

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

**SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS
PARA MODELOS DE CINÉTICA DE
ADSORÇÃO EM BANHO FINITO**

Porto Alegre, RS - Brasil

Junho de 2018

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS PARA MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Universidade Federal do Rio Grande do Sul
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Engenheiro Químico.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Escola de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Graduação em Engenharia Química

Orientador: Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

Porto Alegre, RS - Brasil

Junho de 2018

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza
SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS PARA MODELOS DE CINÉTICA DE
ADSORÇÃO EM BANHO FINITO/ Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza. – Porto
Alegre, RS - Brasil, Junho de 2018-
45 p. : il. ; 29,7 cm.

Orientador: Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

Trabalho de Conclusão – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Graduação em Engenharia Química, Junho de 2018.

1. Modelagem de cinética de adsorção. 2. Simulações auxiliadas por computador. 3.
Difusão intrapartícula. I. Marcio Schwaab. II. Universidade Federal do Rio Grande do
Sul. III. Escola de Engenharia. IV. Departamento de Engenharia Química. V. Soluções
Analíticas e Numéricas para Modelos de Cinética de Adsorção em Banho Finito.

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS PARA MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Universidade Federal do Rio Grande do Sul
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Engenheiro Químico.

Trabalho aprovado. Porto Alegre, RS - Brasil, 20 de junho de 2018:

Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

Orientador

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, Dr.

Eduardo Ribas Nowaczyk, M.Sc.

Porto Alegre, RS - Brasil

Junho de 2018

Avó Ineide, dedico esse trabalho a ti.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço essa dupla incrível que me guia desde o primeiro instante. Aos meus pais Sonia e Roselito, que sempre apostaram suas energias nos seus filhos, sempre sendo minha fonte de inspirações, e forneceram todo carinho necessário para que isso fosse realidade.

Ao meu pequeno irmão, e nossa parceria perene.

Agradeço a minha dinda amada Shirley, que cedeu o *notebook* onde esse trabalho foi escrito, pelos diversos bolos que fez durante a minha graduação, e acima de tudo ao cuidado que teve para comigo desde sempre.

A minha paixão Amanda Alice, que me resgatou nos momentos mais difíceis desses últimos anos.

Meus sinceros agradecimentos aos meus familiares que sempre torceram a favor de minhas conquistas.

Agradeço aos novos amigos que fizeram Porto Alegre parecer minha casa, sendo o meu amparo em diversos momentos. E aos velhos amigos, ainda que distantes, ajudaram-me chegar até aqui.

Agradeço ao Prof. Marcio Schwaab por acender a vela na escuridão, e me encaminhar ao conhecimento.

E finais agradecimentos às xícaras de café e a boa música que me levaram ao ponto final desse trabalho.

*“As frases entre aspas geralmente não tem sentido,
assim como a nossa existência”*

Resumo

O estudo de sólidos adsorventes instiga grande interesse em aplicações industriais e curiosidade científica. Esse processo, como tantos outros, é marcado pela complexidade das descrições matemáticas e físico-químicas. Diversos modelos tentam prever o comportamento de sistemas de adsorção e entre esses, tem-se o modelo de Lagergren, modelo de pseudo-segunda ordem, modelo de Weber-Morris, e os modelos de difusão intrapartícula. O seguinte trabalho tem por objetivo realizar uma descrição detalhada da modelagem de sistemas de adsorção em batelada utilizando modelos de difusão intrapartícula, geralmente apresentado em forma de equações diferenciais parciais. Quando estes são combinados com uma isoterma linear - Lei de Henry - encontram-se soluções analíticas para esse sistema. Durante a modelagem, encontram-se números adimensionais que fornecem informações essenciais sobre a batelada em banho finito, em destaque o número adimensional de Biot mássico, Bi_m , e o fator de capacidade mássica. Ademais, foram realizados testes de solução da equação diferencial governante utilizando o método das linhas, esse método numérico se baseia na aproximação da série de Taylor por diferenças finitas. Para este, foram avaliados os parâmetros de simulação, número de pontos internos, ordem de aproximação de Taylor, variável de discretização η , ou a variável transformada $\mu = \eta^2$, analisando-se os efeitos sobre o erro entre a solução analítica e o tempo de simulação total. Observou-se uma qualidade de aproximação superior nos casos onde a variável η foi utilizada. Todas as rotinas numéricas aproximaram os resultados analíticos razoavelmente.

Palavras-chave: Cinética de Adsorção. Simulação. Difusão.

Abstract

The study of solid adsorbents is a great interest in industrial applications and scientific curiosity. This process, as there are others, is launched for the aptitude of mathematics and physico-chemical. Several models try to predict the behavior of adsorption and input systems, we have Lagergren's model, pseudo-second order model, Weber-Morris model, and intraparticle diffusion models. The following work has a modeling analysis of modeling system of adsorption in the model based on models in particular intraparticle, in the general model of distribution dimensionals. When these are combined with a linear isotherm - Henry's Law - they find analytical solutions for this system. During the modeling, we find the dimensions that provide essential information about the finite bath batch, in particular the number of missiles, Bi_m , and the mass capacity factor. This study is the use of methods of solution of the governing strategy using the method of methods, which method uses the connection of the Taylor class by finite differences. For this, we evaluated the end-of-session parameters, number of internal points, Taylor approximation order, discretization variable η , or a transformed variable $\mu = \eta^2$, analyzing the envelope the error between the analytical solution and the total simulation time. Note a superior approach quality in cases where a η variable was used. All numerical routines approached the analytical results reasonably.

Keywords: Adsorption Kinetics. Simulation. Diffusion.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Cinética de adsorção	14
2.1.1	Taxa de pseudo-primeira ordem	14
2.1.2	Taxa de pseudo-segunda ordem	15
2.1.3	Modelo de Weber-Moris	16
2.1.4	Difusão intrapartícula	17
3	METODOLOGIA	18
3.1	Balanço material	18
3.2	Euações diferenciais utilizando isoterma linear	21
3.3	Mudança na variável espacial	23
3.4	Método das linhas	23
3.5	Simulações realizadas e análise dos resultados	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Solução analítica com resistência à transferência de massa externa	27
4.2	Simulações numéricas	30
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38
	APÊNDICES	40
	APÊNDICE A – APROXIMAÇÕES COM SÉRIE DE TAYLOR	41
	APÊNDICE B – RAÍZES NUMÉRICAS	42

Lista de ilustrações

Figura 1 – Comparação do erro no cálculo numérico da concentração da fase <i>bulk</i> sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), para rotinas em η e μ utilizando aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$	32
Figura 2 – Comparação do erro no cálculo numérico da concentração da fase <i>bulk</i> sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), para rotinas em η e μ utilizando aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^4)$	33
Figura 3 – Influência do valor de α no erro numérico no cálculo da concentração da fase <i>bulk</i> sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$	34
Figura 4 – Influência do valor de Bi_m , para $\alpha = 1$, no erro numérico no cálculo da concentração da fase <i>bulk</i> sem resistência convectiva utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$ e $N = 10$	35
Figura 5 – Influência do valor de Bi_m , para $\alpha = 10$, no erro numérico no cálculo da concentração da fase <i>bulk</i> sem resistência convectiva utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$ e $N = 10$	36

Lista de tabelas

Tabela 1 – Simulações realizadas	26
Tabela 2 – Tempo de simulação das rotinas	31
Tabela 3 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 1$	43
Tabela 4 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 10$	44
Tabela 5 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 100$	45

1 Introdução

Desde que o termo adsorção foi cunhado, por [Kayser \(1881\)](#), ele vem sendo utilizado para fazer referência ao fenômeno de superfície que ocorre entre moléculas de adsorvato e superfície de adsorvente, podendo ser caracterizado por interações físicas ou químicas. Adsorção está presente em diversos sistemas físicos, químicos ou biológicos e, muitas vezes, ocorre em concomitância a outros fenômenos, como reações químicas e fenômenos de transporte ([FOGLER, 2005](#)). Entre os anos 70 e 90 o estudo de adsorção ganhou popularidade, principalmente, devido à descoberta de novos materiais porosos ([DO, 1998](#)).

O uso de adsorventes e o fenômeno de adsorção estão presentes na indústria em processos de separação, sendo aplicados em efluentes gasosos ou líquidos, sendo uma alternativa à destilação térmica para misturas onde os componentes constituintes possuem volatilidades semelhantes ([RUTHVEN, 1984](#)). Como resultado desse panorama diversos pesquisadores têm estudado partículas com estruturas porosas para atuarem como adsorventes, citando-se carvão ativado e zeólitas. Outros trabalhos estudam a aplicação da adsorção para remoção e separação de compostos danosos ao meio ambiente, e.g. remoção de fármacos de efluentes líquidos ([ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2017](#)).

Os ensaios de avaliação de adsorventes geralmente são realizados em operações de batelada. Para obter os resultados deve-se colocar em contato uma solução contendo o composto a ser removido com o adsorvente, durante um período suficiente para atingir o equilíbrio. Através da repetição desse processo para diversas condições de concentração inicial, é possível construir uma isoterma de adsorção para esse conjunto adsorvato-adsorvente ([LOEBENSTEIN, 1962](#)). Entretanto, muitas vezes o interesse está em compreender as características cinéticas desse fenômeno, e tratando-se de adsorventes porosos, deve-se descrever os fenômenos de transferência de massa que ocorrem em concomitância com o de adsorção.

Engenheiros, cientistas e matemáticos, geralmente desejam utilizar modelos para descrever fenômenos da natureza. A partir dos princípios de conservação de massa, energia e momento, encontram-se aproximações para descrição dos fenômenos naturais. Na maioria dos casos, deve-se descrever o comportamento de variáveis no espaço e ao longo do tempo. Por consequência, encontram-se equações diferenciais parciais para serem resolvidas.

Para o sistema avaliado nesse trabalho, foram considerados os fenômenos difusivos na fase fluída da partícula e na superfície do sólido, bem como a adsorção na superfície do adsorvente. Os modelos que combinam esses fatores são conhecidos na literatura como modelo de difusão complexa, e.g. modelo PVDSM proposto por [Leyva-Ramos e Geankoplis \(1985\)](#). Esses modelos possuem a vantagem de se basearem em primeiros princípios e

possuírem uma descrição matemática rigorosa, sendo recomendados para o estudo de partículas porosas.

