

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE - UFS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PEQ

CANGJIE ZHANG

**ESTUDO SOBRE EQUAÇÕES PARA QUANTIDADE ADSORVIDA E  
CONCENTRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA EM ADSORÇÃO COM  
MODELO DE DIFUSÃO**

**SÃO CRISTÓVÃO/  
FEV DE 2022**

CANGJIE ZHANG

**ESTUDO SOBRE EQUAÇÕES PARA QUANTIDADE ADSORVIDA E  
CONCENTRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA EM ADSORÇÃO COM  
MODELO DE DIFUSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Santos Silva

SÃO CRISTÓVÃO (SE)  
2022

FICHA CATALOGRÉFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Zhang, Cangjie  
Z63e      Estudo sobre equações para quantidade adsorvida e  
concentração na superfície da partícula em adsorção com modelo  
de difusão / Cangjie Zhang ; orientador Antônio Santos Silva. - São  
Cristóvão, 2022.  
77 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade  
Federal de Sergipe, 2022.

1. Adsorção. 2. Zeólitos. 3. Difusão. 4. Equilíbrio químico. 5.  
Cinética química. I. Silva, Antônio Santos, orient. II. Título.

CDU 665.66



**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE  
MESTRADO DE CANGJIE ZHANG DO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)  
REALIZADO EM 18 DE FEVEREIRO DE  
2022.**

Aos dezoito dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte dois, às 09:00 horas, na sala virtual do google, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulado "**ESTUDO SOBRE EQUAÇÕES PARA QUANTIDADE ADSORVIDA E CONCENTRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA EM ADSORÇÃO COM MODELO DE DIFUSÃO.**", do(a) aluno(a) **CANGJIE ZHANG** do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, que teve como orientador o **Prof. Dr. Antônio Santos Silva**. A Banca Examinadora foi composta pelos professores Prof. Dr. Rogério Luz Pagano e o Prof. Dr. José Carlos Leite dos Santos. Inicialmente, o(a) senhor(a) presidente da Banca Examinadora, o **Prof. Dr. Antônio Santos Silva**, fez a apresentação dos membros da banca a todos os presentes, registrando os agradecimentos aos professores examinadores pela aceitação ao convite para participar da banca. Logo a seguir, o(a) senhor(a) presidente fez a apresentação do(a) aluno(a) e do trabalho a ser apresentado, solicitando ao(a) mesmo(a) o início da apresentação e estipulando o tempo médio de quarenta minutos mais ou menos cinco minutos para a devida apresentação. Concluída a exposição do(a) aluno(a), o(a) senhor(a) presidente passou a palavra aos examinadores, Prof. Dr. Rogério Luz Pagano e o Prof. Dr. José Carlos Leite dos Santos. Na sequência, os membros da banca apresentaram seus comentários, bem como realizaram a arguição do discente, finda essa etapa, o(a) senhor(a) presidente agradeceu pelos comentários e modificações sugeridas pela banca. Terminada



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

2

a avaliação, o(a) senhor(a) presidente proferiu o julgamento da Banca Examinadora, conforme as normas vigentes da Universidade Federal de Sergipe, sendo o(a) aluno(a) considerado(a) **Aprovado, com conceito C, aprovação condicionada ao discente realizar as diversas correções solicitadas pelos membros da banca**, e eu, Kathyanne Nunes de Oliveira, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada, será assinada pela Banca Examinadora. Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, 18 de fevereiro de 2022.

