

APLICAÇÃO DA TÉCNICA BAYESIANA PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELOS DE ISOTERMAS MULTICOMPONENTES: ADSORÇÃO DE NI, CD E CO

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.569112531035>

Data de aceite: 17/09/2025

Waldecléia Queiroz da Costa

Faculdade de Biotecnologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

João Victor Tovany Soares da Silva

Faculdade de Biotecnologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

Matheus Bastos do Carmo

Faculdade de Biotecnologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

Miguel Fernando Saraiva Maia

Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

Haianny Beatriz Saraiva Lima

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

Ana Paula Souza de Sousa

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

Diego Cardoso Estumano

Laboratório de Biologia Computacional, Centro de Computação de Alto Desempenho, Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 66075-110, Brasil

RESUMO: Este estudo tem como objetivo estimar os parâmetros de modelos de isotermas multicomponentes por meio de uma abordagem bayesiana utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Foram utilizados os modelos de Langmuir Estendido, Langmuir Estendido Modificado, Langmuir-Freundlich e Freundlich Estendido e aplicados para apresentar a adsorção competitiva de metais pesados (Cd^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) em nanotubos de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Foram analisados dados experimentais de dois sistemas binários (Cd–Ni e Co–Ni). A estimação bayesiana via MCMC permitiu a incorporação de conhecimento prévio e das incertezas experimentais, fornecendo intervalos de credibilidade para os parâmetros das isotermas. Entre os modelos avaliados, o Langmuir Estendido apresentou o melhor desempenho, com os menores valores do Critério de Informação

Bayesiano (BIC), equilibrando precisão preditiva e simplicidade do modelo. Contudo, o modelo de Freundlich Estendido foi o que **menos se ajustou aos dados** entre os quatro modelos avaliados, devido à **alta complexidade do modelo**, que possui muitos parâmetros a serem ajustados. Os resultados ressaltaram a eficácia das técnicas de simulação bayesianas na modelagem da adsorção competitiva, oferecendo uma base estatística consistente para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes multicomponentes.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção em batelada; Metropolis-Hastings; MCMC; Metais pesados.

APPLICATION OF THE BAYESIAN TECHNIQUE FOR ESTIMATION OF PARAMETERS OF MULTICOMPONENT ISOTHERM MODELS: ADSORPTION OF NI, CD AND CO

ABSTRACT: This study aims to estimate the parameters of multicomponent isotherm models through a Bayesian approach using the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method. The Extended Langmuir, Modified Extended Langmuir, Langmuir-Freundlich, and Extended Freundlich models were applied to describe the competitive adsorption of heavy metals (Cd^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+}) on maghemite nanotubes ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Experimental data from two binary systems (Cd–Ni and Co–Ni) were analyzed. Bayesian estimation via MCMC allowed the incorporation of prior knowledge and experimental uncertainties, providing credibility intervals for the isotherm parameters. Among the evaluated models, the Extended Langmuir showed the best performance, with the lowest Bayesian Information Criterion (BIC) values, balancing predictive accuracy and model simplicity. However, the Extended Freundlich model presented the poorest fit to the data among the four evaluated models, due to its high complexity and large number of adjustable parameters. The results highlight the effectiveness of Bayesian simulation techniques in modeling competitive adsorption, offering a consistent statistical basis for the design of multicomponent effluent treatment systems.

KEYWORDS: Batch adsorption; Metropolis-Hastings; MCMC; Heavy metals.

INTRODUÇÃO

A crescente presença de poluentes emergentes, como agrotóxicos e fármacos, em corpos hídricos e até mesmo em água tratada tem gerado sérias preocupações ambientais, principalmente pela ineficiência das estações convencionais de tratamento em remover essas substâncias. Esses compostos apresentam alto potencial tóxico e estão associados a efeitos adversos no ambiente aquático e na saúde humana, incluindo toxicidade, resistência bacteriana, genotoxicidade e distúrbios endócrinos. Diante desse cenário, a adsorção se destaca como uma técnica eficiente, de baixo custo, fácil operação e elevada capacidade de remoção de contaminantes em baixas concentrações, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuais (Chiavelli *et al.*, 2019; Dembogurski, 2019).

Contudo, a maioria dos estudos em adsorção se concentra em sistemas monocomponentes, enquanto sistemas reais, como efluentes hospitalares e sistemas de esgoto, envolvem a presença simultânea de múltiplos contaminantes que competem por sítios ativos nos adsorventes. Portanto, o estudo da adsorção multicomponente é

essencial para representar de forma mais realista esses ambientes (Pauletto *et al.*, 2021). Modelos de isotermas multicomponentes têm sido desenvolvidos a partir de modelos monocomponentes com o objetivo de descrever o equilíbrio competitivo entre os adsorvatos e fornecer estimativas de parâmetros difíceis de obter experimentalmente (Girish, 2017).