O principal objetivo desse texto é apresentar os modelos para um banho finito (batelada) contemplando partículas porosas com geometria de placa plana, cilíndrica ou esférica. Ainda, considerando o sistema bem representado pela isoterma linear, será demonstrada a dedução analítica da solução para esses modelos. Para os mesmos, também serão apresentados os resultados das aproximações numéricas, realizadas via método das linhas com discretização utilizando diferenças finitas, variando parâmetros do modelo e do método numérico.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cinética de adsorção

2.1.1 Taxa de pseudo-primeira ordem

Um dos modelos mais difundidos para avaliação de cinética de adsorventes, é o modelo de Lagergren (1898),0 usualmente utilizado para descrever adsorção em soluções aquosas. O modelo de Lagergren considera que a força motriz do processo é a diferença entre a quantidade adsorvida \bar{q} e a capacidade total de adsorção, q_e^* , ou seja, quantidade adsorvida no equilíbrio do sistema. Na equação de Lagergren a força motriz é entendida como a "distância do equilíbrio". Multiplicando esse fator pela constante de proporcionalidade, $k_{Lagergren}$, obtem-se a variação da quantidade adsorvida ao longo do tempo como apresentado na equação diferencial abaixo:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{Lagergren}(q_e^* - \bar{q}) \quad (2.1)$$

Considerando que no tempo inicial, $t = 0$, o adsorvente está vazio ($\bar{q} = 0$), pode-se integrar a expressão acima, obtendo a forma integrada da equação de Lagergren (2.2).

$$\bar{q} = q_e^*(1 - e^{-k_{Lagergren}t}) \quad (2.2)$$

Através da linha de operação (2.3), em que M_s representa a massa de sólido adsorvente, V_b , o volume da fase *bulk* e as concentrações da fase *bulk*, em um tempo t e no instante inicial, respectivamente, C_b e $C_{b,0}$, pode-se obter a relação para a concentração da fase *bulk*, exposta pela equação (2.4).

$$\bar{q} = \frac{V_b}{M_s}(C_{b,0} - C_b) \quad (2.3)$$

$$C_b = C_{b,0} - \frac{M_s}{V_b}q_e^*(1 - e^{-k_{Lagergren}t}) \quad (2.4)$$

Para uma isoterma linear, $q^* = KC_b$, sendo K a constante de adsorção, pode-se definir $\alpha \equiv M_sK/V_b$, denominado fator de capacidade mássica. Substituindo tais equações na equação (2.4) obtém-se a expressão (2.5), que descreve a variação da concentração ao longo do tempo.

$$C_b = \frac{C_{b,0}}{1 + \alpha}(1 + \alpha e^{-k_{Lagergren}t}) \quad (2.5)$$

Devido ao seu fácil tratamento matemático e boas correlações, esse modelo ganhou popularidade, principalmente em pesquisas direcionadas à remoção de poluentes ambientais, entretanto este carece de uma formulação fenomenológica rigorosa (RODRIGUES; SILVA, 2016). Em sua conclusão Rodrigues e Silva (2016) apresentam o modelo de Lagergren como teoricamente inconsistente, principalmente, devido ao fator conhecido como "distância ao equilíbrio", $(q_e^* - \bar{q})$. Devido a esses defeitos do modelo, Rodrigues e Silva (2016) recomendam utilizar o modelo de LDF (*Linear Driving Force*) proposto por Glueckauf, mantendo a simplicidade do tratamento matemático e ganhando a consistência física, abstinente no modelo de Lagergren. Nesse modelo, é considerada a diferença entre a quantidade média adsorvida, \bar{q} , e o valor de quantidade adsorvida na interface no mesmo instante de tempo, q^* , como mostrado na equação diferencial (2.6).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad (2.6)$$

Para a condição inicial, $t = 0$, não há nenhum adsorvato na partícula, tem-se que $\bar{q} = 0$, assim obteve-se a solução da equação através da integração ao longo do tempo:

$$\bar{q} = q_0^* \exp^{-k_{LDF}t} + q^* \quad (2.7)$$

Utilizando a linha de operação, (2.3) obteve-se:

$$C_b = C_{b,0} - \frac{M_s}{V_b} q^* (1 - e^{-k_{LDF}t}) \quad (2.8)$$

Finalmente, para isoterma linear:

$$C_b = \frac{C_{b,0}}{1 + \alpha} (1 + \alpha e^{-(1+\alpha)k_{LDF}t}) \quad (2.9)$$

2.1.2 Taxa de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi utilizado pela primeira vez por Blanchard, Maunay e Martin (1984) no seu estudo de remoção de metais pesados de soluções aquosas utilizando zeólitas naturais. Contudo, a notação geralmente adotada em publicações é do trabalho de Ho e McKay (1998), no qual q_t representa a quantidade total adsorvida no tempo t , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, $t \rightarrow \infty$, e k_2 é a constante cinética de adsorção de segunda ordem. Na sua forma diferencial, tem-se a equação (2.10).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

Considerando uma partícula de adsorvente nova, temos que no $t = 0$, $q_t = 0$. Utilizando essa condição inicial, prontamente se obtém a equação (2.11), a partir da integração da equação (2.10):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.11)$$

Como, geralmente, pesquisadores estão interessados em avaliar as capacidades do adsorvente, estes buscam estimar os parâmetros k_2 e q_e do modelo, em diversos trabalhos, como o de [Ho \(2006\)](#), a equação (2.11) é linearizada para utilizar o método de mínimos quadrados analítico, sem necessitar métodos numéricos de estimação de parâmetros. A equação (2.12) é uma das formas lineares comumente apresentadas. Outras maneiras de expor essa equação é apresentada por [Tran et al. \(2017\)](#).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.12)$$

Essa equação ganhou popularidade na literatura devido aos valores obtidos para o coeficiente de correlação $R^2 > 0.99$. Entretanto, quando é feita a estimação de parâmetros na equação não-linear, esse ajuste pode ser prejudicado em alguns casos, apresentando queda do valor de correlação para faixa de $R^2 = 0.53 - 0.58$. A principal crítica é que, baseado nesse coeficiente, diversos autores, ao comparar modelos cinéticos, chegam a conclusões duvidosas sobre o mecanismo de adsorção, alegando que o fenômeno observado é de quimissorção, sendo que, para análises de mecanismo de adsorção, recomenda-se a utilização de métodos analíticos ([TRAN et al., 2017](#)).

2.1.3 Modelo de Weber-Moris

Para partículas porosas, a difusão de adsorvato passa a ter papel importante na quantidade adsorvida. Assim, alguns modelos, como o de [Weber, W.J. and Morris \(1963\)](#) buscam capturar esse comportamento. Conhecido também como modelo intrapartícula de Weber e Morris, ou modelo de raiz de t , o modelo foi previamente apresentado no trabalho de [Boyd, Adamson e Myers \(1947\)](#), para solução de difusão em sólido semi-infinito. Nesse modelo, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , $k_i d$ representa a taxa difusão intrapartícula, e C representa o efeito da camada limite da partícula. Escreve-se o modelo de raiz de t como apresentado na simples relação (2.13).

$$q_t = k_i d \sqrt{t} + C \quad (2.13)$$

Esse modelo é utilizado para descrever processos em batelada, sendo obtido, originalmente, como uma aproximação para tempos curtos. Entretanto, mesmo para tempos curtos, o modelo Weber-Moris não descreve com boa aproximação quando comparados

a modelos deduzidos com rigor físico-químico, tais quais os modelos utilizando balanços diferenciais na partícula (SCHWAAB et al., 2017).

2.1.4 Difusão intrapartícula

Os modelos para difusão em geometrias de placa plana, cilíndrica e esférica aparecem resolvidas por Crank (1975), entretanto a situação análoga para difusão de calor foi primeiramente apresentada por Paterson (1947). A adaptação do modelo de esfera para um problema com adsorção é demonstrado por Leyva-Ramos e Geankoplis (1985).

Para a esfera com isoterma linear, a solução é apresentada na equação (2.14) sendo α o fator mássico e γ_n as raízes reais e positivas diferentes de zero da expressão $(3\alpha + \gamma_n^2) \tan(\gamma_n) = 3\alpha\gamma_n$.

$$\frac{C_b - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \alpha} + 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha}{\gamma_n^2 + 9\alpha(\alpha + 1)} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (2.14)$$

Leyva-Ramos e Geankoplis (1985) também apresentam as soluções obtidas para as isotermas de Langmuir e Freundlich, e, em trabalhos recentes como o de Souza, Dotto e Salau (2017), o mesmo modelo proposto foi utilizado para simular diversas operações em batelada utilizando simulações numéricas.

3 Metodologia

3.1 Balanço material

A primeira etapa da modelagem da partícula de adsorvente deve ser o balanço material no seu interior. As partículas são constituídas de um material sólido poroso, assim, durante a operação em batelada, a mesma possui o solvente da solução estagnado no seu interior, desprezando a transferência de massa convectiva no interior da partícula e, desta forma, pode-se definir as três geometrias para partícula: a geometria de placa plana, na qual a difusão ocorre predominantemente na direção da espessura $2R$ da placa, sendo essa dimensão menor que a sua largura, L , e altura H ; a geometria do cilindro de diâmetro $2R$, em que o termo difusivo predominante se encontra na direção radial, desprezando os termos ao longo do seu comprimento, L , e existe simetria ao longo da coordenada polar; e a geometria da esfera de diâmetro $2R$, onde a difusão ocorre na direção radial, e é considerada simetria nas coordenadas polares. Com essas geometrias encontrou-se facilmente a relação de área sobre volume:

$$\frac{2LH}{2RLH} = \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{S+1}{R} \quad (3.1)$$

onde $S = 0$ para geometria de placa plana, $S = 1$ para geometria cilíndrica e $S = 2$ para geometria esférica. Pode-se, agora, definir as contribuições da difusão da fase fluida e da superfície da partícula utilizando a porosidade, ε_p , no balanço. A definição da segunda lei de Fick para o sistema em batelada, pode ser apresentada como:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p \nabla \cdot (D_p \nabla C_p) + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \nabla \cdot (D_s \nabla q) \quad (3.2)$$

onde C_p representa o perfil de concentração na fase fluida da partícula, q o perfil de soluto adsorvido ao longo da partícula, D_p a difusividade na fase fluida intrapartícula, D_s a difusividade da superfície do sólido, t representa a variável temporal, ρ_s a massa específica do sólido, invariante ao longo do tempo e do espaço, e ∇ é o operador divergente. Utilizando a direção genérica r para representar a variável espacial em que a difusão unidimensional ocorre, e considerando que a difusividade não depende da concentração de soluto, pode-se prontamente obter a equação (3.3).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} - \frac{\varepsilon_p D_p}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.3)$$

