



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação de Métodos para Solução de Equações Diferenciais Ordinárias para Modelagem de Adsorção em Batelada

Autor: Thiago Lopes Jarces

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schwaab

Porto Alegre, maio de 2022

Autor: Thiago Lopes Jarces

Avaliação de Métodos para Solução de Equações Diferenciais Ordinárias para Modelagem de Adsorção em Batelada

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schwaab

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Evandro Steffani, DEQUI/UFRGS

Prof.^a Dra. Caroline Borges Agustini, DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Schwaab pelo acolhimento e pela paciência para me conduzir ao longo da construção deste trabalho. Não poderia ter pedido por um orientador melhor;

Ao meu namorado Heron, por todo o apoio e companheirismo incondicionais (e por compreender meu estado perene de exaustão mental). Você é a luz que me motiva a seguir em frente;

Obrigado à minha família, que há anos, torce intensamente pela existência de uma formatura da qual eu faça parte (seja ela qual for). Seus exemplos e educação ajudaram a definir quem sou hoje. Amo vocês;

Aos amigos que me acompanham nessa longa e incrível caminhada – estejam eles próximos ou não. Nossa jornada nem sempre é feita de dias ensolarados, mas por vezes a palavra certa, ou mesmo um pequeno gesto, tem o poder de nos devolver o brilho nos olhos e dissipar as nuvens (e até os momentos mais felizes perdem um pouco de sentido se não tivermos com quem compartilhar, não é mesmo?) 🍷;

A todos que de alguma forma se fizeram presentes e contribuíram para este cenário: muito obrigado. Esta batalha seria muito mais difícil de se enfrentar sozinho. Levo no coração cada grupo de estudos, partida de Magic, passeio culinário, confiança e troca de experiências. Tudo isso fez a estadia na Engenharia Química da UFRGS valer ainda mais a pena.

Vencemos.

“A verdadeira violência, a violência que percebi que era indesculpável, é a violência que fazemos com nós mesmos quando temos medo de ser quem realmente somos.”

Nomi Marks

RESUMO

Adsorção é uma operação unitária de transferência de massa baseada na retenção de substâncias na superfície de adsorventes, retirando-as do meio original. O fenômeno pode ser descrito através de diferentes modelos, que podem ser empíricos, simplificados ou rigorosos. A opção por um dos tipos de modelo depende do objetivo desejado. No caso dos modelos rigorosos, que utilizam o equacionamento completo da transferência de massa, deve-se resolver um sistema de equações diferenciais, o que nem sempre é simples, em especial se ela não pode ser resolvida de forma analítica. Aproximações podem ser embutidas no balanço de massa, de modo a facilitar esta resolução - assumindo isoterma linear, por exemplo, é possível resolver o sistema de forma analítica. Existem diversos algoritmos para solução numérica destas equações. Usualmente, costuma-se optar por métodos altamente elaborados, cuja aplicação fornece resultados satisfatórios. Contudo, questiona-se sobre a necessidade de usar métodos tão potentes para solução de problemas como o de adsorção, pois o excesso de esforço computacional é refletido no tempo de execução do algoritmo e talvez não traga melhorias significativas para o caso. O presente trabalho visou, portanto, avaliar o desempenho de métodos simples (explícitos de Runge-Kutta, de 1ª a 5ª ordem) na solução do sistema de equações resultante do modelo rigoroso em relação à transferência de massa, comparando-os com a solução analítica. Os resultados foram bastante promissores, pois indicaram de forma clara que métodos simples de integração podem ser usados sem perder a qualidade dos resultados obtidos. Dentre os métodos avaliados, Runge-Kutta de 2ª Ordem foi a melhor opção, considerando tempo de execução e precisão atingida.

Palavras-chave: adsorção, modelagem de transferência de massa, métodos numéricos de integração, Runge-Kutta.

ABSTRACT

Adsorption is a unit mass transfer operation based on the retention of substances on the surface of adsorbents, removing them from the original medium. The phenomenon can be described through different models, which can be empirical, simplified or rigorous. Choosing either of the model types depends on the desired objective. In the case of rigorous models, that use the complete mass transfer equation, a system of differential equations must be solved, which isn't always a simple task, especially if the system can't be solved analytically. Approximations can be inserted into the mass flow balance, in order to make the resolution easier - assuming a linear isotherm, for example, it is possible to solve the system analytically. There are several algorithms to obtain a numerical solution for these equations. It is customary to opt for highly elaborated methods, whose application provides satisfactory results. However, one may question about the need to use such powerful methods to solve problems such as the adsorption modelling, since the excess computational effort is reflected in the running time of the algorithm and may not bring significant improvements to the case. The present work aimed, therefore, to evaluate the performance of simple methods (explicit Runge-Kutta, from 1st to 5th order) in the solution of the system of equations resulting from the rigorous model in relation to mass transfer, comparing them with the analytical solution. The results were very promising, as they clearly indicated that simple integration methods can be used without losing the quality of the results obtained. Among the evaluated methods, 2nd Order Runge-Kutta was the best option, considering execution time and achieved precision.

Keywords: *adsorption*, mass transfer modelling, numerical methods of integration, Runge-Kutta.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perfil de concentrações ao longo do tempo, conforme posição interna da partícula de adsorvente ($B_i=100$, $\xi=10$, $N=25$, utilizando o método de Runge-Kutta de 5ª Ordem)	18
Figura 2: Variação da concentração ao longo do tempo (adimensionais) obtida via métodos Runge-Kutta de 1ª e 5ª ordem, e via cálculo analítico ($N=25$ e $np=14$).	19
Figura 3: Erro absoluto dos métodos de métodos Runge-Kutta de 1ª e 5ª ordem frente aos valores obtidos via cálculo analítico ($N=25$ e $np=14$).	20
Figura 4: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=10$, menor np possível conforme Tabela 1, $B_i=100$ e $\xi=1$	22
Figura 5: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, menor np possível conforme Tabela 1, $B_i=100$ e $\xi=1$	22
Figura 6: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, menor np possível conforme Tabela 1, $B_i=1$ e $\xi=10$	23
Figura 7: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, $np=14$, $B_i=1$ e $\xi=10$.	24
Figura 8: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, $np=14$, $B_i=100$ e $\xi=10$	25
Figura 9: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, $np=14$, $B_i=10$ e $\xi=10$	25
Figura 10: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, $B_i=10$ e $\xi=0.1$	27
Figura 11: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, $B_i=100$ e $\xi=10$	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número mínimo de subdivisões internas np para cada valor de divisões espaciais N da partícula de adsorvente, de modo que o método não instabilize, causando divergência ($B_i=10$, $\xi=1$).	17
Tabela 2: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando $N=10$ e menor np possível	21
Tabela 3: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando $NP=25$ e $np=14$	24
Tabela 4: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando $NP=25$ e np para custo computacional fixo	26

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Adsorção	3
2.2	Modelos existentes	3
2.2.1	Modelos Empíricos	4
2.2.2	Modelos simplificados derivados das equações de transferência de massa	4
2.2.3	Modelos rigorosos em relação à transferência de massa	5
3	Materiais e Métodos	7
4	Formulação do Problema ou Estudo de Caso	8
4.1	Equacionamento do problema de adsorção	8
4.2	Discretização no espaço	10
4.3	Solução Numérica	12
5	Resultados	16
5.1	Execução dos métodos com o menor np possível	20
5.2	Execução dos métodos com um valor de np fixo	23
5.3	Execução dos métodos visando um custo computacional fixo	26
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	28
	REFERÊNCIAS	29
	APÊNDICE	31

1 Introdução

O processo de adsorção é uma operação unitária de transferência de massa que se baseia na capacidade de alguns sólidos reterem outras substâncias em sua superfície, retirando-as do seu meio original, que pode ser líquido ou gasoso (VIDAL *et al.*, 2014). Trata-se de uma técnica versátil, que usualmente é de fácil aplicação e barata frente a outras alternativas comerciais, uma vez que muitos materiais adsorventes podem ser obtidos processando ou reaproveitando produtos naturais e/ou de fácil acesso (ARNOLD, 2019). Diversos são os potenciais interesses para uso desta operação. Tingimento de cabelo, tratamento de efluentes e recuperação/purificação de produtos são alguns exemplos práticos que se utilizam deste mecanismo.

O processo de adsorção como um todo envolve algumas etapas: a primeira consiste na transferência de massa convectiva do adsorvato desde o seio do fluido – também chamado de fase *bulk* – até a superfície externa do sólido adsorvente; em seguida, as moléculas de adsorvato são transferidas por difusão para o interior do sólido, onde ocorre o fenômeno de adsorção propriamente dito. Geralmente, a cinética do fenômeno de adsorção no interior do adsorvente é muito rápida em comparação com a velocidade de transferência de massa por difusão, de forma que usualmente se assume que no interior do adsorvente o equilíbrio termodinâmico é alcançado instantaneamente entre a fase fluida confinada no interior dos poros do adsorvente e a fase sólida (é conveniente lembrar que apenas a superfície do sólido participa do processo de adsorção, bem como a consideração de que a ordem de grandeza do tamanho dos poros é muito superior à do tamanho do adsorvato, de modo que não se observa efeito obstrutivo). Apesar do equilíbrio termodinâmico de adsorção poder ser modelado considerando equações de estado (DO, 1998), a prática comum é o uso de isotermas como as Isotermas Linear, de Langmuir e de Freundlich (além de várias outras) que podem ter uma certa interpretação fenomenológica, mas de fato acabam sendo usadas pela sua maior simplicidade.

De forma geral, o uso de modelos matemáticos rigorosos para simular processos de adsorção para a compreensão do processo, dimensionamento, controle e otimização do processo é interessante, possibilitando a análise sobre sua viabilidade sem precisar da construção da estrutura ou utilização de insumos em escala real.

O fenômeno de adsorção e difusão em fase líquida em batelada, desdobrado neste trabalho, pode ser descrito por uma equação diferencial parcial (EDP) para a fase sólida adsorvente, e uma equação diferencial ordinária (EDO) para a fase líquida. A solução deste modelo não é uma tarefa trivial, já que devem ser usadas técnicas de discretização da coordenada espacial, convertendo a EDP em um sistema de EDOs, cuja solução numérica descreverá a evolução temporal do sistema em batelada.

Apesar da aparente complexidade do equacionamento original da adsorção, pode-se dizer que ele é um sistema razoavelmente bem-comportado. Assim, diferentes rotinas numéricas para solução de EDOs podem ser utilizadas. Entretanto, deve-se avaliar a precisão e o tempo computacional que elas apresentam (por exemplo, é esperado que rotinas com alta precisão acabam elevando o tempo computacional). Apesar da solução do sistema levar um tempo muito pequeno para ser resolvido (geralmente na ordem de 1 segundo), quando

consideramos o uso destes modelos em problemas de estimação de parâmetros ou de otimização, nos quais o modelo deve ser resolvido um número muito grande de vezes (podendo chegar a mais de 10 mil), o tempo computacional total do procedimento pode se tornar bastante elevado.

Partindo desta observação, o objetivo principal deste trabalho consistiu em avaliar a performance (precisão e tempo computacional) de métodos simples de solução de EDOs, pois embora existam métodos complexos e precisos de solução numérica de EDOs, o alto custo computacional associado a estes métodos nem sempre é justificado. Comparou-se, em seguida, os valores obtidos com os resultados analíticos calculados utilizando a lei de Henry.

Como objetivo específico, pode-se citar a implementação, no software Scilab (que é gratuito e de fácil aprendizado), de rotinas para solução de EDOs baseadas no método de Runge-Kutta de diferentes ordens.

Este trabalho se divide em 6 capítulos. Iniciamos por este capítulo 1, para introdução do tema. Em seguida, no capítulo 2, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica a título de contextualização. Nos capítulos 3 e 4, a execução prática das análises é iniciada através da apresentação das equações e dos métodos utilizados para integração. Por fim, os capítulos 5 e 6 trazem, respectivamente, a síntese dos resultados obtidos e as conclusões e expectativas para trabalhos futuros. Como muitos dos resultados são semelhantes, apresentá-los na íntegra durante a discussão de resultados não seria proveitoso. Por esta razão, optou-se por mostrá-los no texto, e compilar a totalidade dos resultados no apêndice, ao final do documento.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Adsorção

A adsorção é um processo que envolve a transferência de componentes presentes em uma fase líquida ou gasosa (adsorvato) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conjunto de fenômenos que compõe o que chamamos de adsorção consiste em:

1. Difusão de moléculas da fase *bulk* até a camada-limite (difusão externa/convecção);
2. Difusão das moléculas para dentro dos poros e para a superfície do adsorvente (difusão interna e de superfície); e
3. Adsorção das moléculas na superfície do sólido.

A etapa 1 pode ser chamada de etapa de transferência de massa externa por convecção. A etapa 2, por sua vez, envolve a transferência de massa intrapartícula, que acontece por difusão. Por fim, a etapa 3 é aquela na qual efetivamente ocorre o fenômeno de adsorção como interação de superfície. Descreve-se este comportamento através de sua cinética (cuja velocidade é geralmente muito maior que as velocidades de transferência de massa) e da relação de equilíbrio de adsorção – esta última descrita por isotermas representando a quantidade de material adsorvido e sua concentração na fase *bulk* à temperatura constante, as chamadas isotermas de adsorção (DĄBROWSKI, 2001).

2.2 Modelos existentes

Quando estudamos o processo de adsorção no formato em batelada, a análise do fenômeno em relação à conservação de massa é semelhante à de outros sistemas fechados sem reação: toda e qualquer perda de massa de adsorvato na fase *bulk* será igual ao ganho de massa junto à superfície do adsorvente. Existem algumas modelagens estruturadas de forma mais rigorosa, a fim de levar em conta toda a transferência de massa ao longo do processo, enquanto outras mais simples buscam apenas mimetizar o comportamento do sistema através de funções matemáticas, simplificando algumas de suas características para descrever com maior facilidade (e com precisão razoável) o comportamento desejado.

Os modelos cinéticos baseiam-se na ideia de que uma das duas etapas de transferência de massa indicadas no item 2.1 é a limitante de velocidade do processo (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Os modelos empíricos, por sua vez, negligenciam etapas importantes do processo, aproximando o comportamento por alguma função matemática.

A seguir, são apresentados alguns modelos empíricos ou semiempíricos que geralmente são considerados em trabalhos da literatura:

2.2.1 Modelos Empíricos

Modelo de Lagergren de pseudoprimeira ordem

Elaborado ao final do século XIX (LAGERGREN, 1898), este é um modelo largamente difundido para avaliação de cinética de adsorventes, principalmente em função do fácil tratamento matemático. Acredita-se que foi o modelo mais antigo a descrever a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção do meio (QIU *et al.*, 2009). O modelo de Lagergren considera como força motriz do processo a diferença entre a quantidade adsorvida no tempo t (q_t) e a quantidade adsorvida na situação de equilíbrio (q_e , capacidade total de adsorção), ponderando-se com uma constante de proporcionalidade k_L .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_L(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Modelo de Lagergren de pseudossegunda ordem

Este modelo assume que a taxa de adsorção de soluto é proporcional aos sítios disponíveis para interação no adsorvente, e considera a força motriz semelhante ao modelo de Lagergren de pseudoprimeira ordem, porém elevada ao quadrado, e com uma constante diferente para ponderação, k_{p2} (KAJJUMBA *et al.*, 2018):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (2.2)$$

Modelo de Elovich

Desenvolvido em 1934 por Zeldowitsch como uma equação cinética de quimissorção (QIU *et al.*, 2009), relaciona a taxa de adsorção com a constante de dessorção (k_d) e a taxa de adsorção inicial (α).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_d e^{-\alpha q_t} \quad (2.3)$$

Este modelo, amplamente utilizado para descrever adsorção de gases em sistemas sólidos, também tem sido aplicado com sucesso na adsorção de algumas espécies em meio líquido (VIDAL *et al.*, 2014).

2.2.2 Modelos simplificados derivados das equações de transferência de massa

Modelo de Boyd para difusão em filme

O modelo foi descrito considerando como etapa limitante a transferência de massa na camada-limite (BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947), e apresenta-se conforme abaixo:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{dl}t \quad (2.4)$$

$$k_{dl} = \frac{3D_{el}}{r_p C_1 k_1}, \quad (2.5)$$

sendo k_{dl} a constante aparente de difusão na camada limite; D_{el} a constante efetiva; r_p o raio da partícula de adsorvente; C_l a espessura da camada limite; e k_l , a constante de equilíbrio de adsorção (QIU *et al.*, 2009).

Modelo de Weber e Morris

Previamente apresentado no trabalho de Boyd *et al* (1947), também é conhecido como modelo baseado na raiz quadrada do tempo, e considera como etapa limitante do fenômeno a transferência de massa intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). Na Equação (2.6), k_{di} representa a taxa de difusão intrapartícula; e C, o efeito da camada limite da partícula (MIGLIORANZA, 2018; QUEIROZ, 2020)

$$q_t = k_{di} \sqrt{t} + C \quad (2.6)$$

Embora originalmente tenha sido criado como um modelo aproximado para tempos curtos, mesmo nessas condições a aproximação não é satisfatória em comparação a modelos rigorosos, que utilizam balanços de massa diferenciais a nível de partícula (MIGLIORANZA, 2018; SCHWAAB *et al.*, 2017).

2.2.3 Modelos rigorosos em relação à transferência de massa

Existem também modelos rigorosos em relação à transferência de massa, que consideram a difusão intrapartícula e/ou o transporte de massa convectivo do fluido à superfície do adsorvente. Na maioria das vezes, os modelos consideram que a cinética de adsorção é instantânea - o que é uma aproximação razoável (QUEIROZ, 2020).