Entretanto, abordagens tradicionais como regressão linear e não linear apresentam limitações importantes, pois não consideram as incertezas envolvidas e podem gerar estimativas de parâmetros fisicamente incoerentes (Laureano-Anzaldo *et al.*, 2021). Nesse contexto, métodos bayesianos surgem como alternativas consistentes, permitindo a incorporação do conhecimento prévio e das incertezas nos dados experimentais para a estimativa mais realista dos parâmetros de modelos isotérmicos multicomponentes.

Desse modo, este trabalho teve como objetivo estimar os parâmetros de modelos de isotermas multicomponentes através da abordagem bayesiana utilizando o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), bem como avaliar o desempenho dos modelos com base no Critério de Informação Bayesiana (BIC), afim de identificar o que melhor representa os dados experimentais.

METODOLOGIA

A investigação é baseada no estudo de Amrutha *et al.* (2023) que abordam a adsorção competitiva de metais pesados utilizando nanotubos de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como adsorvente, considerando dois sistemas binários: Co–Ni e Cd–Ni. Os modelos avaliados no estudo presente foram Langmuir Estendido, Langmuir Estendido Modificado, Langmuir-Freundlich e Freundlich Estendido. Os parâmetros estimados via MCMC contribuem para uma melhor compreensão da dinâmica de adsorção, oferecendo subsídios para projetos de sistemas de tratamento de efluentes.

A adsorção multicomponente é essencial no estudo da remoção de contaminantes, pois envolve interações complexas entre diferentes poluentes (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). À medida que o número de contaminantes no sistema aumenta, o equilíbrio se torna mais complexo, exigindo experimentação adicional. Modelos de isotermas multicomponentes são efetivamente utilizados para a combinação de poluentes. Quatro isotermas multicomponentes são apresentadas na Tabela 1, juntamente com as equações não lineares e suas significâncias.

MODELOS	EQUAÇÕES	PARÂMETROS	HIPÓTESES	REFERÊNCIAS
Langmuir Estendido	$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_{e,j}}$	<ul style="list-style-type: none"> - Constante de afinidade (L/mg); - Capacidade máxima de adsorção (mg/g). 	<ul style="list-style-type: none"> - Assume competição direta pelos mesmos sítios ativos. - A superfície é homogênea e há monolaminaridade de adsorção. 	Markhan e Benton (1931)
Langmuir Estendido Modificado	$q_{e,1} = \frac{K_1(q_{max,1} - q_{max,2})C_{e,1}}{1 + K_1 C_{e,1}}$ $+ \frac{K_1 q_{max,2} C_{e,1}}{1 + K_1 C_{e,1} + K_2 C_{e,2}}$ $q_{e,2} = \frac{K_2 q_{max,2} C_{e,2}}{1 + K_1 C_{e,1} + K_2 C_{e,2}}$	<ul style="list-style-type: none"> - Constante de afinidade (L/mg); - Capacidade máxima de adsorção (mg/g). 	<ul style="list-style-type: none"> - Considera que cada componente tem diferentes capacidades máximas de adsorção, o que afeta a competição. 	Jain e Snoeyink, (1973)
Freundlich Estendido	$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{\frac{1}{n_1}}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_1}}$ $q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{\frac{1}{n_2}}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,1}^{z_2}}$	<ul style="list-style-type: none"> - Constante de afinidade (mg/g)/(mg/L)^{1/n_i}; - Intensidade da adsorção (adimensional); , , - obtidos por regressão não-linear (adimensionais). 	<ul style="list-style-type: none"> - Baseia-se na consideração de que há uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente. 	Padilla-Ortega <i>et al.</i> (2013)
Langmuir-Freundlich	$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_i C_{e,i}^{\left(\frac{1}{n_i}\right)}}{1 + \sum_{i=1}^{nc} K_i C_{e,i}^{\left(\frac{1}{n_i}\right)}}$	<ul style="list-style-type: none"> - Constante de afinidade (L/mg); - Capacidade máxima de adsorção (mg/g). - parâmetro de heterogeneidade (adimensional). 	<ul style="list-style-type: none"> - Combina as ideias da Langmuir (capacidade máxima) com a heterogeneidade da Freundlich; - Representa bem superfícies com heterogeneidade intermediária. 	Costa <i>et al.</i> (2019)