Na equação (3.3) verifica-se que os dois primeiros termos representam a variação transiente do sistema e os demais representam os termos difusivos do sistema. Geralmente, os mecanismos de adsorção apresentam uma cinética mais rápida do que os fenômenos de adsorção (SCHWAAB et al., 2017; TRAN et al., 2017), por consequência pode-se aproximar a adsorção como instantânea. Isso permite reescrever a equação (3.3), utilizando uma relação de isoterma do tipo $q = f(C_p)$, obtendo (3.4).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (3.4)$$

Expandindo e organizando os termos, pode-se finalmente obter a equação diferencial para difusão/adsorção em partículas porosas.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}}{\varepsilon_p + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right) + \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2}}{\varepsilon_p + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \frac{1}{r^S} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)^2 \quad (3.5)$$

Nota-se que a equação diferencial parcial necessita de duas condições de contorno espaciais e uma condição de valor inicial para ser resolvida, isso devido à derivada segunda na variável espacial e derivada primeira na variável temporal. Para o tempo inicial, considerou-se que toda a partícula encontra-se na mesma concentração para todo seu volume, assim definiu-se $C_{p,0}$, usualmente esse valor é igual a zero, pois no estudo de adsorventes acaba-se usando adsorvente novos, ou seja, sem soluto no seu interior.

$$C_p|_{t=0} = C_{p,0} \quad (3.6)$$

No centro da partícula, presupõe-se condição de simetria, por conseguinte a primeira derivada no centro da partícula deve ser igual a zero, como apresentado na equação (3.7).

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.7)$$

Além disso, para a condição de contorno na superfície externa, $r = R$, fez-se valer de duas opções. A primeira é conhecida como a condição de agitação vigorosa, onde toda resistência convectiva a transferência de massa é negligenciável, ou seja:

$$C_p|_{r=R} = C_b \quad (3.8)$$

Em segunda opção, definiu-se a condição de contorno na superfície externa da partícula através de uma equivalência de taxa de transferência de massa na superfície, essas sendo definidas como a difusão intrapartícula quando $r \rightarrow R$, e a transferência de

massa convectiva sujeita a resistência k_m , pressupondo invariância da concentração *bulk* ao longo da camada limite.

$$\varepsilon_p D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = -k_m (C_p|_{r=R} - C_b) \quad (3.9)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = - \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R}} (C_p|_{r=R} - C_b) \quad (3.10)$$

Se tratando de um sistema em banho finito, deve-se, por consequência, realizar o balanço diferencial no tempo para a fase *bulk*, pois a sua concentração é considerada nas condições de contorno da partícula. Pressupondo que a fase *bulk* é homogênea, i.e., a concentração de soluto é idêntica para toda a solução, descreveu-se a taxa de variação fase *bulk* como apresentado na equação (3.11).

$$\frac{dC_b}{dt} = - \frac{1}{V_b} \frac{M_s}{V_R \rho_p} R_b \quad (3.11)$$

Na equação (3.11), tem-se que V_b representa o volume da solução, M_s a massa de sólido adsorvente no sistema, V_R o volume da partícula, R_b a taxa de transferência de massa na fase *bulk*, e ρ_p a massa específica da partícula, definida por $\rho_p \equiv (1 - \varepsilon_p) \rho_s$. Devido a equação (3.11) ser uma equação diferencial ordinária de primeira ordem (EDO), esta requer uma condição inicial para ser resolvida, logo definiu-se a concentração inicial da solução como $C_{b,0}$.

$$C_b|_{t=0} = C_{b,0} \quad (3.12)$$

Para completar o balanço, uma expressão para a taxa de transferência é requerida. Esta é caracterizada a partir da função da continuidade, ditando que toda massa removida da fase *bulk* é transferida para o interior da partícula através de difusão. Assim sendo, tem-se que a taxa *bulk* é descrita pela equação (3.13).

$$R_b = A_R \left[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R} \right] \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3.13)$$

Substituindo a expressão acima no balanço da fase *bulk*, finalmente tem-se a equação (3.14).

$$\frac{dC_b}{dt} = - \frac{M_s}{V_b \rho_p} \frac{S + 1}{R} \left[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R} \right] \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3.14)$$

Agrupando as equações do sistema de difusão e desprezando a resistência convectiva tem-se o seguinte conjunto de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}}{\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right) \\ \quad + \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2}}{\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \frac{1}{r^S} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)^2, \quad r < R, t > 0 \\ C_p|_{t=0} = C_{p,0} \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ C_p|_{r=R} = C_b, \quad t > 0 \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M_s}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad t > 0 \\ C_b|_{t=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Bem como, para as equações de transferência de massa, considerando a resistência convectiva à transferência de massa, tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}}{\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right) \\ \quad + \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2}}{\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p}} \frac{1}{r^S} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)^2, \quad r < R, t > 0 \\ C_p|_{t=0} = C_{p0} \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R}} (C_p|_{r=R} - C_b), t > 0 \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M_s}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R}, t > 0 \\ C_b|_{t=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.16)$$

3.2 Equações diferenciais utilizando isoterma linear

As soluções para as equações (3.15) e (3.16) podem ser obtidas, caso as hipóteses da isoterma linear - Lei de Henry - de adsorção forem válidas, geralmente verdadeiro para sistemas diluídos. Segundo a isoterma de Henry, define-se:

$$q \equiv K C_p \quad (3.17)$$

Nessa, K representa a constante de Henry, denotando a proporcionalidade entre a camada adsorvida e a solução, gasosa ou líquida em contato no equilíbrio termodinâmico.

Para simplificar as equações (3.15) e (3.16), pode-se fazer uso da técnica de adimensionamento de variáveis. Definindo primeiramente a variável espacial adimensional η , limitada pelo intervalo $[0,1]$:

$$\eta \equiv \frac{r}{R} \quad (3.18)$$

o número adimensional de Fourier τ , muito comum em problemas de transferência de massa, esse denota a taxa de transferência de massa sobre a capacidade de armazenamento do sistema.

$$\tau = \frac{D_e t}{R^2} \quad (3.19)$$

Definindo D_e como a difusividade efetiva da partícula, sendo esta ponderada pelas difusividades na fase fluida e na superfície da partícula, também utilizando a porosidade, constante de Henry e massa específica do sólido, tem-se:

$$D_e \equiv \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_s D_s K}{\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) K} \quad (3.20)$$

Para o caso da equação (3.16), encontrou-se a expressão análoga para o número adimensional de Biot, que expressa a razão entre a transferência de massa convectiva e difusiva, como indicado abaixo:

$$Bi_m \equiv \frac{k_m R}{D_e [\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) K]} \quad (3.21)$$

Por último, tem-se que o fator de capacidade mássica α é dado pela seguinte expressão na qual pode ser observado que, para valores baixos de α , a condição de banho infinto é alcançada, ou seja, a concentração da fase *bulk* não varia durante a batelada:

$$\alpha \equiv \frac{M_s}{V_b \rho_p} [\varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p) K] \quad (3.22)$$

Utilizando essas definições pode-se escrever as equações (3.23) e (3.24) como mostrado abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{S}{\eta} \frac{\partial C_p}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2}, \quad \eta < 1, \tau > 0 \\ C_p|_{\tau=0} = C_{p,0} \\ \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \\ C_p|_{r=R} = C_b, \quad \tau > 0 \\ \frac{dC_b}{d\tau} = -(S+1)\alpha \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1}, \quad \tau > 0 \\ C_b|_{\tau=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{S}{\eta} \frac{\partial C_p}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2}, \quad \eta < 1, \tau > 0 \\ C_p|_{\tau=0} = C_{p,0} \\ \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = -Bi_m(C_p|_{\eta=1} - C_b), \quad \tau > 0 \\ \frac{dC_b}{d\tau} = -(S+1)\alpha \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1}, \quad \tau > 0 \\ C_b|_{\tau=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.24)$$

3.3 Mudança na variável espacial

No presente trabalho, foi avaliado uma mudança na variável espacial η , transformando essa para a variável μ , através da relação $\mu = \eta^2$. Essa mudança de variável tenta se valer do conhecimento de que a solução das equações (3.23) e (3.24) é uma função par, $f(x) = f(-x)$. Assim, obteve-se a partir destas as EDP's para a nova variável espacial:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = 2(S+1) \frac{\partial C_p}{\partial \mu} + 4\mu \frac{\partial^2 C_p}{\partial \mu^2}, \quad \mu < 1, \tau > 0 \\ C_p|_{\tau=0} = C_{p,0} \\ \left[\sqrt{\mu} \frac{\partial C_p}{\partial \mu} \right] \Big|_{\mu=0} = 0 \\ C_p|_{r=R} = C_b, \quad \tau > 0 \\ \frac{dC_b}{d\tau} = -2(S+1)\alpha \sqrt{\mu} \frac{\partial C_p}{\partial \mu} \Big|_{\mu=1}, \quad \tau > 0 \\ C_b|_{\tau=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{S}{\mu} \frac{\partial C_p}{\partial \mu} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial \mu^2}, \quad \mu < 1, \tau > 0 \\ C_p|_{\tau=0} = C_{p,0} \\ \left[\sqrt{\mu} \frac{\partial C_p}{\partial \mu} \right] \Big|_{\mu=0} = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial \mu} \Big|_{\mu=1} = -\frac{Bi_m}{2}(C_p|_{\mu=1} - C_b), \quad \tau > 0 \\ \frac{dC_b}{d\tau} = -2(S+1)\alpha \sqrt{\mu} \frac{\partial C_p}{\partial \mu} \Big|_{\mu=1}, \quad \tau > 0 \\ C_b|_{\tau=0} = C_{b,0} \end{array} \right. \quad (3.26)$$

3.4 Método das linhas

O método das linhas se baseia na transformação de uma equação diferencial parcial em um conjunto de EDO's, sendo esse posteriormente resolvido com uma rotina integradora. Neste trabalho utilizamos a discretização baseada em diferenças finitas, aplicado nos conjuntos de equações (3.23), (3.24), (3.25) e (3.26) através da discretização da variável espacial η ou μ . Para realizar a discretização e aproximação das derivadas utiliza-se um

polinômio de Taylor, obtido a partir do truncamento da série infinita. A equação (3.27) apresenta a representação da série infinita para o valor a de uma função genérica f :

$$f(a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}}{n!} (x - a)^n \quad (3.27)$$

Considerado uma malha uniforme, ou seja, os pontos de discretização possuem igual espaçamento entre si, aqui definido como h , obtiveram-se aproximações para a derivada primeira e para derivada segunda da função f , com o seguinte formato:

$$\begin{cases} f'(i) \approx \frac{1}{h} \sum_{n=k}^l b_n f(i + nh) \\ f''(i) \approx \frac{1}{h^2} \sum_{n=k}^l c_n f(i + nh) \end{cases} \quad (3.28)$$

Nota-se, pela equação (3.28), quando $k = -l$, tem-se as diferenças finitas centrais. Utilizando a equação (3.27) aplicada para os pontos de discretização foram construídas aproximação para as derivadas da forma que o erro tivesse a $\mathcal{O}(h^2)$ e $\mathcal{O}(h^4)$, detalhadas no Apêndice B - [Aproximações com série de Taylor](#).