**Prof. Dr. Antônio Santos Silva**

**Presidente**

**Prof. Dr. Rogério Luz Pagano**

**(Membro)**

**Prof. Dr. José Carlos Leite dos Santos**

**(Membro)**

## RESUMO

O trabalho atual desenvolve análise cinética e novas equações em processo de equilíbrio de adsorção de fenantreno e pireno com modelo de difusão a fim de resolver problema de equações diferenciais parciais que integra o fenômeno de transferência mássica de difusão externa na camada limite a intrapartícula. Os métodos se baseiam em formas de soluções e hipóteses apropriadas para estabelecer as equações de quantidade adsorvida e concentração na superfície da partícula em adsorção. Duas funções incógnitas foram avaliadas, uma relaciona a função de concentração no líquido ( $C_L$ ) e a outra  $S(t)\phi(t)$ , a quantidade adsorvida em tempo. Os parâmetros  $E_1, \lambda_1, E_2, \lambda_2$  foram determinadas primeiramente quando dois conjuntos de dados experimentais, nos quais o índice 1 no subscrito representa o adsorvente zeólita modificada e o índice 2 representa o adsorvente sepiolita. Em seguida, as equações propostas foram avaliadas pelos indicadores estatístico, que mostraram bons ajustes. Especialmente, a zeólita tem valor de indicadores mais adequado. Baseando as equações avaliadas, os coeficientes de transferência de massa  $k_{e1}, D_{e1}, k_{e2}, D_{e2}$  se determinam respectivamente a fim de conseguir número adimensional Biot. Como resultado, a adsorvente zeólita modificada apresenta a melhor qualidade de adsorção comparando com Sepiolita. Na etapa limitante determinada pelo Biot no final se destaca a difusão nos poros no caso de zeólita e difusão externa na camada limite no sepiolita.

**Palavra-Chave:** adsorção; zeólita modifica; sepiolita; modelo de difusão; equilíbrio; cinética; avaliação de ajuste

## ABSTRACT

The current work provides kinetic analysis and new equations in adsorption equilibrium process of phenanthrene and pyrene with diffusion model in order to solve partial differential equations problem that integrates the phenomenon of external diffusion mass transfer in the intraparticle layer. The methods are based on the form of solutions and appropriate hypotheses to establish as equations of adsorbed quantity and concentration at the surface of the adsorbed particle. Two unknown functions were evaluated, one related to the concentration function in the liquid ( $C_L$ ) and the other  $S(t)\phi(t)$  the amount adsorbed in time. The parameters  $E_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $E_2$ ,  $\lambda_2$ , were first determined when two sets of experimental data were applied, in which the subscript index 1 represents the modified zeolite adsorbent and the index 2 represents the sepiolite adsorbent. Next, the proposed equations were evaluated by the statistical indicators, which showed the goodness-of-fit. Especially, zeolite has more suitable indicators value. Based on the evaluated equations, the mass transfer coefficients  $k_{e1}$ ,  $D_{e1}$ ,  $k_{e2}$ ,  $D_{e2}$  are determined respectively in order to obtain a dimensionless Biot number. As a result, modified Zeolite adsorbent presents the best adsorption quality in comparison with Sepiolite. The limiting step determined by Biot in the end highlights the diffusion in the pores in the case of zeolite and external diffusion in the boundary layer in the sepiolite.

**Keyword:** adsorption; modified zeolite; sepiolite; diffusion model; equilibrium; kinetics; evaluation of goodness-of-fit

## LISTA DE FIGURA

Figura 1- Fluxograma de estudo sobre equações para determinação do problema da adsorção .....	2
Figura 2 - Poros Formados no meio de unidade estrutural da zeólita (a) e poros no meio de cristais reticulares e fibrosos alongados (b). ....	8
Figura 3 - Passos do procedimento de adsorção em partícula de zeólita esférica. ....	11
Figura 4 - Fluxograma do Roteiro de Cálculo .....	34
Figura 5 - Perfis ajustados da concentração no líquido e superfície da zeólita (a) e sepiolita (b) ( $C_{01}= 200 \mu\text{g/L}$ , $C_{e1}= 3,33 \mu\text{g/L}$ , $E_1= 6,2763$ ; $C_{02}= 19024 \mu\text{g/L}$ , $C_{e2}=8960,5354\mu\text{g/L}$ , $E_2= 0,4033$ ) .....	36
Figura 6 - Concentração no líquido dos HPAs (FEN e PIR) adsorvidos por zeólita (a) e sepiolita (b) .....	37
Figura 7 - Quantidades adsorvidas na superfície da partícula zeólita (a), sepiolita (b) no tempo t. ( $\lambda_1= 167,89$ ; $\lambda_2= 40,44$ ). ....	38
Figura 8 - O gráfico é demonstrado de residuais padronizados.....	41
Figura 9 - Formação de perfil de concentração em regime permanente para a difusão de HPAs (FEN e PIR) cruzam a camada limite de adsorvente.....	56



## LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Lista de HPAs que tem alto índice de fator de equivalência tóxico (FET) .....	5
Tabela 2 - Coeficientes de correlação de parâmetros .....	39
Tabela 3 - SQERR obtidos de dois métodos.....	39
Tabela 4 - Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio Normalizado da concentração no líquido .....	40
Tabela 5 - Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio Normalizado da quantidade adsorvida as dispersões na quantidade adsorvida, sepiolita já aproxima o valor de zeólita. ....	40
Tabela 6 - Intervalo de confiança de cada parâmetro é determinado sob 95% de confiança. ....	42
Tabela 7 - Dados avaliados pelos AIC e BIC .....	42
Tabela 8 - Parâmetros de adsorção avaliados das literaturas .....	43
Tabela 9 - Dados experimentais do FEN para adsorvente CPC-MC, em proporção da sorção de solução de HPAs mistos de 1g a 100 mL, em temperatura ambiente e diferentes tempos da sorção com concentração inicial de 100µg/L .....	60
Tabela 10 - Dados experimentais do PIR para adsorvente CPC-MC, em proporção da sorção de solução de HPAs mistos de 1g a 100 mL, em temperatura ambiente e diferentes tempos da sorção com concentração inicial de 100µg/L .....	60
Tabela 11 - Dados experimentais do FEN como a mistura em sepiolita .....	61
Tabela 12 - Dados experimentais do PIR como a mistura em sepiolita. ....	61
Tabela 13 - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do HPA por sepiolita. ....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS

a - Constantes arbitrárias

b - Constantes arbitrárias

b<sub>1</sub> - Constantes

b<sub>2</sub> - Constantes

b<sub>3</sub> - Constantes

b<sub>4</sub> - Constantes

c - Constantes arbitrárias

C<sub>0</sub> - Concentração no instante inicial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>01</sub> - Concentração no instante inicial de fenantreno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>02</sub> - Concentração no instante inicial de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>Ar</sub> - Concentração de piridina dentro da partícula à distância r (mg/L)

C<sub>e</sub> - Concentração em equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>e1</sub> - Concentração em equilíbrio de fenantreno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>e2</sub> - Concentração em equilíbrio de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>L</sub> - Concentração no líquido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>L0</sub> - Concentração no líquido no início

c<sub>i</sub> - Concentração intrapartícula ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>s</sub> - Concentração na superfície da partícula ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

C<sub>df</sub> - Concentração residual

C<sub>Smax</sub> - Concentração máxima na superfície da partícula ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

D - Diâmetro média de partícula

D<sub>1</sub> - Constante arbitrária

d<sub>i</sub> - resíduo padronizado

D<sub>p</sub> - Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{m}^2 \text{hora}^{-1}$ )

D<sub>pmin1</sub> - Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ) de zeólita modificada

D<sub>pmin2</sub> - Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ) de sepiolita

E - Parâmetro ( $\text{hora}^{-1}$ )

e<sub>i</sub> - Resíduo.

$E\%$  - Eficiência de remoção

$k_e$  - Coeficiente de transferência de massa externo ( $m\ hora^{-1}$ )

$k_{emin1}$  - Coeficiente de transferência de massa externo ( $m\ min^{-1}$ ) de zeólita

$k_{emin2}$  - Coeficiente de transferência de massa externo ( $m\ min^{-1}$ ) de sepiolita

$K_F$  - Constante de isoterma de Freundlich

$M$  - Constante de integração

$n$  - Número de pontos de uma amostra.

$q_p$  - Massa de piridina adsorvida ( $mg/g$ )

$q$  - Quantidade adsorvida no adsorvente esférico,  $mg/g$ ;

$q_s$  - Quantidade adsorvida na superfície da partícula ( $\mu g\ g^{-1}$ )

$q_t$  - Quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\mu g\ g^{-1}$ )

$r$  - Distância radial ( $m$ )

$R$  - Raio da partícula ( $m$ )

$S(t)$  - Função incógnita

$t_{Smax}$  - Tempo de concentração na superfície máximo (hora)

$T$  - Tempo (hora)

$T/K$  - Temperatura Kelvin

$V_a$  - Volume do adsorvente no tanque ( $mL$ )

$V_l$  - Volume do tanque ou reator ( $mL$ )

$v_i$  - Valor atual de observação ou experimento

$v_i^*$  - Valor estimado

$\delta$  - Espessura de camada limite

$\delta_\lambda$  - Raiz da variância de parâmetro  $\lambda$  estimado.

