pelos autores, resultou no mesmo coeficiente de determinação de $R^2=0,998$ e também num mesmo coeficiente de determinação ajustado $R^2_{ajstd}=0,997$, ou seja, somente através das outras métricas estatísticas, mais especificamente das métricas estatísticas Bayesianas, foi possível a seleção do modelo de Clark para a adsorção de ibuprofeno em Nanocompósito de argila, para esses parâmetros do processo (com um AIC de -18,05; AICc igual a -17,47; e, um BIC de -12,56). Além disso pode-se observar que, ao deixar q_{th} de forma determinística, com uma variação de apenas 1,4% ao dado estimado, o coeficiente de determinação para o modelo de Thomas reduz para 0,982, ao passo que, as métricas estatísticas Bayesianas aumentam consideravelmente, sendo assim, esse modelo de curva de ruptura não está mais entre os modelos mais adequados para o processo. Portanto, não estimando a capacidade máxima de adsorção o modelo que obteve o melhor ajuste também foi o modelo de Clark. Ainda, é importante salientar que o modelo de Gompertz, pouco utilizado para os processos de adsorção, teve um bom ajuste ($R^2=0,993$).

Tabela 16 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

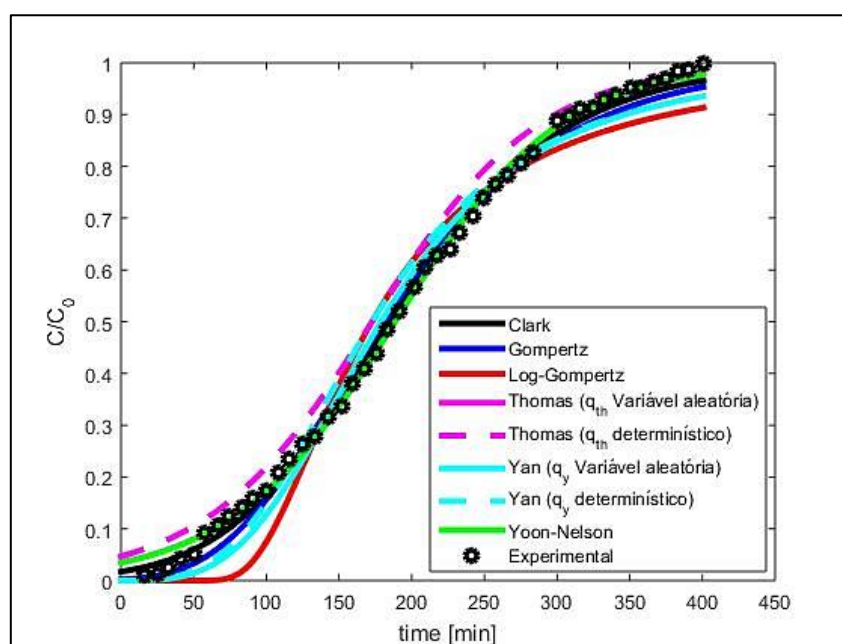
<i>Condições do processo</i>		$C_0 = 3 \text{ mmol/L}$	$Z = 1,5 \text{ cm (} W = 1 \text{ g)}$	$Q = 6 \text{ mL/min}$
<i>Modelo</i>	<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ (RAFATI et al. (2019))</i>	<i>MCMC</i>	
		$q_{\text{experimental}} = 3,11 \text{ mg/g}$	<i>Estimando q</i>	<i>Não estimando q</i>
Thomas	k_{th} (1/mL.mg.min)	5,6	5,88 (5,76-5,98)	5,80 (5,64-5,91)
	q_{th} (mg/g)	2,33	3,39 (3,37-3,42)	3,11
	R^2	0,998	0,998	0,982
	R^2_{ajstd}	-	0,997	0,981
	AIC	-	-21,87	843,43
	AIC _C	-	-21,59	844,01
	BIC	-	-18,21	848,92
Yan	a_Y	-	3,31 (3,23-3,40)	3,18 (3,10-3,24)
	q_Y (mg/g)	-	3,22 (3,20-3,24)	3,11
	R^2	-	0,986	0,984
	R^2_{ajstd}	-	0,985	0,983
	AIC	-	645,16	762,92
	AIC _C	-	645,44	763,49
	BIC	-	648,82	768,40
Yoon-Nelson	k_{YN} (1/min)	0,017	0,0175 (0,017-0,018)	
	τ (min)	187,95	188,63 (187,40-189,85)	
	R^2	0,998	0,998	
	R^2_{ajstd}	-	0,997	
	AIC	-	-21,91	
	AIC _C	-	-21,63	
	BIC	-	-18,25	

Continuação – Tabela 16 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

<i>Clark</i>	A	4,05	9,13 (7,82-10,25)
	r (1/min)	0,014	0,015 (0,014-0,016)
	n	-	1,60 (1,55-1,65)
	R ²	0,998	0,998
	R ² _{ajstd}	-	0,997
	AIC	-	-18,05
	AIC _C	-	-17,47
	BIC	-	-12,56
<i>Gompertz</i>	α_G	-	1,8356 (1,7978-1,8773)
	β_G (1/min)	-	0,0122 (0,0120-0,0124)
	R ²	-	0,993
	R ² _{ajstd}	-	0,992
	AIC	-	228,38
	AIC _C	-	228,95
	BIC	-	233,86
	<i>Log-Gompertz</i>	α_G	-
β_G (1/min)		-	2,42 (2,38-2,45)
R ²		-	0,966
R ² _{ajstd}		-	0,963
AIC		-	1769,10
AIC _C		-	1769,70
BIC		-	1774,60

A Figura 39 contém o ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz aos dados experimentais. Pela análise gráfica pode-se observar que o modelo de Clark é o que mais se adequa ao processo, validando os resultados encontrados na Tabela 16.

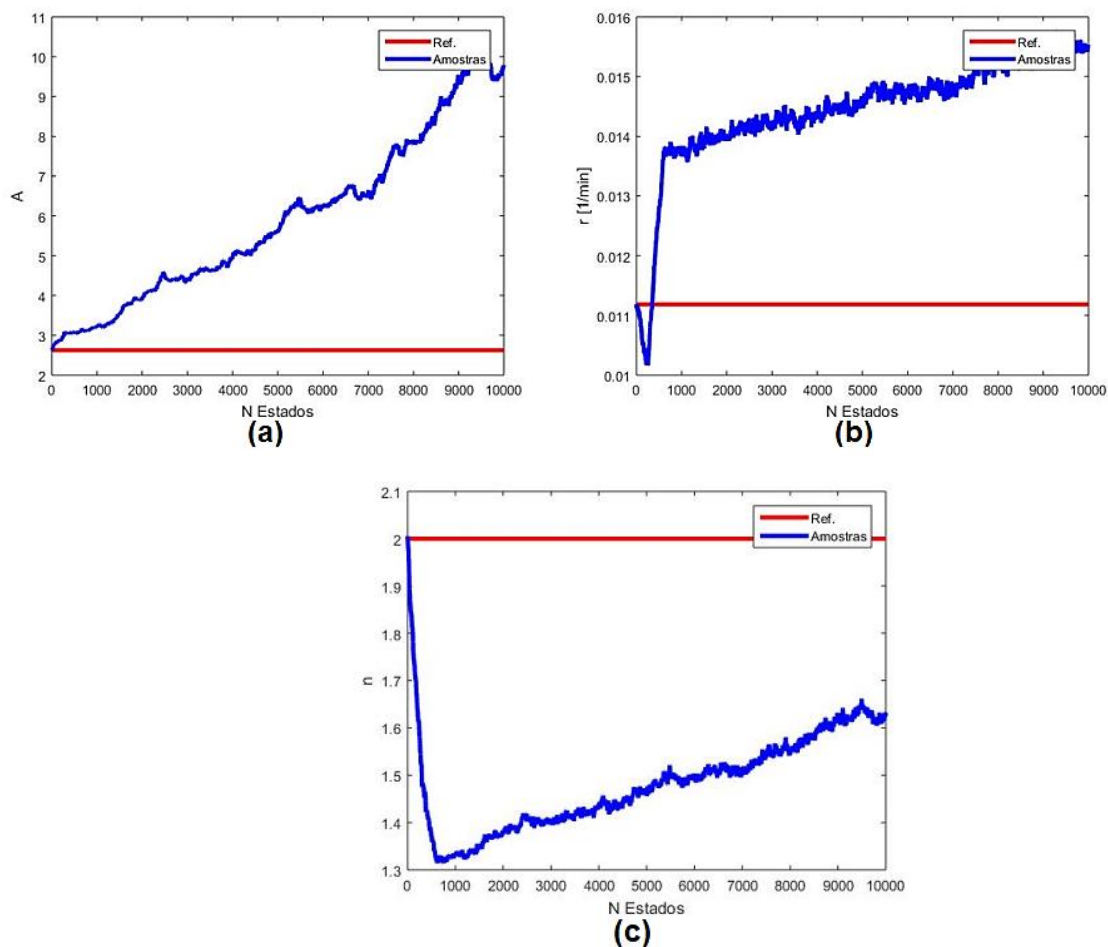
Figura 39 – Ajuste das curvas de ruptura da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019), aos modelos de: Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz; estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção.



