

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COEFICIENTES DE DIFUSÃO NA ADSORÇÃO  
DE METANOL EM ZEÓLITAS

HÉLIO FRANCISCO BEZERRA

Campina Grande - Paraíba

Agosto de 1992

Bezerra

HÉLIO FRANCISCO BEZERRA

COEFICIENTES DE DIFUSÃO NA ADSORÇÃO  
DE METANOL EM ZEÓLITAS

Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para a ob  
tenção do grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

PROFESSOR ORIENTADOR: Odelsia Leonor Sanchez de Alsina

EP-2-71 81



B574c Bezerra, Hélio Francisco.  
Coeficientes de difusão na adsorção de metanol em zeólitas / Hélio Francisco Bezerra. - Campina Grande, 1992. 108 f.

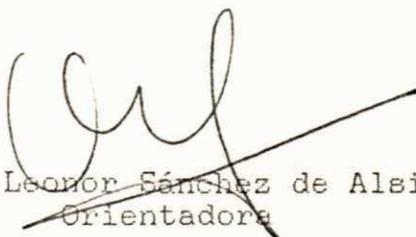
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1992.  
"Orientação : Profa. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina".  
Referências.

1. Zeólitas Sintéticas. 2. Zeólitas - Adsorção de Material. 3. Metanol - Adsorção - Zeólitas. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

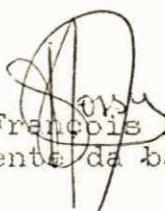
CDU 661.183.6(043)

COEFICIENTES DE DIFUSÃO NA ADSORÇÃO  
DE METANOL EM ZEOLITAS

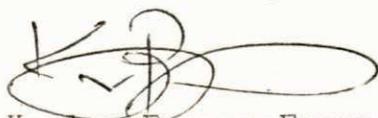
Hélio Francisco Bezerra



~~Odelsia Leonor Sánchez de Alsina~~  
~~Orientadora~~



Michel François Fossy  
Componente da banca



Kepler Borges França  
Componente da banca

CAMPINA GRANDE  
1992

## AGRADECIMENTOS

A meus pais por ter me dado amor e a oportunidade de chegar a um curso superior, pois foram eles quem mais me incentivou.

A nação brasileira que dá sustentação aos cursos de Engenharia Química e Mestrado.

A professora Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, pela orientação e paciência durante a realização deste trabalho.

A Magna, minha esposa, pela ajuda na confecção desta dissertação e na execução de alguns programas.

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado.

A COPENE, pela bolsa de mestrado e pelo apoio dado ao projeto de adsorção.

A Janeide Albuquerque, funcionária do NTA, pela utilização de seu computador pessoal (compatível IBM 386).

## SIMBOLOGIA

- $a_1$  - atividade do solvente
- $a_2$  - atividade do soluto
- $b$  - coeficiente da isoterma de Freundlich
- $D_e$  - coeficiente de difusão efetivo
- $D_o$  - coeficiente de difusão a diluição infinita
- $D_s$  - coeficiente de difusão superficial
- $J$  - fluxo na área total da secção transversal
- $K_a$  - constante de velocidade de adsorção
- $K_d$  - constante de velocidade de desorção
- $K_e$  - constante de equilíbrio de Freundlich
- $M_t$  - concentração média do soluto na partícula  
no tempo  $t$
- $M_\infty$  - concentração média do soluto na partícula  
no equilíbrio
- $n_2^s$  - número de moles do soluto nos sítios  
de adsorção por grama de adsorvente
- $n^s$  - número de moles de sítios de adsorção  
por grama de adsorvente
- $N_1^s$  - quantidade de solvente adsorvido
- $N_2^s$  - quantidade de soluto adsorvido
- $N_1$  - quantidade de solvente na solução
- $N_2$  - quantidade de soluto na solução
- $p$  - pressão parcial
- $q$  - concentração do soluto dentro da  
partícula a qualquer instante

- $q_0$  - concentração do soluto na superfície da partícula no instante inicial
- $q_\infty$  - concentração do soluto dentro da partícula no equilíbrio
- $r_m$  - raio molecular
- $r_p$  - raio do poro
- $t$  - tempo

#### Simbolos Gregos

- $\alpha$  - função das propriedades características
- $\epsilon_p$  - porosidade da partícula
- $\Theta$  - fração de sítios ocupados
- $e$  - concentração adimensional
- $\varphi$  - parâmetro de ajuste
- $\eta$  - variável adimensional espacial
- $\rho_p$  - densidade da partícula
- $\tau$  - tempo adimensional

## RESUMO

Foram determinados coeficientes de difusão de metanol em zeólitas a partir de dados experimentais de BECILA e colaboradores. Ditos autores utilizaram zeólitas 4A e às modificaram pela troca do metal sódio por potássio nas proporções de 10, 25 e 45%. As curvas de equilíbrio foram ajustadas pelo modelo de isoterma de Freundlich. As curvas de cinética de adsorção foram simuladas mediante um modelo de difusão em poros de SMITH e KELLER, com equilíbrio não linear e coeficientes de difusão constante e variável com a concentração. Na simulação foi utilizado o método das linhas com o algoritmo PDEONE para discretização, e pacote GEAR como integrador das equações diferenciais ordinárias resultantes. Os coeficientes de difusão foram obtidos mediante ajuste não linear de mínimos quadrados pelo algoritmo LEVENBERG-MARQUART.

## ABSTRACT

Diffusion coefficients of methanol in zeolites were determined from experimental data of Becila and coworkers. These authors utilized 4A zeolites modified by exchange of sodium by potassium in the ratio of 10%, 25% and 45%. The equilibrium curves were adjusted using the model of Freundlich isotherms. The uptake curves were simulated by a model of pore diffusion of SMITH e KELLER, with non linear equilibrium. Constant and variable diffusion coefficient was utilized in this work. The line method with PDEONE algorithm was utilized to discretize the spatial variable, and the GEAR package with integrator to solve resulting ordinary differential equations. The diffusion coefficients were obtained with non linear regression using the LEVENBERG-MARQUART algorithm.

## ÍNDICE

<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	<u>001-002</u>
<u>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>003-031</u>
2.1 - GENERALIDADES.....	003
2.2 - ADSORÇÃO.....	006
2.2.1 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	008
2.2.1.1 - Isoterma de Langmuir.....	008
2.2.1.2 - Isoterma de Freundlich.....	010
2.2.1.3 - Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.....	011
2.2.2 - MECANISMOS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	012
2.2.2.1 - Modelos de Adsorção.....	013
2.2.2.1.1 - Controle da difusão pelo microporo	016
2.2.2.1.2 - Controle de difusão pelo macroporo.	017
2.2.2.3 - MODELOS DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO.....	018
2.2.2.3.1 - Difusão de líquidos em poros.....	019
2.2.2.3.2 - Efeito de Difusão na Parede do Poro	020
2.3 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO...	022
2.4 - PENEIRAS MOLECULARES.....	023
2.5 - ADSORÇÃO USADA NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE ALCOÓIS.....	025
2.6 - ADSORÇÃO - MeOH/ÁGUA, MeOH/BENZENO E MeOH/TOLUENO.....	026
2.7 - SIMULAÇÃO.....	028
2.8 - MÉTODOS NUMÉRICOS.....	029

CAPÍTULO III - MÉTODOS

032-058

3.1 - MODELO.....	032
3.2 - MÉTODO NUMÉRICO.....	035
3.3 - DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	035
3.4 - DISCRETIZAÇÃO.....	037
3.5 - INTEGRAÇÃO GEAR.....	038
3.5.1 - USO DO GEAR.....	041
3.5.2. - COMUNICAÇÃO COM DRIVE.....	042
3.5.3. - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA.....	045
3.6 - ALGORITMO.....	050
3.7 - SUBROTINA LMDIF.....	052
3.8 - CÁLCULO DO ERRO.....	056
3.9 - IMPLEMENTAÇÃO.....	058

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

059-076

4.1 - COMPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA COM A SOLUÇÃO ANALÍTICA	059
4.1.1 - Efeito da Malha de Discretização.....	059
4.1.2 - Efeito da tolerância do erro local do integrador (EPS) e do passo inicial (DT).....	068
4.1.3 - Efeito do método Integrador.....	069
4.2 - ESTIMATIVAS DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS.....	069
4.2.1 - Dados de equilíbrio de adsorção.....	071
4.2.2 - Dados de cinética de adsorção.....	071
4.2.3 - Dados e propriedades das peneiras moleculares..	072
4.2.4 - Aplicação da metodologia desenvolvida à determinação de coeficientes de difusão constante	073

4.2.5 - Aplicação da metodologia desenvolvida à determinação de coeficientes de difusão variável	074
---	-----

<u>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</u>	<u>085-085</u>
--------------------------------	----------------

<u>CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</u>	<u>086-086</u>
---	----------------

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>085-092</u>
---------------------	----------------

<u>APÊNDICE</u>	<u>093-108</u>
-----------------	----------------

## APÊNDICE A

TABELA A1	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito da malha de discretização.....	093
TABELA A2	Desvios pontuais da curva de "uptake" com malha 9 e 21....	094
TABELA A3	Efeito de EPS e DT, Malha 9.....	096
TABELA A4	Efeito do método de integração.....	097
TABELA A5	DADOS DE EQUILÍBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	098
TABELA A6	DADOS DE EQUILÍBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 10% K Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	098
TABELA A7	DADOS DE EQUILÍBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 25% K Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	099
TABELA A8	DADOS DE EQUILÍBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 45% K Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	099
TABELA A9	Resultados das curvas de interpolação PM-4A.....	100
TABELA A10	Resultados das curvas de interpolação PM-4A 10% K.....	100
TABELA A11	Resultados das curvas de interpolação PM-4A 25% K.....	101
TABELA A12	Resultados das curvas de interpolação PM-4A 45% K.....	101
TABELA A13	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito da malha de discretização em PM - 4A.....	102
TABELA A14	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito da malha de discretização em PM - 4A (10% K).....	102
TABELA A15	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito da malha de discretização em PM - 4A (25% K).....	103
TABELA A16	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito da malha de discretização em PM - 4A (45% K).....	104
TABELA A17	Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito do parâmetro $\varphi$ PM - 4A.....	105

TABELA A18 Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito do parâmetro $\varphi$ PM - 4A (10% K).....	106
TABELA A19 Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito do parâmetro $\varphi$ PM - 4A (25% K).....	107
TABELA A20 Desvios médios da curva de "uptake" até 99% de saturação. Efeito do parâmetro $\varphi$ PM - 4A (45% K).....	108

## I - INTRODUÇÃO

A necessidade de recuperação do metanol em correntes de  $C_4$ , motivou o interesse em desenvolver a separação por adsorção, por ser um processo onde o consumo energético é menor que na destilação.

A adsorção como processo de separação requer alta capacidade de sorção para ser viabilizada economicamente. Portanto, os adsorventes são geralmente sólidos microporosos com diâmetro de poros dentro de uma faixa estreita, e com superfícies que tenham afinidades com o sorbato e com acentuada área específica. A medida que o adsorvente se aproxima destas características, tem-se então a formação de um material mais seletivo.

A intensidade com que se processa o fenômeno de adsorção depende basicamente das resistências ao transporte de massa, por isso, a velocidade do transporte deve ser convenientemente correlacionada com modelos de difusão. Deve-se então, considerar que os modelos cinéticos devem ser conhecidos em detalhes, revisando os princípios básicos de difusão.

Parâmetros como coeficientes de difusão são determinados por diversos métodos, os quais têm suas vantagens e desvantagens. Neste trabalho será apresentada uma forma de estimar coeficientes de difusão, que consiste na simulação de um modelo não linear de adsorção e na utilização de Mínimos Quadrados para ajustar dados de equilíbrio e resultados de transientes. Foram utilizados dados de equilíbrio e de curvas de "uptake" de Becila *et alii* (1980), para

adsorção de metanol em zeólitas modificadas.

A confiabilidade de qualquer modelagem matemática, que propõe a simulação de eventos determinísticos, reside na capacidade de determinar resultados e parâmetros com precisão aceitável. Por esse motivo, a modelagem deve ser feita com um conhecimento adequado das leis físicas que descrevem o comportamento do sistema ou parâmetros do processo.

A implementação do método consiste na utilização de recursos computacionais já disponíveis no meio científico. Estes recursos são softwares para integração numérica de equações diferenciais ordinárias (GEAR), minimização de desvios quadráticos e na implementação de uma interface para discretização de equações diferenciais parciais (PDEONE).

Foram determinados coeficientes de difusão de metanol em zeólitas modificadas a partir de dados experimentais de Becila et alii (1980). Os autores utilizaram zeólitas 4A e modificadas, pela troca do metal sódio por potássio. As curvas de equilíbrio foram ajustadas pelo modelo de Freundlich. As curvas de "uptake" foram simuladas mediante um modelo de difusão em poros com equilíbrio não linear e coeficiente de difusão variável com a concentração.

Na simulação foi utilizado o método das linhas com o algoritmo PDEONE para discretização, e GEAR como integrador. Os coeficientes de difusão foram obtidos mediante mínimos quadrados não linear, segundo o algoritmo de Levenberg-Marquart.

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Generalidades

Com a elevação dos preços do petróleo na década de 70 e sua manutenção no início dos anos 80, os processos de separação nesses anos sofreram transformações objetivando torná-los mais eficientes, como operação unitária e como fator de redução do custo operacional.

Estas mudanças não ocorreram somente pela necessidade de minimizar custos de plantas já existentes, mas também, de tornar viáveis novos projetos.

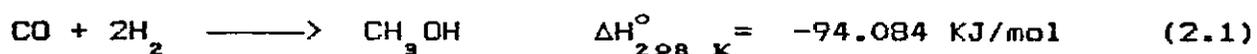
Como exemplo da relação entre o custo da energia e a eficiência energética de um processo, pode-se citar a destilação usual de um caldo fermentado. Este processo consome mais que 50% da energia requerida para produção de etanol (GHOSE e TYAGI, 1979; MALIK et alii, 1983; ALGRIDGE et alii, 1984; citados por KAWABATA et alii, 1988). Esta produção é uma forma de se antecipar uma futura alternativa para dependência do petróleo na forma de combustíveis líquidos, KAWABATA et alii (1988). Uma alternativa para separação do etanol é a adsorção seletiva da água por adsorventes sólidos.

Metanol é um componente básico na indústria química e é produzido no mundo cerca de dez milhões de toneladas por ano (ÖZTÜRK & SHAH, 1983). As capacidades das plantas de metanol têm aumentado bastante e tem-se possibilidade do metanol ser usado em larga escala como combustível, como nos Estados Unidos, na Alemanha e na Inglaterra. O metanol é matéria-prima fundamental para a produção de

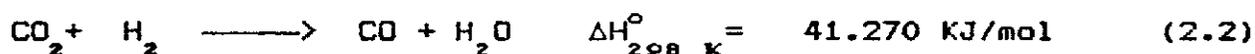
MTBE (METIL TERC-BUTIL ETER) que é um excelente aditivo para gasolina.

O MTBE tem recebido atenção nos anos recentes pela importante alternativa como aditivo para aumentar o número de octanas, em substituição aos alquilatos de chumbo (acetato de chumbo). A mistura de aditivos alquilados de chumbo causa mais poluição no ar e são mais tóxicos que o MTBE.

Tradicionalmente, o metanol tem sido produzido pela hidrogenação catalítica de monóxido de carbono.



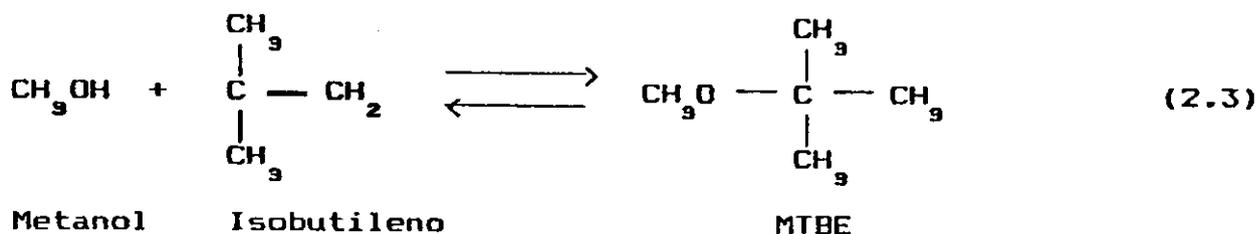
Outra importante reação é a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  (reação de Shift) que passa pela seguinte condição de síntese.



A reação principal é dada pela Equação (2.1) e está condicionada pelo equilíbrio termodinâmico, que limita a conversão de metanol, pois as melhores condições para se ter altas conversões é a pressão alta e temperatura baixa.

A reação de obtenção do MTBE a partir de isobutileno e metanol é transcorrida sobre catalizador, que geralmente é uma resina trocadora de íons.

No entanto existem várias formas de se alcançar os compostos reagentes, visto que o isobutileno é obtido de fontes diferentes. A principal reação para produção de MTBE a partir de metanol e isobutileno assim como segue:



Butenos de Steam Cracker contém cerca de 45% de isobutileno e é a fonte mais barata para produção de MTBE, a partir de uma alimentação de um fluxo de butenos de FCC (Fluid Catalitic Cracking) contendo cerca de 15% de isobutileno. Outra fonte de isobutenos é a partir de isomerização de butanos, seguida de desidrogenação.

O projeto otimizado de obtenção de MTBE está sujeito a diversos fatores e variáveis que devem ser considerados. O processo de produção de MTBE requer a reciclagem, BITAR *et alii* (1984) de metanol não reagido. Por isso se faz necessário que ele seja separado por algum processo o qual deve apresentar eficiência e condições operacionais, requisitos básicos para qualquer projeto de separação de compostos.

A destilação e a adsorção têm sido usadas para recuperar o metanol não reagido da fração C's do processo MTBE. A destilação é a operação usada há mais tempo, no entanto a adsorção vem ganhando espaço por ser um processo que envolve menor custo operacional.

O metanol é adsorvido da mistura em um laço aberto do sistema de regeneração utilizando uma circulação de vapor com temperatura elevada. O gás do adsorvedor é esfriado para condensar o metanol que é reciclado para o reator inicial. A fração C's substancialmente livre de metanol pode ser usada para alquilação com

ácido fluorídrico (HF) e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

Este processo de separação elimina problemas de controle com o estado transitório que o método convencional causa, além de ocupar menos espaço físico, produzindo o máximo de MTBE.

Os C's (butanos e butenos) não reagidos recuperados da adsorção não necessitam passar pela etapa de secagem do processo convencional, pois o adsorvente já seca a priori, tornando capaz de entrar diretamente na unidade de alquilação.

## 2.2 - ADSORÇÃO

A adsorção é a transferência espontânea de um constituinte de um fluido para a superfície de um sólido, sendo o grau de interação definido pela natureza físico química dos constituintes. É a forma mais comum de equilíbrio entre fluido e sólido, onde o soluto fica retido no sólido em consequência de interações microscópicas. As partículas adsorvidas não se dissolvem no sólido permanecendo na superfície dos poros do sólido por um tempo finito. Este tempo de residência está diretamente relacionado com a intensidade das forças desbalanceadas que rodeiam a partícula adsorvida.

A natureza das forças de interação que dão origem a adsorção tanto pode ser física (Fisissorção) quanto química (Quimissorção). No caso da Fisissorção as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e a superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Se dá, então, o processo de sorção e dessorção formando um estado de equilíbrio entre soluto e sólido. A intensidade dessas

forças atrativas estão na ordem de grandeza das forças de "Van der Waals", fato que faz da fisissorção um processo reversível, pela facilidade que se tem de fazer a dessorção, envolvendo calores de adsorção baixos, comparando-se, assim, ao calor de vaporização do adsorvato. As forças que produzem a liquefação são da ordem de grandeza das forças de Van der Waals, por isso a fisissorção não ocorre a temperaturas muito acima da temperatura crítica do adsorvato gasoso, uma pequena elevação da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida.

Na adsorção química, as moléculas adsorvidas interagem quimicamente com os sítios ativos da superfície do sólido. Como as ligações rompidas e as formadas são de origem química, a intensidade da energia envolvida neste caso é maior que na fisissorção e sua grandeza é da mesma ordem dos calores de reação.

Existem vários fatores que fazem a distinção entre fisissorção e quimissorção que se pode observar no quadro 2.1. No entanto pode-se exemplificar pelo comportamento do nitrogênio ( $N_2$ ) sobre o ferro. Em condições de temperatura baixa, o nitrogênio líquido é adsorvido fisicamente pelo ferro. A medida que a temperatura se eleva a quantidade de  $N_2$  adsorvido decresce até ser desorvido totalmente à temperatura ambiente. Às temperaturas próximas de  $500^\circ\text{C}$ , o  $N_2$  é adsorvido quimicamente na sua forma atômica.

Pela natureza distinta destes dois fenômenos, eles têm aplicações diferentes, a quimissorção é principalmente aplicada no estudo da catálise heterogênea, já a fisissorção é substancialmente

estudada em processos de separação de compostos.

### QUADRO 2.1

Distinções entre adsorção física e quimissorção (RUTHVEN, D. M., 1984)

Adsorção física	Quimissorção
Baixo Calor de adsorção ( <2 ou 3 vezes do que o calor latente de evaporação) Não específica. Monocamada ou multicamada. Nenhuma dissociação de adsorvente específico. Somente significante em temperaturas relativamente baixas.  Rápida, não ativada , reversível Nenhuma transferência de eletróns, embora possa ocorrer polarização.	Alto calor de adsorção ( >2 ou 3 vezes do que o calor latente de evaporação) Altamente específica. Unicamente monocamada. Pode envolver dissociação.  Possível sobre uma grande faixa de temperatura.  Ativada, pode ser lenta e irreversível. Transferência de eletróns, principal elo para formação de ligação química com a superfície.

#### 2.2.1 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

##### 2.2.1.1 - Isoterma de Langmuir

O modelo teórico para adsorção em monocamada foi originalmente desenvolvido por Langmuir (1918) para representar quimissorção em sítios de adsorção localizada.

As hipóteses básicas nas quais o modelo está embasado são:

- i) As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos.

- ii) Cada sítio pode reter somente uma molécula adsorvida.
- iii) Todos os sítios são energeticamente equivalentes.
- iv) Não existe interação entre moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.
- v) Existe equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, isto é: No equilíbrio a velocidade de adsorção ( $\gamma_a$ ) é igual a velocidade de desorção ( $\gamma_d$ ).

Considerando a troca de moléculas entre as fases adsorvida e gasosa

$$\text{Velocidade de adsorção } \gamma_a = k_a p (1-\Theta) \quad (2.1)$$

$$\text{Velocidade de desorção } \gamma_d = k_d \Theta \quad (2.2)$$

onde  $q_s$  é o número total de sítios por unidade de peso ou volume de adsorvente e  $\Theta = q/q_s$  é a fração de sítios ocupados por moléculas de gás. No equilíbrio as velocidades de adsorção e dessorção são iguais:

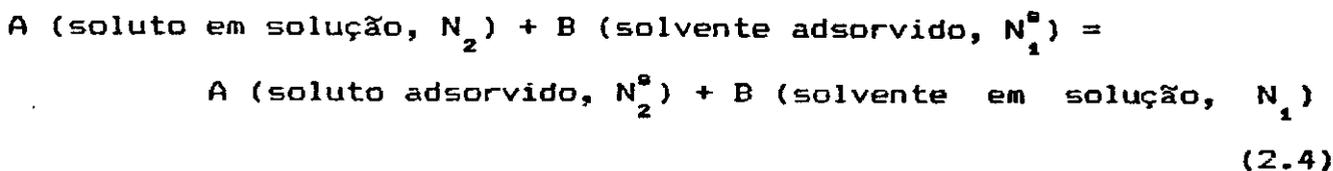
$$k_a p (1-\Theta) = k_d p \Theta \quad (2.3)$$

$$\Theta = \frac{q}{q_s} = \frac{K_l p}{1 + K_l p}$$

onde  $K_l = \frac{k_a}{k_b}$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $p$  é a pressão do gás no equilíbrio.

### 2.2.1.2 - Isoterma de Freundlich

O processo de adsorção descrito por ADAMSON (1976) para demonstrar a isoterma de Freundlich está embasado na seguinte equação



A constante de equilíbrio para este processo é

$$K_e = N_2^s a_1 / N_1^s a_2 \quad (2.5)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são as atividades do solvente e soluto e as atividades na camada adsorvida são dadas pelas respectivas frações molares  $N_1^s$  e  $N_2^s$ . Como o tratamento é restrito para soluções diluídas,  $a_1$  é constante, e com isso pode-se escrever  $b = K_e/a_1$ ; também,  $N_1^s + N_2^s = 1$ . A Equação (2.5) fica melhor representada por

$$N_2^s = ba_2 / (1 + ba_2) \quad (2.6)$$

Como  $n_2^s = N_2^s n^s$  onde  $n^s$  é o número de moles de sítios de adsorção por grama, a Equação (2.6) pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} n_2^s &= n^s ba_2 / (1 + ba_2) \\ \theta &= ba_2 / (1 + ba_2) \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde  $\theta = n_2^s / n^s$  é a fração de superfície ocupada.

Em concentrações suficientemente diluídas, o efeito do coeficiente de atividade perde a importância, na Equação (2.6), e  $a_2$  é substituído por  $C_2$  (concentração do soluto na solução).