Para uma discretização utilizando N , sendo $h = 1/(N + 1)$, pontos internos na variável η , temos para um ponto interno i , a seguinte relação:

$$\frac{dC_{p,i}}{d\tau} \approx \frac{S}{ih^3} \sum_{n=k}^l b_n C_{p,i+nh}(\tau) + \frac{1}{h^2} \sum_{n=k}^l c_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.29)$$

Para condição de contorno no centro da partícula, tem-se que este deve satisfazer o limite da EDP quando $\eta \rightarrow 0$, assim obteve-se em dois passos:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{S}{\eta} \frac{\partial C_p}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2} = (S + 1) \frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2} \quad (3.30)$$

Utilizando a identidade $C_{p,i} = C_{p,-i}$ e aproximação de diferenças finitas centrais, temos que a condição no centro da partícula é escrita como apresentado pela equação (3.31), sendo $k = -l$.

$$\frac{dC_{p,i}}{d\tau} \approx 2 \frac{S + 1}{h^2} \sum_{n=0}^l c_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.31)$$

Para resolver a EDO na fase *bulk* basta aproximar a primeira derivada de C_p em relação a η :

$$\frac{dC_b}{d\tau} \approx -\alpha \frac{S + 1}{h} \sum_{n=k}^{N+1} b_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.32)$$

Para a situação em que não há resistência convectiva, obteve-se prontamente $C_{N+1}(\tau) = C_b$. Entretanto, quando existe resistência convectiva, deve-se escrever a aproximação da seguinte maneira:

$$\frac{1}{h} \sum_{n=k}^{N+1} b_n C_{p,i+nh}(\tau) \approx -Bi_m (C_{p,i+nh} - C_b) \quad (3.33)$$

$$C_{p,N+1} \approx \frac{1}{b_n + hBi_m} \left(hBi_m C_b - \sum_{n=k}^N b_n C_{p,i+nh}(\tau) \right) \quad (3.34)$$

onde as equações foram definidas em termos da variável μ . Assim, deve-se adotar os mesmos passos aplicados à variável η , como exposto acima, resultando nas equações abaixo:

$$\frac{dC_{p,i}}{d\tau} \approx 2 \frac{S+1}{h} \sum_{n=k}^l b_n C_{p,i+nh}(\tau) + \frac{i}{h} \sum_{n=k}^l c_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.35)$$

$$\frac{dC_{p,i}}{d\tau} \approx 2 \frac{S+1}{h^2} \sum_{n=0}^l c_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.36)$$

$$\frac{dC_b}{d\tau} \approx -2\alpha(S+1) \sum_{n=k}^{N+1} b_n C_{p,i+nh}(\tau) \quad (3.37)$$

$$C_{p,N+1} \approx \frac{1}{2b_n + hBi_m} \left(hBi_m C_b - 2 \sum_{n=k}^N b_n C_{p,i+nh}(\tau) \right) \quad (3.38)$$

Para obter a solução final, uma rotina integradora deve ser aplicada. Neste estudo, a rotina DDASPL (PETZOLD; L.R., 1982) foi a escolhida.

3.5 Simulações realizadas e análise dos resultados

Todas as simulações foram realizadas no computador Intel(R) Core(TM) i5 - 2430M CPU @ 2.40GHz 2.40GHz e 6.00GB(utilizável: 5,85 GB) de RAM. Rotinas foram compiladas em GFortran, utilizando as rotinas integradoras DDASPL, com tolerância relativa e absoluta, respectivamente, $rtol = 1e - 8$ e $atol = 1e - 8$. As concentrações iniciais foram fixadas em $C_p(\tau = 0) = 0.0$ e $C_b(\tau = 0) = 1.0$, apenas a geometria $S = 2$ foi avaliada numericamente, e o conjunto de simulações realizadas encontram-se na tabela 1. O erro entre a simulação numérica e a solução analítica foi calculado segundo a seguinte expressão (3.39), onde C_b é o valor da solução analítica e C_b^* é o valor da solução numérica.

$$\%erro = \frac{C_b^* - C_b}{C_b} \times 100\% \quad (3.39)$$

Tabela 1 – Simulações realizadas

$S = 2$				
Variável	Taylor	N	Bi_m	α
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	100	∞	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	300	∞	1
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	1
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	100	∞	1
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	300	∞	1
η	$\mathcal{O}(h^4)$	10	∞	1
η	$\mathcal{O}(h^4)$	100	∞	1
μ	$\mathcal{O}(h^4)$	10	∞	1
μ	$\mathcal{O}(h^4)$	100	∞	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	0.1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	10
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	100
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	0.1	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	1	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	1
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	0.1	10
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	1	10
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	10
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	10
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	100
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	100

4 Resultados e Discussão

4.1 Solução analítica com resistência à transferência de massa externa

Para encontrar a solução analítica para o caso com resistência à transferência de massa convectiva, (3.24), definiu-se a *a priori* a variável u como a concentração adimensional da partícula e u' como a concentração adimensional da fase *bulk*, como apresentado a seguir:

$$u \equiv \frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} \quad (4.1)$$

$$u' \equiv \frac{C_b - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} \quad (4.2)$$

Substituindo na equação (3.24), o novo conjunto de equações foi obtido, como disponibilizado em (4.3).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}, \quad \eta < 1, \tau > 0 \\ u|_{\tau=0} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = -Bi_m(u|_{\eta=1} - u'), \quad \tau > 0 \\ \frac{du'}{d\tau} = -(S+1)\alpha \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1}, \quad \tau > 0 \\ u'|_{\tau=0} = 1 \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Sendo a transformada de Laplace definida como mostrado na equação (4.4).

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(\tau) e^{-p\tau} d\tau \quad (4.4)$$

Aplicou-se a transformada na equação (4.3), obtendo o seguinte conjunto de equações diferenciais a serem resolvidas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{S}{\eta} \frac{\partial U}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} - pU = 0, \quad \eta < 1, \tau > 0 \\ ((S+1)\alpha Bi_m + p) \frac{\partial U}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} + pBi_m U|_{\eta=1} = Bi_m, \quad \tau > 0 \\ \frac{\partial U}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \end{array} \right. \quad (4.5)$$

A solução é facilmente obtida como:

$$U(p) = \frac{1}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} (C_1 I_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p}\eta) + C_2 K_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p}\eta)) \quad (4.6)$$

Acima, $I_{\frac{s-1}{2}}$ representa a função de Bessel modificada de primeira ordem e $K_{\frac{s-1}{2}}$ a função de Bessel de segunda ordem, também conhecidas como funções hiperbólicas de Bessel. Posteriormente devemos substituir a equação (4.6), na condição de contorno central e no balanço da fase *bulk*. Aplicando inicialmente na condição de contorno em $\eta = 0$ e utilizando a seguinte relação (4.7) para uma função de Bessel qualquer $Z_\nu(x)$, obtém-se a equação (4.8).

$$\left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^m \left[\frac{Z_\nu(x)}{x^\nu}\right] = (-1)^m \frac{Z_{\nu+m}(x)}{x^{\nu+m}} \quad (4.7)$$

$$\left.\frac{\partial U}{\partial \eta}\right|_{\eta=0} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\sqrt{p}}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} (C_1 I_{\frac{s+1}{2}}(\sqrt{p}\eta) + C_2 K_{\frac{s+1}{2}}(\sqrt{p}\eta)) = 0 \quad (4.8)$$

Para resolver o limite acima, temos que a função $K_{\frac{s+1}{2}}(\eta \rightarrow 0) \rightarrow \infty$, então $C_2 = 0$, pois o nosso sistema é limitado, ou seja, não possui singularidades. Para C_1 ser obtido aplica-se a equação (4.6) no balanço de massa da fase *bulk* resultando na seguinte expressão:

$$\begin{aligned} Bi_m &= ((S+1)\alpha Bi_m + p) \left[\frac{C_1 \sqrt{p} I_{\frac{s+1}{2}}(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} \right] \Big|_{\eta=1} + p Bi_m \left[\frac{C_1 I_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} \right] \Big|_{\eta=1} \\ &= C_1 \left[((S+1)\alpha Bi_m + p) \sqrt{p} I_{\frac{s+1}{2}}(\sqrt{p}) + p Bi_m I_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p}) \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

isolando C_1 e substituindo na equação (4.6) temos:

$$U = \frac{Bi_m}{((S+1)\alpha Bi_m + p) \sqrt{p} I_{\frac{s+1}{2}}(\sqrt{p}) + p Bi_m I_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p})} \frac{I_{\frac{s-1}{2}}(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} \quad (4.10)$$

Sendo a função $U(s)$ uma função meromorfa, ou seja, é uma função diferenciável em todo plano complexo com exceção de um conjunto de pontos denominados polos da função p_n , aplicou-se a definição da transformada inversa utilizando a seguinte expressão:

$$u(\tau) = \frac{1}{2i\pi} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} U(p) e^{p\tau} dp = \sum_{\Re(p_n) < \sigma} \text{Res}(U(p) e^{p\tau}, p_n) \quad (4.11)$$

$$\text{Res}(U(p) e^{p\tau}, p_n) = \lim_{p \rightarrow p_n} (p - p_n) U(p) e^{p\tau} \quad (4.12)$$

