

CAPÍTULO 10

APLICAÇÃO DO MÉTODO BAYESIANO FILTRO DE PARTÍCULAS PARA ESTIMATIVA DE CURVAS DE RUPTURA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.1351625170310>

Data de aceite: 18/09/2025

Miguel Fernando Saraiva Maia

Faculdade de Engenharia Química,
Instituto de Tecnologia, 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

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

Ana Paula Souza de Sousa

Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 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

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 aplicou um filtro de partículas bayesiano *Sampling Importance Resampling* (SIR) para modelar curvas de ruptura em leito fixo para diclofenaco, marbofloxacino, paracetamol e CO₂, integrando a cinética *Linear Driving Force* (LDF) e a isoterma de Langmuir, com validação experimental baseada em dados da literatura. A metodologia combina a discretização pelo Método das Linhas e a estimativa de parâmetros via função objetivo, revelando comportamentos distintos entre os adsorvatos. O CO₂ apresentou um equilíbrio entre convecção e difusão ($Pe \approx 15$) e uma alta capacidade de adsorção ($Q_{max} \approx 40$ mg/g), o paracetamol apresentou dominância do regime de transporte convectivo ($Pe \approx 82$), enquanto o marbofloxacino demonstrou controle difusivo ($Pe \approx 1$). Os resultados demonstraram que 5% de incerteza do modelo otimizou o equilíbrio entre aderência experimental ($RMSE < 0,041$) e consistência física, com a análise de resíduos confirmando a ausência de viés sistemático. A abordagem fornece

critérios quantitativos para o dimensionamento de sistemas de remoção de contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE: *Linear Driving Force; Sampling Importance Resampling; Inferência Bayesiana*

APPLICATION OF THE BAYESIAN PARTICLE FILTER METHOD FOR ESTIMATION OF ADSORPTION BREAKTHROUGH CURVES IN FIXED BED

ABSTRACT : This study applied a Bayesian Sampling Importance Resampling (SIR) particle filter to model breakthrough curves in a fixed-bed for diclofenac, marbofloxacin, paracetamol, and CO₂, integrating the Linear Driving Force (LDF) kinetics and the Langmuir isotherm, with experimental validation based on literature data. The methodology combines discretization via the Method of Lines and parameter estimation through an objective function, revealing distinct behaviors among the adsorbates. CO₂ exhibited a balance between convection and diffusion ($Pe \approx 15$) and a high adsorption capacity ($Q_{max} \approx 40$ mg/g), paracetamol showed dominance of the convective transport regime ($Pe \approx 82$), while marbofloxacin demonstrated diffusive control ($Pe \approx 1$). The results showed that a 5% model uncertainty optimized the balance between experimental adherence (RMSE < 0.041) and physical consistency, with residual analysis confirming the absence of systematic bias. The approach provides quantitative criteria for the design of contaminant removal systems.

KEYWORDS: Linear Driving Force; Sampling Importance Resampling; Bayesian Inference

INTRODUÇÃO

Apresença crescente de poluentes emergentes em matrizes aquáticas, especialmente fármacos como diclofenaco, marbofloxacino e paracetamol, representa um desafio ambiental complexo, pois esses compostos são caracterizados pela sua persistência, toxicidade ecotoxicológica e baixa biodegradabilidade, dificultando sua remoção eficaz por processos convencionais de tratamento de água. Paralelamente, as emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) continuam em níveis críticos, contribuindo significativamente para o aquecimento global e as mudanças climáticas, com projeções indicando que as metas do Acordo de Paris podem ser ultrapassadas até 2030 (Kümmerer, 2009; Morin-Crini *et al.*, 2022; Friedlingstein *et al.*, 2020; Osman *et al.*, 2020).

Ambas as problemáticas, contaminantes dissolvidos em solução aquosa e gases, exigem tecnologias avançadas para mitigação eficaz, pois os métodos convencionais mostram-se insuficientes. A adsorção em leito fixo tem se consolidado como uma solução promissora para a remoção eficiente desses poluentes, com baixo custo, simplicidade operacional e alta eficiência. Quando combinada com técnicas de modelagem, essa abordagem possibilita prever curvas de ruptura e contribui para o dimensionamento e otimização dos sistemas de tratamento. Embora a adsorção em leito fixo seja eficaz por si só, a modelagem precisa é fundamental para otimizar o processo, reduzir desperdícios e garantir maior controle sobre o desempenho operacional do sistema.

