

COMPARAÇÃO DE MODELAGEM CINÉTICA LINEAR E NÃO LINEAR DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO

Categoria: Educação Superior

Modalidade: Matemática Aplicada e/ou Inter-relação com Outras Disciplinas

GRAEFF, Caroline; DILL, Jean Lucas; KETZER, Felipe.

**Instituição Participante: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
Farroupilha - Panambi/RS.**

INTRODUÇÃO

Os fenômenos verificados em Físico-Química são, geralmente, desenvolvidos através de experimentação. Desta forma, as correlações entre variáveis possuem comportamento não linear, o que origina, portanto, a necessidade de equações não lineares para a determinação de parâmetros. De acordo com Zeviani; Júnior; Bonat (2013), estes parâmetros correspondem às características intrínsecas de um fenômeno observado e questionado (Zeviani; Júnior; Bonat, 2013). A adsorção é uma alternativa segura e eficaz para a remoção de poluentes de águas contaminadas, uma vez que apresenta baixo custo e eficiência satisfatória (Sessarego *et al.*, 2019). Este método baseia-se em uma operação de transferência de massa, isto é, apresenta a capacidade de identificar a habilidade que determinados sólidos possuem de acumular, em sua superfície, inúmeras substâncias que estão dispersas em um fluido (Ruthven, 1984).

A espécie que está aglomerada na interface de um material denomina-se adsorbato ou adsorbato e a superfície sólida em que o adsorbato acumula-se é designada adsorvente ou adsorbente (Ruthven, 1984). Além disso, de acordo com a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em fisissorção e quimissorção. Assim, na adsorção física, a ligação de um adsorbato à superfície de um adsorvente é realizada através de uma interação menos intensa. Em contrapartida, o procedimento de quimissorção associa-se com a troca ou compartilhamento de elétrons entre moléculas de adsorbato e adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020). Os principais fatores que influenciam o desempenho da adsorção abrangem área



VI Feira Estadual de MATEMÁTICA DO RIO GRANDE DO SUL



26/09/2025

Unijuí Campus Santa Rosa

Apoio: Patrocínio:



Realização:



superficial específica, porosidade, hidrofobicidade de um material e condições operacionais (Jimenez; Bosco; Carvalho, 2004).

A abordagem de estimação de parâmetros cinéticos de adsorção pode ser realizada de diversas maneiras, entretanto, evidenciam-se as Equações de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) (Lagergren, 1898) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) (Ho; McKay, 1999), ambas originalmente não lineares. Porém, embora muitos trabalhos utilizem maneiras não lineares, há uma ampla inserção de versões linearizadas destes modelos, que incluem as verificações de Bakhtaoui *et al.* (2025), Turkey; Mishra (2025) e Yuliana *et al.* (2025). A aplicação de modelos lineares possui vantagens relevantes, como, por exemplo, redução de esforço computacional, ausência de necessidade de *softwares* específicos, minimização de tempo de processamento de dados e utilização em análises cotidianas. Portanto, o presente trabalho propôs verificar e comparar a eficiência de ajustes lineares e não lineares de modelos cinéticos de adsorção a 20 °C e 25 °C.

CAMINHOS METODOLÓGICOS, RESULTADOS E DISCUSSÃO

O parâmetro cinético de adsorção fundamentou-se em Silva Junior *et al.* (2022). Desta maneira, foram realizados dois ensaios de adsorção, a 20 °C e 25 °C, com a finalidade de compreender o desempenho de adsorção em função do tempo e da temperatura. Os modelos cinéticos de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), desenvolvidos por Lagergren (1998), e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) (Ho; McKay, 1999) estão representados nas Equações 1 e 2, respectivamente, em que q_t é a quantidade adsorvida ao longo do tempo ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_1 é a taxa constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}), k_2 é a taxa constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_t é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do sorvente a qualquer momento (mg.g^{-1}) e t é o tempo (min).

$$qt = qe (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$qt = \frac{k_2 \cdot qe^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot qe \cdot t} \quad (\text{Equação 2})$$

Para obter uma equação linearizada de PPO, reorganizou-se a Equação 1 e aplicou-se logaritmo natural (ln) em ambos os sentidos desta igualdade, assim, adquiriu-se a Equação 1.3, conforme se visualiza abaixo.