Tabela 1 – Resumo dos modelos de Isotermas Multicomponentes utilizados no trabalho

MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV (MCMC)

No contexto da inferência bayesiana, métodos de amostragem como o MCMC são muito utilizados para estimar distribuições a posteriori de parâmetros em modelos complexos como as isotermas multicomponentes. Dentre os algoritmos MCMC, o Metropolis-Hastings geralmente é o mais utilizado (Orlande *et al.*, 2011). A implementação do algoritmo Metropolis-Hastings começa com a seleção de uma distribuição proposta $r(\theta^*, \theta^{(t-1)})$ que é usada para desenhar um novo estado candidato θ^* , dado o estado atual θ^t da cadeia de Markov. Uma vez selecionada a distribuição da proposta, o algoritmo de amostragem Metropolis-Hastings pode ser implementado de acordo com as seguintes etapas:

1. Amostragem de um ponto candidato θ^* da distribuição proposta $r(\theta^*, \theta^{(t-1)})$.
2. Calcula-se o fator de aceitação a partir da Equação 1:

$$AF = \left[1, \frac{\pi(Y)r(\theta^{(t-1)}, \theta^*)}{\pi(Y)r(\theta^*, \theta^{(t-1)})} \right]$$

3. Gera-se um valor aleatório U que seja uniformemente distribuído em (0,1).

4. Se $U \leq AF$ defina $\theta^t = \theta^*$. Caso contrário, $\theta^t = \theta^{(t-1)}$.
5. Registra-se o estado atual.
6. Retorna-se ao passo 1 e repete-se até que as amostras a posteriori requerida sejam obtidas.

Consequentemente, uma sequência é gerada para descrever a distribuição posterior e a inferência sobre esta distribuição é alcançada a partir da inferência nas amostras $\{\theta^{(1)}, \theta^{(2)}, \dots, \theta^{(n)}\}$. Contudo, nota-se que os valores de $\theta^{(i)}$ devem ser ignorados enquanto a cadeia não convergiu para o equilíbrio (o período de *burn-in*). Neste trabalho a proposta foi tomada como um passeio aleatório na forma:

$$\theta^* = \theta^{(t-1)} + w \theta^{(t-1)} \varepsilon \quad (2)$$

Onde ε é um vetor aleatório com distribuição normal padrão, ou seja, $\varepsilon \sim N(0,1)$.

CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO BAYESIANO (BIC)

Crítérios de seleção de modelo como o BIC é utilizado para selecionar modelos em diversas áreas. Este critério também é conhecido como Critério de Schwarz, foi proposto por Schwarz (1978) sendo assim chamado porque Schwarz deu um argumento bayesiano para comprová-lo. O BIC leva em consideração tanto a qualidade do ajuste quanto a simplicidade do modelo. O objetivo é evitar o sobreajuste, onde um modelo muito complexo pode ajustar-se bem aos dados de treinamento, mas não generaliza bem para novos dados. Segundo Konishi e Kitagawa (2008) o critério de informação bayesiana pode ser obtido de acordo com a Equação 3:

$$BIC = -2 + k \log n \quad (3)$$

Em que $L(\hat{\theta})$ é a função da verossimilhança maximizada, k é o número de parâmetros a serem estimados e n é número de observações da amostra. Um modelo com um BIC menor é preferido. Ele tende a selecionar modelos mais simples em comparação com outro critério popular, o Critério de Informação de Akaike (AIC), porque a penalização por complexidade é maior no BIC. Sendo o BIC uma ferramenta útil para equilibrar a precisão do modelo com a simplicidade, ajudando a escolher um modelo que generalize bem para novos dados.

Todos os cálculos e gráficos apresentados neste estudo foram elaborados por meio do software MATLAB, devido à sua capacidade de lidar com operações numéricas complexas e gerar visualizações precisas dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os quatro modelos de isotermas multicomponentes foram utilizados para modelar o sistema de adsorção binário de cádmio-níquel e cobalto-níquel. As isotermas são representadas pelas equações previamente fornecidas. Os parâmetros são determinados através de equações não linearizadas, o que diminui os erros. As Tabelas 2-4 mostram as médias para cada parâmetro estimado dos quatro modelos e o intervalo de credibilidade (I.C) a 95%. As estimativas iniciais começam com o dobro dos valores de referência.

