

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

**Avaliação da solução analítica de modelos
cinéticos de adsorção em banho finito baseados
em difusão intrapartícula**

Porto Alegre, RS, Brasil

2023

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

**Avaliação da solução analítica de modelos cinéticos de
adsorção em banho finito baseados em difusão
intrapartícula**

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da Uni-
versidade Federal do Rio Grande do Sul, como
requisito parcial à obtenção do título de Mes-
tre em Engenharia Química, *stricto sensu*

Orientador: Marcio Schwaab

Porto Alegre, RS, Brasil

2023

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

Avaliação da solução analítica de modelos cinéticos de adsorção em banho finito baseados em difusão intrapartícula/ Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza. – Porto Alegre, RS, Brasil, 2023-

102p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Marcio Schwaab

monografia – , 2023.

1. Cinética de adsorção. 2. Transferência de massa. 3. Modelos fenomenológicos. I. Marcio Schwaab. II. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. III. Departamento de Engenharia Química. IV. Generalização e avaliação da solução analítica de modelos de difusão intrapartícula em banho finito

Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza

**Avaliação da solução analítica de modelos cinéticos de
adsorção em banho finito baseados em difusão
intrapartícula**

A comissão examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação: *Generalização e avaliação da solução analítica de modelos de difusão intrapartícula em banho finito*. Elaborada por Gabriel Henrique de Oliveira Miglioranza como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Comissão examinadora:

Professor
André Luis Alberton

Professor
Evandro Steffani

Professora
Lígia Damasceno Ferreira Marczak

Porto Alegre, RS, Brasil
2023

Dedico esse trabalho à minha querida Amanda

Agradecimentos

Difícil a tarefa de colocar os nomes de todos que ajudaram para que esse trabalho se conclui-se. Então, para não ocupar muito espaço serei breve. Primeiramente, agradeço a minha companheira de vida Amanda, que me acompanha desde a minha adolescência. Em Segundo, mas não menos importante, a ajuda de minha família, em especial minha mãe, pai e irmão, que sempre me escutam e me apoiam desde sempre.

Agradeço também à minha inspiração científica e orientador Marcio Schwaab, que me ajudou a desatar os piores nós desse trabalho.

Por último, agradeço a ajuda recebida pelas intuições que possibilitaram a existência desse trabalho: à CAPES, à UFRGS e ao DEQUI.

Resumo

Dado interesse no estudo e aplicação de adsorventes, apresenta-se nessa dissertação, uma descrição detalhada do modelo de adsorção/difusão de partículas em batelada. A descrição de sistemas de solução e adsoverte, em geral, são obtidas a partir do estudo de equações fenomenológicas. Para uma partícula sólida é possível supor um mecanismo combinando a transferência de massa por convecção da fase *bulk* para a superfície da partícula; os processos de difusão de massa intrapartícula e a termodinâmica de adsorção no equilíbrio. Por consequência, a mudança na concentração de soluto na partícula e na fase *bulk* pode ser modelada através de equações diferenciais de balanço de massa, resultando em um sistema contendo uma equação diferencial ordinária e uma equação diferencial parcial, com condições iniciais e de contorno. Para o caso onde o equilíbrio de adsorção relação pode ser descrito como uma relação linear entre concentração e quantidade adsorvida, esse sistema de equações pode ser resolvido pelo método da transformada de Laplace para as três geometrias clássicas, uma solução analítica generalizada para as três é demonstrada em detalhes no trabalho. Então, essa solução analítica generalizada foi escrita especificamente para cada uma das geometrias de partículas tradicionais: placa plana, cilindro e esfera. Uma simplificação típica também foi avaliada, para verificar sua validade frente ao resultado completo de solução foi avaliado. Por fim, esta solução analítica foi comparada com a solução numérica do modelo em que a isoterma é não-linear. **Palavras-chave:** Cinética de adsorção; transferência de massa; soluções analíticas; transformada de Laplace; modelos fenomenológicos.

Abstract

Given the interest in the study and application of adsorbents, this dissertation presents a detailed description of the adsorption/diffusion model of batch particles. The description of solution and adsorptive systems, in general, are obtained from the study of phenomenological equations. For a solid particle it is possible to assume a mechanism combining mass transfer by convection from the *bulk* phase to the surface of the particle; intraparticle mass diffusion processes and equilibrium adsorption thermodynamics. Consequently, the change in solute concentration in the particle and in the *bulk* phase can be modeled using differential mass balance equations, resulting in a system containing an ordinary differential equation and a partial differential equation, with initial conditions and contour. For the case where the adsorption equilibrium relationship can be described as a linear relationship between concentration and adsorbed amount, this system of equations can be solved by the Laplace transform method for the three classical geometries, a generalized analytical solution for the three is demonstrated in detail at work. So this generalized analytical solution was written specifically for each of the traditional particle geometries: flat plate, cylinder, and sphere. A typical simplification was also evaluated, to verify its validity against the complete solution result was evaluated. Finally, this analytical solution was compared with the numerical solution of the model in which the isotherm is non-linear.

Keywords: adsorption kinetics; mass transfer; analytical solution; Laplace transform; phenomenological models.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Resultados de simulações da solução analítica da concentração ao longo do τ para fase <i>bulk</i>	53
Figura 2 – Curvas de contorno do erro entre utilizar apenas um termo do somatório contra o somatório completo	54
Figura 3 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 1$	57
Figura 4 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 10$	58
Figura 5 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 100$	59
Figura 6 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $K_L C_{b,0} = 1$	60
Figura 7 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 1$	61
Figura 8 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 10$	62
Figura 9 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 100$	63
Figura 10 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 1$ e $K_L C_{b,0} = 1$	64
Figura 11 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para para $\xi = 10$ e $K_L C_{b,0} = 10$	65

Lista de tabelas

Tabela 1 – Solução do modelo de difusão/adsorção intrapartícula em um banho finito com isoterma linear, sem resistência externa à transferência de massa (CRANK, 1975).	22
Tabela 2 – Termos da solução analítica para partícula homogênea - banho finito com resistência externa à transferência de massa.	52

Lista de abreviaturas e siglas

HSDM	<i>Homogeneous Surface Diffusion Model</i>
PVSDM	<i>Pore Volume and Surface Diffusion Model</i>
PVDM	<i>Pore Volume Diffusion Model</i>
LDF	<i>Linear Driving Force</i>

Lista de símbolos

q	Quantidade de massa adsorvida
t	Variável de tempo
D_s	Difusividade da superfície sólida
r	Variável dimensional de raio
S	Índice de geometria
k_m	coeficiente convectivo de transferência de massa
ρ_p	massa específica da partícula
R	Raio da partícula
C_p	Concentração da partícula
C_b	Concentração da fase <i>bulk</i>
C_S	Concentração da superfície externa da partícula
ε	Porosidade da partícula sólida
D_p	Difusividade dos poros da partícula
M	Massa de sólido
V_b	Volume da fase <i>bulk</i>
K_H	Constante de Henry da isoterma de adsorção linear
F	Fração de massa adsorvida
D	Difusividade ponderada
$\varepsilon_e f$	Caminho efetivo de difusão
D_{app}	Difusividade aparente
α	Constante da equação de Crank
γ_n	Raízes da equação característica
k_{LDF}	Constante cinética do modelo LDF

\bar{q}	Valor médio da quantidade adsorvida
q^*	Valor de equilíbrio com a concentração <i>bulk</i>
$C_{b,0}$	Concentração da fase <i>bulk</i> no instante inicial
k_L	Constante cinética do modelo de Lagergren
\int_V	Integral no volume
\int_A	Integral na área
\mathbf{J}	Vetor de fluxo mássico
\mathbf{n}	Vetor normal à área
∇	Operador divergente
C	Concentração total de massa
V_p	Volume da partícula
∇^2	Operador Laplaciano
h	Altura da placa plana e do cilindro
L	Largura da placa plana
V_R	Volume da partícula em $r = R$
A_R	Área da partícula em $r = R$
R_b	Taxa volumétrica de transferência de massa
u	Variável adimensional de concentração interna da partícula
v	Variável adimensional de concentração da fase <i>bulk</i>
u_q	Variável adimensional de concentração interna da partícula no modelo de HSDM
ψ	Conjunto adimensional
λ	Conjunto adimensional
θ	Conjunto adimensional
η	Espaço adimensional
τ	Tempo adimensional

Bi_m	Número de Biot mássico
ξ	Fator de capacidade mássica
\mathcal{L}	Operador da Transformada de Laplace
U	Transformada de Laplace da função u
V	Transformada de Laplace da função V
I_ν	Função Hiperbólica de Bessel de primeira espécie com Ordem ν
K_ν	Função Hiperbólica de Bessel de segunda espécie com Ordem ν
J_ν	Função de Bessel de primeira espécie com Ordem ν
Res	Operador dos resíduos
γ_n	Raízes da equação característica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Adsorção	18
2.2	Modelos baseados em difusão de massa	18
2.3	Simplificações baseadas em modelos de difusão de massa	21
2.3.1	Banho finito com solução analítica	21
2.3.2	Banho infinito com solução analítica	22
2.3.3	Modelo da raiz quadrada do tempo	23
2.3.4	Modelo Boyd-Reichenberg	24
2.4	Modelo de força motriz linear (LDF - <i>Linear Driving Force</i>)	25
2.4.1	Modelo de Lagergren	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	Mecanismo de adsorção e balanço material	28
3.2	Equações Adimensionais	33
3.3	HSDM	37
3.4	Isoterma Linear	41
3.5	Isoterma de Langmuir	43
3.6	Transformada de Laplace	45
3.7	Diferenças Finitas	46
4	RESULTADOS	48
4.1	Solução Analítica do Modelo de PVSDM com Isoterma Linear	48
4.2	Avaliação da Solução Analítica	52
4.3	Solução Numérica do HSDM	55
4.4	Solução Numérica do PVDM	61
5	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A – COMPLEMENTOS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA	70
A.1	limite no centro da partícula	70
A.2	polo zero	71
A.3	Resíduo do polo zero	71

A.4	Resíduo nos polos diferentes de zero	72
A.5	Solução da fase <i>bulk</i>	74
	APÊNDICE B – APROXIMAÇÕES COM SÉRIE DE TAYLOR . . .	76
B.1	Aproximações de ordem h^2	76
B.2	Aproximações de ordem h^4	77
	APÊNDICE C – CÓDIGO-FONTE DA SOLUÇÃO ANALÍTICA EM FORTRAN90	78
	APÊNDICE D – ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO . .	86

1 Introdução

O processo de adsorção pode ser definido como um fenômeno físico-químico de superfície que ocorre entre duas fases distintas. Do ponto de vista termodinâmico, um desequilíbrio de potencial químico é gerado entre a fase que contem o soluto, também chamado de adsorbato, e a superfície de separação das fases, formando um filme de material adsorvido que pode ser tratado como uma nova fase distinta das duas iniciais. A diferença de potencial químico leva o soluto a migrar da sua solução original e aderir à superfície de separação das fases. A base onde o soluto adere é chamada, por sua vez, de adsorvente. A natureza da adesão pode ser tanto física, quanto química, e o processo dura enquanto a diferença de potencial químico na superfície existir. O fim desse processo leva o sistema ao equilíbrio (RUTHVEN, 1985).

Entre as décadas de 1970 e 1990, grandes avanços foram desenvolvidos na área de adsorção por consequência da descoberta de diversos materiais porosos, como o carvão ativado e zeólitas, bem como pelo desenvolvimento de processos industriais envolvendo adsorção, tal qual o PSA (*Pressure Swing Adsorption*) (DO, 1998). Os materiais porosos e a adsorção encontraram sucesso nas indústrias, principalmente para propósitos de purificação ou de separação devido à sua simplicidade de aplicação e eficiência de separação (LARGITTE; PASQUIER, 2016; DO, 1998). Assim, é de interesse o estudo de diversos materiais adsorventes e o comportamento dos fenômenos de adsorção, com a finalidade de desenvolver adsorventes com distintas qualidades para aplicação industrial e aprofundar a compreensão do fenômeno de adsorção em si.

Para estas avaliações, frequentemente, são realizados ensaios em batelada, em diversas condições iniciais, onde a solução, da qual se deseja remover determinado componente, é colocada em contato com o adsorvente, em agitação rigorosa, com temperatura e pH constantes, durante o período necessário para atingir o equilíbrio. A partir destes experimentos, é possível construir a isoterma de equilíbrio e as curvas de cinética de adsorção do sistema (CRINI; BADOT, 2008; COSTA; FAJARDO, 2023). Para realizar a análise desses experimentos, é de grande interesse o desenvolvimento de modelos matemáticos que representem o fenômeno. Neste trabalho, em específico, serão descritos alguns modelos de cinética de adsorção.

Os modelos de cinética de adsorção podem ser divididos em dois grandes grupos, os modelos empíricos e os fenomenológicos. Os primeiros aproximam expressões matemáticas aos resultados obtidos em laboratório, e geralmente estão limitados às condições experimentais utilizadas. Enquanto, os modelos fenomenológicos são deduzidos a partir de princípios físicos preestabelecidos, que possibilitam extrapolar as condições experimentais e obter

resultados em condições não avaliados em laboratório. Sendo assim, tratam-se de modelos matemáticos de maior complexidade, uma vez que seu desenvolvimento geralmente resulta em equações diferenciais parciais.

Neste trabalho, será apresentada a dedução de equações diferenciais que descrevem a cinética de adsorção em sistemas batelada, partindo do princípio físico da conservação da massa e da lei de difusão de Fick. O conjunto de equações resultante dessa dedução é conhecido como PVSDM (*Pore Volume and Surface Diffusion Model*), (QUEIROZ et al., 2022; DO, 1998). A partir do modelo PVSDM será demonstrada a obtenção da solução analítica para o caso particular de isoterma linear de adsorção. Essa solução será comparada com os resultados numéricos de modelos derivados do PVSDM, em específico o modelo de HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*) e PVDM (*Pore Volume Diffusion Model*), (QUEIROZ et al., 2022; DO, 1998), sendo a equação de equilíbrio de adsorção adotada a isoterma de Langmuir.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que resulta na formação de um filme de íons, moléculas ou átomos na superfície do adsorvente (sólido ou líquido). O processo de adsorção pode ocorrer sempre que houver a existência de duas fases, e que em uma dessas existe um soluto que é transferido para a superfície da outra. Para esse trabalho, o tipo de adsorção de interesse é o de uma fase fluida, gás ou líquido, para uma fase sólida. As etapas de um processo de adsorção em batelada podem ser descritas por: (1) a massa de soluto, também nomeado adsorvato, deixa o seio do fluido e desloca-se até a superfície do sólido adsorvente, passando através de um filme de fluido que resiste a transferência de massa. Essa etapa é também denominada a etapa convectiva do processo; (2) ocorre a difusão do soluto no fluido estagnado no interior do sólido em concomitância com a difusão do soluto na superfície sólida intrapartícula; (3) a etapa de adsorção propriamente dita, geralmente tem velocidade muito mais alta que a difusão, de forma que é admitido que o equilíbrio de adsorção seja alcançado instantaneamente (LARGITTE; PASQUIER, 2016; SCHWAAB et al., 2017).

2.2 Modelos baseados em difusão de massa

Modelos fenomenológicos de cinética de adsorção podem ser classificados segundo a característica da partícula de adsorvente. As duas classificações mais utilizadas são a da partícula sólida homogênea e a da partícula sólida pseudo-heterogênea. O modelo de difusão superficial homogêneo, Equação (2.6), com sigla em inglês HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*), considera a partícula como uma estrutura sólida homogênea (não porosa) (DO, 1998; OCAMPO-PÉREZ et al., 2012; LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985).

No modelo de HSDM, considera-se a existência de um filme fino que gera uma resistência à transferência de massa. O soluto, que se encontra na fase *bulk*, deve trespassar o filme para chegar à superfície do sólido. Ao chegar à superfície do sólido, tem-se o equilíbrio de adsorção entre a concentração de soluto da superfície sólida e a concentração de fluido diretamente em contato com essa. No interior do sólido, a transferência de massa ocorre por difusão, a força motriz é dada pela diferença de concentração entre a parte mais externa do sólido e do seu centro. É interessante observar que de acordo com este modelo, o fenômeno de adsorção ocorre somente na superfície externa da partícula de adsorvente, apenas na posição $r = R$.

Para a representação dos modelos utiliza-se as seguintes definições de variáveis:

- q , quantidade de massa adsorvida pelo sólido;
- r , variável dimensional;
- S , índice de geometria (0 para placa plana, 1 para cilindro e 2 para esfera);
- k_m , coeficiente convectivo de transferência de massa;
- C_p , concentração no interior da partícula;
- C_b , concentração da fase bulk;
- C_s , concentração da superfície externa;
- ρ_p , massa específica da partícula;
- V_b , volume da fase bulk;
- R , tamanho do espaço onde a equação diferencial se aplica.

Essa escolha de nomenclatura das variáveis também foi utilizada por [Queiroz et al. \(2022\)](#) e [Schwaab et al. \(2017\)](#). Primeiramente, tem-se a equação diferencial parcial que descreve o interior da partícula homogênea:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

dada a equação diferencial define-se as condições de contorno e a condição inicial do sistema. Iniciando com a condição no centro da partícula:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.2)$$

a condição na superfície externa:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{k_m}{\rho_p D_s} (C_b - C_s) \quad (2.3)$$

relacionando a concentração com a quantidade adsorvida pela relação de isoterma $q|_{r=R} = f(C_s)$. Define-se também a condição inicial:

$$q|_{t=0} = 0 \quad (2.4)$$

Para solução do modelo, é necessário o balanço material na fase *bulk*, definida por:

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b\rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] \quad (2.5)$$

sujeita a condição inicial $C_b|_{t=0} = C_{b,0}$. Agrupando as equações resulta na Equação (2.6).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \\ q|_{t=0} = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_m}{\rho_p D_s} (C_b - C_s) \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b\rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] \\ C_b|_{t=0} = C_{b,0} \\ q|_{r=R} = f(C_s) \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Dos modelos para partículas pseudoheterogêneas, cita-se em destaque o modelo de difusão de massa nos poros e na superfície sólida interna, com sigla em inglês PVSDM (*Pore Volume and Surface Diffusion Model*), Equação (2.7). Esse modelo considera significativa o fator combinado da difusão de massa na fase fluida dentro dos poros e da difusão na superfície sólida dos poros, proporcional à porosidade da partícula. Como o modelo não descreve em detalhes a estrutura da fase porosa considera-se o modelo como pseudoheterogêneo (DO, 1998; LEYVA-RAMOS; OCAMPO-PEREZ; MENDOZA-BARRON, 2012). De forma análoga ao modelo de HSDM, é possível contruir o conjunto de equações como apresentado na Equação (2.7).

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_m (C_b - C_p|_{r=R}) \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b\rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ C_b|_{t=0} = C_{b,0} \\ q(r) = f(C_p(r)) \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Em alguns casos, pode-se admitir que a contribuição da difusão mássica das moléculas adsorvidas é pequena frente à difusão na fase fluida no interior dos poros. Neste

caso, tem-se o modelo de difusão nos poros, com sigla em inglês PVDM (*Pore Volume Diffusion Model*), Equação (2.8). Deve ser observado que, tanto no PVSDM como no PVDM, o fenômeno de adsorção ocorre em todo o volume da partícula, isto é, com r no intervalo de $[0, R]$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \\ \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \\ \varepsilon D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = k_m (C_b - C_p|_{r=R}) \\ \frac{dC_b}{dt} = - \frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \varepsilon D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \\ C_b|_{t=0} = C_{b,0} \\ q(r) = f(C_p(r)) \end{array} \right. \quad (2.8)$$

Conforme comentado no capítulo anterior, a solução analítica destes modelos somente é possível quando a isoterma é linear, pois assim a derivada $\frac{\partial q}{\partial C_p}$ é uma constante. O desenvolvimento em detalhes desses modelos serão apresentados no [Capítulo 3](#), enquanto a solução analítica será demonstrada no [Capítulo 4](#).

Em seguida, serão apresentados modelos obtidos a partir de simplificações dos modelos de difusão intrapartícula, bem como uma breve discussão da validade destas simplificações. Uma avaliação mais detalhada sobre a validade de diversos modelos cinéticos de adsorção pode ser encontrada em [Queiroz et al. \(2022\)](#).

2.3 Simplificações baseadas em modelos de difusão de massa

Partindo dos modelos mais completos, soluções com diferentes níveis de simplificações vêm sendo consideradas na literatura. Em todas as simplificações apresentadas a seguir, sempre será considerada a isoterma linear para descrever o equilíbrio de adsorção. Primeiramente, são apresentados os modelos de banho finito, onde a concentração do banho, C_b , muda ao logo do tempo. Em seguida, são apresentados os modelos de banho infinito que consideram a concentração do banho constante ao logo do tempo. Além disso, serão apresentados outros exemplos de modelos simplificados com as respectivas hipóteses necessárias para seus desenvolvimentos.

2.3.1 Banho finito com solução analítica

Nos modelos de banho finito com solução analítica, a única simplificação considerada, partindo dos modelos PVSDM, PVDM e HSDM, é a isoterma linear. Isto é, o equilíbrio de

adsorção segue a Lei de Henry, representada pela Equação (2.9), onde K_H é a constante de Henry.

$$q = K_H C_p \quad (2.9)$$

Deve ser observado que para o modelo HSDM, descrito na Equação (2.6), apenas a relação de equilíbrio na superfície externa da partícula é modificada. Entretanto, os três modelos (PVSDM, PVDM e HSDM) têm a mesma estrutura matemática quando escritos na forma adimensional. No presente trabalho, será demonstrado como essas equações são obtidas e como encontrar a sua solução analítica quando a resistência à transferência de massa externa é considerada. Na literatura o modelo de Crank (1975) é o modelo mais difundido dentre os modelos de cinética de adsorção baseados em transferência de massa. Nesse modelo as soluções são obtidas para os casos onde a resistência externa à transferência de massa é desprezível, ou seja, a condição de contorno em $r = R$ fica reduzida a $C_p|_{r=R} = C_b$.

Na Tabela 1, são apresentadas estas soluções, onde F é a fração adsorvida em relação ao máximo possível, α é a razão entre o volume do banho e o volume das partículas, que também leva em consideração o equilíbrio de adsorção. Além disso, R pode ser o raio de partículas cilíndricas ou esféricas, bem como metade da espessura para partículas planas. D_{app} é a difusividade mássica aparente, t é a variável temporal e γ_n (com $n = 1 \dots \infty$) são as raízes da equação característica (CRANK, 1975; QUEIROZ et al., 2022).

Tabela 1 – Solução do modelo de difusão/adsorção intrapartícula em um banho finito com isoterma linear, sem resistência externa à transferência de massa (CRANK, 1975).

Geometria	Solução	Equação característica
Placa plana	$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2\gamma_n^2} \exp\left(-\gamma_n^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right)$	$\tan \gamma_n = -\alpha\gamma_n$
Cilindro	$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2\gamma_n^2} \exp\left(-\gamma_n^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right)$	$\alpha\gamma_n J_0(\gamma_n) = -2J_1(\gamma_n)$
Esfera	$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2\gamma_n^2} \exp\left(-\gamma_n^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right)$	$\tan \gamma_n = \frac{3\gamma_n}{3+\alpha\gamma_n^2}$

2.3.2 Banho infinito com solução analítica

Partindo das definições do modelo de PVSDM, com isoterma linear, é possível considerar que banho tem um volume grande o suficiente, de forma que, o processo de adsorção não provocará uma queda significativa na concentração do banho. Assim, para os modelos de banho infinito a concentração *bulk*, C_b , é constante. Entretanto, a concentração

de soluto no interior da partícula, C_p , e a quantidade adsorvida, q , variam até atingirem o valor de equilíbrio.

Com a adição da hipótese do banho finito, é possível obter a solução analítica do modelo como mostrado nas Equações (2.12) e (2.11). A primeira, para o caso onde a resistência externa à transferência de massa é considerada, e a segunda onde a resistência, é desconsiderada (CRANK, 1975; SCHWAAB et al., 2017).

$$F = \frac{C_{b,0} - C_b}{C_{b,0}} \quad (2.10)$$

$$F = 1 - 2(S + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \frac{Bi_m^2}{Bi_m^2 + (1 - S)Bi_m + \gamma_n^2} \exp\left(-\gamma_n^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right) \quad (2.11)$$

$$F = 1 - 2(S + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \exp\left(-\gamma_n^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right) \quad (2.12)$$

Apesar desses modelos possuírem solução analítica, em termos práticos, os experimentos de adsorção em batelada apresentam variação de concentração na fase *bulk* ao longo do tempo, sendo esta a variável usada para inferir a quantidade adsorvida, q , e por conseguinte o valor de quantidade removida F . Assim, a premissa fundamental destes modelos nos quais o banho é considerado infinito fica inválida. Apesar das restrições desse modelo, a partir de simplificações das Equações (2.12) e (2.11) outros modelos são utilizados na literatura, como será apresentado nas próximas seções.

2.3.3 Modelo da raiz quadrada do tempo

Um dos modelos que surgem das simplificações da solução de modelos de transferência de massa é o modelo da raiz quadrada do tempo ou modelo de Weber e Morris, (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Nesse modelo a quantidade adsorvida, ou a fração removida de soluto, é descrita como função da raiz quadrada do tempo, conforme a Equação (2.13).

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

A origem deste modelo, conforme apresentado por Schwaab et al. (2017), consiste na solução por transformada de Laplace da equação diferencial parcial da transferência de massa/adsorção em uma partícula, considerando um banho infinito e sem resistência externa à transferência de massa. Nestes casos, a solução consiste em uma soma de infinitos termos, que convergem rapidamente quando o tempo é curto. Deve ser observado que é o contrário do que acontece com as soluções apresentadas nas Equações (2.12) e (2.11), que

convergem rapidamente quando o tempo é alto. Neste caso, somente o primeiro termo da soma é considerado e este termo é proporcional à raiz quadrada do tempo.

Deve ser apontado que, muitas vezes, o intervalo de tempo onde a aproximação ainda é válida pode ser muito curto, por exemplo, menor que 1 minuto (SCHWAAB et al., 2017). Além disso, a presença de uma constante C diferente de zero só é justificada para os casos onde existe resistência externa à transferência de massa. Neste caso, esta constante deve ser obrigatoriamente negativa, já que não existe uma resistência adicional que provoque um aumento na taxa de transferência de massa. Entretanto, existem trabalhos na literatura que apresentam uma constante C positiva e correlacionam o seu valor com a espessura da camada limite que envolve a partícula de adsorvente (SCHWAAB et al., 2017).