Fonte: Autor.

Para a resolução do MCMC, obteve-se as seguintes cadeias dos parâmetros para modelo de Clark, nos quais estão demonstradas na Figura 40. Pelas cadeias formadas, ilustradas na Figura 40, nota-se que nenhuma estabilizou, sugerindo que faltava poucos estados para a estabilização, contudo, pela Figura 41, pode-se observar que o ajuste do modelo foi bastante adequado mesmo não ocorrendo a estabilização das cadeias. Além disso, o parâmetro que obteve a maior variação do valor estimado para o valor resultante da linearização foi o parâmetro A (Figura 40.a), sendo, aproximadamente, igual a 2,7, enquanto, o valor estimado por MCMC, foi cerca de 9,1, uma diferença de, aproximadamente, 4 vezes no valor. Ainda, é importante salientar que, o parâmetro n (Figura 40.c) possui um valor de referência igual a 2, visto que, estipulou-se este valor para o parâmetro a fim de facilitar a linearização do modelo.

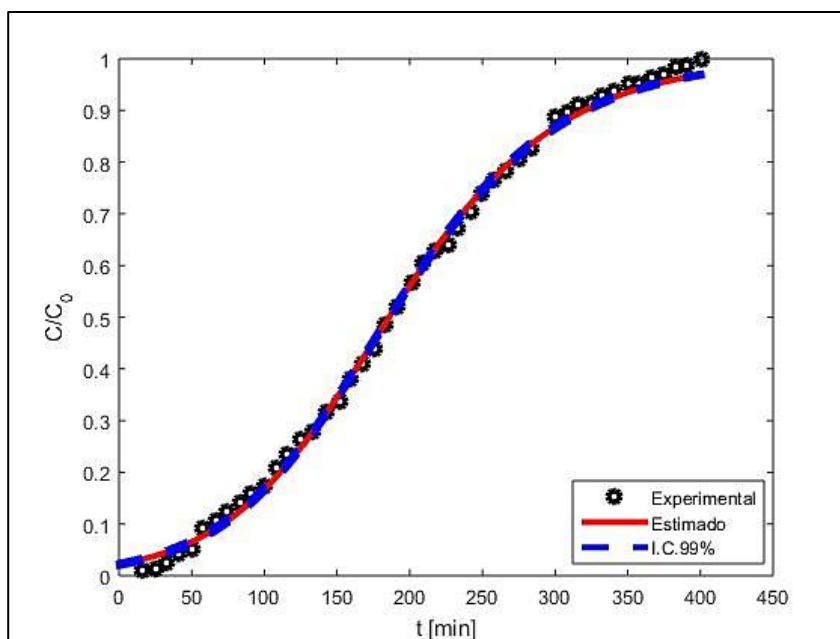
Figura 40 – Cadeias dos parâmetros do modelo de Clark para RAFATI *et al.* (2019): (a) A; (b) r; (c) n.



Fonte: Autor.

Para a visualização dos valores experimentais e dos estimados da curva de ruptura da adsorção de ibuprofeno em uma coluna de leito fixo de Nanocompósito de argila, por RAFATI *et al.* (2019), para o modelo de Clark, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, está ilustrada na Figura 41, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%:

Figura 41 – Curva de ruptura estimada por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Clark de RAFATI *et al.* (2019).



Fonte: Autor.

5.2.3.2 Curva de ruptura de diclofenaco e amoxicilina em carvão ativado granular

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura de diclofenaco e amoxicilina em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, pelos autores FRANCO *et al.* (2018) para a adsorção de diclofenaco e para a adsorção de amoxicilina por FRANCO *et al.* (2017), utilizando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 17.1 e 17.2, respectivamente. Por serem trabalhos publicados pelos mesmos autores, utilizando o mesmo sólido adsorvente, as mesmas condições operacionais da coluna e aplicando os mesmos modelos de curvas de ruptura, optou-se pela discussão dos resultados obtidos em um único tópico.

Segundo os resultados obtidos pelos estudos de FRANCO *et al.* (2018) e FRANCO *et al.* (2017), o melhor modelos, para ambos os casos, foi o modelo de curva de ruptura de Yan, nos quais apresentam o mesmo coeficiente de determinação ($R^2=0,985$). Portanto, o modelo mais adequado para a adsorção de diclofenaco e amoxicilina em carvão ativado comercial foi o modelo de Yan. Ainda, é importante salientar que houve uma subestimação dos parâmetros q_{th} e q_Y nas duas situações e a capacidade máxima de adsorção, em ambos os processos, foram bem parecidas: 3,89 mg/g para a adsorção de diclofenaco; e 3,87 mg/g para a adsorção de

amoxicilina. Isso pode ser explicado em razão que foi utilizado nos dois processos de adsorção o mesmo carvão ativado, com as mesmas características morfológicas e as mesmas condições aplicadas à coluna de leito fixo.

Empregando o MCMC, pelo código computacional gerado, para a adsorção dos dois fármacos, os resultados também estão dispostos nas Tabelas 17.1 e 17.2. Pode-se concluir que os processos de remoção dos dois fármacos são muito semelhantes, visto que: para os modelos de Thomas e Yan, estimando a capacidade máxima de adsorção, os valores de q_{th} e q_Y foram subestimados (diclofenaco: $q_{th}=3,48$ mg/g e $q_Y=3,41$ – estimando; e $q=3,87$ mg/g – obtido experimentalmente; amoxicilina: $q_{th}=3,54$ mg/g e $q_Y=3,47$ – estimando; e $q=3,89$ mg/g – obtido experimentalmente); além disso, o modelo que mais se adequou aos processos para os dois fármacos foi o modelo de Log-Gompertz (não empregado pelos autores), estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção, com um coeficiente de determinação de $R^2=0,987$. Contudo, sem o uso desse modelo de curva de ruptura e não estimando a quantidade máxima de adsorção o modelo mais adequado seria o modelo de curva de ruptura de Yan, resultado também obtido pelos autores; porém, é importante destacar, que ao deixar a capacidade máxima de adsorção de forma determinística, com seu valor experimental, satisfazendo o processo fisicamente, o coeficiente de determinação de Yan reduz de 0,987 para 0,955, para o diclofenaco, e, para 0,954 para a amoxicilina, impactando diretamente na seleção do modelo onde, os modelos de Yoon-Nelson e Clark, bastante empregados nos processos de adsorção, são mais adequados para o processo do que o modelo de Yan, selecionado pelos autores.