O modelo *Linear Driving Force* (LDF) é amplamente utilizado para descrever a cinética da adsorção em fase sólida, assumindo que a transferência de massa é proporcional à diferença entre a concentração atual e o equilíbrio adsorvido, geralmente representado pela isoterma de Langmuir. Esse modelo oferece uma abordagem simplificada, porém eficaz, para representar o balanço de massa em sistemas de leito fixo, permitindo a estimação do ponto de ruptura da coluna, caracterizado por um aumento abrupto da concentração do contaminante na saída do leito (Nascimento *et al.*, 2014). No entanto, devido à não linearidade e ao número elevado de parâmetros envolvidos, as soluções analíticas determinísticas muitas vezes comprometem a precisão desses parâmetros. Modelos de adsorção em leito fixo devem considerar também aspectos hidrodinâmicos, termodinâmicos e cinéticos, frequentemente ajustados por regressões lineares ou não lineares, como o método dos mínimos quadrados, o que pode distorcer a interpretação dos parâmetros (Amador *et al.*, 2022; Kaipio; Somersalo, 2004).

Como alternativa, a inferência bayesiana, permite modelar a densidade de probabilidade posterior dos parâmetros, considerando tanto as medições quanto o conhecimento prévio, oferecendo uma análise estatística confiável, especialmente útil em condições com ruído e incerteza (Tavares, R., 2022; Kaipio; Somersalo, 2004).

Este trabalho aplica o filtro de partículas SIR para estimar curvas de ruptura de adsorção de fármacos (diclofenaco, marbofloxacino e paracetamol) em fase líquida e de CO₂ em fase gasosa, em leitos fixos, integrando dados experimentais e incertezas.

METODOLOGIA

Modelo Direto

Para a modelagem da curva de ruptura em um sistema de adsorção em leito fixo, utilizou-se o Modelo *Linear Driving Force* (LDF) representado pela Equação 1. As curvas de ruptura experimentais utilizadas para validação foram obtidas diretamente dos seguintes estudos: diclofenaco (Franco, 2018), marbofloxacino (Jurado-Davila *et al.*, 2024), paracetamol (Haro *et al.*, 2021) e CO₂ (Al Mesfer, 2018). O modelo considera a dispersão axial e a constante porosidade. A massa é transferida da fase líquida para a fase sólida, e a dinâmica é descrita pelas seguintes equações:

Equação Diferencial Parcial do Modelo LDF:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (1)$$

onde (C) é a concentração do adsorbato na fase líquida ((mgL⁻¹)), (u₀) é a velocidade intersticial da solução no leito ((cms⁻¹)), (D_{ax}) é o coeficiente de dispersão axial ((cm²s⁻¹)),

(z) é a coordenada axial e (t) é a coordenada temporal (Jurado-Davila et al., 2023; Amador et al., 2022).

Taxa de Adsorção:

$$\frac{dq(z,t)}{dt} = K_s (q^*(z,t) - q(z,t)) \quad (2)$$

onde (K_s) é a taxa de transferência de massa do líquido para a fase sólida (($\text{mg g}^{-1}\text{s}^{-1}$)), (q^*) é a capacidade máxima de adsorção ((mg g^{-1})), e (q) é a concentração de adsorbato na fase sólida ((mg g^{-1})) (Jurado-Davila et al., 2023; Amador et al., 2022).

CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

As condições iniciais e de contorno são fundamentais para a implementação do modelo de adsorção em leito fixo. No início do processo, assume-se que não há adsorvato presente no leito, ou seja, a concentração do adsorvato na fase líquida é zero. Dessa forma, a condição inicial para a concentração na fase líquida é dada por:

$$C(z,0) = 0 \quad (3)$$

De forma similar, a capacidade de adsorção na fase sólida também é considerada nula no início, refletindo que não há adsorção do contaminante no leito fixo. A condição inicial para a capacidade de adsorção é expressa como:

$$q(z,0) = 0 \quad (4)$$

Essas suposições inicializam o modelo com um leito fixo limpo, sem contaminante ou adsorção no início do experimento. Por conseguinte, em relação às condições de contorno, na entrada do leito fixo, a transferência de massa entre a fase líquida e a fase sólida é descrita pela Equação 5:

$$u_0 (C(0,t) - C_0) = D_{ax} \frac{\partial C(0,t)}{\partial z} \quad (5)$$

onde u é a velocidade intersticial, C(0,t) é a concentração do adsorvato na entrada do leito, e D é o coeficiente de dispersão axial. Esta condição de contorno descreve como a concentração do adsorvato se comporta na entrada do leito, levando em consideração tanto o fluxo do fluido quanto a difusão do adsorvato.