$\varepsilon$  - Porosidade da partícula adimensional

$\theta$  - Função adimensional do raio e tempo

$\lambda$  - Parâmetro adimensional

$\lambda^*$  - Parâmetro  $\lambda$  estimado

$\mu$  - Valor médio de resíduos  $e_i$

$\rho$  - Densidade da partícula ( $g/mL$ )

$\sigma^2$  - variância populacional

$\varphi(t)$  - Função incógnita

$\chi^2$  – Distribuição qui-quadrado

## LISTA DE ABREVIACÕES

Abs - Absorbância

AIC - critérios de informação de Akaike (em *inglês* Akaike information criterion)

BaP - Benzo(a)pireno

BIC - critérios de informação de Bayesiano (em *inglês* Bayesian information criterion)

BPDM - modelo difusional de poro ramificado

BPDMR - modelo difusional de poro ramificado revisitado

CPC - cloreto de cetilpiridínio

DBA - Dibenzoantraceno

EDPs - Equações diferenciais parciais

FEN - fenantreno;

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

I.C. - Intervalo de confiança

IP - INDO[123-cd]pireno

Método L.M. - método Levenberg Marquardt

NAP - Naftaleno

nm - comprimento de onda da concentração remanescente

nRMSE - normalized Root Mean Squares Error

PIR - pireno;

PVDM - Modelo do volume do poro em *inglês*

PVSDM - modelo de volume do poro e difusão superficial em *inglês*

RQEQMN - Raiz quadrada do erro quadrado médio normalizado

SDBS - Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sód

SDM - Modelo de difusão superficial em *inglês*

SQERR - soma dos quadrados dos erros

SQREG - Soma dos quadrados da regressão

TMA-Cl - cloreto de tetrametilamônio

VB12 - Vitamina 12

USEPA - Agencias de proteção do Meio Ambiente no EUA em *inglês*

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pelo amor incondicional e por me guiar na vida a ter um coração forte para vencer todas as lutas cotidianas.

À minha mãe que já acumula quase dezoito anos sem minha presença ao seu lado e meu pai (in memoriam) por tanto ter me apoiado para que eu mudasse de vida e fazer esse êxodo para o Brasil.

À minha esposa amada, minha companheira e cúmplices de cada minuto, por sua disponibilidade em pausar sua vida para que a minha aconteça. Pois ela está me esperando terminar o meu mestrado com êxito, para que eu monte a cadeira de rodas motorizada para que ela tenha mais mobilidade diante de suas comorbidades de PcD.

Aos colegas e amigos que me ajudaram.

Ao orientador Dr. Antônio Santos Silva que me conduziu.

Aos examinadores:

Dr. Rogerio Luz Pagano, Dr. José Carlos Leite dos Santos que me instruíram de como eu poderia depurar melhor meu processo de construção de meus escritos. Uma vez que todos sabem de minhas dificuldades com as normas, minhas diferenças transculturais e até a familiaridade com língua portuguesa culta.

Ao Dr. Manoel Marcelo Do Prado e aos demais professores da PEQ pelo constante apoio.

À Universidade Federal de Sergipe pelo constante apoio em oferecer os melhores de todo o estado para estarem em um instituição de ensino tão bem conceituada.

E por fim, não menos importante, minha gratidão ao Dr José Wellington Carvalho Vilar, por sua amizade e disponibilidade em me ajudar nessa jornada.

# SUMÁRIO

RESUMO .....	4
ABSTRACT .....	5
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	4
2.2 Adsorção.....	6
2.2.1 Adsorventes minerais hidratados .....	6
2.2.1.1 Zeólita.....	6
2.2.1.2 Sepiolita .....	7
2.3 Isotermas de Adsorção.....	8
2.3.1 Isoterma de Langmuir .....	9
2.3.2 Isoterma de Freundlich.....	9
2.4 Os passos de difusões definidas na adsorção do HPA.....	10
2.4.1 Revisão dos modelos de difusão e proposto do trabalho presente .....	11
2.5 Revisão das soluções analíticas aplicada em equações diferenciais parciais .....	13
2.5.1 Técnicas de soluções analítica destacadas em equações diferenciais parciais (prelude de forma de solução) .....	13
2.5.1.1 Variável separável .....	13
2.5.1.2 Método direto com soluções de Variáveis separáveis .....	14
2.5.1.3 Método de substituição por condições arbitrárias .....	15
2.6 Balanço da Massa para o Interior da Partícula .....	16
3 METODOLOGIA .....	18