A constante de equilíbrio "K<sub>e</sub>" pode ser escrito por

$$K_e = \exp(\Delta S^\circ/R) \cdot \exp(-\Delta H^\circ/RT) \quad (2.8)$$

onde  $\Delta H^\circ$  é a entalpia de adsorção, frequentemente dada por  $-Q$ , onde  $Q$  é o calor de adsorção. Desta maneira a constante  $b$  pode ser escrita como

$$b = b' \exp(Q/RT) \quad (2.9)$$

A maioria das superfícies são heterogêneas por isso  $b$  na Equação (2.9) passa a variar com  $\theta$ . A isoterma de adsorção pode ser escrita por

$$\Theta(C_2, T) = \int_0^{\infty} f(b) \theta(C_2, b, T) db \quad (2.10)$$

onde  $f(b)$  é a função de distribuição para  $b$ ,  $\theta(C_2, b, T)$  é a função isoterma de adsorção (Equação 2.7), e  $\Theta(C_2, T)$  é a isoterma de adsorção observada experimentalmente.

Se  $\theta(C_2, b, T)$  é dada pela Equação (2.7) e a variação em  $b$  com  $\theta$  é atribuída inteiramente a variação no calor de adsorção  $Q$ , então  $f(Q)$  passa a ser

$$f(Q) = \alpha \exp(-Q/nRT)$$

A solução da integral (2.10) tem como resultado

$$\Theta = a C_2^{1/n} \quad (2.11)$$

onde  $a = \alpha RT n b'$  e  $b'$  é definido na Equação (2.8). A Equação (2.11) é então a isoterma de Freundlich.

### 2.2.1.3 - Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

As equações de equilíbrio semi-empíricas são naturalmente projetadas satisfazendo restrições impostas pela física e a termodinâmica de sistemas de adsorção. No entanto seus parâmetros são derivados e

testados a partir de dados de equilíbrio de vários tipos de sistemas.

Equações analíticas descrevendo equilíbrio de adsorção são satisfatoriamente utilizadas para projetos de engenharia, particularmente para modelagem de processos de adsorção. Os critérios aceitáveis são (SIRCAR e GUPTA, 1981):

- i) Representação adequada das características de adsorção sobre toda faixa de temperatura e pressão de interesse.
- ii) Formulação matemática simples e explícita usando o menor número de parâmetros ajustáveis para simples manuseio.

#### 2.2.2 - Mecanismos e Cinética de Adsorção

As resistências à transferência de massa, podem ser distinguidas dentro do espaço em que ocorre o fenômeno, ou seja, a fase fluida e a fase sólida. Na interface fluido-sólido tem-se o transporte de massa no filme, e no interior a difusão nos poros, que pode ser nos cristais microporosos e/ou nos macroporos intercristalinos, RUTHVEN, D. M. (1988).

A maioria dos métodos para estudo de difusão e cinética de adsorção em materiais porosos consiste na introdução de uma mudança na concentração do fluido na vizinhança do sólido e a medida da rapidez da adsorção em função do tempo. A partir daí, se obtém a curva de "uptake" experimental, a qual compara-se com a resposta da curva teórica.

Adsorção é um processo transiente e envolve algum tipo de difusão Fickiana em ambas fases fluida e sólida (DO e RICE, 1987). A complexidade do problema aumenta se a ação das massas na superfície

local vem a ser a razão limitadora (THOMAS, 1984; LAPIDUS & AMUNDSON, 1952). Usualmente se assume a condição de equilíbrio local.

De qualquer maneira, se o equilíbrio local é usado, outras resistências (como a difusão nos poros) devem ser consideradas.

O fluxo do transporte de adsorbato por unidade da área transversal normal ao transporte é dado por (ARIS, 1983)

$$J = - \left[ D_e \frac{\partial C}{\partial r} + \rho D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (2.12)$$

onde  $J$  é o fluxo baseado na área total da secção transversal (moles ou massa por unidade de área por unidade de tempo),  $D_e$  é a difusividade efetiva do adsorbato livre nos vãos intrapartícula,  $C$  é a concentração do adsorbato (moles por unidade de volume),  $\rho$  é a densidade da partícula,  $D_s$  é a difusividade superficial da espécie adsorvida e  $q$  é a concentração do adsorbato na superfície (moles por massa de adsorbente). O primeiro termo é a contribuição do fluxo de adsorbato nos espaços vazios, e o segundo termo é a contribuição da difusão na superfície.

#### 2.2.2.1 - Modelos de Adsorção

A necessidade de se obter informações de processos em tempo real é cada vez mais acentuada. Para o caso específico que nos ocupa, tem-se desenvolvido métodos (LEE, KAGUEI e WAKAO, 1981) de maneira que se consegue obter relações entre parâmetros e suas determinações.

Modelos sofisticados têm sido propostos para análise de adsorção, alguns para otimização de processos já existentes e outros com o propósito de projetar, mas todos descrevendo fenômenos físicos e químicos que ocorrem na estrutura heterogênea de meios porosos.

Três diferentes modelos de difusão são comumente usados pelos pesquisadores. São eles:

- i) modelo de difusão no poro,
- ii) modelo de difusão no sólido, e
- iii) modelo de difusão na superfície do poro.

Estes três modelos podem estar combinados, de forma que a difusão pode ocorrer paralelamente na matriz sólida, nos poros e na superfície. Se todos esses processos de difusão foram significantes, a análise da difusividade efetiva se torna complexa. Por isso se procura um modelo que seja mais representativo e que seja possível sua solução.

Em seu artigo DO e Rice (1987), mostram seis modelos de adsorção. São eles:

- i) Modelo de difusão e cinética de adsorção combinadas.
- ii) Modelo de difusão e equilíbrio de adsorção combinados.
- iii) Modelo de difusão no poro e cinética de adsorção.
- iv) Modelo de difusão no poro e equilíbrio de adsorção.
- v) Modelo de difusão na superfície e cinética de adsorção.
- vi) Modelo de difusão na superfície e equilíbrio da adsorção.

Evidentemente estes modelos não são os únicos e, também, deles derivam vários outros. Pois o equilíbrio e a cinética de

adsorção têm diversos comportamentos, ou seja, existem vários modelos de equilíbrio e cinética para o fenômeno de adsorção. Uma revisão de modelos de difusão em poros é dado no Quadro 2.2.

QUADRO 2.2 (McKAY, 1983)

MODELOS DE DIFUSÃO NO PORO

REF.	<sup>a</sup> TIPO DE ISOTERMA	FASE FLUIDA	FORMA PARTÍCULA	TIPO DE SISTEMA	RESIST. FILME	TRATAMENTO MATEMÁTICO
1)	L	Gás	Esfera	Leito Fixo	Sim	Analítico
2)	NL	Líquido	Cilindro	Batelada	Não	Numérico
3)	NL	Gás	Esfera	Leito Fixo	Sim	Numérico
4)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Não	Analítico
5)	NL	Gás	Esfera	Leito Fixo	Sim	Numérico
6)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Numérico e Analítico
7)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Numérico
8)	L	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Numérico e Analítico
9)	IR e NL	Líquido	Esfera	Ambos	Sim	Analítico
10)	L	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Analítico
11)	NL	Gás	Esfera	Leito Fixo	Sim	Analítico
12)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Analítico
13)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Analítico
14)	NL	Líquido	Esfera	Batelada	Sim	Analítico

<sup>a</sup> L, linear; LN, no linear; IR, irreversível.

- |                                     |                                |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1) Masamune & Smith (1964) e (1965) | 8) Furusawa & Smith (1974)     |
| 2) Weber & Runer (1965)             | 9) Spahn & Schlunder (1975)    |
| 3) Lee & Weber (1969)               | 10) Suzuki & Karawazoe (1975)  |
| 4) Dedrick & Beckman (1967)         | 11) Lee & Ruthven (1975)       |
| 5) Marcussen (1970)                 | 12) Fritz & Schlunder (1981)   |
| 6) Furusawa & Smith (1973)          | 13) Merk <u>et alii</u> (1981) |
| 7) Weber & Chakravorti (1974)       | 14) Peel <u>et alii</u> (1981) |

A maioria dos processos de difusão têm como mecanismo principal a transferência de massa regida pela 2<sup>o</sup> Lei de Fick. Daí todos modelos de difusão em uma simples partícula esférica têm o termo

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_0 r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right], \quad (2.13)$$

função objetivo  $f$  em coordenada esférica.

#### 2.2.2.1.1 - Controle da difusão pelo microporo

Para um modelo de difusão no microporo, a taxa de acumulação no sólido é igual a taxa de variação da concentração na matriz sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_0 r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (2.14)$$

com as condições inicial e de contorno para uma mudança na concentração do sorbato em  $t=0$  e assumindo que o sistema é isotérmico, que a resistência no filme externo é desprezível e que a difusividade é constante

$$q(r,0) = \bar{q}_0 \quad ; \quad q(r_c,t) = q_0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.15)$$

A solução da Equação (2.14) assumindo estas condições inicial e de contorno para curva de uptake, vem dada por Crank (1975) :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ \frac{-n^2 \pi^2 D_0 t}{r_c^2} \right] \quad (2.16)$$

ou em sua forma equivalente;

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 6 \left( \frac{De t}{r_c^2} \right)^{1/2} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \operatorname{ierfc} \left( \frac{n r_c}{\sqrt{De t}} \right) \right] - 3 \frac{De t}{r_c^2} \quad (2.17)$$

Para a região de tempos longos, a Equação (2.16) pode ser simplificada, de maneira que a série se reduz ao primeiro termo tornando-se uma equação de fácil manipulação, ou seja

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6^2}{\pi^2} \exp \left[ \frac{-\pi De}{r_c^2} t \right] \quad (2.18)$$

Para a região de tempos curtos a Equação (2.17) em sua forma simplificada,

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{De}{r_c^2} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

é uma boa aproximação.

#### 2.2.2.1.2 - Controle de difusão pelo macroporo.

Com um modelo de difusão em poro bastante simples, SMITH & KELLER (1985) associa o fenômeno de difusão com o equilíbrio local de sorção fluido com sólido. São feitas algumas restrições de forma a minimizar os parâmetros do processo facilitando a solução da Equação:

- i) Existe equilíbrio local entre a fase fluída e a matriz sólida.
- ii) Difusão descrita por difusividade efetiva constante.
- iii) Uma variável espacial.
- iv) A partícula está inicialmente isenta de sorbato.

Nessas condições, o balanço de massa sobre uma partícula de geometria plana, cilíndrica ou esférica, resulta na Equação (2.20).

$$D_0 \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^n \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.20)$$

onde  $n=0$  (placa plana),  $n=1$  (cilindro), ou  $n=2$  (esfera).

As condições inicial e de contorno para uma mudança rápida da concentração na superfície do sólido de 0 para  $C_1$  são :

$$C(r,0) = 0; C(R,t) = C_1, \quad \frac{\partial C(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (2.21)$$

Como uma das restrições do modelo é o equilíbrio entre as fases fluida e sólida, tem-se então que verificar qual isoterma de equilíbrio descreve melhor o processo, ou seja, encontrar uma relação entre  $C$  e  $q$ , de forma que  $q$  seja dado como função de  $C$  para cada temperatura. Equações deste tipo tornam a Equação (2.20) mais fácil de resolver, já que o termo  $\frac{\partial q}{\partial t}$  fica em função de  $\frac{\partial C}{\partial t}$ .

### 2.2.3 - MODELOS DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO

#### 2.2.3.1 - Difusão de líquidos em poros.

Por muitos anos tem-se trabalhado com operações que envolvem algum tipo de difusão, seja em processos tipicamente físicos como adsorção ou com catálise heterogênea, tanto um como

outro influenciado pela velocidade de difusão. Por isso a difusividade efetiva é um parâmetro fundamental no desenvolvimento destes processos e tem sido geralmente correlacionada por equações empíricas do tipo;

$$\frac{D_e}{D_B} = \frac{A \varepsilon_p}{\tau} \exp(-B\lambda) \quad (2.22)$$

onde  $D_e$  é a difusividade efetiva do soluto no poro cheio com a solução na fase líquida e  $D_B$  a difusividade do mesmo soluto na mesma fase líquida.  $A$  e  $B$  são parâmetros empíricos.  $\varepsilon_p$  é a porosidade no sólido.  $\tau$  é a tortuosidade.  $\lambda = r_m/r_p$ , onde  $r_m$  o raio da molécula do soluto que difunde e  $r_p$  o raio do poro.

A difusividade molecular pode ser calculada através de várias equações que são :

Equação de Stokes-Einstein

$$D_B = \frac{K T}{6 \pi \mu_B r_m} \quad (2.23)$$

Equação de Eyring

$$D_B = \frac{n^{1/3} K T}{\mu_B} \quad (2.24)$$

Equação de Wilke e Chang

$$D_B = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi M)^{1/4} T}{\mu_B^{0,6} V^{0,6}} \quad (2.25)$$

Considerando que a difusão ocorre isotermicamente em um dado sistema soluto-solvente, todos os termos das equações preditivas são constantes.

### 2.2.3.2 - Efeito de Difusão na Parede do Poro.

Em princípio, o campo de forças que a parede do poro exerce é capaz de alterar alguns dos fatores que influenciam a difusividade molecular no líquido. No trabalho de Terman (1987) a difusividade efetiva do soluto em um poro preenchido com líquido é obtida aplicando uma série de fatores de correção,  $CF_i$ , a difusividade efetiva de um soluto na fase líquida, como indicado na Equação (2.26).

$$D_e = D_B \left( \prod_i^n CF_i \right) \quad (2.26)$$

Os fatores de correção considerados são relacionados com a concentração do soluto no poro e a influência que a parede do poro exerce na viscosidade do solvente.

O primeiro fator de correção,  $CF_1$ , designado coeficiente de partição, ANDERSON & QUINN (1974), foi originalmente sugerido por FERRY (1936) com base em considerações geométricas.

A área da secção transversal disponível do poro com a molécula do soluto dividida pela área seccional total do poro dá

$$CF_1 = \pi \frac{(r_p - r_m)^2}{\pi r_p^2} = (1-\lambda)^2 \quad (2.27)$$

Com base neste fato, a viscosidade é a propriedade considerada, que é alterada com a proximidade a parede do poro, onde forças de interação, na ordem de forças de Van der Waals, influenciam o fenómeno de adsorção física.

O segundo fator de correção,  $CF_2$ , é obtido pela equação

$$CF_2 = \frac{\mu_B}{\mu_p} \quad (2.28)$$

onde:

$\mu_B$  é a viscosidade do líquido

$\mu_p$  é a viscosidade do líquido no poro.

A Equação (2.26) também é dada por

$$CF_2 = \frac{1}{1 + P\lambda} \quad (2.29)$$

$$P = [2 - \lambda + \beta/\lambda(2 - 2\lambda - \beta)] \cdot \Delta \frac{\mu_v}{\mu_B} \text{ ou } P \cong 2 \cdot \Delta \frac{\mu_v}{\mu_B}$$

$$\beta = r_v / r_p$$

$\Delta\mu_v$  = incremento da viscosidade do solvente com a proximidade da parede do poro.

A equação final combinação das equações (2.27) e (2.29) na Equação (2.26) obtém-se

$$\frac{D_e}{D_B} = \frac{(1 - \lambda)^2}{1 + P\lambda} \quad (2.30)$$

## 2.3 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Velocidades de adsorção e desorção em adsorventes porosos são geralmente controladas pelo transporte de massa no interior dos poros, mais precisamente pela cinética de sorção da superfície (RUTHVEN, 1984). Podemos representar o transporte intrapartícula pela primeira lei de Fick, onde se correlacionam os dados cinéticos em termos da difusividade, pela equação:

$$J = - D_0 \frac{\partial C}{\partial x}$$

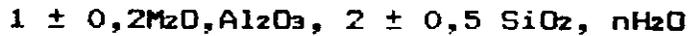
O coeficiente de difusão representado desta forma não implica que seja sempre dependente da concentração. São vários os métodos experimentais de medida da difusividade, RUTHVEN (1984) cita alguns:

- Método clássico de medida da difusividade intrapartícula ou no macroporo (WICKE e KALLENBACH, 1941).
- Medida através da curva de velocidade de adsorção em uma partícula quando exposta a uma mudança de concentração na superfície de espécie diferente. É determinada pela constante de tempo difusional de uma solução apropriada para a equação de difusão.
- Método cromatográfico. É uma alternativa a medidas de velocidade de sorção convencional que possibilita a determinação de constante de tempo difusional de processos dinâmicos em colunas de recheio.

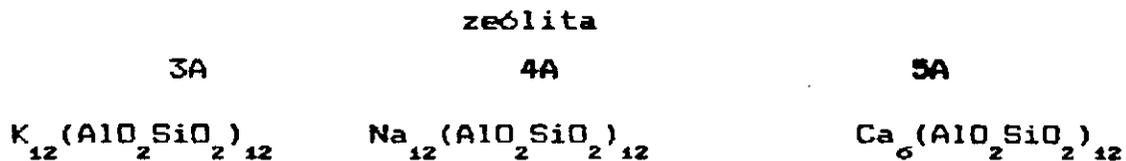
Existem ainda vários métodos de medida da difusividade como: "NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE" (NMR), Medidas de Relaxação (NMR), "PULSED FIELD GRADIENT" (PFG) e "FAST-TRACER DESORPTION" (FTD).

## 2.4 - PENEIRAS MOLECULARES

As peneiras moleculares do tipo A, são sintetizadas com cela unitária:



onde, M é um metal alcalino que define o diâmetro dos poros. Sendo este metal o sódio, o diâmetro dos poros fica próximo de 3,8 Å obtendo-se uma zeólita 4A. Quando o metal é potássio, os poros são reduzidos e obtém-se uma zeólita do tipo 3A. Para o caso em que o metal é um alcalino terroso o índice de M passa a ser '1'. As fórmulas estruturais destes adsorventes zeolíticos, em sua forma desidratada, podem ser representados por:



Estes adsorventes são comumente usados em aplicações envolvendo adsorção seletiva por tamanho de moléculas relativamente pequenas. O metal alcalino ou alcalino terroso presente na estrutura define o tipo de zeólita, ou seja, se a mesma é do tipo 3A, 4A ou 5A. Partindo-se deste princípio, pode-se então, construir uma peneira molecular que possua diâmetro livre dentro de uma faixa onde a adsorção ocorra seletivamente, ou seja, faz-se a troca iônica entre esses metais produzindo uma forma intermediária de peneira molecular. Esta operação de troca iônica faz com que as zeólitas se transformem em adsorventes mais seletivos. Para exemplificar este processo a Figura (2.1) (RUTHVEN, 1988) mostra a sorção cut-off em função da troca  $Na^{2+} - Ca^{2+}$  em zeólita A.

As peneiras moleculares do tipo 3A são utilizadas comumente para desidratação de produtos polares como etanol (HALES, 1971; PIERCE & STEINHAAGEN, 1966) em solventes orgânicos e na secagem de gases como hidrogênio, propileno, e gás de craqueamento (RUTHVEN, 1988). As do tipo 4A, são mais usadas nos processos de purificação como: secagem de gás, natural, ar e clorocarbonos, na remoção de  $\text{CO}_2$  do ar de submarinos, na concentração de alcóois em solução aquosa e, também, na separação de  $\text{N}_2$  do ar. As peneiras moleculares 5A, são usadas nos processos de separação de parafinas lineares, como destilado  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ , fração  $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$  do querosene e de Nafta alta, todas em fase gasosa.

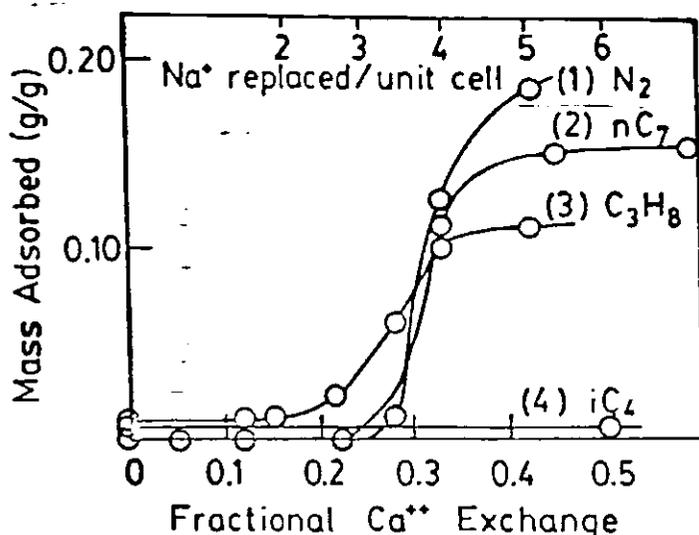


FIGURA 2.1 - Sorção cut-off na zeolita A em função da troca iônica:

- 1)  $\text{N}_2$  a 15 tor e 196 °C;
- 2) n-heptano a 45 tor e 20 °C
- 3) propano a 250 tor e 25 °C
- 4) isobutano a 400 tor e 25 °C

## 2.5 - ADSORÇÃO USADA NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE ALCOÓIS.

Todo processo de separação tem objetivo predefinido, ou seja, fazer o enriquecimento de um composto na mistura, ou ainda, retirar um composto geralmente mais valioso de mistura. Existem, portanto, muitas formas de se definir o objetivo da separação. No estudo de adsorção de alcoóis encontra-se várias formas de se encarar sua separação.

RUTHVEN & TEO (1986), estudaram a separação da água do etanol usando peneira molecular 3A. Neste estudo o interesse é obter álcool combustível com a remoção quase completa da umidade residual.

KAWABATA et alii (1988), tiveram um objetivo mais audacioso, estudaram a remoção de alcoóis de água, através de resinas com ligações cruzadas (Cross-linked) a base de ester polimetacrílico, com o objetivo de eliminar a separação dos alcoóis por destilação do caldo.

Uma característica atrativa das resinas sintéticas é que elas podem ser manufaturadas com superfícies e características predeterminadas. Estas são qualidades necessárias ao projeto de uma resina para uma aplicação específica de adsorção.

NITTA et alii, (1982), têm estudado um modelo de adsorção localizada e não-localizada para sistemas de água e metanol em peneira molecular 4A. Em seu trabalho eles citam que: "O equilíbrio de adsorção de água em adsorventes zeólíticos é uma propriedade fundamental para desidratação de gases e líquidos e para ativação de zeólitas".

Diversos autores (KAWABATA et alii, 1988) têm trabalhado na separação de alcoois por adsorção seletiva. Com resinas trocadoras de ânion e cátion (MALIK et alii, 1983; SINEGRA & CERTA 1987), resinas sintéticas hidrofóbicas (LEE et alii, 1982; PITT et alii, 1983; LENCKI et alii, 1983; MALIK et al. 1983), material de biomassa (LADISH & DYCK, 1979; HONG et alii, 1982; LADISH et alii, 1984; REBOR et alii, 1984), carbono ativado (BUI et alii, 1985), silicato (MILESTONE & BIBBY, 1981; BUI et alii, 1985), zeólita (BUI et al. 1985) e peneiras moleculares (PITTY et alii 1983).

## 2.6 - ADSORÇÃO - MeOH/ÁGUA, MeOH/BENZENO E MeOH/TOLUENO

O equilíbrio de adsorção de água em adsorventes zeólíticos é uma propriedade fundamental para desidratação de gases e líquidos e para ativação de zeólitas (NITTA et alii, 1982). No entanto, o processo de adsorção de água em adsorventes deve levar em conta a possibilidade de coadsorção da água e do solvente, pois o grau de polaridade das moléculas do sistema fluido pode definir a seletividade do processo.

Na adsorção MeOH/Tolueno (ALBABACH et alii, 1989) em sistema de carvão ativado, a polaridade das moléculas de metanol atua com efeito positivo nos grupos polares do adsorvente e com efeito negativo nos grupos não polares. Estes grupos polares são de origem ácida presentes no carvão ativo em estudo. Já na adsorção com carvão marrom, onde a presença de grupos ácidos é menor, ocorre uma perda da seletividade. O fato de que as polaridades do MeOH e do Tolueno são diferentes é um fator que pode definir o sistema

adsorvente.

O estudo de adsorção de metanol do tolueno pode ser comparado ao processo de secagem do tolueno. Por isso, pode-se usar dessecantes como: alumina ativada, carvão ativado e peneiras moleculares 4A e 5A, para se pesquisar os fenômenos de superfície do sistema MeOH-Tolueno, pois o diâmetro efetivo do metanol é próximo ao da água.

A maioria das moléculas orgânicas têm diâmetro efetivo em excesso próximo de 4 Angstrom. O diâmetro efetivo do tolueno é próximo de 12 Å e o do benzeno é cerca de 5,85 Å, tendo como base o potencial de Leonard - Jones constante. Isto exclue efetivamente a maioria dos hidrocarbonetos do espaço da adsorção principal nos microporos das peneiras moleculares 3A e 4A. Por isso o tolueno e o benzeno pode ser utilizado como solvente inerte para o estudo de adsorção de metanol nessas zeólitas.

As zeólitas do tipo 'A', são portanto peneiras moleculares que possuem tamanhos de poros seletivos. No entanto, esta seletividade pode ser modificada pela troca iônica. Por exemplo, BECILA et alii (1980), mostram que para o sistema MeOH - Benzeno em P.M. 4A a zeólita é capaz de selecionar o metanol. A seletividade é acrescida quando os cátions  $\text{Na}^{1+}$  são trocados pelos  $\text{K}^{1+}$ . Esta troca faz com que os poros que são da ordem de 3.8Å diminuam a medida que a porcentagem de potássio aumente. Quando se chega a 45% de potássio o sistema é totalmente seletivo para o metanol.

## 2.7. - SIMULAÇÃO

A Simulação compreende um conjunto de procedimentos capazes de replicar adequadamente a dinâmica do sistema físico (ROSKO, 1972).