Tabela 17.1 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de diclofenaco em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2018) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

<i>Condições do processo</i>		$C_0 = 60 \text{ mg/L}$	$W = 1 \text{ g}$	$Q = 4 \text{ mL/min}$
<i>Modelo</i>	<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ (FRANCO et al. (2018))</i>	<i>MCMC</i>	
		$q_{\text{experimental}} = 3,89 \text{ mg/g}$	<i>Estimando q</i>	<i>Não estimando q</i>
Thomas	$k_{\text{th}} \times 10^4 \text{ (1/L.mg.min)}$	5,52	5,28 (5,12-5,43)	4,21 (4,06-4,34)
	$q_{\text{th}} \text{ (mg/g)}$	3,43	3,48 (3,46-3,51)	3,87
	R^2	0,967	0,972	0,946
	R^2_{ajstd}	-	0,969	0,939
	AIC	-	1062,1	2143,5
	AIC _C	-	1062,6	2144,6
	BIC	-	1064,6	2147,3
Yan	a_Y	4,09	4,02 (3,89-4,16)	3,36 (3,26-3,46)
	$q_Y \text{ (mg/g)}$	3,36	3,41 (3,39-3,44)	3,87
	R^2	0,985	0,987	0,955
	R^2_{ajstd}	-	0,986	0,949
	AIC	-	432,32	1754,9
	AIC _C	-	432,84	1756
	BIC	-	434,83	1758,7
Yoon-Nelson	$k_{YN} \text{ (1/min)}$	-	0,32 (0,31-0,33)	
	$\tau \text{ (min)}$	-	14,51 (14,40-14,61)	
	R^2	-	0,972	
	R^2_{ajstd}	-	0,969	
	AIC	-	1062,2	
	AIC _C	-	1062,7	
	BIC	-	1064,7	

Continuação – Tabela 17.1 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de diclofenaco em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2018) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

	<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MCMC</i>
<i>Clark</i>	A	1,13 (1,08-1,18)
	r (1/min)	0,21 (0,20-0,22)
	n	1,07 (1,07-1,08)
	R ²	0,984
	R ² _{ajstd}	0,981
	AIC	581,32
	AIC _C	582,41
	BIC	585,09
<i>Gompertz</i>	α_G	2,61 (2,54-2,69)
	β_G (1/min)	0,21 (0,20-0,22)
	R ²	0,984
	R ² _{ajstd}	0,982
	AIC	545,98
	AIC _C	547,07
	BIC	549,75
	<i>Log-Gompertz</i>	α_G
β_G (1/min)		2,82 (2,70-2,89)
R ²		0,996
R ² _{ajstd}		0,995
AIC		95,87
AIC _C		96,96
BIC		99,64

Tabela 17.2 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de amoxicilina em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

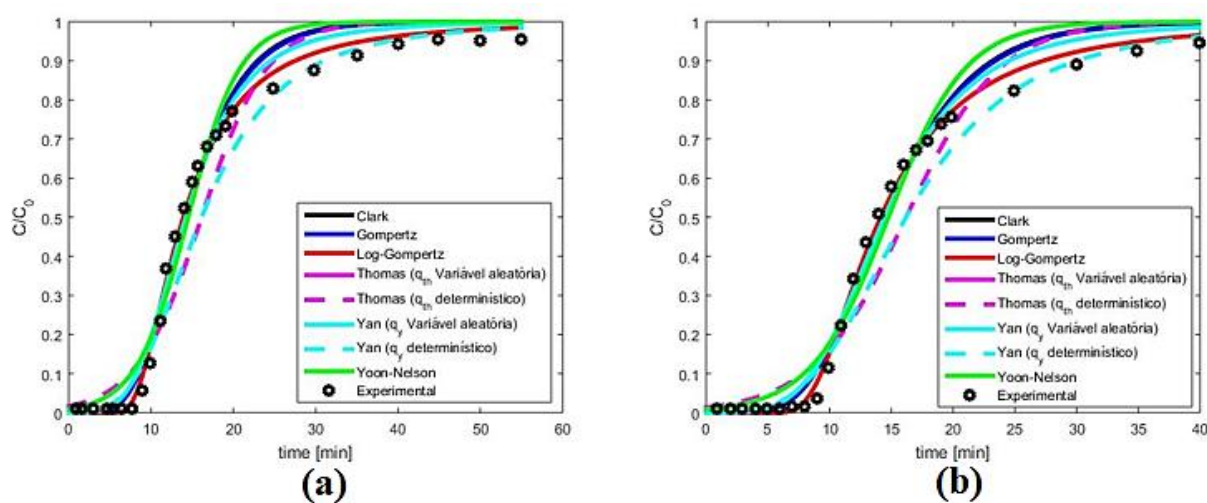
<i>Condições do processo</i>		$C_0 = 60 \text{ mg/L}$	$W = 1 \text{ g}$	$Q = 4 \text{ mL/min}$
<i>Modelo</i>	<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MMQ (FRANCO et al. (2017))</i>	<i>MCMC</i>	
		$q_{\text{experimental}} = 3,87 \text{ mg/g}$	<i>Estimando q</i>	<i>Não estimando q</i>
Thomas	$k_{\text{th}} \times 10^4 \text{ (1/L.mg.min)}$	5,39	5,33 (5,19-5,47)	4,40 (4,28-4,55)
	$q_{\text{th}} \text{ (mg/g)}$	3,57	3,54 (3,52-3,57)	3,89
	R^2	0,966	0,969	0,944
	R^2_{ajstd}	-	0,966	0,936
	AIC	-	1000,4	1877,3
	AIC _C	-	1000,9	1878,5
	BIC	-	1002,7	1880,8
Yan	a_Y	4,21	4,14 (4,02-4,29)	3,56 (3,45-3,68)
	$q_Y \text{ (mg/g)}$	3,49	3,47 (3,44-3,49)	3,89
	R^2	0,985	0,987	0,954
	R^2_{ajstd}	-	0,985	0,947
	AIC	-	379,12	1525,7
	AIC _C	-	379,69	1526,9
	BIC	-	381,48	1529,3
Yoon-Nelson	$k_{YN} \text{ (1/min)}$	-	0,32 (0,31-0,33)	
	$\tau \text{ (min)}$	-	14,76 (14,65-14,88)	
	R^2	-	0,969	
	R^2_{ajstd}	-	0,966	
	AIC	-	1000,4	
	AIC _C	-	1000,9	
	BIC	-	1002,7	

Continuação – Tabela 17.2 – Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção de amoxicilina em uma coluna de leito fixo de carvão ativado, por FRANCO *et al.* (2017) pelo método dos mínimos quadrados e empregando o código computacional para sua resolução, deixando a capacidade máxima livre para a estimação e determinística.