Sistemas	Parâmetros	Langmuir Estendido		Langmuir Estend. Modif.	
		Média	I.C.	Média	I.C.
Co-Ni	q_{\max} (mg/g)	124,11	(117,09; 130,07)	116,72	(112,34; 123,20)
		142,09	(123,72; 163,65)	112,27	(105,75; 123,09)
	K (L/mg)	0,0045	(0,0040; 0,0051)	0,0050	(0,0046; 0,0056)
		0,0040	(0,0032; 0,0050)	0,0058	(0,0054; 0,0062)
Cd-Ni	q_{\max} (mg/g)	166,58	(146,81; 185,73)	132,03	(126,01; 141,87)
		143,96	(137,29; 152,48)	125,31	(115,59; 134,32)
	K (L/mg)	0,0027	(0,0023; 0,0033)	0,0036	(0,0031; 0,0043)
		0,0032	(0,0028; 0,0035)	0,0043	(0,0038; 0,0047)

Tabela 2 – Estimativas dos parâmetros dos modelos: Langmuir Estendido e Langmuir Estendido Modificado

Fonte: Autora, 2025.

No sistema binário Cobalto-Níquel (Co-Ni), o níquel demonstrou maior q_{\max} no modelo Langmuir Estendido (142,09 mg/g), indicando maior afinidade pelos nanotubos de maghemita. No entanto, no modelo modificado, os valores de q_{\max} para ambos os metais diminuíram (níquel para 112,27 mg/g e cobalto para 116,72 mg/g), evidenciando o impacto da competição nos sítios de adsorção. As constantes de afinidade (K_L) ligeiramente maiores no modelo modificado sugerem sensibilidade à presença do outro componente.

No sistema Cádmio-Níquel (Cd-Ni), o cádmio manteve os maiores valores de q_{\max} , atingindo 166,58 mg/g no modelo Langmuir Estendido e 132,03 mg/g no modificado. Apesar da boa capacidade de adsorção do níquel, seus valores foram inferiores aos do cádmio, indicando que este último é o metal preferencialmente adsorvido entre os analisados.

Sistemas	Parâmetros	Langmuir-Freundlich	
		Média	I.C.
Co-Ni	q_{\max} (mg/g)	135,93	(120,41; 155,21)
		206,51	(175,84; 232,77)
	K (L/mg)	0,0064	(0,0052; 0,0073)
		0,0046	(0,0041; 0,0050)
	N	2,0959	(1,8238; 2,4687)
		2,2665	(1,8320; 2,7428)
Cd-Ni	q_{\max} (mg/g)	212,00	(195,22; 243,35)
		152,80	(130,87; 197,65)
	K (L/mg)	0,0020	(0,0017; 0,0023)
		0,0051	(0,0040; 0,0060)
	N	1,1481	(0,8363; 1,6937)
		1,9570	(1,6791; 2,4367)

Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich

Fonte: Autora, 2025.

No sistema Cobalto-Níquel (Co-Ni), o níquel novamente demonstrou um q_{\max} superior (206,51 mg/g) em comparação ao cobalto (135,93 mg/g), reforçando a sua maior capacidade de adsorção. As constantes de afinidade foram próximas, e o parâmetro n , que está associado à intensidade e favorabilidade do processo de adsorção, bem como à heterogeneidade da superfície do adsorvente, indicou um comportamento ligeiramente mais favorável para o níquel (2,27) do que para o cobalto (2,10). Valores de $n > 1$ indicam adsorção favorável, sugerindo que os sítios ativos possuem energias de adsorção relativamente uniformes. Por outro lado, valores próximos de 1 indicam uma adsorção quase linear, e valores menores que 1 revelam um processo menos favorável e uma superfície mais heterogênea (Foo *et al*, 2010).

No sistema Cádmiio-Níquel (Cd-Ni), o cádmio apresentou o maior q_{\max} entre todos os pares analisados (212,00 mg/g), indicando uma forte interação com o adsorvente. No entanto, o parâmetro n para o cádmio (1,15) foi significativamente menor que o do níquel (1,96). Isso sugere que, apesar da alta capacidade de adsorção, o processo para o cádmio é mais heterogêneo e menos favorável, evidenciando a complexidade da competição iônica em sistemas binários (Foo *et al*, 2010).