Na saída do leito fixo, assume-se que a concentração do adsorvato na fase líquida se estabiliza, e que não há variação de concentração ao longo do eixo axial do leito. Isso é representado pela condição de contorno:

$$\frac{\partial C(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

Essa condição reflete que, na saída, a transferência de massa é nula, o que implica que o sistema atingiu um equilíbrio ou saturação na fase sólida.

Modelo Adimensional

Para reduzir o custo computacional, o modelo foi transformado em uma forma adimensional. O tempo adimensional é definido como ($\tau = \frac{t}{t_{ref}}$), onde (t_{ref}) é o tempo característico. A coordenada adimensional é ($\eta = \frac{z}{L}$), com (L) sendo o comprimento do leito. A concentração adimensional é dada por ($\theta = \frac{C}{C_e}$), onde (C_e) é a concentração na entrada do leito. A capacidade adimensional (q_r) é expressa como ($\frac{q}{q_r}$), e a capacidade máxima adimensional é ($Q_{max} = \frac{q_{max}}{q_r}$), com (q_r) representando a capacidade máxima de adsorção em termos de concentração adimensional. O número de Peclet é definido por ($Pe = \frac{u_0 L}{D_{ax}}$), onde (u_0) é a velocidade intersticial e (D_{ax}) é o coeficiente de dispersão axial. As equações adimensionais são apresentadas abaixo:

Modelo Adimensional para a Balança de Massa na Fase Líquida:

$$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} - \frac{1}{\epsilon_L} \frac{\partial q(\eta, \tau)}{\partial \tau} \quad (7)$$

Modelo Adimensional para a Cinética da Fase Sólida - Modelo LDF:

$$\frac{\partial q(\eta, \tau)}{\partial \tau} = K_s \left(q^*(\eta, \tau) - q(\eta, \tau) \right) \quad (8)$$

Modelo Adimensional para a Relação de Equilíbrio – Langmuir:

$$q^*(\eta, \tau) = \frac{Q_{max} K_L \theta(\eta, \tau)}{1 + K_L \theta(\eta, \tau)} \quad (9)$$

Condições Iniciais Adimensionais:

$$\theta(\eta, 0) = 0 \quad (10)$$

$$q(\eta, 0) = 0 \quad (11)$$

Condições de Contorno Adimensionais:

- Entrada:

$$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = Pe(1 - \theta(\eta, \tau)) \text{ para } \eta = 0 \quad (12)$$

- Saída:

$$\frac{\partial \theta(\eta, \tau)}{\partial \eta} = 0 \text{ para } \eta = 1 \quad (13)$$

(Jurado-Davila *et al.*, 2023; Moura *et al*, 2022).

Método das Linhas (MOL)

Para resolver o sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) obtidas do modelo direto, foi aplicado o Método das Linhas (MOL). O MOL discretiza a dimensão espacial da EDP, transformando-a em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) enquanto mantém a continuidade na dimensão temporal.

Equações para Nós Internos:

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} + \frac{1}{\eta} (\theta_{i+1} - 2\theta_i + \theta_{i-1}) - \frac{1}{Pe} (\theta_{i+1} - \theta_{i-1}) = -\frac{q_i}{\epsilon_L} \quad (14)$$

$$\frac{dQ_i}{d\tau} = K_S (q_i^* - q_i) \quad (15)$$

Nó de Entrada:

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = \frac{2}{Pe} (\theta_2 - \theta_1) \quad (16)$$

Nó de Saída:

$$\frac{d\theta_N}{d\tau} = -\frac{1}{\eta} (\theta_N - \theta_{N-1}) - \frac{1}{Pe} (\theta_N - \theta_{N-1}) \quad (17)$$

As equações para os nós internos, de entrada e de saída foram adaptadas da metodologia de discretização usando diferenças finitas, conforme descrito por Moura *et al.* (2022). Além disso, foi realizada uma análise de convergência para identificar o número ideal de nós que garantem a precisão dos resultados sem sobrecarregar o custo computacional.