	<i>Parâmetros e métricas</i>	<i>MCMC</i>
<i>Clark</i>	A	1,46 (1,41-1,52)
	r (1/min)	0,22 (0,21-0,23)
	n	1,085 (1,08-1,09)
	R ²	0,983
	R ² _{ajstd}	0,981
	AIC	498,90
	AIC _C	500,10
	BIC	502,44
<i>Gompertz</i>	α_G	2,70 (2,57-2,79)
	β_G (1/min)	0,22 (0,20-0,21)
	R ²	0,985
	R ² _{ajstd}	0,982
	AIC	454,98
	AIC _C	456,18
	BIC	458,52
	<i>Log-Gompertz</i>	α_G
β_G (1/min)		2,87 (2,83-2,93)
R ²		0,996
R ² _{ajstd}		0,995
AIC		54,94
AIC _C		56,14
BIC		58,48

A Figura 42 contém os ajustes dos modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz aos dados experimentais da adsorção de diclofenaco (a) e amoxicilina (b) em colunas de leito fixo de CAG. Onde, nota-se que pela análise gráfica os modelos mais adequados também é o modelo de Log-Gompertz.

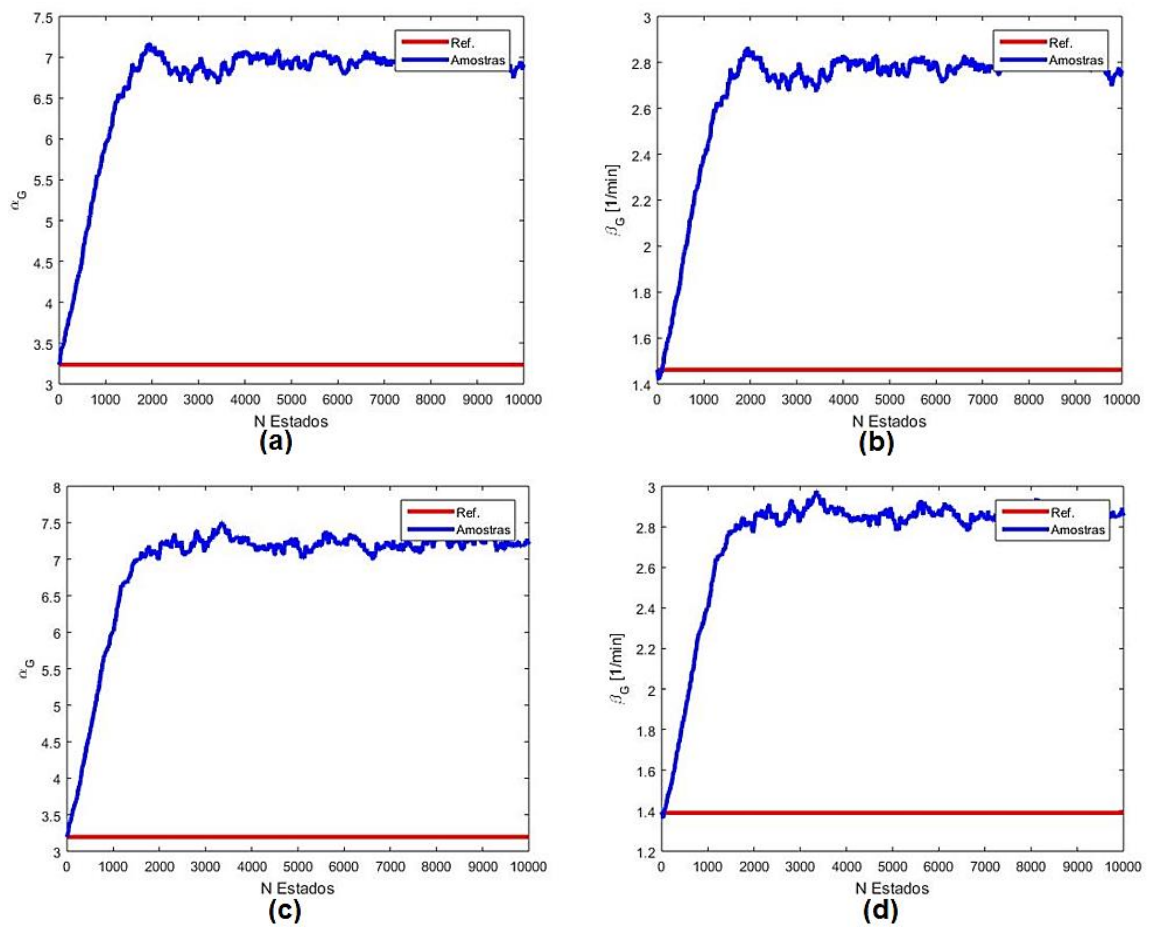
Figura 42 – Ajuste das curvas de ruptura, aos modelos de: Thomas, Yan, Yoon-Nelson, Clark, Gompertz e Log-Gompertz; estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção para: (a) diclofenaco (FRANCO *et al.*, (2018) e (b) amoxicilina (FRANCO *et al.*, (2017) em carvão ativado granular.



Fonte: Autor.

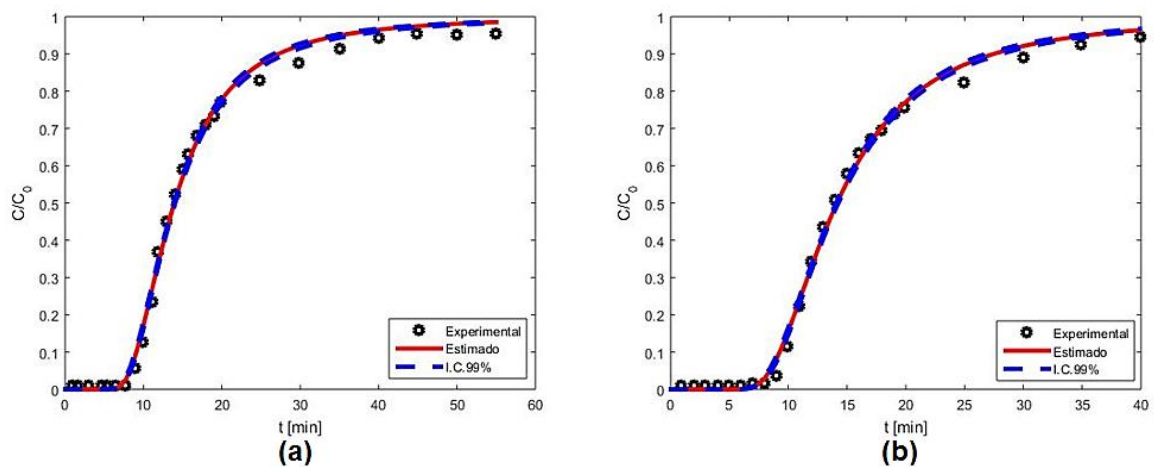
Para a resolução do MCMC, obteve-se as seguintes cadeias dos parâmetros do modelo de Log-Gompertz para a adsorção de diclofenaco e amoxicilina. Pelas cadeias formadas, ilustradas na Figura 43, nota-se que todas estabilizaram. E, pela Figura 44, contendo os valores experimentais e os estimados das curvas de ruptura pode-se concluir que, o modelo de Log-Gompertz para os processos de adsorção de FRANCO *et al.* (2018) e FRANCO *et al.* (2017), pelo MCMC, com um intervalo de credibilidade (I.C.) de 99%, obtiveram um ajuste adequado para ambos os processos.

Figura 43 – Cadeias dos parâmetros do modelo de Log-Gompertz para: FRANCO *et al.* (2018) (a) α_G ; (b) β_G ; FRANCO *et al.* (2017) (c) α_G ; (d) β_G .



Fonte: Autor.