$$\frac{qt}{qe} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (\text{Equação 1.1})$$

$$\ln\left(\frac{qt}{qe}\right) = \ln\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (\text{Equação 1.2})$$

$$\ln(qt) = k_1 t + \ln(qe) \quad (\text{Equação 1.3})$$

Ademais, com o intuito de conquistar uma equação linearizada de PSO, rearranjou-se a Equação 2, logo, obteve-se a Equação 2.3.

$$\frac{1 + k_2 \cdot qe \cdot t}{k_2 \cdot qe^2 \cdot t} = \frac{1}{qt} \quad (\text{Equação 2.1})$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot qe^2 \cdot t} + \frac{k_2 \cdot qe \cdot t}{k_2 \cdot qe^2 \cdot t} = \frac{1}{qt} \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot qe^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{qe} = \frac{1}{qt} \quad (\text{Equação 2.3})$$

O ajuste não linear dos modelos cinéticos de adsorção foi realizado com um *software* denominado *Statistica* e os parâmetros foram avaliados pela minimização da função objetivo (F_{obj}) dos mínimos quadrados a partir do método Levenberg-Marquardt. Além disso, foram estimados o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de correlação de Spearman, em módulo, (ρ) e o intervalo de confiança dos parâmetros (95%). Os valores de $|\rho| > 0,9$ indicam elevada correlação entre os parâmetros (Ketzer; De Castilhos, 2021).

Na Tabela 1, observam-se os parâmetros cinéticos e estatísticos de ajustes de modelos de PPO e PSO Não Lineares e Lineares.

Tabela 1 - Parâmetros Cinéticos e Estatísticos de Modelos PPO e PSO Não Lineares (NL) e Lineares (L)

Modelo	Condição	k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$ \rho $	F_{obj}
PPO	20 °C	$0,1261 \pm 0,0523$	$77,6492 \pm 5,39587$	0,9744	0,4788	131,6762
(NL)	25 °C	$0,0428 \pm 0,0104$	$71,7175 \pm 5,7056$	0,9853	0,7601	61,2270
Modelo	Condição	k_1 (min^{-1})	q_e	R^2	$ \rho $	F_{obj}
PPO	20 °C	$0,0027 \pm 0,0014$	$63,1707 \pm 5,9621$	0,8334	0,8198	0,0141
(L)	25 °C	$0,0069 \pm 0,0043$	$36,8738 \pm 11,7445$	0,7758	0,8198	0,1329
Modelo	Condição	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$ \rho $	F_{obj}
PSO	20 °C	$0,0025 \pm 0,0005$	$84,4692 \pm 3,9313$	0,9946	0,8540	27,8799
(NL)	25 °C	$0,0009 \pm 0,0002$	$85,9558 \pm 4,7234$	0,9968	0,9407	13,1525
Modelo	Condição	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e	R^2	$ \rho $	F_{obj}
PSO	20 °C	$0,0014 \pm 0,0005$	$83,2470 \pm 4,5472$	0,9437	0,8715	$9,6 \cdot 10^{-7}$
(L)	25 °C	$0,0007 \pm 0,0002$	$81,2255 \pm 7,0044$	0,9909	0,9634	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Fonte: Os autores (2025)



VI Feira Estadual de MATEMÁTICA DO RIO GRANDE DO SUL



26/09/2025

Unijuí Campus Santa Rosa

Apoio: Patrocínio:



Stara



CRESOL



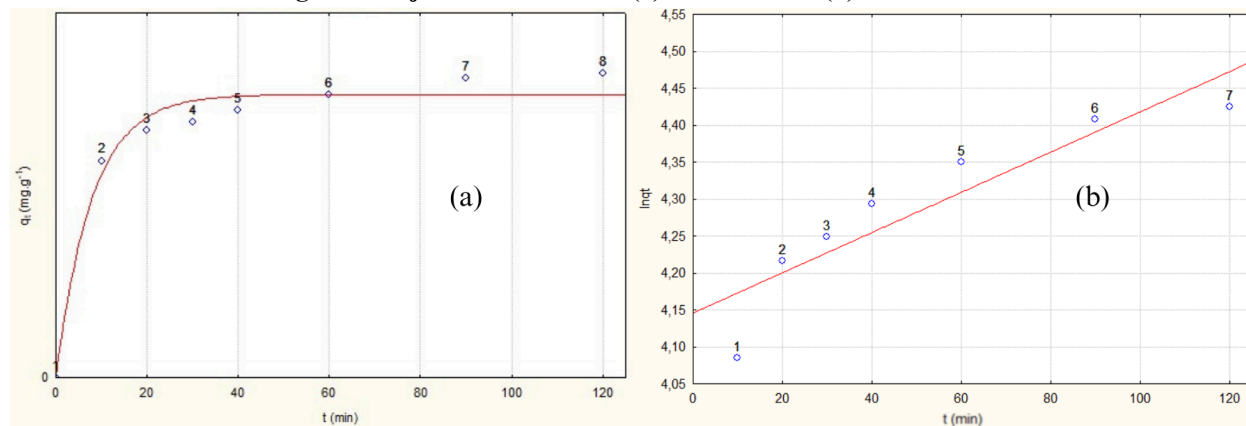
Cotrirosa

Realização:



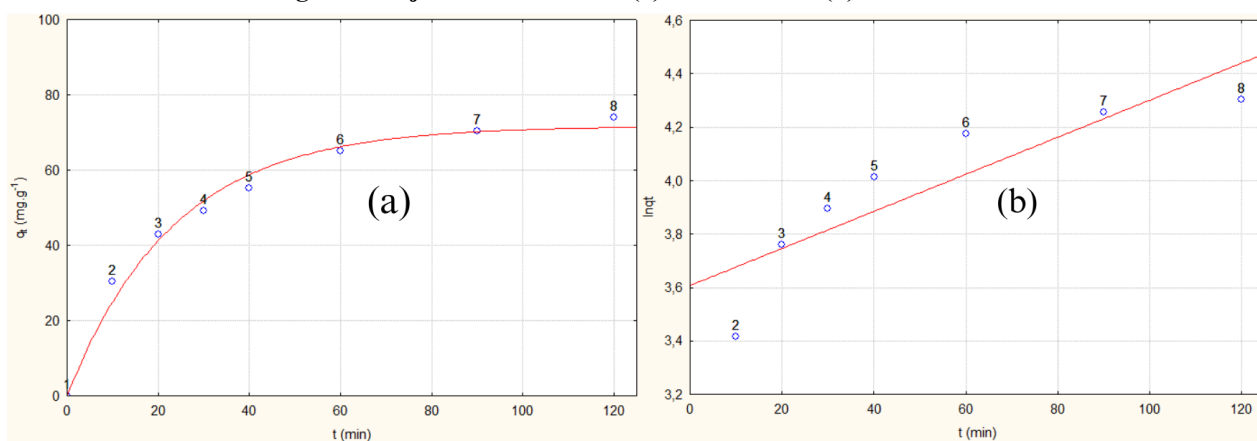
Ademais, nas Figuras 1, 2, 3 e 4, visualizam-se os gráficos resultantes de ajustes Não Lineares e Lineares de Modelos PPO e PSO a 20 °C e 25 °C.

Figura 1 - Ajuste PPO a 20 °C: (a) Não Linear e (b) Linear



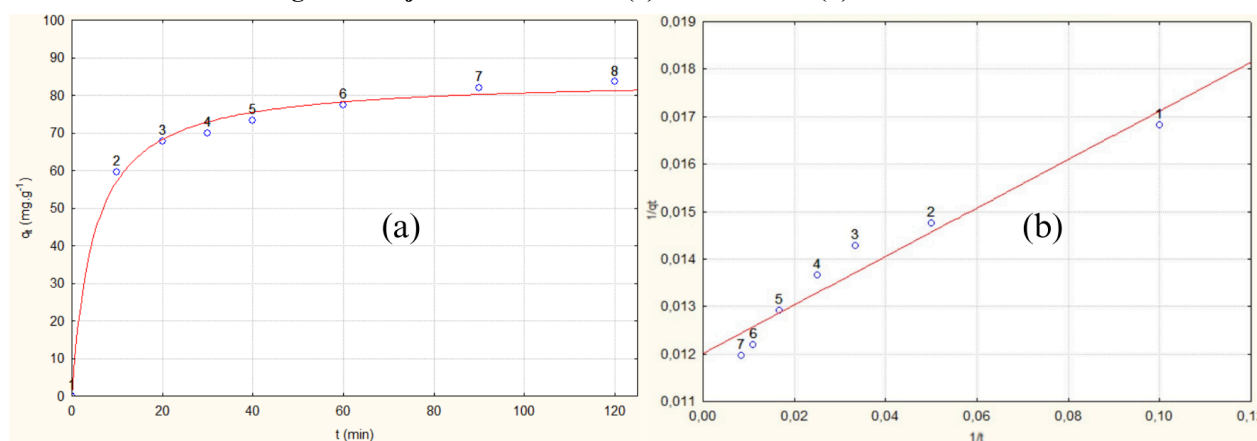
Fonte: Os autores (2025)