3.1	Desenvolvimento da Equação Diferencial Parcial e Principais Considerações .....	18
3.2	Formas de Solução .....	18
3.2.1	Aplicação de forma de solução na equação .....	19
3.2.2	Obtenção de função da variação da concentração no líquido $C_L-C_s$ ...	22
3.2.3	Soluções singulares na forma de solução .....	24
3.3	Coleta de parâmetros com método Levenberg-Marquardt (método L.M.)	25
3.4	Métodos principais de avaliar as equações de modelagem .....	25
3.4.1	Avaliação de $R^2$ .....	26
3.4.2	Avaliação de SQERR da equação (3.3.1) .....	26
3.4.3	Raiz Quadrada Do Erro Quadrado Médio Normalizado (RQEQMN)	26
3.4.4	Resíduo padronizado .....	27
3.4.5	Intervalo de Confiança (I.C.).....	27
3.4.6	Outros indicadores.....	28
4	RESULTADOS ESPERADOS .....	30
4.1	As equações cinéticas construídas .....	30
4.2	Relação para os parâmetros .....	33
4.3	Resultado das equações cinéticas determinadas para adsorção com zeólita e sepiolita.....	34
4.3.1	Resultado de avaliação das equações propostas.....	39
4.3.1.1	Resultado da avaliação de $R^2$ .....	39
4.3.1.2	Resultado de avaliação de SQERR.....	39
4.3.1.3	Resultado da avaliação de RQEQMN .....	40
4.3.1.4	Interpretação dos resíduos padronizados .....	40
4.3.1.5	Resultado do L.C. ....	41
4.3.1.6	Resultado das avaliações de outros indicadores .....	42



4.4	Determinação Biot através de coeficiente de difusão externa e interna .....	42
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	45
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46
	APÊNDICE A - dedução de equação (13), (15) e (16) .....	51
	APÊNDICE B - obtenção a função $S(t)$ e $\varphi(t)$ .....	53
	APÊNDICE C - Lema 1 - Prova para a condição realizada na equação (38) .....	54
	APÊNDICE D - Dedução da equação (2) e (3): .....	55
	APÊNDICE E - A coleta do parâmetro $p$ .....	59
	ANEXO A - Dados Experimentais referidas .....	60

# 1 INTRODUÇÃO

Inicialmente, vale ressaltar que o processo de adsorção desempenha um papel importante na eliminação de contaminantes no meio ambiente por causa da sua própria característica enquanto adsorvente, no processo de adsorção montada e no ciclo de adsorção distinta.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) estão entre os principais contaminantes que ameaçam nossa saúde diariamente, uma vez que podem causar doenças cancerígenas através de contaminação por via oral, podendo atingir os pulmões, o estômago e a bexiga (ZHANG *et al.*, 2019). A exposição dos HPAs por inalação, ingestão ou contato dermatológico também pode causar falha prematura nos ovários e desequilíbrio de hormônio reprodutivo (YE *et al.*, 2020). Por essas razões, é necessário desenvolver processos químicos para tratar esses contaminantes antes da liberação para o meio ambiente.

Do ponto de vista das características próprias, o adsorvente mostra alta afinidade, elevada eficiência e efetiva seletividade (ODDE, 1997; WANIGARATHNA *et al.*, 2020). O adsorvente tem afinidade porque está pronto para estacionar a ligação sobre o suporte sólido (ODDE, 1997). Essa afinidade pode se caracterizar na adsorção entre adsorvente e adsorbato fortemente com baixa pressão.

A adsorção é um processo econômico flexível. A fisiossorção assume prioridade na maioria dos casos em virtude da ligação de Van der Waal, que tem uma força bem fraca. Por isso é um processo reversível. Muitos processos de adsorção inovador, como o leito móvel, já projetam nova fase de regeneração do adsorvente por causa da facilidade de recuperação. (AZEVEDO and RODRIGUES, 2006; URIBE SANTOS *et al.*, 2020). A adsorção não gera subprodutos negativos como outros processos químicos de modo que é relativamente fácil operar sem se preocupar com a poluição. Ademais, comparado com o processo de degradação e oxidação, adsorção é bem mais rápida (KAYKHAI *et al.*, 2018). No caso de quimiossorção, a adsorção intercala em reação química que forma uma fase obrigatório a se aplicar (KAC *et al.*, 2017).