Escrevendo $U(p) = F(p)/G(p)$, e $G'(p)$ sendo a primeira derivada do denominador da função $U(p)$, temos que a função u pode ser definida como:

$$u = \lim_{p \rightarrow 0} pU(p)e^{p\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F(p_n)}{G'(p_n)} e^{p_n\tau} \quad (4.13)$$

Utilizando as seguintes relações (4.14) e (4.15) de recorrência para uma função de Bessel, $Z_\nu(x)$, obtém-se a equação (4.16).

$$\frac{2\nu}{x} Z_\nu(x) = Z_{\nu-1}(x) + Z_{\nu+1}(x) \quad (4.14)$$

$$2 \frac{dZ_\nu}{dx} = Z_{\nu-1}(x) - Z_{\nu+1}(x) \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} &= \frac{1}{1 + \alpha} \\ + 2 \sum_{n=1}^{\infty} &\frac{((S+1)\alpha Bi_m + p_n) \exp(p_n\tau)}{(S+1)^2 Bi^2 \alpha (1 + \alpha) - p_n Bi_m (Bi_m - 1 - 2(S+1)\alpha) + p_n^2} \frac{1}{\eta^{\frac{S-1}{2}}} \frac{I_{\frac{S-1}{2}}(\sqrt{p_n}\eta)}{I_{\frac{S-1}{2}}(\sqrt{p_n})} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Como as raízes reais da equação característica são $p_n < 0$, pode-se definir $p_n \equiv -\gamma_n^2$ e obter finalmente a equação:

$$\begin{aligned} \frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} &= \frac{1}{1 + \alpha} \\ + 2 \sum_{n=1}^{\infty} &\frac{((S+1)\alpha Bi_m - \gamma_n^2) \exp(-\gamma_n^2\tau)}{(S+1)^2 Bi^2 \alpha (1 + \alpha) + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 1 - 2(S+1)\alpha) + \gamma_n^4} \frac{1}{\eta^{\frac{S-1}{2}}} \frac{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n\eta)}{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Sendo $J_\nu(x)$ definida como a função de Bessel, e γ_n definido a partir das raízes reais positivas da equação característica em seguida.

$$((S+1)\alpha Bi_m - \gamma_n^2) J_{\frac{S+1}{2}}(\gamma_n) - \gamma_n Bi_m J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n) = 0 \quad (4.18)$$

A expressão para concentração *bulk* foi obtida a partir da substituição de (4.17) na

condição de contorno na superfície externa, e é apresentada abaixo.

$$\frac{C_b - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \alpha} + 2(S + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha Bi_m^2}{(S + 1)^2 Bi^2 \alpha (1 + \alpha) + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 1 - 6\alpha) + \gamma_n^4} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.19)$$

As equações para os casos específicos $S = 0$, $S = 1$ e $S = 2$, possuem sua descrição completa em [Carslaw e Jaeger \(1959\)](#). Para esfera em $S = 2$, tem-se a seguinte solução, que será comparada com os resultados numéricos:

$$\frac{C_b - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \alpha} + 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha Bi_m^2}{9 Bi^2 \alpha (1 + \alpha) + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 1 - 6\alpha) + \gamma_n^4} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.20)$$

Para alguns parâmetros foram encontradas as raízes da equação característica através do método de Newton-Raphson. Estas estão documentadas no APÊNDICE A - [Raízes Numéricas](#).

Utilizando o mesmo procedimento apresentado acima, obteve-se a equação (4.21) generalizada para o caso sem resistência à transferência de massa.

$$\frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \alpha} + 2(S + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha \exp(-\gamma_n^2 \tau)}{\gamma_n^2 + (S + 1)^2 \alpha (\alpha + 1)} \frac{1}{\eta^{\frac{S-1}{2}}} \frac{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n \eta)}{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n \eta) (\gamma_n)} \quad (4.21)$$

Para a concentração da fase *bulk*, tem-se:

$$\frac{C_b - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \alpha} + 2(S + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha}{\gamma_n^2 + (S + 1)^2 \alpha (\alpha + 1)} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.22)$$

Sendo γ_n as raízes da equação característica abaixo.

$$(S + 1) \alpha J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n) + \gamma_n J_{\frac{S+1}{2}}(\gamma_n) = 0 \quad (4.23)$$

4.2 Simulações numéricas

Para o caso em que as simulações numéricas foram aplicadas, o tempo gasto na simulação de cada corrida é apresentado na Tabela (2). Dentre os resultados obtidos, observa-se que o número de pontos internos afeta o tempo total de simulação, como era esperado, pois quanto maior o número de pontos internos maior o número de EDO que a

rotina DASSL deve computar. Observa-se também que a mudança de variável acarretou em um custo computacional superior para o caso onde $N = 10$ e utiliza-se a aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$. Uma explicativa clara não foi encontrada para explicar o observado, entretanto supõe-se isso é decorrente à tolerância adotada no integrador, tendo dificuldade de resolver as EDO's nessas condições. Os demais parâmetros, Bi_m e α , não afetaram os tempos de simulação das rotinas.

Tabela 2 – Tempo de simulação das rotinas

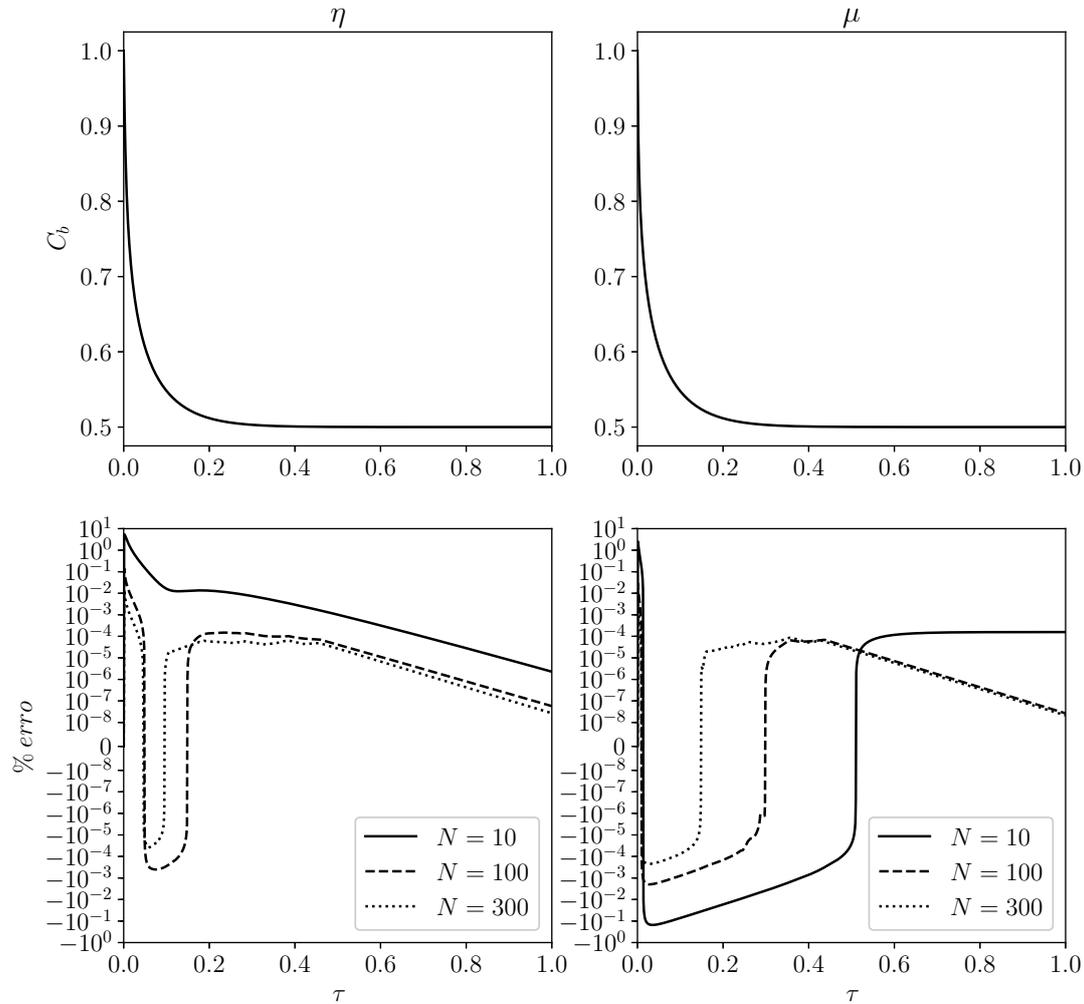
		$S = 2$			
Variável	Taylor	N	Bi_m	α	Tempo(s)
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	1	0.531
η	$\mathcal{O}(h^2)$	100	∞	1	8.141
η	$\mathcal{O}(h^2)$	300	∞	1	54.594
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	1	2.750
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	100	∞	1	6.781
μ	$\mathcal{O}(h^2)$	300	∞	1	44.688
η	$\mathcal{O}(h^4)$	10	∞	1	49.547
η	$\mathcal{O}(h^4)$	100	∞	1	293.438
μ	$\mathcal{O}(h^4)$	10	∞	1	43.594
μ	$\mathcal{O}(h^4)$	100	∞	1	488.969
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	0.1	0.547
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	10	0.438
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	∞	100	0.422
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	0.1	1	0.625
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	1	1	0.562
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	1	0.484
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	1	0.609
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	0.1	10	0.438
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	1	10	0.453
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	10	0.500
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	10	0.484
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	10	100	0.438
η	$\mathcal{O}(h^2)$	10	100	100	0.422

A Figura 1 apresenta um comparativo da qualidade dos métodos na aproximação da solução. Os resultados são apresentados na escala logarítmica para o eixo de % erro para melhor visualização, aplicado a todas as figuras.