Figura 2 - Ajuste PPO a 25 °C: (a) Não Linear e (b) Linear



Fonte: Os autores (2025)

Figura 3 - Ajuste PSO a 20 °C: (a) Não Linear e (b) Linear



Fonte: Os autores (2025)



VI Feira Estadual de MATEMÁTICA DO RIO GRANDE DO SUL



26/09/2025

Unijuí Campus Santa Rosa

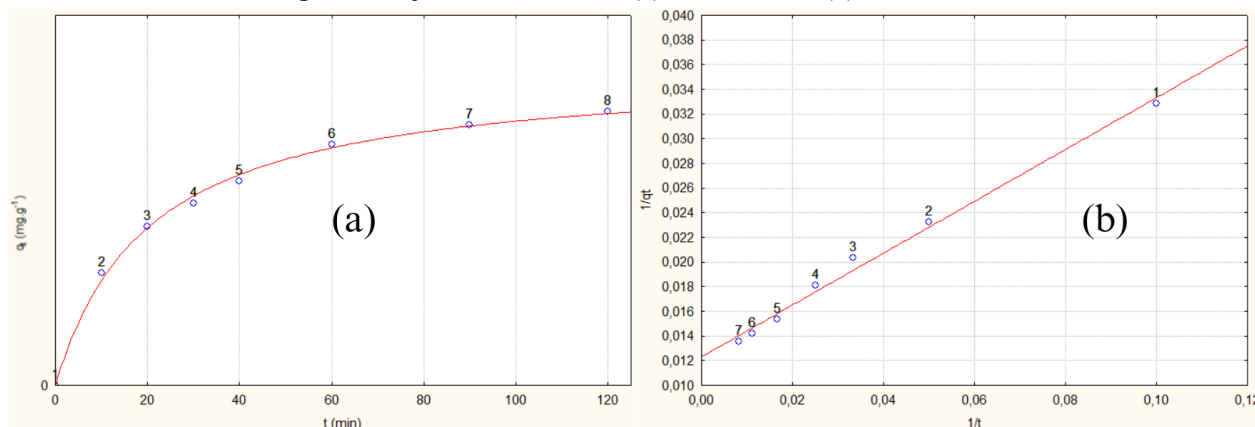
Apoio: Patrocínio:



Realização:



Figura 4 - Ajuste PSO a 25 °C: (a) Não Linear e (b) Linear



Fonte: Os autores (2025)

A verificação destes resultados, presentes na Tabela 1 e Figuras 1, 2, 3 e 4, demonstra diferenças significativas entre os ajustes lineares e não lineares. Deste modo, para o modelo PPO, o ajuste não linear apresentou valores de R^2 elevados (0,9744 a 0,9853) e estimativas de capacidade de equilíbrio (q_e) próximas de dados experimentais, com correlações de Spearman abaixo de 0,9, indicando independência entre os parâmetros e maior consistência estatística. Em contrapartida, o ajuste linear do modelo cinético de PPO apresentou um desempenho inferior, com resultados de R^2 relativamente baixos (0,7758 a 0,8334) e parâmetros pouco representativos, evidenciando que a linearização comprometeu a qualidade deste modelo.

Em contrapartida, para o modelo cinético de PSO, os ajustes lineares e os não lineares apresentaram valores satisfatórios de R^2 , intervalos de confiança e função objetivo. Assim, o modelo não linear de PSO destacou-se com valores de R^2 acima de 0,99. Porém, os resultados de $|p|$ foram próximos ou iguais a 0,9, o que ressalta a existência de uma forte correlação entre os parâmetros e, conseqüentemente, o comprometimento da independência estatística, embora o ajuste matemático tenha sido excelente. Contudo, conclui-se que o modelo cinético de PPO aproximou-se de dados experimentais deste trabalho de adsorção, com satisfatórios valores de R^2 , intervalos de confiança e $|p|$.