O processo de adsorção as vezes precisa se aliar com outros processos químicos no tratamento de efluentes devido a seu objetivo de remover adsorbatos específicos (MAIA, 2019).

Numa macrovisão, estudar as equações dentro dos modelos matemáticos é fundamental para a melhoria do processo de adsorção. Tais modelos são métodos fundamentais

a descrever o fenômeno de transporte e quantificação da variável física ou química no processo, bem como a constante de taxa de adsorção, difusividade efetiva e capacidade de adsorção máxima, tanto esclarecem a interação entre sítios ativos e adsorbatos quanto favorecem a personalização de experimentos (GONZALEZ-ORTEGA; GUZMAN, 2018). A modelagem não somente assume a função de predição de variáveis finais, mas também tem função de melhorar o controle do resultado de adsorção por meio de ajustamento de input de parâmetros, e assim pode contribuir para um desempenho mais adequado da curva de ruptura. Além disso, as equações de modelagem matemática oferecem a condição ótima para o processo de adsorção ligada ao novo processo e tecnologia de adsorção montada (KAC *et al.*, 2017).

Já numa visão micro, o adsorvente embebida e reage com o líquido envolvido que atinge até seus microporos resultando na força motriz de difusão, e isso coloca o modelo de difusão num lugar principal dentre todos os modelos cinéticos.

Nesse trabalho intenciona-se em completar o estudo de adsorção com modelo não-linear de difusão intrapartícula, no qual as condições, funções e parâmetros escolhidos nas equações são suposições conjecturais mesmo que se originem da revisão da literatura. Diante disso, pode-se descobrir a etapa determinante, na perspectiva de diminuir a contaminação do meio ambiente pelo processo de adsorção (MAGDY; ALTAHER, 2018). Tal contribuição pode ajudar no controle de processos ambientais complexos, diminuindo os contaminantes e melhorando assim as condições do meio ambiente.

A contribuição maior desse trabalho é auxiliar com uma forma de solução analítica teoricamente formulada para todas as cenas do modelo de difusão, elucidando o processo de adsorção do HPA de água contaminada, que é exibido na Figura 1, e assim aperfeiçoando o atributo interpretativo de cada passo de processo difusivo, e da mesma forma tentar ampliar as pesquisas de outros modelos.

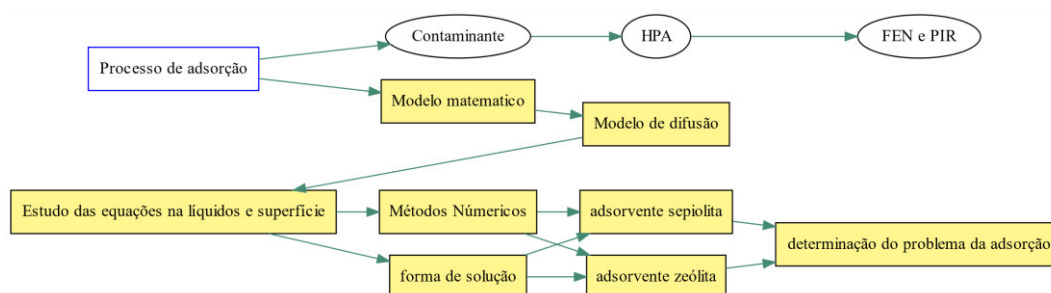


Figura 1- Fluxograma de estudo sobre equações para determinação do problema da adsorção

Visando a contribuir na determinação do problema da adsorção, tais como novas equações para a concentração no líquido, na superfície da partícula, quantidade adsorvida na superfície da partícula e equilíbrio, se aplica com modelo de difusão por meio de forma de solução exata de equação diferencial parcial envolvendo duas funções incógnitas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos hidrofóbicos que contém dois ou mais anéis (PARIS *et al.*, 2018), cujos elementos químicos são o hidrogênio e o carbono (MOTA, 2019).

A característica comum é o alto ponto de fusão e ponto de ebulição e solubilidade que decresce quando aumenta o peso molecular por combinação de mais anéis de membros, e ao mesmo tempo, aumenta a resistência de oxidação e redução, ou seja, HPA mais pesado mais estável na natureza. Essa estabilidade por ingestão dos anéis criou persistência ambiental para eliminar o processo convencional 3 anéis meia vida que dura 126 dias, mas 5 anéis podem atingir 1.400 dias (ABDEL-SHAIFY; MANSOUR, 2016; LAWAL, 2017).