Por fim, como este modelo só é válido para tempos curtos, é bastante lógico que com o passar do tempo a qualidade do ajuste fique ruim. A saída encontrada foi a construção de uma sequência de duas ou três retas na forma da Equação (2.13), usando a alegação de que cada reta corresponde a uma etapa do processo, como a transferência de massa em macroporos, mesoporos e microporos ou a transferência de massa externa, transferência de massa interna e equilíbrio de adsorção (SCHWAAB et al., 2017). Esse uso do modelo de raiz quadrada é inconsistente com o modelo que ele tenta aproximar, dado que o modelo de difusão de massa não contempla a diferenciação estrutural dos poros no interior da partícula.

2.3.4 Modelo Boyd-Reichenberg

Este modelo é derivado da Equação (2.12), considerando uma partícula com geometria esférica, isto é, $S = 2$. Neste caso, que não há resistência externa à transferência de massa, as raízes da equação característica são $\gamma_n = n\pi$, com $n = 1, 2, 3, \dots$

$$F = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right) \quad (2.14)$$

Como esta soma converge rapidamente para valores altos do tempo, a solução pode ser aproximada por um termo único:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\pi^2 \frac{D_{app}t}{R^2}\right) \quad (2.15)$$

Para chegar em uma solução simples que fosse capaz de representar bem toda a faixa de valores de F , Reichenberg (1953) estendeu o trabalho de Boyd, Adamson e Myers (1947), considerando que, para tempos curtos a solução deveria ser escrita com dois termos da solução obtida por transformada de Laplace, conforme mostra a Equação (2.16).

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{app}t}{R^2}} - 3 \frac{D_{app}t}{R^2} \quad (2.16)$$

Boyd, Adamson e Myers (1947) definem a constante B como:

$$B = \frac{D\pi^2}{R^2} \quad (2.17)$$

Logo, reescreve-se a solução para valores de $F < 0.875$ como

$$F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{Bt} - \frac{3}{\pi^2} Bt \quad (2.18)$$

e para valores de $F > 0.875$ deve-se usar:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (2.19)$$

No trabalho de Queiroz et al. (2022), esta solução em partes é estendida para as geometrias planas e cilíndricas e é mostrado que realmente é capaz de prever com grande qualidade toda a faixa de F . Mas deve-se ressaltar que esta solução só é válida para os casos onde não há resistência externa à transferência de massa, e para banhos infinitos, sendo esta a hipótese mais restritiva do modelo.

2.4 Modelo de força motriz linear (LDF - *Linear Driving Force*)

O modelo LDF considera a existência do equilíbrio incompleto entre a solução e o adsorvente, que gera uma força motriz para o processo de transferência de massa. Proposto por Glueckauf (1955), esse modelo considera a diferença entre a quantidade média adsorvida, \bar{q} , e o valor de quantidade adsorvida, q^* (valor que estaria em equilíbrio com a concentração da fase bulk C_b), como mostrado na Equação (2.20). Nessa equação k_{LDF} é a constante de proporcionalidade que pode ser relacionada com o coeficiente de difusão em uma partícula homogênea, D_h , e o raio da partícula conforme a Equação (2.21).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad (2.20)$$

$$k_{LDF} = \frac{15D_h}{R^2} \quad (2.21)$$

Considerando que a concentração da fase bulk muda ao longo do tempo conforme a Equação (2.22) e considerando que a isoterma linear descreve bem como q^* varia em função de C_b , a solução deste modelo é descrita na Equação (2.23)

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V}k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad (2.22)$$

$$q = \frac{C_{b,0}k_H}{1 + \frac{MK_H}{V}} \left(1 - \exp \left[- \left(1 + \frac{MK_H}{V} \right) k_{LDF}t \right] \right) \quad (2.23)$$

Apesar da simplicidade, este modelo é bastante considerado na literatura, pois o modelo de difusão intrapartícula é simplificado de forma que não é mais necessária a resolução de uma equação diferencial parcial. Entretanto, a estrutura matemática deste modelo fica idêntica a um modelo que só considera a resistência externa à transferência de massa, como observado por [Queiroz et al. \(2022\)](#).

2.4.1 Modelo de Lagergren

Um dos modelos mais difundidos para avaliação de cinética de adsorventes, é o modelo de [Lagergren](#) (1898), 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_L , obtêm-se a variação da quantidade adsorvida ao longo do tempo, como apresentado na equação diferencial a seguir:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_L(q_e^* - \bar{q}) \quad (2.24)$$

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 [\(2.25\)](#).

$$\bar{q} = q_e^*(1 - e^{-k_L t}) \quad (2.25)$$

Através da linha de operação [\(2.26\)](#), 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 [\(2.27\)](#).

$$\bar{q} = \frac{V_b}{M_s}(C_{b,0} - C_b) \quad (2.26)$$

$$C_b = C_{b,0} - \frac{M_s}{V_b}q_e^*(1 - e^{-k_L t}) \quad (2.27)$$

Para uma isoterma linear, $q^* = KC_b$, sendo K a constante de adsorção, pode-se definir $\alpha \equiv M_s K / V_b$, denominado fator de capacidade mássica. Substituindo tais equações na equação (2.27) obtém-se a expressão (2.28), que descreve a variação da concentração ao longo do tempo.

$$C_b = \frac{C_{b,0}}{1 + \alpha} (1 + \alpha e^{-k_L t}) \quad (2.28)$$

Devido ao seu fácil tratamento matemático e boas correlações, esse modelo ganhou popularidade, principalmente em pesquisas direcionadas à remoção de poluentes ambientais, entretanto, este modelo 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, ausente no modelo de Lagergren.

Considerações

Tendo em vista a revisão dos modelos cinéticos de adsorção em batelada o presente trabalho apresentará em detalhes a demonstração desses modelos. Assim, a contribuição para a literatura se apresenta na organização sistemática do modelo de PVSDM e comparação com os modelos de HSDM e PVDM.

3 Metodologia

3.1 Mecanismo de adsorção e balanço material

O modelo matemático que descreve a cinética de adsorção em batelada é composto por duas partes. A primeira, é a descrição do processo de adsorção em uma partícula porosa isolada. A segunda, é a descrição do comportamento da solução em contato com as partículas de adsorvente.

A partícula porosa de adsorvente é representada por uma estrutura pseudoheterogêneo, independentemente de sua geometria. O termo pseudoheterogêneo indica que, apesar de considerar a partícula de adsorvente composta por duas fases, as características detalhadas em relação à estrutura porosa não são consideradas, ou seja, as condições como porosidade, difusividade e constantes de isoterma não variam ao longo da variável espacial.

Sendo assim, o volume de uma partícula consiste em duas fases. Uma fase fluida, contendo uma solução de concentração C_p , denominada concentração da fase fluida intrapartícula. E uma fase sólida, podendo conter soluto adsorvido representado por q , denominada quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente.

Uma opção para descrever o processo de adsorção dentro da partícula seria examinar o comportamento no nível microscópico, onde o comportamento estocástico individual de cada molécula envolvida pode ser observado. Entretanto, esse tipo de abordagem resulta em um problema de dinâmica molecular, altamente complexo devido ao elevado número de moléculas envolvidas no processo. Para contornar esse tipo de situação, será utilizada a hipótese do contínuo. Segundo essa hipótese, a partícula é modelada como sendo infinitamente divisível sem perda de suas características. Ou seja, todas as propriedades da partícula e as variáveis envolvidas no processo podem ser definidas em qualquer ponto matemático de maneira única, através do limite de médias de variáveis microscópicas sobre as flutuações moleculares.

Ao utilizar a hipótese do contínuo, pode-se utilizar as leis de conservação, no caso da difusão: a lei de conservação de massa. Escreve-se a equação integral do contínuo como

$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \int_A \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dA \quad (3.1)$$

Nessa equação, C representa a concentração de soluto no interior da partícula, sendo a derivada da concentração ao longo do tempo a taxa de acúmulo de soluto na região de volume arbitrária V ; \mathbf{J} representa o fluxo mássico que atravessa a superfície A , que envolve o volume V . Pelo teorema da divergência podemos reescrever a Equação (3.1)

como

$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV \quad (3.2)$$

como a integração é a mesma para os dois termos temos que

$$\int_V \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} \right] dV = 0 \quad (3.3)$$

Dada a relação acima, o resultado da integral para um volume arbitrário vai ser igual a zero, se e somente se o integrando for igual a zero. Logo

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3.4)$$

Para avançar no desenvolvimento da equação, as variáveis C e \mathbf{J} são relacionadas com as variáveis de interesse do processo, C_p e q . Primeiramente, relaciona-se a concentração total de soluto na partícula, C , através de uma média da concentração na fase fluida, C_p , e da quantidade de soluto adsorvido, q , ponderados pelos respectivos volumes das fases. Essa média pode ser facilmente escrita utilizando a porosidade ε e a massa específica do sólido ρ_s .

$$C = \varepsilon C_p + (1 - \varepsilon) \rho_s q \quad (3.5)$$

Nota-se que ao multiplicar a concentração de soluto total no interior da partícula, C , pelo volume da partícula, V_p , a massa total de soluto no seu interior será obtida. Também, pode ser definida a massa específica aparente da partícula $\rho_p = (1 - \varepsilon) \rho_s$.

Em seguida, o fluxo mássico, \mathbf{J} , é relacionado com as variáveis de interesse, utilizando a definição de difusão, partindo da lei de Fick. Dado o mecanismo do processo de adsorção, no interior da partícula dois mecanismos de difusão ocorrem em concomitância. A difusão do soluto através da fase fluida, tendo o gradiente de concentração (C_p) como força motriz, e a difusão de soluto sobre a superfície sólida, tendo o gradiente de quantidade adsorvida (q) como força motriz. Assim, o fluxo mássico total no interior da partícula, \mathbf{J} , pode ser representado pela soma ponderada dos fluxos de difusão na fase fluida e da difusão na superfície do sólido. Sendo assim, escreve-se a seguinte equação

$$\mathbf{J} = -[\varepsilon D_p \nabla C_p + \rho_p D_s \nabla q] \quad (3.6)$$

Inserindo as Equações (3.5) e (3.6) na Equação (3.1), o balanço de massa no interior da partícula será obtido.

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \nabla \cdot (D_p \nabla C_p) + \rho_p \nabla \cdot (D_s \nabla q) \quad (3.7)$$

Uma aproximação regularmente aplicada aos modelos de difusão é tratar as difusividades envolvidas no processo como constantes, principalmente em processos isotérmicos. Assim, as difusividades, D_p e D_s , podem sair da diferenciação transformando a Equação (3.7) em

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \nabla^2 C_p + \rho_p D_s \nabla^2 q \quad (3.8)$$

Na Equação (3.8), tem-se a presença do operador laplaciano, indicado pela notação ∇^2 . Este possui diferentes definições, as quais dependem do sistema de coordenadas adotado no desenvolvimento da solução para equação diferencial. Logo, são definidos três sistemas de coordenadas: cartesiano, cilindro e esférico. Ademais, são adotadas três partículas porosas correspondendo uma para cada sistema de coordenada.

A primeira, referente ao sistema cartesiano, é descrita como uma placa plana de altura h , largura L e espessura $2R$, sendo a espessura muito menor do que as outras dimensões; a segunda, um cilindro de raio R e altura h , com altura maior que o raio e simétrico na coordenada polar; a terceira, uma esfera de raio R , simétrica nas demais coordenadas. Dada a relação entre as dimensões das partículas de adsorvente, o comportamento tridimensional dos modelos pode ser aproximado por um modelo unidimensional, preservando a menor dimensão em cada geometria. Essa aproximação é devida ao gradiente de concentração, que é mais acentuado na direção ao longo da menor dimensão da geometria. Assim, a partir da Equação (3.8) e da definição do operador laplaciano, escreve-se a equação diferencial para geometria cartesiana:

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \rho_p D_s \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \quad (3.9)$$

cilíndrica:

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \rho_p D_s \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.10)$$

e esférica:

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \rho_p D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.11)$$

Nota-se certa similaridade entre as equações diferenciais, logo estas podem ser agrupadas em uma equação diferencial que represente as três geometrias como:

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \rho_p D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.12)$$

sendo S o parâmetro que define a geometria, com $S = 0$ para a geometria plana, $S = 1$ para a geometria cilíndrica e $S = 2$ para a geometria esférica. Esse parâmetro também está relacionado com a razão entre a área da superfície externa e volume total da partícula, Equações (3.13), (3.14) e (3.15).

$$\frac{A_R}{V_R} = \frac{2hL}{2RhL} = \frac{1}{R} = \frac{S+1}{R} \quad (3.13)$$

$$\frac{A_R}{V_R} = \frac{2\pi Rh}{\pi R^2 h} = \frac{2}{R} = \frac{S+1}{R} \quad (3.14)$$

$$\frac{A_R}{V_R} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} = \frac{S+1}{R} \quad (3.15)$$

Dado o mecanismo adotado para construção desse modelo cinético, a adsorção não participa como etapa limitante do processo. Logo, os valores de C_p e q não são independentes entre si, são relacionados através de uma isoterma de adsorção. Esta é representada matematicamente por uma relação algébrica das variáveis, $q = f(C_p)$. Isto posto, faz-se a substituição da definição na Equação (3.12), resultando em

$$\left[\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (3.16)$$

expandindo os termos de derivada segunda tem-se

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}}{\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right) + \frac{\rho_p D_s \frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2}}{\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)^2 \quad (3.17)$$

A Equação (3.17) é classificada como uma equação diferencial parcial, sendo $C_p(t, r)$ a função que resolve a equação. Nota-se que a equação apresenta uma derivada segunda em relação à variável espacial r e uma derivada primeira em relação à variável temporal t . Logo, para encontrar uma solução analítica ou buscar uma aproximação numérica para Equação (3.17) são necessárias duas condições de contorno nas fronteiras do domínio da equação, e uma condição de estado inicial da partícula.

Primeiramente, a condição inicial da partícula é definida em $t = 0$ como uma função constante $C_p = C_{p,0}$. Esta condição inicial admite que no interior da partícula existe soluto residual, provido por uma sequência de processos de adsorção/dessorção. Entretanto, usualmente em trabalhos de ensaio em batelada, o sólido adsorvente utilizado é novo, portanto, não possui soluto em seu interior e a concentração se reduz à $C_p(t = 0) = 0$.

Em seguida, define-se a condição de contorno no centro da partícula $r = 0$. Para as três geometrias a origem é um ponto de simetria, logo a derivada primeira deve ser nula no ponto central.

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.18)$$

Finalmente, define-se a segunda condição de contorno na superfície externa da partícula $r = R$. Essa é derivada da relação de igualdade entre o fluxo difusivo no interior da partícula e o fluxo de massa convectivo, que atravessa a resistência à transferência de massa externa.

$$\varepsilon D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_m (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.19)$$

Utilizando a relação algébrica $q = f(C_p)$, obtem-se

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}} (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.20)$$

sendo k_m o coeficiente convectivo de transferência de massa, e C_b a concentração da fase *bulk*.

Com a definição das condições de contorno e da condição inicial, termina-se a primeira parte do modelo cinético. A segunda parte, é definida pelo balanço de massa integral na fase *bulk*. Esse balanço será diretamente relacionado com a cinética da partícula através da variável C_b .

Assumindo que a mistura soluto-solvente é homogênea, pode-se tratar a concentração da solução como uma função dependente apenas da variável temporal. Logo, o balanço material resume-se em igualar a taxa de remoção de soluto com a taxa de difusão mássica que entra nas partículas, equação (3.21).

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} R_b \quad (3.21)$$

Com M representando a quantidade de massa de adsorvente adicionada à solução, V_b o volume de fase *bulk*, ou seja, o volume da solução de interesse; R_b a taxa mássica volumétrica de transferência de massa partindo do volume *bulk* e chegando à partícula porosa. Essa taxa é obtida a partir da definição da condição de contorno na superfície externa da partícula, e pode ser escrita tanto em relação ao fluxo de massa convectivo, quanto ao fluxo de massa difusivo em $r = R$.

$$R_b = \frac{A_R}{V_R} \left[\varepsilon D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \right] = \frac{A_R}{V_R} [k_m (C_b - C_p|_{r=R})] \quad (3.22)$$

Utilizando a relação de isoterma $q = f(C_p)$ e o resultado genérico da razão $A_R/V_R = (S + 1)/R$, reescreve-se a taxa volumétrica de transferência de massa R_b como

$$R_b = \frac{S + 1}{R} \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R} \right] \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{S + 1}{R} [k_m (C_b - C_p|_{r=R})] \quad (3.23)$$

Apesar das duas formas de definir R_b serem equivalentes, a partir daqui, apenas a relação com o fluxo de massa difusivo será utilizado. Essa definição, é válida tanto para o caso em que existe a resistência à transferência de massa externa, quanto para o caso em que essa resistência é negligenciável. Com essas considerações, partindo da Equação (3.21) escreve-se o balanço de massa na fase *bulk* como

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S + 1}{R} \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R} \right] \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3.24)$$

Essa equação é denominada uma equação diferencial ordinária, logo, necessita uma condição inicial para resolve-la. Assim, utiliza-se o valor $C_b = C_{b,0}$ para definir a concentração inicial da fase *bulk* no processo difusivo.

Finalmente, temos o conjunto de equações que define o modelo de PVSDM (DO, 1998; QUEIROZ et al., 2022):

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \\ C_p = C_{p,0} \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}} (C_b - C_p) \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R} \right] \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \\ C_b = C_{b,0} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} t = 0 \\ t = 0 \\ r = 0 \\ r = R, t > 0 \\ t > 0 \\ t = 0 \end{array} \quad (3.25)$$

3.2 Equações Adimensionais

O adimensionamento de equações diferenciais traz diversas vantagens no tratamento dessas equações, pois facilita a manipulação, bem como, as suas resoluções numéricas. Para iniciar, definem-se as variáveis v , fração de adsorvato na fase *bulk* comparada a concentração inicial $C_{b,0}$, u , a fração de concentração na partícula, e u_q , fração adsorvida, representadas pelas equações:

$$u = \frac{C_p}{C_{b,0}} \quad (3.26)$$

$$v = \frac{C_b}{C_{b,0}} \quad (3.27)$$

$$u_q = \frac{q}{q_{b,0}} \quad (3.28)$$

$q_{b,0}$ é obtido a partir da relação de equilíbrio $q_{b,0} = f(C_{b,0})$, sendo f a isoterma de adsorção. Nota-se também que existe uma função que relaciona u_q e u , partindo da isoterma de adsorção. Para iniciar o adimensionamento, a expressão de u é inserida na equação diferencial parcial (3.17).

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p}}{\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) + C_{b,0} \frac{\rho_p D_s \frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2}}{\varepsilon + \rho_p \frac{\partial q}{\partial C_p}} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 \quad (3.29)$$

As derivadas da quantidade adsorvida pela concentração na partícula podem ser reescritas como

$$\frac{\partial q}{\partial C_p} = \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial C_p^2} = \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2} \quad (3.31)$$

logo, a equação diferencial torna-se

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}}{\varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \left(\frac{S}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) + \frac{\rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2}}{\varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 \quad (3.32)$$

Em seguida, define-se a difusividade ponderada de D_s e D_p como

$$D = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}}{\varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \quad (3.33)$$

Vale notar que em sistemas termodinamicamente consistentes a derivada $\left. \frac{\partial u_q}{\partial u} \right|_{t=0}$ deve ser constante, pois, nos instantes iniciais, a concentração de soluto é extremamente baixa no interior da partícula. Logo, a relação entre a concentração da fase fluida e a quantidade adsorvida pode ser descrita pela isoterma linear de Henry. Assim, a derivada é igual à constante de isoterma de Henry, K_H .

Utilizando a definição da difusividade ponderada, é possível escrever a equação diferencial como:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \left[\left(\frac{S}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 \right] \quad (3.34)$$

com θ definido por

$$\theta = \frac{\rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2}}{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \quad (3.35)$$

Em sequência, define-se o espaço adimensional como

$$\eta \equiv \frac{r}{R} \quad (3.36)$$

logo,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D}{R^2} \left[\left(\frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)^2 \right] \quad (3.37)$$

Em problemas de transferência de massa, o número adimensional de Fourier, τ , pode ser obtido como

$$\tau = \frac{D|_{\tau=0, \eta=1} t}{R^2} \quad (3.38)$$

logo,

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{D}{D|_{\tau=0, \eta=1}} \left[\left(\frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)^2 \right] \quad (3.39)$$

Por fim, define-se κ como

$$\kappa = \frac{D}{D|_{\tau=0, \eta=1}} \quad (3.40)$$

Assim é obtida a equação

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \kappa \left[\left(\frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)^2 \right] \quad (3.41)$$

A equação (3.41) representa o modelo adimensional de difusão mássica volumétrica nos poros e na superfície da partícula (PVSDM). Nessa formulação, o modelo abrange

qualquer isoterma. Entretanto, apenas a isoterma linear possibilita a obtenção de uma solução analítica. Para os demais casos, *e.g.* Langmuir, as definições de κ e θ devem ser obtidas, e métodos numéricos aplicados para obtenção da solução.

Em seguida, devem ser obtidas as versões adimensionais da EDO na fase *bulk*, e das condições de contorno e inicial do problema. Da condição inicial, tem-se

$$C_p|_{t=0} = 0 \quad (3.42)$$

logo, pela definição de u e τ tem-se

$$u|_{\tau=0} = 0 \quad (3.43)$$

Posteriormente, a condição de contorno de simetria no centro da partícula é representada por

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.44)$$

utilizando as definições de η e u , tem-se

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (3.45)$$

A segunda condição de contorno, ou seja, a convecção na superfície externa da partícula, é representada por

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial C_p} \right|_{r=R}} (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.46)$$

para adimensionar essa equação, define-se o número de Biot mássico como

$$Bi_m = \frac{k_m R}{D|_{\tau=0, \eta=1}} \quad (3.47)$$

e o caminho de difusão efetivo

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \quad (3.48)$$

utilizando as definições de u , v , Bi_m , η e λ , reescreve-se a condição de contorno externa na forma adimensional como

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \frac{Bi_m}{(\kappa \varepsilon_{ef})|_{\eta=1}} (v - u|_{\eta=1}) \quad (3.49)$$

Por último, deve-se adimensionar a equação diferencial ordinária de balanço na fase *bulk*, equação (3.24).

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b\rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.50)$$

Para adimensionar essa equação, define-se o fator de capacidade mássica como

$$\xi = \frac{M}{V_b\rho_p} \left[\varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{\tau=0, \eta=1} \right] \quad (3.51)$$

inserindo ξ e utilizando a definição de D_{app} na equação diferencial ordinária, obtém-se

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{S+1}{R} \xi D_{app} \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{r=R}}{\varepsilon D_p + \rho_p D_s \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{t=0}} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.52)$$

da definição de λ , τ , η , u e v , finalmente obtém-se

$$\frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi\lambda \Big|_{\eta=1} \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \quad (3.53)$$

A equação diferencial ordinária, também pode ser escrita relacionando o balanço de massa na fase *bulk* com a transferência de massa convectiva como

$$\frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \quad (3.54)$$

equação sujeita à condição inicial de $v|_{\tau=0} = 1$.

Finalmente, o conjunto de equações que define o modelo adimensional de PVSDM é representado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial \tau} = \kappa \left[\left(\frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)^2 \right] \\ u = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{Bi_m}{(\kappa \varepsilon_{ef})|_{\eta=1}} (v - u) \\ \frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \\ v = 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \tau = 0 \\ \tau = 0 \\ \eta = 0 \\ \eta = 1, \tau > 0 \\ \tau > 0 \\ \tau = 0 \end{array} \quad (3.55)$$

3.3 HSDM

Uma variação do modelo de PVSDM é conhecido pela sigla HSDM, *homogeneous surface diffusion model*. A grande diferença desse modelo para o de PVSDM é a consideração

de que a partícula é composta apenas pelo sólido, ou seja, a porosidade é nula. Assim, o equilíbrio de adsorção ocorre apenas na superfície externa da partícula. Mesmo assim, considera-se que existe difusão do soluto adsorvido para dentro do sólido. É possível obter o modelo de HSDM partindo das equações (3.12) e (3.24).

Primeiramente, partindo da equação de difusão intrapartícula de PVSDM, e considerando a porosidade nula, tem-se

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.56)$$

Nota-se que a equação diferencial no interior da partícula depende apenas da quantidade adsorvida, q , pois foi assumida a partícula como um sólido homogêneo, sem fluido no seu interior.