Este processo envolveu a avaliação de como a precisão dos resultados varia com o número de nós. A precisão do modelo melhora com o aumento do número de nós até atingir um ponto em que as melhorias se tornam marginalmente insignificantes. Assim, o objetivo é encontrar um equilíbrio entre a precisão dos resultados e o custo computacional associado ao aumento do número de nós.

Função Objetivo

A função objetivo (Equação 18) utilizada neste trabalho visou minimizar a diferença entre os dados experimentais e os valores simulados pelo modelo, sendo definida como a soma dos quadrados dos erros entre a concentração prevista e a concentração medida ao longo do tempo. Para isso, utilizou-se o algoritmo *fminsearch* do MATLAB, que realiza uma busca local utilizando o método de *Nelder-Mead*. Os parâmetros ajustados foram o número de Peclet (Pe), a capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}), (K_L), (K_s) e a porosidade do leito (ε).

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^n (C_{t,exp}(i) - C(i))^2 \quad (18)$$

Com o intuito de garantir que os parâmetros estimados estejam dentro de limites fisicamente plausíveis, foram incluídas faixas admissíveis para cada um deles. Caso algum parâmetro proposto pelo algoritmo esteja fora desses limites, a função objetivo retorna um valor penalizado elevado, o que direciona a busca para soluções viáveis do ponto de vista físico. Essa limitação se mostra especialmente importante para assegurar uma estimativa inicial confiável, a qual será utilizada como ponto de partida em um estágio posterior de refinamento utilizando o filtro de partículas SIR. Assim, a função objetivo não apenas otimiza o ajuste ao modelo, mas também contribui para a estabilidade e eficiência dos métodos de estimação estocásticos subsequentes.

Filtro Sampling Importance Resampling (SIR)

Os filtros de partículas são métodos úteis para casos em que os modelos de observação e evolução são complexos, não linearizáveis. Em contextos como problemas inversos estacionários, como discutido anteriormente, os métodos de Monte Carlo são frequentemente empregados para simular distribuições a partir de amostras aleatórias. Esses métodos, conhecidos como filtros de partículas, são projetados para gerar sequencialmente um conjunto de amostras $x_{1,k}, x_{2,k}, \dots, x_{N,k}$ que seguem as distribuições de probabilidade condicionais $\pi(D_k)$ para previsão e $\pi(D_k)$ para filtragem (Kaipio; Somersalo, 2002).

A ideia principal dos filtros de partículas é produzir amostras que representem essas distribuições condicionais. Para isso, é necessário realizar duas etapas principais de simulação. Primeiro, a partir de um conjunto de amostras que simula a distribuição $\pi(D_k)$, deve-se gerar um novo conjunto que simule a distribuição $\pi(D_k)$. Em seguida, é preciso gerar amostras que representem a distribuição $\pi(D_{k+1})$. Esses processos de atualização garantem que o conjunto de partículas evolua de acordo com o modelo dinâmico e as observações disponíveis filtragem (Kaipio; Somersalo, 2002).

Além disso, os filtros de partículas são particularmente úteis em problemas de estimativa de estado onde a evolução das variáveis é alterada ao longo do tempo. Nesses casos, os métodos de Monte Carlo simulam a densidade a posteriori das variáveis de estado, representando-a através de amostras aleatórias e pesos associados. Entretanto, um desafio comum é o fenômeno da degeneração, no qual a maioria das partículas pode ter pesos insignificantes, o que requer técnicas de reamostragem para melhorar a eficiência e evitar a perda excessiva de diversidade. Dessa forma, a reamostragem é essencial para assegurar que as partículas representem de maneira adequada a distribuição a posteriori e para minimizar problemas associados à degeneração e a deterioração da qualidade da amostra da amostra (Estumano, 2016; Kostuk, 2012). A Figura 1 apresenta o funcionamento do algoritmo SIR do filtro de partículas.