Sistemas	Parâmetros	Freundlich Estendido	
		Média	I.C.
Co-Ni	K_F (mg/g)/ (mg/L) ^{1/n}	6,39	(5,50; 7,57)
		5,65	(3,95; 8,35)
	Y	3,00	(2,46; 3,35)
		2,70	(2,27; 3,34)
	X	0,36	(0,29; 0,43)
		0,47	(0,45; 0,51)
	Z	0,16	(0,15; 0,18)
		0,0017	(0,0014; 0,0021)
N	5,94	(5,14; 6,80)	
	3,02	(2,45; 3,98)	
Cd-Ni	K_F (mg/g)/ (mg/L) ^{1/n}	6,98	(3,89; 7,49)
		6,82	(4,76; 9,73)
	Y	3,92	(3,00; 5,06)
		2,23	(1,95; 2,74)
	X	0,63	(0,58; 0,68)
		0,43	(0,38; 0,49)
	Z	0,109	(0,100; 0,125)
		0,004	(0,003; 0,004)
N	6,56	(5,07; 7,48)	
	3,21	(2,58; 4,20)	

Tabela 4 - Estimativas dos parâmetros do modelo Freundlich Estendido

Fonte: Autora, 2025.

No sistema Cobalto-Níquel (Co-Ni), observou-se uma inversão do padrão anterior: o cobalto exibiu valores ligeiramente maiores para a constante de Freundlich ($K_F=6,39$) e o expoente n (5,94) em comparação ao níquel ($K_F = 5,65$; $n = 3,02$). Isso sugere uma maior intensidade de adsorção para o cobalto, porém, a interpretação desse dado deve ser cautelosa. Modelos como o de Freundlich têm parâmetros ajustados por regressão, e quando há muitos parâmetros no modelo ou quando os dados experimentais têm poucos pontos ou alta variabilidade, as estimativas podem ficar instáveis. Isso significa que a diferença observada entre cobalto e níquel pode não ser estatisticamente significativa ou pode ser sensível a pequenas mudanças nos dados (Tran et al., 2017).

Para o sistema Cádmiio-Níquel (Cd-Ni), o cádmio novamente demonstrou maior K_F (6,98) e n (6,56), consistentemente com os outros modelos, sugerindo uma forte afinidade pelo adsorvente. O níquel, apesar de apresentar bom desempenho ($K_F = 6,82$), mostrou um valor de n menor (3,21), indicando maior heterogeneidade em seu processo de adsorção.

Em geral, apesar da complexidade e da quantidade de parâmetros ajustados, o modelo Freundlich Estendido não proporcionou os melhores resultados preditivos para os

dados analisados. Seus intervalos de credibilidade foram mais amplos e os ajustes obtidos foram inferiores aos dos demais modelos, isto se confirma ao analisar o BIC.

A Tabela 5 apresenta os resultados da seleção de modelo com base no BIC (Critério de Informação Bayesiano) onde este combina qualidade do ajuste com a simplicidade do modelo. Valores menores indicam melhor desempenho.

Modelos	BIC	
	Co-Ni	Cd-Ni
Langmuir Estendido	43,15	41,93
Langmuir Estendido Modificado	43,19	42,93
Langmuir-Freundlich	46,91	51,24
Freundlich Estendido	92,30	90,00

Tabela 5 – Seleção de modelos

Fonte: Autora, 2025.

A Tabela 5 evidencia que o modelo Langmuir Estendido foi o mais eficaz e confiável na modelagem dos dois sistemas binários. Ele apresentou os menores valores de BIC, indicando melhor equilíbrio entre ajuste e simplicidade. O modelo Langmuir Estendido Modificado também se mostrou competitivo, especialmente no sistema Cd-Ni, onde teve o menor BIC. Já o modelo Langmuir-Freundlich demonstrou bom desempenho em termos de ajuste, mas foi penalizado no BIC devido à maior complexidade.

Por fim, o modelo Freundlich Estendido, embora teoricamente mais flexível por incorporar parâmetros adicionais capazes de representar de forma mais detalhada a adsorção competitiva entre diferentes solutos, foi o menos eficiente, com maior número de parâmetros, grandes incertezas nas estimativas e os maiores valores de BIC. Isso mostra que modelos mais complexos não garantem melhor desempenho, especialmente quando o conjunto de dados é limitado, como neste estudo.

As Figuras 1, 2, 3 e 4 complementa e visualmente valida os resultados obtidos nas Tabelas 2, 3, 4 e 5, possibilitando uma interpretação mais intuitiva da qualidade do ajuste de cada modelo de isoterma aos dados experimentais. As figuras comparam os valores estimados da quantidade adsorvida (Q_e) com os dados experimentais em função da concentração em equilíbrio (C_e), para os sistemas binários Cobalto-Níquel (Co-Ni) e Cádmio-Níquel (Cd-Ni).