Modelos deste tipo partem do equacionamento teórico do sistema e buscam resolver o sistema resultante para compreendê-lo e modelá-lo. Pode-se fixar e delimitar algumas condições a fim de simplificar a análise do caso.

Ao equacionarmos o balanço de massa na partícula de adsorvente, chegamos a uma equação diferencial parcial, conforme (2.7):

$$\varepsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_S \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{D_P}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon) \rho_S \frac{D_S}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.7)$$

Nesta equação, ε é a porosidade da partícula de adsorvente; ρ_S é a densidade do sólido; C_P é a concentração da fase fluida no interior dos poros da partícula (em termos de volume total da partícula); q é a concentração adsorvida na superfície sólida (em termos de massa da partícula); D_P é o coeficiente de difusividade na fase fluida no interior dos poros da partícula; D_S é o coeficiente de difusividade superficial; e S é um fator de forma, referente à geometria da partícula (assumindo valor 0 para placa infinita, 1 para cilindro infinito e 2 para esfera).

Para o escopo deste trabalho, assumiremos as seguintes condições: consideraremos a transferência de massa externa na camada-limite da partícula de adsorvente e no interior da partícula; o equilíbrio de adsorção na partícula é instantâneo e descrito por uma isoterma

linear; no interior do adsorvente, a transferência de massa ocorre apenas devido à difusão na fase fluida. (QIU *et al.*, 2009; QUEIROZ, 2020).

Utilizando, ainda, a Equação (2.8) para definir o equilíbrio de adsorção (sendo K a constante da isoterma linear), e definindo o coeficiente de difusão aparente conforme equação 2.9, chega-se à equação do modelo de difusão intrapartícula na Equação (2.10):

$$q=KC_P \quad (2.8)$$

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_P + (1-\varepsilon)\rho_S K D_S}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{D_{app}}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) \quad (2.10)$$

A abordagem via modelo rigoroso foi a escolhida para uso neste trabalho, pois deseja-se uma interpretação mais apropriada e consistente do sistema e de seu comportamento. Para aplicar o modelo de fato, a equação 2.10 precisa ser resolvida. Abordaremos esta resolução com mais detalhes no capítulo 4.

3 Materiais e Métodos

As simulações do presente trabalho foram escritas e executadas no programa Scilab, versão 6.1.1.

O computador utilizado possui as seguintes especificações:

- Sistema Operacional: Windows 10 Pro;
- Processador: Intel Core i5-8400, frequência baseada em processador de 2.80GHz;
- Memória RAM: 16,0 GB

Os trechos de código referentes aos métodos de integração foram escritos com base na descrição dos respectivos métodos, conforme indicado no capítulo 4 deste trabalho.

As equações fenomenológicas foram deduzidas e discretizadas a partir do método de diferenças finitas.

Foram avaliados métodos de Runge-Kutta, de 1ª a 5ª ordem.

4 Formulação do Problema ou Estudo de Caso

4.1 Equacionamento do problema de adsorção

O comportamento do processo de adsorção em batelada pode ser descrito por equações com base fenomenológica rigorosa, isto é, considerando os balanços de massa na fase fluida e na fase sólida, nos quais a transferência de massa intrapartícula e isoterma de adsorção devem ser consideradas. Nesta abordagem, o modelo de adsorção com difusão intrapartícula na fase sólida pode ser escrito conforme a Equação (4.1):

$$\frac{\partial C_P}{\partial Fo} = \frac{d^2 C_P}{d\eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \quad (4.1)$$

Sendo C_P a concentração da fase fluida no interior dos poros da partícula; Fo o número de Fourier (tempo adimensional); η o raio adimensional da partícula; e S o fator de forma da partícula (usaremos o valor 2 por assumirmos partícula esférica).

Para resolvermos esta equação diferencial parcial, necessitamos de uma condição inicial e duas condições de contorno. Assumiremos que o adsorvente sólido inicia o processo completamente livre de soluto. Esta será nossa condição inicial, conforme a Equação (4.2):

$$C_P|_{Fo=0} = 0 \quad (4.2)$$

Como primeira condição de contorno, assumiremos que as partículas de adsorvente são simétricas, conforme a Equação (4.3):

$$\left. \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (4.3)$$

E como segunda condição de contorno, utilizaremos o comportamento na superfície da partícula considerando resistência à transferência de massa externa. Assumimos um equilíbrio no qual o fluxo difusivo de transferência de massa da superfície para o interior do sólido é igual ao fluxo convectivo de transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula.

Primeiramente, vamos definir o número de Biot para transferência de massa (Bi_m), valendo-se da equação (2.9). Por fim, apresentamos a equação da condição de contorno:

$$Bi_m = \frac{k_f R}{D_{app}[\varepsilon + \rho_p K]} \quad (4.4)$$

$$-\left. \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = Bi_m (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (4.5)$$

Sendo ε a porosidade da partícula; D_P o coeficiente de difusividade na fase fluida no interior dos poros; ρ_p a densidade da partícula; K a constante de adsorção (isoterma linear); k_f o coeficiente convectivo de transferência de massa; R o raio da partícula; e C_B a Concentração da fase fluida (*bulk phase*).

Também foi considerado que a cinética de adsorção no interior da partícula é instantânea e que a isoterma de adsorção é linear. Assim, é possível descrever o balanço de massa na partícula com este conjunto de equações.

Ao analisar o fenômeno da adsorção, existe a possibilidade de considerar o sistema como sendo um banho infinito, assumindo que o volume da fase *bulk* e a massa de soluto são muito superiores às de adsorvente, e/ou que há uma corrente de fluido na qual o tempo de contato com o adsorvente é muito inferior ao tempo necessário para atingir o equilíbrio de concentrações entre eles. Esta opção costuma ser escolhida principalmente quando o sistema não opera em batelada, e com o objetivo de facilitar a análise matemática do sistema, pois ao combinarmos a presunção de banho infinito com a de uma relação de equilíbrio linear na camada limite das partículas, é possível resolver o modelo resultante de forma analítica.

Se for considerado que na adsorção em batelada é justamente a concentração na fase *bulk* a variável monitorada ao longo do tempo, a fim de calcular a quantidade de adsorvato que deixou o fluido, é intuitivo concluir que esta não é uma boa consideração. Sendo assim, é demonstrado na Equação (4.6) o equacionamento para a fase *bulk* considerando banho finito, que foi a consideração utilizada na modelagem e nas simulações realizadas.

A equação abaixo relaciona exatamente esta ideia: que a taxa de massa adsorvida nas partículas é igual à taxa de variação da concentração *bulk*.

$$\frac{dC_B}{dFo} = \frac{M}{V \rho_P} \left(\frac{R^2}{D_{app}} \Gamma_B \right) \quad (4.6)$$

Sendo ρ_P a massa aparente da partícula; R o raio da partícula; e r_B a taxa de transferência de massa no fluido (valor negativo pois a massa deixa o fluido e adsorve nas partículas de adsorvente).

A taxa de transferência de massa está conectada com a convecção do meio da fase fluida para a superfície e com a taxa de difusão intrapartícula na superfície da partícula, conforme as equações abaixo:

$$r_{B,con} = \frac{(S+1)}{R} k_f (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (4.7)$$

$$r_{B,dif} = -\frac{(S+1)}{R} \left[\frac{D_{app}[\varepsilon + \rho_P K]}{R} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \right] \quad (4.8)$$

Nas Equações (4.7) e (4.8), o termo “(S+1)/R” corresponde à razão entre a área externa e o volume de partícula. Ambas as equações fornecem o mesmo valor para a taxa de transferência de massa da fase fluida para as partículas de adsorvente, já que a igualdade é uma restrição de acordo com a Equação 4.5.

Antes de prosseguir, definiremos também o fator de capacidade mássico (ξ):

$$\xi = \frac{M_S(\varepsilon + \rho_P K)}{V \rho_P} \quad (4.9)$$

Sendo M_S a massa de adsorvente; ε a porosidade da partícula; K a constante de adsorção linear; e V o volume de líquido;

Chega-se, então, na equação abaixo, em que foi considerada a taxa de transferência de massa descrita pela difusão intrapartícula na superfície:

$$\frac{dC_B}{dFo} = -\xi(S+1) \left. \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (4.10)$$

Esta equação deve ser resolvida junto à equação (4.1) e às suas condições inicial e de contorno para descrever a concentração na partícula de adsorvente. Por ter sido considerada uma cinética de adsorção muito mais rápida que a taxa de transferência de massa intrapartícula e uma isoterma linear, o sistema de equações tem solução analítica (MIGLIORANZA; SCHWAAB, 2020), conforme a Equação (4.11), a qual é específica para partículas esféricas ($S = 2$):

$$v = \frac{C_B}{C_{B0}} = \frac{1}{1+\xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 Fo} \quad (4.11)$$

Onde c_n é:

$$c_n = \frac{6\xi Bi_m^2}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 1 - 6\xi) + 9\xi(1+\xi) Bi_m^2} \quad (4.12)$$

E γ_n são as raízes positivas da seguinte equação característica

$$(1 - \gamma_n \cot g(\gamma_n))(\gamma_n^2 - 3\xi Bi_m) = \gamma_n^2 Bi_m \quad (4.13)$$

Entretanto, como o objetivo deste trabalho é avaliar rotinas simples de integração para os casos em que a isoterma não é linear e o sistema não tem solução analítica, a EDP será discretizada na variável espacial e o sistema de EDOs resolvido por integração numérica. Como neste caso temos uma solução analítica, foi possível realizar a comparação e avaliação da qualidade dos métodos de integração.

4.2 Discretização no espaço

Inicialmente, vamos reescrever a Equação (4.1) na forma adimensional. Já havíamos expressado o raio desta forma, com η sendo a posição no raio dividida pelo raio da partícula. Faremos o mesmo com a concentração no interior da partícula na Equação (4.14) dividindo-a pela concentração inicial da fase *bulk*, e então reescrevemos a Equação (4.1) na forma de (4.15):

$$\mu = \frac{C_P}{C_{B0}} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial Fo} = \frac{d^2 \mu}{d\eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \quad (4.15)$$

Adimensionando também a concentração da fase *bulk*, conforme abaixo:

$$v = \frac{C_B}{C_{B0}} \quad (4.16)$$

A partir de agora iniciaremos a discretização propriamente dita, utilizando diferenças finitas. Discretizaremos a variável espacial (ou seja, o raio da partícula de adsorvente) em $N+2$ pontos. Assim, o ponto central da partícula será o ponto 0, e a superfície da partícula será o ponto $N+1$. Desta forma, a partícula terá N pontos internos cujos valores serão obtidos através da solução do sistema de equações, e os pontos extremos terão soluções através das condições de contorno específicas.

Chamaremos de delta (Δ) a distância entre dois pontos discretizados:

$$\Delta = \frac{1}{N+1} \quad (4.17)$$

Utilizando diferenças finitas, aproximaremos as derivadas parciais referentes ao raio em expressões simplificadas:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_i} \cong \frac{\mu_{i+1} - \mu_{i-1}}{2\Delta}, \quad i=1, \dots, N \quad (4.18)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=\eta_i} \cong \frac{(\mu_{i+1} - 2\mu_i + \mu_{i-1}))}{\Delta^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_0} \cong \frac{-3\mu_0 + 4\mu_1 - \mu_2}{2\Delta} \quad (4.20)$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_{N+1}} \cong \frac{3\mu_{N+1} - 4\mu_N + \mu_{N-1}}{2\Delta} \quad (4.21)$$

Reforça-se que as Equações (4.18) e (4.19) são válidas para qualquer ponto no interior da partícula, enquanto a Equação (4.20) é válida apenas para o centro, e a Equação (4.21), apenas para a superfície externa.

De posse destas aproximações, retornaremos às equações anteriores para reescrevê-las. Se resgatarmos a condição de contorno da Equação (4.3) (simetria no centro da partícula) na forma adimensional, podemos aplicá-la junto à Equação (4.20):

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_0} \cong \frac{-3\mu_0 + 4\mu_1 - \mu_2}{2\Delta} = 0 \quad (4.22)$$

E, assim, obtemos uma expressão analítica para a concentração no centro da partícula (μ_0):

$$\mu_0 = \frac{4\mu_1 - \mu_2}{3} \quad (4.23)$$

Para o equacionamento referente à superfície da partícula, utilizaremos a Equação (4.5) na forma adimensional junto à aproximação de (4.21):

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_{N+1}} = \frac{\mu_{N-1} - 4\mu_N + 3\mu_{N+1}}{2\Delta} = -Bi_m(\mu_{N+1} - v) \quad (4.24)$$

Processando as duas últimas partes da Equação (4.24), chega-se a uma expressão para o cálculo de concentração na superfície externa da partícula:

$$\mu_{N+1} = \frac{2\Delta Bi_m v + 4\mu_N - \mu_{N-1}}{3 + 2\Delta Bi_m} \quad (4.25)$$

Podemos escrever o balanço molar da fase *bulk* conforme a Equação (4.26), unindo as Equações (4.10) na forma adimensional e (4.21):

$$\frac{dv}{dFo} = -\xi(S + 1) \frac{\mu_{N-1} - 4\mu_N + 3\mu_{N+1}}{2\Delta} \quad (4.26)$$

E, por fim, escrevemos a equação referente ao interior da partícula, a ser resolvida para cada posição discretizada ao longo de seu raio:

$$\frac{d\mu_i}{dFo} = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{\Delta^2} + \frac{S}{N\Delta} \frac{y_{N+1} - y_{N-1}}{2\Delta} \quad (4.27)$$

4.3 Solução Numérica

De posse deste sistema de equações diferenciais ordinárias, é necessário resolvê-lo através de algum método de integração numérica. Como já mencionado anteriormente, o objetivo deste trabalho é a avaliação da performance de métodos de integração simples para a solução do problema. Portanto, utilizaremos métodos explícitos de Runge-Kutta de 1ª a 5ª ordem. Considere uma equação diferencial ordinária na forma:

$$\frac{dy}{dt} = df \quad (4.28)$$

Métodos de Runge-Kutta são uma família de algoritmos para solução de EDOs, que envolvem a avaliação da função df entre pontos t_i e t_{i+1} (DAVIS, 1984). Uma de suas variantes mais simples e conhecidas é a do método de Euler Explícito (também chamado de Runge-Kutta de 1ª Ordem).

Os métodos de Runge-Kutta não requerem o cálculo de qualquer derivada da função “ df ”. De uma forma simples, estes métodos buscam aproximar o valor da derivada localmente na função desejada usando um ou mais pontos próximos para avaliar “ df ” no intervalo t_i e t_{i+1} , e utilizam esse valor para dar um novo passo na aproximação da função e recalculam os valores seguintes.

O número efetivo de avaliações utilizadas na estimação da derivada local para cada passo é indicado pela ordem do método. Por exemplo: o método de Runge-Kutta de 1ª Ordem utiliza apenas 1 avaliação de df para o cálculo da derivada local, enquanto o método de 4ª ordem utiliza 4 avaliações.

Ressalta-se que os coeficientes das fórmulas dos métodos a seguir não são necessariamente fixos: fazendo com que eles obedeçam a algumas equações de

consistência, é possível criar infinitos métodos diferentes de Runge-Kutta. Contudo, não abordaremos estes detalhes no trabalho.

Embora sejam datados do século XIX, os métodos de Runge-Kutta ainda são muito conhecidos e utilizados. Os algoritmos e suas propostas de modificações são encontrados com relativa facilidade em livros de métodos numéricos, e estão indicados a seguir (BUTCHER; WANNER, 1996; CHAPRA; CANALE, 2010; DAVIS, 1984; HOFFMAN, 2001).

- **Método de Runge-Kutta de 1ª Ordem (Euler)**

É o método mais simples que veremos neste trabalho. De posse de um ponto inicial “ y_i ”, a função é avaliada na condição i e obtém-se o ponto seguinte, dado o valor de passo h . Os valores da função a ser aproximada são, então, obtidos em intervalos h .

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.29)$$

$$y_{i+1} = y_i + k_1 \quad (4.30)$$

Os demais métodos não utilizam somente um valor da função df como aproximação da derivada no intervalo t_i a t_{i+h} , mas sim uma composição do valor de derivada obtida com a avaliação de mais pontos para tentar aproximar de forma mais fidedigna do comportamento.

- **Método de Runge-Kutta de 2ª Ordem – Meio-Intervalo**

Utiliza duas avaliações da função derivada para obter o ponto seguinte dos dados (k_1 e k_2 , conforme abaixo).

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.31)$$

$$k_2 = h \cdot df\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right) \quad (4.32)$$

$$y_{i+1} = y_i + k_2 \quad (4.33)$$

Neste método k_1 está ligado com a inclinação na condição i , e k_2 com a inclinação na metade do intervalo. Por isso, este método também é chamado de Método de Euler de Meio-Intervalo.

- **Método de Runge-Kutta de 2ª Ordem – Preditor-Corretor Modificado de Euler**

Similar ao método anterior, porém o valor de k_2 está associado à inclinação na predição inicial do valor final. Em seguida, este valor é corrigido (por isso o nome: Método Preditor-Corretor Modificado de Euler).

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.34)$$

$$k_2 = h \cdot df(t_i + h, y_i + k_1) \quad (4.35)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (4.36)$$

- **Método de Runge-Kutta de 3ª Ordem**

Utiliza ponderação de 3 pontos para obter uma melhor aproximação da derivada e posterior cálculo do novo valor de y.

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.37)$$

$$k_2 = h \cdot df(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}) \quad (4.38)$$

$$k_3 = h \cdot df(t_i + h, y_i + 2 * k_2 - k_1) \quad (4.39)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{k_1 + 4k_2 + k_3}{6} \quad (4.40)$$

- **Método de Runge-Kutta de 4ª Ordem – Clássico**

Os métodos de 4ª ordem estão entre os mais utilizados para obter soluções aproximadas de valor inicial (DE LIMA STERZA; COSTACURTA BRANDI, 2016). Utiliza-se, além do ponto inicial, duas avaliações no meio do intervalo e uma no final do intervalo do passo.