Para ser solucionada, a equação diferencial depende de duas condições no contorno e da definição do estado inicial do sistema. Estas são definidas a partir do modelo de PVSDM. No ponto central da partícula, é utilizada a condição de contorno de simetria:

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.57)$$

Para a condição de contorno na superfície externa, tem-se

$$\varepsilon D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_m (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.58)$$

Como para o modelo de HSDM $\varepsilon = 0$, tem-se

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.59)$$

$$\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_m (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.60)$$

Podendo ser simplificada para

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_m}{\rho_p D_s} (C_b - C_p|_{r=R}) \quad (3.61)$$

Nota-se que na condição de contorno na superfície externa, a variável C_p continua na equação, pois essa é a concentração próxima a superfície da partícula, que estará em equilíbrio de adsorção com $q(r = R)$. Para resolver a equação diferencial parcial, a equação do balanço da fase *bulk* também será necessária. Dado o balanço definido por

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} R_b \quad (3.62)$$

e o fluxo R_b , por

$$R_b = \frac{A_R}{V_R} \left[\varepsilon D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] = \frac{A_R}{V_R} [k_m(C_b - C_p)|_{r=R}] \quad (3.63)$$

Aplicando $\varepsilon = 0$, tem-se R_b

$$R_b = \frac{S+1}{R} \left[\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] = \frac{S+1}{R} [k_m(C_b - C_p)|_{r=R}] \quad (3.64)$$

Assim, é possível escrever o balanço material na fase *bulk*, relacionado com o fluxo convectivo

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} [k_m(C_b - C_p)|_{r=R}] \quad (3.65)$$

ou, relacionado com a difusão intrapartícula

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] \quad (3.66)$$

Finalmente, o conjunto de equações diferenciais resulta em

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) & \\ q = 0 & t = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} = 0 & r = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} = \frac{k_m}{\rho_p D_s} (C_b - C_p) & r = R, t > 0 \\ \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left[\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] & t > 0 \\ C_b = C_{b,0} & t = 0 \\ q = f(C_p) & r = R \end{array} \right. \quad (3.67)$$

Partindo do agrupamento de equações (3.67), pode-se obter a versão adimensional das equações do modelo de HSDM. Inicia-se com a definição da variável adimensional u_q

$$u_q = \frac{q}{q_{b,0}} \quad (3.68)$$

sendo definido pela relação da isoterma de adsorção, $q_{b,0} = f(C_{b,0})$. Com a definição da variável u_q e com a variável espacial adimensional, $\eta = r/R$, a equação diferencial parcial da partícula pode ser escrita como

$$\frac{\partial u_q}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^S} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^S \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right) \quad (3.69)$$

Da equação (3.69), é obtido o tempo adimensional, também conhecido como número adimensional de Fourier, τ , que é definido por

$$\tau = \frac{D_s t}{R^2} \quad (3.70)$$

A condição inicial e a condição de contorno no interior da partícula são obtidas como

$$u_q|_{t=0} = 0 \quad (3.71)$$

$$\left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (3.72)$$

Para a condição de contorno na superfície externa da partícula, será necessária a introdução da variável adimensional, conhecida como número de Biot, definida por

$$Bi_m = \frac{k_m R C_{b,0}}{\rho_p D_s q_{b,0}} \quad (3.73)$$

Com essa definição a condição de contorno externa é definida por

$$\left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \quad (3.74)$$

Para a equação diferencial ordinária da fase *bulk*, utilizando $v = C_b/C_{b,0}$, é definida por

$$\frac{dv}{d\tau} = -(S + 1)\xi \left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (3.75)$$

sendo ξ definido por

$$\xi = \frac{M}{V_b \rho_p} \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \quad (3.76)$$

e, a equação diferencial sujeita à condição inicial:

$$v = 1 \quad (3.77)$$

Desse modo, podemos escrever o conjunto de equações dimensionais que definem o modelo de HSDM como:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial u_q}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^S} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^S \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right) & \\ u_q = 0 & \tau = 0 \\ \frac{\partial u_q}{\partial \eta} = 0 & \eta = 0 \\ \frac{\partial u_q}{\partial \eta} = Bi_m(v - u) & \eta = 1, \tau > 0 \\ \frac{dv}{d\tau} = -(S + 1)\xi \left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} & \tau > 0 \\ v = 1 & \tau = 0 \\ u_q = f(u) & \eta = 1 \end{array} \right. \quad (3.78)$$

3.4 Isoterma Linear

Nos sistemas adsorvato-adsorvente, a relação de equilíbrio termodinâmico entre a quantidade adsorvida na superfície e a concentração da fase líquida é dada através de uma isoterma. A isoterma de Henry é determinada por uma relação linear de proporção entre a concentração e a quantidade adsorvida. Apesar da simplicidade dessa isoterma, ela pode ser aplicada em casos em que a concentração de soluto é baixa, e.g. poluentes emergentes (SCHWAAB et al., 2017; QUEIROZ et al., 2022), além de habilitar resolução analítica das equações diferenciais de problemas batelada. Define-se a isoterma linear como

$$q = K_H C_p \quad (3.79)$$

q representa a quantidade adsorvida no sólido; C_p , a concentração da fase fluída em contato com a superfície do adsorvente; e K_H , a constante de proporção entre as duas variáveis anteriores. Partindo da definição da isoterma, é possível obter o conjunto de equações diferenciais, assim como, as condições de contorno, que possuem solução analítica. Da equação (3.79) tem-se

$$q_{b,0} = K_H C_{b,0} \quad (3.80)$$

e

$$u_q = u \quad (3.81)$$

logo,

$$\frac{\partial u_q}{\partial u} = 1 \quad (3.82)$$

consequentemente, a derivada segunda se resume em

$$\frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2} = 0 \quad (3.83)$$

Para obter o conjunto de equações diferenciais do sistema linear, basta substituir as derivadas nas definições dos agrupamentos D , κ , θ e Bi_m :

$$D = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s K_H}{\varepsilon + \rho_p K_H} \quad (3.84)$$

$$\kappa = 1 \quad (3.85)$$

dado que a derivada segunda da isoterma em relação a concentração é nula

$$\theta = 0 \quad (3.86)$$

Como $\kappa = 1$ e $\theta = 0$, tem-se equação diferencial na partícula

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (3.87)$$

com condição inicial

$$u|_{\tau=0} = 0 \quad (3.88)$$

e condição central de contorno

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (3.89)$$

dado $D = 1$, a segunda condição de contorno

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \quad (3.90)$$

sendo o valor de Biot mássico, Bi_m , definido por

$$Bi_m = \frac{k_m R}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s K_H} \quad (3.91)$$

por fim, a equação diferencial ordinária na fase *bulk* pode ser escrita como

$$\frac{dv}{d\tau} = -(S + 1)\xi \left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (3.92)$$

ou

$$\frac{dv}{d\tau} = -(S + 1)\xi Bi_m(v - u|_{\eta=1}) \quad (3.93)$$

sujeita à condição inicial

$$v|_{\tau=0} = 1 \quad (3.94)$$

com

$$\xi = \frac{M}{V_b \rho_p} [\varepsilon + \rho_p K_H] \quad (3.95)$$

Finalmente, define-se o sistema de equações a seguir

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} \\ u = 0 & \tau = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} = 0 & \eta = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} = Bi_m(v - u) & \eta = 1, \tau > 0 \\ \frac{dv}{d\tau} = -(S + 1)\xi \frac{\partial u}{\partial \eta}|_{\eta=1} & \tau > 0 \\ v = 1 & \tau = 0 \end{cases} \quad (3.96)$$

3.5 Isoterma de Langmuir

O mesmo processo realizado para isoterma linear, pode ser realizado para qualquer isoterma que represente o sistema adsorvente e soluto. Dentre as isotermas mais utilizadas em testes de adsorventes temos a isoterma de Langmuir

$$q = \frac{q_m K_L C_p}{1 + K_L C_p} \quad (3.97)$$

dada a isoterma, escreve-se a relação entre u e u_q

$$u_q = \frac{q_m K_L C_{b,0} u}{q_{b,0}(1 + K_L C_{b,0} u)} \quad (3.98)$$

sendo $q_{b,0}$

$$q_{b,0} = \frac{q_m K_L C_{b,0}}{1 + K_L C_{b,0}} \quad (3.99)$$

avaliando a derivada primeira de u_q em relação a u tem-se

$$\frac{\partial u_q}{\partial u} = \frac{q_m K_L C_{b,0}}{q_{b,0}} \frac{1}{(1 + K_L C_{b,0} u)^2} \quad (3.100)$$

bem como, a derivada segunda

$$\frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2} = \frac{-2q_m K_L^2 C_{b,0}^2}{q_{b,0}} \frac{1}{(1 + K_L C_{b,0} u)^3} \quad (3.101)$$

No instante inicial, $\tau = 0$, o valor de $u = 0$, logo tem-se a derivada primeira como

$$\left. \frac{\partial u_q}{\partial u} \right|_{\tau=0} = \frac{q_m K_L C_{b,0}}{q_{b,0}} \frac{1}{(1 + K_L C_{b,0}(0))^2} = \frac{q_m K_L C_{b,0}}{q_{b,0}} \quad (3.102)$$

Com essas definições podemos escrever os agrupamentos adimensionais que definem as equações diferenciais

$$D = \frac{\varepsilon D_p + \frac{\rho_p D_s q_m K_L}{(1 + K_L C_{b,0} u)^2}}{\varepsilon + \frac{\rho_p q_m K_L}{(1 + K_L C_{b,0} u)^2}} \quad (3.103)$$

$$\theta = \frac{-2 \frac{\rho_p D_s q_m K_L^2 C_{b,0}}{(1 + K_L C_{b,0} u)^3}}{\varepsilon D_p + \frac{\rho_p D_s q_m K_L}{(1 + K_L C_{b,0} u)^2}} \quad (3.104)$$

$$\kappa = \frac{D}{D|_{\tau=0, \eta=1}} \quad (3.105)$$

$$D|_{\tau=0, \eta=1} = \frac{\varepsilon D_p + \rho_p D_s q_m K_L}{\varepsilon + \rho_p q_m K_L} \quad (3.106)$$

$$Bi_m = \frac{k_m R}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s K_L q_m} \quad (3.107)$$

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon + \rho_p \frac{\rho_p D_s q_m K_L}{(1 + K_L C_{b,0} u)^2} \quad (3.108)$$

$$\xi = \frac{M}{V_b \rho_p} \left[\varepsilon + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b,0}} \left. \frac{\partial u_q}{\partial u} \right|_{t=0} \right] = \frac{M}{V_b \rho_p} [\varepsilon + \rho_p K_L q_m] \quad (3.109)$$

Utilizando os agrupamentos adimensionais então definidos, esses podem ser inseridos na Equação (3.55) para fim de obter a solução numérica do modelo de adsorção.

3.6 Transformada de Laplace

Dentre as ferramentas para solução de equações diferenciais, a transformada de Laplace encontrou grande sucesso na solução de modelos de difusão, (SCHIFF, 1999; CRANK, 1975). A transformada de Laplace de uma função f , real ou complexa, em função do tempo $t > 0$ é definida por

$$F(p) = \mathcal{L}(f(t)) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} e^{-pt} f(t) dt \quad (3.110)$$

Da equação Equação (3.110) temos a definição da transformada de Laplace a partir da convergência do limite da integral de $e^{-pt} f(t)$. Caso o limite exista e seja convergente pode-se definir a transformada de Laplace $F(p)$ da função $f(t)$. Partindo da definição da transformada de Laplace, define-se as seguintes equações:

$$U(p, \eta) = \mathcal{L}\{u(\tau, \eta)\} = \int_0^{\infty} u(\tau, \eta) e^{-p\tau} d\tau \quad (3.111)$$

$$V(p) = \mathcal{L}\{v(\tau)\} = \int_0^{\infty} v(\tau) e^{-p\tau} d\tau \quad (3.112)$$

A transformada de Laplace pode ser utilizada no conjunto de equações diferenciais, e transformar a equação diferencial parcial em uma equação diferencial ordinária. Entretanto, ao realizar a transformada de Laplace a variável de tempo, τ , é alterada e passamos a trabalhar no espaço das frequências, p . Para retornar para o espaço de tempo é necessário o uso da transformada inversa de Laplace, definida para uma função $F(p)$ como

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{F(p)\} = \frac{1}{2i\pi} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} F(p) e^{pt} dp \quad (3.113)$$

Com essa definição pode-se escrever a solução da equação diferencial como

$$u(\tau, \eta) = \mathcal{L}^{-1}\{U(p, \eta)\} = \frac{1}{2i\pi} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} U(p, \eta) e^{p\tau} dp \quad (3.114)$$

Apesar de ter uma definição pela integral, a inversa da transformada não precisa ser calculada diretamente, dependendo da função $F(p)$ é possível aplicar o teorema dos resíduos. Dada uma função meromorfa, uma função diferenciável em todo plano complexo com exceção de um conjunto de pontos denominados polos da função p_n , a integral do resíduo se resume em, (AHLFORS, 1979):

$$\frac{1}{2i\pi} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} F(p) e^{p\tau} dp = \sum_{\Re(p_n) < \sigma} \text{Res}(F(p) e^{p\tau}, p_n) \quad (3.115)$$

Sendo Res o resíduo definido por:

$$\text{Res}(F(p)e^{p\tau}, p_n) = \lim_{p \rightarrow p_n} (p - p_n)F(p)e^{p\tau} \quad (3.116)$$

Para a situação da equação diferencial, temos que

$$\frac{1}{2i\pi} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} U(p, \eta)e^{p\tau} dp = \sum_{\Re(p_n) < \sigma} \text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, p_n) \quad (3.117)$$

sendo resíduo definido por

$$\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, p_n) = \lim_{p \rightarrow p_n} (p - p_n)U(p, \eta)e^{p\tau} \quad (3.118)$$

3.7 Diferenças Finitas

Dentre os métodos de solução numérica de equações diferenciais parciais, o mais simples de ser aplicado são os métodos que se utilizam de diferença finitas para aproximação de derivadas. A aplicação do método se baseia na aproximação de derivadas a partir da série de Taylor

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n \quad (3.119)$$

A série de Taylor permite que uma função seja escrita a partir do valor de suas derivadas, mas o oposto também é válido, se a série for truncada em determinado valor n , podemos escrever a derivada da função partido de valores discretos desta. Escolhendo h como um valor pequeno, uma perturbação é realizada em volta de um ponto x e truncando em $n = 1$

$$f(x + h) = \frac{f^{(1)}(x)}{1!} (h)^1 + \frac{f^{(0)}}{0!} (h)^0 \quad (3.120)$$

$$f(x - h) = \frac{f^{(1)}(x)}{1!} (-h)^1 + \frac{f^{(0)}}{0!} (-h)^0 \quad (3.121)$$

Ao fazer $f(x + h) - f(x - h)$ tem-se

$$f'(x) = \frac{f(x + h) - f(x - h)}{2h} \quad (3.122)$$

Assim, temos uma aproximação de diferenças finitas para a derivada primeira de um função, para derivada segunda um processo semelhante pode ser realizado

$$f(x + h) = \frac{f^{(2)}(x)}{2!} (h)^2 + \frac{f^{(1)}(x)}{1!} (h)^1 + \frac{f^{(0)}(x)}{0!} (h)^0 \quad (3.123)$$

$$f(x-h) = \frac{f^{(2)}(x)}{2!}(-h)^2 + \frac{f^{(1)}(x)}{1!}(-h)^1 + \frac{f^{(0)}(x)}{0!}(-h)^0 \quad (3.124)$$

Somando $f(x-h) + f(x+h)$ podemos obter

$$f''(x) = \frac{f(x-h) + 2f(x) + f(x+h)}{h^2} \quad (3.125)$$

Utilizando procedimentos semelhantes ao apresentado anteriormente é possível obter diversas aproximações de derivadas, as aproximações utilizadas nesse trabalho estão presentes no [Apêndice B](#). As aproximações das derivadas são aplicadas nas equações diferenciais, com a finalidade de transformá-las em um conjunto de equações diferenciais ordinárias; essas, por sua vez, podem ser integradas em rotinas já programadas na literatura, em especial a rotina DASSL.

Como exemplo, será mostrado a seguir a discretização da equação (3.96). A variável a ser discretizada na EDP é a variável η , ou seja, a variável espacial. Define-se N como o número de pontos internos de discretização; i o índice de 0 até $N+1$ dos pontos de discretização do modelo e $\Delta\eta$ a distância entre dois pontos de discretização.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{du_i}{d\tau} = \frac{u_{i-1} + 2u_i + u_{i+1}}{\Delta\eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta\eta} & i = 1, \dots, N \\ u_i = 0 & i = 0, \dots, N+1; \tau = 0 \\ \frac{-3u_0 + 4u_1 - u_2}{2\Delta\eta} = 0 & i = 0 \\ \frac{u_{N-1} - 4u_N + 3u_{N+1}}{2\Delta\eta} = Bi_m(v - u_{N+1}) & i = N+1, \tau > 0 \\ \frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi \frac{u_{N-1} - 4u_N + 3u_{N+1}}{2\Delta\eta} & \tau > 0 \\ v = 1 & \tau = 0 \end{array} \right. \quad (3.126)$$

Assim, temos na equação (3.126) o conjunto de $N+1$ equações diferenciais ordinárias e duas equações algébricas à serem resolvidas pela rotina de integração. Mais detalhes sobre a aplicação do método de diferenças finitas em problemas de difusão de massa em batelada foram apresentados em ([MIGLIORANZA, 2018](#)).

4 Resultados

4.1 Solução Analítica do Modelo de PVSDM com Isotherma Linear

A equação (3.96) é um conjunto adimensional de duas equações diferenciais com suas respectivas condições de contorno e condições iniciais. Agrupadas representam o sistema de adsorção através do modelo de PVSDM. A equação diferencial parcial sendo o balanço de massa na partícula, e a equação diferencial ordinária o balanço de massa na fase *bulk*. A solução, função que resolve o sistema de equações, foi encontrada utilizando transformadas de Laplace. Aplicando as transformadas de Laplace ao conjunto de equações (3.96), como também, aplicando a identidade da transformada de uma derivada, chegou-se às equações (4.1), (4.2), (4.3) e (4.4).

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial U}{\partial \eta} - pU = 0 \quad (4.1)$$

$$pV - 1 = -(S + 1)\xi \left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (4.2)$$

A equação diferencial ordinária (4.1), está sujeita às condições de contorno:

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

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = -Bi_m(U|_{\eta=1} - V) \quad (4.4)$$

Na equação (4.2) a função V foi isolada, e posteriormente, inserida na equação (4.4). Assim, foi obtida:

$$[(S + 1)\xi Bi_m + p] \left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} + pBi_m U|_{\eta=1} - Bi_m = 0 \quad (4.5)$$

Para obter a solução da equação (4.1), diferencial ordinária de segunda ordem, foram realizadas as seguintes mudanças de variável: $w = \eta^{\frac{S-1}{2}} U$, $z = \sqrt{p}\eta$. Após manipulações algébricas, foi obtida a equação a seguir:

$$z^2 \frac{d^2 w}{dz^2} + z \frac{dw}{dz} - (z^2 + \nu^2)w = 0 \quad (4.6)$$

onde $\nu = (S - 1)/2$. Essa foi identificada como a equação modificada de Bessel, sendo a sua solução dada pela equação (4.7), (ABRAMOWITZ; STEGUN, 2012, p. 374).

$$w = C_1 I_\nu(z) + C_2 K_\nu(z) \quad (4.7)$$

Acima, I_ν representa a função de Bessel modificada de primeira espécie; enquanto K_ν , a função modificada de Bessel de segunda espécie. Essas, também denominadas funções hiperbólicas de Bessel. Em seguida, foram retomadas as variáveis originais U e η .

$$U(p, \eta) = \eta^{-\nu} [C_1 I_\nu(\sqrt{p}\eta) + C_2 K_\nu(\sqrt{p}\eta)] \quad (4.8)$$

Na equação (4.8) C_1 e C_2 representam constantes, essas determinadas a partir das condições de contorno, equações (4.3) e (4.4). Primeiro, foi aplicada a condição de contorno no centro da partícula. Para o cálculo da derivada primeira de U em relação a η fez-se uso das seguintes identidades (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009, p. 524, p. 532):

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{I_\nu(z)}{z^\nu} \right) = \frac{I_{\nu+1}(z)}{z^\nu} \quad (4.9)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{K_\nu(z)}{z^\nu} \right) = -\frac{K_{\nu+1}(z)}{z^\nu} \quad (4.10)$$

resultando em,

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \sqrt{p}\eta^{-\nu} [C_1 I_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta) - C_2 K_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta)] \quad (4.11)$$

Posteriormente, foi tomado o limite de $\eta \rightarrow 0$ da expressão (4.11).

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sqrt{p}\eta^{-\nu} [C_1 I_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta) - C_2 K_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta)] \quad (4.12)$$

Como apresentado no apêndice A.1, o limite foi reduzido a:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \lim_{\eta \rightarrow 0} -C_2 \sqrt{p}\eta^{-\nu} K_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta) \quad (4.13)$$

Pela equação (4.3), a primeira derivada de $U(p, \eta)$ é nula no centro da partícula, logo $C_2 = 0$, para que aquela seja igual a zero. Em seguida, a constante C_1 foi obtida aplicando a equação (4.8) na condição de contorno externa, equação (4.5).

$$\begin{aligned} Bi_m &= [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p] \left[C_1 \eta^{-\nu} \sqrt{p} I_{\nu+1}(\sqrt{p}\eta) \right] \Big|_{\eta=1} + p Bi_m \left[\frac{C_1 I_\nu(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\frac{s-1}{2}}} \right] \Big|_{\eta=1} \\ &= C_1 \{ [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p] \sqrt{p} I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + p Bi_m I_\nu(\sqrt{p}) \} \end{aligned} \quad (4.14)$$

isolando C_1

$$C_1 = \frac{Bi_m}{[2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p})} \quad (4.15)$$

e substituindo na equação (4.8) foi obtida a expressão para função $U(p, \eta)$:

$$U(p, \eta) = \frac{Bi_m}{[2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p})} \frac{I_{\nu}(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\nu}} \quad (4.16)$$

A função $U(p, \eta)$ foi reescrita como a razão de duas funções holomórficas, $U(p, \eta) = F(p, \eta)/G(p)$, para o teorema dos resíduos ser aplicado. Assim temos a definição:

$$F(p, \eta) = Bi_m\eta^{-\nu}I_{\nu}(\sqrt{p}\eta) \quad (4.17)$$

$$G(p) = [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p}) \quad (4.18)$$

A equação (4.18) representa a equação característica. Essa possui um conjunto enumerável de polos isolados p_n , de modo que $G(p_n) = 0$. Foi identificado que os polos pertencem ao conjunto dos reais, e que 0 é um dos polos (material complementar). Logo, o cálculo dos resíduos foram divididos entre o $p_n \neq 0$ e o polo zero. Para $p_n \neq 0$ temos que

$$\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, p_n) = \lim_{p \rightarrow p_n} (p - p_n) \frac{F(p, \eta)}{G(p)} e^{p\tau} \quad (4.19)$$

daí,

$$\lim_{p \rightarrow p_n} (p - p_n) \frac{F(p, \eta)}{G(p)} e^{p\tau} = F(p_n, \eta) e^{p_n\tau} \lim_{p \rightarrow p_n} \frac{(p - p_n)}{G(p)} \quad (4.20)$$

aplicando a regra de l'Hôpital chegou-se em:

$$\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, p_n) = \frac{F(p_n, \eta)}{G'(p_n)} e^{p_n\tau} \quad (4.21)$$

logo a solução da equação diferencial pôde ser escrita como:

$$u = \lim_{p \rightarrow 0} pU(p, \eta)e^{p\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F(p_n)}{G'(p_n)} e^{p_n\tau} \quad (4.22)$$

No material complementar é demonstrado o cálculo do limite no polo zero e o valor $G'(p_n)$, assim podemos apresentar a solução acima como:

$$u(\tau, \eta) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \eta^{-\nu} \frac{I_{\nu}(\sqrt{p_n}\eta)}{I_{\nu}(\sqrt{p_n})} e^{p_n\tau} \quad (4.23)$$

sendo b_n

$$b_n = \frac{2Bi_m[2(\nu + 1)\xi Bi_m + p_n]}{p_n^2 + p_n Bi_m[4\xi(\nu + 1) + 2\nu - Bi_m] + 4\xi(1 + \xi)Bi_m^2(\nu + 1)^2} \quad (4.24)$$

e p_n as raízes da equação característica (4.18). Como as raízes reais da equação característica são $p_n < 0$, pôde-se definir $p_n \equiv -\gamma_n^2$. Utilizando a relação das funções de Bessel $J_\nu(z) = i^\nu I_\nu(-iz)$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009, p. 526), reescreveu-se a solução como:

$$u(\tau, \eta) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \eta^{-\nu} \frac{J_\nu(\gamma_n \eta)}{J_\nu(\gamma_n)} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.25)$$

sendo b_n

$$b_n = \frac{2Bi_m[(2\nu + 1)\xi Bi_m - \gamma_n^2]}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m[Bi_m - 4\xi(\nu + 1) - 2\nu] + 4\xi(1 + \xi)Bi_m^2(\nu + 1)^2} \quad (4.26)$$

e a equação característica

$$[2(\nu + 1)\xi Bi_m - \gamma_n^2]J_{\nu+1}(\gamma_n) - \gamma_n Bi_m J_\nu(\gamma_n) = 0 \quad (4.27)$$

A expressão para concentração *bulk* foi obtida a partir da substituição da equação (4.25) na condição de contorno na superfície externa, material complementar, e é apresentada em seguida

$$v(\tau) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.28)$$

sendo c_n

$$c_n = \frac{4(\nu + 1)\xi Bi_m^2}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m[Bi_m - 2\nu - 4\xi(\nu + 1)] + 4\xi(1 + \xi)Bi_m^2(\nu + 1)^2} \quad (4.29)$$

Devido à relação das funções de Bessel de índice fracionário com senos e cossenos, (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009), foi possível reescrever a equação (4.25), para as três geometrias (placa infinita, cilindro e esfera) como

$$u(\tau, \eta) = \frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n F_n(\eta) e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (4.30)$$

sendo F_n e b_n descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Termos da solução analítica para partícula homogênea - banho finito com resistência externa à transferência de massa.

Geometria	b_n	F_n	γ_n
Placa plana	$\frac{2Bi_m\gamma_n^2}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m(Bi_m + 1 - 2\xi) + \xi(1 + \xi)Bi_m^2}$	$\frac{\cos(\gamma_n\eta)}{\cos\gamma_n}$	$(\gamma_n^2 - \xi Bi_m)\tan\gamma_n = \gamma_n Bi_m$
Cilindro	$\frac{2Bi_m(\xi Bi_m - \gamma_n^2)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m(Bi_m - 4\xi) + 4\xi(1 + \xi)Bi_m^2}$	$\frac{J_0(\gamma_n\eta)}{J_0(\gamma_n)}$	$(\gamma_n^2 - 2\xi Bi_m)\frac{J_1(\gamma_n)}{J_0(\gamma_n)} = \gamma_n Bi_m$
Esfera	$\frac{2Bi_m(2\xi Bi_m - \gamma_n^2)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m(Bi_m - 1 - 6\xi) + 9\xi(1 + \xi)Bi_m^2}$	$\frac{\text{sen}(\gamma_n\eta)}{\eta \text{sen}\gamma_n}$	$1 - \gamma_n \cotg(\gamma_n) = \frac{\gamma_n^2 Bi_m}{\gamma_n^2 - 3\xi Bi_m}$

4.2 Avaliação da Solução Analítica

Partindo da solução analítica do modelo de adsorção, foi possível desenvolver o algoritmo apresentado no [Apêndice C](#). O algoritmo pode ser utilizado para o cálculo da função v e da função u , dado os parâmetro Bi_m , ξ e valores de τ .

Apesar da solução ser analítica, o uso de métodos computacionais é necessário pois os valores da função dependem das raízes da equação característica. Para encontrar o valor dessas raízes faz-se o uso de método numérico, em específico, o método de Newton.

Com o algoritmo estabelecido, foram realizadas algumas simulações para avaliar o comportamento da função v , em quatro valores de Bi_m e dois valores de ξ . Essas simulações iniciais são de caráter qualitativo, com finalidade de observar o comportamento da função para valores distintos de Bi_m e ξ , e comparar o resultado com as expectativas teóricas do modelo cinético. Os resultados das simulações são apresentadas na [Figura 1](#).