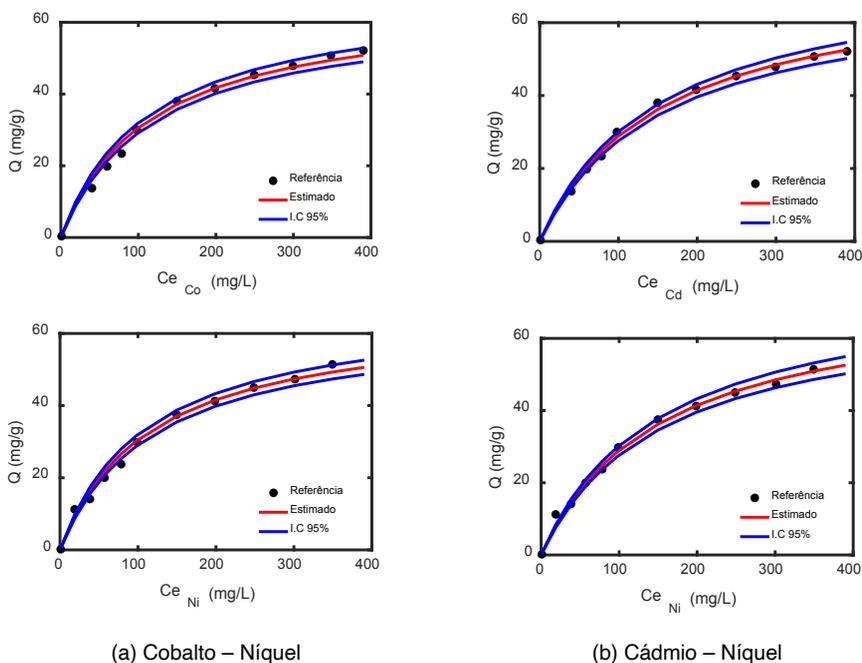
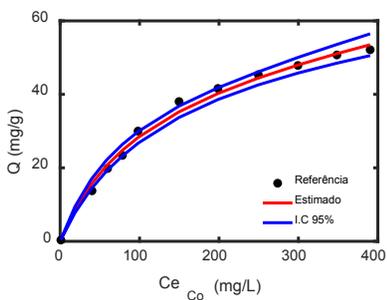


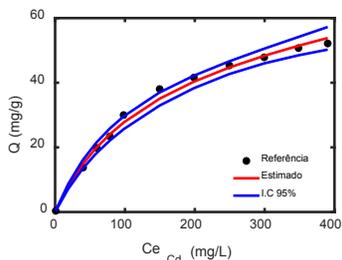
Figura 1 - Comparação entre dados estimados e medidos para o modelo de Langmuir Estendido para o sistema Co-Ni (a) e Cd-Ni (b)

Fonte: Autora, 2025.

A Figura 1 mostra um excelente ajuste entre os dados estimados e experimentais para os dois sistemas analisados. As curvas seguem com precisão o comportamento experimental das isotermas, indicando que o **modelo de Langmuir Estendido**, apesar de ser o mais simples devido a sua menor quantidade de parâmetros entre os avaliados, é eficaz em capturar os fenômenos de adsorção em sistemas binários. Esse desempenho é coerente com os resultados da **Tabela 2**, onde o modelo apresentou valores de q_{max} consistentes e intervalos de confiança estreitos, além de ter sido o modelo com **menor BIC** em todos os sistemas (conforme Tabela 5), demonstrando equilíbrio entre qualidade de ajuste e simplicidade.



(c) Cobalto - Níquel



(d) Cádmió – Níquel

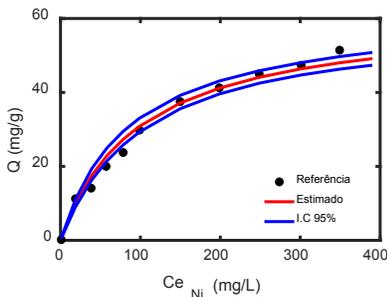
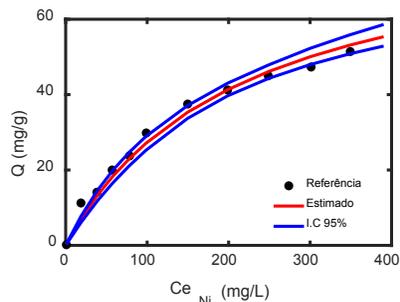
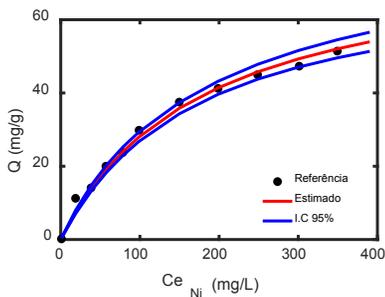
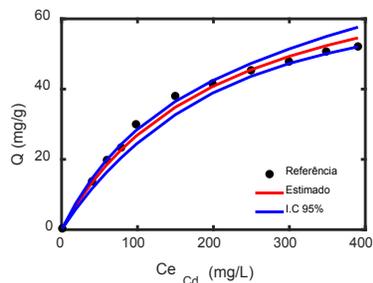
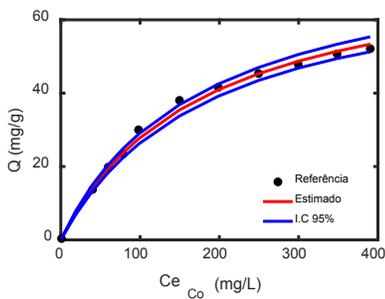