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.41)$$

$$k_2 = h \cdot df(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}) \quad (4.42)$$

$$k_3 = h \cdot df(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}) \quad (4.43)$$

$$k_4 = h \cdot df(t_i + h, y_i + k_3) \quad (4.44)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (4.45)$$

- **Método de Runge-Kutta de 4ª Ordem – Gill**

Uma variante do método de 4ª ordem que modifica coeficientes de ponderação dos valores de k visando melhorar o comportamento do algoritmo.

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.46)$$

$$k_2 = h \cdot df\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right) \quad (4.47)$$

$$k_3 = h \cdot df \left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + k_1 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) + k_2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (4.48)$$

$$k_4 = h \cdot df \left(t_i + h, y_i - k_2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + k_3 \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (4.49)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + k_4) + \frac{1}{3}(k_2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + k_3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)) \quad (4.50)$$

- **Método de Runge-Kutta de 5ª Ordem**

A variante utilizada neste trabalho foi a desenvolvida por Butcher. Este método é utilizado quando resultados mais precisos são necessários.

Observe que neste método, apesar de calcularmos 6 valores de “k” (ou seja, o método é de 6 passos), apenas 5 deles são utilizados para o cálculo de y_{i+1} . Por esta razão, o método é considerado de 5ª ordem (BUTCHER, 1964).

$$k_1 = h \cdot df(t_i, y_i) \quad (4.51)$$

$$k_2 = h \cdot df \left(t_i + \frac{h}{4}, y_i + \frac{k_1}{4} \right) \quad (4.52)$$

$$k_3 = h \cdot df \left(t_i + \frac{h}{4}, y_i + \frac{k_1}{8} + \frac{k_2}{8} \right) \quad (4.53)$$

$$k_4 = h \cdot df \left(t_i + \frac{h}{2}, y_i - \frac{k_2}{2} + k_3 \right) \quad (4.54)$$

$$k_5 = h \cdot df \left(t_i + \frac{3h}{4}, y_i + \frac{3k_1}{16} + \frac{9k_4}{16} \right) \quad (4.55)$$

$$k_6 = h \cdot df \left(t_i + h, y_i + \frac{-3k_1 + 2k_2 + 12k_3 - 12k_4 + 8k_5}{7} \right) \quad (4.56)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{7k_1 + 32k_3 + 12k_4 + 32k_5 + 7k_6}{90} \quad (4.57)$$

Esta será a ordem mais alta que utilizaremos, pois usualmente a partir desta ordem, se desejarmos melhorar a precisão, é mais vantajoso em termos computacionais diminuir o tamanho de passo “h” e/ou aumentar o número de subdivisões internas “np” do que aumentar a ordem do método de integração (CHAPRA; CANALE, 2010).

5 Resultados

Primeiramente, ressalta-se um detalhe referente aos algoritmos: como parte da programação dos métodos de integração, e por uma questão de economia computacional, nem todos os pontos calculados na simulação entraram na plotagem dos gráficos. Inicialmente, cada solução baseada nas integrações utilizou um valor “**N**” de divisões internas do raio da partícula de adsorvente, sendo que os valores dos extremos foram calculados. Adicionando o balanço de massa na fase fluida, tem-se $N+1$ EDOs sendo integradas numericamente.

Para facilitar a plotagem e comparação dos resultados, as integrações tinham um passo “macro” de $\Delta Fo = 0,01$. Como o tempo adimensional total de integração foi sempre 1, os gráficos sempre apresentam um total de 101 pontos ao longo do tempo. Entretanto, no interior do algoritmo de solução numérica, este passo no tempo foi ainda segmentado em “**np**” subdivisões internas, com o objetivo de garantir que o método convergisse para a solução aproximada. O tamanho efetivo de passo no integrador, portanto, é de $0,01/np$.

A tabela 1 indica, para valores arbitrários de N , o np mínimo que cada método de integração precisa utilizar para que o cálculo seja convergente. De modo geral, observa-se que com o aumento no valor de N , o valor de np também é incrementado (visto que, no tempo próximo a zero, o valor da derivada da concentração próxima à superfície tende a infinito, e ela é calculada de forma mais correta com passos menores, tornando o problema mais difícil de resolver de forma estável. O aumento de np é quadrático em relação a N). Percebe-se, ainda, que os métodos de ordem maior tendem a necessitar de valores de np inferiores aos métodos de ordem menor, o que condiz com o esperado, já que os métodos de maior ordem possuem mais passos intermediários inerentes a seu próprio algoritmo, favorecendo a estabilidade.

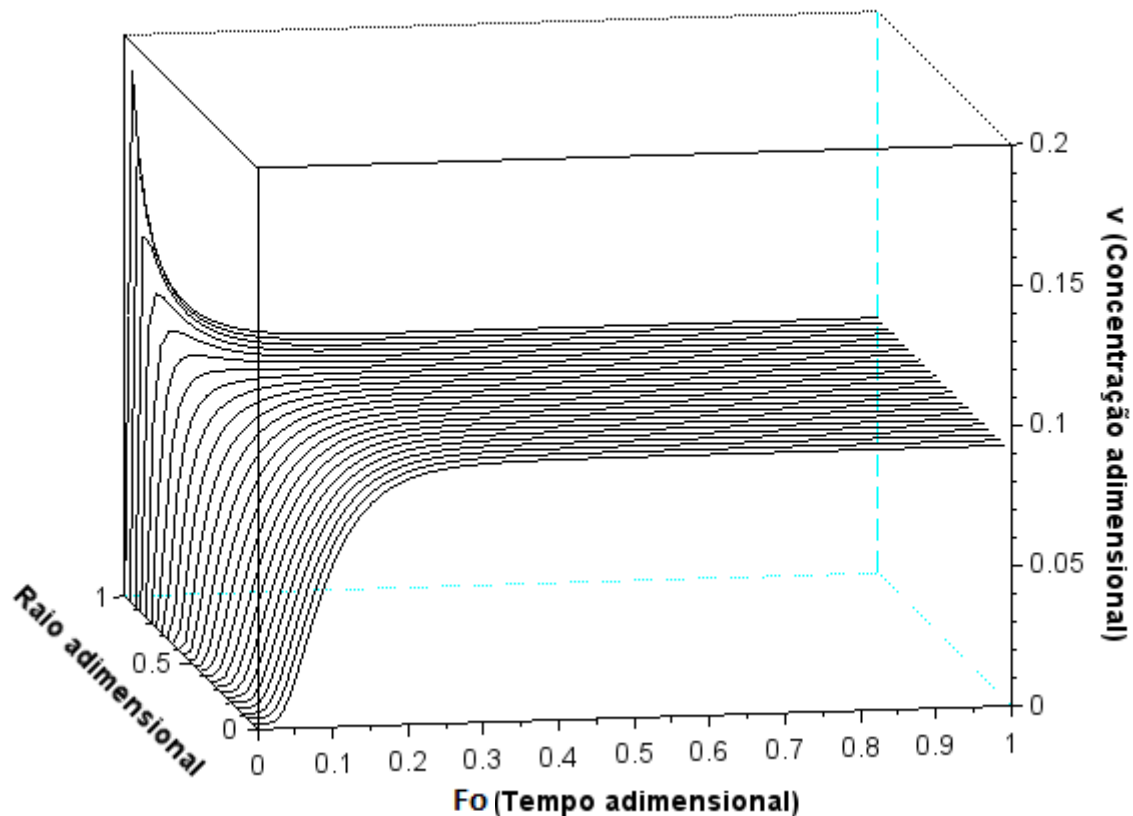
Tabela 1: Número mínimo de subdivisões internas de passo no tempo **np** para cada valor de divisões espaciais **N** da partícula de adsorvente, de modo que o método não instabilize, causando divergência ($Bi=10$, $\xi=1$).

Modelo	np mínimo para N=10	np mínimo para N=25	np mínimo para N=50	np mínimo para N=75	np mínimo para N=100
RK1	3	14	52	116	204
RK2 MI	3	14	52	116	204
RK2 PCM	3	14	52	116	204
RK3	2	11	42	92	163
RK4 Clássico	2	10	38	83	147
RK4 Gill	2	10	38	83	147
RK5	2	8	31	69	121

Para testar o funcionamento dos métodos, foram realizadas simulações-teste com os integradores. Como ilustração, foi trazido na Figura 1 o perfil de concentrações de uma partícula ao longo de seus pontos internos, utilizando o método de Runge-Kutta de 5ª ordem, arbitrando-se $Biot=100$ e $\xi=10$.

Nas condições analisadas, observa-se que quanto mais próximo da superfície (raio adimensional tendendo a 1), mais rapidamente varia a concentração ao longo do tempo – e mais rapidamente se chega à concentração de equilíbrio. Em contraste, as posições mais internas apresentam maior demora até atingir a mesma concentração de equilíbrio, pois dependem da difusão do adsorvato pelo interior dos poros do adsorvente.

Figura 1: Perfil de concentrações ao longo do tempo, conforme posição interna da partícula de adsorvente ($Bi=100$, $\xi=10$, $N=25$, utilizando o método de Runge-Kutta de 5ª Ordem)



Este perfil gráfico é útil do ponto de vista didático e de compreensão do fenômeno, além de confirmar que o algoritmo está funcionando. Contudo, não é um conjunto útil de informações do ponto de vista prático. Na maior parte dos casos concretos, existirá uma substância presente em um meio líquido ou gasoso que precisa ser retirada de lá. Portanto, a variável de interesse é a C_{bulk} - ou seja, a concentração da substância na fase fluida.

Partindo desta premissa, foram obtidos resultados analíticos utilizando isoterma linear combinando 3 valores arbitrários de Biot (1, 10 e 100) e de ξ (0,1, 1 e 10). Os 9 pares possíveis de Biot + ξ foram inseridos na modelagem do sistema para calcular os valores de C_{bulk} adimensional (v) em função do tempo adimensional (Fo).

Para cada um destes pares, foram efetuadas as comparações entre os modelos conforme segue:

- **Executando cada método com o menor np possível**

Para este caso, utilizaremos $N=10$ e os valores de np indicados na Tabela 1.

- **Executando cada método com um valor de np fixo**

Arbitrou-se $N=25$, e pareou-se com $np=14$, por ser o maior np dentre os mínimos necessários para o funcionamento dos algoritmos, conforme Tabela 1.

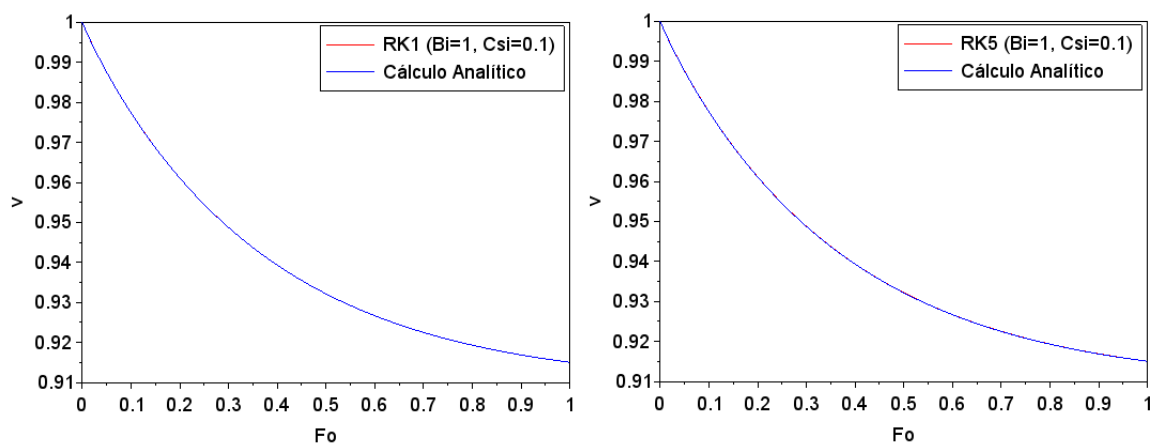
- **Executando cada método visando um custo computacional fixo**

Atribuímos como valor-base o mínimo múltiplo comum entre 1, 2, 3, 4 e 5 (número de equações internas dos métodos de Runge-Kutta de 1ª a 5ª ordem, respectivamente).

Definimos o np de cada método de modo a ponderar o número de resoluções internas que eles executam, de modo que o esforço computacional fosse semelhante em todos eles.

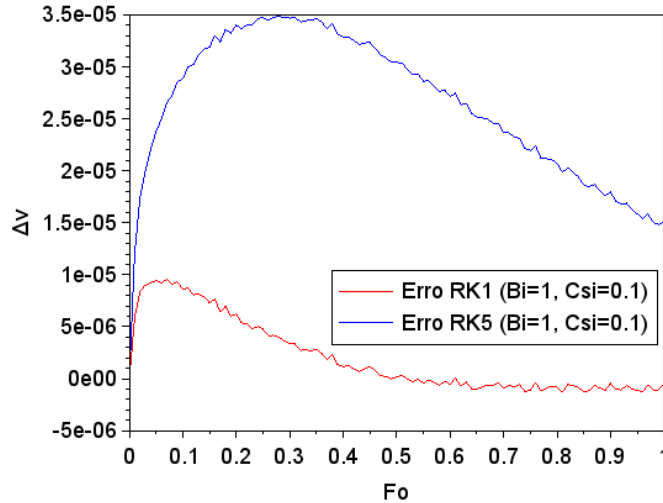
Convém destacar-se, previamente à apresentação dos comparativos listados acima, que visualmente todos os métodos apresentaram grau satisfatório de proximidade aos dados obtidos com a solução analítica. Visualize-se, abaixo, os gráficos dos métodos de Runge-Kutta de 1ª e de 5ª ordem, ambos com $N=25$ e $np=14$:

Figura 2: Variação da concentração ao longo do tempo (adimensionais) obtida via métodos Runge-Kutta de 1ª e 5ª ordem, e via cálculo analítico ($N=25$ e $np=14$).



Ambos os métodos de integração resultam em dados que praticamente se sobrepõem aos obtidos analiticamente. Este comportamento se repetiu para todas as condições testadas. Portanto, os métodos não serão comparados desta forma a seguir, e sim através dos gráficos de erro absoluto, a fim de tornar mais evidente a diferença entre eles.

Figura 3: Erro absoluto dos métodos de métodos Runge-Kutta de 1ª e 5ª ordem frente aos valores obtidos via cálculo analítico (N=25 e np=14).



No caso da Figura 3, tem-se uma situação peculiar: o método de 1ª ordem apresenta menor erro ao longo de todo o intervalo de integração, mostrando melhor desempenho em relação ao de 5ª ordem, ambos utilizando o mesmo valor de N e np. A rigor, seria esperado que um método de maior ordem tivesse desempenho superior aos de ordem inferior, em especial considerando uma diferença tão drástica. Contudo, não podemos desconsiderar que o modelo utilizado neste trabalho também apresenta imprecisões. O truncamento utilizado na série de Taylor durante as discretizações da variável espacial por diferenças finitas apresentadas no Capítulo 4 deixa de trazer termos posteriores da série, o que pode estar introduzindo um erro negativo ao modelo em relação à solução analítica. Por outro lado, o método de Euler/Runge-Kutta de 1ª ordem poder estar inserindo um erro positivo ao modelo de uma forma que a soma dos erros provoque um erro global baixo, o que pode não estar acontecendo com o método de 5ª ordem. Assim, é possível que estes erros estejam se cancelando no caso do método de 1ª ordem, fazendo com que o valor líquido do erro seja inferior. Contudo, estas minúcias não serão abordadas, restringindo-se ao comportamento geral dos modelos.

5.1 Execução dos métodos com o menor np possível

Esta análise buscou avaliar o comportamento dos métodos no limite do necessário para seu funcionamento. A seguir, apresenta-se a Tabela 2, com os tempos de execução dos cálculos. Convém destacar que a Tabela 1, utilizada como base para a configuração dos valores de np, fora construída através de testes nas condições de Bi=10 e $\xi=1$. Ao executar as análises utilizando Bi=100 e $\xi=10$ (condição de derivada mais intensa, que por sua vez induz mais fortemente à instabilidade), foi necessário incrementar o np em 1 para que os métodos convergissem. Esta é a razão pela qual os métodos de 1ª a 4ª ordem não apresentam os mesmos tempos médios de execução em todas as condições.