O desenvolvimento do projeto de simulação de sistemas físicos envolve quatro etapas mais importantes, que são:

I - Sistema - Consiste no isolamento do sistema a ser simulado, especificando as variáveis de entrada e de saída relativas à causa e efeitos;

II - Modelo matemático - Consiste na especificação de equações e parâmetros relacionados às entradas e saídas do sistema. Uma das formas de estimar os parâmetros se caracteriza por medições em um sistema existente, através de um trabalho experimental ;

III - Modelo de simulação - Consiste no desenvolvimento de um modelo discreto equivalente ao modelo matemático contínuo e na obtenção de um conjunto de equações que pode ser programado em um computador;

IV - Simulação - Consiste no teste e avaliação do modelo de simulação programado, proporcionando condições para a determinação de ajustes das etapas anteriores. O sistema físico pode ser usado para testar a simulação através de comparação dos dados obtidos de ambas ferramentas. O modelo matemático é alterado, conseqüentemente o modelo de simulação e a simulação são alterados. O procedimento é repetido até atingir um erro desprezível. Quando a simulação chega a esta condição significa que o projeto está completo.

## 2.8 - MÉTODOS NUMÉRICOS

A solução numérica de sistemas físicos geralmente nos leva a equações diferenciais parciais (EDP's) não lineares, que dependendo do processo são complicadas e trabalhosas de resolver. Existe uma centena de diferentes técnicas e métodos numéricos para resolver EDP's, no entanto são desenvolvidos para uma simples equação ou para uma classe de problemas.

A maioria dos modelos propostos para os processos difusivos como adsorção envolve algum tipo de EDP, alguns desses modelos foram vistos no tópico 2.2.2.1. Para resolver problemas desta natureza, é necessária a transformação da EDP em uma equação diferencial ordinária (EDO), através da discretização da variável espacial. descrito mais adiante.

O PDEONE (MADSEN & SINCOVEC, 1975) é uma proposta de software, onde está implementado o método das linhas, que serve de interface com os recentes desenvolvimentos no campo de EDOs para ser aplicada diretamente na solução numérica de EDPs. Outro principal propósito deste software é fornecer ao usuário uma aproximação rápida e robusta, capaz de solucionar uma vasta variedade de problemas com grande facilidade.

Quando se tem uma EDP dependente do tempo e uma variável espacial discretizada, PDEONE fornece uma aproximação do sistema semidiscreto de EDOs como resultado. Nesse caso o método de EDO resolve as equações resultantes para obter aproximações numéricas da EDP original.

Problemas desta natureza geralmente requerem muito tempo de labor consumindo um esforço enorme (provavelmente alguns dias) para construir e depurar um programa de computador que implemente e resolva uma equação como esta por algum método convencional não linear de diferenças finitas (SINCOVEC e MADSEN, 1975).

O PDEONE é um software versátil e capaz de discretizar uma variedade enorme de EDP's, incluindo as classes das hiperbólicas, elípticas e parabólicas, dando um sistema semidiscreto de equações diferenciais ordinárias (EDO) não lineares que são resolvidas usando um robusto integrador de EDO.

O método desenvolvido por SINCOVEC & MADSEN (1975), usado por PDEONE, é basicamente aproximações por diferenças finitas da variável espacial com uma malha apropriada. O PDEONE usa aproximações por diferença central para formar e avaliar no tempo o lado direito de sistemas semidiscretos de EDO's de modo que seja compatível com a maioria dos integradores de EDO's.

O GEAR é uma das muitas versões de software desenvolvido para resolver sistemas EDO de valor inicial da forma

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(t,u); u(t=0) = u_0$$

onde:  $u$ ,  $du/dt$ ,  $f$  e  $u_0$  são funções vetoriais.

O GEAR possui dois métodos básicos de integração para resolver problemas rígidos e não rígidos. Para primeira classe de problemas é usado o método implícito de Adams e para a segunda é usada as fórmulas de Gear. O usuário deve definir que método deverá usar para ter uma solução consistente, mais rápida e também fornecer

a forma que a jacobiana deverá ser calculada, pois este software possui quatro métodos de iteração corretora, que são:

- i) Iteração funcional;
- ii) Método da corda com jacobiana fornecida pelo usuário;
- iii) Método da corda com geração interna da jacobiana;
- iv) Método da corda com aproximação através da diagonal da jacobiana.

### III - MÉTODOS

Na abordagem do cálculo de coeficientes de difusão a partir de resultados experimentais de adsorção, vários métodos são citados na literatura, como foi referido no Capítulo II. Neste trabalho será utilizada a metodologia de simulação com ajuste dos dados experimentais de equilíbrio e adsorção transiente. O esquema implica a definição do modelo a ser utilizado, a discretização da EDP resultante, a sua integração numérica e a determinação do coeficiente de difusão.

Becila et alii (1980), analisaram seus dados experimentais de adsorção transiente num meio finito mediante um modelo difusional simples. Utilizaram a 2<sup>o</sup> Lei de Fick com difusividade constante para descrever o fluxo dentro da partícula esférica, com condições inicial e de contorno:  $C(r,0)=0$ ,  $C(a,t)=C_0$  e  $C(a,l)=C_0$ . A partir das curvas de "uptake" obtiveram os coeficientes de difusão, conforme esse modelo, nas zeólitas modificadas.

#### 3.1 - MODELO

Neste trabalho é utilizado o modelo proposto por Smith e Keller (1985) para interpretar os dados de Becila et alii. O modelo consiste em analisar a difusão na fase líquida existente nos poros da partícula esférica, incluindo um termo de fonte ou sumidouro para desorção ou adsorção de sorbato pela matriz sólida. Admite equilíbrio local entre as fases sólidas e fluida. Ao contrário de Smith e Keller, que consideraram difusividade constante,

estenderemos o resultado para coeficiente de difusão variável com a concentração segundo a expressão:

$$D_0 = D_0 ( 1 + f(C/C_1) ) \quad (3.1)$$

onde  $D_0$  é o coeficiente de difusão a diluição infinita, independente da concentração.

A Equação (2.18) que exprime o modelo de Smith e Keller é modificada pelo fato do coeficiente de difusão ser uma função dependente da concentração e portanto aplicada a uma simples partícula esférica, toma a seguinte forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[ D_0 ( 1 + f(C/C_1) ) \right] r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right\} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.2)$$

Admitindo que o equilíbrio de adsorção do sistema fluido-sólido tenha o comportamento da isoterma de Freundlich

$$q = K_f C^m ,$$

A taxa de variação do acúmulo de sorbato no sólido é então

$$\text{dada por} \quad \frac{\partial q}{\partial t} = K_f m C^{m-1} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.3)$$

Substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.2) temos

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[ D_0 ( 1 + f(C/C_1) ) \right] r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right\} = \frac{\partial C}{\partial t} + \left( \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_f m C^{m-1} \right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.4)$$

Admitindo as seguintes variáveis adimensionais:

$$\theta = \text{concentração adimensional} = C / C_1$$

$$\eta = \text{variável espacial adimensional} = r / R$$

$$\tau = \text{tempo adimensional} = D_0 t / ((1 + \rho_p K_f / \epsilon_p) R^2) = D_0 t \alpha / R^2$$

$$\alpha = 1/(1 + \frac{\rho_p K}{\epsilon_p})$$

Substituindo essas variáveis adimensionais na Equação

(3.4) temos

$$\frac{D_0}{\eta^2 R^2} \frac{\partial}{\partial(\eta R)} \left\{ [1 + f(\theta)] \eta^2 R^2 \frac{\partial(\theta C_1)}{\partial(\eta R)} \right\} = \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_f m (\theta C_1)^{m-1} \right] \frac{\partial(\theta C_1)}{\partial \left[ \frac{\tau R^2}{D_0 \alpha} \right]}$$

(3.5)

Simplificando todos os termos possíveis da Equação (3.5)

temos

$$\frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( [1 + f(\theta)] \eta^2 \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) = \alpha \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_f m \theta^{m-1} \frac{C_1^m}{C_1} \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$$

$$= \alpha \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_f \frac{C_1^m}{C_1} m \theta^{m-1} \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$$

$$= \alpha \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{q_1}{C_1} m \theta^{m-1} \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$$

$$= \alpha \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K m \theta^{m-1} \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau}$$

$$= G(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (3.6)$$

As condições inicial e de contorno para uma mudança rápida da concentração na superfície do sólido de 0 para 1 são :

$$\theta(\eta, 0) = 0; \theta(1, \tau) = 1, \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial \eta} = 0 \quad (3.7)$$

onde:

$$G(\theta) = 1 \quad (\text{isoterma linear})$$

$$G(\theta) = \alpha + (1 - \alpha) m\theta^{m-1} \quad (\text{isoterma de Freundlich})$$

### 3.2 - MÉTODO NUMÉRICO

O método básico implementado neste trabalho é chamado método numérico das linhas citado no Capítulo II, descrito mais adiante, seguindo o trabalho publicado pelos autores MADSEN & SINCOVEC (1975), aplicando-o à equação que nos ocupa, Equação (3.6).

### 3.3 - DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

EDPs tem sido apresentadas em número ilimitado de estruturas matemáticas. É possível seleccionar uma estrutura que seja suficientemente geral para resolver uma classe razoavelmente grande de problemas realísticos.

NPDE é o número de EDPs que existe no intervalo  $[a, b]$  e então

$$\frac{\partial u_k}{\partial t} = f_k \left[ t, x, u_1, u_2, \dots, u_{npde}, \frac{\partial u_1}{\partial x}, \frac{\partial u_2}{\partial x}, \dots, \frac{\partial u_{npde}}{\partial x}, \frac{1}{x^c} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^c D_{k,1} \frac{\partial u}{\partial x} \right], \frac{1}{x^c} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^c D_{k,2} \frac{\partial u}{\partial x} \right], \dots, \frac{1}{x^c} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^c D_{k,npde} \frac{\partial u_{npde}}{\partial x} \right] \right],$$

$$a < x < b, t > t_0, k = 1, 2, \dots, NPDE \quad (3.8)$$

denota a junção do sistema de EDPs com condições de contorno

$$\alpha_k u_k + \beta_k \frac{\partial u_k}{\partial x} = \gamma_k \quad \text{em } x = a \text{ e } b, t > t_0, k_0 = 1, 2, \dots, \text{NPDE} \quad (3.9)$$

e condições inicial

$$u_k(t_0, x) = \phi_k(x), a \leq x \leq b, k_0 = 1, 2, \dots, \text{NPDE} \quad (3.10)$$

Se  $\beta_k \neq 0$ , e então  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  e  $\gamma_k$  podem ser funções de  $t$  e

$u \equiv (u_1, u_2, \dots, u_{\text{npde}})$ , mais como funções únicas de  $x$ ;  $D_{k,j}$  ( $k, j = 1, 2, \dots, \text{NPDE}$ ) são funções de  $t, x$  e  $u$ ; e  $c$  é 0, 1 ou 2 dependendo se o problema é em coordenadas cartesianas, cilíndricas, ou esféricas, respectivamente.

É assumido que todas funções coeficientes  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\gamma_k$ ,  $D_{k,j}$ ,  $f_k$  e  $\phi_k$  são funções contínuas de todas respectivas variáveis. Como consequência de problemas físicos descontínuos (interfaces dos materiais) estes problemas também podem ser resolvidos por PDEONE.

As condições de contorno (3.9) para as EDPs (3.8) são frequentemente classificadas em três tipos: Dirichlet ( $\beta_k = 0$ ) ou de 1<sup>o</sup> espécie, Neumann ( $\alpha_k = 0$ ) ou de 2<sup>o</sup> espécie, ou ainda mixta ( $\alpha_k \neq 0$ ,  $\beta_k \neq 0$ ) ou de 3<sup>o</sup> espécie. PDEONE manipula automaticamente todos estes diferentes tipos de condições de contorno e ainda podem ser mudadas quando for conveniente, de contorno esquerdo para contorno direito, não sendo necessário que a condição inicial seja consistente com as condições de contorno.

As formas das equações e condições de (3.8) a (3.10) refletem claramente a intenção original de PDEONE, que é usado para resolver sistemas de EDPs parabólicas não lineares. Entretanto problemas que envolvem EDPs hiperbólicas e elípticas podem ser igualmente atendidas (SINCOVEC e MADSEN, 1975).

### 3.4 - DISCRETIZAÇÃO

Neste ponto será descrito em detalhes aproximações por diferenças finitas usadas por PDEONE. As informações básicas planejadas são para definir uma malha espacial apropriada. PDEONE usa aproximações consistentes de diferenças centradas para formar e avaliar, no tempo, o lado direito de um sistema de EDP' semidiscreto compatível com muitos integradores de EDO.

Para iniciar, se assume que o usuário tenha que especificar a malha espacial que consiste de uma sequência de NPTS (≥3) pontos no intervalo  $[a, b]$  tal que  $a = x_1 < x_2 < \dots < x_{NPTS} = b$ . O espaçamento da malha é  $h_i \equiv x_{i+1} - x_i$ , para  $i = 1, 2, \dots, NPTS - 1$ . A qualidade e exatidão das soluções obtidas é usualmente dependente da malha que o usuário define para resolver o problema.

Associada com esta malha as funções  $u_{k,i}(t)$  em qualquer tempo  $t$  é o meio para aproximar o valor da solução verdadeira  $u_k(t, x_i)$ . Para obter uma EDO que venha determinar  $u_{k,i}(t)$ , nós avaliamos a  $K$ -ésima EDP (3.8) em  $x = x_i$  onde  $1 < i < NPTS$ . Para esta avaliação precisamos dos valores de  $u$ ,  $u_x$ , e

$$\frac{1}{x^c} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^c D_{k,j} \frac{\partial u}{\partial x} \right], \quad j = 1, 2, \dots, NPDE \quad (3.11)$$

os quais não são conhecidos exatamente. Então seus valores são aproximados com diferenças centradas envolvendo aproximações de  $u_{k,i}(t)$  que nós denotamos por  $u_{k,i}$ . Mais especificamente, para  $x = x_i$ , na  $K$ -ésima EDO nós usamos

$$u_j(t, x) \approx u_{j,i} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial u_j(t, x)}{\partial t} \approx \frac{u_{j,i+1} - u_{j,i-1}}{h_i + h_{i-1}} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{x^c} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^c D_{k,j}(t, x, u) \frac{\partial u_j(t, x)}{\partial x} \right] \approx$$

$$\frac{c+1}{(x_{i+1/2})^{c+1} - (x_{i-1/2})^{c+1}} \left[ (x_{i+1/2})^c D_{k,j,i+1/2} \left[ \frac{u_{j,i+1} - u_{j,i}}{h_i} \right] \right.$$

$$\left. - (x_{i-1/2})^c D_{k,j,i-1/2} \left[ \frac{u_{j,i} - u_{j,i-1}}{h_{i-1}} \right] \right], \quad j=1, 2, \dots, \text{NPDE}, \quad (3.14)$$

onde

$$x_{i\pm 1/2} \equiv \frac{x_{i\pm 1} + x_i}{2}$$

$$u_{i\pm 1/2} \equiv \left[ \frac{u_{1,i\pm 1} - u_{1,i}}{2}, \dots, \frac{u_{\text{NPDE},i\pm 1} - u_{\text{NPDE},i}}{2} \right],$$

$$D_{k,j,i\pm 1/2} \equiv D_{k,j}(t, x_{i\pm 1/2}, u_{i\pm 1/2}).$$

### 3.5 - INTEGRAÇÃO GEAR

As informações contidas neste trabalho sobre o pacote GEAR, foram obtidas da terceira revisão do relatório UCID-30001 (abril 1971) feito por Lawrence Livermore Laboratory, denominado GEAR:

Ordinary Differential Equation System Solver (A. C. Hindmarsh, 1974)

O GEAR é um pacote de subrotinas FORTRAN baseado em um programa escrito por C. W. Gear (1971), para solução de problema de valor inicial para sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO).

Este sistema deve ter a seguinte forma:

$$\dot{y} = f(y, t) \quad (3.15)$$

ou, mais especificamente:

$$\frac{d y_i(t)}{dt} = f_i(y_1(t), \dots, y_N(t), t),$$

onde  $y$ ,  $\dot{y}$ , e  $f$  são vetores de comprimento  $N > 1$ . Dado um valor inicial do vetor,

$$y(t_0) = y_0, \quad (3.16)$$

e uma subrotina para o cálculo de  $f$ , o pacote GEAR determina uma solução numérica para Equação (3.15) para valores da variável independente  $t$  em algum intervalo  $[t, T]$ , escolhido pelo usuário (o ponto final  $T$  pode não ser conhecido no início).

Deve ser lembrado que o membro direito da EDO deve ser bem definido em função de  $y = y(t)$  e  $t$ . Portanto, não pode envolver valores anteriores de  $t$  (como EDO atrasada ou retardada ou equação integro-diferencial), e não pode envolver variáveis randômicas (equação diferencial estocástica). Iguamente, EDO de segunda e ordem superior deve primeiro ser reduzida, pelo método usual, a um

sistema de primeira ordem antes de ser tratado por GEAR.

Os métodos básicos usados para solução são do tipo multietapa linear implícito. Existem duas classes de métodos disponíveis para o usuário. O primeiro é o método implícito de Adams (acima da ordem 12), e o segundo é o método BDF (fórmula de diferenciação retrograda), também chamado método de GEAR robusto.

A primeira característica do GEAR (ou dos métodos de C. W. Gear no qual ele está baseado) é sua capacidade de resolver problemas de EDO rígidos. Rigorosamente falando, um sistema EDO é chamado rígido se envolve igualmente variações muito rápidas e variações muito lentas de seus termos, todos de uma natureza decrescente.

A dificuldade com problemas rígidos é que a maioria dos métodos convencionais para solução de EDO requerem valor incremental de  $t$  correspondente com mínimo  $t$ , enquanto o tamanho  $|T-t_0|$  da faixa do problema é correspondente com  $\max t$ . Como resultado, o problema não pode ser executado completamente em razoável número de passos. Com o método GEAR, portanto, o incremento  $h$  é restrito a um pequeno valor, por motivo de precisão, somente quando a solução é relativamente ativa. Por definição, o problema, não é rígido na referida região, e a precisão é atingida a custo mínimo permitindo ambos  $h$  e a ordem do método variar. Então na região de rigidez, onde a solução não é ativa, o método GEAR tem a propriedade de estabilidade rígida, "no qual garante que  $h$  não está absolutamente restrito a pequenas constantes de tempo, exceto ou até que o termo de decaimento correspondente se forme ativo novamente. Esta

propriedade necessita, dentre outras características, que o método seja implícito. E portanto que o sistema de equações algébricas não linear (geralmente) possa ser resolvido em cada passo. Além disso, a rigidez estabelece que o método poderoso de iteração, seja usado na solução desse sistema, e o pacote GEAR contém variantes do método de Newton (chamado método da corda) com este objetivo.

O pacote GEAR contém, como opção, um método bem recomendado para problemas não rígidos, chamado método implícito de Adams com iteração de correção funcional (ou ponto fixo), também chamado método de Adams-Bashforth-Mouton. Ambos métodos, rígido e não rígido, são implementados de maneira que permite o tamanho do passo e a ordem variar de modo dinâmico por todo problema. Esta variabilidade é então amplamente considerada como uma alta eficiência no uso do método multipasso linear.

O pacote GEAR é uma coleção de sete subrotinas, uma das quais é a rotina STIFF (integrador central de simples passo). A subrotina STIFF é uma revisão de uma rotina escrita e publicada por GEAR (1971), chamada DIFSUB.

### 3.5.1 - USO DO GEAR

Para usar o pacote GEAR, o usuário deve fornecer: (a) rotina na qual define o problema e que é chamado pelo pacote (Subrotina DIFFUN, definindo  $f(y,t)$ ), e (b) um programa de chamada que faça chamar a subrotina DRIVE. As rotinas chamadas pelo pacote são discutidas em seguida. O programa de chamada deve fixar o valor inicial, parâmetros de métodos, valor de saída de  $t$ , e chamar a

rotina DRIVE. DRIVE, que por sua vez, chama outras rotinas para a solução do problema. Se o processo de integração usa o tamanho de passo determinado internamente e dinamicamente, não gerará o valor de t na saída exatamente. Normalmente, o valor de t será levemente superior a cada ponto de saída, e o valor de y nos pontos de saída são computados por interpolação.

### 3.5.2. - COMUNICAÇÃO COM DRIVE

A sequência de chamada da subrotina DRIVE é a seguinte:  
CALL DRIVE ( N, TO, HO, YO, TOUT, EPS, MF, INDEX )

Os argumentos de DRIVE são definidos como:

N = número de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem. N é limitado a 20, a não ser que a dimensão seja alterada em DRIVE, N pode decrementado a cada chamada de DRIVE após a primeira chamada, com INDEX = -1 na entrada, mas nunca pode ser incrementado.

TO = O valor inicial da variável independente t, é usada somente na primeira chamada.

HO = O tamanho do passo, h. HO é usado na entrada somente por o tamanho do passo a ser atingida no primeiro passo, na primeira chamada . O sinal de h é arbitrário mas não é modificado durante a execução do programa. Na saída, HO é o tamanho do passo usado, seja com sucesso ou não.

YO = Um vetor de comprimento N para a variável dependente y. Na entrada, YO é o vetor de valor inicial, é usado somente na primeira chamada. Na saída, YO é o vetor do valor de y em t=TOUT (normalmente computado por interpolação).

TOUT = O último valor de saída de t. TOUT é usado para entrada em todas as chamadas. Na saída, TOUT não é modificado se atingido com êxito (é alterado ligeiramente se INDEX = 2 na entrada), é o maior de t atingido.

EPS = parâmetro de tolerância de erro local. É usado somente na entrada, e usado somente na primeira chamada, exceto INDEX = -1. Estimativa de erro de um passo em  $y_i$ . EPS será no mínimo uma ordem de grandeza maior que a unidade de arredondamento (UROUND) mas geralmente não é maior que  $10^{-9}$ .

MF = É usado somente na entrada, exceto quando INDEX = -1. Os valores permitidos para MF são 10, 11, 12, 13, 20, 21, 22 e 23. MF tem dois dígitos decimais, METH e MITER ( $MF = 10 * METH + MITER$ ). METH é o método básico, com os seguintes valores e significados:

- 1 para o método implícito de Adams
- 2 para o método BDF, ou método estável STIFFLY GEAR .

MITER é o indicador de método de iteração corretora, com os seguintes valores e significado:

- 0 para iteração funcional (Ponto fixo).
- 1 para o método da corda com o usuário fornecendo a Jacobiana através de PEDERV.
- 2 para o método da corda com geração interna da Jacobiana.
- 3 Para o método da corda com aproximação diagonal através da Jacobiana.

INDEX = um inteiro usado para ambas entrada e saída. Na entrada, ele indica o tipo de chamada do DRIVE, com os

seguintes valores e significado:

- 1 para a primeira chamada do problema.
  - 0 para outra chamada que não a primeira, com continuação normal;
  - 1 para chamar outras exceto a primeira, no qual o usuário tem apagado N, EPS e/ou MF;
  - 2 para outra chamada que não a primeira, com integração continuando até conseguir  $t=TOUT$  exatamente, e não interpola os valores na saída; Assume que TOUT está fora do valor correspondente de  $t$ ;
  - 3 para outra chamada que não a primeira; com controle para retornar a chamar o programa após um passo; TOUT é ignorado na entrada e estabelece o valor corrente de T na saída.
- Na saída, INDEX indica o resultado da ultima chamada, com os seguintes valores e significados:
- 0 se a integração for completada com êxito como se pretendia.
  - 1 se a integração foi congelada após passar o teste de erro reduzindo o tamanho do passo,  $h$ , por um fator de  $10^{10}$  do valor inicial.
  - 2 se a integração foi congelada após algum êxito inicial ambos com falha repetida no teste de erro ou por um teste direto indicando que EPS é muito pequeno.
  - 3 se a integração foi congelada após falha para atingir a convergência, reduzindo  $h$  por um valor de  $10^{10}$  do seu valor

inicial.

- 4 se um valor na entrada foi julgado ilegal; quando  $EPS \leq 0$ ;  $N \leq 0$ ,  $(TO - TOUT) * HO \geq 0$ , ou valor de entrada de INDEX foi ilegal.
- 5 se INDEX for -1 na entrada, mas TOUT não foi atingido pelo t corrente; a variação desejada dos parâmetros não foi portanto feita; para continuar, simplesmente reinicie TOUT e INDEX e chame DRIVE novamente.

Note que, se o valor normal de saída de INDEX é 0, não é necessário ser reorganizado para continuação normal.

O modo normal para comunicação com DRIVE pode ser resumido como segue:

1. Forneça valores inicial em Y0.
2. Forneça N, TO, HO, EPS, MF.
3. Forneça TOUT = primeiro ponto de saída, e INDEX = 1.
4. Chame DRIVE.
5. Pare se INDEX < 0.
6. Faça saída desejada de Y0.
7. Pare se o problema atingiu sua finalização.
8. Reinicie TOUT para o próximo ponto de saída, e retorne para 4.

### 3.5.3. - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

As subrotinas no pacote GEAR - DRIVE, INTERP, STIFF, COSET, PSET, DEC, e SOL - são programadas numa forma bem estruturada, e são excessivamente comentadas com cartões de

comentários. No entanto um breve comentário serve como base preliminar para o entendimento do corpo do pacote.

Ao lado da subrotina DRIVE, as seis seguintes rotinas são fornecidas como parte do pacote GEAR. Sua sequência de chamada e as rotinas são descritas abaixo, apesar desta informação não ser essencial para o uso do pacote.