Figura 2 - Comparação entre dados estimados e medidos para o modelo de Langmuir Estendido Modificado para o sistema Co-Ni (c) e Cd-Ni (d)

Fonte: Autora, 2025.

A Figura 2 também mostra um bom ajuste entre as curvas estimadas e os dados experimentais. A performance do modelo é satisfatória, sendo ligeiramente inferior ao modelo de Langmuir Estendido em termos de BIC. Essa observação está alinhada com os resultados da Tabela 2, onde os valores de q_{\max} foram um pouco menores e os intervalos de credibilidade mais amplos, indicando maior sensibilidade à competição entre os adsorvatos. O modelo modificado se propõe a considerar explicitamente essa competição, e sua aplicação foi útil para evidenciar o impacto da diferença nas capacidades máximas de adsorção entre os componentes.



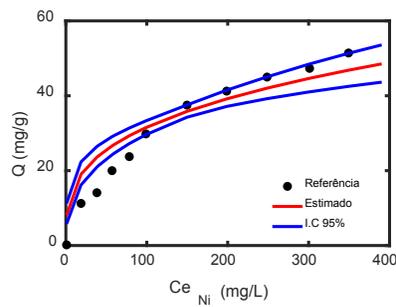
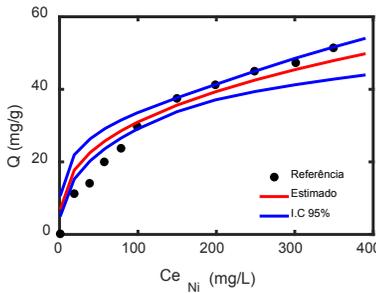
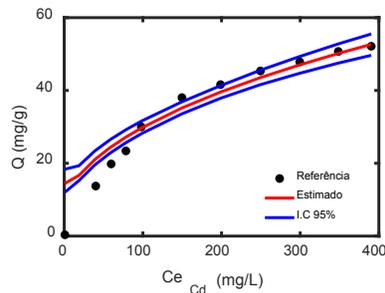
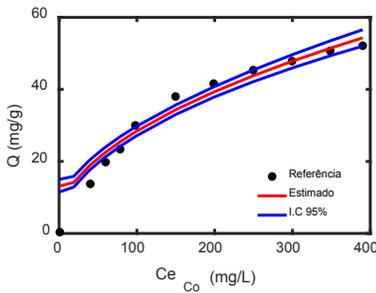
(e) Cobalto – Níquel

(f) Cádmio – Níquel

Figura 3 - Comparação entre dados estimados e medidos para o modelo de Langmuir-Freundlich para o sistema Co-Ni (e) e Cd-Ni (f)

Fonte: Autora, 2025

Na Figura 3, as curvas estimadas pelo modelo Langmuir-Freundlich seguem razoavelmente bem os dados experimentais, porém observa-se uma maior dispersão em comparação às Figuras 1 e 2, especialmente no sistema Cd-Ni. Isso sugere que, embora o modelo consiga representar a heterogeneidade dos sítios de adsorção, sua capacidade preditiva é inferior à dos modelos anteriores. Esse comportamento é coerente com os resultados apresentados na Tabela 3, em que os valores estimados de q_{\max} e n apresentaram maior variação, refletindo incertezas mais elevadas. Além disso, o modelo teve valores de BIC mais altos (Tabela 5), o que confirma um ajuste menos eficiente aos dados experimentais, apesar de ainda ser considerado aceitável.



(g) Cobalto - Níquel

(h) Cádmio – Níquel

Figura 4 - Comparação entre dados estimados e medidos para o modelo de Freundlich Estendido para o sistema Co-Ni (g) e Cd-Ni (h)

Fonte: Autora, 2025.