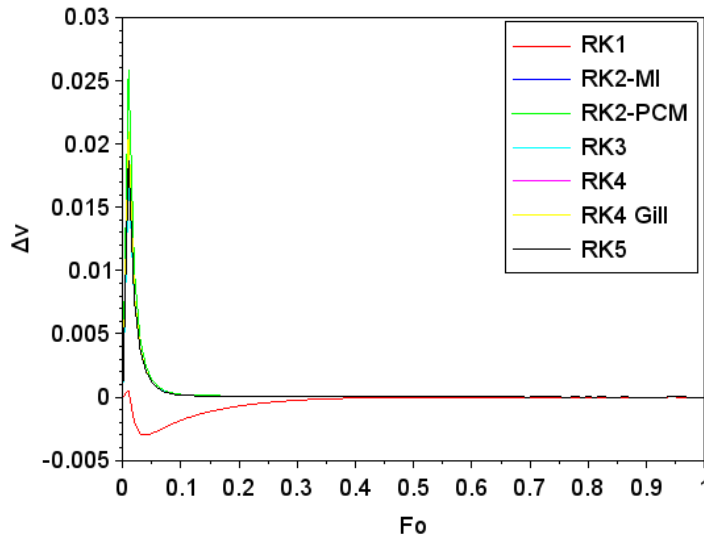
Tabela 2: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando $N=10$ e menor np possível

Integrador	Menor np possível nas demais combinações de B_i e ξ	Tempo de execução nas demais combinações de B_i e ξ	Menor np possível para $B_i=100$ e $\xi=10$	Tempo de execução para $B_i=100$ e $\xi=10$
RK1	3	0,046875s	4	0,0625s
RK2 MI	3	0,078125s	4	0,09375s
RK2 PCM	3	0,078125s	4	0,09375s
RK3	2	0,078125s	3	0,109375s
RK4 Clássico	2	0,09375s	3	0,140625s
RK4 Gill	2	0,09375s	3	0,140625s
RK5	2	0,15625s	2	0,15625s

É intuitivo imaginar que os tempos médios de fato deveriam aumentar com a ordem dos métodos, uma vez que a diminuição no valor de np é inferior, proporcionalmente, ao aumento do número de cálculos internos do modelo (por exemplo: Runge-Kutta de 3ª ordem tem 3 vezes mais passos do que o de 1ª, mas possui um np cerca de 20% menor - portanto o de 3ª ordem terá mais esforço computacional envolvido).

Com relação aos erros (diferença entre a solução numérica e a solução analítica) da concentração adimensional da fase *bulk*, os resultados apresentados a seguir, de modo geral, mostram que o método mais destoante é o de 1ª ordem, por apresentar uma qualidade superior aos demais. A partir dos subsequentes, o aumento da ordem não traz diferenças significativas ao comportamento de erro do sistema. Na Figura 4, pode ser observado o que ocorre quando $B_i=100$ e $\xi=1$:

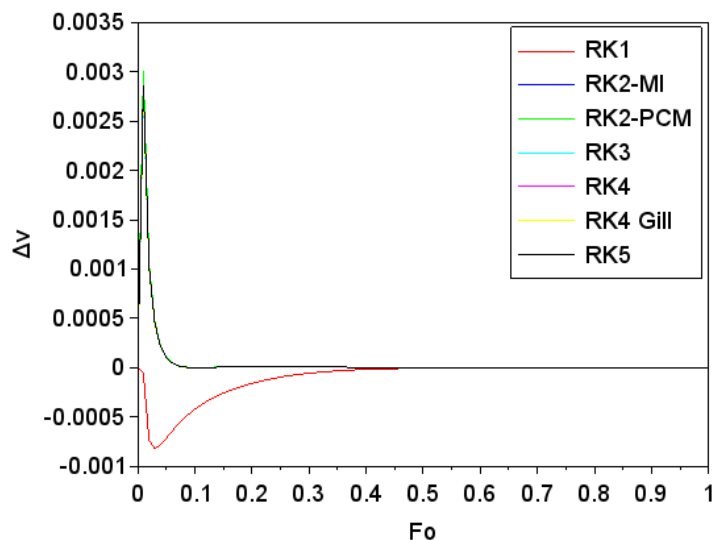
Figura 4: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=10$, menor n_p possível conforme Tabela 1, $Bi=100$ e $\xi=1$



Como já mencionado na análise da Figura 3, existem algumas possibilidades para se justificar o comportamento de apresentação de menor grau de erro pelo método de 1ª ordem (“RK1”, linha vermelha da Figura 4). Todavia, nota-se que os demais métodos, além de razoavelmente próximos, convergem para erro tendendo a zero muito mais rapidamente.

Para efeitos comparativos, se realizarmos outra simulação, modificando o N para 25 e reajustando os valores de n_p mínimo conforme a Tabela 1, os resultados de 2ª a 5ª ordem se tornam ainda mais próximos:

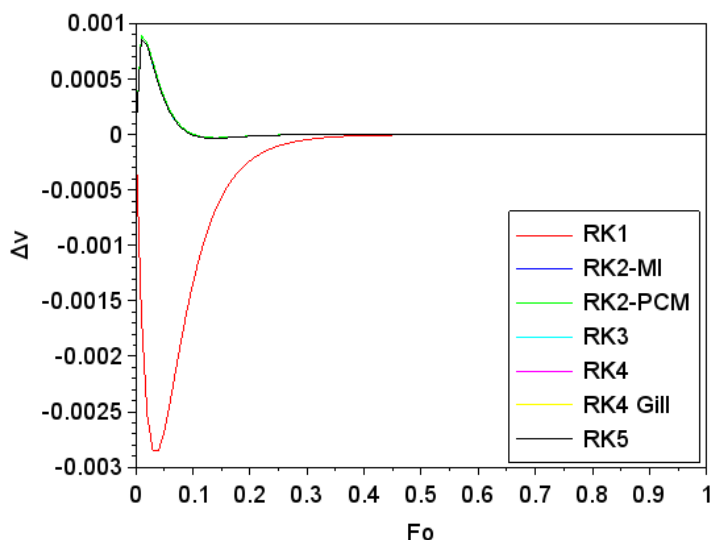
Figura 5: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, menor n_p possível conforme Tabela 1, $Bi=100$ e $\xi=1$



Levando em conta que os métodos de 2ª a 5ª ordem possuem tempos de execução diferentes entre si (sendo o de 5ª ordem exatamente o dobro do de 2ª), e o resultado observado acima, não há argumentação suficiente para indicação do uso de métodos de ordem superior a 2 neste caso, pois o aumento no esforço computacional não se reflete significativamente em melhora de resultado.

Ainda, ao manter $N=25$, $Bi=1$ e variando o valor de ξ , o Runge-Kutta de 1ª ordem apresentou valores de erro inferiores aos demais em $\xi=0.1$ e $\xi=1$. Para $\xi=10$, contudo, a diferença foi evidente e este foi o método com pior desempenho, conforme Figura 6. Demais métodos apresentaram comportamento praticamente idêntico:

Figura 6: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, menor np possível conforme Tabela 1, $Bi=1$ e $\xi=10$



O aparente comportamento melhor do método de 1ª ordem quanto à grandeza do erro obtido provavelmente é fruto de uma interação e cancelamento entre os erros embutidos no sistema, conforme discutido na análise da Figura 3. Conforme as condições ficam mais drásticas, ele passa a ser pior em todos os aspectos, com exceção do tempo de execução.

Outras combinações de Bi e ξ apresentam pequenas variações em relação às figuras apresentadas. Os gráficos individuais de cada caso estão disponíveis no apêndice deste trabalho, para comparação.

5.2 Execução dos métodos com um valor de np fixo

Aqui, buscou-se explicitar as diferenças inerentes aos métodos, utilizando as mesmas condições de divisões internas para ambos. Arbitrou-se $N=25$, e utilizou-se $np=14$ por ser o

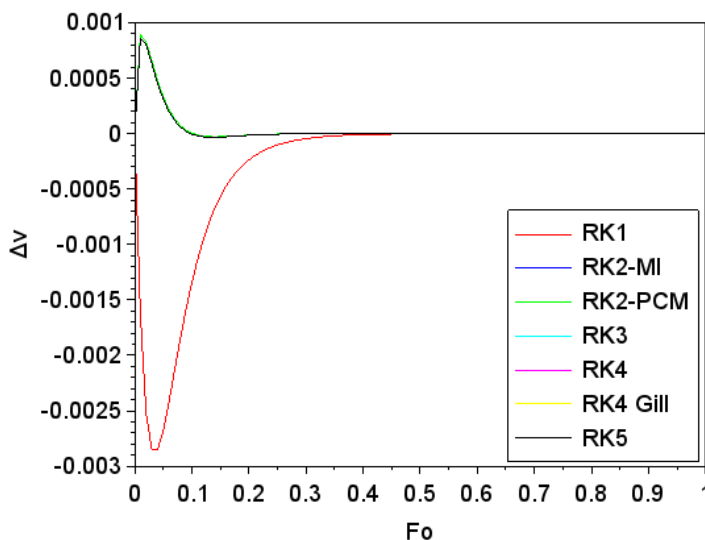
maior valor dentre os mínimos analisados (garantindo que todos os métodos convergiram adequadamente). Traz-se a Tabela 3 com a relação de tempos médios de execução dos algoritmos:

Tabela 3: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando N=25 e np=14

Integrador	Tempo de execução
RK1	0,390625s
RK2 MI	0,71875s
RK2 PCM	0,71875s
RK3	1,0625s
RK4 Clássico	1,390625s
RK4 Gill	1,40625s
RK5	2,109375s

Assim como no caso anterior, apenas o método de 1ª ordem apresenta comportamento visualmente peculiar. Demais métodos se mostram muito similares em todas as combinações de Bi e ξ . As Figuras 7, 8 e 9 apresentam resultados de erros absolutos para alguns dos conjuntos de parâmetros utilizados – com seus valores indicados nas legendas:

Figura 7: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando N=25, np=14, Bi=1 e $\xi=10$



Convém observar a semelhança da Figura 7 com a Figura 6. O perfil de 1ª ordem é exatamente o mesmo em ambos, pois o valor de n_p arbitrado para esta comparação é igual ao mínimo para este método. Quanto aos demais, estes receberam incremento no número de passos em relação à Figura 6 sem modificar significativamente seu resultado.

No caso mais extremo ($Bi=100$, $\xi=10$, conforme Figura 8), mais uma vez se nota o método de 1ª ordem como o pior deles, e os demais em condições relativamente próximas. A variante de 2ª ordem predictor-corretor modificado apresentou desempenho ligeiramente superior nestas condições, porém não a ponto de desqualificar os demais (em especial, considerando que para $Bi=10$ e $\xi=10$, ilustrado na Figura 9, este mesmo método trazia erro ligeiramente superior aos outros, exceto RK1).

Figura 8: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, $n_p=14$, $Bi=100$ e $\xi=10$

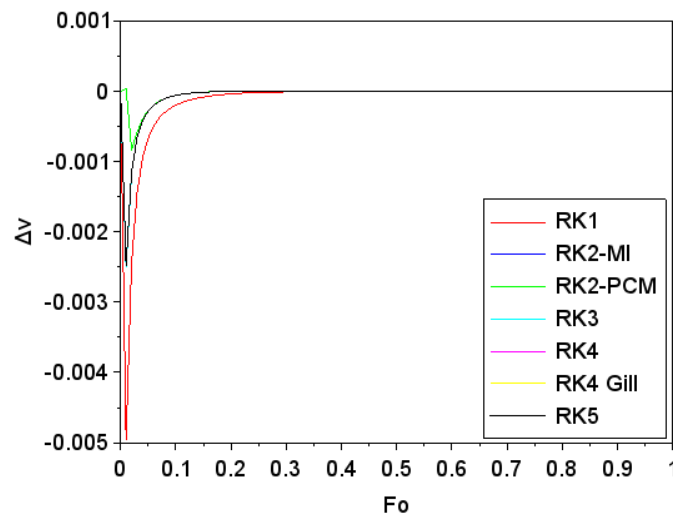
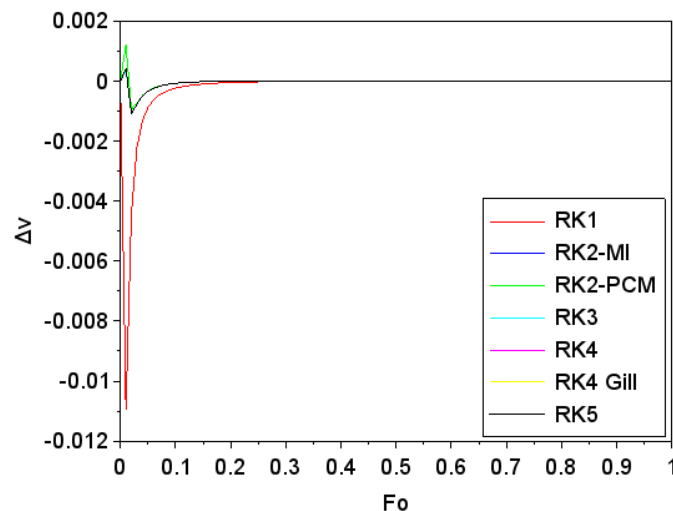


Figura 9: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, $n_p=14$, $Bi=10$ e $\xi=10$



Através deste conjunto de análises, pode-se depreender que o método de Runge-Kutta de 1ª ordem provavelmente seja demasiado simples para aplicação, se considerarmos as demais alternativas. Por outro lado, as flutuações entre os métodos de 2ª a 5ª ordem talvez não justifiquem o uso indiscriminado do método de 5ª ordem, se o problema em questão for complexo demais e se o corte de esforço computacional for útil ou desejado.

5.3 Execução dos métodos visando um custo computacional fixo

Como último comparativo, avaliamos os métodos levando em conta a sua ordem. De modo geral, é esperado que, mantidas as demais variáveis fixas, o aumento na ordem do método de integração traga alguma melhora para o resultado. Porém, é possível que parte dessa melhora venha justamente do aumento no número de equações a serem resolvidas (o incremento da ordem de um método de integração equivaleria a diminuir o tamanho de passo efetivo, já que os métodos realizam ponderações no cálculo da derivada através de múltiplos passos internos ao método). Buscamos ponderar estas alterações para tornar a comparação mais justa entre os métodos.

Para o método de 1ª ordem, utilizamos $np=60$; para os de 2ª ordem, $np=30$; para o de 3ª, $np=20$; para os de 4ª, $np=15$; e para o de 5ª ordem, $np=12$.

Tabela 4: Tempos médios de execução dos algoritmos de integração, utilizando $N=25$ e np para custo computacional fixo

Integrador	Tempo de execução
RK1	1,71875s
RK2 MI	1,609375s
RK2 PCM	1,703125s
RK3	1,625s
RK4 Clássico	1,625s
RK4 Gill	1,640625s
RK5	1,90625s

Comenta-se, sobre a Tabela 4, que embora tenhamos optado realizar a ponderação pela ordem de cada método, o método de Runge-Kutta de 5ª ordem possui 6 equações internas (sendo que 5 delas são utilizadas para o cálculo do passo). Esta é a razão pela qual o seu tempo de execução é superior a todos os demais.

De forma semelhante aos casos anteriores, e conforme já discutido, as combinações com $Bi=1$ parecem favorecer os resultados do Runge-Kutta de 1ª ordem, ainda que parcialmente. O comportamento melhor por completo é observado para $Bi=1$, e melhor apenas em valor de erro no início do tempo em $Bi=10$.

À medida em que Bi e ξ aumentam, contudo, os métodos de ordem maior mantêm a consistência de proximidade entre si, enquanto o de 1ª ordem passa a apresentar mais erro e lentidão para convergência ao erro mínimo.

Figura 10: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, $Bi=10$ e $\xi=0.1$

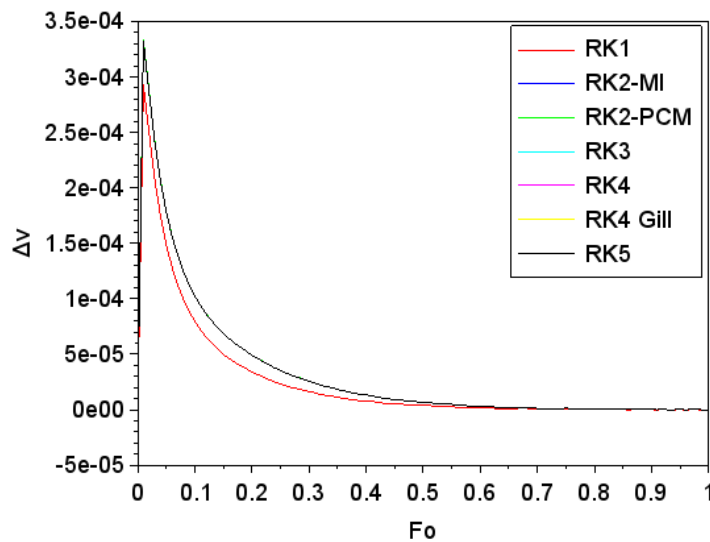
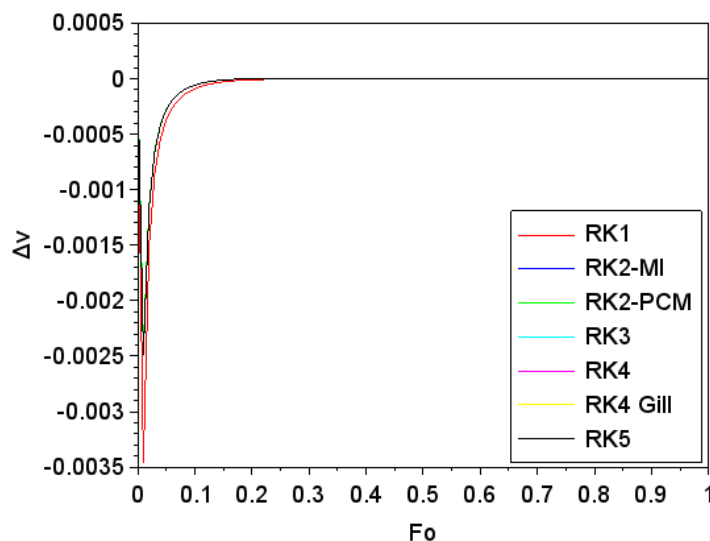


Figura 11: Erros absolutos dos métodos de integração utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, $Bi=100$ e $\xi=10$



6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Considerando os testes realizados e os resultados obtidos, pode-se verificar que o problema de adsorção em batelada, como apresentado, é de fato um sistema bem-comportado numericamente. Como tal, percebe-se que não há necessidade de utilização de métodos complexos para sua resolução. Mesmo rotinas simples como as apresentadas aqui foram capazes de resolver adequadamente o sistema.