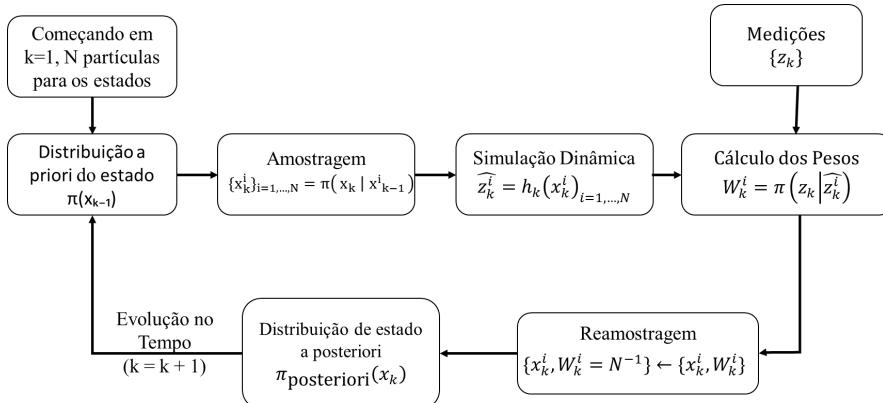


Figura 1 – Algoritmo SIR do Filtro de Partículas

Fonte: Santos *et al.* (2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de Convergência

A análise de convergência foi conduzida para os quatro modelos diretos aplicados às curvas de ruptura. Foram testados diferentes tamanhos de passo ($Δη = 0.5, 0.3, 0.1, 0.05, 0.01$ e 0.005), resultando em sete discretizações distintas para cada modelo. A curva obtida com $Δη = 0.01$, correspondente a 101 nós, apresentou boa estabilidade e precisão,

sendo adotada como valor padrão. Esta escolha equilibra acurácia e custo computacional, garantindo simulações consistentes.

Estimativa de Parâmetros e Dinâmica dos Adsorvatos

Curva de Ruptura	Pe	Q _{max}	K _L	K _s	e
CO ₂	14,9420	39,8942	4,6315	0,989	0,4506
Diclofenaco	69,4223	4,2589	1,9423	0,3119	0,4452
Marbofloxacin	0,9912	1,4102	0,0110	0,2100	0,4594
Paracetamol	82,1345	6,8430	2,0215	0,3151	0,4965

Tabela 1 - Parâmetros admensionalizados estimados pela função objetivo

Fonte: Autor (2025)

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos estimados pela função objetivo revelam comportamentos distintos entre os adsorvatos. O CO₂ apresenta número de Peclet moderado (Pe = 14.94), indicando equilíbrio entre transporte convectivo e difusivo, combinado com alta capacidade de adsorção (Q_{max} = 39.89), característico de sistemas gasosos com elevada acessibilidade a sítios ativos. Em contrapartida, os fármacos em fase líquida exibem contrastes marcantes: o diclofenaco (Pe = 69.42) e paracetamol (Pe = 82.13) demonstram dinâmica fortemente convectiva, enquanto o marbofloxacino (Pe = 0.99) mostra dominância difusiva, coerente com sua baixa mobilidade. A constante de Langmuir () sugere maior afinidade do CO₂ (K_L = 4.63) e paracetamol (K_L = 2.02) com o adsorvente, sendo notável que as constantes cinéticas (K_s) são aproximadamente três vezes superiores para o CO₂ (0.989) em relação aos fármacos (~0.31), refletindo processos mais rápidos em fase gasosa. A Figura 2 apresenta uma comparação das curvas de ruptura dos valores simulados com a estimativa inicial da função objetivo com os dados Experimentais.