A Figura 4 mostra as curvas com maior divergência em relação aos dados experimentais, evidenciando que o modelo Freundlich Estendido foi o que menos se ajustou aos dados entre os quatro modelos avaliados. As curvas mostram maior dispersão e, em alguns casos, não acompanham adequadamente o comportamento esperado das isotermas. Essa limitação se deve, principalmente, à alta complexidade do modelo, que possui muitos parâmetros a serem ajustados, como confirmado na Tabela 4, e ao fato de o número de parâmetros se aproximar do número de pontos experimentais.

Isso resulta em grandes incertezas nas estimativas e um BIC extremamente elevado, quando o número de parâmetros de um modelo é muito próximo (ou igual) ao número de pontos experimentais, o modelo tem pouca liberdade para estimar cada parâmetro com precisão. Isso ocorre porque cada parâmetro precisa ser ajustado a partir dos dados, e quando há poucos pontos sobrando, as estimativas tornam-se instáveis e altamente sensíveis a pequenas variações nos dados (Konishi; Kitagawa, 2008). Portanto, apesar de teoricamente melhor para representar sistemas complexos, o modelo de Freundlich Estendido não apresentou desempenho satisfatório para os dados disponíveis neste estudo.

CONCLUSÃO

O presente estudo atingiu seu objetivo principal de estimar os parâmetros de modelos de isotermas multicomponentes utilizando a abordagem bayesiana via Método de Monte Carlo por Cadeia de Markov (MCMC), aplicando-os à modelagem da adsorção competitiva de metais pesados (Cd, Ni e Co) em nanotubos de maghemita. Dentre os quatro modelos avaliados, o modelo de Langmuir Estendido apresentou o melhor desempenho em termos de equilíbrio entre qualidade de ajuste e simplicidade, conforme indicado pelos menores valores do Critério de Informação Bayesiano (BIC).

A análise dos resultados revelou que o cádmio foi preferencialmente adsorvido no sistema Cd–Ni, enquanto o níquel se destacou no sistema Co–Ni. Modelos mais complexos, como o Freundlich Estendido, não apresentaram bom desempenho, sendo penalizados pelo BIC devido à elevada quantidade de parâmetros e à maior incerteza nas estimativas.

A abordagem bayesiana, combinada ao MCMC, demonstrou vantagens significativas ao permitir a incorporação de incertezas e conhecimento prévio, gerando intervalos de credibilidade confiáveis e estimativas mais realistas dos parâmetros, mesmo em sistemas complexos.

Dessa forma, o trabalho contribui para a área de adsorção ao demonstrar que técnicas de simulação baseadas em MCMC são ferramentas eficazes para representar e compreender a dinâmica dos sistemas multicomponentes, permitindo a obtenção de estimativas dos parâmetros de equilíbrio e fornecendo suporte a processos de tratamento de efluentes com diferentes contaminantes.

REFERÊNCIAS

AMRUTHA, Jeppu G. *et al.* Multi-component adsorption isotherms: review and modeling studies. **Environmental Processes**, v. 10, p. 38, 2023.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption processes for water treatment and purification. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. [S. l.]: [s. n.], 2017.

CHIAVELLI, G. R. H. *et al.* Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento, 2019.

COSTA, C. S. D. *et al.* Equilibrium study of binary mixture biosorption of Cr(III) and Zn(II) by dealginated seaweed waste: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28470–28480, 2019.

DEMBOGURSKI, L. S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 2019. 63 p.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GIRISH, C. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 10, p. 80-86, 2017.

JAIN, J. S.; SNOEYINK, V. L. Adsorption from bisolute systems on active carbon. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 45, n. 12, p. 2463–2479, 1973.

KONISHI, S.; KITAGAWA, G. **Information criteria and statistical modeling**. New York: Springer, 2008. 321 p.

LAUREANO-ANZALDO, C. M. *et al.* Synthesis of silanized chitosan anchored onto porous composite and its performance in fixed-bed adsorption of Cr(VI). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106353, 2021.

MARKHAM, E. C.; BENTON, A. F. The adsorption of gas mixtures by silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 1, p. 497–507, 1931.

ORLANDE, H.; FUDYM, F.; MAILLET, D.; COTTA, R. **Thermal measurements and inverse techniques**. Boca Raton: CRC Press, 2011.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535–546, 2013.

PAULETTO, P. S. *et al.* Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: isotherm and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 336, 2021.

SCHWARZ, G. Estimating the dimensional of a model. **Annals of Statistics**, Hayward, v. 6, n. 2, p. 461–464, mar. 1978.