Primordialmente, deve-se analisar o comportamento da concentração *bulk* nas simulações para atentar se o comportamento físico do sistema é atendido. Como esse caso representa um sistema em agitação vigorosa, i.e. $Bi_m \rightarrow \infty$, observa-se uma rápida queda da concentração C_b até atingir um patamar no valor de $1/(1 + \alpha)$. Agora, analisando os erros numéricos percebe-se que esses são minimizados com o aumento do número de pontos internos, indicando uma correta implementação do método numérico adotado. Comparando as rotinas em η e μ , tem-se que a rotina escrita em η consegue aproximar a solução com maior

Figura 1 – Comparação do erro no cálculo numérico da concentração da fase *bulk* sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), para rotinas em η e μ utilizando aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$

$$\text{e } \alpha = 1$$

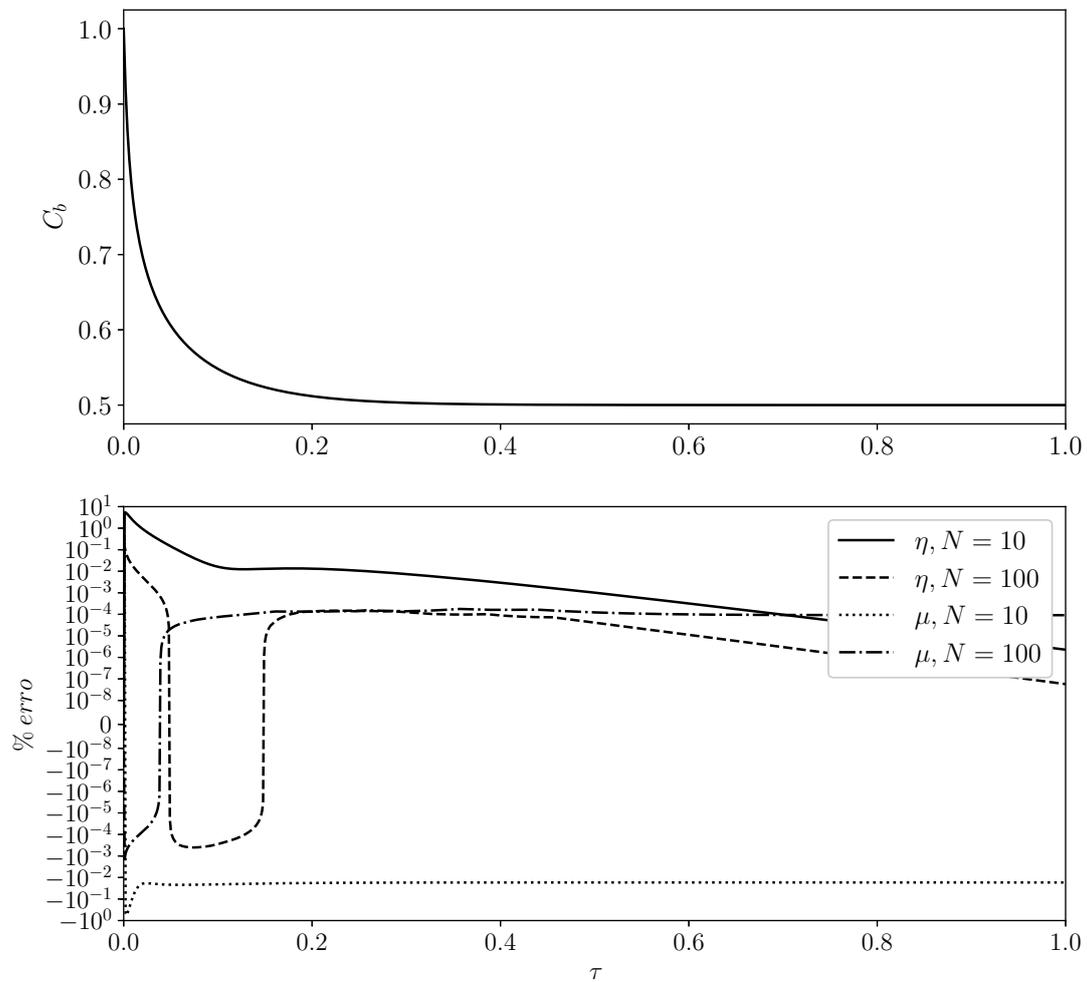


qualidade durante a maior parte do intervalo avaliado além de ter um custo computacional inferior quando as rotinas para $N = 10$ são comparadas, como mostrado na Tabela 2.

Os casos em que foram utilizadas as aproximações de Taylor com $\mathcal{O}(h^4)$ estão representados na Figura 2. Nesta percebe-se que os modelos numéricos em termos de μ aproximam melhor a solução analítica para os instantes iniciais de simulação, entretanto para os tempos finais a aproximação em η leva vantagem. Ainda nota-se que os modelos em μ apresentam um erro constante após os instantes iniciais de simulação. Em ambos os modelos foi observado a convergência da malha.

Figura 2 – Comparação do erro no cálculo numérico da concentração da fase *bulk* sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), para rotinas em η e μ utilizando aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^4)$

$$\text{e } \alpha = 1$$



Na Figura 3, foram expostos os resultados das simulações quando variado o parâmetro α , em sistema sem resistência a transferência de massa externa, e qual a sua influência no erro numérico. Conclui-se que esse parâmetro não afeta de forma significativa a simulação numérica. Semelhantemente às figuras anteriores, o modelo comporta-se como o esperado para o fenômeno físico, uma queda rápida na concentração até um patamar definido, sendo o patamar mais próximo de zero quanto maior for o α . Sua relação com o fenômeno físico é facilmente entendida, pois aumentar esse parâmetro envolve o aumento da massa de adsorvente no sistema.

Figura 3 – Influência do valor de α no erro numérico no cálculo da concentração da fase *bulk* sem resistência convectiva ($Bi_m \rightarrow \infty$), utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$