É notável que o limite, quando o τ vai para infinito, da equação (4.28) define o equilíbrio do sistema de adsorção. Assim sendo é possível provar que

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} v(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 \tau} = \frac{1}{1 + \xi} \quad (4.31)$$

dado que a exponencial dentro do somatório possui expoente negativo, e por definição γ_n^2 são sempre valores positivos.

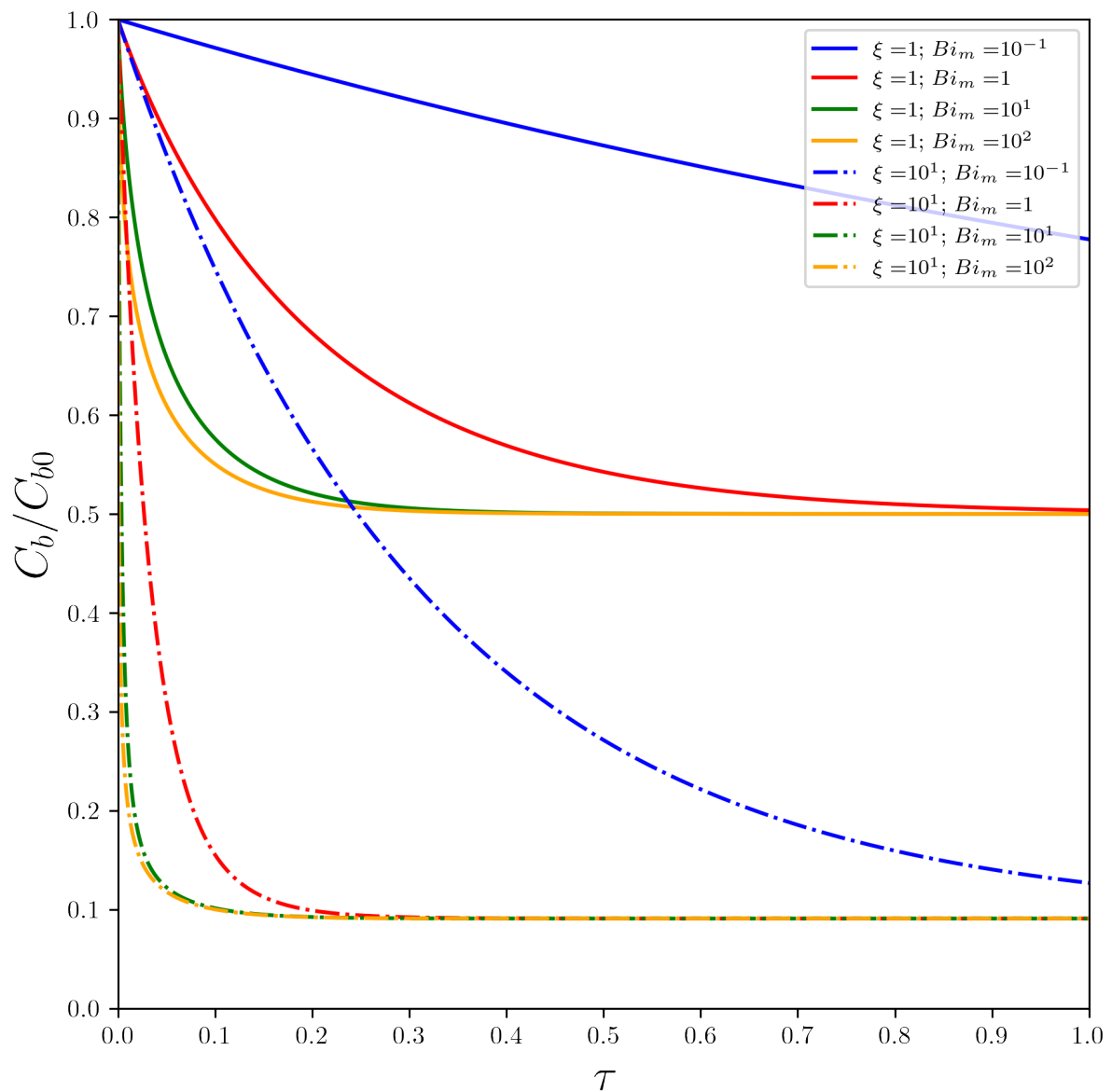
Conclui-se que é possível calcular o valor equilíbrio partindo dos valores de ξ escolhidos para as simulações. Especificamente, para a figura [Figura 1](#) as linhas cheias, $\xi = 1$, o equilíbrio deve ficar em torno de 0.5; para as linhas tracejadas com $\xi = 10$, o valor de equilíbrio deve ser de 0.0909, aproximadamente 0.1. Comparando esses valores com as tendências apresentadas na figura em questão, percebe-se que essas seguem o comportamento esperado da solução analítica. Esse comportamento corrobora com a definição de ξ :

$$\xi = \frac{M}{V_b \rho_p} [\varepsilon + \rho_p K_H] \quad (4.32)$$

Pela equação anterior temos que ξ representa a razão entre a capacidade de adsorção do adsorvente pela quantidade de soluto que esse precisa adsorver. Logo, para valores altos de ξ o sistema possui adsorvente o suficiente para remover quase todo o soluto do sistema, enquanto para valores baixos a quantidade de adsorvente não é suficiente para a remoção completa de soluto do sistema.

O comportamento da variável ξ está em conformidade ao que é apresentado na figura [Figura 1](#), basta comparar a tendência das linhas tracejadas e das linha contínuas, enquanto as primeiras tendem ao valor de 0.5 as outras tendem ao valor de aproximadamente 0.1, como era esperado.

Figura 1 – Resultados de simulações da solução analítica da concentração ao longo do τ para fase *bulk*



Necessário ressaltar também, a influência do número de Biot para os resultados apresentados na figura [Figura 1](#). Como era esperado para valores maiores de Biot, linhas amarelas, o sistema atinge o equilíbrio rapidamente; enquanto, para os valores menores, linhas azuis, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio na faixa de τ representada na figura.

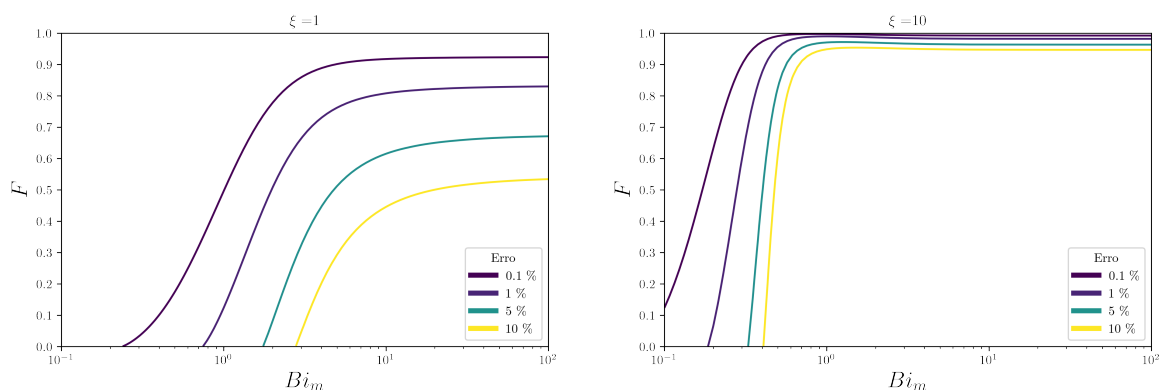
Retornando à definição da solução analítica para fase *bulk*, nota-se que o primeiro termo do somatório possui maior influência sobre o resultado final em relação aos outros termos. Isso acontece devido as raízes γ_n , pela definição da equação característica, (4.27), utilizada para calcular os valores das raízes. Os zeros dessa equação apresentam valores crescentes, ou seja, quanto maior o índice n maior o valor de γ_n . Portanto, pela característica da função exponencial, presente no somatório da solução analítica, quanto maior o índice menor o valor do termo do somatório, tendendo a zero no infinito.

Com essas considerações, é possível supor que para certos valores de Bi_m , τ e ξ , utilizar apenas o primeiro termo do somatório seria suficiente para representar o sistema com bom grau de aproximação. Foram então comparadas a solução completa e o primeiro termo do somatório. Define-se o erro de aproximação da solução completa como:

$$erro = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 \tau}}{\frac{1}{1+\xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 \tau}} 100\% \quad (4.33)$$

Partido da definição de erro apresentada anteriormente, foi gerada a figura [Figura 2](#). Sendo F a fração removida, e definida por: $F = v(1 + \xi)$.

Figura 2 – Curvas de contorno do erro entre utilizar apenas um termo do somatório contra o somatório completo



Nas duas figuras fica evidente que para valores baixos de Biot a aproximação com apenas um termo de somatório representa a solução com ótimo grau de aproximação. Enquanto para valores altos de Biot, mais termos são necessários para representar a solução. Em ambas figuras também é possível notar a influência do grau de remoção F na aproximação com um termo. Quanto mais próximo ao equilíbrio melhor é a aproximação do primeiro termo. Em suma, utilizar apenas um termo do somatório funciona, sem perdas

significativas de precisão, para valores de Biot baixo, ou para valores altos de F . Todavia, com o avanço das capacidades tecnológicas de computação vale usar quantos termos forem necessários de acordo com um certo grau de precisão escolhido para simulação.

4.3 Solução Numérica do HSDM

Dentre as hipóteses utilizadas para obter modelo cinético de adsorção em batelada com solução analítica a mais impactante é admitir uma isoterma linear de equilíbrio de adsorção. A isoterma linear pode ser aplicada com pouco comprometimento da precisão quando a concentração é suficientemente baixa. Entretanto, para os sistemas onde a isoterma linear não representa com qualidade a termodinâmica da superfície, existem outras opções de para substituí-la, sendo a isoterma de Langmuir um dos modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio na superfície. Porém, ao introduzir a isoterma no modelo de difusão intrapartícula as equações diferenciais tornam-se não-lineares. Nesse caso, é necessário recorrer à métodos numéricos a fim de obter a solução para o modelo cinético.

No presente trabalho, foram realizadas a integrações numéricas do conjunto de equações obtidas a partir de discretização de diferenças finitas no espaço η . Os resultados das simulações numéricas foram então comparados com a solução do modelo analítico, apresentada na seção 4.1. O objetivo dessa comparação é analisar as regiões onde os modelos divergem e onde se assemelham, para que o melhor modelo seja escolhido para descrever fenômenos de adsorção.

Para realizar as simulações numéricas foram estipuladas relações entre o modelo cinético de HSDM utilizando a isoterma de Henry, isoterma linear, e o modelo cinético de HSDM utilizando a isoterma de Langmuir. Para indicar o modelo com isoterma de Henry será utilizado o subscrito H e para om modelo com isoterma de Langmuir o subscrito L .

$$\xi_L = \frac{\xi_H}{1 + K_L C_{b,0}} \quad (4.34)$$

$$Bi_L = Bi_H(1 + K_L C_{b,0}) = Bi_m(1 + K_L C_{b,0}) \quad (4.35)$$

O resultado comparado entre os modelos foi a quantidade de remoção de soluto conhecido como *Fractional Uptake*, representado por F_{up} . Em sistemas de adsorção em batelada esse é o valor de maior interesse de estudo. Pois, do ponto de vista experimental esse valor pode ser obtido pelo valor concentração da solução, em diferentes intervalos de tempo.

As figuras [Figura 3](#), [Figura 4](#) e [Figura 5](#) se diferenciam pelo valor adotado para a capacidade mássica de adsorção, ξ_H . Pela sua definição esse valor determina o equilíbrio

final do sistema em batelada. Em cada figura são apresentados quatro gráficos indicados pelas letras (a), (b), (c) e (d) onde o valor de $K_L C_{b,0}$ foi alterado, com finalidade de demonstrar o impacto desse valor no erro relativo entre os modelos. As figuras em questão são gráficos de contorno dado que mais do que duas variáveis são apresentadas em cada imagem.

Iniciando pela figura [Figura 3](#), fica aparente a existência de um efeito gerado pelo valor de $K_L C_{b,0}$. Esse efeito pode ser explicado pela estrutura da equação de isoterma de Langmuir no instante inicial do processo:

$$q_0 = \frac{qmK_L C_{b,0}}{1 + K_L C_{b,0}} \quad (4.36)$$

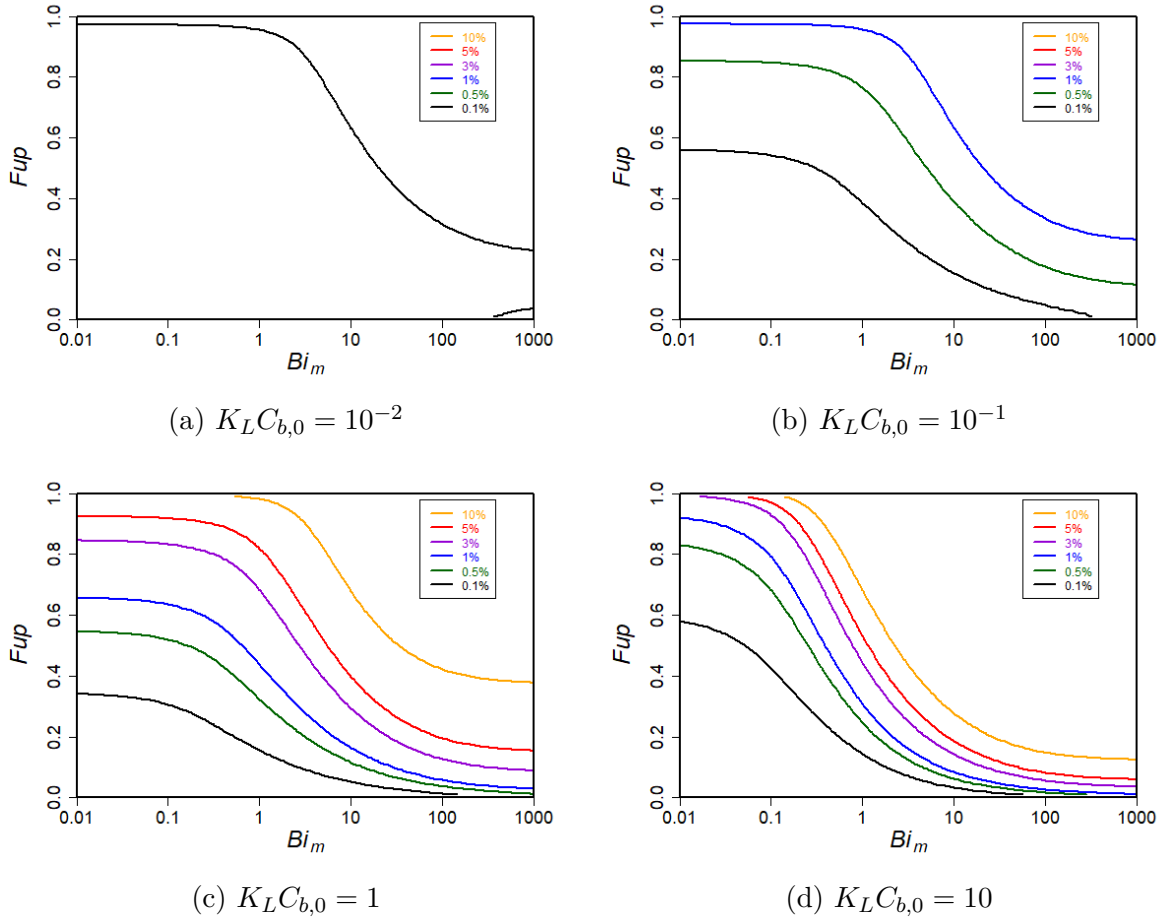
Seguindo a definição da equação (4.36) nos casos onde: a concentração inicial é muito baixa; não existe grande afinidade entre soluto e adsorvente; ou ambos; a isoterma de Langmuir pode ser substituída por uma isoterma linear sem perdas significativas de precisão. E, como no instante inicial a concentração de soluto é maior na solução, ao longo do processo de adsorção a isoterma de Langmuir tende a se aproximar da isoterma linear.

Sendo mais específico, podemos comparar os gráficos [Figura 3a](#) e [Figura 3d](#). Enquanto no primeiro o erro fica abaixo de 0,5% em toda faixa de exploração no segundo apenas uma parte do gráfico apresenta um erro menor que 0,5%.

Ao se observar as linhas de contorno, pode-se identificar as regiões onde os modelos mais se assemelham, para valores baixos de remoção de soluto e valores baixos de Biot mássico os dois modelos encontram resultados similares, enquanto para valores altos os modelos começam a diferir. Esse comportamento já era esperado devido as características da isoterma de Langmuir, para valores onde a concentração de soluto na partícula é baixa, ou seja com fator F de remoção de soluto é baixa, a isoterma de Langmuir pode ser aproximada por uma isoterma linear, logo, essa é a região onde os dois modelos podem ser utilizados de forma intercambiável.

Outro comportamento para ser avaliado na figura [Figura 3](#) é a influência do número de Biot mássico na diferenciação dos modelos. Nas figuras [Figura 3b](#), [Figura 3c](#) e [Figura 3d](#) é possível notar que para valores mais altos do número de Biot a faixa onde os modelos se assemelham diminui, ou seja, o erro cresce proporcionalmente ao valor do número de Biot, mesmo para valores baixos de remoção, F . Mais especificamente, esse comportamento pode ser observado na comparação do erro entre a faixa de Biot de 10^{-2} até 10^{-1} e a faixa de 100 até 1000. Na primeira, quando valores de F estão abaixo de 0,2 o erro relativo é de 0,1%, enquanto para segunda faixa o erro é maior que 0,1% para o mesmo valor de F .

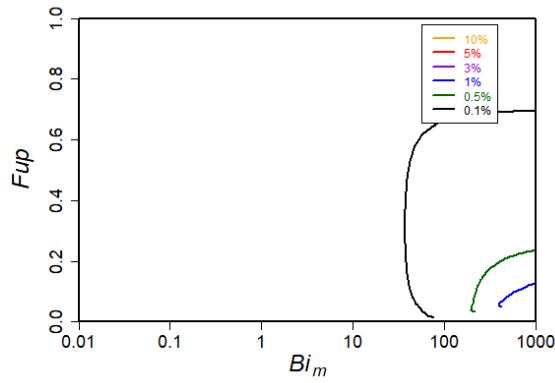
Figura 3 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 1$



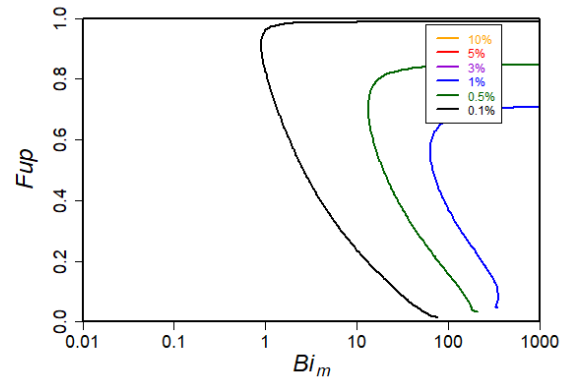
Ainda na figura [Figura 3](#) vale apontar o comportamento das regiões de erro com a variação do fator $K_L C_{b,0}$. Como já foi apontado anteriormente a região de erro de 10% é proporcional, ao valor de $K_L C_{b,0}$, quanto maior o valor maior será o erro. Entretanto ao comparar as figuras [Figura 3a](#), [Figura 3b](#), [Figura 3c](#) e [Figura 3d](#) nota-se um comportamento interessante na região de erro de 0,1%. Enquanto para as figuras [Figura 3a](#), [Figura 3b](#) [Figura 3c](#) observa-se uma redução na área da região de erro 0,1%, entre a figura [Figura 3c](#) e [Figura 3d](#) ocorre um aumento da região de erro de 0,1% mesmo com aumento de $K_L C_{b,0}$. Isso não altera o fato do erro ser maior quanto maior for $K_L C_{b,0}$, pelo fato da região de erro 10% ter aumentado consideravelmente. Vale notar que esse comportamento ocorre para valores baixos de Biot, ou seja, onde os efeitos difusivos internos são mais impactantes para cinética do processo do que a dinâmica na superfície externa da partícula, onde se encontra a diferenciação dos modelos.

Para fins de comparação outras duas figuras foram criada apenas mudando o parâmetro de capacidade mássica ξ_H para 10 e 100, figuras [Figura 4](#) e [Figura 5](#), respectivamente.

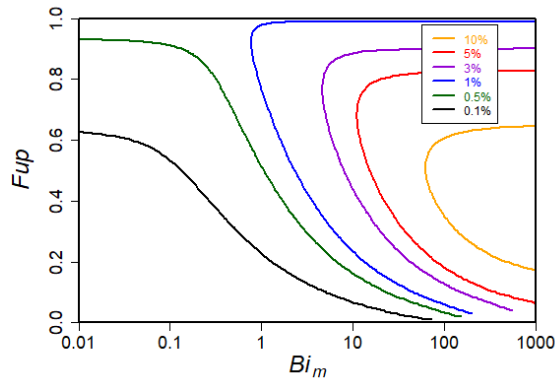
Figura 4 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 10$



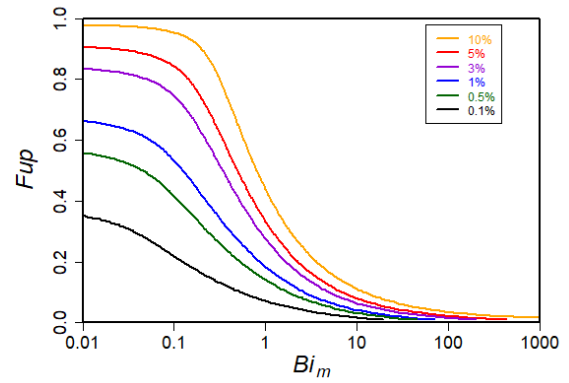
(a) $K_L C_{b,0} = 10^{-2}$



(b) $K_L C_{b,0} = 10^{-1}$

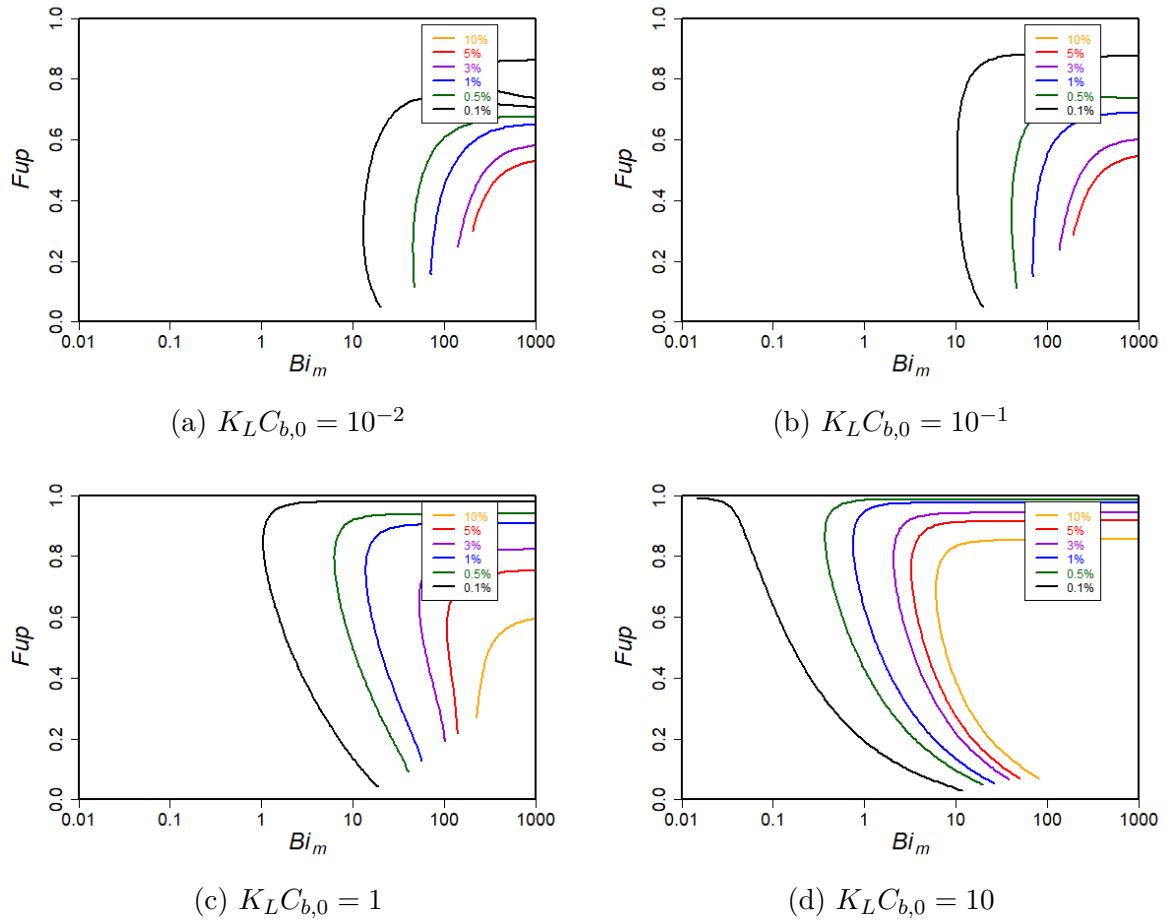


(c) $K_L C_{b,0} = 1$



(d) $K_L C_{b,0} = 10$

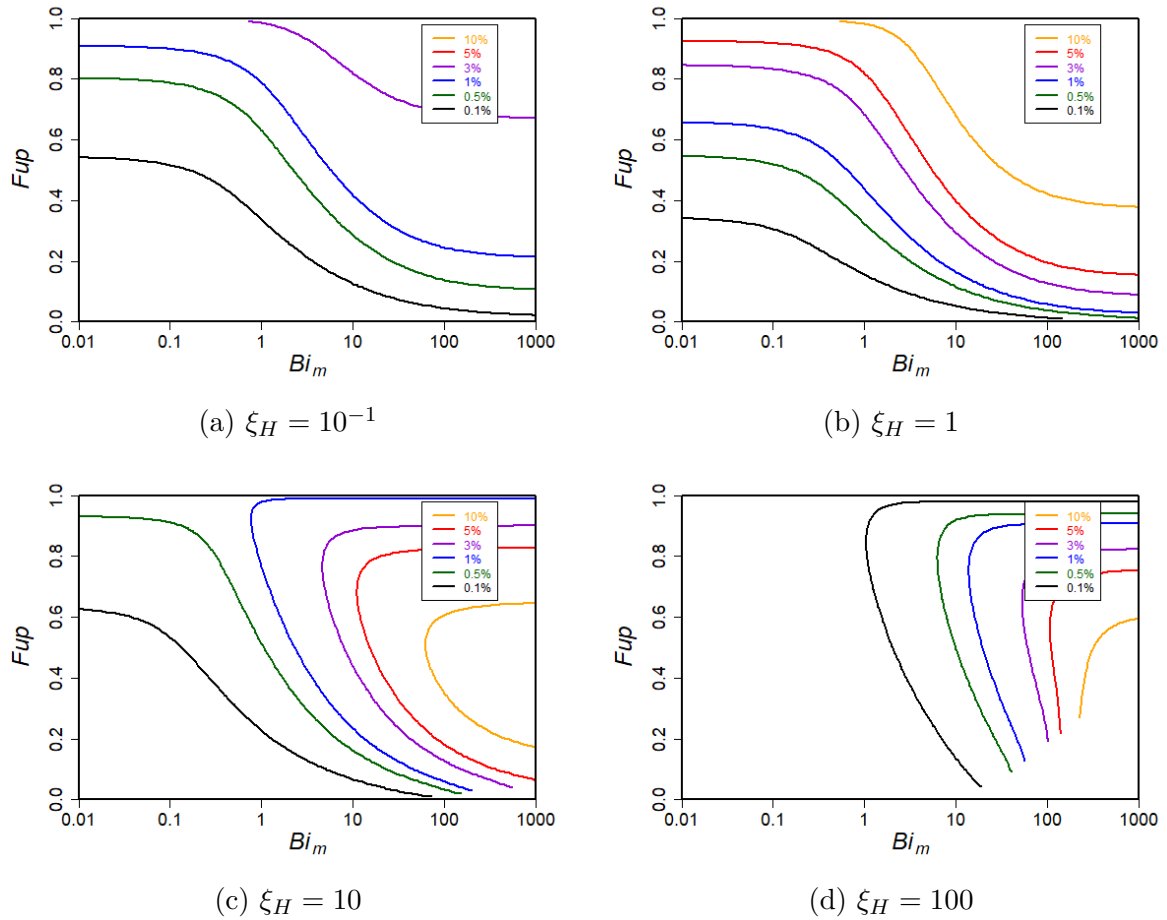
Figura 5 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $\xi_H = 100$



O objetivo dessas figuras é mostrar qualitativamente quais características são parecidas com a figura [Figura 3](#) e quais foram as mudanças. À primeira vista, nota-se que o comportamento em relação ao valor de $K_L C_{b,0}$ mantém tanto para $\xi_H = 10$ quanto para $\xi_H = 100$, em ambos os casos o erro cresce proporcionalmente ao valor de $K_L C_{b,0}$. Entretanto, o comportamento da região de 0,1% de erro para $K_L C_{b,0} = 1$ e $K_L C_{b,0} = 10$ na figura [Figura 3](#) não se repete nas figuras [Figura 4](#) e [Figura 5](#).