Figura 44 – Curva de ruptura estimada por MCMC *versus* o valor experimental para o modelo de Log-Gompertz para: (a) FRANCO *et al.* (2018); (b) FRANCO *et al.* (2017).



Fonte: Autor.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A execução da metodologia experimental para a remoção de cafeína pela adsorção em carvão ativado granular, utilizando o método MCMC pelo algoritmo de MH do código gerado, levaram às seguintes conclusões.

Os ensaios de caracterização do sólido, carvão ativado granular comercial com uma granulometria de 1,00 a 2,00 mm, mostraram uma área superficial, pelo método BET, de 528,943 m²/g com um ponto de carga zero de 8,04, sendo assim, é considerado um sólido alcalino. Ainda, o CAG utilizado é essencialmente microporoso, com um volume de poros de 0,122 cm³/g e um diâmetro de 9,594 Å. E, pelas análises DRX e FTIR, observou-se que a adsorção da cafeína no carvão ativado granular efetivamente ocorreu e sugeriu-se que a incorporação do fármaco aconteceu, principalmente, na superfície do sólido.

Com relação aos parâmetros operacionais para o processo de adsorção em batelada, para a faixa de pH analisada constatou-se que não houve diferença significativa sobre o percentual de remoção do fármaco, portanto optou-se por utilizar o pH neutro de 6,0 para as soluções, visto que, é o pH requerido para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Já, para a concentração de sólido, foi usada uma concentração de 10 g/L em razão que, quanto maior foi a concentração de sólido empregada maior será o custo operacional envolvido. E, por fim, para o tempo de contato observou-se que o equilíbrio é alcançado em tempos diferentes para cada temperatura estudada, desse modo, foi determinado um tempo de contato igual para as cinco temperaturas no qual o equilíbrio fosse atingido em todas elas, sendo assim, o tempo de contato para o processo foi de 160 min. Além disso, empregando as melhores condições estudadas para o processo, os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 25°C com um percentual de remoção de 96% e uma concentração residual de 0,381 mg/L de cafeína.

Na investigação da cinética de adsorção dos dados experimentais, para a temperatura de 15°C, o modelo selecionado foi Elovich, estimando e não estimando a capacidade máxima de adsorção. Já, para as temperaturas de 25°C, 30°C e 40°C, estimando q_e , o

modelo selecionado foi o de pseudo-segunda ordem, enquanto, não estimando q_e o modelo que obteve melhor ajuste foi o de Elovich. E, por fim, para a última temperatura estudada, de 50°C, estimando a capacidade máxima de adsorção o modelo que apresentou melhor comportamento foi o de pseudo-segunda ordem, ao passo que, não estimando a capacidade máxima de adsorção o modelo de pseudo-primeira ordem foi selecionado.

Para o equilíbrio de adsorção da cafeína em CAG nas temperaturas de 15°C e 25°C, estimando a capacidade máxima de adsorção, a isoterma que melhor descreveu o comportamento foi a de Langmuir, contudo, não estimando a capacidade máxima de adsorção o modelo selecionado foi de Redlich-Peterson. Para as temperaturas de 30°C e 50°C, estimando e não estimando $q_{máx}$ o modelo com o melhor ajuste foi o de Redlich-Peterson para ambos os casos. Já, para a temperatura de 40°C, estimando a capacidade máxima de adsorção o melhor modelo foi o de Sips, enquanto que não estimando a capacidade máxima o melhor modelo foi o de Redlich-Peterson. Portanto, não estimando $q_{máx}$ em todas as temperaturas o modelo selecionado é o modelo de Redlich-Peterson.

Em relação à metodologia computacional, pela implementação do método MCMC pelo código gerado no presente trabalho, aos dados presentes na literatura, em 9 fármacos e 4 adsorventes diferentes, conduziram às seguintes conclusões.

Pela seleção dos artigos pode-se concluir que, na maioria das situações, há a subestimação e superestimação da capacidade máxima de adsorção nos três fenômenos de adsorção, cinética, isotermas e curvas de ruptura.

Para a seleção dos modelos, deixando a capacidade máxima de adsorção livre para a estimação, afeta, geralmente, diretamente na escolha do modelo alterando o melhor ajuste, visto que, ao deixar o parâmetro livre, o modelo fica limitado. Ainda, é importante salientar que ao utilizar apenas uma métrica estatística, como o coeficiente de determinação, em muitos casos não é suficiente, pois eles apresentam valores semelhantes ou muito próximos entre si, desse modo, o uso de outras métricas estatísticas para a seleção dos modelos também afeta diretamente na escolha.

Ainda, vale destacar que todas as métricas e todos os parâmetros de adsorção cumprem com as suas restrições e que a seleção dos modelos é a mesma tanto pelas métricas estatísticas clássicas quanto pelas estatísticas Bayesianas.

Portanto, o presente trabalho mostrou que o processo de adsorção de cafeína com carvão ativado granular foi eficaz para a remoção do fármaco em diferentes temperaturas de processo, dessa forma, afirmando que esse método é uma alternativa viável para o tratamento terciário de águas e efluentes contendo cafeína. Além disso, pode-se concluir que a implementação do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, pelo Algoritmo de Metropolis-Hastings, é um método adequado e confiável para a resolução dos fenômenos de adsorção, cinética, isoterma e curvas de ruptura, sendo importante destacar que, o código gerado é uma ferramenta que traz praticidade e credibilidade na resolução dos problemas de adsorção, visto que, pode ser aplicado a qualquer tipo de processo envolvendo diferentes adsorventes e adsorvatos.

Como sugestões para trabalhos futuros indica-se:

- ✓ Estudo da curva de ruptura para a adsorção de cafeína em carvão ativado granular.
- ✓ Adsorção da cafeína em grande escala.
- ✓ Uso da equação diferencial parcial das curvas de ruptura proveniente do balanço de massa da fase sólida e fluida do leito fixo.
- ✓ Implementação de outros algoritmos para a resolução do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, como o Algoritmo de Gibbs.

REFERÊNCIAS

Ahmaruzzaman, M., Sharma, D. K. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 14-24.

Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149(October 2017), 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>

Ahmed, Muthanna J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *In Fluid Phase Equilibria* (Vol. 317, pp. 9–14). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>

Akaike, H. (1973). Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. 2nd International Symposium on Information Theory (Petrov, B. N. and Csaki, F., eds.), Akademiai Kiado, Budapest, 267–281. (*Reproduced in Breakthroughs in Statistics, I, S. Kotz and N. L. Johnson, eds., Springer-Verlag, New York, 1992.*)

Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, AC-19, 716–723.

Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39(5), 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)

Aksu, Z., & Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 1347–1361. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>

Álvarez-torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., María, J., & García, J. (2015). Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption : influence of NOM , textural and chemical properties of the adsorbent. *ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY*, 37(13), 1618–1630. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1122666>

Álvarez-Torrellas, S., Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Ovejero, G., & García, J. (2017). Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 833–840. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1189-7>

Amador, I. C. B., Viegas, B. M., Macêdo, E. N., Nunes, K. G. P., Féris, L. A., & Estumano, D. C. (2021). Estimation of Parameters and Selection of Models Applied in Adsorption. *Revista de Engenharia Térmica*, 20(2), 03. <https://doi.org/10.5380/reterm.v20i2.81780>

Apeel, C., Ma, L. Q., Rhuel, R. D. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1-2, p. 77-93.

Balarak, D., Mostafapour, F. K., Azarpira, H., Joghatael, A. (2017). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Ampicilin unto Montmorillonite Nanoparticles. *Journal of Pharmaceutical Research International*, v. 20, p. 1-9.

Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castila, C. (2005). Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science and Technology*, v.39, n.16, p. 6246–6250.

Bayer, A., Asner, R., Schüssler, W., Kopf, W., Weiß, K., Sengl, M., & Letzel, M. (2014). Behavior of sartans (antihypertensive drugs) in wastewater treatment plants, their occurrence and risk for the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(18), 10830–10839. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3060-z>

Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., de Souza, P. S. C., Spessato, L., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(August 2017), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>

Beretta, M., Britto, V., Tavares, T. M., Silva, S. M. T., & Pletsch, A. L. (2014). Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments

in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador , Bahia , Brazil. *J Soils Sediments*, 14, 1278–1286. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0884-6>

Bolster, C. H., Hornberger, G. M. (2008). On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, v.72, n.6, p. 1848.

Bonate, P. L. (2006). *Pharmacokinetic-pharmacodynamic Modeling and Simulation*. Springer.

Borba, C. E., Silva, E. A., Fagundes-Klen, M. R., Kroumov, A. D., & Guirardello, R. (2008). Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.005>

Bozdogan, H. (1987). Model selection and Akaike's information criterion (AIC): The general theory and its analytical extensions. *Psychometrika*, 52, 345–370.

Brandão, C. S. (2014). *Estimação de Parâmetros para um modelo de Stick-Slip em uma coluna de perfuração*. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFJR).

Buerge, I.J. et al., (2003) Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters, *Environmental Science and Technology*, 37(4), pp. 691–700. doi: 10.1021/es020125z

Campanha, M. B., Awan, A. T., Sousa, D. N. R., Grosseli, G. M., Mozeto, A. A., & Fadini, P. S. (2015). A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environ Sci Pollut Res*, 22, 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>

Carvalho, D. A. e J. de C. I. (2009). Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. *Quimica Nova*, 33, 358–363.

Cazetta, A.L., Martins, A.C., Pezoti, O., Bedin, K.C., Beltrame, K.K., Asefa, T., Almeida, V.C. (2016). Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. *Chem. Eng. J.* v. 15, p. 54–63.

Chen, B., Hui, C. W., & McKay, G. (2001). Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. 84, 77–94.

Chrościńska-Krawczyk, M., Jargiello-Baszak, M., Walek, M., Tylus, B., Czuczwar, S.J., 2011. Caffeine and the anticonvulsant potency of antiepileptic drugs: experimental and clinical data. *Pharmacol. Rep.* 63, 12–18. [https://doi.org/10.1016/S1734-1140\(11\)70394-2](https://doi.org/10.1016/S1734-1140(11)70394-2).

Chu, K. H. (2004). Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal*, 97(2–3), 233–239. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00214-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00214-6)

Chu, Khim Hoong. (2020). Journal of Environmental Chemical Engineering Fitting the Gompertz equation to asymmetric breakthrough curves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103713>

Clark, R. M. (1987). Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. *Environmental Science and Technology*, 21(6), 573–580. <https://doi.org/10.1021/es00160a008>

Conama. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005.* Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

Costa, L. R. C., Ribeiro, L. M., Hidalgo, G. E. N., Féris, L. A. (2020). Determination of optimal operating parameters for tetracycline removal by adsorption from synthetic and real aqueous solutions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v.55, nº 14, p. 1615-1623.

Craiu, R. V., & Rosenthal, J. S. (2014). Bayesian computation via markov chain monte carlo. *Annual Review of Statistics and Its Application*, 1, 179–201. <https://doi.org/10.1146/annurev-statistics-022513-115540>

Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Crini-Morin, N. (2019). Conventional and non - conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>

Da Silva Guillarduci, V. V., Mesquita, J. P., Martelli, P. B., Gorgulho, H. F. (2006). Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226–1232.

Dabrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224.

Dávila, I. V. J. (2016). *Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes*. Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) –Universidade Federal Do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2016.

Dávila, I. V. J., Hübner, J. V. M., Nunes, K. G. P., & Féris, L. A. (2021). CAFFEINE REMOVAL BY ADSORPTION: KINETICS, EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC AND REGENERATION STUDIES. *Journal Of Solid Waste Technology And Management*, 47(1), 95–103.

Dávila, I., Rosset, M., Perez Lopez, O., & Amaral Féris, L. (2020). Removal of reactive red 120 in aqueous solution using mg-hydrotalcites as adsorbents solids: Kinetics and isotherms. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 36(2), 443–453. <https://doi.org/10.20937/RICA.53539>

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>

Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press.

Dos Santos, B.A. (2019). *Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos*. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Epa (1998), *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Pharmaceuticals Production*, Vol. 63, n. 182, 1998.

Epa (U.S. Environmental Protection Agency). 2016. *Hydraulic Fracturing for Oil and Gas: Impacts from the Hydraulic Fracturing Water Cycle on Drinking Water*

Resources in the United States. Executive Summary. Office of Research and Development, Washington, DC, 2016.

Epa, EPA (Ed.), EPA 816-F-09-004, May 2009. *National Primary Drinking Water Regulations* (NPDWRs), EPA, 2009816-F-09-004, 2009.

Eu, commission implementing decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document C (2015) 1756), in: *E. Parliament (Ed.), Commission Implementing Decision (EU) 2015/495*, Brussels, BE, 2015.

Eu, decision n° 2455/2001/EC of the European Parliament and of the council of 20 november 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC, in: *E. Parliament (Ed.), Decision No 2455/2001/EC, European Parliament*, Brussels, BE, 2001.

Eu, DIRECTIVE COM (2011) 876 of the European Parliament and of the council amending DIRECTIVES 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, in: *E. Parliament (Ed.), DIRECTIVE COM(2011) 876*, Brussels, BE, 2011.

Eu, REGULATION (EC) n° 1272/2008, de 16 Dezembro 2008, *Official Journal of the European Union*, 31 de dezembro de 2008, (2008).

Fiol, N., Vilaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, v.7, p. 79-84.

Foen, Swiss Federal Office for the Environment (FOEN), Geneve, Switzerland (2014).

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

França, A. (2016). *Adsorção e pré-concentração dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A*. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>

Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., Soares, R. de P., & Féris, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*, 161, 947–956. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>

François, L. L., Haro, N. K., Souza, F. S., & Féris, L. A. (2016). Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado. *Scientia Cum Industria*, 4(2), 64–68. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p64>

Freundlich, H. M. F. (1906). Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.

Fundação nacional de saúde. (2014). *Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS*. 1ª Ed., Brasília: DF.

Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., & Bruno, M. (2009). Application of zeolitic material synthesized from coal ashes as adsorbent for pollutants from water. *Eclética Química*, 34(1), 45–50. <https://doi.org/10.1590/s0100-46702009000100007>

Gabarrón, S., Gernjak, W., Valero, F., Barceló, A., Petrovic, M., & Rodríguez-roda, I. (2016). Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>

Gaspar, A. T. F. S. (2003). *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

Giles, C.H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. (1960) Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and

Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area of Solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.

Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Belver, C., Rodríguez, J. J., & Bedia, J. (2021). Equilibrium, kinetics and breakthrough curves of acetaminophen adsorption onto activated carbons from microwave-assisted FeCl₃-activation of lignin. *Separation and Purification Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119654>

Gompertz, B., 1825. On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 115, 513e583. <https://doi.org/10.1098/rstl.1825.0026>

Gundry, P. M., & Tompkins, F. C. (1960). Chemisorption of gases on metals. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 14(3), 257–291. <https://doi.org/10.1039/qr9601400257>

Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Mohan, D., Sharma, S., 1997. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Management*, 17, 517–522.