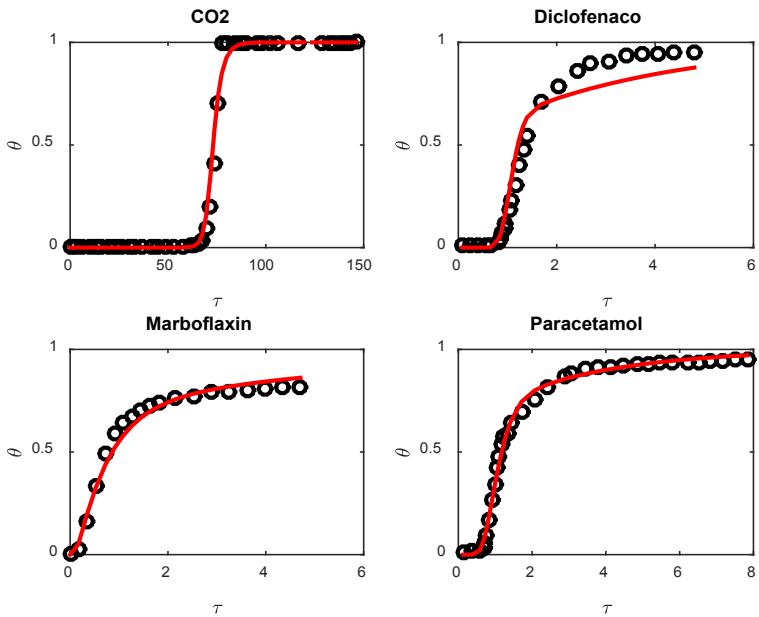


Figura 2 – Comparação dos valores simulados com a Estimativa Inicial da Função Objetivo (—) e Experimentais (○)

Fonte: Autor (2025)

A Figura 2 confirma a precisão do modelo direto, com excelente aderência entre curvas simuladas e experimentais para todos os adsorvatos ($R^2 > 0.99$), onde os desvios residuais mantiveram-se inferiores a 5% da saturação máxima.

Inferência Bayesiana com Filtro SIR

A Tabela 2 apresenta os valores do Erro Quadrático Médio (RMSE) obtidos para cada dinâmica de adsorção, considerando diferentes níveis de incerteza do modelo (I.M.), com o intuito de comparar o ajuste das simulações com os dados experimentais.

Curva de Ruptura	RMSE I.M. (20%)	RMSE I.M. (15%)	RMSE I.M. (10%)	RMSE I.M. (5%)	RMSE I.M. (1%)
CO_2	0,0052909	0,0051476	0,0051239	0,010249	0,028033
Diclofenaco	0,0040391	0,0042458	0,0061354	0,013608	0,0423
Marbofloxacin	0,0025075	0,0030438	0,0041935	0,0069511	0,024107
Paracetamol	0,0052942	0,012536	0,026948	0,040142	0,067075

Tabela 2 – Erro Quadrático Médio (RMSE) entre dados experimentais e simulações para diferentes níveis de incerteza do modelo (I.M.)

Fonte: Autor (2025)

A metodologia bayesiana com filtro SIR evidenciou um princípio fundamental: a incerteza do modelo (I.M.) regula o balanço entre dados experimentais e parâmetros iniciais. Conforme demonstrado na Tabela 2, observa-se uma relação inversa consistente entre o nível de I.M. e o RMSE. Quando a I.M. é elevada (20%), o filtro prioriza os dados experimentais, produzindo simulações mais próximas das curvas originais e, consequentemente, menores valores de RMSE. À medida que a I.M. reduz, o modelo aproxima-se progressivamente dos parâmetros iniciais estimados pela função objetivo, o que naturalmente aumenta o RMSE devido ao distanciamento dos dados reais. Este padrão manifesta-se claramente nos resultados: para o CO₂, o RMSE aumentou 5,3 vezes ao reduzir a I.M. de 20% para 1%; no diclofenaco, o incremento foi de 10,5 vezes; enquanto o paracetamol apresentou a maior sensibilidade, com aumento de 12,7 vezes no RMSE.

Apesar dessa tendência, a configuração com 5% de I.M. mostrou-se o melhor compromisso operacional, pois manteve aderência experimental satisfatória (RMSE < 0,041 para todos os adsorvatos) sem sacrificar a interpretabilidade física. Neste nível, os intervalos de confiança permaneceram significativos ($\pm 3\text{-}8\%$ da saturação), evitando a rigidez excessiva observada em I.M. = 1%, que comprometeria a representatividade do sistema. A Figura 3 apresenta a análise de resíduos obtida para as simulações considerando 5% de incerteza do modelo.