Também vale apontar que existe uma mudança no comportamento das regiões de erro com a mudança de ξ_H , para melhor visualização do comportamento foi escolhido o valor de $K_L C_{b,0} = 1$, e adotado quatro valores de ξ_H para produzir a figura [Figura 6](#).

Figura 6 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de HSDM, para $K_L C_{b,0} = 1$



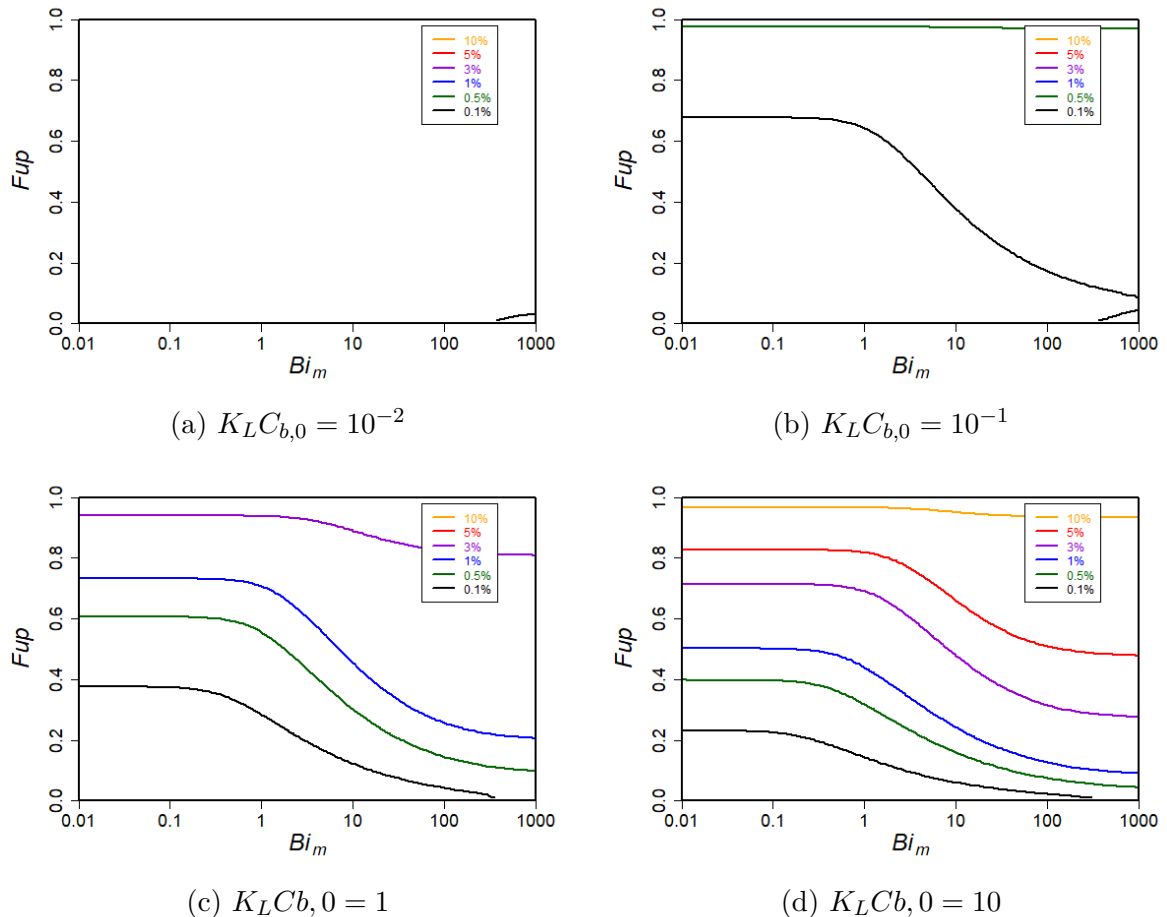
Evidentemente, a figura [Figura 6](#) mostra a influência do valor de ξ_H para diferenciação dos modelos. Os modelos se assemelham nos dois extremos do valor de ξ_H , para valores baixos, próximos a $\xi_H = 10^{-1}$, figura [Figura 6a](#); e para valores altos, $\xi_H = 100$, figura [Figura 6d](#). Para o extremo inferior, figura [Figura 6a](#), a justificativa da semelhança se encontra no fato da etapa de difusão intrapartícula ser a mais importante para o processo, pois a concentração *bulk* varia lentamente durante o processo, isso é também reafirmado pelo fato da semelhança se acentuar em valores de Biot baixo, ou seja, onde a etapa limitante é a difusão interna. Para o extremo superior, figura [Figura 6d](#), os valores altos de ξ_H demonstram uma grande afinidade entre soluto e adsorvente, ou uma grande quantidade de massa de adsorvente; assim, a semelhança entre os modelos ocorre devido a este atingir o seu equilíbrio muito rapidamente, neste caso a concentração *bulk* fica próxima ao patamar do equilíbrio e varia pouco durante o processo, e novamente a etapa determinante do processo se torna a difusão interna na partícula.

4.4 Solução Numérica do PVDM

O modelo de PVDM é uma simplificação do modelo de PVSDM onde o valor da difusividade superficial $D_s = 0$. Em comparação ao modelo de HSDM, o modelo leva em consideração o equilíbrio de adsorção em toda a partícula sólida enquanto no modelo de HSDM, o equilíbrio de adsorção é acontece apenas na superfície externa da partícula. O equilíbrio de adsorção pode ser representado por diversas isotermas, mas a escolhida foi a isoterma de Langmuir. O modelo de PVDM, com isoterma de Langmuir, gera um conjunto de equações não lineares, por consequência, são realizadas simulações numéricas para obter a solução das equações. Nessa seção serão apresentadas as comparações dos resultados numéricos com a solução analítica de PVDM com isoterma linear. O objetivo é encontrar as condições de simulação onde os dois modelos se assemelham.

As simulações foram realizadas em uma faixa de Biot (Bi_H) de 1×10^{-2} até 1×10^3 ; na faixa de remoção, *fractional uptake* F_{up} de 0 até 1; o valor de $K_L C_{b,0}$ foi variado em 10^{-2} , 10^{-1} , 1 e 10; o valor de capacidade mássica foi escolhido em $\xi = 1$, $\xi = 10$ e $\xi = 100$; e para a variável auxiliar $\rho_p K_H / \varepsilon$ foram escolhidos os valores de 1, 10, 100, 1000.

Figura 7 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 1$



Com base nas figuras [Figura 7](#), [Figura 8](#) e [Figura 9](#) é possível analisar os efeitos da multiplicação $K_L C_{b,0}$. Nas três figuras independente do valor de ξ adotado é notável o crescimento proporcional do erro com o aumento do valor de $K_L C_{b,0}$, o motivo é o mesmo observado no modelo de HSDM, a isoterma de Lagmuir se aproxima da isoterma linear em valores baixos de concentração; baixa afinidade soluto-adsorvente; ou ambos.

Figura 8 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 10$

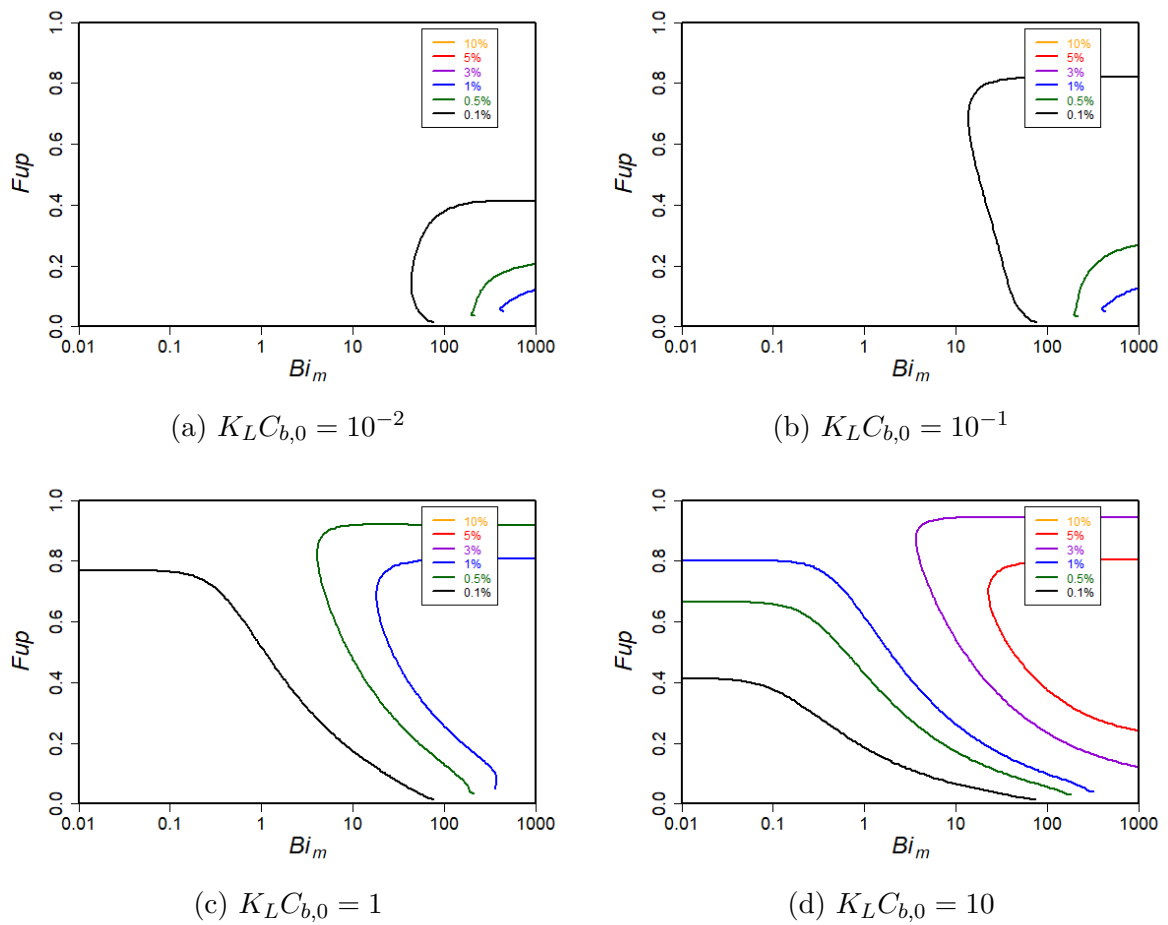
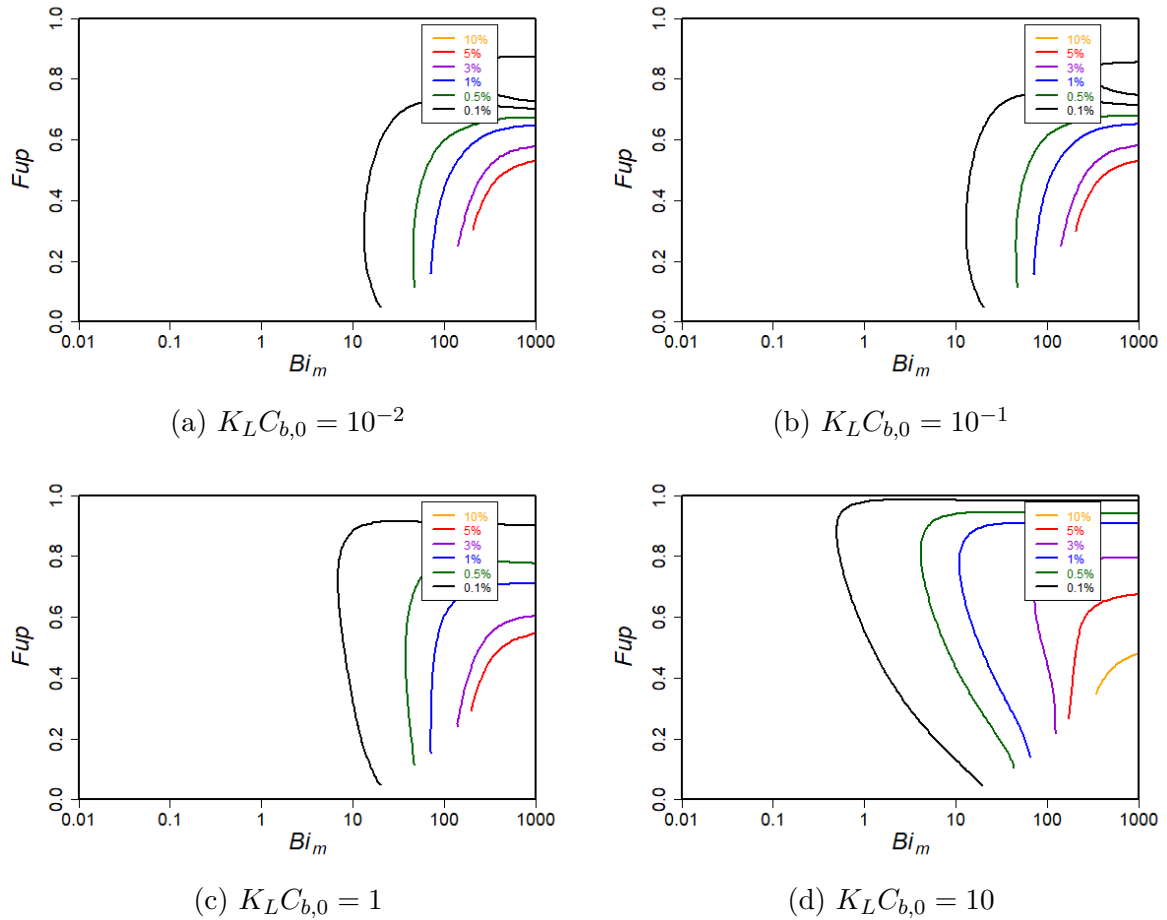


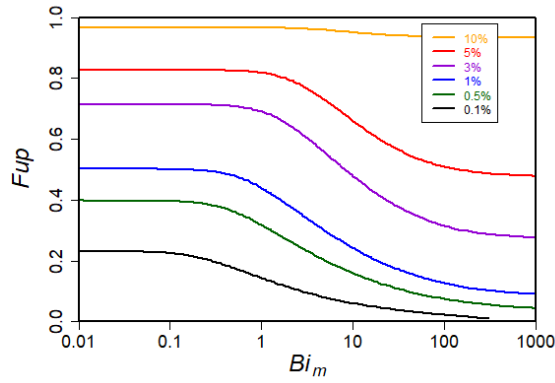
Figura 9 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 100$



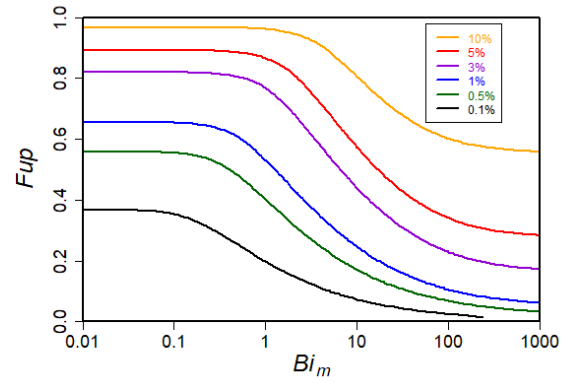
Também, com as figuras [Figura 7](#), [Figura 8](#) e [Figura 9](#) é possível analisar as faixas de semelhanças dos modelos quando a variável ξ é alterada. Ao analisar as figuras é possível observar uma aumento na faixa de erro com o aumento do valor de ξ para valores altos de Biot, enquanto para valores baixos de Biot o erro diminui ou permanece constante.

As figuras [Figura 10](#) e [Figura 11](#) mostram em evidência o impacto da alteração do agrupamento de variáveis $\rho_p K_H / \varepsilon$, valor necessário para o cálculo da variável ψ do modelo generalizado. Apesar de testes extensivos serem realizados, o valor não apresentou alterações expressivas no valor de erro quanto as outras variáveis analisadas.

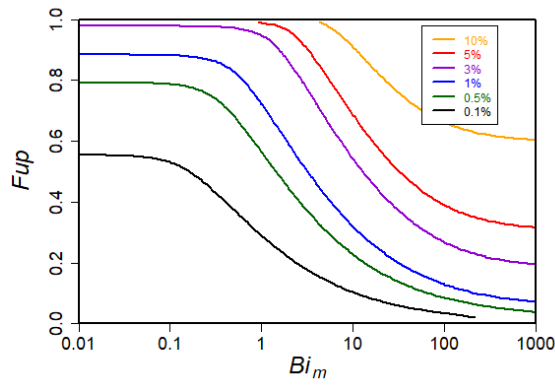
Figura 10 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para $\xi = 1$ e $K_L C_{b,0} = 1$



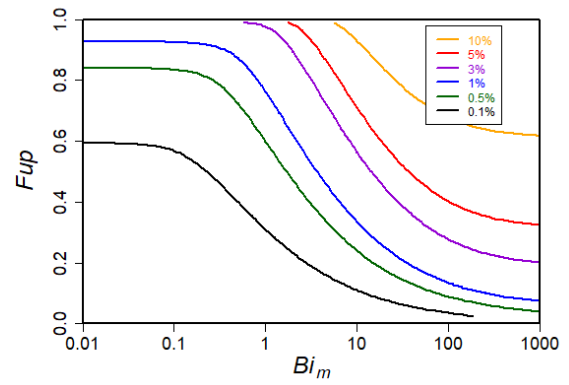
(a) $\rho_p K_H / \varepsilon = 1$



(b) $\rho_p K_H / \varepsilon = 10$

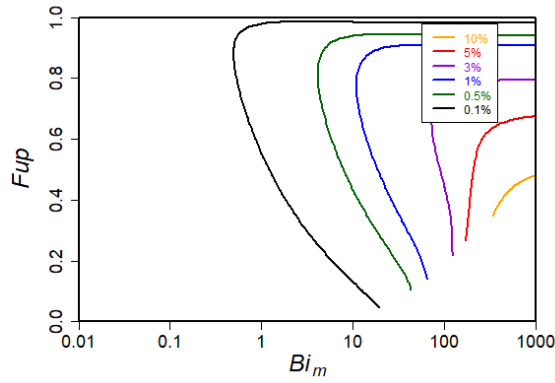


(c) $\rho_p K_H / \varepsilon = 100$

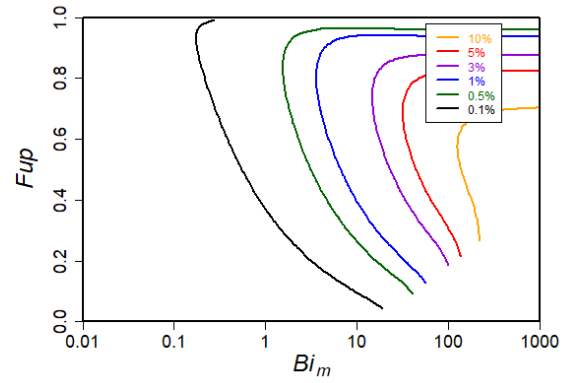


(d) $\rho_p K_H / \varepsilon = 1000$

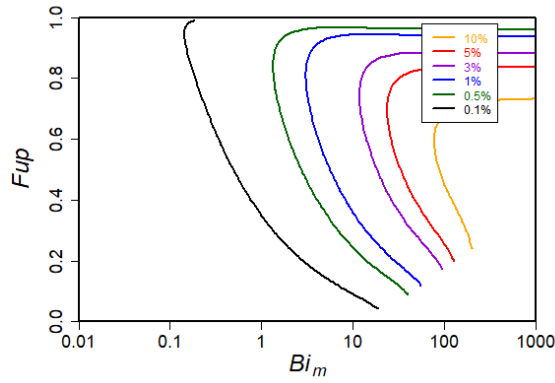
Figura 11 – Curvas de contorno do erro em porcentagem comparando a diferença entre a solução analítica e a solução numérica do modelo de PVDM, para para $\xi = 10$ e $K_L C_{b,0} = 10$



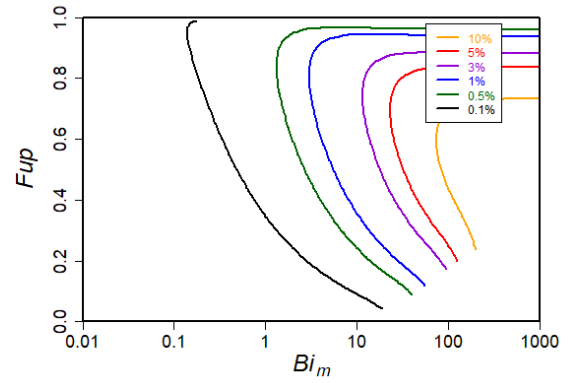
(a) $\rho_p K_H / \varepsilon = 1$



(b) $\rho_p K_H / \varepsilon = 10$



(c) $\rho_p K_H / \varepsilon = 100$



(d) $\rho_p K_H / \varepsilon = 1000$

5 Conclusão

Nesse trabalho foi apresentada uma descrição detalhada do modelo de PVSDM; modelo este que descreve um sistema de adsorção em banho finito, sujeito a difusão de massa no interior da partícula de adsorvente e à resistência externa de transferência de massa. Utilizando a isoterma linear foi possível demonstrar a solução analítica para o modelo de PVSDM para três geometrias de interesse: cartesiana, cilíndrica e esférica.

A demonstração da solução analítica consiste na aplicação da transformada de Laplace no conjunto de equações obtidas; e, posteriormente utilizar o teorema dos resíduos para calcular a transformada inversa.

A função solução do modelo foi implementada em rotina computacional em linguagem FORTRAN, e comparada com o modelo de HSDM e o modelo PVDM, utilizando a isoterma de Langmuir; bem como, analisada as suas características de aproximação de um termo frente a todo o somatório que representa a solução. Assim, foi observado que a solução apresentou o comportamento esperado para um sistema de batelada, de acordo com a variação dos parâmetros do modelo (ξ , Bi_m).

Sobre a aproximação da solução pelo primeiro termo do somatório é possível concluir que para valores baixos de Biot ($Bi_m = 0.1$) ou valores altos de remoção, é possível utilizar apenas o primeiro termo do somatório para aproximar a solução analítica; entretanto, é preferível o uso de quantos termos forem necessários para atingir um grau de tolerância no erro de cálculo do somatório.

Da comparação entre a solução analítica com isoterma linear e o modelo de HSDM com isoterma de Langmuir pode-se afirmar que em valores baixos de $K_L C_{b,0}$, ($K_L C_{b,0} = 10^{-2}$, $K_L C_{b,0} = 10^{-1}$), os dois modelos são relativamente semelhantes; mesmo quando o valor de ξ_H é alto. A explicação revolve em analisar a isoterma de Langmuir que em valores baixos de $K_L C_{b,0}$ se aproxima de uma isoterma linear. Em relação a comparação com o modelo de PVDM, também é observado que a variável mais importante para determinação de uso entre os dois modelos é o valor de $K_L C_{b,0}$, pelo mesmo motivo citado. Isso aponta que em problemas de baixa concentração de soluto, *e.g.* adsorção de micropoluentes, a solução analítica pode ser utilizada sem perdas significativas de precisão.

Ao fim desse trabalho podemos propor alguns pontos para dar continuidade na linha de pesquisa aqui apresentada. Em primeiro lugar, temos a avaliação dos modelos de cinética frente a dados de experimentos realizados em laboratório, tanto para averiguar a validade dos modelos, quanto para avaliar a estimabilidade dos parâmetros necessários para o seu uso. Outra sugestão seria a avaliação de outros métodos numéricos utilizados para resolução do modelo com isoterma não-linear, diferentes do que foi utilizado, o método das

diferenças finitas. Por fim, se faz necessária uma análise mais profunda e sistemática de comparação entre os modelos, o uso de figuras de representação do erro mostraram uma limitação para uma análise mais profunda entre os modelos.