- Subrotina INTERP é chamada por DRIVE. Calcula valores interpolados de Y a  $t = TOUT$ , usando os dados no vetor Y.

- Subrotina STIFF é chamada por DRIVE. Executa uma etapa da integração, e controla o erro local (ocasiona a seleção do incremento e ordem de integração) para cada etapa.

- Subrotina COSET é chamada por STIFF, e especifica coeficientes que são usados, para a integração básica e para o controle do erro.

- Subrotina PSET é chamada por STIFF se MITER for 1 ou 2. Especifica a matriz  $P = I - h \beta_0 J$ , onde I é a matriz identidade,  $\beta_0$  é um escalar relacionado ao método, e J é a matriz JACOBIANA. Então processa P para subsequente solução do sistema algébrico linear com P como matriz coeficiente, como parte do método de iteração da corda.

- Subrotina DEC é chamada por PSET, e provoca uma decomposição LU de uma matriz qualquer.

- Subrotina SOL é chamada por STIFF se MITER for 1 ou 2, e resolve o sistema de equação linear para o qual a matriz foi processada por DEC. As duas rotinas seguintes são fornecidas pelo usuário para

definir o problema a ser resolvido, dado numa forma requerida no pacote:

- Subrotina DIFFUN é chamada por STIFF, e também por PSET se MITER = 2. Calcula o vetor YDOT =  $\dot{y} = f(y,t)$  tamanho N para valores dados de T = t e o vetor Y = y de tamanho N. É requerido entretanto o valor de MF escolhido.

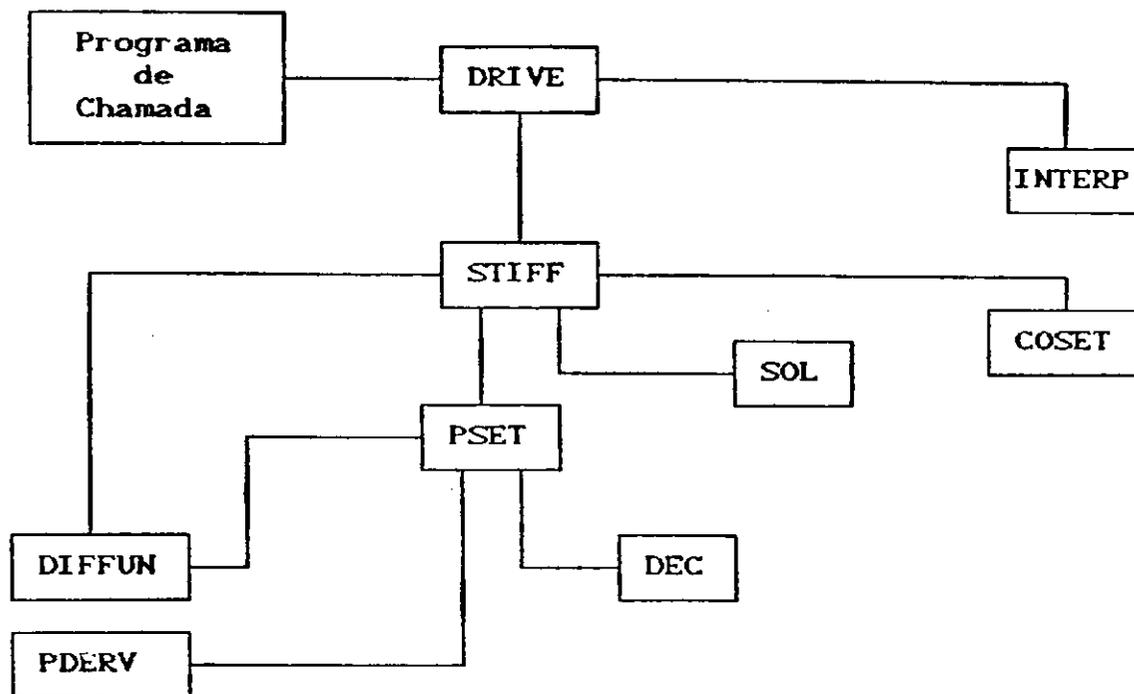
- Subrotina PEDERV (N, T, Y, PD, NO) é chamado por PSET se MITER = 1. Fornece as derivadas parcial de F(y,t) com respeito a Y (isto é, a matriz JACOBIANA), avaliada em T = t e Y = y. Deve formar uma matriz PD, NO por NO, de acordo com

$$PD(i,j) = \frac{\partial f_i}{\partial y_j}, \quad 1 < i,j \leq N$$

Para suplementar estas informações, incluímos aqui um diagrama, mostrando a estrutura macroscópica e o fluxo de informação.

A Figura (3.1) mostra a estrutura global do pacote GEAR, consistindo de sete rotinas preparadas e tres rotinas supridas pelo usuário. Uma linha indo de um box a outro indica que a rotina inferior é chamada pela superior.

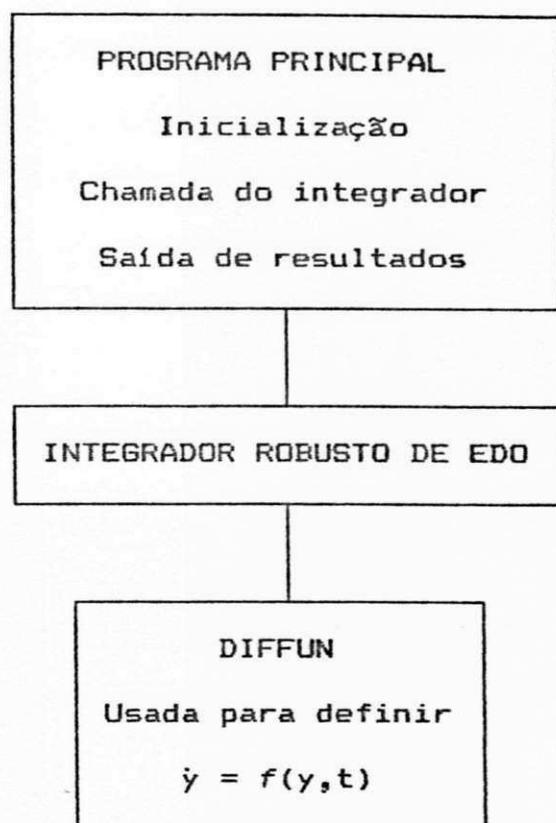
FIGURA 3.1 - ESTRUTURA GLOBAL DO PACOTE GEAR



Para transformar o pacote GEAR que resolve problemas de equações diferenciais ordinárias, se faz necessário trocar a subrotina DIFFUN por PDEONE, e então adaptar as chamadas de DIFFUN dentro do pacote para chamar PDEONE com todos parâmetros de comunicação compatíveis, de maneira que seja formado e avaliado o lado direito do sistema aproximado de EDO semi-discreto.

A estrutura geral dos integradores de EDO é descrito na Figura 3.2, a seguir:

FIGURA 3.2 - ESTRUTURA GERAL DOS INTEGRADORES DE EDO



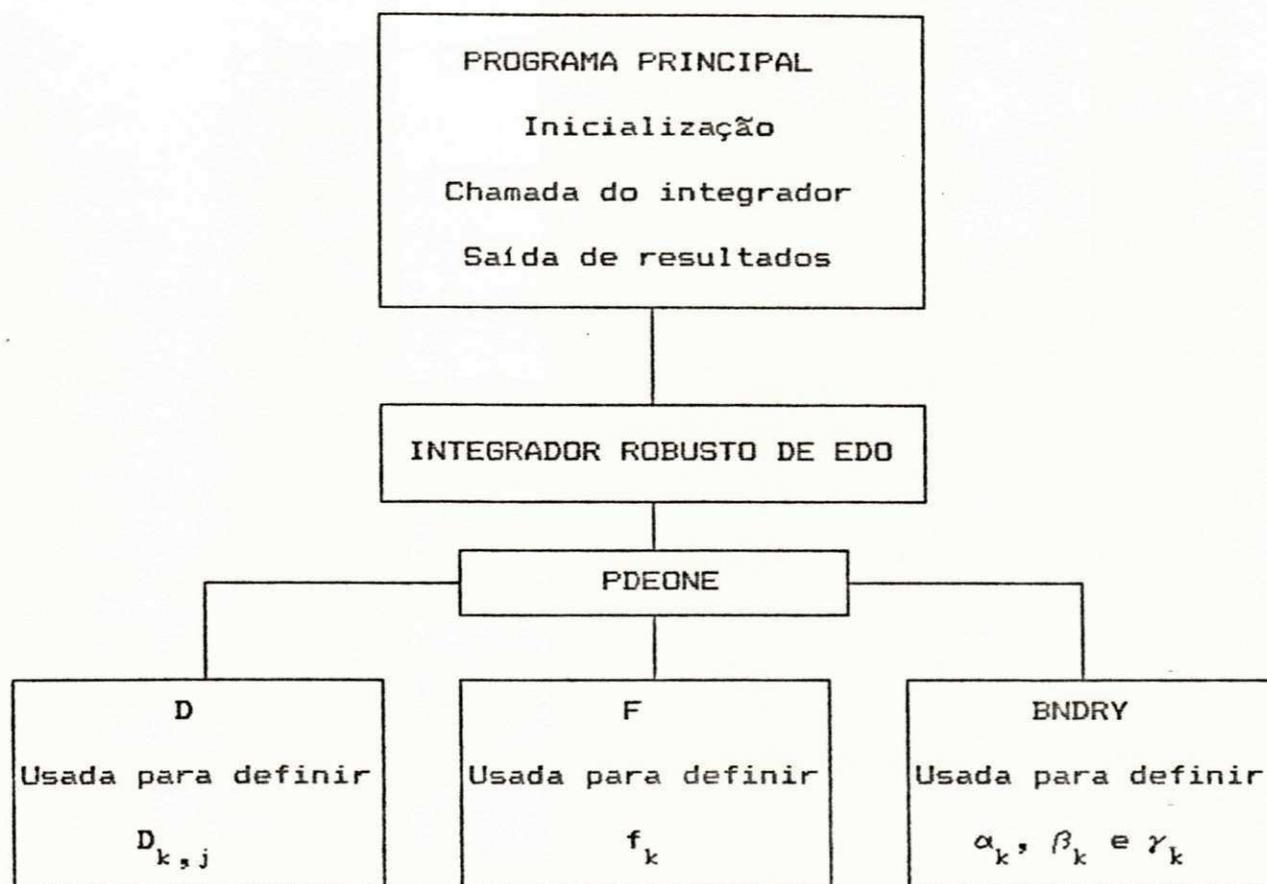
No caso em que se usa o integrador de EDO para resolver EDP através de PDEONE, se faz necessário a definição completa do problema, ou seja, deve ser fornecido os vetores funções  $f_k$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\gamma_k$  ( $k, j = 1, 2, \dots, NPDE$ ); a matrix função  $D_{k,j}$  ( $k, j = 1, 2, \dots, NPDE$ ); e as condições iniciais  $\phi_k$  ( $k, j = 1, 2, \dots, NPDE$ ), funções contínuas de todas variáveis.

A implementação destas funções é feita através de tres subrotinas para definir a matrix  $D_{k,j}$ , o vetor  $f_k$ , e as condições de contorno ( $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  e  $\gamma_k$ ). Estas subrotinas são chamadas de D, F e BNDRY e definem respectivamente os valores anteriormente descritos.

Como dissemos anteriormente, a subrotina PDEONE substitui

a DIFFUN trazendo consigo as subrotinas D, F e BNDRY como mostra a Figura 3.3.

FIGURA 3.3 - ESTRUTURA MODIFICADA DOS INTEGRADORES DE EDO



### 3.6 - ALGORITMO

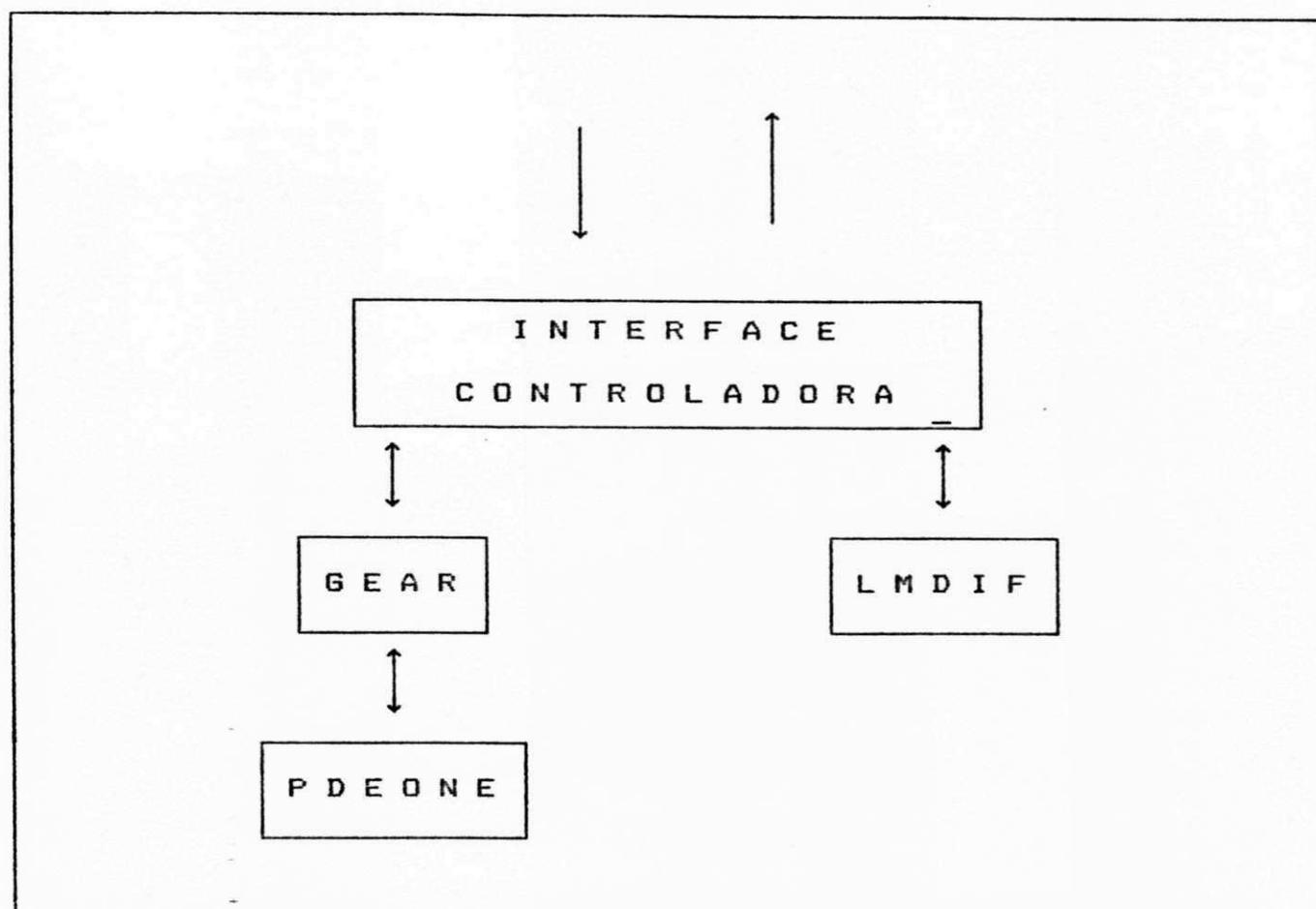
Como foi dito no início deste Capítulo, o objetivo a ser alcançado com este trabalho é a determinação de coeficientes de difusão a partir de resultados experimentais. Foi então escolhida a metodologia de se trabalhar com um modelo difusional que relativamente fácil de resolver e que apresentasse bons resultados. Procurou-se então ferramentas computacionais capazes de resolver o

modelo escolhido, citadas anteriormente, e também versáteis, pois com essas ferramentas pode-se mudar de modelo com grande facilidade com pequenas alterações nas condições inicial e de contorno, no coeficiente de difusão e no sistema de EDP que define o modelo. Para isto, a condição inicial é definida no programa principal e o restante das alterações são feitas nas subrotinas D, F e BNDRY, mencionadas anteriormente.

O modelo escolhido para o trabalho está representado pela Equação (3.2) que é basicamente o modelo usado por Smith e Keller (1985). Neste trabalho, foi modificado para coeficiente de difusão variável.

O gerenciamento global das subrotinas é realizado segundo a estrutura de controle mostrada na Figura 3.4.

FIGURA 3.4 - ESTRUTURA DE CONTROLE



Para solução numérica da Equação (3.6) é necessário que sejam fornecidos os valores de alguns parâmetros os quais estão relacionados ao sistema físico fluido-sólido.

### 3.7 - SUBROTINA LMDIF

O propósito de LMDIF é minimizar a soma de M funções não lineares quadráticas com N variáveis pelo algoritmo LEVENBERG-MARQUARDT modificado. O usuário deve fornecer um

calculada por aproximações de diferenças posteriores feito pelo próprio algoritmo.

Na declaração da subrotina LMDIF se faz necessário que sejam fornecidas uma função e os parâmetros que definem o problema e controlam os resultados.

FCN é o nome do subprograma função que o usuário deve fornecer para calcular o vetor de diferenças entre os valores dados e os calculados por regressão de uma função que represente o fenômeno.

M é um inteiro positivo, variável de entrada e define a quantidade de dados que serão usados para minimização.

N é um inteiro positivo, variável de entrada e define o número de parâmetros a ser ajustados. N nunca deve exceder a M.

X é um vetor de tamanho N. Na entrada X contém a estimativa inicial do vetor solução.

FVEC é um vetor função na saída de tamanho M o qual contém as diferenças avaliadas entre o vetor dado e o calculado na saída com X.

FTOL é uma variável de entrada não negativa. A terminação ocorre quando a redução relativa atual e a predita são menores que FTOL. Portanto, FTOL mede o erro relativo desejado na soma das diferenças quadradas.

XTOL é uma variável de entrada não negativa. A terminação ocorre quando o erro relativo entre duas iterações consecutivas são menores que XTOL. Portanto, XTOL mede o erro relativo desejado de uma solução aproximadas.

GTOL é uma variável de entrada não negativa. A terminação ocorre quando o cosseno do ângulo entre FVEC e a coluna do JACOBIANA é menor que o valor absoluto de GTOL. Portanto, GTOL mede a ortogonalidade desejada entre o vetor função e as colunas do JACOBIANA.

MAXFEC é uma variável de entrada positiva. A terminação ocorre quando o número de chamadas de FCN é maior que MAXFEV por uma iteração.

EPSFCN é uma variável de entrada usada para determinar tamanho de passo adequado para aproximação de diferenças posteriores. Esta aproximação assume que o erro relativo nas funções são da ordem de EPSFCN. Se EPSFCN é menor que a precisão da máquina, é assumido que o erro relativo das funções são da ordem da precisão da máquina.

DIAG é um vetor de tamanho N. DIAG deve conter entrada positiva que serve como fator de escala multiplicativo para as variáveis.

MODE é uma variável inteira de entrada. Se MODE = 1, as variáveis serão escaladas internamente. Se MODE = 2, a escalagem é especificada pela entrada de DIAG. Outros valores de MODE são equivalentes a MODE = 1.

FACTOR é uma variável de entrada positiva usada na determinação do limite do passo inicial. Este limite é apontado para o produto de FACTOR e a norma EUCLIDIANA de  $DIAG \cdot X$  se diferente de zero, ou caso contrário para o produto de FACTOR por ele mesmo. Na maioria dos casos FACTOR está no intervalo (0,1;100,0). 100,0 é o

valor geralmente recomendado.

NPRINT é uma variável inteira de entrada a qual possibilita controlar as impressões das iterações se for positiva.

INFO é uma variável inteira de saída. É usada no término de cada execução para identificar a situação do resultado.

INFO é setado como segue:

INFO = 0 parâmetros de entrada impróprio.

INFO = 1 Ambas reduções relativas atual e predita nas somas dos quadrados são menores que FTOL.

INFO = 2 Erro relativo entre duas iterações consecutivas é menor que XTOL.

INFO = 3 Condições para INFO = 1 e INFO = 2 ambas mantidas.

INFO = 4 O cosseno do ângulo entre FVEC e qualquer coluna da JACOBIANA é menor que GTOL em valor absoluto.

INFO = 5 Número de chamadas para FCN é alcançado ou excede a MAXFEV.

INFO = 6 FTOL é demasiadamente pequeno. Não adianta redução da soma dos quadrados.

INFO = 7 XTOL é demasiadamente pequeno. Não adianta melhoria na solução de X.

INFO = 8 GTOL é demasiadamente pequeno. FVEC é ortogonal as colunas da JACOBIANA para precisão da máquina.

NFEV é uma variável inteira de saída que dá o número de chamadas de FCN.

FJAC é uma matriz M por N. FJAC contém submatrizes como a

JACOBIANA e a matriz permutação.

LDFJAC é uma variável inteira positiva de entrada não menor que M a qual especifica o controle da dimensão da matriz FJAC.

IPVT é um vetor inteiro de saída de tamanho N. IPVT define a matriz permutação P.

QTF é um vetor de saída de tamanho N que contém os primeiros N elementos do vetor ( $Q^T * FVEC$ ).

WA1, WA2, AND WA3 são vetores de trabalho de tamanho N.

WA4 é um vetor de trabalho de tamanho M.

Subprogramas chamados:

BIBLIOTECA MINPACK:

SPMPAR, ENORM, FDJAC2, LMPAR, GRFAC

BIBLIOTECA FORTRAN:

DABS, DMAX1, DMIN1, DSGRT, MOD

ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.

BURTON S. GARBOW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE

### 3.8 - CÁLCULO DO ERRO

Várias formas de se avaliar os desvios entre as curvas experimental e numérica ou analítica e numérica podem ser tomadas, cada uma delas tem seu próprio significado e importância. Tomamos então três formas diferentes de avaliação desses desvios.

A primeira delas chamamos de erro relativo médio (E. R. M.), onde se procura determinar o valor médio dos erros relativos em valor absoluto ponto a ponto.

$$E. R. M. = \sum_{i=1}^{n_{pon}} \frac{|C_{exp} - C_{calc}|}{C_{exp}} \times \frac{100\%}{n_{pon}}$$

A segunda forma de avaliação dos desvios foi o desvio padrão (D. P.) definido por

$$D. P. = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n_{pon}} (C_{exp} - C_{calc})^2}}{n_{pon} - n_{par}}$$

E a terceira forma de avaliação do desvio médio é dada por LEE et alli (1981) pela expressão

$$\varepsilon = \left[ \frac{\int_0^{\infty} (C_{exp} - C_{calc})^2 dt}{\int_0^{\infty} (C_{calc})^2 dt} \right]^{1/2}$$

Consideramos  $t = \infty$  o tempo gasto para se chegar a saturação. E os índices são os mesmos para todas as formas de cálculos de desvios.

onde:  $C_{exp}$  = concentração experimental  
 $C_{calc}$  = concentração calculada  
 $n_{pon}$  = número de pontos da curva  
 $n_{par}$  = número de parâmetros

### 3.9 - IMPLEMENTAÇÃO

A máquina (hardware) disponível para o trabalho foi um PC-XT (IBM compatível, clock de 8 Mhz), com este equipamento o interpretador de FORTRAN (WATFOR-77 V3.0) executou a maioria das corridas necessárias ao desenvolvimento do trabalho. A medida que se aumentava a malha espacial o tempo de execução crescia, mostrando a necessidade de se usar um equipamento mais rápido. Foram usados outros dois equipamentos, um PC-XT com clock de 12 Mhz e um PC-AT de 33 Mhz, onde os tempos de execução estão assinalados nas tabelas por um asterisco '\*' e pelo sinal '+', respectivamente.

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - COMPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA COM A SOLUÇÃO ANALÍTICA

Com o objetivo de obter alguns critérios para avaliar o método numérico e definir certos parâmetros da discretização e do integrador foram realizadas corridas utilizando uma equação cuja solução analítica fosse conhecida. Foi escolhida a equação (2.14) com as condições inicial e de contorno dadas pelo conjunto de equações (2.15). A solução analítica, que vem dada pela equação (2.16), é então comparada com nossos resultados numéricos.

#### 4.1.1 - Efeito da Malha de Discretização

Para estudar o efeito do tamanho do intervalo espacial foram realizadas corridas com o número de pontos entre 4 e 30. Os resultados se encontram nas Tabelas A.1 e A.2 (apêndice A).