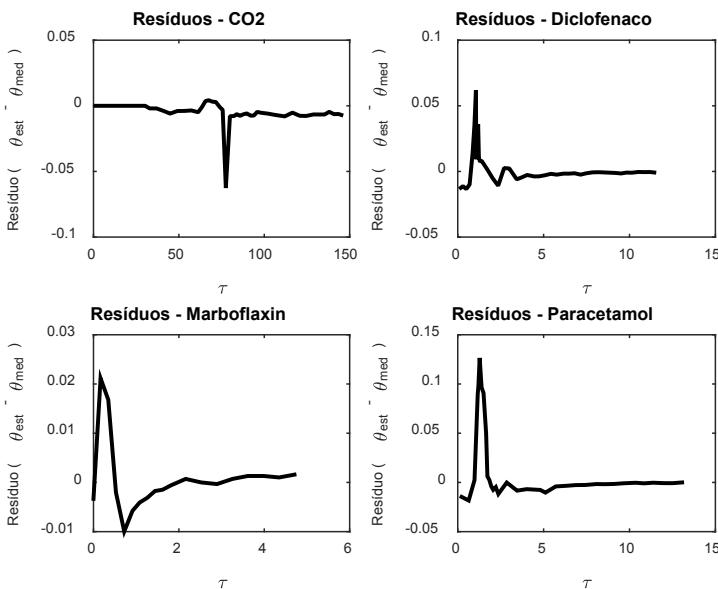


Figura 3 – Análise de resíduos (5% de Incerteza de Modelo)

Fonte: Autor (2025)

A análise de resíduos para 5% de I.M. revelou padrão geral aleatório em torno de zero, validando a ausência de viés sistemático. Contudo, detectaram-se tendências específicas: para diclofenaco e paracetamol, observou-se subestimação moderada (<5%) nas fases iniciais da adsorção, possivelmente associada à competição por sítios ativos (Nascimento *et al*, 2014); enquanto para CO₂ e marbofloxacino, desvios concentraram-se na zona de transferência de massa (3-7% da saturação), sugerindo oportunidades para refinamento do modelo nesse regime dinâmico. A Figura 4 apresenta a comparação entre as curvas experimentais e as curvas estimadas pelo modelo, incluindo o intervalo de confiança de 99%.

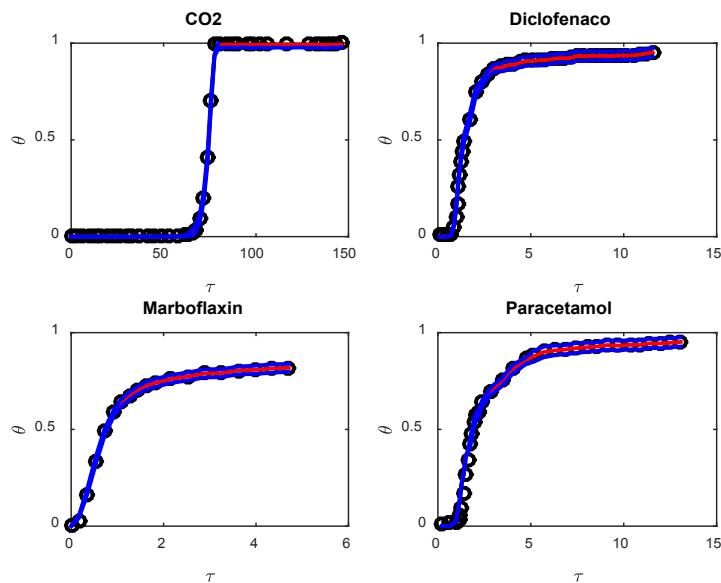


Figura 4 – Comparação das curvas experimentais (●) e estimadas (—) com intervalo de confiança de 99% (—)

Fonte: Autor (2025)

A Figura 4 demonstra a eficiência do filtro SIR com 5% de incerteza de modelo, onde todas as curvas simuladas apresentam excelente concordância com os dados experimentais para os quatro adsorvatos. Os intervalos de confiança de 99% acomodam consistentemente as flutuações experimentais observadas, sem distinções significativas na qualidade do ajuste entre os diferentes sistemas. Este resultado contrasta diretamente com o comportamento em 1% de incerteza, no qual as simulações convergem excessivamente para o modelo direto inicial, caracterizando *overfitting* e reduzindo a representatividade experimental.

CONCLUSÃO

A metodologia bayesiana utilizando o filtro de partículas *Sampling Importance Resampling* (SIR), fundamentada no modelo *Linear Driving Force* (LDF) para descrição cinética e na isoterma de Langmuir para equilíbrio termodinâmico, demonstrou de maneira conclusiva que a incerteza do modelo atua como fator regulador essencial entre os dados experimentais e os parâmetros iniciais. Especificamente, quando a incerteza é configurada com valores mais elevados, as simulações tendem a se aproximar dos dados reais observados experimentalmente; em contrapartida, quando a incerteza é reduzida excessivamente, as simulações convergem progressivamente para as estimativas paramétricas iniciais.