As fontes de HPAs procedem de vários fatores:

A rápida industrialização incluindo processos industriais montados intensivamente;

Derramamento acidental de óleo cru no litoral;

Desmatamento descontrolado através de incêndios florestais;

O revestimento de alcatrão de carvão da tubulação para distribuição de água como maior fonte de contaminação (WOŁOWIEC *et al.* 2017).

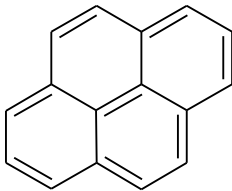
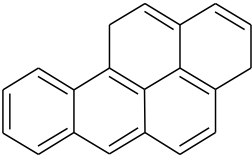
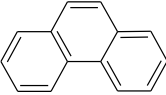
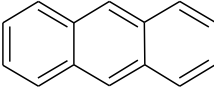
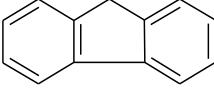
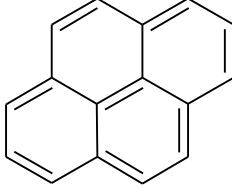
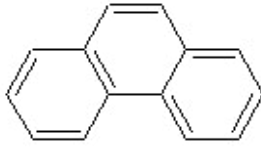
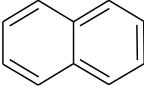
A industrial ou refinaria de grande porte adquire energia por queima parcial;

A emissão automotiva sem queima total devido à falta de detecção e controle dentro do padrão rigoroso ou limites devidos.

HPAs também podem ser formados a partir de temperatura baixa, acompanhando a formação de petróleo durante milhões anos.

Alguns HPAs estão listados dentro 16 HPAs de Agência de Proteção de Meio Ambiente no EUA (em *inglês* USEPA) na Tabela 1 por causa de alto índice de fator de equivalência tóxico (FET), que mede tanto a carcinogenicidade quanto a genotoxicidade do composto estrutural relativo à referência como composto BaP sobre mecanismo de ação (BANSAL AND KIM, 2015; MOTA, 2019; FARRINGTON, 2020) .

Tabela 1 - Lista de HPAs que tem alto índice de fator de equivalência tóxico (FET)

HPA	Abre- viação	Número CAS	Fórmula química	FET	Estrutura
Benzo(a)pireno	BaP	50-32-8	$C_{20}H_{12}$	1	
Dibenzoantraceno	DBA	53-70-3	$C_{20}H_{14}$	1	
Indo[123-cd]pireno	IP	193-39-5	$C_{22}H_{12}$	0,1	
Antraceno	ANT	120-12-7	$C_{14}H_{10}$	0,01	
Fluorene	FLR	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	0,001	
Pireno	PYR	129-00-0	$C_{16}H_{10}$	0,001	
Fenantreno	PHN	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	0,001	
Naftaleno	NAP	91-20-3	$C_{10}H_8$	0,001	

Fonte: Agência de Proteção do Meio Ambiente no EUA ( em *inglês* USEPA) apud (BANSAL AND KIM 2015; MOTA, 2019).

Da Tabela 1, o pireno (PIR) tem quatros anéis, ultrapassando limite normal de três , tornando-se difícil da biodegradação na natureza. Segundo (Minnesota Department of Health, 2015), o PIR solúvel em água potável 50ppb, mesmo dentro do limite de solubilidade pode causar ameaça à saúde humana, a exemplo de neuropatias que associadas à doença renais.

O fenantreno (FEN) não é como benzopireno, que letaliza o carcinogeno, mas é considerado como um composto tóxico para organismos vivos. Baixo peso molecular e números de aneis facilitam induzir as formações chamadas adutos DNAs-HPAs, que

possivelmente inicia os procesos de mutagenicidade à carcinogenicidade. Baixos numeros de anéis de HPAs como fenantreno, homologos alquilados ou compostos alquilados da Tabela 1, causam o tipo de fenômeno, nos animais marinhos chamado bioacumulação, aumentando mortalidade de peixes, outros invertebrados e relativas cadeias de alimentações; Quando massa fração de contaminantes excede quantias limitante, impactando a rentabilidade da atividade pesqueira (BORGES SETTE 2010) (JACQUES *et al.* 2007).