CONCLUSÕES

Diante destes resultados obtidos, verifica-se que o estudo cinético de adsorção é uma ferramenta indispensável para a compreensão de mecanismos de remoção de contaminantes de matrizes aquosas, principalmente quando associada à aplicabilidade em procedimentos de tratamento de águas superficiais e efluentes industriais. Os ensaios conduzidos a 20 °C e 25 °C permitiram avaliar o comportamento de um sistema em função da variação de temperatura e do tempo, demonstrando a importância de análises comparativas entre modelos cinéticos de PPO, PSO e suas respectivas versões linearizadas, uma vez que foi realizada a observação de ocorrência de distorção de parâmetros e dados estatísticos.

Os resultados evidenciaram que a linearização, embora utilizada devido à simplicidade operacional e menor demanda computacional, comprometeu a fidelidade dos ajustes cinéticos, sobretudo no caso do modelo de PPO, que apresentou valores de coeficientes de determinação (R^2) inferiores e dados estatísticos menos representativos quando comparados ao ajuste não linear. O modelo não linear de PPO demonstrou maior confiabilidade estatística, com valores elevados de R^2 , intervalos de confiança consistentes e coeficientes de correlação de Spearman inferiores a 0,9, o que ressalta uma independência entre os parâmetros e maior credibilidade dos resultados adquiridos.

Assim, conclui-se que o modelo mais representativo para esta cinética de adsorção foi o PPO não linear, visto que este ajuste conciliou adequação matemática e maior consistência estatística, aproximando-se de maneira mais fiel aos dados experimentais obtidos durante a execução deste estudo. Portanto, enfatiza-se a relevância de inserção de modelos não lineares em estudos de adsorção, uma vez que estes ajustes consistem em ferramentas mais precisas para a descrição deste fenômeno, fornecendo dados mais confiáveis para o desenvolvimento e otimização de tecnologias ambientais direcionadas à descontaminação de efluentes.



VI Feira Estadual de MATEMÁTICA DO RIO GRANDE DO SUL



26/09/2025

Unijuí Campus Santa Rosa

Apoio: Patrocínio:



Realização:



REFERÊNCIAS

BAKHTAOUI, Y.; *et al.* **Efficient adsorption of methylene blue onto raw olive pomace from Moroccan industrial oil mills: Linear and nonlinear isotherm and kinetic modeling with error analysis.** Next Materials, v. 9, p. 101072, 2025.

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

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural Escolécita - Influência da Temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KETZER, F.; DE CASTILHOS, F. **An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 314, p. 110890, fev. 2021.

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

NASCIMENTO, R. F.; *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2020.

RUTHVEN, D. **Principles of Adsorption & Adsorption Process.** John Wiley & Sons, 1984.

SESSAREGO, S.; *et al.* **Phosphonium-enhanced chitosan for Cr (VI) adsorption in wastewater treatment.** Carbohydrate Polymers, v. 211, p. 249 – 256, 2019.

SILVA JUNIOR, O. J.; *et al.* **Síntese, caracterização e aplicação de Ca-MOFs na remoção do azul de metileno por adsorção.** Química Nova, v. 45, p. 507 – 517, 2022.

TIRKEY, N.; MISHRA, S. **Evaluation of neem gum-poly(acrylic acid) based adsorbent for cationic dye removal using adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics: Linear regression models.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 307, 2025.

YULIANA, Y.; *et al.* **Adsorption evaluation of linear alkylbenzene sulfonate on magadiite-magnetite and carbon-magnetite from rice husk ash.** Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, p. 101224, 2025.

ZEVIANI, W. M.; JÚNIOR, P. R.; BONAT, W. H. **Modelos de regressão não linear.** Curso apresentado no 58º RBRAS e 15º SEAGRO. Paraíba: Campina Grande, 2013.

Dados para Contato:

Expositor: Caroline Graeff; **e-mail:** caroline.2022303831@aluno.iffar.edu.br;

Expositor: Jean Lucas Dill; **e-mail:** jean.2022301274@aluno.iffar.edu.br;

Professor Orientador: Felipe Ketzer; **e-mail:** felipe.ketzer@iffarroupilha.edu.br.