Referências

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables (Dover Books on Mathematics) (English Edition) eBook : Abramowitz, Milton, Stegun, Irene A.: Amazon.com.br: Livros.* [S.l.]: Dover Publications, 2012. Citado na página 48.
- AHLFORS, L. V. *Complex Analysis(3rd Edition)*. McGraw-Hill Education, 1979. ISBN 0070006571. Disponível em: <[https://www.matem.unam.mx/~hector/\[Lars_Ahlfors\]_Complex_Analysis_\(Third_Edition\).pdf](https://www.matem.unam.mx/~hector/[Lars_Ahlfors]_Complex_Analysis_(Third_Edition).pdf)<http://books.google.com/books?vid=ISBN0070006571>https://books.google.com/books?id=2MRuus-5GGoC&q=0070006571&dq=0070006571&hl=en&newbks=1&newbks_redir=1&printsec=frontco>. Citado na página 45.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. ii. kinetics1. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 69, p. 2836–2848, 11 1947. ISSN 15205126. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01203a066>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- COSTA, J. S. da; FAJARDO, A. R. Polypyrrole/stearic acid-coated luffa cylindrica for enhanced removal of sodium diclofenac from water: Batch and continuous adsorption studies. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 389, p. 136084, 2 2023. ISSN 0959-6526. Citado na página 16.
- CRANK, J. *Mathematics of Diffusion*. 2nd revised. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1975. Citado 4 vezes nas páginas 9, 22, 23 e 45.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, Pergamon, v. 33, p. 399–447, 4 2008. ISSN 0079-6700. Citado na página 16.
- DO, D. D. *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (Series on Chem. Engineering)*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1998. v. 2. ISBN 9781860941306, 1860941303. Citado 5 vezes nas páginas 16, 17, 18, 20 e 33.
- GLUECKAUF, E. Theory of chromatography. part 10.—formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 51, p. 1540–1551, 1955. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9555101540>>. Citado na página 25.
- 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*, Institution of Chemical Engineers, v. 109, p. 495–504, 5 2016. ISSN 02638762. Citado 3 vezes nas páginas 16, 18 e 23.
- LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 40, p. 799–807, 1 1985. ISSN 00092509. Citado na página 18.

LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PEREZ, R.; MENDOZA-BARRON, J. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 183, p. 141–151, 2 2012. ISSN 13858947. Citado na página 20.

MIGLIORANZA, G. H. de O. *Soluções analíticas e numéricas para modelos de cinética de adsorção em banho finito*. 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/182374>>. Citado na página 47.

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, Academic Press, v. 385, p. 174–182, 11 2012. ISSN 00219797. Citado na página 18.

OLDHAM, K.; MYLAND, J.; SPANIER, J. *An Atlas of Functions*. [S.l.]: Springer US, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 49, 51, 70, 71 e 73.

QUEIROZ, V. et al. Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling. *Environmental science and pollution research international*, Environ Sci Pollut Res Int, 2022. ISSN 1614-7499. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35015231/>>. Citado 8 vezes nas páginas 17, 19, 21, 22, 25, 26, 33 e 41.

REICHENBERG, D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. iii. kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 75, p. 589–597, 12 1953. ISSN 15205126. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01099a022>>. Citado na página 24.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with lageregreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 306, p. 1138–1142, 12 2016. ISSN 1385-8947. Citado na página 27.

RUTHVEN, D. M. *Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents*. First. John Wiley and Sons, 1985. v. 19. 433 p. ISSN 02552701. ISBN 0471866067. Disponível em: <https://books.google.com/books/about/Principles_of_Adsorption_and_Adsorption.html?hl=pt-BR&id=ElJLAQAIAAJ>. Citado na página 16.

SCHIFF, J. L. *The Laplace Transform*. [S.l.]: Springer New York, 1999. Citado na página 45.

SCHWAAB, M. et al. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 173, p. 179–186, 12 2017. ISSN 0009-2509. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 23, 24 e 41.

APÊNDICE A – Complementos da solução analítica

A.1 limite no centro da partícula

Para o cálculo do limite no centro da partícula partimos da equação:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sqrt{p\eta}^{-\nu} [C_1 I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) - C_2 K_{\nu+1}(\sqrt{p\eta})] \quad (\text{A.1})$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta}^{-\nu} I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) \quad (\text{A.2})$$

para $\nu = -1/2$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta}^{-\nu} I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta} I_{1/2}(\sqrt{p\eta}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

pois $I_{1/2}(0) = 0$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009). Para $\nu = 0$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta}^{-\nu} I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p} I_1(\sqrt{p\eta}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

pois $I_1(0) = 0$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009). Para $\nu = 1/2$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta}^{-\nu} I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{\frac{p}{\eta}} I_{3/2}(\sqrt{p\eta}) \quad (\text{A.5})$$

Utilizou-se a seguinte relação (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009):

$$i_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (\text{A.6})$$

onde i_n é a função modificada de Bessel esférica de primeiro grau. Daí, foi obtido o limite

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{\frac{p}{\eta}} I_{3/2}(\sqrt{p\eta}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{\frac{2}{\pi}} p^{3/4} i_1(\sqrt{p\eta}) = 0 \quad (\text{A.7})$$

pois $i_1(0) = 0$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009). Logo, pôde-se concluir que

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} C_1 \sqrt{p\eta}^{-\nu} I_{\nu+1}(\sqrt{p\eta}) = 0 \quad (\text{A.8})$$

A.2 polo zero

$$G(p) = [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p}) \quad (\text{A.9})$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} G(p) = \lim_{p \rightarrow 0} [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p}) \quad (\text{A.10})$$

Como $\nu + 1 > 0$, temos que $I_{\nu+1}(0) = 0$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009). Logo, o limite ficou

$$\lim_{p \rightarrow 0} G(p) = \lim_{p \rightarrow 0} pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p}) \quad (\text{A.11})$$

(i) $\nu = -1/2$

Dada seguinte relação

$$i_{-n}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{1/2-n}(z) \quad (\text{A.12})$$

onde $i_{-n}(z)$ representa a função esférica de Bessel modificada de segundo grau (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009), o limite foi reescrito como

$$\lim_{p \rightarrow 0} pBi_mI_{-1/2}(\sqrt{p}) = \lim_{p \rightarrow 0} p^{3/4}Bi_m\sqrt{\frac{2}{\pi}}i_{-1}(\sqrt{p}) = 0 \quad (\text{A.13})$$

pois, $i_{-1}(0) = 0$.

(ii) $\nu = 0$

Como $I_0(0) = 1$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009), logo

$$\lim_{p \rightarrow 0} pBi_mI_0(\sqrt{p}) = 0 \quad (\text{A.14})$$

(iii) $\nu = 1/2$ Como $I_1(0) = 0$ (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009), logo

$$\lim_{p \rightarrow 0} pBi_mI_1(\sqrt{p}) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Assim, foi concluído que $p = 0$ é raiz de $G(p)$.

A.3 Resíduo do polo zero

Para o polo igual a zero, foi realizado o cálculo do resíduo separadamente. O cálculo do limite que define o resíduo é

$$\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, 0) = \lim_{p \rightarrow 0} pU(p, \eta)e^{p\tau} \quad (\text{A.16})$$

Substituiu-se no limite a Equação (4.16), que define a solução da equação diferencial parcial, $U(p, \eta)$. Assim, temos que o limite a ser calculado é

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pBi_m}{[2(\nu + 1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + pBi_mI_{\nu}(\sqrt{p})} \frac{I_{\nu}(\sqrt{p}\eta)}{\eta^{\nu}} e^{p\tau} \quad (\text{A.17})$$

Para solução desse limite, foi utilizado a seguinte aproximação da função de Bessel modificada

$$I_{\nu} \rightarrow \frac{(z/2)^{\nu}}{\Gamma(1 + \nu)} \quad z \rightarrow 0 \quad (\text{A.18})$$

com essa aproximação, e utilizando o limite $p \rightarrow 0$ $e^{p\tau} \rightarrow 1$ reescrevemos o resíduo como

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pBi_m}{\frac{[2(\nu+1)\xi Bi_m + p]\sqrt{p}(\sqrt{p}/2)^{\nu+1}}{\Gamma(2+\nu)} + \frac{pBi_m(\sqrt{p}/2)^{\nu}}{\Gamma(1+\nu)}} \frac{(\sqrt{p}\eta/2)^{\nu}}{\eta^{\nu}\Gamma(1 + \nu)} \quad (\text{A.19})$$

ao simplificar essa equação obteve-se

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{Bi_m}{[2(\nu + 1)\xi Bi_m + p] \frac{\Gamma(1+\nu)}{2\Gamma(2+\nu)} + Bi_m} = \frac{1}{1 + (\nu + 1)\xi \frac{\Gamma(1+\nu)}{\Gamma(2+\nu)}} \quad (\text{A.20})$$

sendo a fórmula de recorrência para função gamma $\Gamma(\nu + 1) = \nu\Gamma(\nu)$, chegou-se finalmente em

$$\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, 0) = \frac{1}{1 + \xi} \quad (\text{A.21})$$

A.4 Resíduo nos polos diferentes de zero

Como apresentado anteriormente para obtenção da inversa de Laplace, os resíduos devem ser calculados. Onde os polos são distintos de zero, foi necessário o cômputo da derivada primeira do denominador da Equação (4.16), pois a expressão do resíduo nos casos de polo diferente de zero é dada pela Equação (4.21). Primeiramente, utilizou-se a regra da cadeia, assim obteve-se a seguinte expressão de $G'(p)$, derivada primeira de $G(p)$.

$$\begin{aligned} G'(p) = I_{\nu+1}(\sqrt{p}) & \frac{d[2(\nu + 1)\xi Bi_m\sqrt{p} + p^{3/2}]}{dp} \\ & + [2(\nu + 1)\xi Bi_m\sqrt{p} + p^{3/2}] \frac{dI_{\nu+1}(\sqrt{p})}{dp} \\ & + Bi_mI_{\nu}(\sqrt{p}) \frac{dp}{dp} + pBi_m \frac{dI_{\nu}(\sqrt{p})}{dp} \quad (\text{A.22}) \end{aligned}$$

A derivada da função de Bessel modificada de primeira ordem é dada pelas seguintes relações (OLDHAM; MYLAND; SPANIER, 2009)

$$\frac{dI_{\nu+1}(z)}{dz} = I_{\nu}(z) - \frac{\nu}{z}I_{\nu+1}(z) \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{dI_{\nu}(z)}{dz} = I_{\nu+1}(z) + \frac{\nu}{z}I_{\nu}(z) \quad (\text{A.24})$$

logo

$$\begin{aligned} G'(p) = I_{\nu+1}(\sqrt{p}) & \frac{2(\nu+1)\xi Bi_m + 3p}{2\sqrt{p}} \\ & + \frac{2(\nu+1)\xi Bi_m \sqrt{p} + p^{3/2}}{2\sqrt{p}} \left(I_{\nu}(\sqrt{p}) - \frac{\nu+1}{\sqrt{p}} I_{\nu+1}(\sqrt{p}) \right) \\ & + Bi_m I_{\nu}(\sqrt{p}) + \frac{\sqrt{p} Bi_m}{2} \left(I_{\nu+1}(\sqrt{p}) + \frac{\nu}{\sqrt{p}} I_{\nu}(\sqrt{p}) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Em seguida, foi posto em evidência as funções $I_{\nu}(\sqrt{p})$ e $I_{\nu+1}(\sqrt{p})$

$$\begin{aligned} G'(p) = [p(Bi_m - \nu + 2) - 2\nu(\nu+1)\xi Bi_m] & \frac{I_{\nu+1}(\sqrt{p})}{2\sqrt{p}} \\ & + [2(\nu+1)\xi Bi_m + p + Bi_m(\nu+2)] \frac{I_{\nu}(\sqrt{p})}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

A Equação (A.26) representa a derivada primeira, aplicando essa expressão aos polos p_n teríamos obtido $G'(p_n)$, necessária para o resíduo da integração da inversa de Laplace. Entretanto, utilizando manipulação algébrica foi possível simplificar ainda mais a expressão $G'(p_n)$. Notou-se que $G(p_n)$, equação característica da equação diferencial, deve ser igual a zero logo

$$[2(\nu+1)\xi Bi_m + p_n] \sqrt{p_n} I_{\nu+1}(\sqrt{p_n}) + p_n Bi_m I_{\nu}(\sqrt{p_n}) = 0 \quad (\text{A.27})$$

daí, foi obtido

$$I_{\nu+1}(\sqrt{p_n}) = -\frac{\sqrt{p_n} Bi_m I_{\nu}(\sqrt{p_n})}{2(\nu+1)\xi Bi_m + p_n} \quad (\text{A.28})$$

Essa equação foi então substituída em $G'(p_n)$. Por conseguinte obteve-se

$$\begin{aligned} G'(p_n) = [2\nu(\nu+1)\xi Bi_m^2 - p_n Bi_m(Bi_m - \nu + 2)] & \frac{I_{\nu}(\sqrt{p_n})}{4(\nu+1)\xi Bi_m + 2p_n} \\ & + [2(\nu+1)\xi Bi_m + p_n + Bi_m(\nu+2)] \frac{I_{\nu}(\sqrt{p_n})}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

colocou-se em evidência $I_\nu(\sqrt{p_n})$, concluindo em

$$G'(p_n) = \frac{p_n^2 + p_n Bi_m [4\xi(\nu + 1) + 2\nu - Bi_m] + 4\xi(1 + \xi) Bi_m^2 (\nu + 1)^2}{4(\nu + 1)\xi Bi_m + 2p_n} I_\nu(\sqrt{p_n}) \quad (\text{A.30})$$

A Equação (A.30) foi, por fim, incorporada a Equação (4.21), assim como a Equação (4.17). Logo, o resultado para os resíduos de polo não nulo, $\text{Res}(U(p, \eta)e^{p\tau}, p_n)$, é

$$\frac{2Bi_m [2(\nu + 1)\xi Bi_m + p_n]}{p_n^2 + p_n Bi_m [4\xi(\nu + 1) + 2\nu - Bi_m] + 4\xi(1 + \xi) Bi_m^2 (\nu + 1)^2} \frac{I_\nu(\sqrt{p_n}\eta)}{I_\nu(\sqrt{p_n})} \eta^{-\nu} e^{p_n\tau} \quad (\text{A.31})$$

A.5 Solução da fase *bulk*

Tendo a solução da equação diferencial parcial, Equação (4.25), foi possível calcular a solução da equação diferencial ordinária. Isolando a função v na condição de contorno da superfície da partícula, foi obtido:

$$v = u|_{\eta=1} + \frac{1}{Bi_m} \left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (\text{A.32})$$

Da Equação (4.25), temos que a derivada primeira avaliada em $\eta = 1$ vale:

$$\frac{d(z^{-\nu} J_\nu(z))}{dz} = -z^{-\nu} J_{\nu+1}(z) \quad (\text{A.33})$$

Com essa expressão foi possível chegar à derivada primeira avaliada em $\eta = 1$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = - \sum_{n=1}^{\infty} b_n \gamma_n \frac{J_{\nu+1}(\gamma_n)}{J_\nu(\gamma_n)} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (\text{A.34})$$

Como a Equação (A.34) apresenta a razão $J_{\nu+1}(\gamma_n)/J_\nu(\gamma_n)$, foi utilizada a equação característica

$$\frac{J_{\nu+1}(\gamma_n)}{J_\nu(\gamma_n)} = \frac{\gamma_n Bi_m}{\gamma_n^2 - 2(\nu + 1)\xi Bi_m} \quad (\text{A.35})$$

para reescrever a derivada primeira como

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{\gamma_n^2 Bi_m}{2(\nu + 1)\xi Bi_m - \gamma_n^2} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (\text{A.36})$$

em seguida substituiu-se essa expressão na Equação (A.32)

$$v = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n e^{-\gamma_n^2 \tau} + \frac{1}{Bi_m} \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{\gamma_n^2 Bi_m}{2(\nu + 1)\xi Bi_m - \gamma_n^2} e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (\text{A.37})$$

Sendo b_n dado pela Equação (4.26), podemos reescrever v como:

$$v(\tau) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\gamma_n^2 \tau} \quad (\text{A.38})$$

onde c_n é definido por

$$c_n = \frac{4(\nu + 1)\xi Bi_m^2}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m [Bi_m - 2\nu - 4\xi(\nu + 1)] + 4\xi(1 + \xi) Bi_m^2 (\nu + 1)^2} \quad (\text{A.39})$$

APÊNDICE B – Aproximações com série de Taylor

Aqui são apresentadas as aproximações da derivada primeira e da derivada segunda de uma função genérica f , em um ponto i , ou seja, a aproximação de $f'(i)$ e $f''(i)$. Essas aproximações são utilizadas em métodos numéricos, como o método de diferenças finitas. O valor h define a perturbação na série de Taylor com finalidade de gerar as aproximações das derivadas, o valor da perturbação permite a avaliação da ordem de precisão da aproximação. Para uma notação mais clara utiliza-se a seguinte simplificação: $f(i + nh) = f_{i+n}$, sendo n um número inteiro.

B.1 Aproximações de ordem h^2

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

B.2 Aproximações de ordem h^4

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

APÊNDICE C – Código-fonte da solução analítica em FORTRAN90

```

1 ! Solutions for the Diffusion differential equation
2 module batch
3 implicit none
4 integer, parameter :: dp = kind(1.d0)
5 contains
6 function batch_particle_average(t, bi, a, s, eps) result(u)
7     real(dp), intent(in) :: t(:)
8     real(dp), intent(in) :: bi, a
9     integer, intent(in) :: s
10    real(dp), intent(in) :: eps
11
12    real(dp) :: u(size(t))
13    real(dp), parameter :: PI = 4.0d0*atan(1.d0)
14    real(dp) :: g, g_old, bn, nu
15    real(dp) :: term(size(t))
16    integer :: n
17
18    nu = real(s-1, dp)/2.0_dp
19    u = 1.0_dp/(1.0_dp + a)
20    g = 0
21
22    do n = 1, 100
23
24        if (bi>0 .or. a>0) then
25            g_old = g
26            g = next_root(g_old, bi, a, s, eps)
27
28            if (a == 0) then
29                bn = -2*bi/(g**2 + bi*(bi - 2*nu))
30            else if (bi == -1) then
31                bn = 4*(nu+1)*a/(g**2 + 4*a*(1+a)*(1+nu)**2)
32            else if (a > 0 .and. bi > 0) then
33                bn = 2*bi*(2*(nu+1)*a*bi - g**2)/(g**4 + g**2*bi*&
34                (bi-4*a*(nu+1) - 2*nu) + 4*a*(1 + a)*bi**2*(nu + 1)**2)
35            end if
36
37            select case(s)
38            case(0)
39                term = bn * tan(g)/g * exp(-g**2 * t)
40            case(1)

```

```

41         term = bn * bessel_j1(g)/(g*bessel_j0(g)) * exp(-g**2 *
    t)
42         case(2)
43         term = bn * (1.0_dp/g**2 - 1.0_dp/(g*tan(g))) * exp(-g
**2 * t)
44         case default
45         return
46         end select
47
48     else if (bi == -1 .and. a == 0) then
49         select case(s)
50         case(0)
51             g = (2*n-1)*PI/2
52         case(1)
53             g = next_root(g_old, bi, a, s, eps)
54         case(2)
55             g = n*PI
56         case default
57             return
58         end select
59
60         bn = real(-2*((-1)**(s+1))**(n+1), dp)/g
61
62         select case(s)
63         case(0)
64             term = bn * sin(g)/g * exp(-g**2 * t)
65         case(1)
66             term = bn * bessel_j1(g)/(g) * exp(-g**2 * t)
67         case(2)
68             term = bn * (1.0_dp/g**2 - cos(g)/g ) * exp(-g**2 * t)
69         case default
70             return
71         end select
72
73     else
74         return
75     end if
76
77     u = u + term
78     if (sqrt(norm2(term)) < eps .and. n>50) exit
79 end do
80 where(t==0) u = 0
81 return
82 end function batch_particle_average
83
84 function batch_particle(x, t, bi, a, s, eps) result(u)
85     real(dp), intent(in) :: x(:)

```



```

86  real(dp), intent(in) :: t (:)
87  real(dp), intent(in) :: bi, a
88  integer, intent(in) :: s
89  real(dp), intent(in) :: eps
90
91  real(dp) :: u(size(x), size(t))
92  real(dp), parameter :: PI = 4.0d0*atan(1.d0)
93  real(dp) :: g, g_old, bn, nu
94  real(dp) :: term(size(x))
95  integer :: n, i
96
97  nu = real(s-1, dp)/2.0_dp
98  u = 1.0_dp/(1.0_dp + a)
99  g = 0
100
101  do n = 1, 100
102      if (bi>0 .or. a>0) then
103          g_old = g
104          g = next_root(g_old, bi, a, s, eps)
105
106          if (a == 0) then
107              bn = -2*bi/(g**2 + bi*(bi - 2*nu))
108          else if (bi == -1) then
109              bn = 4*(nu+1)*a/(g**2 + 4*a*(1+a)*(1+nu)**2)
110          else if (a > 0 .and. bi > 0) then
111              bn = 2*bi*(2*(nu+1)*a*bi - g**2)/(g**4 + g**2*bi*&
112                  (bi-4*a*(nu+1) - 2*nu) + 4*a*(1 + a)*bi**2*(nu + 1)
113          **2)
114          end if
115
116          do i = 1, size(t)
117              if (t(i)==0) then
118                  u(:,i) = 0
119                  term = 0
120              else
121                  select case(s)
122                  case(0)
123                      term = bn * cos(g*x)/cos(g) * exp(-g**2 * t(i))
124                  case(1)
125                      term = bn * bessel_j0(g*x)/bessel_j0(g) * exp(-
126                      g**2 * t(i))
127                  case(2)
128                      where(x/=0)
129                          term = bn * sin(g*x)/(x*sin(g)) * exp(-g**2
130                          * t(i))
131                      elsewhere
132                          term = bn * g/sin(g) * exp(-g**2 * t(i))

```

```

130             elsewhere
131             case default
132             return
133             end select
134
135             u(:,i) = u(:,i) + term
136         end if
137     end do
138
139     else if (bi == -1 .and. a == 0) then
140         select case(s)
141         case(0)
142             g = (2*n-1)*PI/2
143         case(1)
144             g = next_root(g_old, bi, a, s, eps)
145         case(2)
146             g = n*PI
147         case default
148             return
149         end select
150
151         bn = real(-2*((-1)**(s+1))**(n+1), dp)/g
152
153         do i = 1, size(t)
154             if (t(i)==0) then
155                 u(:,i) = 0
156                 term = 0
157             else
158                 select case(s)
159                 case(0)
160                     term = bn * cos(g*x) * exp(-g**2 * t(i))
161                 case(1)
162                     term = bn * bessel_j0(g*x)/bessel_j1(g) * exp(-
163 g**2 * t(i))
164                 case(2)
165                     where(x/=0)
166                         term = bn * sin(g*x)/x * exp(-g**2 * t(i))
167                     elsewhere
168                         term = bn * g * exp(-g**2 * t(i))
169                     elsewhere
170                 case default
171                     return
172                 end select
173
174                 u(:,i) = u(:,i) + term
175             end if
176         end do

```

```

176         else
177             return
178         end if
179
180         if (sqrt(norm2(term)) < eps .and. n > 50) exit
181     end do
182
183     return
184 end function batch_particle
185
186 function batch_bulk(t, bi, a, s, eps) result(v)
187     real(dp), intent(in) :: t(:)
188     real(dp), intent(in) :: bi, a
189     integer, intent(in) :: s
190     real(dp), intent(in) :: eps
191
192     real(dp) :: v(size(t))
193     real(dp) :: term(size(t))
194     real(dp) :: g, g_old, cn, nu
195     integer :: n
196
197     if (a==0) then
198         v = 1
199     else
200         nu = float(s-1)/2.0
201         g = 0
202         v = 1.0_dp/(1.0_dp + a)
203
204         do n = 1, 100
205             g_old = g
206             g = next_root(g_old, bi, a, s, eps)
207
208             if (bi == -1) then
209                 cn = 4*(nu+1)*a/(g**2 + 4*a*(1+a)*(nu+1)**2)
210             else
211                 cn = 4.*(nu+1.)*a* bi**2 /(g**4 + g**2*bi*(bi-4.*a*(nu
+1.) &
212                 - 2.*nu) + 4.*a*(1. + a)*bi**2*(nu + 1.)**2)
213             end if
214
215             term = cn * exp(-g**2 * t)
216             v = v + term
217             if (sqrt(norm2(term)) < eps .and. n > 50) exit
218         end do
219         where(t==0) v = 1
220     end if
221

```

```

222     return
223 end function batch_bulk
224
225 real(dp) function next_root(g_old, bi, a, s, eps)
226     real(dp), intent(in) :: bi, a, eps, g_old
227     integer, intent(in) :: s
228
229     real(dp) :: del, b, b0, c, g
230
231     b0 = g_old
232     do
233         b0 = b0 + 0.1_dp
234         b = b0
235         do
236             c = b + 0.01_dp
237             if (f(b, bi, a, s)*f(c, bi, a, s) < 0) exit
238             b = c
239         end do
240         g = c
241         do
242             ! Newton-Raphson Method
243             del = -f(g, bi, a, s)/df(g, bi, a, s)
244             g = g + del
245             if(abs(del) < eps) exit
246         end do
247         if(g-g_old > eps) exit
248     end do
249     next_root = g
250     return
251 end function next_root
252
253 real(dp) function f(g, bi, a, s)
254     real(dp), intent(in) :: bi, a, g
255     integer, intent(in) :: s
256
257     if (a>0 .and. bi>0) then
258         select case(s)
259             case(0)
260                 f = (1 - a*bi/g**2)*sin(g) - bi/g*cos(g)
261             case(1)
262                 f = (1 - 2*a*bi/g**2)*bessel_j1(g) - bi/g*bessel_j0(g)
263             case(2)
264                 f = (3*a*bi/g**3 + (bi-1)/g)*sin(g) + (1 - 3*a*bi/g**2)*cos(
265 g)
266             case default
267                 return
268         end select

```

```

268
269     else if (bi== -1) then
270         select case (s)
271             case (0)
272                 f = a/g*sin(g) + cos(g)
273             case (1)
274                 f = 2*a/g*bessel_j1(g) + bessel_j0(g)
275             case (2)
276                 f = (1 + 3*a/g**2)*sin(g) - 3*a/g*cos(g)
277             case default
278                 return
279         end select
280
281     else if (a==0) then
282         select case (s)
283             case (0)
284                 f = sin(g) - bi/g * cos(g)
285             case (1)
286                 f = bessel_j1(g) - bi/g*bessel_j0(g)
287             case (2)
288                 f = (bi - 1)/g*sin(g) + cos(g)
289             case default
290                 return
291         end select
292
293     else if (a==0 .and. bi== -1 .and. s==1) then
294         f = bessel_j0(g)
295     else
296         return
297     end if
298 end function
299
300 real(dp) function df(g, bi, a, s)
301     real(dp), intent(in) :: bi, a, g
302     integer, intent(in) :: s
303
304     if (a>0 .and. bi>0) then
305         select case (s)
306             case (0)
307                 df = (bi/g + 2*a*bi/g**3)*sin(g) + (1+bi*(1-a)/g**2)*cos(g)
308             case (1)
309                 df = (1-2*a*bi/g**2)*(bessel_j0(g)-bessel_j1(g)/g) + &
310                     (4*a*bi/g**3 + bi/g)*bessel_j1(g) + bi/g**2 *bessel_j0(g
311 )
312             case (2)
313                 df = (-9*a*bi/g**4 + (3*a*bi-bi+1)/g**2 - 1)*sin(g)+(9*a*bi/
314 g**3 + (bi-1)/g)*cos(g)

```

```
313     case default
314         return
315     end select
316
317     else if (bi == -1) then
318         select case(s)
319         case(0)
320             df = a/g*cos(g) - (1-a/g**2)*sin(g)
321         case(1)
322             df = 2*a/g*bessel_j0(g) - (1 + 4*a/g**2)*bessel_j1(g)
323         case(2)
324             df = (1 + 6*a/g**2)*cos(g) + (3*a/g-6*a/g**3)*sin(g)
325         case default
326             return
327         end select
328
329     else if (a==0) then
330         select case(s)
331         case(0)
332             df = (1+bi/g**2)*cos(g) + bi/g*sin(g)
333         case(1)
334             df = (1 + bi/g**2)*bessel_j0(g) + (bi-1)/g*bessel_j1(g)
335         case(2)
336             df = (bi - 1)/g*cos(g) + ((bi-1)/g - 1)*sin(g)
337         case default
338             return
339         end select
340
341     else if (a==0 .and. bi==-1 .and. s==1) then
342         df = -bessel_j1(g)
343     else
344         return
345     end if
346 end function
347
348 end module batch
```

APÊNDICE D – Artigo submetido para publicação

Generalisation and evaluation of the analytical solution of intraparticle diffusion models in finite batch adsorption

Gabriel Miglioranza Marcio Schwaab*

G. Miglioranza, M. Schwaab

Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rua Ramiro Barcelos, 2777 - Prédio 22202, Porto Alegre, RS, 90035-007, Brasil.