Haro, Nathalia K., Del Vecchio, P., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2017). Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. *Journal of Cleaner Production*, 154, 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.217>

Haro, Nathalia Krummenauer, Dávila, I. V. J., Nunes, K. G. P., de Franco, M. A. E., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2021). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. *Applied Water Science*, 11(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01346-5>

Hastings, W. (1970). Monte Carlo Sampling Methods using Markov Chains and their Applications, *Biometrika*, 57, 97-109.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, p. 5-17.

Hernando, M. D., Mezcua, M., Fern, A. R., & Barcel, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99, 225–243.

Ho, Y. S.; McKay, G. (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources. *Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3-4, p. 171-193.

Hu, Q., Xie, Y., & Zhang, Z. (2020). Modification of breakthrough models in a continuous-flow fixed-bed column: Mathematical characteristics of breakthrough curves and rate profiles. *Separation and Purification Technology*, 238(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116399>

Inglezakis, V. J.; Fyrillas, M. M.; Park, J. (2018). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of hazardous materials*, v. 367, n. 5, p. 224-245.

Jimenez, R. S., Bosco, S. M., Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738.

Jorge, I. R., Tavares, F. P., Santos, K. G. (2015). Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. In: *Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, São Paulo.

Juela, D., Vera, M., Cruzat, C., Alvarez, X., & Vanegas, E. (2021). Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Chemosphere*, 280, 130687. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130687>

Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.

Kaur, H., Bansiwai, A., Hippargi, G., & Pophali, G. R. (2018). Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated

carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20473–20485. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0054-7>

Konishi, S., & Kitagawa, G. (2008). *Information Criteria and Statistical Modeling. In The Elements of Statistical Learning* (Vol. 27, Issue 2). Springer.

Kullback, S. and Leibler, R. A. (1951). On information and sufficiency. *Annals of Mathematical Statistics*, 22, 79–86.

Kumara, N. T. R. N., Hamdan, N., Petra M I., Tennakoon, K. U., Ekanayake, P. (2014). Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Chemistry*, p. 1-6.

Küster, A., & Adler, N. (2014). *Pharmaceuticals in the environment : scientific evidence of risks and its regulation. Philosophical Transactions of The Royal Society B*, 369, 1–8.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39.

Langmuir, I. (1916). The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *The Journal of the American Chemical Society*, 38(6), 1145–1156. <https://doi.org/10.5840/newscholas19326349>

Leung, H. W., Jin, L., Wei, S., Tsui, M. M. P., Zhou, B., Jiao, L., Cheung, P. C., Chun, Y. K., Murphy, M. B., & Lam, P. K. S. (2013). Pharmaceuticals in tap water: Human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. *Environmental Health Perspectives*, 121(7), 839–846. <https://doi.org/10.1289/ehp.1206244>

Licona, K. P. M., Geaquinto, L. R. d. O., Nicolini, J. V., Figueiredo, N. G., Chiapetta, S. C., Habert, A. C., & Yokoyama, L. (2018). Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. *Journal of Water Process Engineering*, 25(August), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002>

Lim, A. P., & Aris, A. Z. (2014). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 87, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.019>

Lima, A. C. A. (2009). *Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado*. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Sodré, F. F., Almeida, F. V., Santana, J. S., Canela, M. C., Nunes, C. R. O., Bichinho, K. M., & Severo, F. J. R. (2016). A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 572, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5ª edição [s.l.] McGraw-Hill International Editions.

McKay, G. (1996). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press.

Melo, D. Q., Neto, V. O. S., Oliveira, J. T., Barros, A. L., Gomes, E. C. C., Raulino, G. S. C., Longuinotti, E., & Nascimento, R. F. (2013). Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(3), 798–806. <https://doi.org/10.1021/je3013364>

Melo, L. L. A., Ide, A. H., Duarte, J. L. S., Zanta, C. L. P. S., Oliveira, L. M. T. M., Pimentel, W. R. O., & Meili, L. (2020). Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 27048–27060. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09053-z>

Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. and Teller, E. (1953) Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1087-1092. <http://doi.org/10.1063/1.1699114>

Miège, C., Choubert, J.-M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. (2009). Le devenir des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration d'eaux usées. Une synthèse de la littérature. *Technique Science et Méthode*, v.11, p.75–94.

Mondal, S., Aikat, K., & Halder, G. (2016). Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. *In Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 4, Issue 1, pp. 488–497). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.005>

Montagner, C. C., & Jardim, W. F. (2011). Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(8), 1452–1462.

Montanher, S. F., Oliveira, E. A., Rollemberg, M. C., Lewinsky, A. A. (2007). Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova Science Publishers*, p. 51–78.

Moreira, O., Jr, C., Matos, I., Maria, I., Arroyo, P. A., Antônio, E., Angélica, M., Dornellas, S., Química, D. D. E., Maringá, U. E. De, & Colombo, A. (2015). Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93, p. 68–77. <https://doi.org/10.1002/cjce.22104>

Moreira, S. A. (2008). *Adsorção íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

Moreira, S. A., Melo, D. Q., Lima, A.C. A., Sousa, F. W., Oliveira, A.G., Oliveira, A. H. B., Nascimento, R.F. (2016). Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n.22, p. 10462- 10475. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355>

Ms, Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011 - procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, *in: M.D. SAÚDE (Ed.)*, Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011, Brasília, DF, Brasil, 2011.

Naja, G.; Volesky, B. (2006). Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environmental science & technology*, v. 40, n. 12, p. 3996-4003.

Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., & Raulino, G. S. C. (2020). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. In *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária, 2ª Ed., Fortaleza.

Naveira-Cotta, C. P. (2009). *Problemas Inversos De Condução De Calor Em Meios Heterogêneos: Análise Teórico-Experimental Via Transformação Integral, Inferência Bayesiana E Termografia Por Infravermelho*. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Oladipo, A. A., Gazi, M. (2015). Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. e81–e91.

Oliveira, C. (2003). *Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil "remazol black B" sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal De Pernambuco (UFPE), Recife, 2003.

Oliveira, F. F., Moura, K. O., Costa, L. S., Vidal, C.B.; Loiola, A.R., Nascimento, R.F. (2020). Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. *ACS Omega*, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357. doi: 10.1021/acsomega.9b03537

Oliveira, F. M. de, Melo, E. I. de, Sousa, P. A. R., & Coelho, L. M. (2017). Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. *Tecnologias Em Pesquisa: Ciências Exatas e Biológicas*, April, 27–42. <https://doi.org/10.5151/9788580392326-02>

Oliveira, M. F., da Silva, M. C. G., Vieira, M. G. A. (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-Iodo bentonite. *Applied Clay Science*, v. 168, p. 366-373.

Orlande, H. R. B., Fudym, O., Maillet, D., & Cotta, R. M. (2011). Problemas Inversos em Transferência de Calor. In *Algoritmos Evolutivos (CRC Press)*. Boca Raton.

Ortiz, N. (2000). *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu+2, Pb+2, Ni+2 e Cd+2 em solução*. Tese de doutorado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil.

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, p. 1-17.

Pereira, C. D., Maranhão, L. A., Cortez, F. S., Pusceddu, F. H., Santos, A. R., Ribeiro, D. A., Cesar, A., & Guimarães, L. L. (2016). Science of the Total Environment Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, 548–549, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>

Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41(4), 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00406-2)

Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. (1997). *Chemical Engineers' Handbook*. 7ª edição ed. [s.l.] McGraw-Hill, v. 27.