e $N = 10$

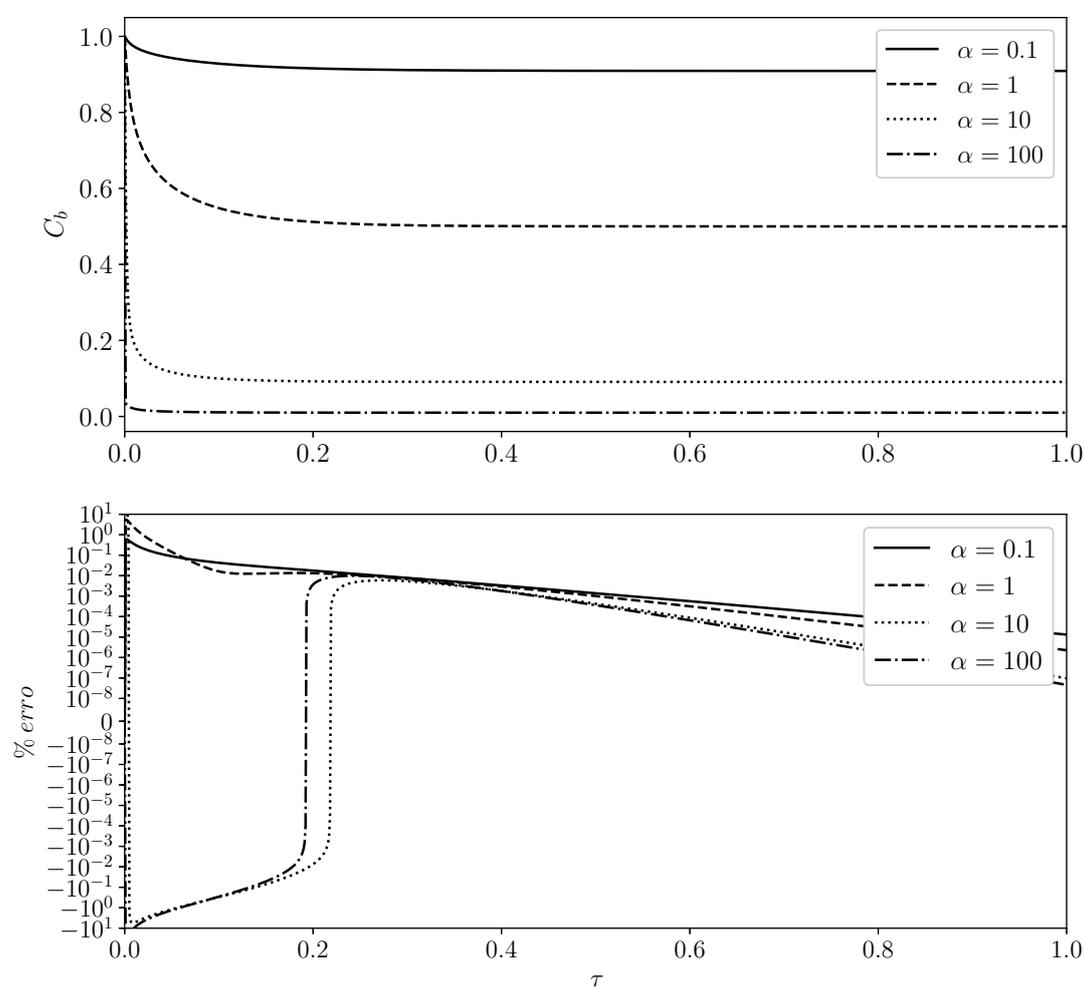
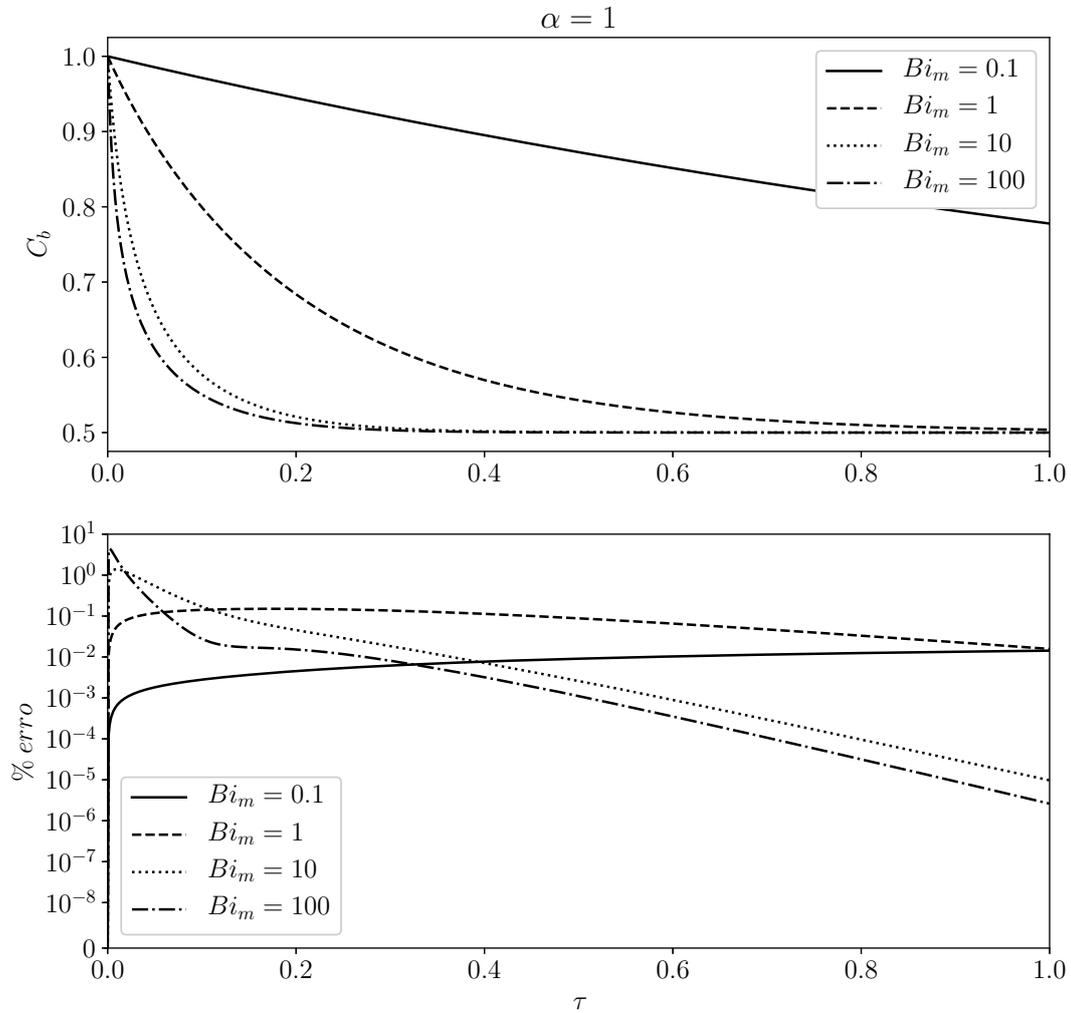
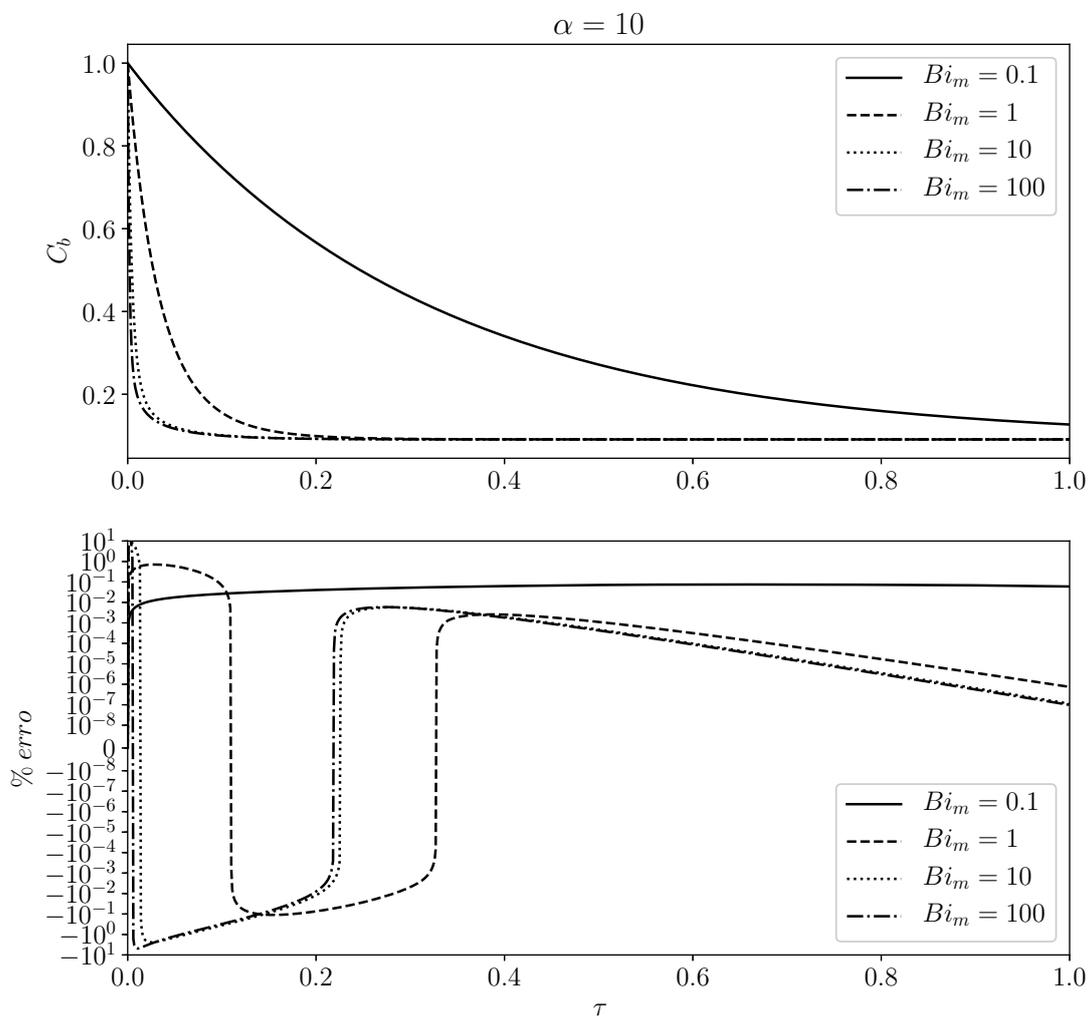


Figura 4 – Influência do valor de Bi_m , para $\alpha = 1$, no erro numérico no cálculo da concentração da fase *bulk* sem resistência convectiva utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$ e $N = 10$



Em contraste às figuras anteriores, as Figuras 4 e 5 apresentam as simulações quando se considera a resistência convectiva a transferência de massa. Para esses modelos, observou-se os maiores erros de simulação, superando 1% de erro. Nota-se que o comportamento físico é atendido para os dois casos, em ambas as figuras, sendo que para valores menores de Biot mássico, tem-se uma influência maior da difusão, por consequência o tempo para atingir o patamar de equilíbrio é maior. Para valores altos a solução se assemelha ao comportamento dos modelos apresentados nas Figuras 1 - 3. Os resultados numéricos, em sua maioria, foram satisfatórios com erros relativos pequenos e apresentando corretamente as características físicas do sistema.

Figura 5 – Influência do valor de Bi_m , para $\alpha = 10$, no erro numérico no cálculo da concentração da fase *bulk* sem resistência convectiva utilizando a rotina em η com aproximação de Taylor de $\mathcal{O}(h^2)$ e $N = 10$



5 Conclusão

O principal objetivo do trabalho, era apresentar os modelos de adsorção com difusão intrapartícula. A descrição dos modelos foi demonstrada a partir do princípio de conservação de massa, podendo ser aplicado para uma isoterma qualquer. Entretanto, para demonstrar as soluções analíticas foi necessário fazer-se do uso de uma isoterma linear. A partir dessa, encontrou-se os equivalentes adimensionais para o número de Biot e o número do Fourier, bem como o fator de capacidade mássica.

As soluções analíticas foram demonstradas para três geometrias distintas através de uma solução generalizada para o parâmetros, sendo esse inteiro; $S = 0$, tem-se que a geometria de placa plana; $S = 1$, a geometria cilíndrica; e $S = 2$, para geometria simétrica. Essas foram obtidas através do método da transformada de Laplace. No caso específico em que $S = 2$, os resultados foram utilizados para comparação entre as aproximações numéricas e o valor analítico.

Para o tempo de simulação, observou-se que o uso de aproximações de ordem maior da série de Taylor acarretou em um custo computacional mais elevado, assim como quando um número maior de pontos internos é adotado. Em relação as variáveis η e μ , tem-se que a variável η apresenta os melhores resultados para maioria do intervalo de simulação, principalmente quando o patamar de equilíbrio já foi atingido. Em contrapartida, a variável μ leva vantagem quando a simulação está em seus instantes iniciais para o caso onde a aproximação de Taylor com ordem elevada é adotada.

Nas simulações não foram observadas influências significativas no erro quando o valor de α é modificado, em contrapartida o número de Biot tem uma influência inversamente proporcional sendo que para menores valores desse número temos um erro numérico maior. A avaliação do número de pontos internos demonstrou que para um número maior de pontos internos de discretização, menor o erro computacional.

Assim, considerando todas as características avaliadas neste trabalho, concluí-se que, mediante a correta fundamentação dos modelos, tais podem ser aplicados para descrever a cinética de adsorção em ensaios em batelada.

Referências

- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 320, p. 319–329, jul 2017. ISSN 1385-8947.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984. ISSN 00431354.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics 1. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, nov 1947. ISSN 0002-7863.
- CARSLAW, H. S. H. S.; JAEGER, J. C. J. C. *Conduction of heat in solids*. [S.l.]: Clarendon Press, 1959. 510 p. ISBN 0198533683.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. [S.l.]: Clarendon Press, 1975. 414 p. ISBN 0198534116.
- DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. [S.l.]: Imperial College Press, 1998. (Chemical Engineer Series, Volume 2). ISBN 9781860941375.
- FOGLER, H. S. *Elements of chemical reaction engineering*. 4^a. ed. [S.l.: s.n.], 2005. 1080 p. ISBN 0130473944.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006. ISSN 03043894.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998. ISSN 13858947.
- KAYSER, H. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. *Annalen der Physik*, v. 248, n. 4, p. 526–537, 1881. ISSN 15213889.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.
- LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 40, n. 5, p. 799–807, jan 1985. ISSN 0009-2509.
- LOEBENSTEIN, W. V. Batch adsorption from solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 66A, p. 503, 1962.
- PATERSON, S. The heating or cooling of a solid sphere in a well-stirred fluid. *Proceedings of the Physical Society*, v. 59, n. 1, p. 50–58, 1947. ISSN 09595309.
- PETZOLD; L.R. *Description of DASSL: a differential/algebraic system solver*. 1982. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/5882821>>.

- RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1138–1142, 2016. ISSN 13858947.
- RUTHVEN, D. M. pdf. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. [S.l.: s.n.], 1984. 464 p. ISBN 978-0471866060.
- SCHWAAB, M. et al. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 173, p. 179–186, 2017. ISSN 00092509. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.037>>.
- SOUZA, P.; DOTTO, G.; SALAU, N. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 122, p. 298–307, jun 2017. ISSN 0263-8762.
- TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 120, p. 88–116, 2017. ISSN 18792448.
- Weber, W.J. and Morris, J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

Apêndices

APÊNDICE A – Aproximações com série de Taylor

Para uma melhor notação, vamos representar como $f(i + nh) = f_{i+n}$.

$$\begin{aligned}
 f'(i) &= \frac{-f_{i-1} + f_{i+1}}{2h} + \mathcal{O}(h^2) \\
 f'(i) &= \frac{-f_{i+2} - 3f_i + 4f_{i+1}}{2h} + \mathcal{O}(h^2) \\
 f'(i) &= \frac{f_{i-2} - 4f_{i-1} + 3f_i}{2h} + \mathcal{O}(h^2) \\
 f''(i) &= \frac{f_{i-1} - 2f_i + f_{i+1}}{h^2} + \mathcal{O}(h^2)
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

$$\begin{aligned}
 f'(i) &= \frac{f_{i-2} + 8f_{i-1} - 8f_{i+1} + f_{i+2}}{12h} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f'(i) &= \frac{-15f_i + 48f_{i+1} - 36f_{i+2} + 16f_{i+3} - 3f_{i+4}}{12h} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f'(i) &= \frac{-3f_{i-1} - 10f_i + 18f_{i+1} - 6f_{i+2} + f_{i+3}}{12h} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f'(i) &= \frac{-f_{i-3} + 6f_{i-2} - 18f_{i-1} + 10f_i + 3f_{i+1}}{12h} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f'(i) &= \frac{3f_{i-4} - 16f_{i-3} + 36f_{i-2} - 48f_{i-1} + 25f_i}{12h} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f''(i) &= \frac{-f_{i-2} + 16f_{i-1} - 30f_i + 16f_{i+1} - f_{i+2}}{12h^2} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f''(i) &= \frac{10f_{i-1} - 15f_i - 4f_{i+1} + 14f_{i+2} - 6f_{i+3} + f_{i+4}}{12h^2} + \mathcal{O}(h^4) \\
 f''(i) &= \frac{f_{i-4} - 6f_{i-3} + 14f_{i-2} - 4f_{i-1} - 15f_i + 10f_{i+1}}{12h^2} + \mathcal{O}(h^4)
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

APÊNDICE B – Raízes Numéricas

Tabela 3 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 1$

$\alpha = 1$				
n	$Bi_m = 0.1$	$Bi_m = 1$	$Bi_m = 10$	$Bi_m = 100$
1	0.76683529256567	2.2036437394985	3.5485236616930	3.7099857257276
2	4.5159925213624	4.7447804363025	6.1534029361533	6.6329274209388
3	7.7382608321312	7.8604737277721	8.8928845319868	9.6321857026752
4	10.913315401156	10.997886886603	11.780041524598	12.674934959605
5	14.073313820393	14.138244651418	14.759845804492	15.741055290995
6	17.226568028891	17.279346982592	17.792785892524	18.820711507385
7	20.376215335377	20.420707098147	20.857266884567	21.908867692676
8	23.523706578950	23.562175485433	23.941574342960	25.002757570826
9	26.669805909673	26.703695767029	27.039033410706	28.100762038998
10	29.814954309818	29.845243438982	30.145622318379	31.201881726035
11	32.959424181693	32.986806673387	33.258792010449	34.305471853958
12	36.103392910328	36.128379280222	36.376855128068	37.411100444399
13	39.246980984178	39.269957804598	39.498652827748	40.518468313356
14	42.390273120743	42.411540214194	42.623363973061	43.627361826186
15	45.533330627651	45.553125260063	45.750390972991	46.737623907720
16	48.676198968076	48.694712145751	48.879288802763	49.849135674492
17	51.818912569746	51.836300346994	52.009719363736	52.961804484067
18	54.961497982343	54.977889509076	55.141421257912	56.075555989080
19	58.103976009350	58.119479386147	58.274189243856	59.190328761314
20	61.246363183058	61.261069804148	61.407859947834	62.306070604892
21	64.388672807361	64.402660637497	64.542301719744	65.422736002074
22	67.530915709214	67.544251794037	67.677407298131	68.540284331121
23	70.673100789510	70.685843205101	70.813088418050	71.658678617479
24	73.815235433189	73.827434818813	73.949271787502	74.777884657074
25	76.957325818819	76.969026595486	77.085896044058	77.897870401108
26	80.099377155294	80.110618504404	80.222909424210	81.018605525423
27	83.241393864889	83.252210521549	83.360267958204	84.140061130317
28	86.383379726363	86.393802627951	86.497934057219	87.262209532439
29	89.525337987908	89.535394808495	89.635875396956	90.385024121397
30	92.667271457120	92.676987051036	92.774064027575	93.508479261479
31	95.809182573258	95.818579345742	95.912475658222	96.632550224462
32	98.951073465731	98.960171684592	99.051089077470	99.757213143450
33	102.09294600178	102.10176406100	102.18988568049	102.88244498061
34	105.23480182565	105.24335646953	105.32884908075	106.00822350374
35	108.37664239088	108.38494890566	108.46796478901	109.13452726812
36	111.51846898718	111.52654136561	111.60721994659	112.26133560125
37	114.66028276291	114.66813384620	114.74660310229	115.38862858881
38	117.80208474390	117.80972634476	117.88610402503	118.51638706081
39	120.94387584936	120.95131885902	121.02571354556	121.64459257730
40	124.08565690544	124.09291138703	124.16542342225	124.77322741321

Tabela 4 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 10$

$\alpha = 10$				
n	$Bi_m = 0.1$	$Bi_m = 1$	$Bi_m = 10$	$Bi_m = 100$
1	1.7967923067644	4.1902299644674	4.3451347375930	4.3529612353374
2	4.5194894616619	5.7508824111470	7.4406906257252	7.4840092521038
3	7.7388781499389	7.9660673499511	10.425631164591	10.564103296180
4	10.913529186186	11.025284961153	13.282106401698	13.628477011889
5	14.073412369364	14.149622529054	15.976576354539	16.686354067834
6	17.226621454345	17.285216813585	18.603540453745	19.741388097107
7	20.376247512645	20.424146278339	21.344625858904	22.795443414510
8	23.523727448480	23.564368575751	24.237829962289	25.849666587935
9	26.669820211037	26.705181921961	27.229208109196	28.904865083798
10	29.814964536146	29.846297899137	30.274616764355	31.961657960393
11	32.959431746218	32.987582293409	33.350401513946	35.020539056600
12	36.103398662743	36.128966623537	36.444366084743	38.081903883087
13	39.246985460296	39.270413361864	39.549915197870	41.146061614811
14	42.390276672024	42.411900733493	42.663255294379	44.213241870693
15	45.533333492397	45.553415497051	45.782074664825	47.283600658172
16	48.676201312497	48.694949278092	48.904892270611	50.357227193092
17	51.818914512632	51.836496600540	52.030717988097	53.434151923514
18	54.961499610423	54.978053779181	55.158865539226	56.514355422998
19	58.103977387138	58.119618271153	58.288844379240	59.597777582093
20	61.246364359351	61.261188282806	61.420294490060	62.684326532716
21	64.388673819618	64.402762524057	64.552945551235	65.773886864445
22	67.530916586576	67.544340050718	67.686590520703	68.866326853039
23	70.673101554924	70.685920160864	70.821068037558	71.961504572563
24	73.815236104921	73.827502325253	73.956250396722	75.059272881227
25	76.957326411557	76.969086139686	77.092035141860	78.159483352023
26	80.099377680955	80.110671291834	80.228339066897	81.261989266156
27	83.241394333226	83.252257537750	83.365093857092	84.366647807643
28	86.383380145417	86.393844685018	86.502242868821	87.473321599482
29	89.525338364360	89.535432580473	89.639738714774	90.581879712447
30	92.667271796555	92.677021101169	92.777541428338	93.692198262314
31	95.809182880374	95.818610147638	95.915617050825	96.804160693777
32	98.951073744505	98.960199638822	99.053936531714	99.917657831964
33	102.09294625560	102.10178950821	102.19247486356	103.03258776649
34	105.23480205740	105.24337970090	105.33121039492	106.14885561907
35	108.37664260305	108.38497017127	108.47012427980	109.26637323408
36	111.51846918192	111.52656088122	111.60920003278	112.38505882182
37	114.66028294207	114.66815179876	114.74842316686	115.50483657670
38	117.80208490910	117.80974289689	117.88778089648	118.62563628642
39	120.94387600202	120.95133415271	121.02726189235	121.74739294374
40	124.08565704679	124.09292554673	124.16685607779	124.87004636865

Tabela 5 – Raízes numéricas para equação característica quando $\alpha = 100$

$\alpha = 100$		
n	$Bi_m = 10$	$Bi_m = 100$
1	4.4784321501500	4.4785217176110
2	7.6991650855356	7.6996266219651
3	10.866563400378	10.867889074867
4	14.016416920085	14.019345844909
5	17.157657091968	17.163234099329
6	20.293354401886	20.303020305681
7	23.424565345849	23.440294946020
8	26.551369201529	26.575885259096
9	29.673145319788	29.710259126182
10	32.788523403546	32.843696596014
11	35.895057959070	35.976371390664
12	38.988478971798	39.108393057613
13	42.061089432214	42.239830254683
14	45.098315628296	45.370724302776
15	48.071721526610	48.501097408972
16	50.930973488707	51.630957820844
17	53.632552102312	54.760303135987
18	56.261407096686	57.889122459794
19	58.999518017880	61.017397819205
20	61.891027114251	64.145105080551
21	64.882879768886	67.272214527076
22	67.929939403910	70.398691196553
23	71.007855990023	73.524495045746
24	74.104088749868	76.649580987703
25	77.211881867905	79.773898835070
26	80.327369206794	82.897393175106
27	83.448208890894	86.020003198136
28	86.572910586969	89.141662500051
29	89.700485218791	92.262298880537
30	92.830252567436	95.381834161959
31	95.961730387417	98.500184059126
32	99.094567738250	101.61725813765
33	102.22850338630	104.73295990847
34	105.36333899194	107.84718711828
35	108.49892132536	110.95983231016
36	111.63513016873	114.07078374502
37	114.77186989930	117.17992679165
38	117.90906351463	120.28714590884
39	121.04664831400	123.39232735451
40	124.18457272568	126.49536275794