Email Address: schwaab@ufrgs.br

Keywords: *adsorption kinetics, mass transfer, analytical solution, Laplace transform, phenomenological models*

In this paper, a detailed description of particle adsorption/diffusion model in batch systems is presented. The phenomenological equations are based on a mechanism combining mass transfer by convection from bulk phase to particle surface, intraparticle mass diffusion and equilibrium adsorption processes. The change of bulk and particle concentration were modelled through differential mass balance equations, leading to a system of one ordinary differential equation and one partial differential equation, with initial and boundary conditions. When adsorption equilibrium follows a linear relationship, this system of equations can be solved by the Laplace transform method and a generalized analytical solution was obtained. Then, this generalized analytical solution was written specifically for each of the traditional particle shapes: slab, cylinder, and sphere. A typical simplification usually possible for long periods was also evaluated. Finally, this analytical solution was evaluated through several simulations in different batch conditions and compared to simulated experimental data, showing the capability of this analytical solution to predict batch adsorption processes when concentration is lower than a critical value.

1 Introduction

Adsorption is a phenomena widely employed in industrial processes, particularly in the separation and drying of gases and liquids, using porous adsorbents, such as zeolites and activated carbon [1-3]. Nowadays, the study and development of adsorbent materials remain relevant, mainly due to the various applications of this technology in environmental processes, like pollutant and drug removal from liquid effluents [4-7].

Generally, the evaluation of an adsorbent for use in pollutant removal processes from liquid effluents is initiated by batch experiments, where the adsorption kinetics and adsorption equilibrium are evaluated. Briefly, in this experiment the adsorbent material is immersed in a liquid solution containing the solute of interest and the process ends when the system reaches to equilibrium, that is, the bulk concentration stops varying over time. In this stage, the effects of some variables on adsorption kinetics and equilibrium can be evaluated, such as adsorbate and adsorbent dosage, batch volume, pH, temperature [8-10]. The experimental data measured at equilibrium conditions are useful to provide information about the maximum adsorption capacity of an specific adsorbent. This information is usually interpreted with the help of adsorption isotherm models, such as Linear (Henry Law), Langmuir, Freundlich, Sips, among many others equilibrium models [2-4,11].

By the other side, the experimental data measured at transient state is useful to provide information about the kinetics of adsorbate removal from bulk phase. This process involves convective mass transfer of the solute from bulk phase to the external surface of the adsorbent particle, followed by intraparticle mass transfer by diffusion of solute, that can be in the fluid phase inside particle porous and on the surface of the particle porous, after solute adsorption. The intrinsic adsorption kinetics (transfer from fluid phase onto solid surface) in porous particles is usually a step much faster than mass transport by diffusion and usually it can be assumed that local equilibrium conditions are achieved instantaneously [3,12]. In order to support the evaluation of the kinetic data, there are available some phenomenological models based on mass transport phenomena: (i) Pore Volume and Surface Diffusion Model (PVSDM), when mass transfer by diffusion in fluid confined within particle porous and on the surface of particle porous are considered; (ii) Pore Volume Diffusion Model (PVDM), when only mass transfer by diffusion in fluid confined in particle porous is considered; (iii) Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM) when only mass transfer by diffusion on the solid porous surface are considered (sometimes this model is referred

1 as Surface Diffusion Model, SMD) [13-16]. In these three models, external resistance to convective mass
2 transfer can be considered or discarded; in this latter case, the concentration at the external surface of
3 the adsorbent particle is considered equal to the bulk phase concentration.

4 These three phenomenological models consist of a partial differential equation that describes the varia-
5 tion of concentration within the particle as a function of time and position. It is also necessary an ordi-
6 nary differential equation that describes the variation of bulk concentration over time. These models can
7 be simplified by considering bulk concentration constant over time, which is generally an unsuitable as-
8 sumption because it is only true for batches with exceptionally large volume, that is, infinite baths [12].
9 Additionally, some simplified phenomenological models that can be found are (iv) Linear Driving Force
10 (LDF) model, that considers an average of concentration inside particle and mass transfer kinetics is
11 proportional to the difference between concentration at the external particle surface and the average par-
12 ticle concentration [17-19]; (v) External Mass Transfer Model (EMTM) that only considers external re-
13 sistance to mass transfer [20-21]. These last two simplified models avoid the solution of the partial dif-
14 ferential equation but can lead to model predictions that could not be in accordance with the observed
15 behaviour of batch adsorption experiments [12].

16 One can also find in the literature several different kinetic models that are usually considered to describe
17 batch adsorption data, such as Lagergren's Pseudo First Order and Pseudo Second Order models, Frac-
18 tional Order model, Weber and Moris Intraparticle Diffusion model, Boyd-Reichenberg Diffusion model,
19 Elovich model [12, 19]. Although these models can even be based on some phenomenological concepts,
20 the hypotheses considered are extremely weak and not in concordance with the experimental conditions;
21 consequently, the phenomenological and quantitative information obtained from these models can be
22 completely meaningless.

23 Despite the complexity, phenomenological models should be preferred when physical consistency for the
24 results and parameters with well-defined physical interpretations are desired. Although phenomenolog-
25 ical models based on intraparticle mass transfer led to a partial differential equation that usually does
26 not have an analytical solution, nowadays there are numerical methods implemented in different com-
27 puter software that allows the solution of these equations. Fortunately, when adsorption isotherm is Lin-
28 ear, that is, adsorption equilibrium follows the Henry Law, even this complex system of partial and ordi-
29 nary differential equations has an analytical solution. However, this analytical solution is rarely consid-
30 ered and usually external resistance to mass transfer is not considered [3, 22]. Furthermore, although a
31 Linear isotherm is an approximation valid only when solute concentrations are low, emerging pollutants
32 are present in liquid bodies at low concentration, which are in accordance with the criterium that allows
33 the use of a Linear isotherm [23-24].

34 In this work, the Laplace transformation was used to solve the mathematical model external and inter-
35 nal resistances to mass transfer, and considering a Linear adsorption isotherm. It was considered an in-
36 version procedure based on the method of residues, leading to a generalized analytical solution without
37 an direct definition of the particle geometry. This generalized analytical solution was rewritten for each
38 of the traditional particle shapes: slab, cylinder, and sphere. A typical simplification usually possible for
39 long periods was evaluated. Finally, this analytical solution was evaluated through several simulations in
40 different batch conditions and compared to simulated experimental data, showing the capability of this
41 analytical solution to predict the kinetic behaviour of batch adsorption processes that operate at low
42 concentration levels.

53 2 Phenomenological Modelling

54 The phenomenological models that describe the kinetics of adsorption process in porous particles are
55 usually based on solute convection from bulk phase to the external surface of the adsorbent particle, fol-
56 lowed by intraparticle diffusion and solute adsorption onto internal surface of particle pores. Intraparti-
57 cle diffusion can have two contribution: mass transfer in the pore volume and, once solute is adsorbed,
58 mass transfer through surface diffusion [13]. Furthermore, unidimensional diffusion is usually considered
59 and the internal concentrations are considered function of time and just one spatial direction, that is ra-
60

1 dial direction for cylindrical and spherical particle, and the smallest dimension of a flat particle.
 2 Considering that inside the adsorbent particle the mass transfer rate is much lower than local adsorption
 3 kinetics, it can be assumed that equilibrium conditions are reached instantaneously; then, the fluid phase
 4 concentration inside particle and adsorbed concentration can be related through an equilibrium model,
 5 that is, an adsorption isotherm.

7 In a batch system, bulk phase concentration, C_b varies along the time according to Equation (1), where
 8 V_b is the bulk phase volume, M is the adsorbent mass, ρ_p is the particle density and $\frac{S+1}{R}$ is the ratio be-
 9 tween particle external area and volume, where S is related to the particle shape: S is equal to 0 for flat
 10 particles, 1 for long cylinders and 2 for spheres.

$$13 \quad V_b \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{\rho_p} \frac{S+1}{R} J|_{r=R} \quad (1)$$

16 The mass transfer flux $J|_{r=R}$ can be computed considering the convective flux, Equation (2), where k_m
 17 is the convective mass transfer coefficient and C_s is the fluid concentration close to particle surface.

$$19 \quad J|_{r=R} = k_m (C_b - C_s) \quad (2)$$

21 It also can be computed considering the intraparticle diffusion flux at particle surface, Equation (3), where
 22 ε_p is the particle porosity, D_p and D_s are the mass transfer diffusion coefficients in pore volume and on
 23 particle surface and C_p and q are the concentration in the pore volume and on pore surface.

$$26 \quad J|_{r=R} = \varepsilon_p D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3)$$

29 It is important to notice that with respect to the intraparticle diffusion process, slightly different phe-
 30 nomenological models can be derived from these initial statements, depending on the relative importance
 31 of pore volume and surface diffusion rates, as presented in the following sections. Furthermore, the de-
 32 tailed development of all equations presented here can be found in the Supporting Information.

35 2.1 PVSDM - Pore Volume and Surface Diffusion Model

37 This model takes into account both pore volume and surface diffusion rates, as shown in Equation (15),
 38 where C_p and q are the concentrations in the pore volume and on particle surface, ε_p and ρ_p are the poros-
 39 ity and density of the particle. Finally, t stands for time and r , that is in the range $[0, R]$, stands for the
 40 radial coordinate for cylindrical and spherical particles with R being the particle radius; for flat parti-
 41 cles, r stands for one of the coordinates of slab particles with R being half of its thickness. Furthermore,
 42 the value of S is also related to the particle shape: S is equal to 0 for slabs, 1 for long cylinders and 2
 43 for spheres.

$$47 \quad \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \rho_p D_s \frac{1}{r^S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4)$$

50 Considering that inside the adsorbent particle the rate of mass transfer is much lower than local adsorp-
 51 tion kinetics, it can be assumed that the equilibrium condition is reached instantaneously, and q and C_p
 52 can be related through the adsorption isotherm equation (Equation (5)), that is, q is a function of C_p .

$$55 \quad q = q_e(C_p) \quad (5)$$

57 In order to solve Equation (4), an initial condition and two boundary conditions are necessary. Usually,
 58 in the beginning of the process, the concentration inside particle is null. In the particle center (at $r = 0$),
 59 the symmetry condition is considered and on the external surface (at $r = R$) the intraparticle diffu-
 60 sion and external convective fluxes of mass transfer are equal. Due to continuity of the fluid phase, C_s
 61 is equal to $C_p|_{r=R}$. Then, the set of equations that defines the PVSDM are presented in Equation (6).

$$\begin{cases}
\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \left(\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q_e}{\partial C_p} \Big|_{r=R} \right) \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} \\
\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q_e}{\partial C_p}}{\varepsilon_p + \rho_p \frac{\partial q_e}{\partial C_p}} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{\rho_p D_s \frac{\partial^2 q_e}{\partial C_p^2}}{\varepsilon_p + \rho_p \frac{\partial q_e}{\partial C_p}} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)^2 \\
C_b|_{t=0} = C_{b0} \\
C_p|_{t=0} = 0 \\
\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\
\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q_e}{\partial C_p} \Big|_{r=R}} (C_b - C_p|_{r=R}) \\
q = q_e(C_p)
\end{cases} \quad (6)$$

2.2 PVDM - Pore Volume Diffusion Model

This model is obtained by neglecting the surface diffusion, that is, the rate of surface diffusion is much lower than pore volume diffusion. PVDM can be obtained easily by considering $D_s = 0$ in Equation (6), as shown in Equation (7).

$$\begin{cases}
\frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b \rho_p} \frac{S+1}{R} \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} \\
\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + \rho_p \frac{\partial q_e}{\partial C_p}} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{S}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \\
C_b|_{t=0} = C_{b0} \\
C_p|_{t=0} = 0 \\
\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\
\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_m}{\varepsilon_p D_p} (C_b - C_p|_{r=R}) \\
q = q_e(C_p)
\end{cases} \quad (7)$$

2.3 SDM - Surface Diffusion Model

This model is also known as Homogeneous Surface Diffusion Model, HSDM, and considers that adsorbent particle is a homogeneous solid particle without pores. Adsorption equilibrium takes place only at external particle surface and adsorbed molecules diffuse into the solid particle. SDM can be obtained from Equation (7) considering the particle porosity, $\varepsilon_p = 0$, as shown in Equation (8). Furthermore, since there is no fluid phase inside the particle, this equation is rewritten considering q instead of C_p and adsorption equilibrium is considered at external particle surface between fluid phase concentration, C_s and adsorbed concentration at external surface, $q|_{r=R}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_b}{dt} = -\frac{M}{V_b} \frac{S+1}{R} D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ \frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{S}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \\ C_b|_{t=0} = C_{b0} \\ q|_{t=0} = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_m}{\rho_p D_s} (C_b - C_s) \\ q|_{r=R} = q_e(C_s) \end{array} \right. \quad (8)$$

It is interesting to notice that at external surface a system with two equations (the last two equations from set of Equations (8)) with two unknowns, C_s and $q|_{r=R}$.

2.4 Dimensionless Variables

Writing equations using dimensionless variables is helpful to solve these equations and also helps the evaluation of models in terms of variables that are independent of physical units. In order to do this, the following dimensionless concentrations v , u and u_q , where C_{b0} is the initial bulk concentration and q_0 is an hypothetical adsorbed concentration that would be at equilibrium with C_{b0} , and it is computed using the adsorption isotherm equation.

$$v = \frac{C_b}{C_{b0}} \quad (9)$$

$$u = \frac{C_p}{C_{b0}} \quad (10)$$

$$u_q = \frac{q}{q_0} \quad (11)$$

Furthermore, dimensionless spatial coordinate η and dimensionless time τ , also known as the Fourier number, are defined according to Equations (12) and (13), where D_{app} is the apparent diffusion coefficient defined in Equation (14).

$$\eta = \frac{r}{R} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{D_{app} t}{R^2} \quad (13)$$

$$D_{app} = \frac{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{\tau=0}}{\varepsilon_p + \rho_p \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{\tau=0}} \quad (14)$$

Equation (7) is then rewritten with these dimensionless variable as can be seen in Equation (15), where Bi_m is the Biot number for mass transfer and ξ is the mass capacity factor [19], defined in Equations (16) and (17). Furthermore, ψ , λ and θ are additional dimensionless variables that are defined in Equations (18), (19) and (20).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi\lambda \Big|_{\eta=1} \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \\ \frac{\partial u}{\partial \tau} = \psi \left[\lambda \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} \right) + \theta \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)^2 \right] \\ v|_{\tau=0} = 1 \\ u|_{\tau=0} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = \frac{Bi_m}{\lambda|_{\eta=1}} (v - u|_{\eta=1}) \\ u_q = \frac{q_e (C_{b0} u)}{q_0} \end{array} \right. \quad (15)$$

$$Bi_m = \frac{k_m R}{D_{app} \left(\varepsilon_p + \rho_p \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{\tau=0} \right)} \quad (16)$$

$$\xi = \frac{M}{V_b \rho_p} \left(\varepsilon_p + \rho_p \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{\tau=0} \right) \quad (17)$$

$$\psi = \frac{\varepsilon_p + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{t=0}}{\varepsilon_p + \rho_p \frac{q_{b,0}}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} = \frac{1 + \frac{\rho_p q_{b,0}}{\varepsilon_p C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{t=0}}{1 + \frac{\rho_p q_{b,0}}{\varepsilon_p C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \quad (18)$$

$$\lambda = \frac{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{q_0}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{q_0}{C_{b,0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{t=0}} = \frac{1 + \frac{\rho_p D_s}{\varepsilon_p D_p} \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}}{1 + \frac{\rho_p D_s}{\varepsilon_p D_p} \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u} \Big|_{t=0}} \quad (19)$$

$$\theta = \frac{\rho_p D_s \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2}}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} = \frac{\frac{\rho_p D_s}{\varepsilon_p D_p} \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial^2 u_q}{\partial u^2}}{1 + \frac{\rho_p D_s}{\varepsilon_p D_p} \frac{q_0}{C_{b0}} \frac{\partial u_q}{\partial u}} \quad (20)$$

The dimensionless model presented in Equation (15) correspond to the model called PDVSM. When surface diffusion is neglected, that is, $D_s = 0$, it is obtained the model called PVDM and, in this case, in Equation (15), $\theta = 0$ and $\lambda = 1$.

However, when SDM is considered, some changes in the dimensionless variables are necessary, since adsorption equilibrium happens only on external particle surface. Also $\varepsilon_p = 0$ for SDM, then Equation (14) becomes $D_{app} = D_s$ and the Biot number, Bi_m , and mass capacity factor, ξ , are rewritten according to Equations (21) and (22).

$$Bi_m = \frac{k_m R C_{b0}}{D_s \rho_p q_0} \quad (21)$$

$$\xi = \frac{M q_0}{V_b C_{b0}} \quad (22)$$

Finally, SDM is written in a dimensionless form according the to following set of equations :

$$\begin{cases}
\frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi \left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \\
\frac{\partial u_q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u_q}{\partial \eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \\
v|_{\tau=0} = 1 \\
u_q|_{\tau=0} = 0 \\
\left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \\
\left. \frac{\partial u_q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \\
u_q = \frac{q_e (C_{b0} u)}{q_0}
\end{cases} \quad (23)$$

2.5 Linear Isotherm

When the adsorption equilibrium in a batch system can be well described by a linear relationship between adsorbed q_e and fluid phase C_e concentrations, as shown in Equation (24) (where K_H is the Henry constant), the PVSDM, PVDM and SDM become mathematically equivalent to each other in the dimensionless form, since $\psi = 1$, $\lambda = 1$ and $\theta = 0$; these models are rewritten in Equation (25). In fact, SDM model should be written in terms of u_q instead of u and keeping in mind that adsorption equilibrium only takes place on external particle surface.

$$q_e = K_H C_e \quad (24)$$

$$\begin{cases}
\frac{dv}{d\tau} = -(S+1)\xi \left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \\
\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{S}{\eta} \frac{\partial u}{\partial \eta} \\
v|_{\tau=0} = 1 \\
u|_{\tau=0} = 0 \\
\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \\
\left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = Bi_m (v - u|_{\eta=1}) \\
u_q = u
\end{cases} \quad (25)$$

The major differences among PVSDM, PVDM and SDM are in the definitions of D_{app} (that is incorporated in the dimensionless time τ), Bi_m and ξ , as shown in Table 1. It is also important to observe that for all models, the changes in the dimensionless bulk concentration v are function of τ , Bi_m and ξ .

2.6 Langmuir Isotherm

The Langmuir Isotherm (Equation (26)) is a non-linear equation for q_e that increases asymptotically up to a maximum value q_m (the first parameter), as C_e increases. The second parameter K_L , in the equilibrium constant of the adsorption/desorption kinetics.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (26)$$

The form of Equation (15) does not change. Furthermore, it can be seen that when C_e tend to zero, the product $q_m K_L$ tends to K_H , the Henry constant of the linear isotherm. Considering this equality, the values of D_{app} , Bi_m and ξ are the same ones presented in Table 1. The values of the dimensionless variables ψ , λ and θ must be computed according to:

$$\psi = \frac{1 + \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon}}{1 + \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon} \frac{1}{(1 + K_L C_{b0} u)^2}} \quad (27)$$

$$\lambda = \frac{1 + \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon} \frac{D_s}{D_p} \frac{1}{(1 + K_L C_{b0} u)^2}}{1 + \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon} \frac{D_s}{D_p}} \quad (28)$$

$$\theta = \frac{-2 \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon} \frac{D_s}{D_p} \frac{K_L C_{b0}}{(1 + K_L C_{b0} u)^3}}{1 + \frac{\rho_p K_H}{\varepsilon} \frac{D_s}{D_p} \frac{1}{(1 + K_L C_{b0} u)^2}} \quad (29)$$

Again, it is important to observe that in this case, PVSDM with Langmuir isotherm, the dimensionless bulk concentration v is dependent on τ , ξ , Bi_m , $K_L C_{b0}$, $\frac{\rho_p K_H}{\varepsilon}$ and $\frac{D_s}{D_p}$. When surface diffusion is neglected, the model becomes PVDM and $\theta = 0$ and $\lambda = 1$. But ψ does not change and can be computed with Equation (27). IN this case, PVDM with Langmuir isotherm, the dimensionless bulk concentration v is dependent on τ , ξ , Bi_m , $K_L C_{b0}$ and $\frac{\rho_p K_H}{\varepsilon}$. Finally, in the case of SDM with Langmuir isotherm, only the definitions of Bi_m and ξ must be rewritten considering the Langmuir isotherm, as follows:

$$Bi_{m,L} = \frac{k_m R}{D_s \rho_p K_H} (1 + K_L C_{b0}) \quad (30)$$

$$\xi_L = \frac{M K_H}{V_b} \frac{1}{(1 + K_L C_{b0})} \quad (31)$$

It can be observed that it was added a subscript L , since it is useful to relate these values to Bi_m and ξ definitions in Table 1 for SDM model, as shown in the next two equations:

$$Bi_{m,L} = Bi_m (1 + K_L C_{b0}) \quad (32)$$

$$\xi_L = \frac{\xi}{(1 + K_L C_{b0})} \quad (33)$$

Then, it can also be seen that, for SDM with Langmuir isotherm, the dimensionless bulk concentration v is dependent on τ , ξ , Bi_m and $K_L C_{b0}$.

2.7 Methodology for Model Solutions

The Laplace transformation was used to solve the set of equations presented in Equation (25). In this model, external and internal resistances to mass transfer are considered an also a Linear adsorption isotherm. Once the set of equations are transformed, it was solved and the inversion procedure was done with the help of the method of residues [22, 25, 26]. The detailed solution of Equation (25) is presented in the Supporting Information.

In order to show the extent of the adequacy of the analytical solution, spherical particles were considered. It was compared with the numerical solution of the model considering the Langmuir isotherm. These comparisons were done exploring the three different models at different values of the dimensionless variables. Furthermore, the numerical solution was done initially by discretization of the spatial variable in 300 points (this high value was used to guarantee a high precision of the numerical solution). The spatial derivatives were computed with finite differences methods using approximations with an order of h^4 (derivatives were computed with at least 5 points). The obtained system of ordinary differential

1 equations were solved with the help of the DASSL routine, with absolute and relative precision equal to
 2 10^{-12} [27].
 3
 4

5 **3 Results and Discussion**

6 **3.1 Analytical Solution**

9
 10 A generic solution for Equation (25) was obtained through Laplace transform with the help of method of
 11 residues. The detailed development of this solution can be found in the Supporting Information. The so-
 12 lution for the dimensionless intraparticle concentration is presented in Equation (34). It can be observed
 13 that this solution was obtained without defining a specific particle geometry, that is, the value of S . Be-
 14 sides, the solution is dependent on the Bessel Functions of First Kind with fractional orders, $J_{\frac{S-1}{2}}$.
 15

$$16 \quad u(\tau, \eta) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{1}{\eta^{\frac{S-1}{2}}} \frac{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n \eta)}{J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n)} \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (34)$$

17
 18 In Equation (34), b_n is:
 19

$$20 \quad b_n = \frac{2(S\xi Bi_m^2 - \gamma_n^2 Bi_m)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m [Bi_m - 2\xi(S+1) - (S-1)] + \xi(1+\xi) Bi_m^2 (S+1)^2} \quad (35)$$

21 and γ_n are the n^{th} root of the characteristic equation:
 22

$$23 \quad (S+1)\xi Bi_m - \gamma_n^2 J_{\frac{S+1}{2}}(\gamma_n) + \gamma_n Bi_m J_{\frac{S-1}{2}}(\gamma_n) = 0 \quad (36)$$

24
 25 Solution for the dimensionless bulk concentration is:
 26

$$27 \quad v(\tau) = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (37)$$

28
 29 where c_n is:
 30

$$31 \quad c_n = \frac{2(S+1)\xi Bi_m^2}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m [Bi_m - 2\xi(S+1) - (S-1)] + \xi(1+\xi) Bi_m^2 (S+1)^2} \quad (38)$$

32
 33 Due to the relations of the Bessel Functions of First Kind with fractional orders with sine and cosine
 34 functions [28], the solution presented in Equation (34) can be rewritten as:
 35

$$36 \quad u(\tau, \eta) = \frac{C_p - C_{p,0}}{C_{b,0} - C_{p,0}} = \frac{1}{1 + \xi} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n f_n(\eta) \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (39)$$

37
 38 where $f_n(\eta)$ and b_n are defined in Table 2.
 39

40
 41 It is also usual to present the solution in terms of the Fractional Uptake, that is the ratio of the removed
 42 solute from the bulk phase and its maximum value defined by the adsorption equilibrium, C_e , as shown
 43 in Equation (40).
 44

$$45 \quad F_{up} = \frac{C_{b0} - C_b}{C_{b,0} - C_e} = \frac{1 - v}{1 - v_e} \quad (40)$$

46
 47 When the adsorption equilibrium is defined by the linear isotherm, the dimensionless equilibrium con-
 48 centration is defined as:
 49

$$50 \quad v_e = \frac{1}{1 + \xi} \quad (41)$$

51
 52 and the analytical solution for the Fractional Uptake is:
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65

$$F_{up}(\tau, \eta) = 1 - \frac{\xi}{1 + \xi} \sum_{n=1}^{\infty} b_n \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (42)$$

3.2 First Term Analytical Solution

Since this solution is based on a sum of infinity terms, it seems reasonable to evaluate the quality of this solution when only the first term is considered. In Figure 1 it is presented the differences between dimensionless bulk concentration of first term simplified solution and the exact solution (terms were summed until they became lower than 10^{-10}), considering a mass capacity factor, ξ , equal to 1, that is, at equilibrium half of initial concentration is still present.