Quando comparada a solução analítica com os resultados numéricos, considerando a curva de "uptake" a 99% de saturação, como se observa na Figura 4.1, foram encontrados dois pontos de mínimo para duas formas diferentes de erros calculados. Enquanto que o DP e o ERM admite mínimo com malha 9, o  $\epsilon$  apresenta um mínimo na malha 21. Na Figura 4.2 compara-se a solução analítica com as curvas cinéticas calculadas numericamente para os tamanhos de malha que apresentaram mínimo. Observa-se que a malha 9 apresentou melhor ajuste. Entretanto podemos observar na Tabela A.2 e na Figura 4.3 que os resultados com a malha 9 apresentaram erros relativos pontuais (ERP) menores que 11% a partir de TOUT (tempo adimensional de saída do integrador) 0,08 e que a malha 21 só atingiu "ERP" menor que 11% quando TOUT é igual a 0,18. Nas Figuras 4.4 a 4.7 estão

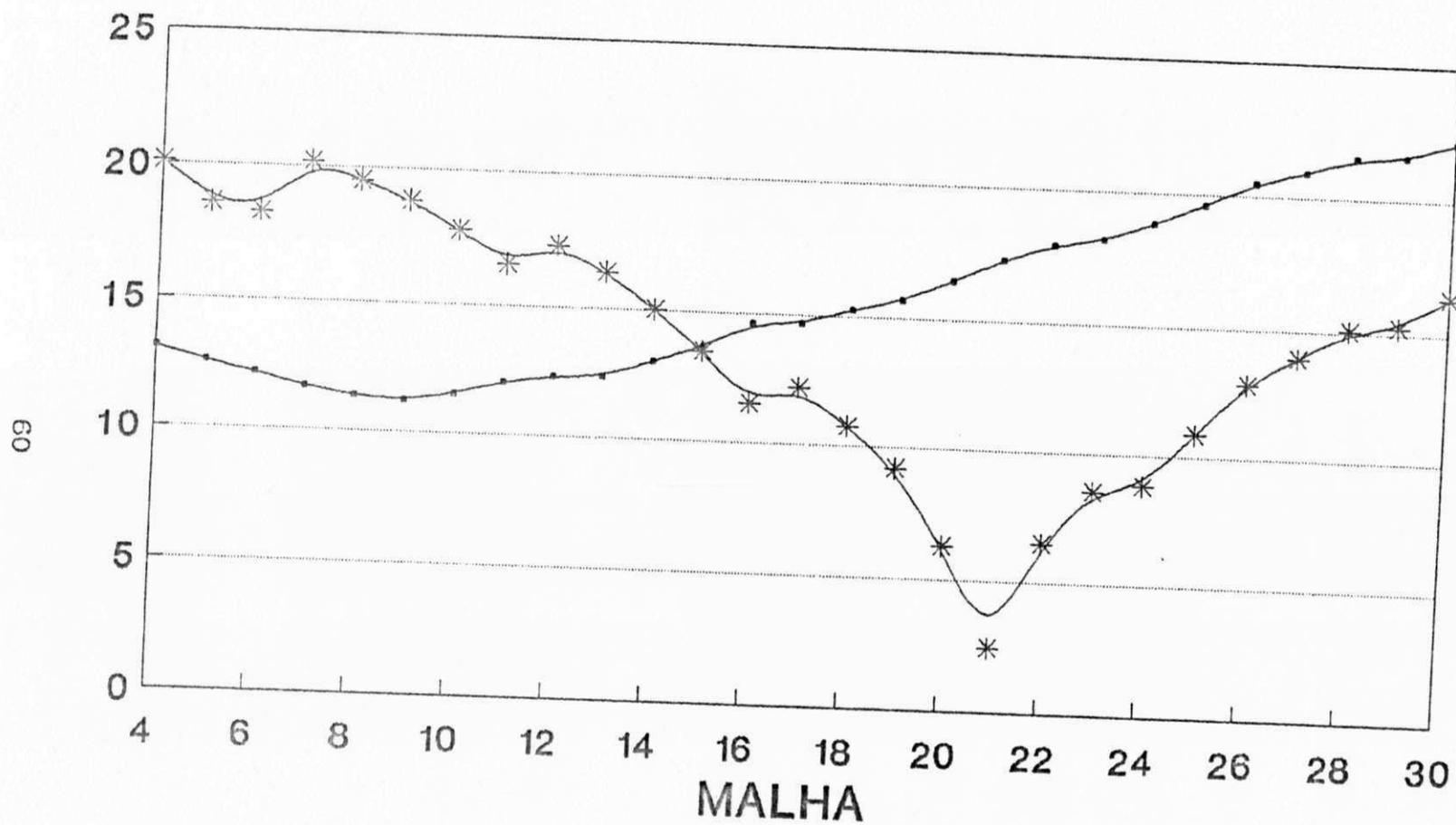


Figura 4.1 (a)

—●— E. R. M (%)    —\*— EPSLON (%)

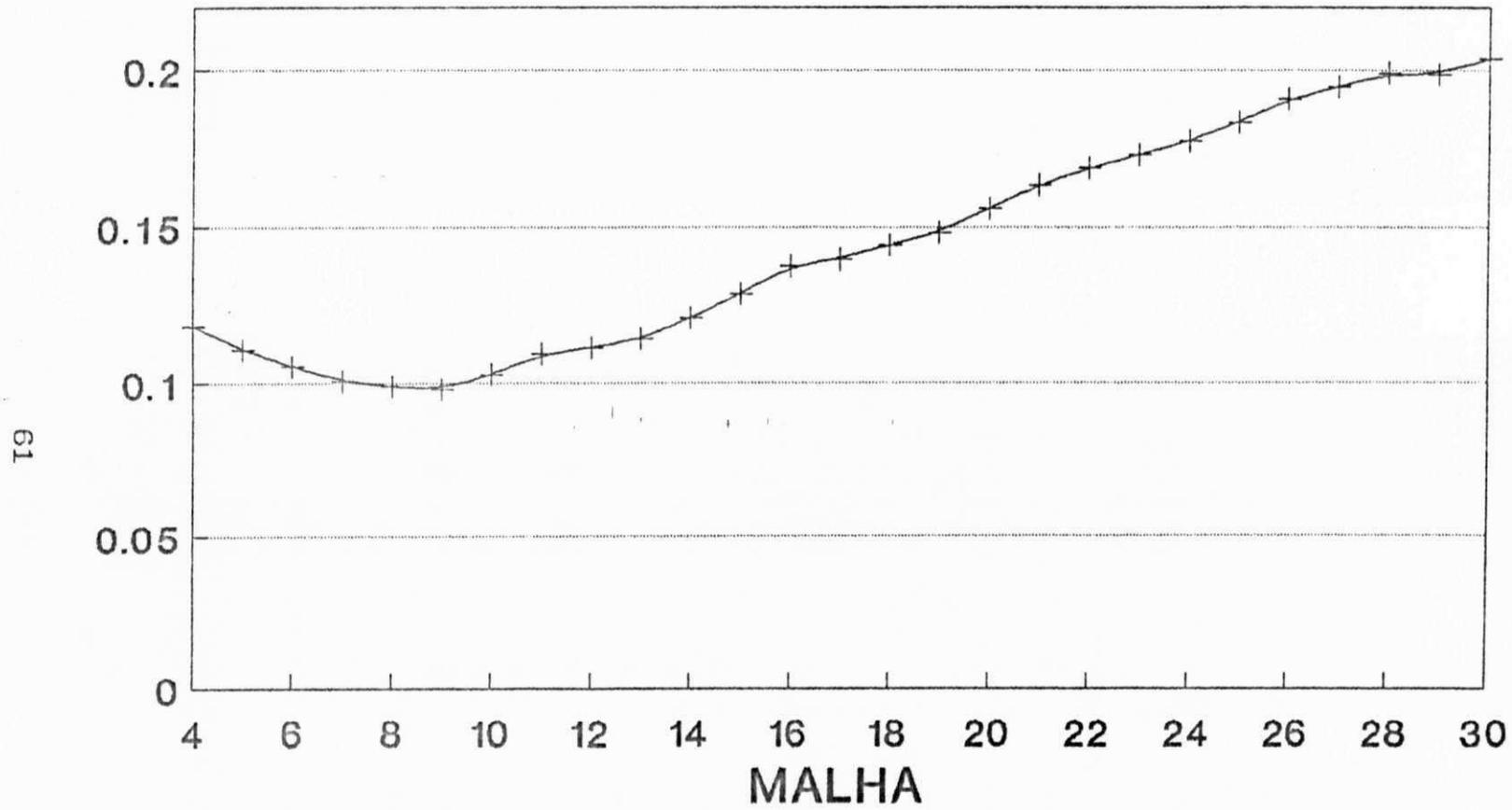
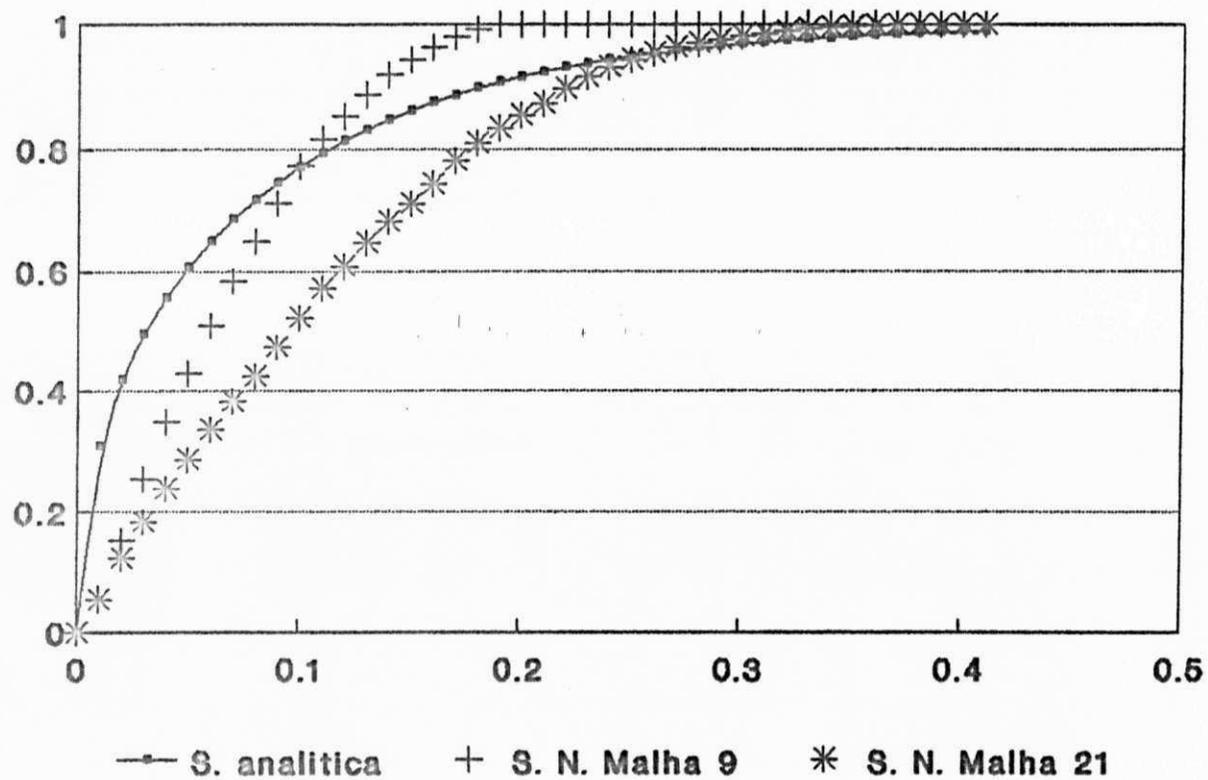


Figura 4.1 (b)