Pode-se observar algumas similaridades e diferenças nos comportamentos: para valores baixos de B_i e ξ , os erros nos primeiros pontos da integração (em função da derivada tendendo a infinito na camada-limite) em geral se mostraram maiores nos integradores de maior ordem em relação aos de menor. Se houver interesse de mapear os pontos iniciais de um processo nestas condições, uma boa alternativa seria optar pelos métodos de ordem menor.

Por outro lado, os integradores de maior ordem demonstraram menor grau de erro e convergência mais rápida à medida em que B_i e ξ se elevam.

De toda forma, estas diferenças foram relativamente sutis, e todos os métodos demonstraram satisfatória proximidade aos resultados analíticos. Esta conclusão permite, dentre outros, que futuros estudos referentes à adsorção possam optar por integradores menos robustos sem comprometer a qualidade de seus resultados, economizando tempo de execução dos cálculos e podendo interligar sistemas de linguagens diferentes com mais facilidade.

Levando em conta os dados obtidos, conclui-se que utilizar Runge-Kutta de 2ª ordem é a melhor escolha dentre as opções avaliadas, considerando precisão (resultados semelhantes aos de maior ordem em mesmas condições) e esforço computacional (tempos de execução inferiores aos de maior ordem, sem comprometimento significativo do resultado).

Futuros estudos podem ser realizados para descrever com mais detalhes os comportamentos observados nos erros e indicar as razões específicas para a mudança de perfil de erros entre os métodos à medida em que os pares de B_i e ξ se alteram. Pode-se, ainda, ampliar o escopo de comparação de métodos incluindo métodos implícitos e mais elaborados, embora acreditemos que esta abordagem não deva gerar novas interpretações, já que dentro da listagem explícita escolhida aqui, já não se observa diferenças relevantes entre as ordens mais altas.

REFERÊNCIAS

- ARNOLD, D. **Aplicação de Argilas e Biossorventes na remoção da cafeína por adsorção**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. **The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites**. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947.
- BUTCHER, J. C. **On Runge-Kutta processes of high order**. *Journal of the Australian Mathematical Society*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 179–194, 1964.
- BUTCHER, J. C.; WANNER, G. **Runge-Kutta methods: some historical notes**. *Applied Numerical Mathematics*, [s. l.], v. 22, n. 1–3, p. 113–151, 1996.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical methods for engineers**. 6th eded. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2010.
- DĄBROWSKI, A. **Adsorption — from theory to practice**. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 135–224, 2001.
- DAVIS, M. E. **Numerical methods and modeling for chemical engineers**. New York: Wiley, 1984.
- DE LIMA STERZA, R.; COSTACURTA BRANDI, A. **Comparação entre métodos numéricos: Runge-Kutta de quarta ordem e previsor-corretor**. C.Q.D. – Revista Eletrônica Paulista de Matemática, [s. l.], v. 7, p. 12–22, 2016.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998. (Series on chemical engineering, v. v 2).
- HOFFMAN, J. D. **Numerical methods for engineers and scientists: Joe D. Hoffman**. New York: CRC Press, 2001.
- KAJJUMBA, G. W. *et al.* **Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application**. [S. l.]: IntechOpen, 2018. *E-book*. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/63161>. Acesso em: 6 abr. 2022.
- LAGERGREN, S. K. **About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances**. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. **A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon**. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 109, p. 495–504, 2016.

MIGLIORANZA, G. **Soluções analíticas e numéricas para modelos de cinética de adsorção em banho finito**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

MIGLIORANZA, G.; SCHWAAB, M. **Analytical solution for pore volume and surface diffusion model in batch adsorption systems**. Em: 13º ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO. 2020, Fortaleza.

QIU, H. *et al.* **Critical review in adsorption kinetic models**. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QUEIROZ, V. **Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

SCHWAAB, M. *et al.* **Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root**. *Chemical Engineering Science*, [s. l.], v. 173, p. 179–186, 2017.

VIDAL, C. B. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. *E-book*. Disponível em: <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.4340.1041>. Acesso em: 22 jan. 2022.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution**. Journal of the Sanitary Engineering Division, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

APÊNDICE A

Figura A.1: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=0,1$	32
Figura A.2: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=0,1$	33
Figura A.3: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=1$	34
Figura A.4: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=1$	35
Figura A.5: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=10$	36
Figura A.6: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=10$	37
Figura A.7: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=0.1$	38
Figura A.8: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=0.1$	39
Figura A.9: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=1$	40
Figura A.10: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=1$	41
Figura A.11: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=10$	42
Figura A.12: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=1043$	43
Figura A.13: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=0.1$	44
Figura A.14: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=0.1$	45
Figura A.15: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=1$	46
Figura A.16: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=1$	47
Figura A.17: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=10$	48
Figura A.18: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=10$	49

Figura A.1: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor n_p possível, e $\xi=0,1$

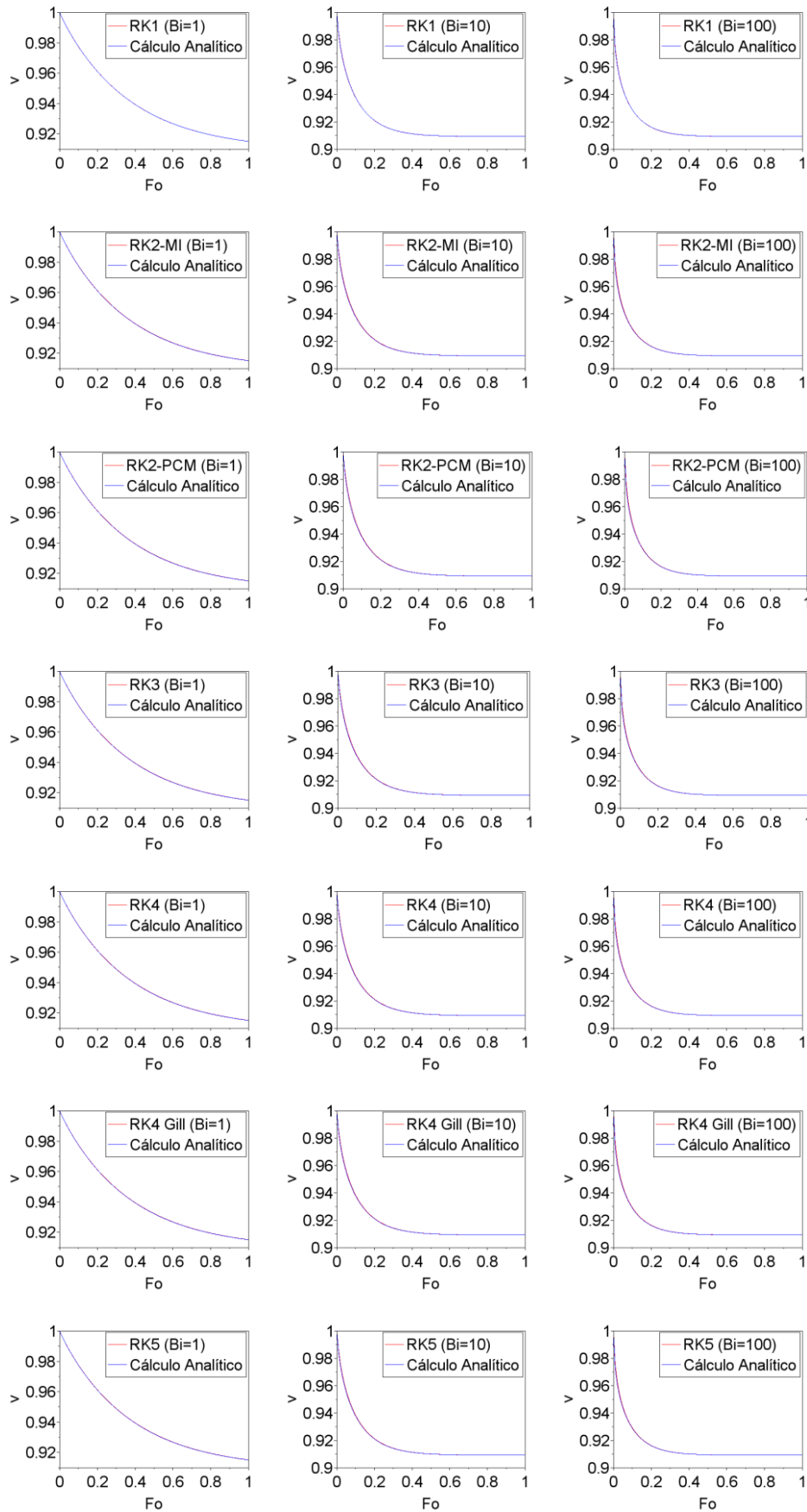


Figura A.2: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor n_p possível, e $\xi=0,1$

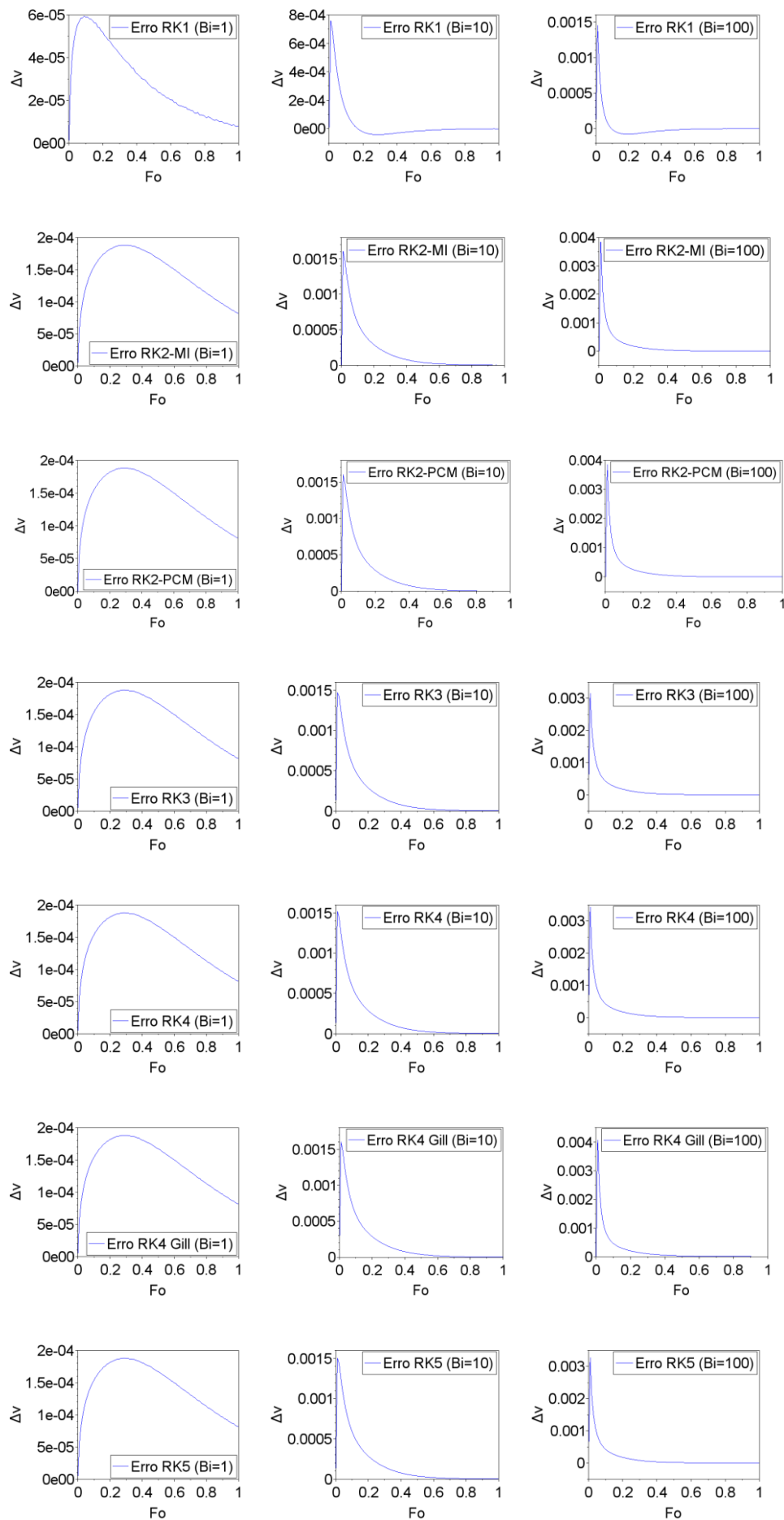


Figura A.3: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=1$

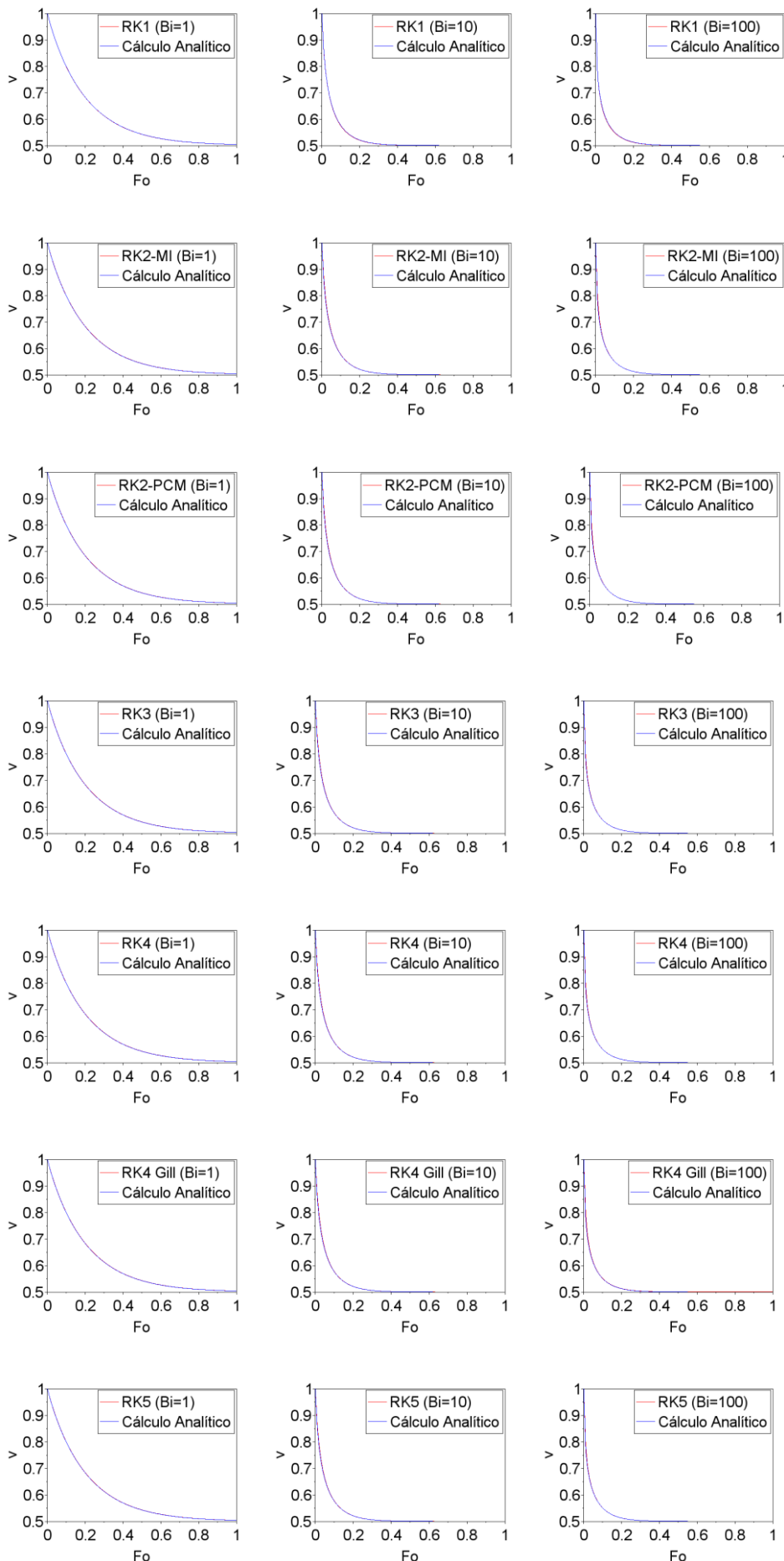


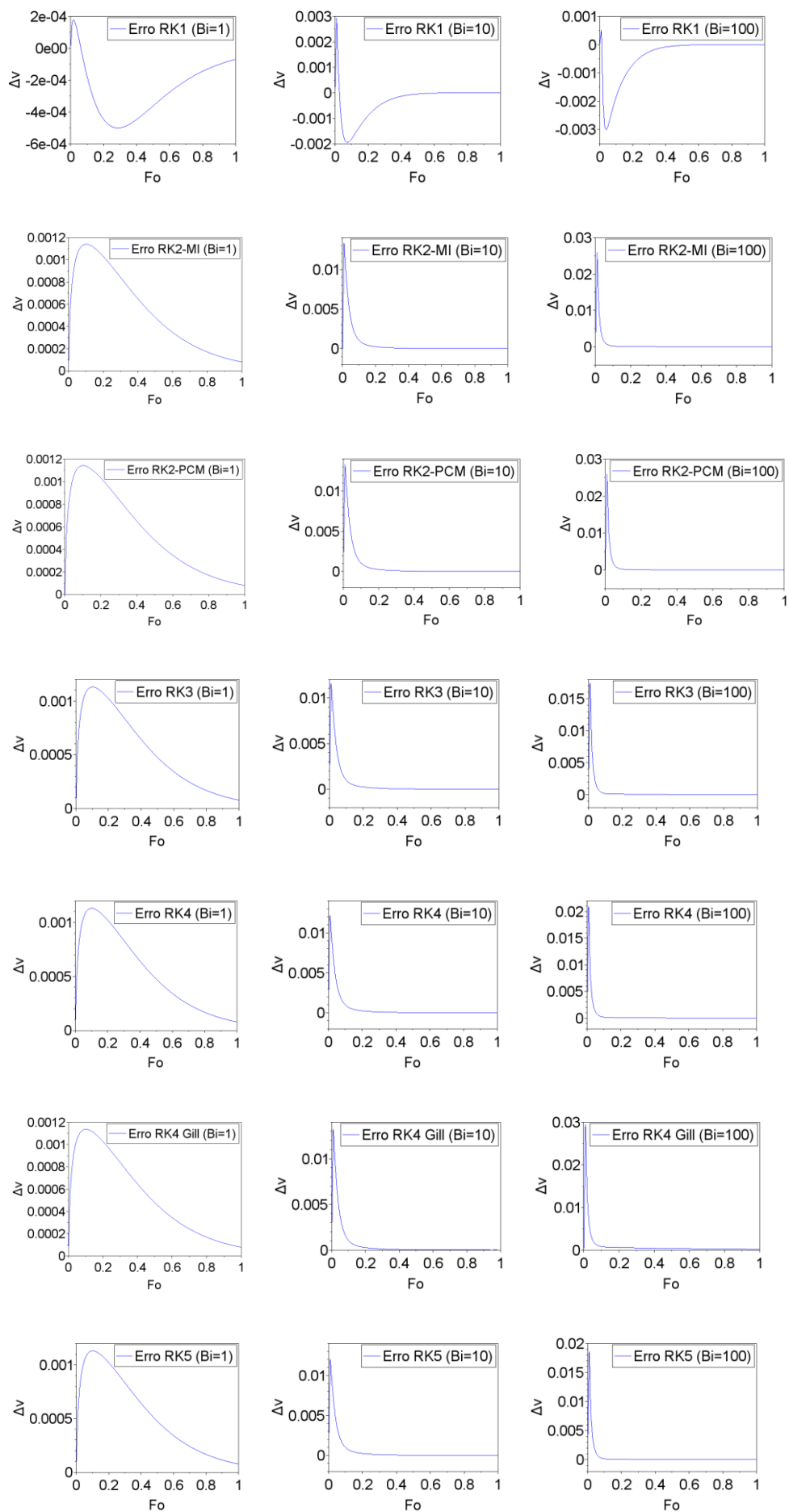
Figura A.4: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor n_p possível, e $\xi=1$ 