It can be seen that when Bi_m is lower than 1, the simplified solution presents deviations lower than 1% for almost any value for τ . For higher values of Bi_m , solutions computed with $\tau > 0.1$ using the simplified solution can be considered very precise. However, in Figure 2 it can be seen that these precise solutions are only achieved when the fractional uptake is higher than 80%, that is, the adsorption process is almost completed. For this reason, we believe that this simplified solution should be considered only for Bi_m values lower than 1, at least for ξ values around 1. Simulation results were obtained for other values of ξ and it was observed that as the ξ value increases, the simplified solution is reasonable only at even lower Bi_m values.

Finally, although one may be tempted to use a simplified solution, in this case it seems that the validity range of this first term simplified solution is very narrow, being suitable only at very high fractional uptake values. For this reason the use of the exact solution (considering as many terms as necessary) is encouraged.

3.3 Comparison with Langmuir Isotherm

Since it is known that the Linear and Langmuir isotherms are equivalent at low concentrations, it is worthwhile to evaluate how low the initial concentration should be in order to allow the use of the analytical solution based on a Linear isotherm. Initially, this comparison was done between the analytical solution with Linear isotherm and SDM with Langmuir isotherm, as shown in Figure 3. When the product $K_L C_{b0}$ is equal to 0.1, the maximum deviations occur at high values of Biot number. However, the maximum deviations are never higher than 3%, what can be considered very reasonable. But when the product $K_L C_{b0}$ is equal to 1, it can be seen that the deviations can be higher than 10%, what certainly can not be accepted.

It is important to notice that it can be usually expected high values of the Biot number in batch adsorption experiments run at laboratory scales, since the batch is usually very well agitated and the adsorbent particles are very small. Then intraparticle mass transfer is the limiting rate, leading to high Biot number values. By the other side, when Biot number is lower than 0.1 (although unusual), a simplified model based only at external resistance to mass transfer could be readily considered [12].

When considering porous particles, one may consider the PVDM model. In this case, an extra dimensionless parameter, $\rho_p K_H / \varepsilon$, must be evaluated. For this, ξ was kept equal to one and the product $K_L C_{b0}$ was equal to 0.1 and 1, as shown respectively in Figures 4 and 5. Once again, when $K_L C_{b0}$ is equal to 0.1, the errors are almost negligible, but when it is equal to 1, errors higher than 5% can be expected, particularly at high values of Biot number. Higher values for $\rho_p K_H / \varepsilon$ were evaluated and the behaviour was equivalent for $\rho_p K_H / \varepsilon = 10^2$, since model responses have an asymptotic behaviour as this parameter increases. PVSDM were also evaluated; however, since the only difference from PVDM is the ratio between surface and pore volume diffusivities, D_s / D_p , the behaviour of errors levels are similar than those observed with PVDM, and these results were not presented.

Finally, it seems that the major parameter that defines a reasonable application of the analytical solution based on a Linear isotherm is the product $K_L C_{b0}$. The others parameters have only a marginal influence in the errors levels. Consequently, the simulation results showed that when $K_L C_{b0} \leq 0.1$ the use

of the analytical solution based on a Linear isotherm is reasonable in comparison with numerical solution of SDM, PVDM and PVSDM based on Langmuir isotherm.

3.4 Estimation of intraparticle diffusivity

In order to show the applicability of the analytical solution based on a Linear isotherm, some simulated experimental data were generated using SDM with Langmuir isotherm. These data were generated considering a spherical particle with radius equal to 0.1 cm and surface diffusivity equal to 10^{-8} cm²/s. The bath volume was equal to 50 mL, the adsorbent mass equal to 100 mg and three initial concentrations values were considered: 10, 100 and 500 mg/L. The Biot number was considered as infinity, that is, without external resistance to mass transfer. The Langmuir parameters were $q_m = 100$ mg/g_{Ads} and $K_L = 10^{-2}$ L/mg. Consequently, the parameter of the Linear isotherm was $K_H = q_m K_L = 1$ L/g_{Ads}. Using these values, the mass capacity factor is $\xi = 2$ and the product $K_L C_{b0}$ was equal to 0.1, 1 and 5.

After estimation of the surface diffusivity (values presented in Table 3), simulated data and model fit were compared, according to Figure 4. It can be seen that, independently of the initial concentration, model fit can be considered adequate in all cases.

One could precipitately assume that the analytical solution based on Linear isotherm is adequate to represent the batch adsorption process even at high concentrations. However, observing the estimated values of the surface diffusivity at Table 3, it becomes clear that the analytical solution returns an estimated value that is 47.6 times lower than the true one at the highest initial concentration value. On contrary, when initial concentration is 10 mg/L, analytical solution can return a value very close to the true one and even better results can be expected at lower values of $K_L C_{b0}$.

4 Conclusion

In this work a generalised analytical solution was developed for the finite batch adsorption process, when the adsorption isotherm follows a linear relationship (Henry's Law). This solution, obtained through Laplace transform and inversion by the methods of residues, can be readily described in terms of the three classical particle geometries: slabs, long cylinders and spheres. The detailed modelling and solution was presented in the Supporting Information. Besides, a typical simplification that is usually valid for long periods, where only the first term of the solution is considered, was evaluated. As expected, this simplification was suitable when dimensionless time is high, but at these conditions it was observed that the fractional uptake was already very close to one, that is, the adsorption process was almost finished. For this reason, the use of the complete solution (considering as many terms as necessary) should be considered.

Then, in order to evaluate the applicability of the analytical solution based on a Linear isotherm, the simulation results were compared with the numerical solution of the model considering the Langmuir isotherm. Although the solution was a function of many dimensionless parameters, the results showed that when $K_L C_{b0} \leq 0.1$, the analytical solution can be used. Furthermore, it was shown that despite being able to provide a reasonable fit even to data with $K_L C_{b0}$ higher than 0.1, the estimated value for the surface diffusivity obtained was very far from the true one. For this reason, the criterium $K_L C_{b0} \leq 0.1$ must be followed, no matter how good is the model fit.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil) and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil, Grant: 0001) for supporting this work and providing scholarships.

References

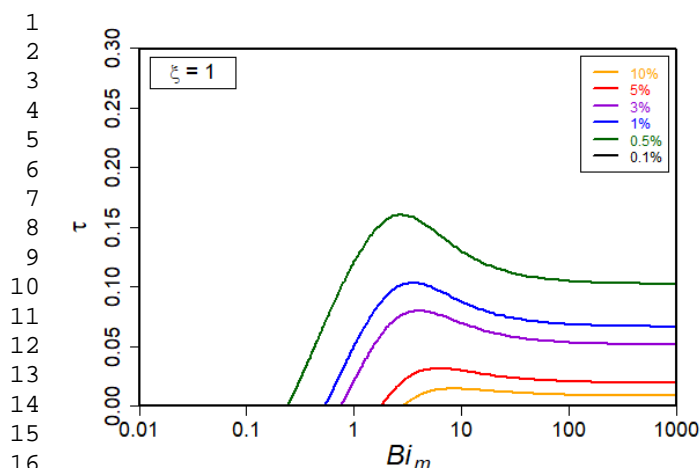


Figure 1: Errors in the comparison between exact model and first term model as a function of τ and Bi_m for ξ equal to 1.

- 1 D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, New York, USA 1984.
- 2 R. T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, Imperial College Press, London, UK 1997.
- 3 D. D. Do, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Imperial College Press, London, UK 1998.
- 4 G. McKay, Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1996.
- 5 Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay, Separ. Purif. Method. 2000, 298, 189.
- 6 H. Bhandari, S. Garg, R. Gaba, Macromol Symp. 2021, 397, 2000337.
- 7 S. Nangia, S. Warkar, D. Katyal, J. Macromol. Sci. A 2018, 55, 747.
- 8 B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary, J. Hazard. Mater. 2008, 157, 344.
- 9 P. V. Haseena, C. M. Akash, G. Madhu, S. D. Kumar, Res. J. Chem. Environ. 2020, 24, 122.
- 10 A. Mao, Z. Zeng, W. Xue, S. Jiang, Environ. Eng. Sci. 2021, 38, 965.
- 11 R. Kober, D. D. F. Kunzler, M. Schwaab, E. Steffani, E. Barbosa-Coutinho, J. C. Pinto, Chem. Eng. Res Des. 2021, 170, 434.
- 12 V. Queiroz, D. S. Almeida, G. H. O. Miglioranza, E. Steffani, E. Barbosa-Coutinho, M. Schwaab, Environ. Sci. Pollut. Res 2022, 29, 49875.
- 13 D. D. Do, R. G. Rice, Chem. Eng. Sci. 1987, 42, 2269.
- 14 D. Roy, G. Wang G, D. D. Adrian, Water Res. 1993, 27, 1033.
- 15 R. Leyva-Ramos, C. J. Geankoplis, Can. J. Chem. Eng. 1994, 72, 262.
- 16 R. Ocampo-Perez, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, R. M. Guerrero-Coronado, J. Colloid. Interf. Sci. 2011, 364, 195.
- 17 E. Glueckauf, J. Coates, J. Chem. Soc. 1947, 1315.
- 18 E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 1955, 1540.
- 19 A. E. Rodrigues, C. M. Silva, Chem. Eng. J. 2016, 306, 1138.
- 20 T. Furusawa, J. M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1973, 12, 197.
- 21 G. McKay, M. J. Bino, A. Altememi, Water Res. 1986, 20, 435.
- 22 J. Crank, The mathematics of diffusion, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, UK, 1975.
- 23 S. A. L. Bachmann, T. Calvete, L. A. Féris, Sci. Total Environ. 2021, 767, 144229.
- 24 O. J. Ajala, J. O. Tijano, R. B. Salau, A. S. Abdulkareem, O. S. Aremu, Results Eng. 2022, 16, 100671.
- 25 J. L. Schiff, The Laplace Transform. Springer, New York, USA 1999.
- 26 J. A. C. Silva, F. A. da Silva, A. E. Rodrigues, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 3697.
- 27 L. R. Petzold, DASSL Code (Differential Algebraic System Solver). Computing and Mathematics Research Division; Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA, USA, 1989.
- 28 K. Oldham, J. Myland, J. Spanier, An Atlas of Functions, 2nd ed., Springer, New York, US, 2009.

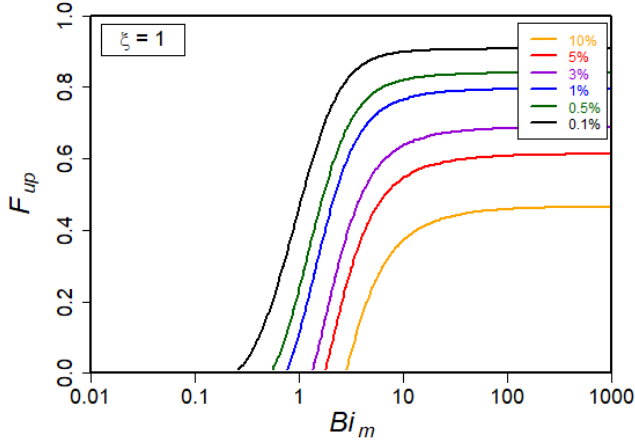


Figure 2: Errors in the comparison between exact model and first term model as a function of F_{up} and Bi_m for ξ equal to 1.

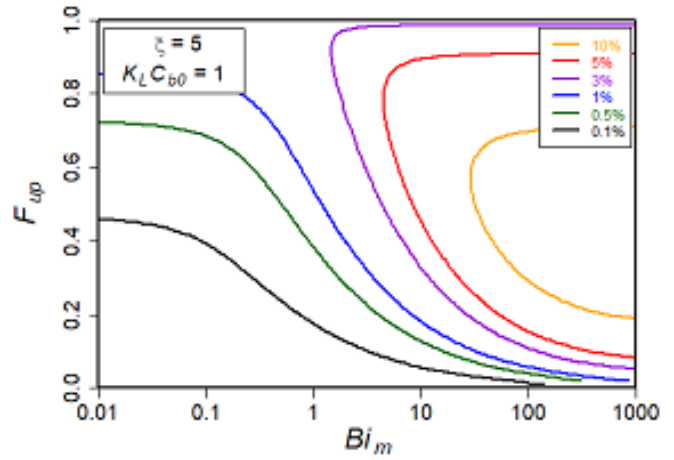
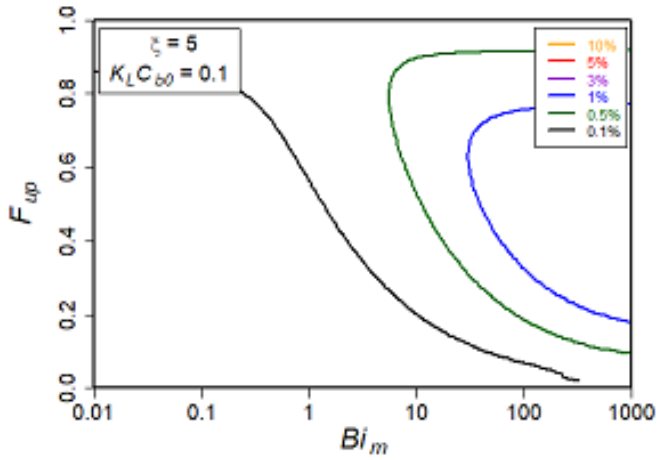
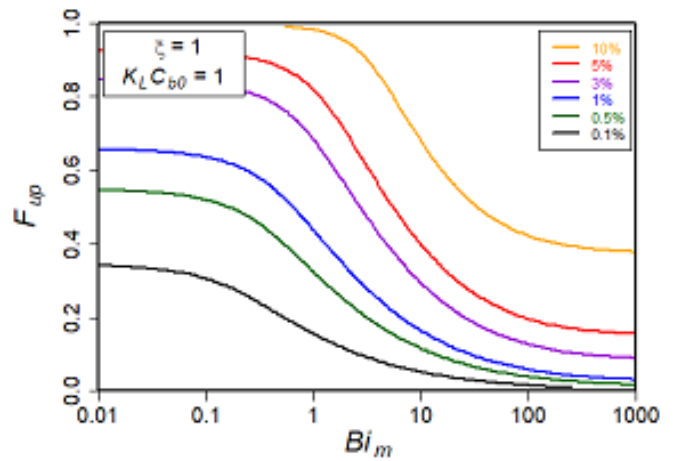
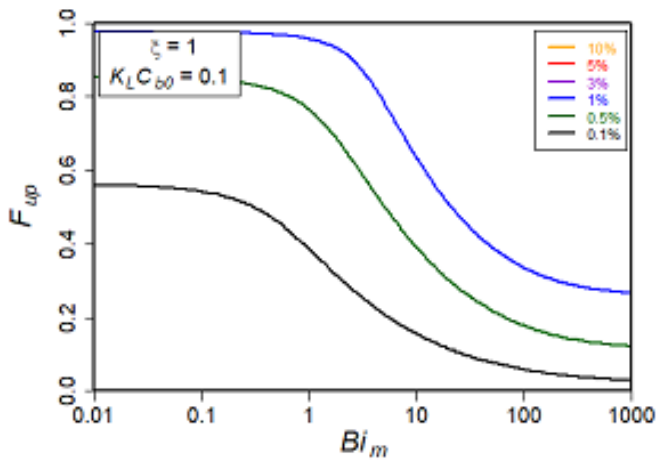


Figure 3: Errors in the comparison between analytical solution and SDM with Langmuir isotherm with respect to F_{up} and Bi_m for different values of ξ and $K_L C_{b0}$ equal to 0.1.

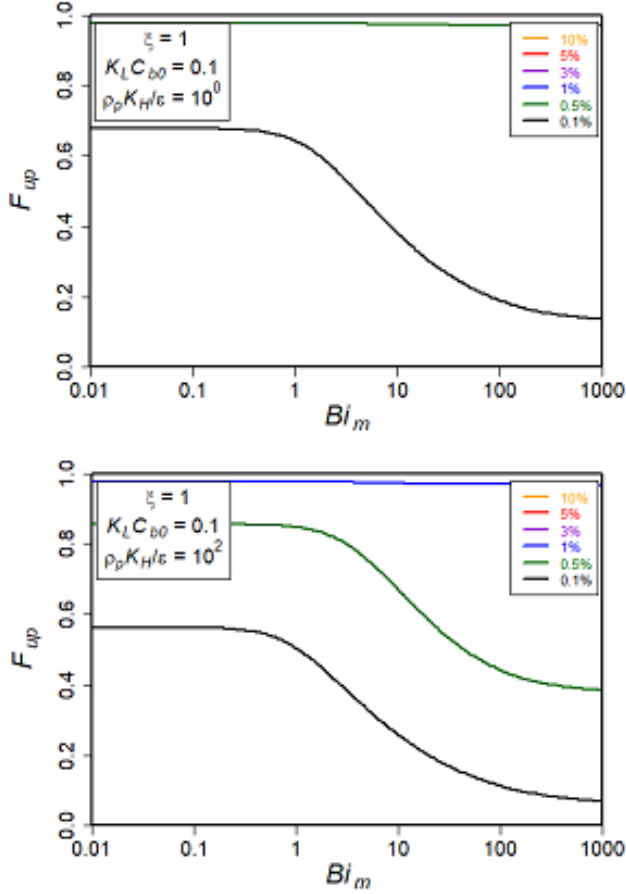


Figure 4: Errors in the comparison between analytical solution and SDM with Langmuir isotherm with respect to F_{up} and Bi_m for different values of ξ and $K_L C_{b0}$ equal to 1.

Table 1: Apparent Diffusivity, Biot Number and Mass Capacity Factor for each model when linear isotherm is considered.

Variable	PVS DM	PVDM	SDM
D_{app}	$\frac{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s K_H}{\varepsilon_p + \rho_p K_H}$	$\frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + \rho_p K_H}$	D_s
Bi_m	$\frac{k_m R}{\varepsilon_p D_p + \rho_p D_s K_H}$	$\frac{k_m R}{\varepsilon_p D_p}$	$\frac{k_m R}{\rho_p S_s K_H}$
ξ	$\frac{M}{V_b \rho_p} (\varepsilon_p + \rho_p K_H)$	$\frac{M}{V_b \rho_p} (\varepsilon_p + \rho_p K_H)$	$\frac{M K_H}{V_b}$

Table 2: Values used in Equation (39) according to the particle shape.

Shape	S	b_n	$f_n(\eta)$	γ_n
flat	0	$\frac{2Bi_m(\xi Bi_m - \gamma_n^2)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m + 1 - 2\xi) + \xi(1 + \xi) Bi_m^2}$	$\frac{\cos(\gamma_n \eta)}{\cos(\gamma_n)}$	$(\gamma_n^2 - \xi Bi_m) \tan(\gamma_n) = \gamma_n Bi_m$
cylindrical	1	$\frac{2Bi_m(2\xi Bi_m - \gamma_n^2)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 4\xi) + 4\xi(1 + \xi) Bi_m^2}$	$\frac{J_0(\gamma_n \eta)}{J_0(\gamma_n)}$	$(\gamma_n^2 - 2\xi Bi_m) \frac{J_1(\gamma_n)}{J_0(\gamma_n)} = \gamma_n Bi_m$
spherical	2	$\frac{2Bi_m(3\xi Bi_m - \gamma_n^2)}{\gamma_n^4 + \gamma_n^2 Bi_m (Bi_m - 1 - 6\xi) + \xi(1 + \xi) Bi_m^2}$	$\frac{\sin(\gamma_n \eta)}{\eta \sin(\gamma_n)}$	$(\gamma_n^2 - 3\xi Bi_m) \left(\frac{1}{\gamma_n} - \cot(\gamma_n) \right) = \gamma_n Bi_m$

Table 3: Estimated surface diffusivity and the ratio between true and estimated surface diffusivity for different values of initial concentration

C_{b0} [mg/L]	\hat{D}_S [cm ² /s]	ratio
10	0.85×10^{-8}	1.2
100	0.25×10^{-8}	4
500	0.021×10^{-8}	47.6

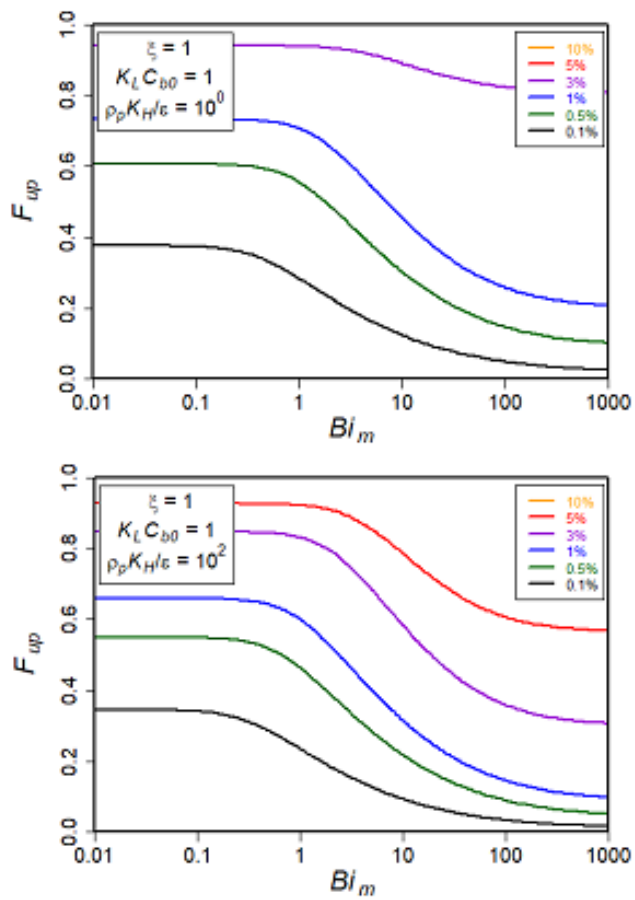


Figure 5: Errors in the comparison between analytical solution and PVDM with Langmuir isotherm with respect to F_{up} and Bi_m for different values of $\rho_p K_H / \varepsilon$ and $K_L C_{b0}$ and ξ equal to 1.

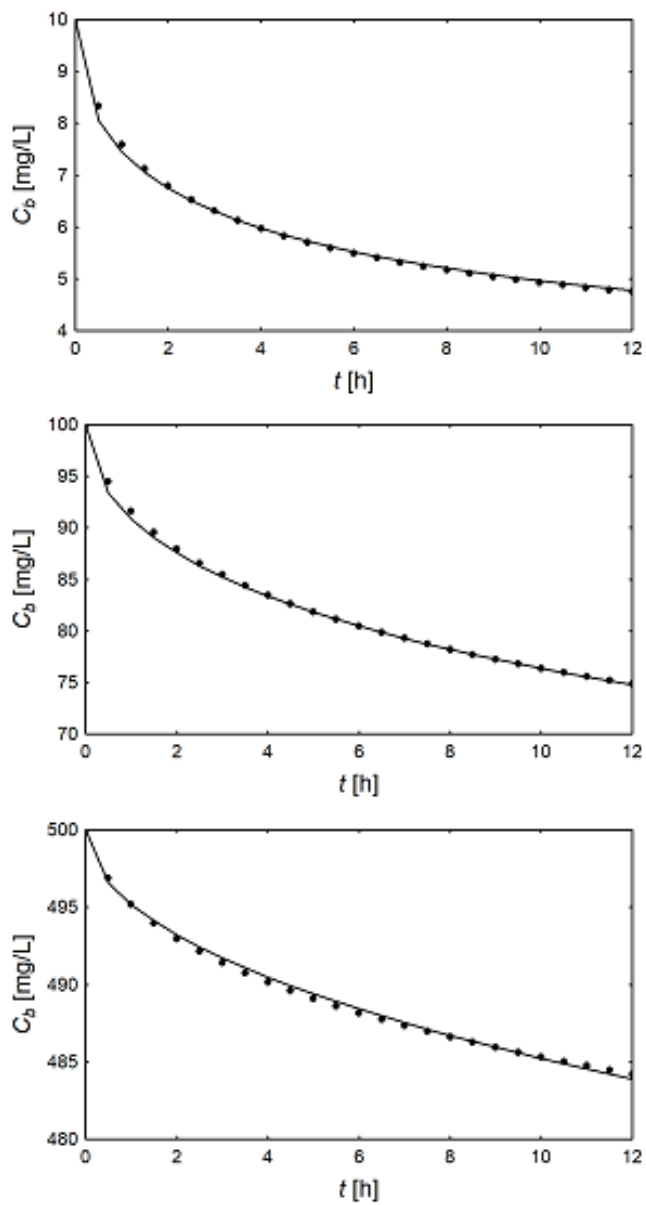


Figure 6: Simulated data and model fit for three different values of initial concentration.