—+— DESVIO PADRAO



**Figura 4.2 - Comparacoes entre curvas cineticas  
analitica e numerica**

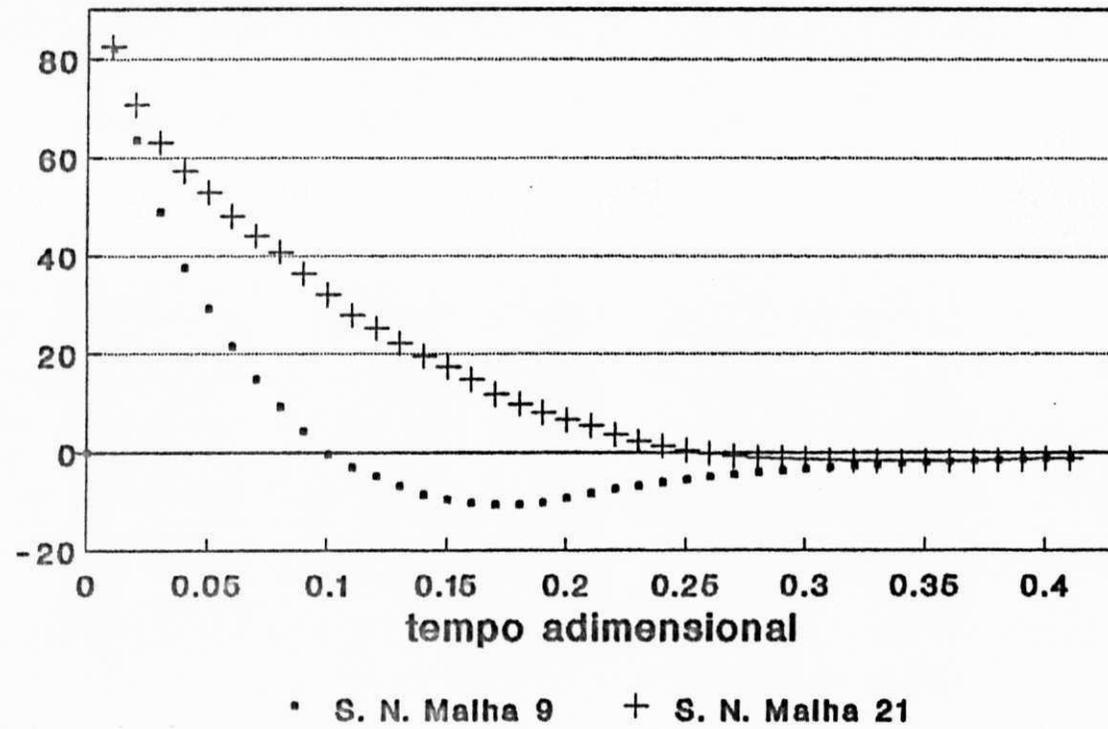


Figura 4.3 - Erro relativo pontual

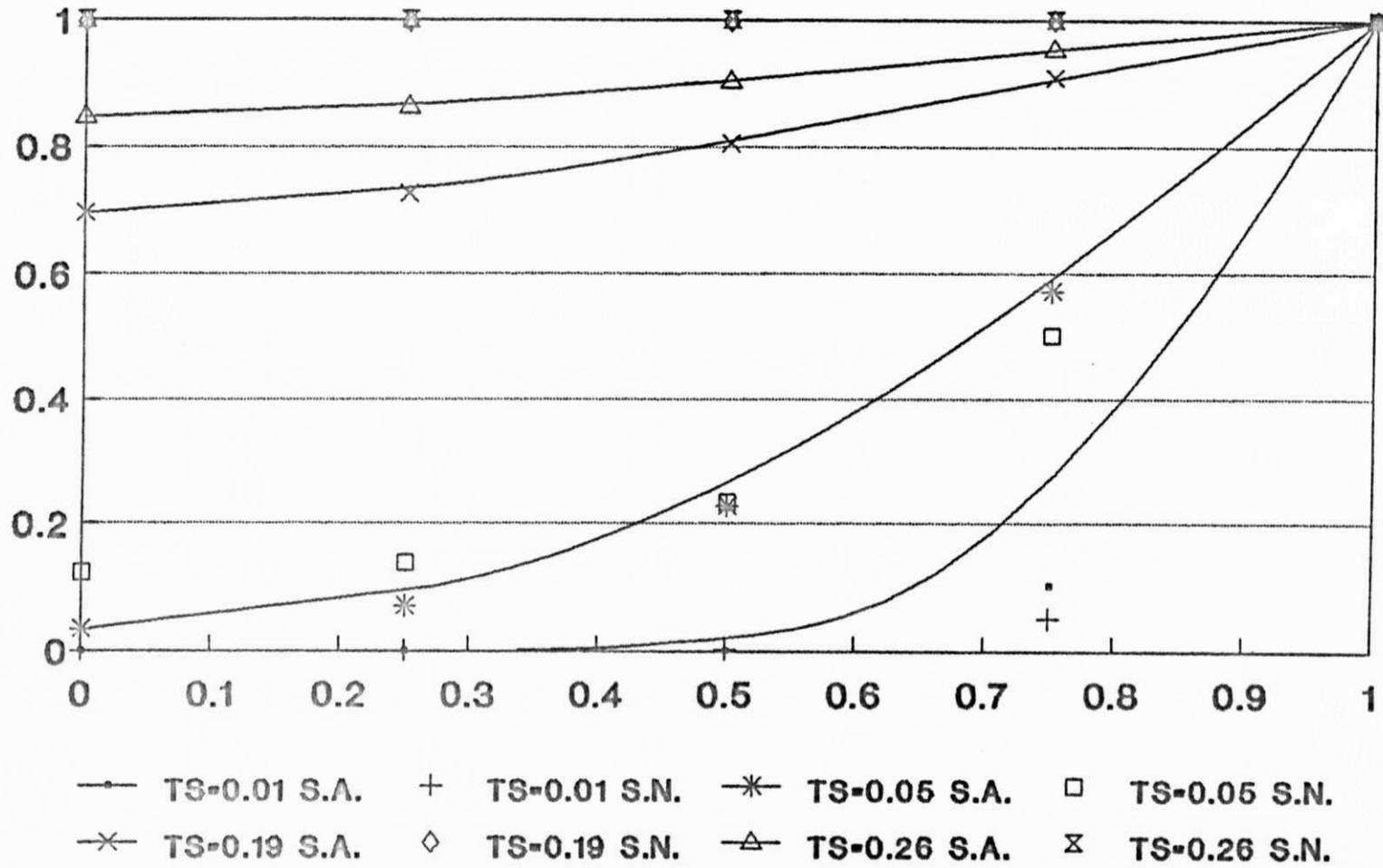


Figura 4.4 - Perfis de concentraçao malha 05

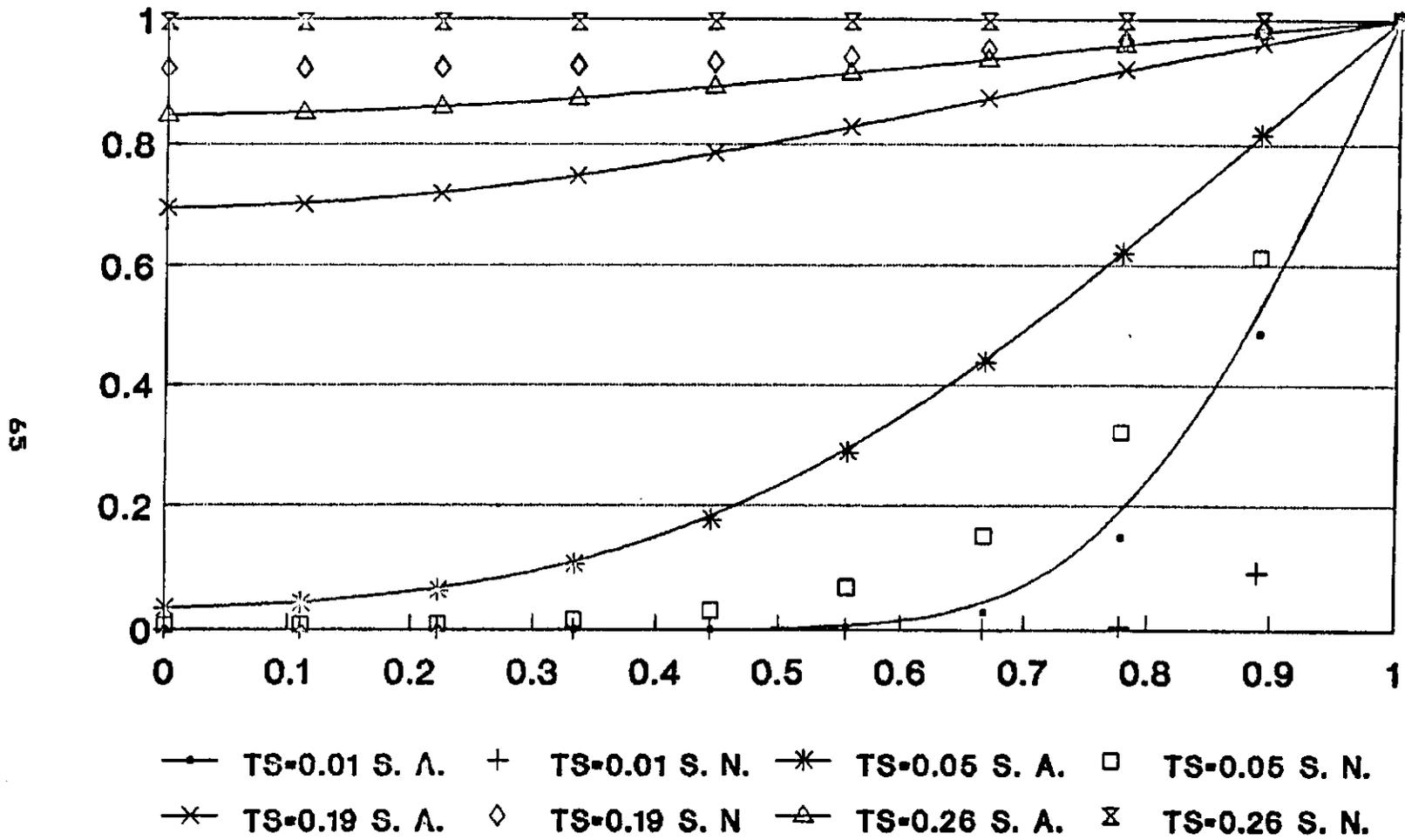


Figura 4.5 - Perfis de concentracao malha 10

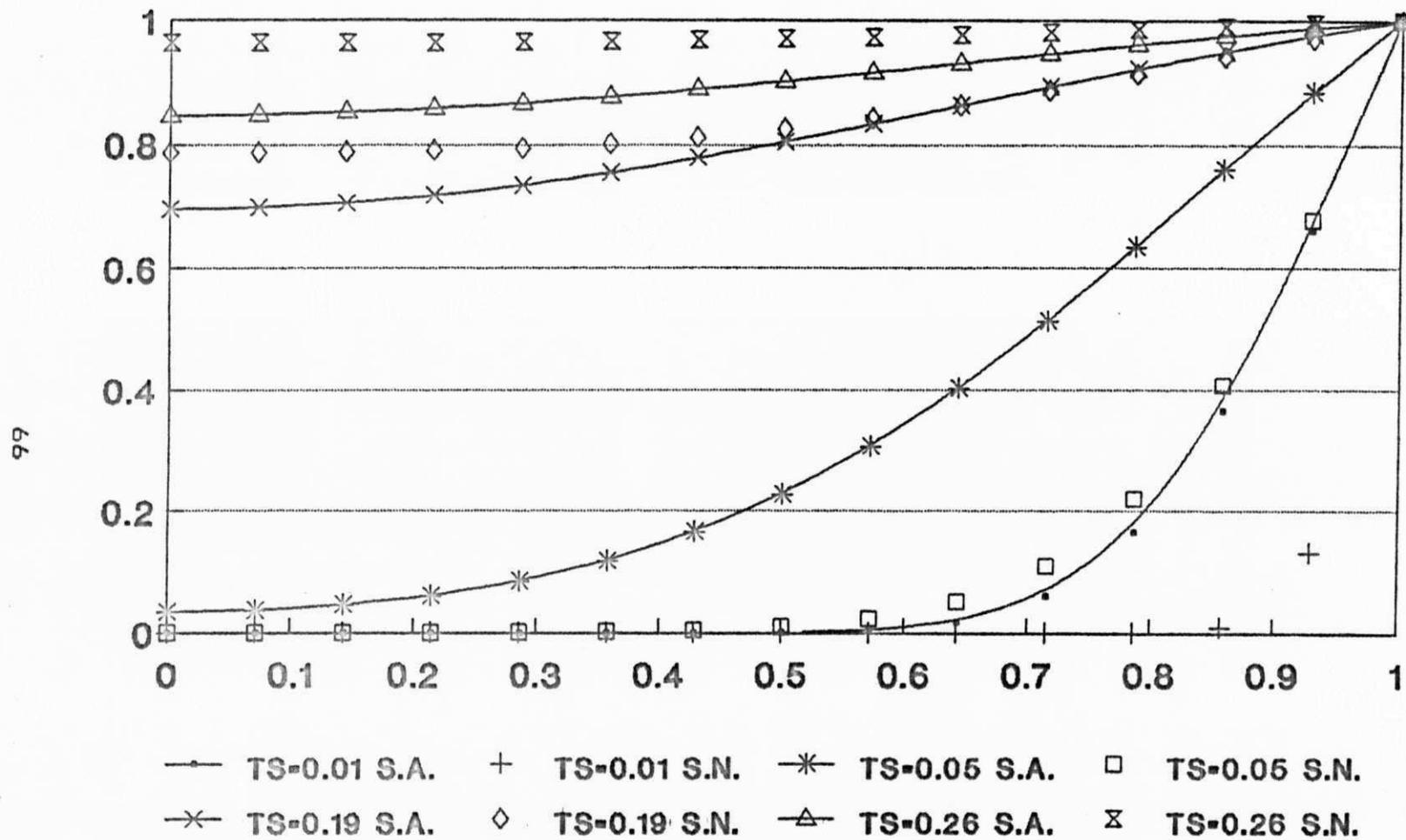


Figura 4.6 - Perfis de concentracao malha 15

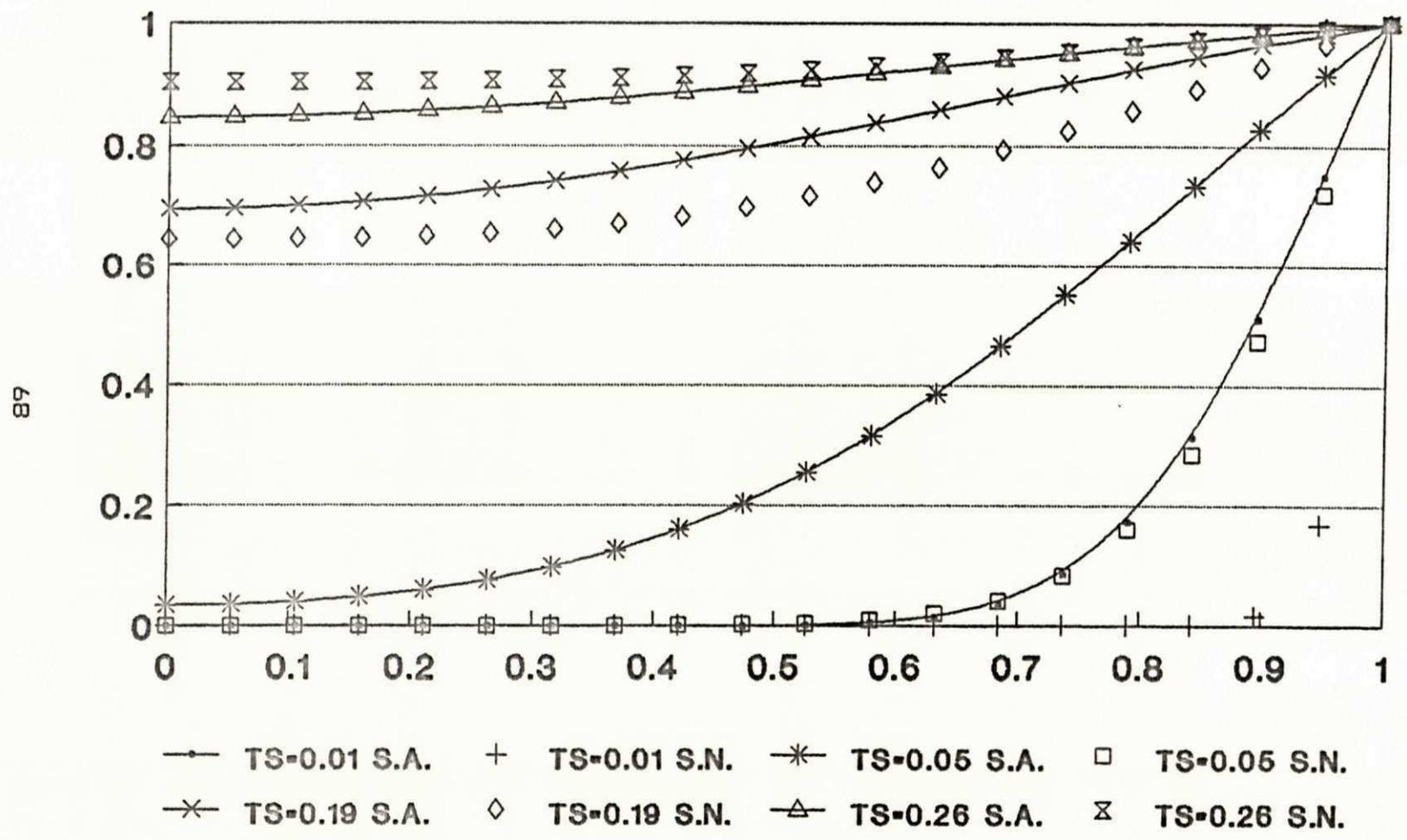


Figura 4.7 - Perfis de concentracao malha 20

representados os perfis de concentração intrapartícula calculados pelo método analítico e numérico. Podemos observar que para tempos curtos (0,01 onde  $M_t/M_\infty$  é igual a 0,3085 e 0,05 onde  $M_t/M_\infty$  é igual a 0,6069) as malhas 5 e 10 apresentaram melhores resultados que as malhas 15 e 20, sendo que a malha 5 apresentou o melhor resultado entre as quatro malhas representadas graficamente. Já para tempos longos (0,19 onde  $M_t/M_\infty$  é igual a 0,9067 e 0,26 onde  $M_t/M_\infty$  é igual a 0,9533) observamos que as malhas 15 e 20 foram as que apresentaram melhores resultados. Demonstra-se então que a primeira forma de calcular os desvios, ou seja, o erro relativo médio e o desvio padrão é mais representativa para tempos curtos, pois apresenta erros relativos pontuais menores nestes tempos. Já a segunda forma de calcular os desvios relativos médios ( $\bar{\epsilon}$ ) dá maior peso aos desvios relativos pontuais para tempos longos. De posse destes resultados temos que levar em consideração as duas formas diferentes de desvios consideradas, não determinando nenhuma delas individualmente como parâmetro para definir a melhor solução numérica.

#### 4.1.2 - Efeito da tolerância do erro local do integrador (EPS) e do passo inicial (DT)

Com o objetivo de encontrar os valores de EPS e DT capazes de serem usados em todas as simulações fornecendo a melhor precisão com o menor tempo possível de execução, foi feita uma varredura com esses valores variando de  $0,1D^{-1}$  a  $0,1D^{-5}$  e fixando a malha em 9 pontos. Apesar da pouca influência que estes parâmetros apresentaram sobre os erros relativos, procurou-se encontrar o que melhor ajustasse a solução analítica. Pode ser observado na Tabela A3 que

os valores de EPS e DT,  $0,1D^{-3}$  e  $0,1D^{-3}$  respectivamente, foram os que apresentaram os melhores resultados com o menor tempo de execução e por isso foram escolhidos para serem usados em todo o trabalho.

#### 4.1.3 - Efeito do método Integrador

No Capítulo III (Tópico 3.5.2) é apresentado a forma de comunicação com o integrador (DRIVE), são definidos os parâmetros METH e MITER, onde o primeiro estabelece o método básico de integração e o segundo, o método de iteração corretora. Na Tabela A4, estes métodos estão dispostos na coluna MÉTODOS e representam METH e MITER, respectivamente. Pode-se observar que os métodos pouco influenciaram nos desvios médios, mais apresentaram grande influência no tempo de execução, os dois melhores resultados foram obtidos com o método de iteração corretora com o parâmetro MITER igual a 2 que representa o método da corda com geração interna da Jacobiana com os dois métodos de integração. Entretanto, o método de integração com METH igual a 2 apresentou um tempo de execução ainda menor com desvios médios também menores, por isso o par (METH, MITER) igual a (2, 2) foi o escolhido para todas as execuções.

#### 4.2 - ESTIMATIVAS DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS

A velocidade de adsorção em uma partícula a qual é exposta a uma mudança de concentração na superfície é determinada pela constante de tempo difusional. Para problemas onde o processo transitório pode ser representado pelo modelo mais simples de difusão em geometria esférica o qual está representado pela equação (2.14), a constante de tempo ( $D_e/R^2$ ) pode ser determinada por um

ajuste da solução adimensional da equação (2.14) com a curva de velocidade de adsorção experimental (procedimento usado por Becila, 1980), desde que as condições físicas sejam compatíveis com as condições inicial e de contorno usadas para solução. A forma geométrica do adsorvente pode também ser cilíndrica ou plana, desde que a equação seja compatível com sua forma.

Por outro lado existe uma gama relativamente grande de modelos, alguns citados no Capítulo II, que trata de processos difusivos. Um desses modelos na sua forma original (retirado do artigo de SMITH & KELLER, 1985) representado pela Equação (2.18) foi então escolhida para se estudar basicamente o comportamento do coeficiente de difusão efetivo constante. Esta equação foi modificada no Capítulo III pela introdução de um coeficiente de difusão efetivo função linear da concentração (equação 3.2) e, então, adimensionalizada (equação 3.6) para facilitar a operacionalização da solução numérica. Apesar desta modificação a solução numérica da equação (3.6) pode levar em conta tanto o coeficiente de difusão constante como também o variável.

Após adimensionalização da Equação (3.2), a constante de tempo passa a ser  $(D_0 \alpha / R^2)$ , onde o parâmetro  $\alpha$  é função das propriedades características do adsorvente ( $\rho_p$  e  $\epsilon_p$ ) e, também, do sistema fluido-sólido ( $k$ ). Esta constante de tempo é um parâmetro de proporcionalidade entre o tempo adimensional ( $\tau$ ) e o tempo transcorrido ( $t$ ) em uma adsorção. Como a concentração adimensional  $\theta$  também difere da concentração da partícula por uma constante que é inverso da concentração na saturação, podemos utilizar a curva resultante de uma solução calculada (numérica ou analítica) adimensional para ser ajustada a uma curva de velocidade de adsorção

experimental. Fazendo o ajuste da curva de velocidade de adsorção calculada com a experimental, minimizando os desvios quadráticos, estar-se-á encontrando uma constante de tempo ótima para o processo difusivo e de forma indireta o coeficiente de difusão efetivo, pois tanto o parâmetro  $\alpha$  como o raio da partícula  $R$  não apresentam grandes dificuldades para serem determinados.

#### 4.2.1 - Dados de equilíbrio de adsorção

Os resultados de equilíbrio obtidos de BECILA foram ajustados com a isoterma de equilíbrio de Freundlich, através do algoritmo de LEVENBERG-MARQUARDT de mínimos quadrados, obtendo-se assim os parâmetros  $K_f$  e  $m$  desta isoterma. Estes parâmetros são necessários ao desenvolvimento do modelo de SMITH e KELLER no que se refere ao termo da taxa de variação do acúmulo de sorbato no sólido, aparecendo implicitamente no termo  $G(\theta)$  da equação (3.6). Nas Tabelas de A5 a A8 estão apresentados os resultados de equilíbrio de BECILA de quatro peneiras moleculares e os valores calculados com a isoterma de Freundlich e seus respectivos parâmetros, sendo uma PM-4A e três modificadas com 10, 25 e 45% de potássio (K).

#### 4.2.2 - Dados de cinética de adsorção

Como dissemos anteriormente os dados de cinética de adsorção foram obtidos de BECILA, igualmente como os dados de equilíbrio, os dados experimentais de velocidade de adsorção foram ajustados e interpolados mediante algumas expressões não lineares. Pelo fato destes valores serem discretos e os resultados na saída dos intervalos de integração serem adimensionais, surgiu a necessidade de se encontrar curvas contínuas para serem interpolados

nos diferentes tempos exigidos pelas saídas do processo de integração e de determinação dos coeficientes de difusão, pois os tempos de saída do integrador são sempre superiores, mais muito próximos, aos tempos exigidos como saída do integrador.

Foram testados três modelos diferentes: o primeiro modelo testado foi o polinômio de terceiro grau o qual forneceu resultados que flutuavam para tempos próximos aos da saturação e por isso foi logo descartado. Resolveu-se então testar uma expressão que tenha a forma da equação de Langmuir (modelo 1) e outra da forma potencial (modelo 2) e a partir disto verificou-se qual expressão fornece a melhor interpolação. Nas Tabelas A9 a A12 encontram-se os resultados obtidos pelas interpolações e os respectivos desvios padrão e erro relativo médio, podemos observar que os resultados obtidos com a equação do tipo Langmuir foram os melhores.

#### 4.2.3 - Dados e propriedades das peneiras moleculares

O raio da partícula foi obtido de BECILA, que se baseou em hipóteses simplificatórias admitindo uma granulometria similar a esferas de diâmetro médio de 6 microns.

A densidade da partícula foi obtida de RUTHVEN (1988) para peneira molecular 4A igual a  $1,52 \text{ g/cm}^3$ , o diâmetro do poro igual a  $3,8 \text{ \AA}$  e porosidade da partícula  $\epsilon = 0.662$ .

Os valores dos dados e das propriedades da peneira molecular 4A foram extendidas para às outras peneiras modificadas, tendo em vista que a solução numérica é pouco sensível a esses parâmetros.

#### 4.2.4. - Aplicação da metodologia desenvolvida à determinação de coeficientes de difusão constante.

Com o objetivo de determinar coeficientes de difusão a partir de resultados experimentais de transientes e equilíbrio de adsorção foram tomados os valores das curvas de equilíbrio e de velocidade de adsorção como também o raio e as propriedades físicas da partícula para serem utilizados pela metodologia desenvolvida.

De forma análoga a comparação da solução numérica com a solução analítica da equação (2.13), procuramos encontrar a malha espacial que fornecesse o menor desvio possível, só que agora, em relação ao resultado experimental. O ponto de parada em que se admite a saturação a 99% foi também modificado, considerando-se agora a da curva experimental.

Nas Tabelas A13 a A16 estão dispostos os resultados das corridas feitas para as peneiras moleculares 4A, 4A (10% K), 4A (25% K) e 4A (45% K), respectivamente. Nestas Tabelas podemos encontrar um ponto de mínimo dos desvios calculados para cada peneira molecular diferente. Admitimos que este ponto de mínimo seja o melhor resultado fornecido pelo método utilizado.

No quadro 4, são mostrados os valores dos parâmetros difusionais obtidos a 30°C e os resultados de BECILA para 23°C e 40°C. Observa-se que a tendência é de o coeficiente de difusão diminuir com o aumento do teor de potássio. O resultado coincide qualitativamente com o encontrado por BECILA porém as difusividades efetivas encontradas no presente trabalho são maiores que as de ditos autores. O resultado não é inesperado, pois o modelo utilizado é diferente, os coeficientes de difusão efetivos, referem-se a fenômenos físicos interpretados de outro ponto de vista. Por outra

parte, os coeficientes de difusão variam grandemente com o tipo da zeólita, quer seja natural ou sintética, variando na ordem de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s a  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para vapor de água (BARRER, 1971). Neste caso, com modificação nas peneiras moleculares, é mais difícil predizer. Podemos encontrar para o mesmo sistema fluido-sólido, no caso BENZENO-ZEOLITA PENTASIL, valores de coeficientes de difusão bastante diferentes. Para dois autores na Tabela 5.4 de RUTHVEN (1984), temos  $D=8,6 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s e outro com  $D=2,4 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s.

QUADRO 4. Valores dos coeficientes de difusão de metanol em solução benzenica em peneiras moleculares.

PM <sup>a</sup>	D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /s) (30°C)	D* (m <sup>2</sup> /s) (23°C)	D* (m <sup>2</sup> /s) (40°C)
4A	29,94 x 10 <sup>-14</sup>	3,70 x 10 <sup>-14</sup>	6,35 x 10 <sup>-14</sup>
10% K	20,57 x 10 <sup>-14</sup>	2,90 x 10 <sup>-14</sup>	5,80 x 10 <sup>-14</sup>
25% K	12,69 x 10 <sup>-14</sup>	2,40 x 10 <sup>-14</sup>	4,65 x 10 <sup>-14</sup>
45% K	4,77 x 10 <sup>-14</sup>	-----	4,15 x 10 <sup>-14</sup>

<sup>a</sup> Peneira Molecular

\* BECILA *et alli* (1980)

#### 4.2.5 - Aplicação da metodologia desenvolvida à determinação de coeficientes de difusão variável

A utilização de coeficientes de difusão variável tem-se dado pelo fato de alguns processos difusivos se ajustarem melhor com estes coeficientes (CRANK, 1975). Admitimos que a equação (3.1), onde está implícita a função  $f(\theta)$ , pudesse molhorar os desvios entre a curva experimental e numérica. Escolhemos então uma expressão linear para a função  $f(\theta) = \varphi \times \theta$ , onde  $\varphi$  parâmetro  $\varphi$  é atribuído de modo a

que se tenha um melhor ajuste.

Nas Tabelas A17 a A20 temos os resultados dos desvios entre a curva experimental e calculada para os quatro tipos de zeólitas. Foi feito uma varredura bastante ampla do parâmetro  $\varphi$  com o intuito de encontrar resultados que minimizassem os desvios.

Os parâmetros de grandeza negativa foram analisados no intervalo de  $-0,9$  a  $-0,1$ , pois valores iguais ou menores que  $-1,0$  levam a coeficientes de difusão negativos, fato que não guarda relação com a realidade termodinâmica. Alguns valores negativos de  $\varphi$  dentro do intervalo citado apresentaram instabilidade no processo de integração não atingindo a saturação e por isso foram excluídos das Tabelas.

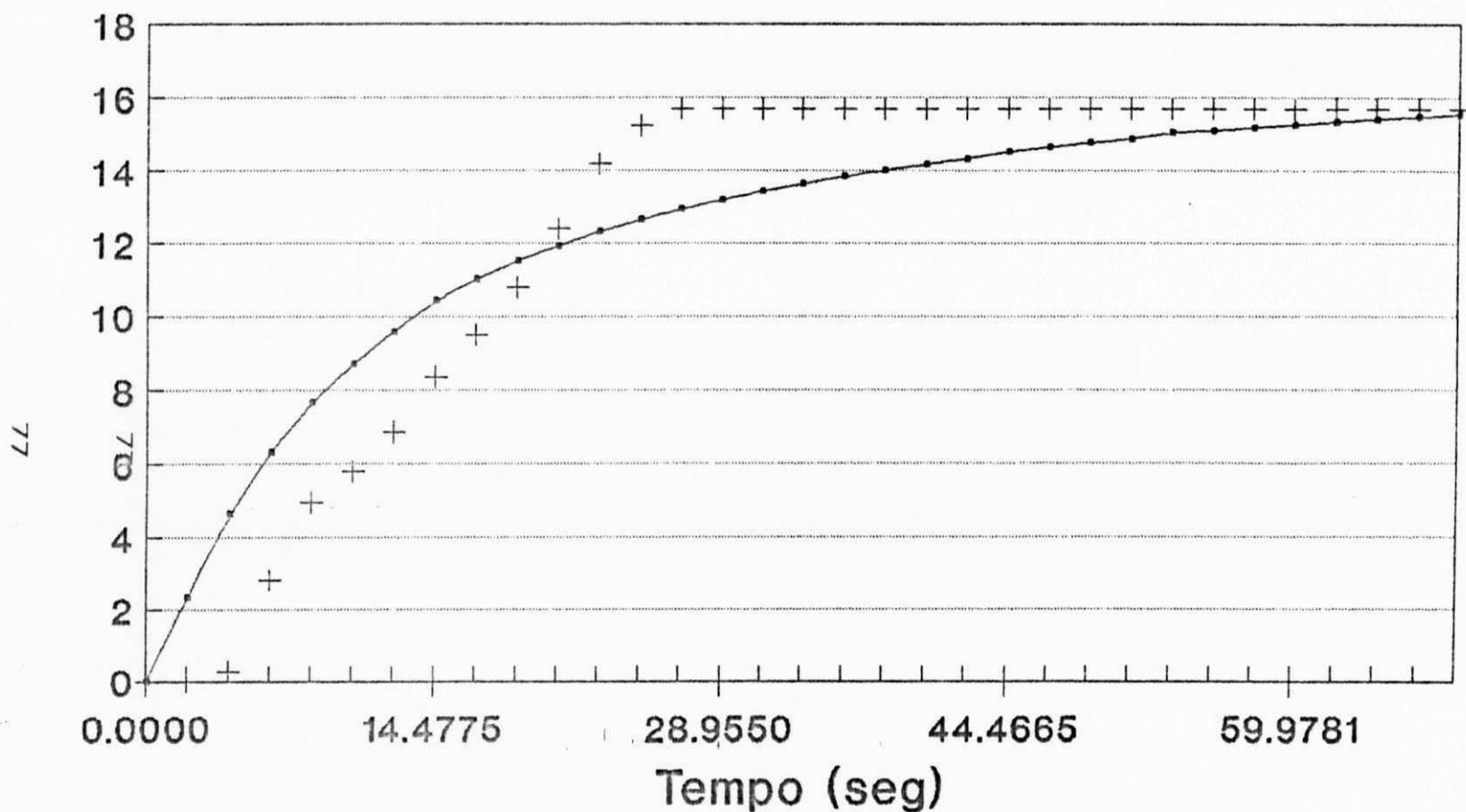
Com os parâmetros de grandeza positiva partimos de  $1,0$  seguindo com  $10,0$  e múltiplos de dez até que o ponto de mínimo dos desvios fosse alcançado.

Podemos observar que para todas as zeólitas os pontos de mínimo ocorreram onde os desvios médios foram menores que os encontrados com coeficientes de difusão constante. Havemos de salientar que estes pontos de mínimo pertencem a um intervalo relativamente grande para valores de  $\varphi$  entre  $10$  e  $10^4$ . Para a peneira molecular 4A é de  $10^4$ ; Com 25% K o  $\varphi$  de mínimo desvio é igual  $1000$ , enquanto que para as peneiras 4A (10 % K) e 4A (45% K) foi encontrado que o mínimo desvio corresponde a um  $\varphi$  igual a  $100$ . Com estes resultados não se pode determinar qual seria realmente o coeficiente de difusão a diluição infinita, a não ser que ensaiássemos corridas com parâmetro partindo de  $10$  com incrementos menores que os usados, para obter uma melhor estimativa do mínimo e em conseqüência uma determinação mais confiável do coeficiente de

difusão. Observando as Tabelas A17 a A20, verifica-se que  $D_0$  é muito sensível ao valor de  $\phi$  pelo que recomendamos um estudo mais aprofundado do efeito desse parâmetro em futuros trabalhos.

Nas figuras 4.8 a 4.15 temos as comparações entre os resultados experimentais e os simulados para as peneiras moleculares em estudo considerando coeficiente de difusão constante e variável.

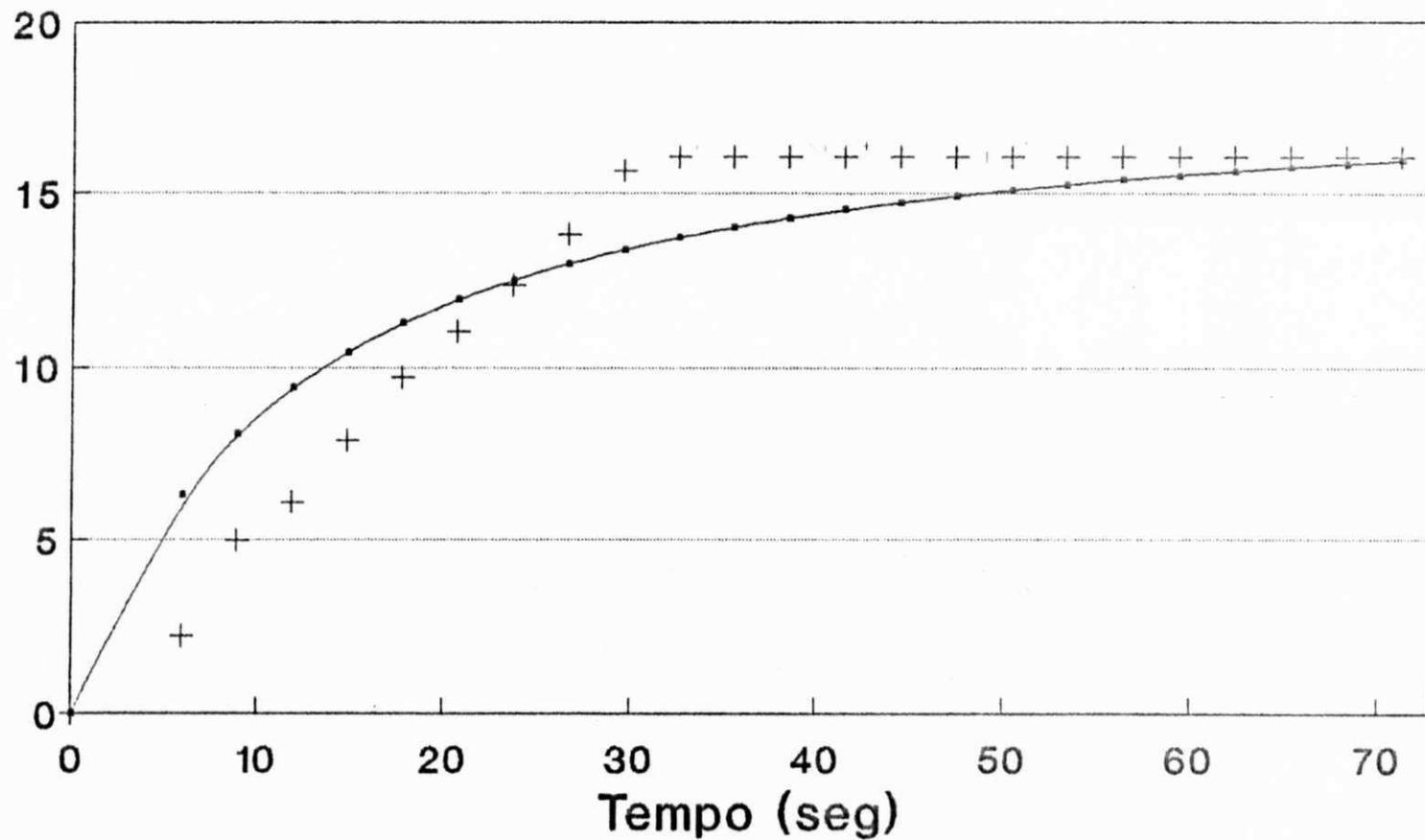
q (mg/100mg)



—•— Dados experimentais + Dados simulados

Figura 4.8 - Comparação entre resultados experimentais e simulados em peneira molecular 4A considerando coeficiente de difusão constante

q (mg/100mg)



—•— Dados experimentais    + Dados simulados  
Figura 4.9 - Comparação entre resultados experimentais e simulados  
em penela molecular 4A  
considerando coeficiente de difusão variavel