Figura A.5: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=10$

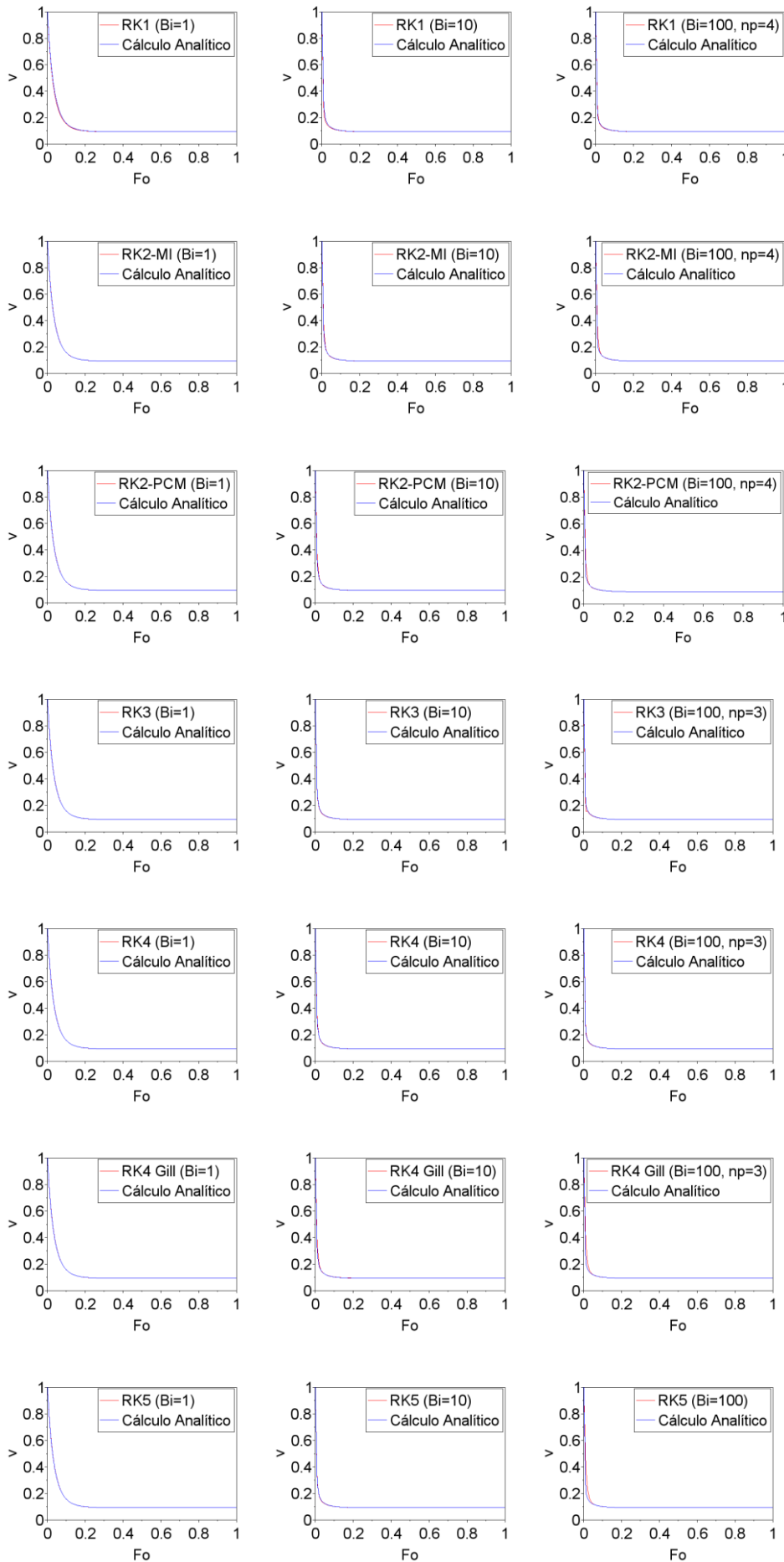


Figura A.6: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=10$, menor np possível, e $\xi=10$

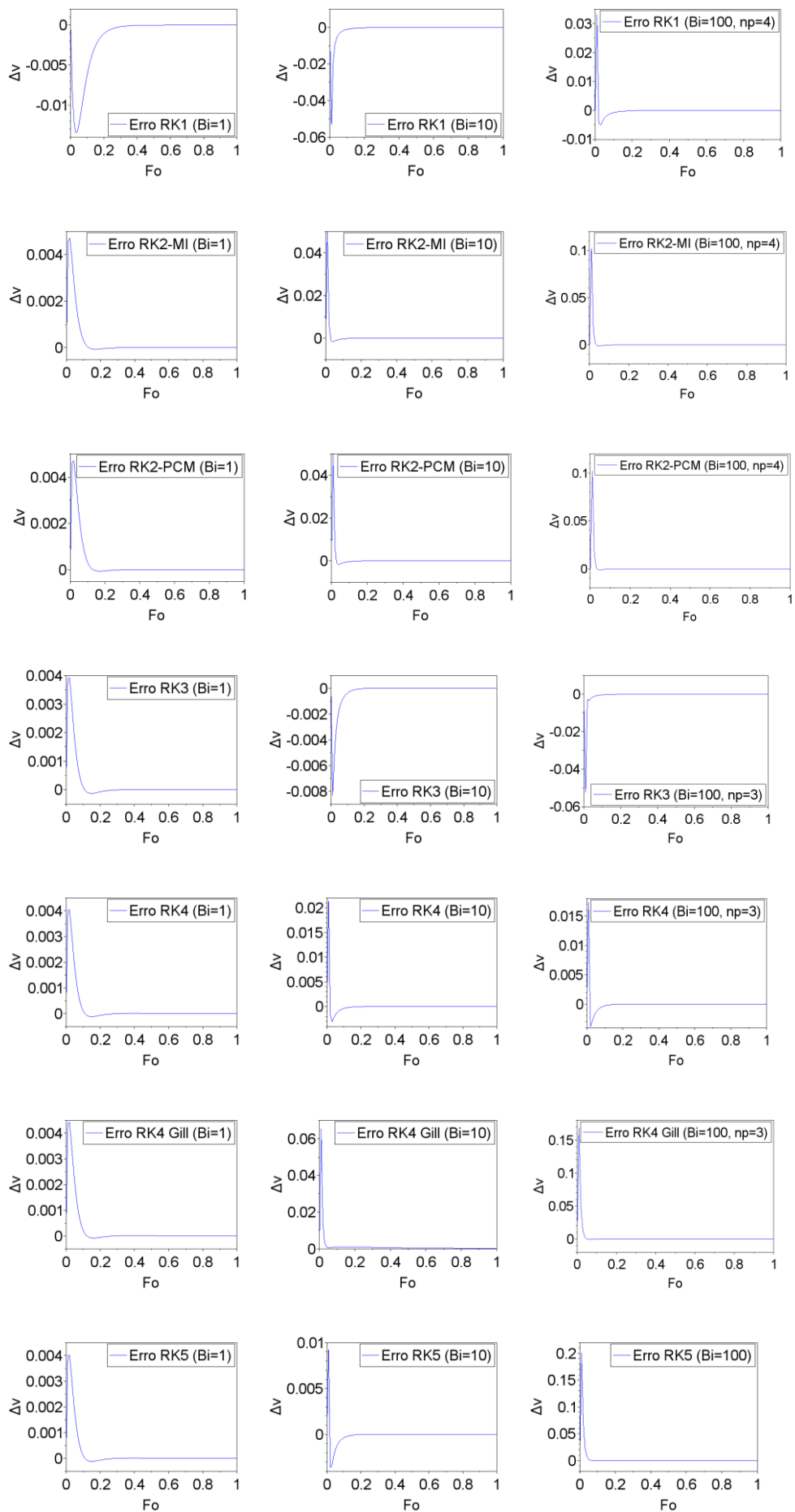


Figura A.7: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $n_p=14$, e $\xi=0.1$

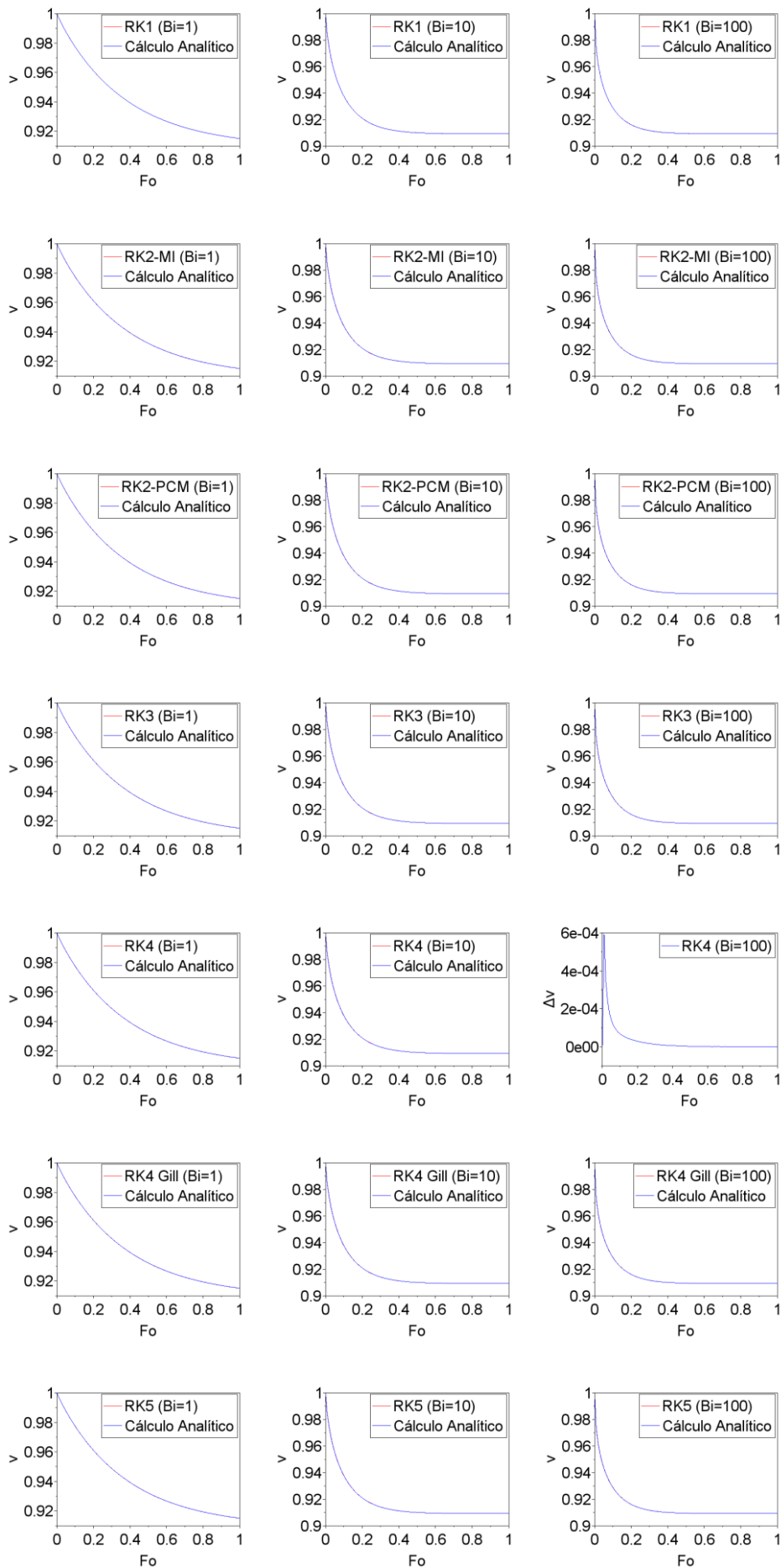


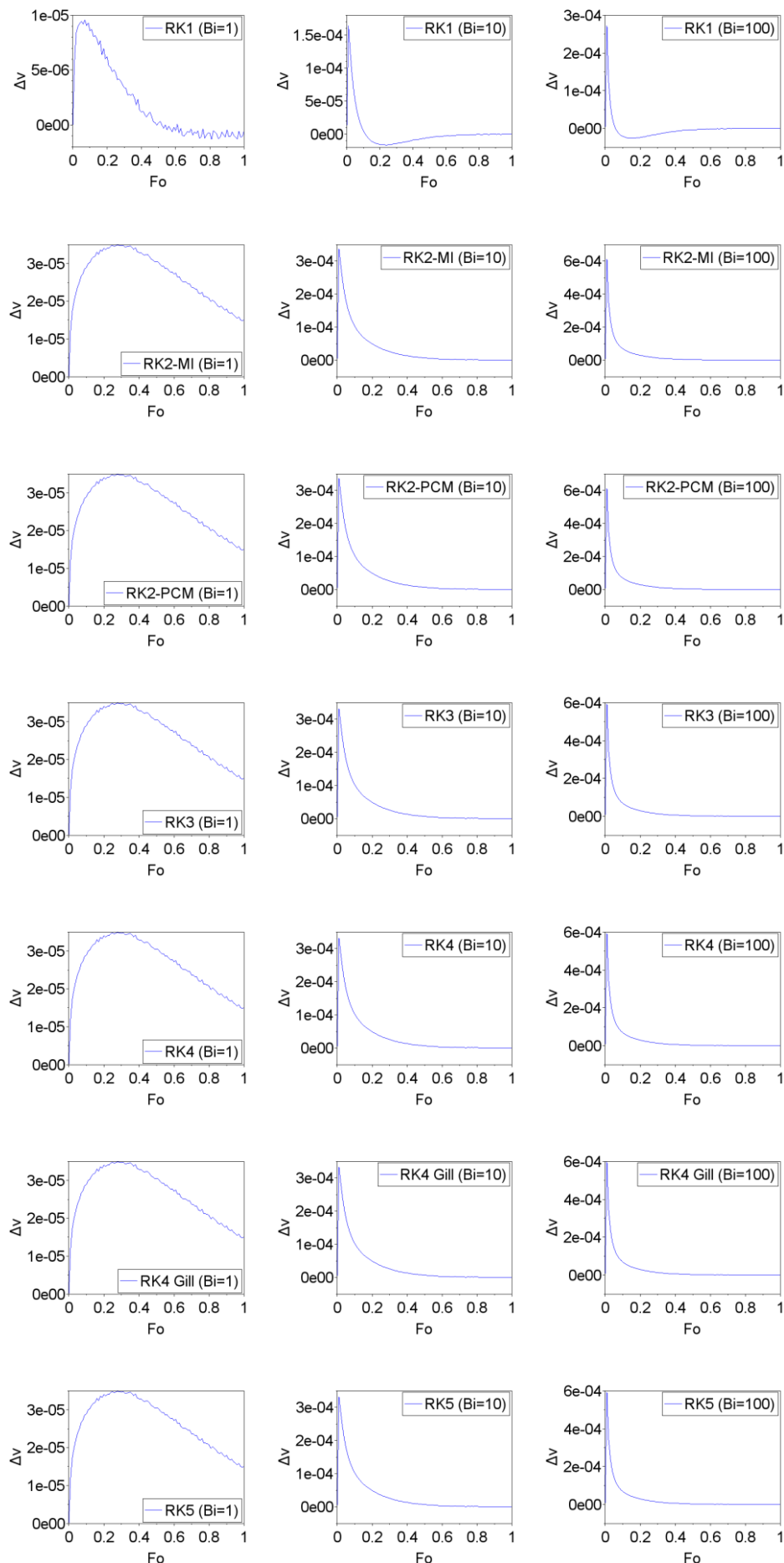
Figura A.8: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=0.1$ 