Diante desse comportamento, a definição de 5% como nível ótimo de incerteza mostrou-se a escolha mais equilibrada, pois harmonizou de forma eficiente a precisão experimental com a consistência física dos parâmetros, resolvendo inclusive cenários complexos como o apresentado pelo paracetamol. Além disso, os parâmetros otimizados revelaram diferenças operacionais fundamentais entre adsorvatos gasosos como o CO₂ e contaminantes líquidos como os fármacos estudados, fornecendo assim diretrizes valiosas para o projeto de sistemas de remoção de contaminantes em matrizes ambientais. Por fim, convém destacar que a estrutura metodológica desenvolvida apresenta potencial adaptativo para aplicação em outros processos dinâmicos, mantendo os modelos LDF e Langmuir como núcleo cinético-termodinâmico, porém requerendo ajustes específicos conforme as particularidades de cada novo sistema.

REFERÊNCIAS

- AL MESFER, M. K.; DANISH, M. Breakthrough adsorption study of activated carbons for CO₂ separation from flue gas. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4514-4524, ago. 2018.
- AL MESFER, M. K.; DANISH, M.; KHAN, M. I.; ALI, I. H.; HASAN, M.; JERY, A. E. Continuous Fixed Bed CO₂ Adsorption: Breakthrough, Column Efficiency, Mass Transfer Zone. **Processes, Basel**, v. 8, n. 10, p. 1233, 2020.
- AMADOR, I. C. B.; NUNES, K. G. P.; FRANCO, M. A. E.; VIEGAS, B. M.; MACÊDO, E. N.; FÉRIS, L. A.; ESTUMANO, D. C. Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 132, 2022.
- DOUCET, A.; DE FREITAS, N.; GORDON, N. **Sequential Monte Carlo Methods in Practice**. Springer, 2001.
- ESTUMANO, D. C. Estimativa de parâmetros e variáveis de estado de modelos aplicados a neurônios citomegálicos utilizando dados experimentais do protocolo de tensão fixa. 2016. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FRANCO, M. A. E. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. 2018. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, v. 12, n. 4, p. 3269–3340, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage*. 2020.

JURADO-DAVILA, V.; TOFFOLI, J. O.; ESTUMANO, D. C.; FÉRIS, L. A. Fixed-bed column for phosphate adsorption combining experimental observation, mathematical simulation, and statistics: Classical and Bayesian. **Separation and Purification Technology**, v. 317, p. 123914, 2023.

KAPIO, J.; SOMERSALO, E. **Statistical and Computational Inverse Problems**. Springer-Verlag, New York, 2004.

KAMRAN, U.; PARK, S. Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO₂ capture: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125776, 2021.

KOSTUK, M., TOTH, B.A., MELIZA, C.D, MARGOLIASH, D., ABARBANEL, H.D.I. Dynamical Estimation of Neuron and Network Properties II: Path Integral Monte Carlo Methods. **Biological Cybernetics**, vol. 106, pp. 155-167, 2012

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use — present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145–1156, 1916.

MATLAB Optimization Toolbox. Optimization methods and problem formulations. Versão 9.12 (R2022a). MathWorks, Inc., 2024.

MORIN, N. C. et al. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 1333–1375, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5>.

MOURA, C. H. R.; SOEIRO, W. F.; DIAS, C. S.; JUNIOR, B. C. M.; VILHENA, M. B.; ESTUMANO, D. C.. Análise da dinâmica de adsorção em uma coluna de leito fixo usando método das linhas, PDEPE e Monte Carlo cadeia de Markov. In: Anais do XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2022.

MURILLO, R.; GARCÍA, T.; AYLÓN, E.; CALLEN, M. S.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2009-2017, 2004.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, UFC, 2014.

OSMAN, A. et al. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 797–849, 2020.

SANTOS, J. A.; SILVA, M. L.; COSTA, R. P. (Eds.). *Fundamentals of Educational Design*. Springer, 2018.

TAVARES, R.; SANTANA, C. D..; MOURA, C. H. R.; RODRIGUES, E.; CARDOSO, V.; VIEGAS, B.; MACEDO, E.; ESTUMANO, D. C. Parameter estimation in mass balance model applied in fixed bed adsorption using the Markov Chain Monte Carlo method. **Journal of Heat and Mass Transfer Research**. v. 9, n. 2, p. 219-232, 2022.