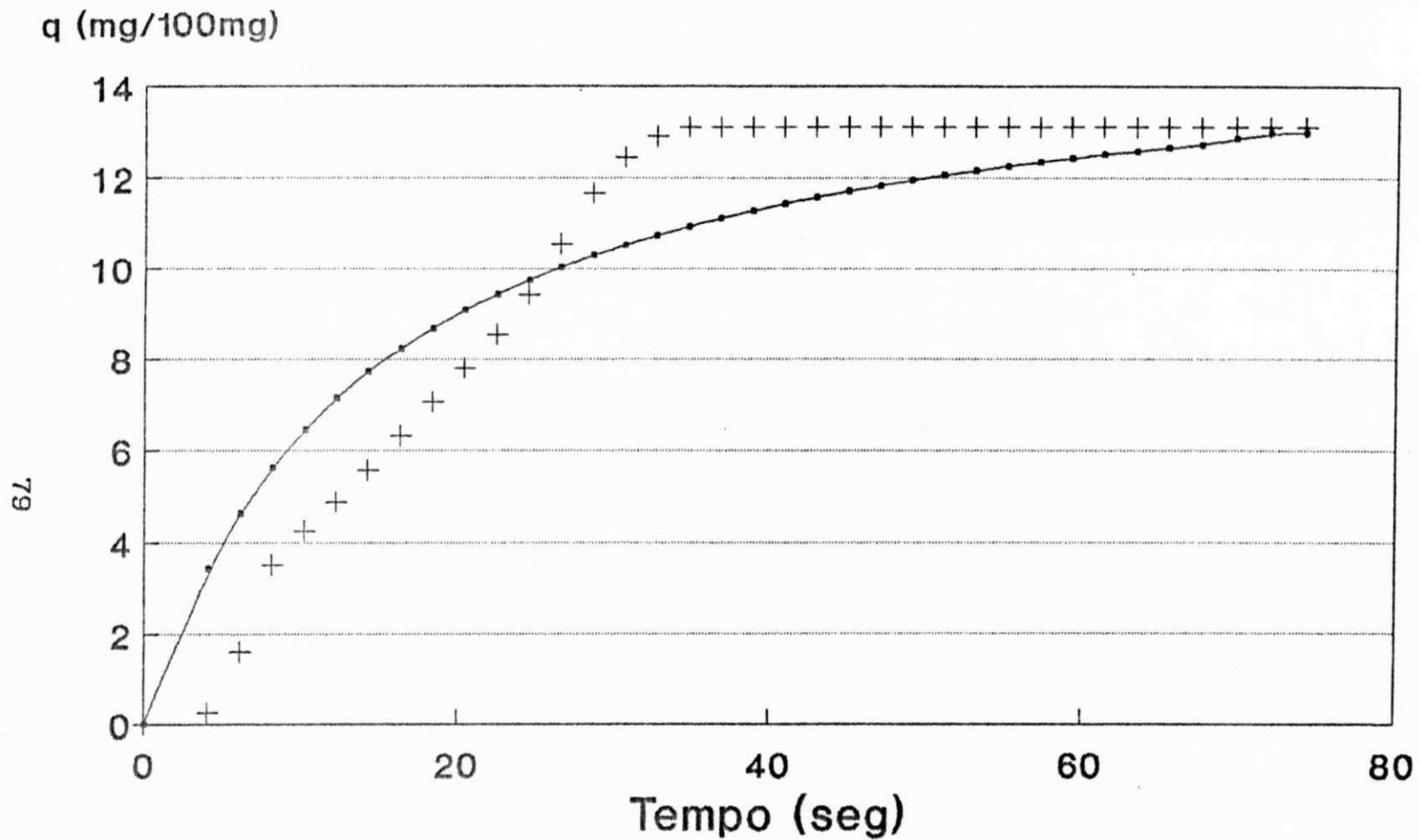
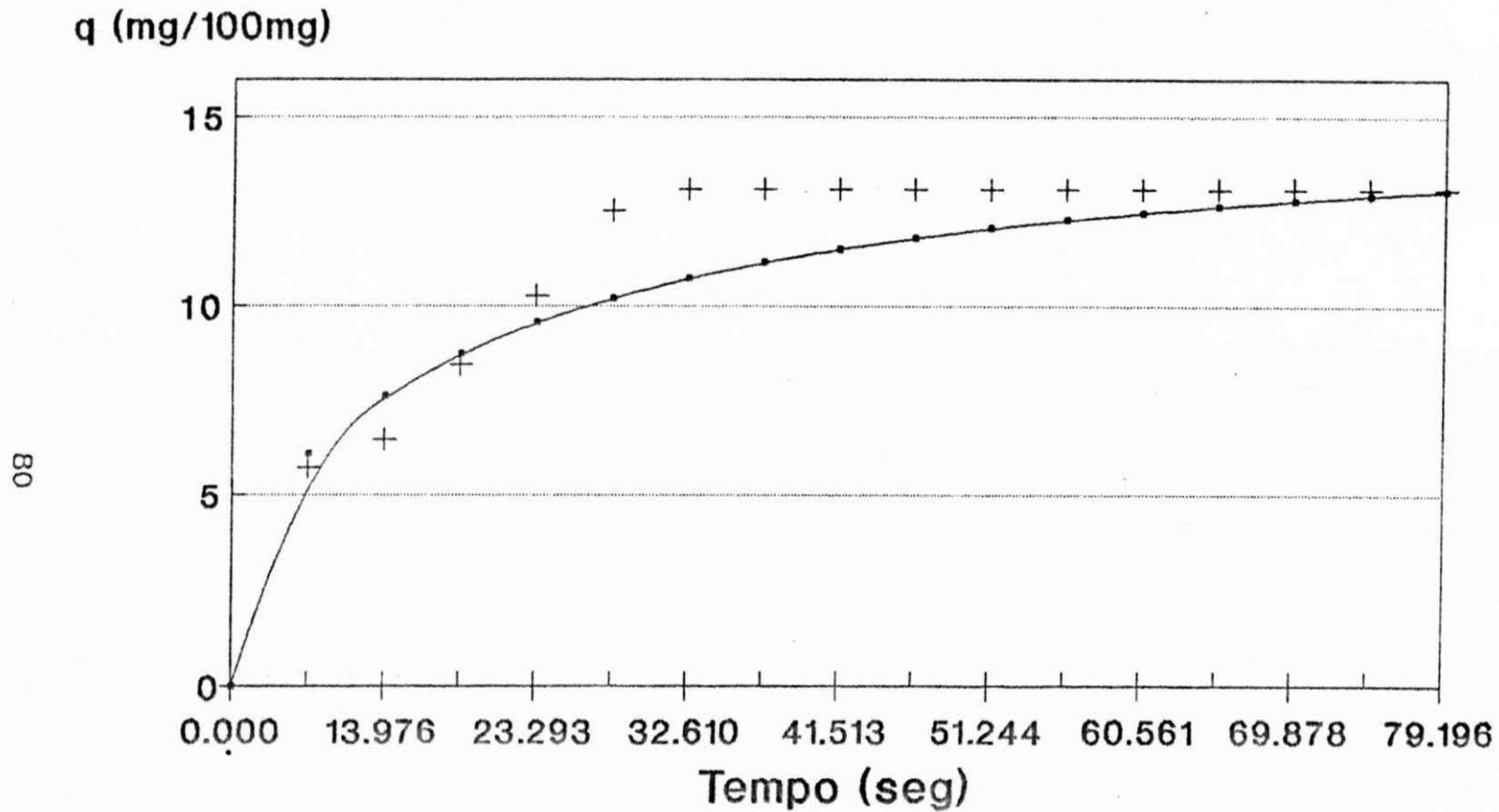


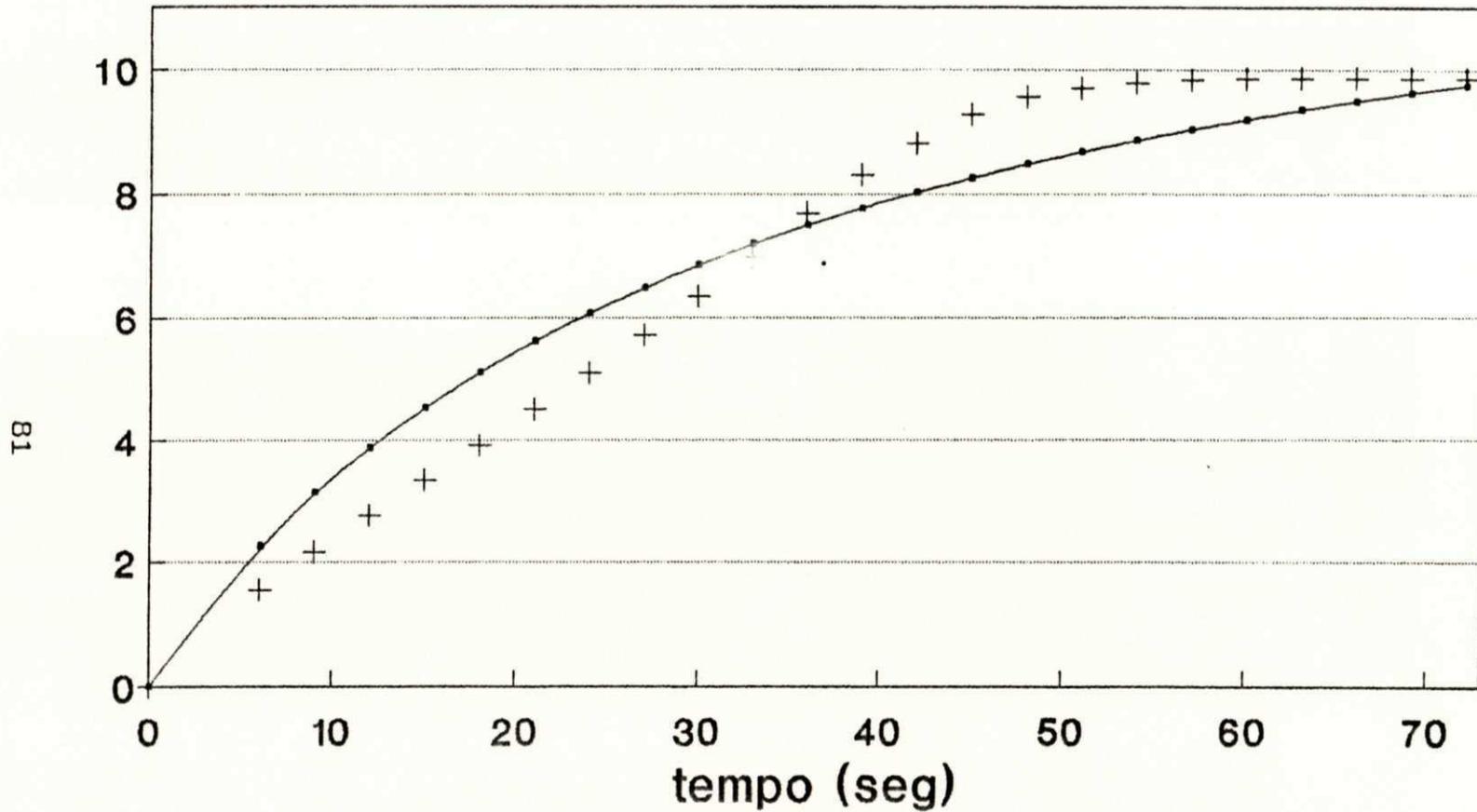
Figura 4.10 - Comparação entre resultados experimentais e simulados em penelra molecular 4A (10%) considerando coeficiente de difusão constante



—•— Dados experimentais    + Dados simulados

Figura 4.11 - Comparação entre resultados experimentais e simulados em peneira molecular 4A (10%) considerando coeficiente de difusão variável

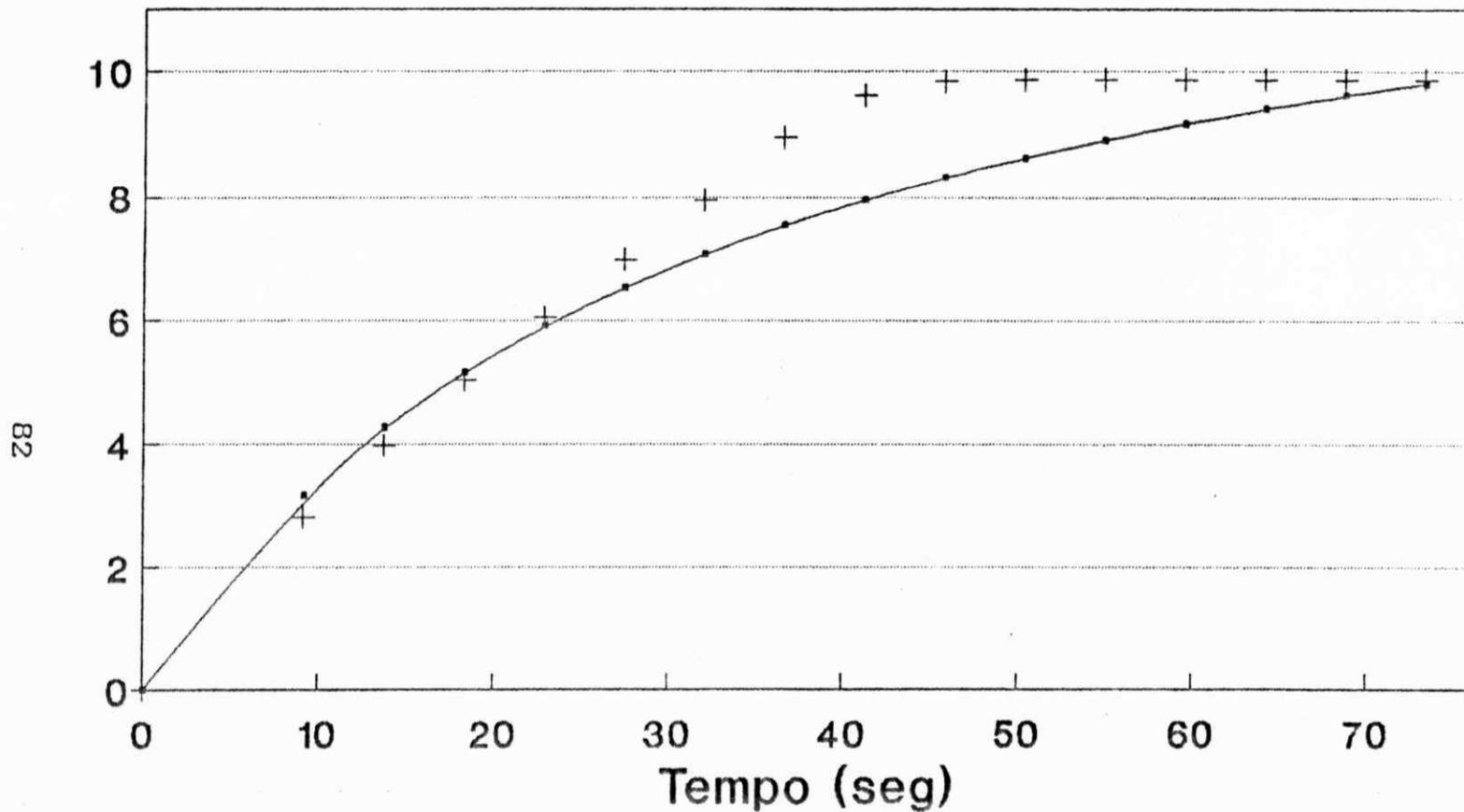
q (mg/100mg)



—•— Dados experimentais + Dados simulados

Figura 4.12 - Comparação entre resultados experimentais e simulados em peneira molecular 4A (25%) considerando coeficiente de difusão constante

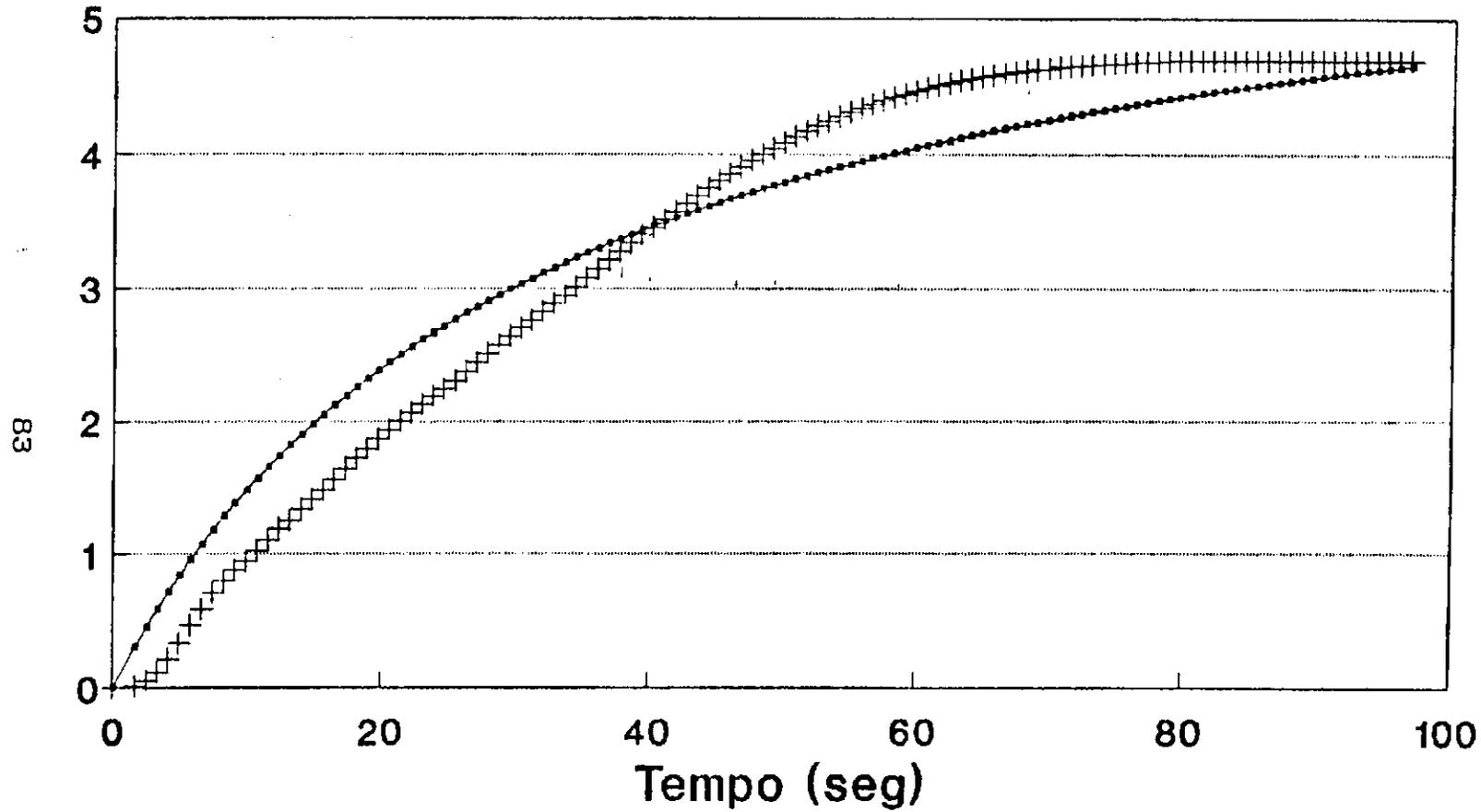
q (mg/100mg)



—•— Dados experimentais      + Dados calculados

Figura 4.13 - Comparação entre resultados experimentais e simulados em penelra molecular 4A (25%) considerando coeficiente de difusão variável

q (mg/100mg)



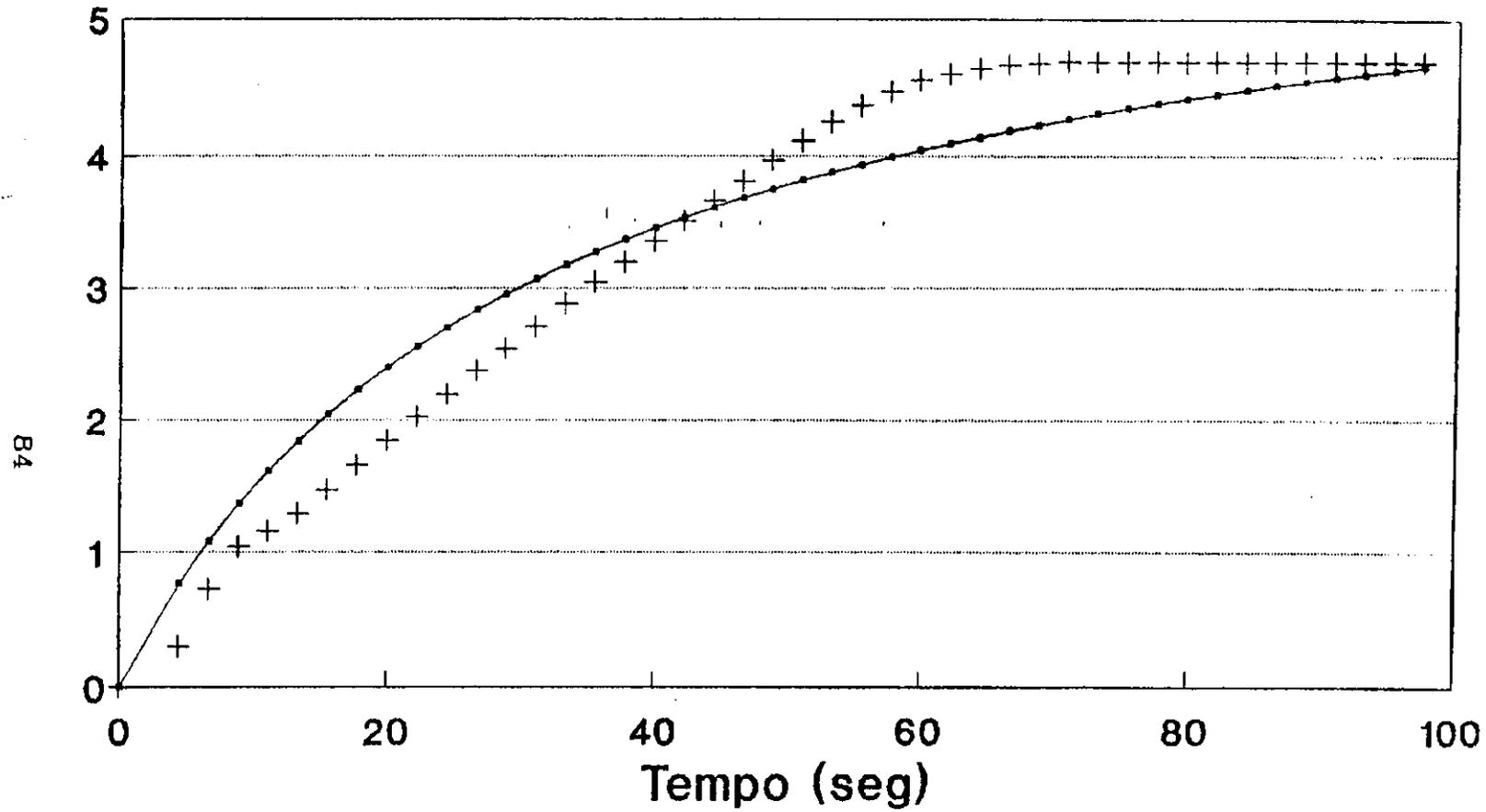
—+— Dados experimentais      + Dados simulados

Figura 4.14 - Comparação entre resultados experimentais e simulados

em peneira molecular 4A (45%)

considerando coeficiente de difusão constante

q (mg/100mg)



—•— Dados experimentais + Dados simulados

Figura 4.15 - Comparacao entre resultados experimentais e simulados em peneira molecular 4A (45%) considerando coeficiente de difusao variavel

## V - CONCLUSÕES

1 - O modelo cinético proposto permite simular as curvas de "uptake" na adsorção de soluções do metanol/benzeno em P.M. 4A e modificadas.

2 - Os desvios médios entre as curvas calculada e experimental, utilizando o modelo com coeficiente constante foram menores que 18%, apresentando um melhor ajuste para as curvas de adsorção em P.M. modificadas com maior teor de potássio (25 e 45% de potássio).

3 - Os desvios médios entre as curvas calculada e experimental, utilizando o modelo com coeficiente de difusão variável, função linear da concentração, foram menores que 9%, sendo que a peneira molecular 4A apresentou um melhor ajuste, menor que 6%, para o  $\phi$  ótimo.

4 - Os valores dos coeficientes de difusão a diluição infinita são muito sensíveis à variação do parâmetro  $\phi$ , pelo que recomendamos um estudo mais aprofundado do comportamento nas proximidades do desvio mínimo.

5 - A combinação dos algoritmos utilizados resulta num software, que é uma ferramenta automatizada, capaz de fornecer parâmetros de equilíbrio e de cinética de adsorção a partir de dados experimentais. Além do mais, é flexível do ponto de vista de mudanças no modelo cinético e de equilíbrio, tornando-se versátil.

## VI - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Objetivando dar continuidade ao projeto de adsorção, na área de simulação e otimização de parâmetros, podemos sugerir:

1 - A utilização de outros modelos de difusão

2 - O uso de novos integradores de EDO's em conexão com PDEONE

3 - Dividir a curva de cinética de adsorção em dois intervalos de tempo para duas malhas diferentes, uma que ajuste melhor em tempos curtos e outra em tempos longos.

4 - Automatizar a procura da malha ótima.

5 - Estudar os efeitos do parâmetro  $\phi$  na vizinhança do desvio mínimo sobre o coeficiente de difusão a diluição infinita.

6 - A utilização do pacote para outros sistemas de adsorção.

7 - Comparação dos dados de difusão em poros com as teorias moleculares.

## B I B L I O G R A F I A

ADAMSON, A. W. "PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES". Ney York, John Wiley & Sons, 1976, P. 387.

ARIS, R. "Interpretation of sorption and diffusion data in porous solids". Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, P.150, 1983.

BARRER, R. M. "Molecular sieves zeolites". Adv. Chem. Ser., 102, Amer. Chem. Soc., Washington DC, P.1.,1971.