Figura A.9: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $n_p=14$, e $\xi=1$

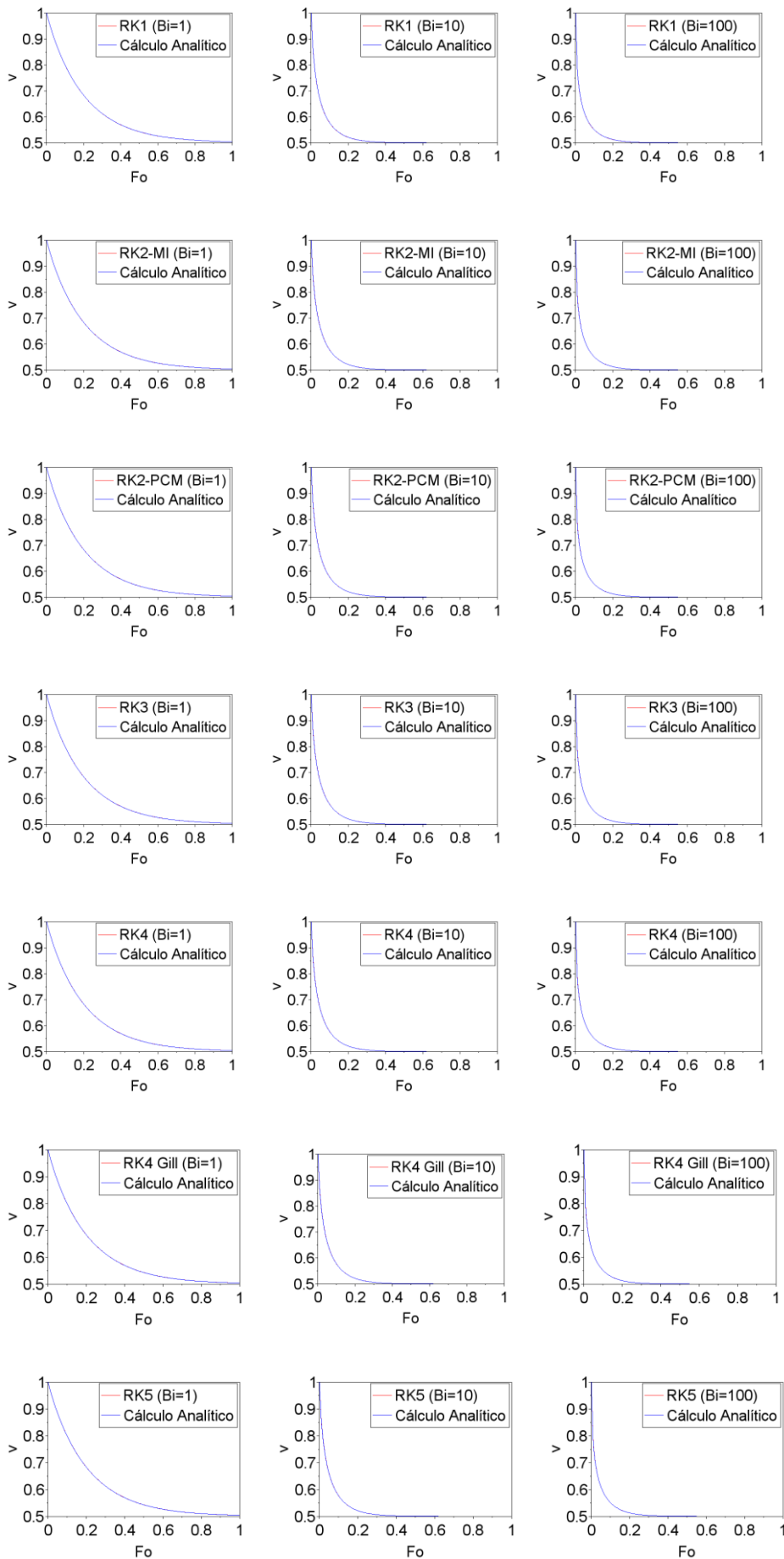


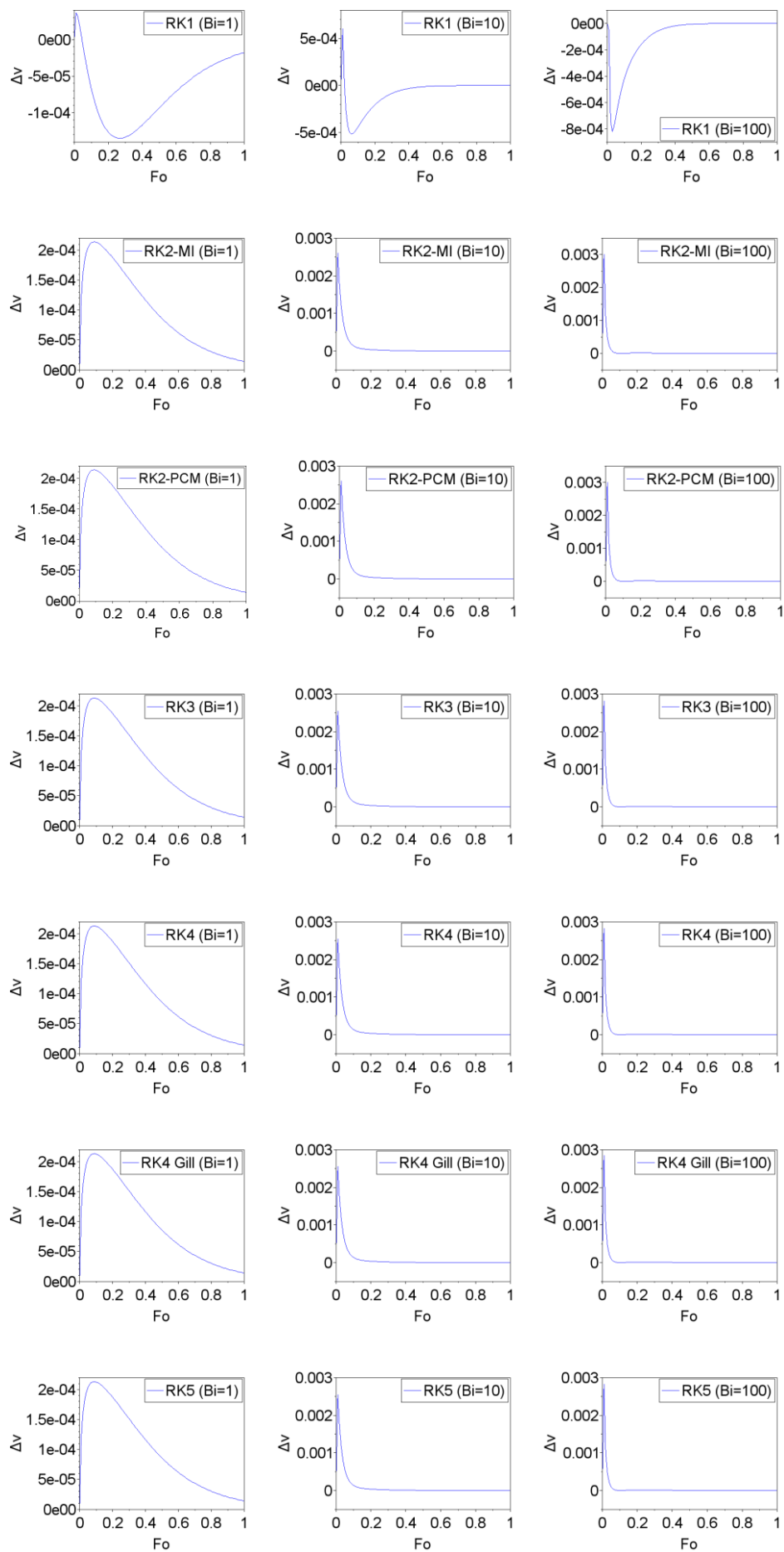
Figura A.10: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=1$ 

Figura A.11: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, $n_p=14$, e $\xi=10$

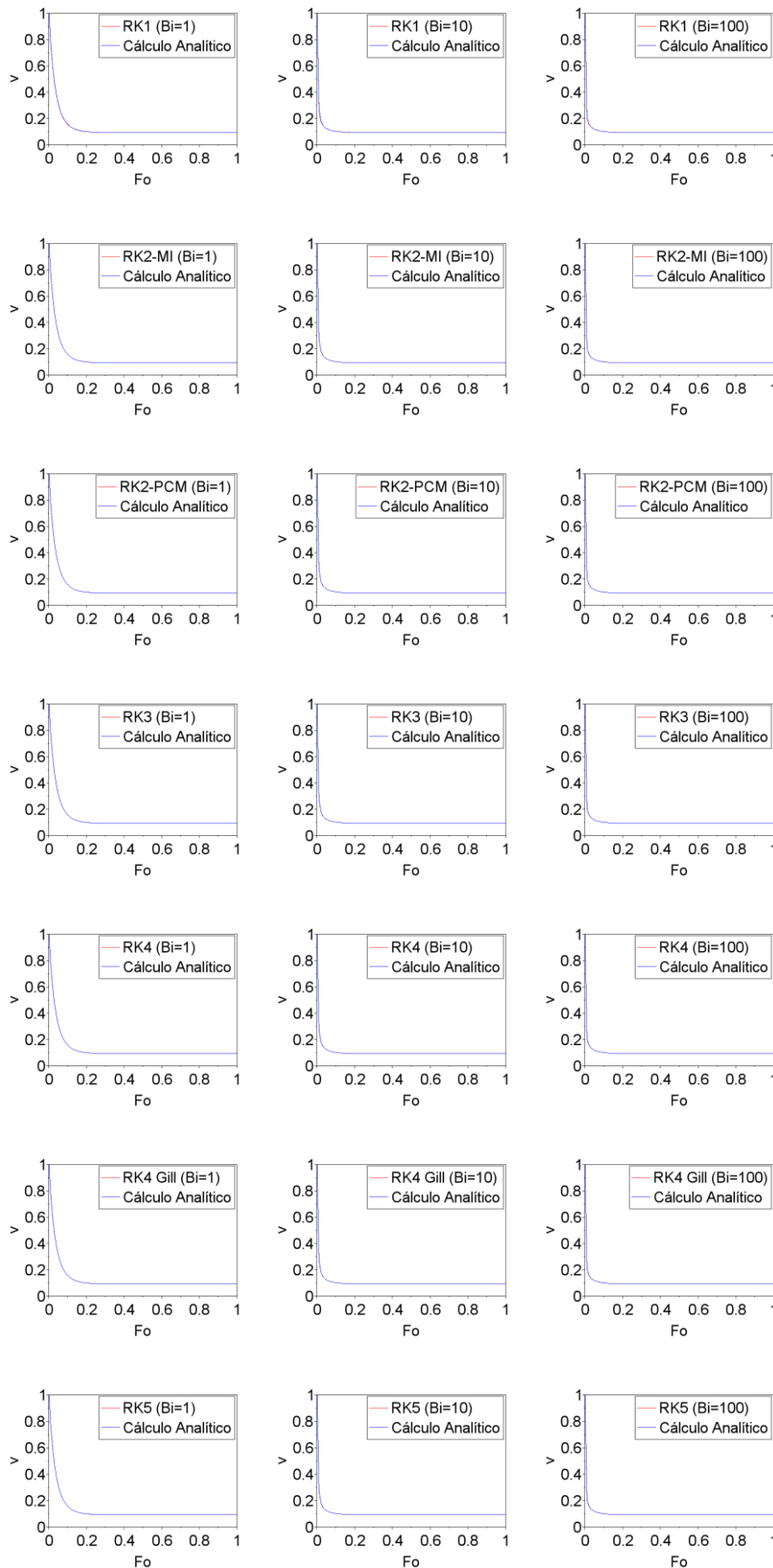


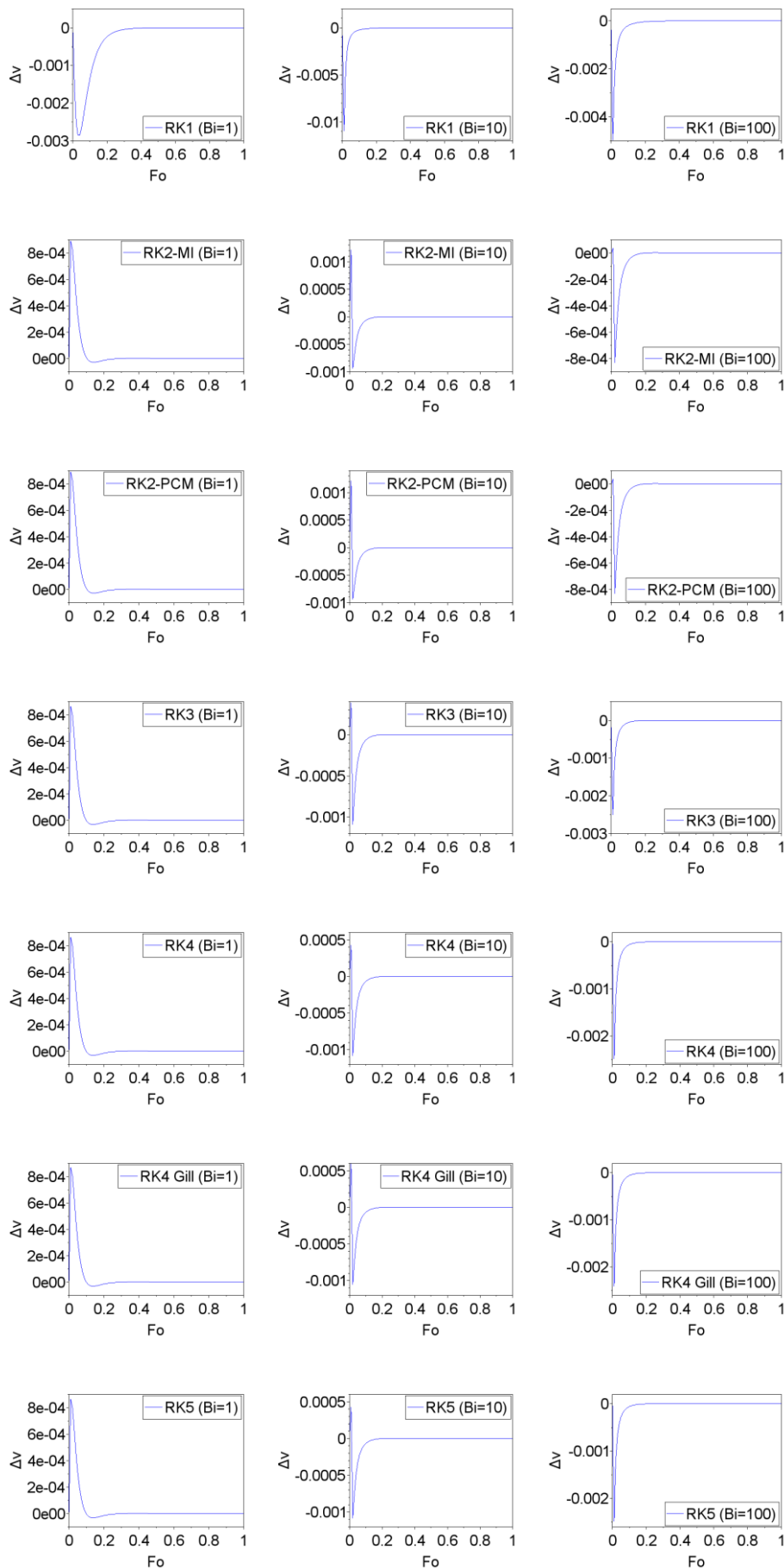
Figura A.12: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, $np=14$, e $\xi=10$ 