Pilli, S. R., Goud, V. V., & Mohanty, K. (2012). Biosorption of Cr(VI) on immobilized *Hydrilla verticillata* in a continuous up-flow packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Desalination and Water Treatment*, 50(1–3), 115–124. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708555>

Pivarčiová, L., Krajňák, A., Roskopfová, A., Galamboš, M., & Rajec, P. (2015). Adsorption of nickel on andesitic bentonite Lieskovec. *J Radioanal Nucl Chem*, 304, 851–858.

Portinho, R., & Zanella, O. (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *J. Environ. Manage*, 202, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>

Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M., Mahvi, A. H. (2019). Fixed bed adsorption column studies and models for removal of ibuprofen from aqueous solution by strong adsorbent Nano-clay composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 17, p. 753-765.

Ramos, J. E. T. (2008). *Estudo de Equilíbrio e Cinética de Adsorção em Resinas de Troca Iônica Aplicado à Separação Cromatográfica Contínua de Frutose e Glicose do Xarope de Caju*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

Redlich, O. J., & Peterson, D. L. (1958). A USEFUL ADSORPTION ISOTHERM. *J Physical Chem*, 63, 1024–1026.

Regalbuto, J. R.; Robles, J. O. *The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation*. Chicago: [s.n.].

Rodrigues, K. L. T., Sanson, A. L., Quaresma, A. D. V., Gomes, R. D. P., Silva, G. A., & Afonso, R. J. C. F. (2014). Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. *Microchemical Journal*, 117, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.017>

Roostaei, N., & Tezel, F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70(2), 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>

Rosset, M., Sfreddo, L. W., Perez-Lopez, O. W., & Féris, L. A. (2020). Effect of concentration in the equilibrium and kinetics of adsorption of acetylsalicylic acid on ZnAl layered double hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103991. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103991>

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons.

Santana, G.B., Nóbrega, D. C., Oliveira, J. T., Martins, I. A., Nascimento, R.F., Vidal, C. B. (2020). Aplicação da semente de moringa (*Moringa oleífera*) como coagulante natural no tratamento de efluente de indústria de tintas no Ceará. *Revista Tecnologia (UNIFOR)*, v. 41, n.1, p. 1-17. doi: <http://dx.doi.org/10.5020/23180730.2020.9889>

Sarma, G. K.; Gupta, S. S; Bhattacharyya, K. G. (2019). Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 7, p. 6245-6278.

Schwarz, G. (1978). *Estimating the dimension of a model*. *Annals of Statistics*, 6, 461–464.

Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P. V. R., & Velan, M. (2006). Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.014>

Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.*, 16, 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2012a). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>

Sotelo, José L., Rodríguez, A. R., Mateos, M. M., Hernández, S. D., Torrellas, S. A., & Rodríguez, J. G. (2012b). Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 47(7), 640–652. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>

Sotelo, José Luis, Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2013). Adsorption of Carbamazepine in Fixed Bed Columns: Experimental and Modeling Studies. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 48(17), 2626–2637. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.808215>

Sotelo, José Luis, Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 240, 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094>

Sousa, F. W., Moreira, S. A., Oliveira, A. G., Cavalcante, R. M., Nascimento, R. F., Rosa, M. F., 2007. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, 30, 1153–1157.

Spall, J. C. (2003). Estimation via Markov chain Monte Carlo. *Proceedings of the American Control Conference*, 4(April), 2559–2564. <https://doi.org/10.1109/acc.2002.1025170>

Sperling M.V. (2016). Bank (Ed.), *Urban wastewater treatment in Brazil*.

Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., & Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water- treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>

Starling, M. C. V. M., Amorim, C. C., & Leão, M. M. D. (2019). Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 372(April 2018), 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

Stewart, M., Olsen, G., Hickey, C. W., Ferreira, B., Jelić, A., Petrović, M., & Barcelo, D. (2014). A survey of emerging contaminants in the estuarine receiving environment around Auckland, New Zealand. *Science of the Total Environment*, 468–469, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.039>

Stuart, A. M. (2010). *Inverse problems : A Bayesian perspective (Acta Numer)*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/S0962492910000061>

Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R., Rodrigues, S. V., & Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro , Brazil. *The Science of the Total Environment* 225, 225, 135.141.

Sunseri, I., Hart, J., Van Bloemen Waanders, B., & Alexanderian, A. (2020). Hyper-differential sensitivity analysis for inverse problems constrained by partial differential equations. *Inverse Problems*, 36(12). <https://doi.org/10.1088/1361-6420/abaf63>

Taylor, H. A., & Thon, N. (1952). *Kinetics of Chemisorption*. 697(4).

Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1664–1666.

Thorn, C. F., Aklillu, E., McDonagh, E. M., Klein, T. E., & Altman, R. B. (2012). PharmGKB summary: Caffeine pathway. *Pharmacogenetics and Genomics*, 22(5), 389–395. <https://doi.org/10.1097/FPC.0b013e3283505d5e>

Tozzo-Martins, A. B., & Silva, E. A. A. (2007). *Entendendo a Inferência Bayesiana: Métodos Computacionais Intensivos*. <http://leg.est.ufpr.br/lib/exe/fetch.php/pessoais:edson:arquivos:mci.pdf>

Tran, H. N., You, S., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, v. 120, p. 88-116.

Vafakhah, S., Bahrololoom, M. E., & Saeedikhani, M. (2016). Adsorption Kinetics of Cupric Ions on Mixture of Modified Corn Stalk and Modified Tomato Waste. *Journal of Water Resource and Protection*, 08(13), 1238–1250. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.813095>

Vecchio, P., Haro, N. K., Souza, F. S., Marcílio, N. R., & Féris, L. A. (2019). Ampicillin removal by adsorption onto activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Science and Technology*, 79(10), 2013–2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.205>

Vidal, C. B.; Raulino, G.S.C.; Luz, A. D.; Luz, C.; Nascimento, R.F.; Keukeleire, D. (2014). Experimental and Theoretical Approach to Multicomponent Adsorption of Selected Aromatics on Hydrophobically Modified Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, p. 282-288.

Vieira, A. P., Santana, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H. A. S., Chaves, J. A. P., de Melo, J. C. P., da Silva Filho, E. C., & Airoidi, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1272–1278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>

Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, v. 270, p. 135-142.

Wang, J.-W., Lai, S.-P., Eswaraiah, C., Pattle, K., Francesco, J. Di, Johnstone, D., Koch, P. M., Liu, T., Tamura, M., Furuya, R. S., Onaka, T., Ward-Thompson, D., Soam, A., Kim, K.-T., Lee, C. W., Lee, C.-F., Mairs, S., Arzoumanian, D., Kim, G., ... Zhu, L.

(2019). JCMT BISTRO Survey: Magnetic Fields within the Hub-filament Structure in IC 5146. *The Astrophysical Journal*, 876(1), 42. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab13a2>

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E. (2005). *Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes* (pp. 6649–6663).

Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*. 1ª edição. Hubert & Co, Berlin, Boston.

Xiaoyi, W. (2014). *Efficiency of activated carbon adsorption in removal of selected pharmaceuticals from water..* In School of Civil and Environmental Engineering.

Xu, Z., Cai, J. G., & Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 14(3), 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

Yan, G., & Viraraghavan, T. (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78, 243–249. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00020-7)

Yoon, Y.H., & Nelson, J.H. (1984). Application of gas adsorption kinetics i. a theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509–516.

Zeldowitsch, J. (1934). *Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO na MnO₂*, *Acta Physicochim.* URSS 1, p. 364–449.

Zwiernerf, C., Frimmel, H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1881-1885.