BECILA, R.; JOSE, J.; VERGNOUD, J.M. "Variation des Proprietes Sorptives de tamis moleculaires de type vis-a-vis d'alcools en phase liquide en fonction du % decharge Na-K". Journal de Chimie Physique, 77, 953-957, 1980.

BECILA, R.; JOSE, J. ; VERGNAUD, J, M. "CINETIQUE DE LA COADSORPTION DE MELANGES LIQUIDES DE METHANOL ET ETHANOL PAR DES ZEOLITHES DE TYPE A PARTILLEMENT ECHANGES AU K". Journal de Chimie Physique, 6, 1981, P. 78

BITAR, L. S.; HAZBUN, E. A. ; PIEL, W. J. "MTBE production and economics. Hydrocarbon Processing, October, 1984, P. 63.

BUI, S.; VERIKIOS, K.; MUTHARASAN, R. "In Situ Removal of Ethanol from Fermentation Broths. Selective Adsorption Characteristics". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24:1209-1213,1985.

CRANK, J. "The Mathematics of Diffusion". Oxford University Press: London, 1975.

DEDRICK, R. L. ; BECKMAN, R. B. Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 6, 1967, P.68.

FRITZ, W. ; SCHLUNDER, U. Chem. Eng. Sci., 36, 1981, P.721.

FURUSAWA, T. ; SMITH, J. M. *AIChE J.*, 19, 1973, P.401.

FURUSAWA, T. ; SMITH, J. M. *AIChE J.*, 20, 1974, P.88.

HALES, G. E. Chemical Eng. Progr., 1971,67,p.49.

HONG, J.; VOLOCH, M.; LADISCH, M.R. ; TSAO, G.T. "Adsorption of Ethanol-Water Mixtures by Biomass Materials". *Biotechnol.Bioeng*,24: 725-730,1982.

KAWABATA, N.; SUMIYAMA, Y.; MATSUURA, N. Separation of Alcohols from Water by Adsorption on Cross-Linked Polymethacrylic Ester Containing a Pyridinium Group. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, P.1882-1886, 1988

LADISCH, M.R. ; DYCK, K. Dehydration of Ethanol: New Approach Gives Positive Energy Balance. *Science (Washington, D.C.)* 23: 437-443,1979.

LADISCH, M.R.; VOLOCH, M.; HONG, J.; BIENKOWSKI, P. ; TSAO, G.T.  
"Cornmeal Adsorber for Dehydration of Ethanol Vapors". Ind.Eng.Chem.  
Process Des. Dev. 23: 437-443,1984.

LEE, R. G. ; WEBER, T. W. Can. J. Chem. Eng., 47, 1969, P.64.

LEE, D.I.; KAGUEI, S.; ; WAKAO, N. Relation between adsorption  
equilibrium constant, fluid dispersion coefficient and  
intraparticle effective diffusivity in time-domain analysis of  
adsorption chromatography curves. Journal of Chemical Engineering of  
Japan,14:161-163,1981.

LEE, R. G. ; RUTHVEN, D. M. Can. J. Chem. Eng., 57, 1979, P.65.

LEE, S.S.; WANG, H.Y.; "Repeated Fed-Batch Rapid Fermentation Using  
Yeast Cell and Activated Carbon Extraction System". Biotechnol.  
Bioeng. Symp. 12:221-231,1982.

LENCKI, R.W.; ROBINSON, C.W.; MOO-YOUNG, M. "On-Line Extraction of  
Ethanol from fermentation Broths Using Hydrophobic Adsorbents".  
Biotechnol. Bioeng, Symp. 13:617-628,1983.

MADSEN, N. K. ; SINCOVEC, R. F. "Software for Nonlinear partial  
Differential Equations". ACM Transactions on Mathematical Software.  
vol 1, N<sup>o</sup> 3, 1975, P. 232-260.

MADSEN, N. K. ; SINCOVEC, R. F. "The numerical method of lines for the solution of linear partial differential equations". Computational Mecanics. 1984.

MALIK, R.K.; GHOSE, P. ; GHOSE, T.K. "Ethanol Separation by Adsorption-Desorption". Biotechnol. Bioeng.25:227-228,1983.

MARCUSSEN, L. Chem. Emf. Sci., 25, 1970, P.1487.

MASAMUNE, S. ; SMITH, J. M. *AICHE J.* 10, 1964, P. 246.

MASAMUNE, S. ; SMITH, J. M.. *AICHE J.* 11, 1965, P. 34.

MERK, W. , FRITZ, W. ; SCHLUNDER, E. U., Chem. Eng. Sci., 36, 1981, P. 743.

McKAY, G. "Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solution Using Activated Carbon: Analytical Solution for Batch Adsorption Based on External Mass Treansfer and Pore Diffusion", Chem. Eng. J., 27, 1983, P.187.

ORSURK, S. ; SHAH, Y. "Comparison of Gas and Liquid Phase Methanol Synthesis Processes". Chemical Engineerring Jurnal,37, Netherlands, 1988. P. 177.

PEEL, R. G.; BENEDEK, A. ; CROWE, C. M. *AICHE J.*, 27, 1981, P.26-32.

PIERCE, J.E. e STEINHAGEN, D. L. Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, 1966,45,p.170

PITT,W.W.; HAAG, G.L. ; LEE, D.D. "Recovery of Ethanol from Fermentation Broths Using Seletive Sorption-Desorption". Biotechnol. Bioeng.,25:123-131,1983.

REBAR, V.; FISHBACH, E.R.; APOSTOLOPOULOS, D.;Kokini,J.L. "Thermodynamics of Water and Ethanol Adsorptionon Four Starches as Model Biomass Separation Systems". 26:513-517,1984.

ROSKO, J. S. "Digital Simulation of Phisical Systems". Addison - Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972, P. 427.

RUTHVEN, D. M.. "PRINCIPIES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES". Ney York, John Wiley & Sons, 1984, P. 433.

RUTHVEN, D.M.; TEG, W.K. "Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3-A Molecular Sieves". Ind. Eng. Chem. Res., 25:17-21,1986.

RUTHVEN, D. M.. "Zeolites as Selective Adsorbents". Chemical Engineerring Progress ,1988, 42 - 50.

SINEGRA, J. A. ; CARTA, S. "Sorpton of Water from Alcohol-Waaer Mixtures by Cation-Exchange Resing",Ind. Eng. Chem. Fundam.,26: 2437-2441, 1987.

SIRCAR, S.; GUPTA, R. A Semi-Empirical Adsorption Equation for Single Component Gas-Solids Equilibria. *AICHE J.* 27, P.806-812, 1981.

SMITH, D.M. ; KELLES, J.F, "Nonlinear Sorption effects on the Determination of diffusion / Sorption parameters". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24:497-499, 1985.

SPAHN, H. ; SCHLUNDER, E. U. *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1975, P.529.

SUZUKI, M. ; KARAWAZOE, K. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 8, 1975, P.279.

WEBER, T. W. ; CHAKRAVORTI, R. K. *AICHE J.*, 20, 1974, P.228.

WEBER, W. J. ; RUNER, R. R. *Water Resour. Res.*, 1, 1965, P.361.

WICKE, E. ; KALLENBACH, R., *Kolloid Z.* 97, 1941. P.135.

APENDICE A

TABELA A1 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.  
Efeito da malha de discretização.

MALHA	E. R. M.(5)	DESVIDO P.	$\epsilon$ (%)	TEM. EXEC
4	13,096	0,119	20,087	1:47.49
5	12,584	0,111	18,580	2:28.36
6	12,141	0,106	18,280	4:09.74
7	11,655	0,101	20,178	4:00.85
8	11,340	0,099	19,527	5:13.96
9	11,191	0,098	18,828	4:32.81
10	11,504	0,103	17,791	5:14.18
11	12,026	0,109	16,579	5:49.32
12	12,285	0,112	17,294	9:07.27
13	12,356	0,114	16,372	8:47.94
14	13,000	0,121	15,030	10:05.44
15	13,646	0,129	13,480	13:33.72
16	14,613	0,138	11,501	15:39.88
17	14,689	0,140	12,189	10:33.72
18	15,254	0,144	10,734	12:02.92
19	15,661	0,148	9,187	23:29.50
20	16,458	0,156	6,293	25:54.17
21	17,288	0,163	2,444	28:45.10
22	17,919	0,169	6,490	29:55.24
23	18,204	0,173	8,539	35:05.85
24	18,836	0,178	8,843	18:15.21
25	19,594	0,183	10,863	5:46.85*
26	20,447	0,191	12,849	7:33.08*
27	20,904	0,195	13,954	5:46.85*
28	21,498	0,189	15,068	14:55.83*
29	21,160	0,199	5,244	20:16.55*
30	22,138	0,204	16,376	18:19.55*

TABELA A2 Desvios pontuais da curva de "uptake" com malha 9 e 21

	S. Anal.	S. N. malha 9		S. N. malha 21	
TOUT (ADM)	Mt/Mco (ADM)	Mt/Mco (ADM)	ERRO (%) RELATIVO	Mt/Mco (ADM)	ERRO (%) RELATIVO
0,0000	0,0000	0,0000	00,0000	0,0000	00,0000
0,0100	0,3085	0,0555	82,0128	0,0540	82,5081
0,0200	0,4187	0,1516	63,7850	0,1222	70,8223
0,0300	0,4963	0,2533	48,9744	0,1827	63,1846
0,0400	0,5570	0,3483	37,4739	0,2373	57,3908
0,0500	0,6069	0,4293	29,2611	0,2854	52,9770
0,0600	0,6492	0,5097	21,4839	0,3357	48,2909
0,0700	0,6856	0,5840	14,8229	0,3825	44,2138
0,0800	0,7175	0,6498	9,4356	0,4241	40,8863
0,0900	0,7455	0,7130	4,3707	0,4742	36,4009
0,1000	0,7705	0,7729	-0,3103	0,5233	32,0821
0,1100	0,7927	0,8162	-2,9568	0,5713	27,9383
0,1200	0,8127	0,8519	-4,8218	0,6077	25,2198
0,1300	0,8306	0,8870	-6,7880	0,6467	22,1385
0,1400	0,8467	0,9192	-8,5559	0,6813	19,5385
0,1500	0,8613	0,9438	-9,5772	0,7114	17,4018
0,1600	0,8744	0,9638	-10,2260	0,7440	14,9093
0,1700	0,8863	0,9798	-10,5483	0,7810	11,8802
0,1800	0,8970	0,9914	-10,5278	0,8086	9,8502
0,1900	0,9067	1,0000	-10,2876	0,8328	8,1476
0,2000	0,9155	1,0000	-9,2299	0,8540	6,7174
0,2100	0,9235	1,0000	-8,2896	0,8725	5,5134
0,2200	0,9307	1,0000	-7,4518	0,8958	3,7470
0,2300	0,9372	1,0000	-6,7031	0,9149	2,3775
0,2400	0,9431	1,0000	-6,0355	0,9306	1,3201
0,2500	0,9484	1,0000	-5,4363	0,9436	0,5128
0,2600	0,9533	1,0000	-4,9010	0,9542	-0,0997
0,2700	0,9577	1,0000	-4,4190	0,9630	-0,5552

Continuação da tabela A2

TOUT (ADM)	S. Anal. S. N. malha 9			S. N. malha 21	
	Mt/Moo (ADM)	Mt/Moo (ADM)	ERRO (%) RELATIVO	Mt/Moo (ADM)	ERRO (%) RELATIVO
0,2800	0,9617	1,0000	-3,9879	0,9702	-0,8904
0,2900	0,9653	1,0000	-3,5990	0,9762	-1,1282
0,3000	0,9685	1,0000	-3,2503	0,9810	-1,2923
0,3100	0,9715	1,0000	-2,9357	0,9851	-1,3976
0,3200	0,9742	1,0000	-2,6525	0,9893	-1,5546
0,3300	0,9766	1,0000	-2,3971	0,9926	-1,6380
0,3400	0,9788	1,0000	-2,1670	0,9951	-1,6686
0,3500	0,9808	1,0000	-1,9597	0,9971	-1,6622
0,3600	0,9826	1,0000	-1,7718	0,9986	-1,6291
0,3700	0,9842	1,0000	-1,6023	0,9998	-1,5787
0,3800	0,9857	1,0000	-1,4497	1,0000	-1,4497
0,3900	0,9871	1,0000	-1,3120	1,0000	-1,3120
0,4000	0,9883	1,0000	-1,1869	1,0000	-1,1869
0,4100	0,9894	1,0000	-1,0744	1,0000	-1,0744

TABELA A3 - Efeito de EPS e DT, Malha 9

E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	TEM. EXEC	EPS	DT
11,656	0,102	17,394	1:50.02	0,1D-1	0,1D-1
10,580	0,091	22,488	1:43.92	0,1D-1	0,1D-2
10,737	0,093	21,334	1:44.14	0,1D-1	0,1D-3
10,756	0,928	21,202	1:44.52	0,1D-1	0,1D-4
11,619	0,103	17,456	1:41.28	0,1D-1	0,1D-5
11,559	0,103	18,027	2:31.32	0,1D-2	0,1D-1
11,679	0,108	18,413	2:16.10	0,1D-2	0,1D-2
11,184	0,096	21,154	2:30.88	0,1D-2	0,1D-3
11,202	0,097	21,015	2:30.72	0,1D-2	0,1D-4
11,219	0,097	20,920	2:31.26	0,1D-2	0,1D-5
11,786	0,103	17,888	3:20.20	0,1D-3	0,1D-1
11,543	0,101	18,158	2:31.81	0,1D-3	0,1D-2
11,191	0,098	18,828	2:09.68	0,1D-3	0,1D-3
11,206	0,098	18,673	2:09.35	0,1D-3	0,1D-4
11,212	0,099	18,627	2:09.46	0,1D-3	0,1D-5
11,453	0,112	17,520	3:09.98	0,1D-4	0,1D-1
11,453	0,112	17,520	3:07.68	0,1D-4	0,1D-2
11,359	0,101	18,610	3:02.29	0,1D-4	0,1D-3
11,265	0,100	18,519	3:31.35	0,1D-4	0,1D-4
11,268	0,100	18,493	3:31.85	0,1D-4	0,1D-5
11,618	0,102	17,612	3:31.84	0,1D-5	0,1D-1
11,641	0,102	17,948	2:51.03	0,1D-5	0,1D-2
11,671	0,103	17,707	2:45.77	0,1D-5	0,1D-3
11,692	0,103	17,541	2:45.55	0,1D-5	0,1D-4
11,694	0,103	17,522	2:44.89	0,1D-5	0,1D-5

TABELA A4 - Efeito do método de integração.

MÉTODOS	E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	TEM. EXEC (m:s.cs)	EPS	DT
(1, 0)	11,316	0,100	19,000	37:15.31	0,1D-3	0,1D-3
(1, 2)	11,510	0,100	19,000	2:24.03	0,1D-3	0,1D-3
(1, 3)	11,156	0,098	19,123	4:47.31	0,1D-3	0,1D-3
(2, 0)	11,391	0,101	18,638	35:59.89	0,1D-3	0,1D-3
(2, 2)	11,191	0,098	18,828	2:09.68	0,1D-3	0,1D-3
(2, 3)	11,162	0,098	18,804	6:21.07	0,1D-3	0,1D-3

TABELA A5 DADOS DE EQUILIBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A

Parâmetros da isoterma de Freudlich

$K_f$	$n$	DESVIO PADRAO	0,424
9,316959	0,242619	E. R. M. (%)	6,855

C (mg/5cm <sup>3</sup> )	q (mg/100mg)	q, calculado
,40	6,29	7,44
,96	8,96	9,23
1,66	11,21	10,54
3,15	13,12	12,31
5,06	14,47	13,81
7,26	15,38	15,07
10,79	15,40	16,59

TABELA A6 DADOS DE EQUILIBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 10% K

Parâmetros da isoterma de Freudlich

$K_f$	$n$	DESVIO PADRAO	0,183
7,295042	0,254749	E. R. M. (%)	2,904

C (mg/5cm <sup>3</sup> )	q (mg/100mg)	q, calculado
,68	6,17	6,61
1,58	8,33	8,20
3,21	9,85	9,82
5,00	11,38	10,99
7,36	12,56	12,13
9,74	12,97	13,03
11,30	12,99	13,53

TABELA A7 DADOS DE EQUILIBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 25% K

Parâmetros da isoterma de Freudlich

$K_f$	$m$	DESVIO PADRAO	0,187
2,782624	0,460789	E. R. M. (%)	5,062

C (mg/5cm <sup>3</sup> )	q (mg/100mg)	q, calculado
1,30	2,92	3,14
2,49	4,02	4,24
4,45	5,45	5,54
6,25	6,76	6,47
8,57	7,94	7,49
10,72	8,62	8,30
13,92	8,75	9,36

TABELA A8 DADOS DE EQUILIBRIO PENEIRA MOLECULAR 4A MODIFICADA 45% K

Parâmetros da isoterma de Freudlich

$K_f$	$n$	DESVIO PADRAO	0,108
1,065567	0,560576	E. R. M. (%)	6,547

C (mg/5cm <sup>3</sup> )	q (mg/100mg)	q, calculado
1,98	1,29	1,56
4,26	2,33	2,40
6,60	3,20	3,07
9,11	3,86	3,68
11,75	4,49	4,24
14,51	4,79	4,77
16,58	4,83	5,14

TABELA A9 Resultados das curvas de interpolação PM-4A

		modelo (1)	modelo (2)
t(seg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)
0,00	0,00	0,00	0,00
10,39	8,55	8,82	9,43
24,31	12,88	12,61	12,00
49,61	15,43	15,07	14,68
74,51	15,67	16,07	16,47
		modelo (1)	modelo (2)
DESVIO P.		0,335	0,833
E. R. M. (%)		2,577	6,799

TABELA A10 Resultados das curvas de interpolação PM-4A 10% K

		modelo (1)	modelo (2)
t(seg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)
0,00	0,00	0,00	0,00
24,31	9,41	9,72	9,90
50,00	12,80	12,00	11,76
75,29	12,78	12,97	12,97
80,98	12,80	13,12	13,19
		modelo (1)	modelo (2)
DESVIO P.		0,467	0,615
E. R. M. (%)		3,372	4,447



TABELA A11 Resultados das curvas de interpolação PM-4A 25% K

		modelo (1)	modelo (2)
t(seg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)
0,00	0,00	0,00	0,00
11,76	3,42	3,83	4,16
24,61	6,15	6,17	5,91
49,02	9,47	8,55	8,21
71,76	9,35	9,75	9,84
74,51	9,63	9,86	10,02
		modelo (1)	modelo (2)
DESVIO P.		0,370	0,536
E. R. M. (%)		5,740	9,607

TABELA A12 Resultados das curvas de interpolação PM-4A 45% K

		modelo (1)	modelo (2)
t(seg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)	q (mg/100mg)
0,00	0,00	0,00	0,00
12,16	1,61	1,73	1,94
24,12	2,62	2,68	2,60
50,00	4,04	3,79	3,57
79,61	4,48	4,42	4,37
100,78	4,51	4,69	4,84
		modelo (1)	modelo (2)
DESVIO P.		0,115	0,223
E. R. M. (%)		4,303	8,461

TABELA A15 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.  
Efeito da malha de discretização em PM - 4A (25% K)

MALHA	E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	$D \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	TEM. EXEC
4	28,384	1,656	22,631	5,443	2:22.97
5	27,278	1,485	20,608	6,697	3:51.13
6	21,097	1,171	15,459	7,055	4:59.29
7	19,097	1,062	14,133	7,512	7:22.42
8	19,030	1,023	13,877	8,215	16:52.67
9	17,950	0,900	12,192	8,517	20:40.33
10	17,342	0,852	11,679	9,089	29:05.76
11	16,796	0,822	11,249	9,505	31:31.28
12	16,610	0,815	11,134	10,033	33:51.25
13	16,582	0,801	11,102	10,632	37:17.44
14	16,391	0,803	11,027	11,450	1:52.87 <sup>+</sup>
15	16,035	0,783	10,843	11,683	2:01.35 <sup>+</sup>
16	15,649	0,775	10,530	11,821	2:23.78 <sup>+</sup>
17	15,449	0,765	10,524	12,298	2:44.66 <sup>+</sup>
18	15,372	0,707	10,505	12,690	3:03.84 <sup>+</sup>
19	15,551	0,771	10,645	12,979	3:52.99 <sup>+</sup>
20	15,806	0,780	10,770	13,349	3:59.97 <sup>+</sup>

TABELA A16 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.

Efeito da malha de discretização em PM - 4A (45% K)

MALHA	E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	$D_0 \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	TEM. EXEC
4	25,667	0,742	20,744	2,191	0:18.45 <sup>+</sup>
5	23,435	0,659	18,436	2,469	0:21.26 <sup>+</sup>
6	21,203	0,577	16,157	2,722	0:27.24 <sup>+</sup>
7	19,375	0,514	14,391	2,878	0:32.51 <sup>+</sup>
8	18,181	0,470	13,153	3,225	1:03.11 <sup>+</sup>
9	17,562	0,450	12,583	3,344	1:11.89 <sup>+</sup>
10	16,939	0,427	11,996	3,539	1:39.91 <sup>+</sup>
11	16,368	0,412	11,516	3,707	1:50.13 <sup>+</sup>
12	16,146	0,404	11,324	3,914	1:50.35 <sup>+</sup>
13	15,692	0,391	10,965	4,049	1:58.92 <sup>+</sup>
14	15,403	0,385	10,805	4,224	1:56.44 <sup>+</sup>
15	15,314	0,381	10,702	4,443	2:20.42 <sup>+</sup>
16	14,811	0,371	10,411	4,515	2:36.21 <sup>+</sup>
17	14,604	0,368	10,262	4,657	2:42.91 <sup>+</sup>
18	14,382	0,359	10,066	4,769	3:25.48 <sup>+</sup>
19	14,580	0,367	10,306	4,980	3:40.41 <sup>+</sup>
20	14,653	0,379	10,523	5,139	3:56.46 <sup>+</sup>
21	14,843	0,394	10,752	5,254	4:52.53 <sup>+</sup>

TABELA A17 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.

Efeito do parâmetro  $\rho$  PM - 4A

MALHA	E. R. M. (%)	DESVIDO P.	$\epsilon$ (%)	$D_0 \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	$\rho$
10	19,040	2,055	15,699	55,539	-0,6
10	19,040	2,034	15,521	53,352	-0,5
10	18,609	1,960	14,978	35,632	-0,4
10	18,721	1,981	15,132	34,107	-0,3
10	18,618	1,978	15,097	32,821	-0,2
10	18,551	1,976	15,080	31,623	-0,1
10	16,813	1,858	13,932	29,937	0,0
10	17,653	1,929	14,719	24,081	1,0
10	15,360	1,863	14,117	12,246	10,0
10	8,831	1,500	11,519	4,241	100,0
10	8,734	1,870	6,866	1,482	$10^2$
10	5,816	1,380	6,583	1,068	$10^4$
10	13,962	1,018	10,209	0,847	$10^5$

TABELA A18 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.  
 Efeito do parâmetro  $\rho$  PM - 4A (10% K)

MALHA	E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	$D_0 \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	$\rho$
10	18,823	1,561	14,771	24,682	-0,5
10	19,333	1,610	15,250	24,041	-0,4
10	19,145	1,592	15,097	22,928	-0,3
10	19,118	1,603	15,167	21,906	-0,2
10	19,095	1,599	15,153	21,174	-0,1
10	17,072	1,501	13,879	20,569	0,0
10	17,700	1,517	14,404	15,926	1,0
10	14,827	1,450	13,534	8,137	10,0
10	8,660	1,219	11,530	2,853	100,0
10	10,080	1,705	7,495	1,022	$10^3$
10	14,970	1,045	12,212	0,065	$10^4$

TABELA A19 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.

Efeito do parâmetro  $\rho$  PM - 4A (25% K)

MALHA	E. R. M.(%)	DESVIDO P.	$\epsilon$ (%)	$D_0 \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	$\rho$
18	15,634	0,751	10,957	16,737	-0,6
18	15,625	0,755	10,962	15,682	-0,5
18	15,700	0,768	10,874	14,957	-0,4
18	16,170	0,786	10,599	14,302	-0,3
18	16,344	0,794	10,426	13,684	-0,2
18	16,194	0,793	10,379	13,232	-0,1
18	15,372	0,777	10,505	12,690	0,0
18	15,150	0,778	10,730	9,847	1,0
18	11,427	0,851	11,320	5,402	10,0
18	11,307	1,127	14,939	2,124	100,0
18	8,719	0,877	11,455	0,188	$10^9$
18	29,095	2,267	30,212	0,080	$10^4$
18	32,757	2,245	30,366	0,038	$10^5$

TABELA A20 Desvios médios da curva de "uptake" a 99% de saturação.  
 Efeito do parâmetro  $\phi$  PM - 4A (45% K)

MALHA	E. R. M. (%)	DESVIO P.	$\epsilon$ (%)	$D_0 \times 10^{14}$ ( $m^2/s$ )	$\phi$
18	14,623	0,359	10,067	5,751	-0,4
18	14,459	0,360	10,102	5,463	-0,3
18	14,356	0,360	10,094	5,219	-0,2
18	14,623	0,367	10,294	5,023	-0,1
18	14,382	0,359	10,066	4,769	0,0
18	14,087	0,377	10,571	3,892	1,0
18	11,253	0,400	10,913	2,058	10,0
18	10,933	0,518	14,202	0,808	100,0
18	12,974	0,583	15,979	0,120	$10^3$
18	21,561	1,029	21,707	0,069	$10^4$