Figura A.13: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, e $\xi=0.1$

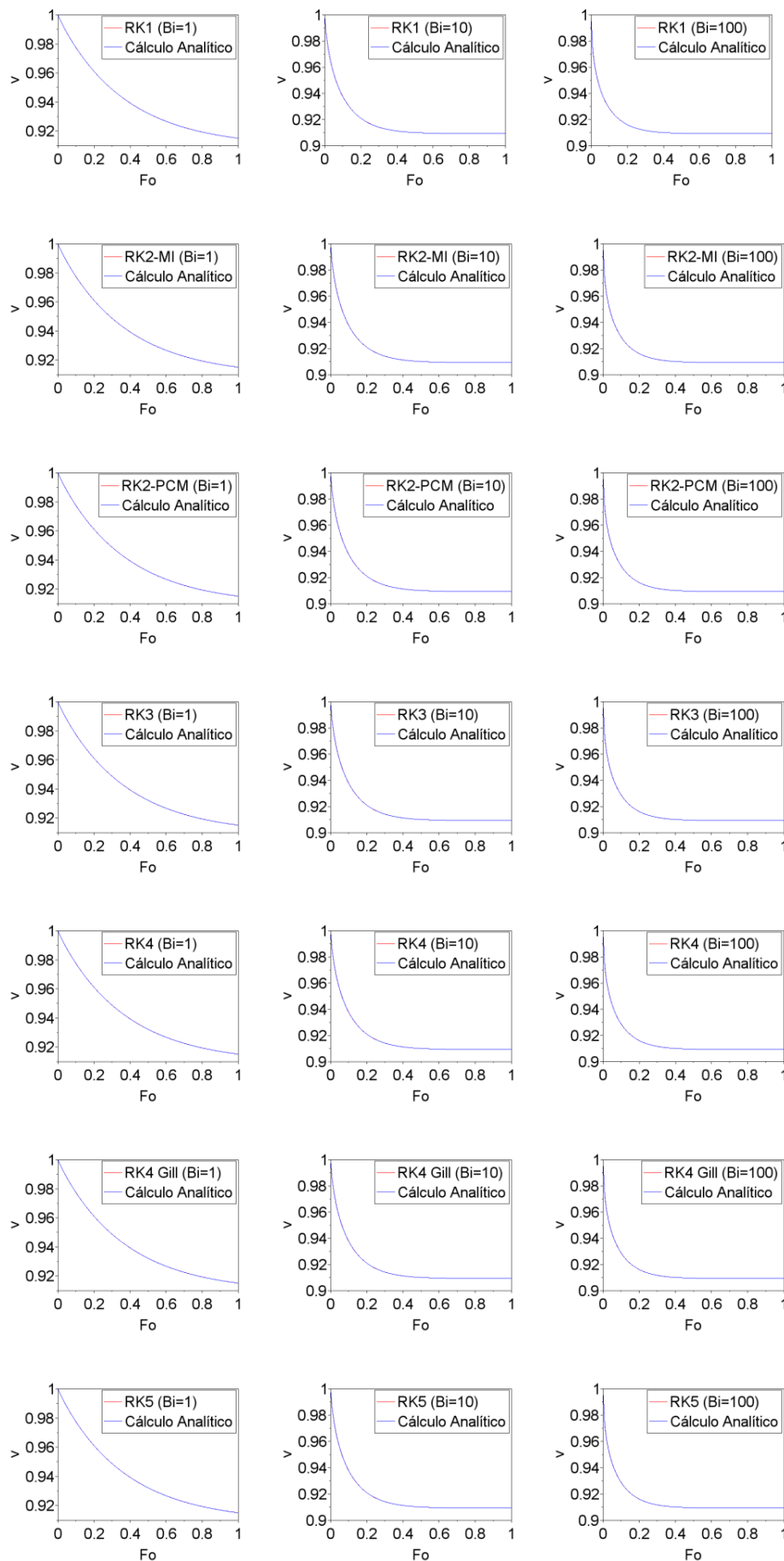


Figura A.14: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, np para custo computacional fixo, e $\xi=0.1$

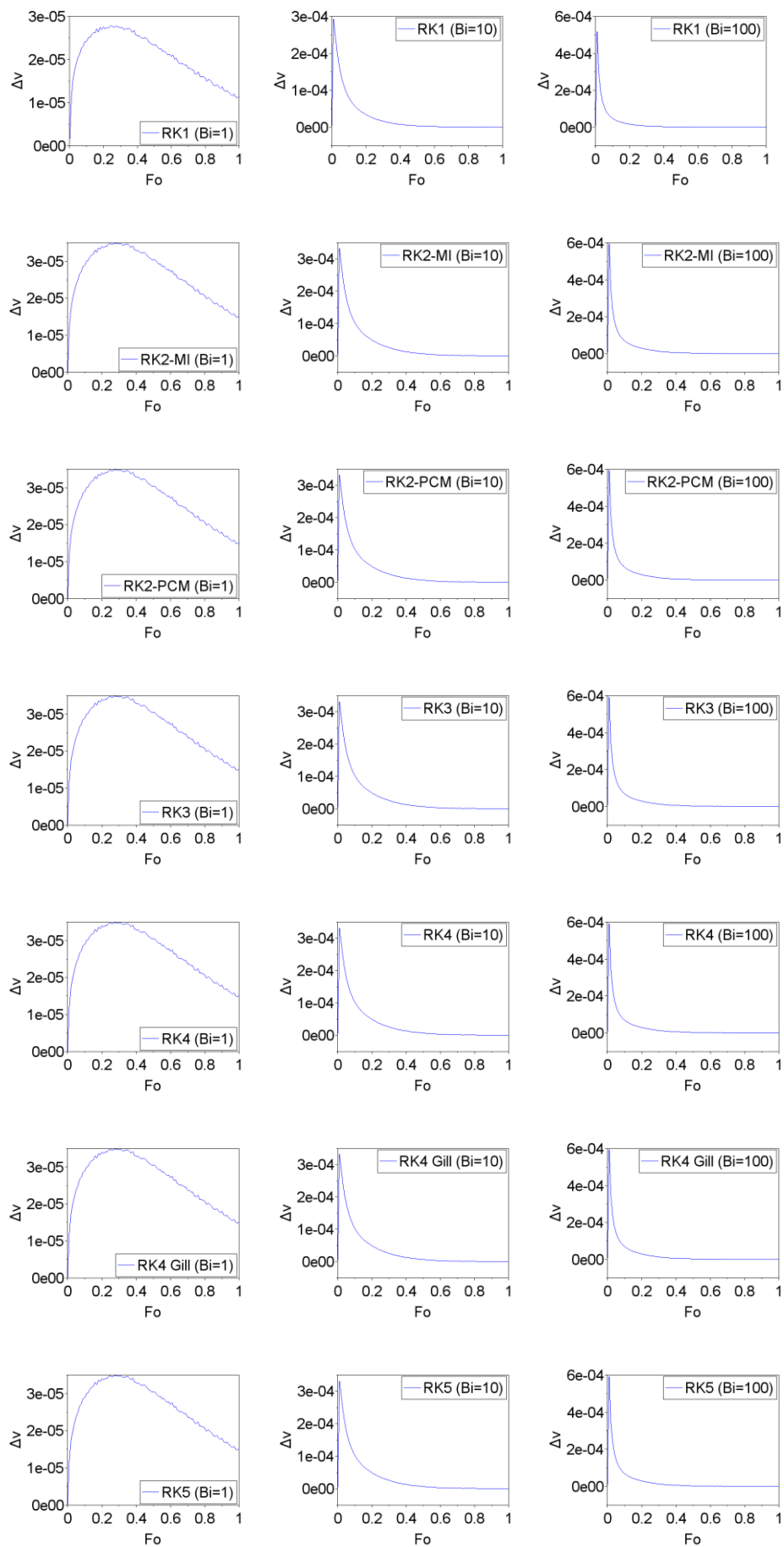


Figura A.15: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, e $\xi=1$

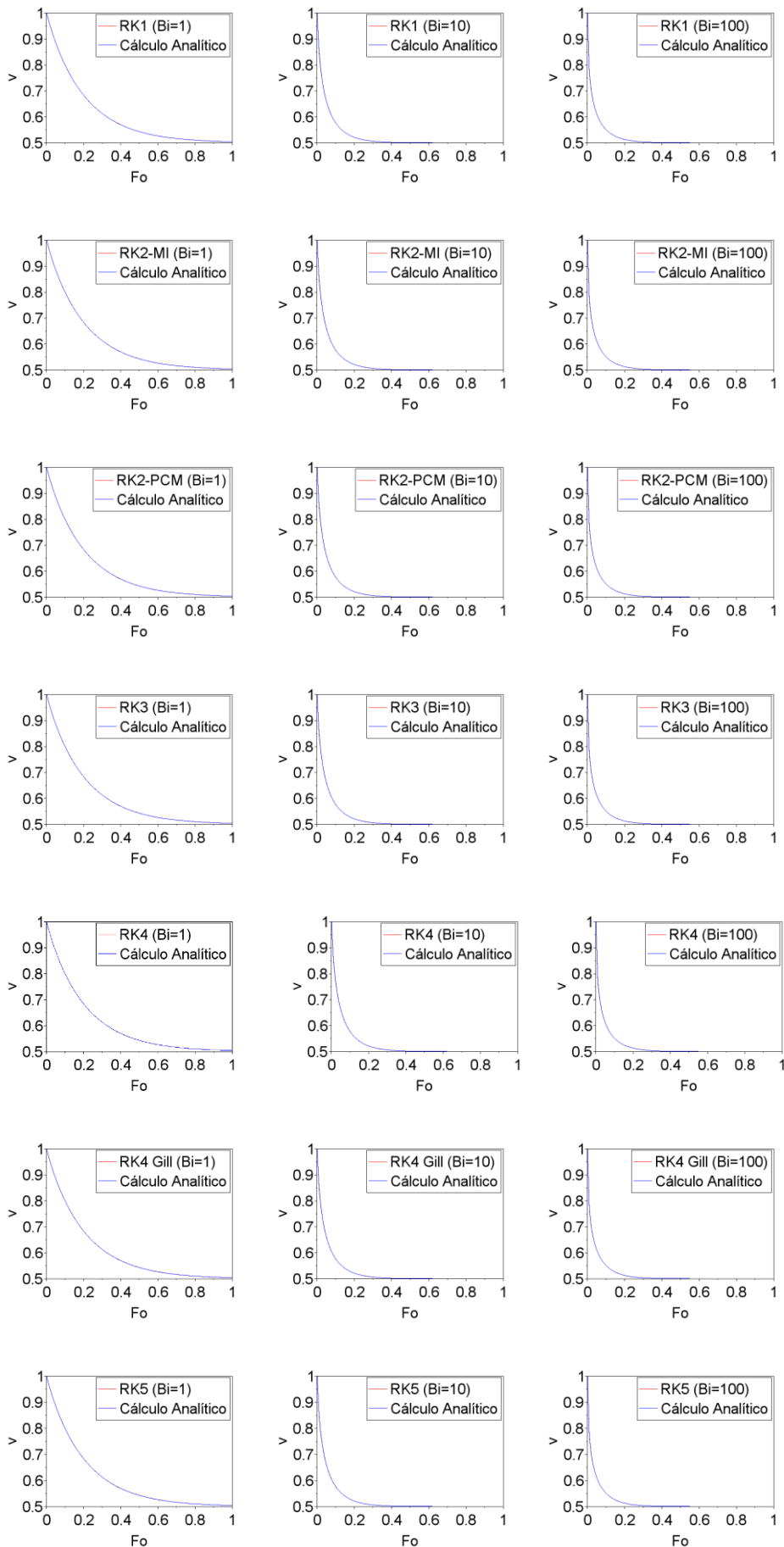


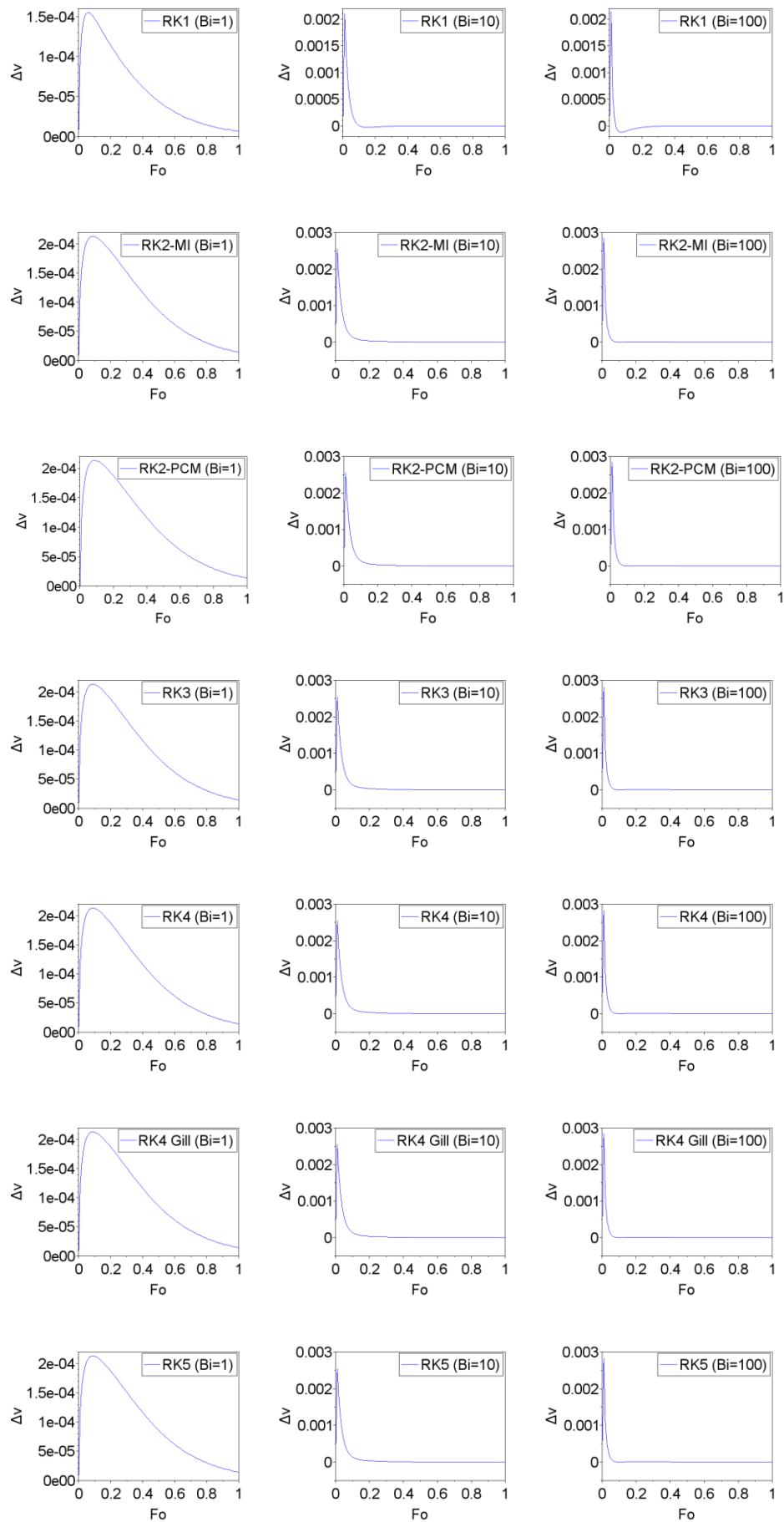
Figura A.16: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, e $\xi=1$ 

Figura A.17: Variação de C_{bulk} ao longo do tempo, obtido através dos diferentes integradores, utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, e $\xi=10$

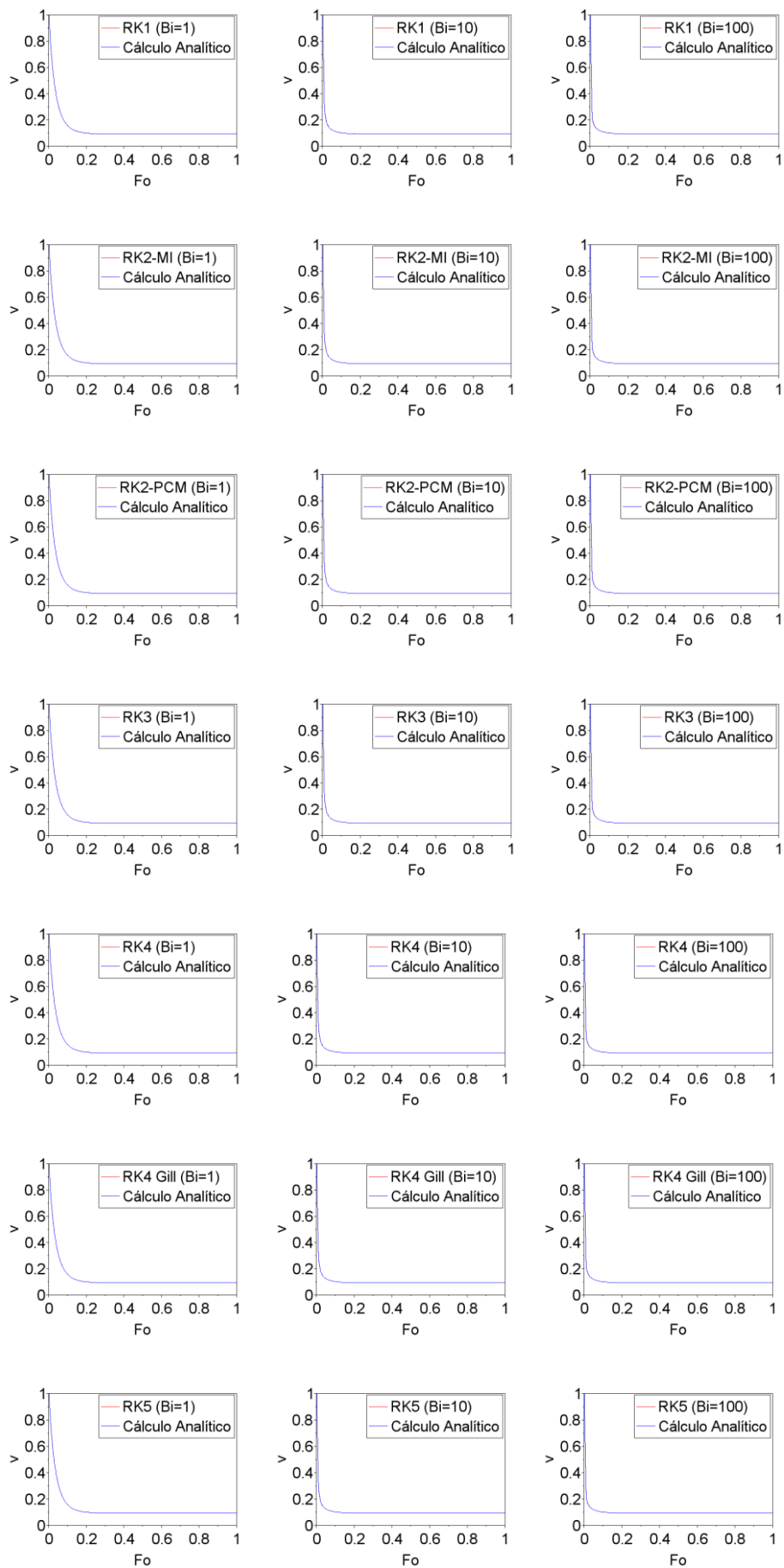


Figura A.18: Erro dos modelos frente aos valores analíticos, utilizando $N=25$, n_p para custo computacional fixo, e $\xi=10$ 