## **2.2 Adsorção**

Adsorção é um processo que mobiliza a transferência de um componente de um fluido para a superfície de uma fase sólida, ou seja, a transferência de massa ocorre de adsorbato no meio líquido para a superfície de adsorvente, a qual mensura certos capacidade de agregar ou concentrar na superfície de solido externa de si próprio, se difunde até interior de poros. A fase fluida pode ser um gás ou um líquido ((FOUST *et al.*, 1982; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Nos processos convencionais, tal como destilação, precisa elevar o custo para montar o destilador com elevada carga de energia de calor como insumo para transformar matérias primas. A adsorção mostrou a sua vantagem proeminente: a maioria da fisiossorção é exotérmica, sem consumo de energia calor. De ponto de vista de custo da matéria prima, um tipo de zeólita clinoptilolita é mais abundante no mundo, com custo mais baixo do que carvão ativado.

A força de atração entre diferentes divisões de adsorção é também diferente. Essa divisão por processos diferentes de adesão se conhece como fisiossorção e químiossorção. Na fisiossorção, a força de Van der Waal permanece na consistência de interação. Essa força é fraca. Já na químiossorção, as forças covalentes dominam tanto entre átomos ou moléculas adsorvidas à superfície quanto entre átomos ligados em moléculas (FOGLER, 2009).

### **2.2.1 Adsorventes minerais hidratados**

Adsorventes minerais hidratados são adsorventes que contém moléculas H<sub>2</sub>O que interagem com estruturas minerais de adsorvente, que geram as características semelhantes ou distintos durante processos de adsorção ((BISH, 2013). Adsorventes minerais hidratados abrangem zeólita e sepiolita que pertence à adsorvente argiloso.

#### **2.2.1.1 Zeólita**

Zeólitas são categorias como aluminosilicatas cristalinas e micrósporos com bons

canais e cavidades determinadas. A unidade de construção básica cristalográfica (UCBC) é tetraedro  $MO_4$ , basicamente. M representa elemento químico Al e Si no passado, mas atualmente podem ser vários elementos como B, Ti, P, Mn, Fe, Co, Ni Zn etc, a fim de criar os mesoporos ordenados na estrutura zeolítica que fornece a transportação mássica (GUO *et al.*, 2017)

$MO_4$  se liga periodicamente por átomo de oxigênio. Segundo a Lei de Löwenstein, o átomo M se liga somente através do átomo oxigênio que compartilha e estende se formando em unidade de construção secundário (UCS) (=A na Figura 2a), na qual a mais simples estrutura chamada janela de poros se auto fecha no círculo por até 16 anéis. Na Figura 2a podemos perceber que cada ponta de anel é ocupada por átomo M. A janela de poro (=B na Figura 2a) tem função importantíssima para controlar a difusão através de canais. Além disso, UCSs se unem em poliedros, que se chamam cavidades, nos quais se localizam os cátions, que tem função de balancear a carga negativa (BAERLOCHER *et al.*, 2001; MELO, 2009; SANTOS, 2014; ALENCAR, 2017).

#### **2.2.1.1.1 Escolhe os dados de fonte de zeólita**

A fonte de zeólita vêm de zeólita natural, zeólita sintética, síntese por hidrotérmicaa, solvotérmica (Arakaki *et al.*, 2011; Schmitz, 2019), síntese por ionotérmica (Marcelo, 2012), síntese por método de fusão e ativação alcalina (ayelee *et al.*, 2016; cruz, 2000), síntese verde (adrover; pederneira, 2018; majid, 2019; cunha *et al.*, 2018), e produção zeólita modificada com tensoativo (LEGESE, 2017; MONIREH, 2018; SHI *et al.*, 2018; HEDAYATI, 2020).

Ademais, a zeólita natural não pode ser diretamente aplicada em adsorção de composto orgânico em grande parte por causa de diâmetro de canal que é muito pequeno (0,0003-0,004 microns) (KRÓL, 2020). Para evitar esse problema, nesse trabalho se coleta um conjuntos de dados de zeólita modificada.

#### **2.2.1.2 Sepiolita**

Há aproximadamente 40 argilominerais, mas só um grupo chamado argila industrial ou argila especial se utiliza na escala industrial, no qual o adsorvente argiloso se inclui sepiolita (COELHO *et al.* 2007).

Sepiolita se apresenta com mais diferentes estruturas cristalinas do que a zeólita, cujas microcritais são mais alongadas e lamelares (Coelho *et al.* 2007), que exibido na Figura 2b.



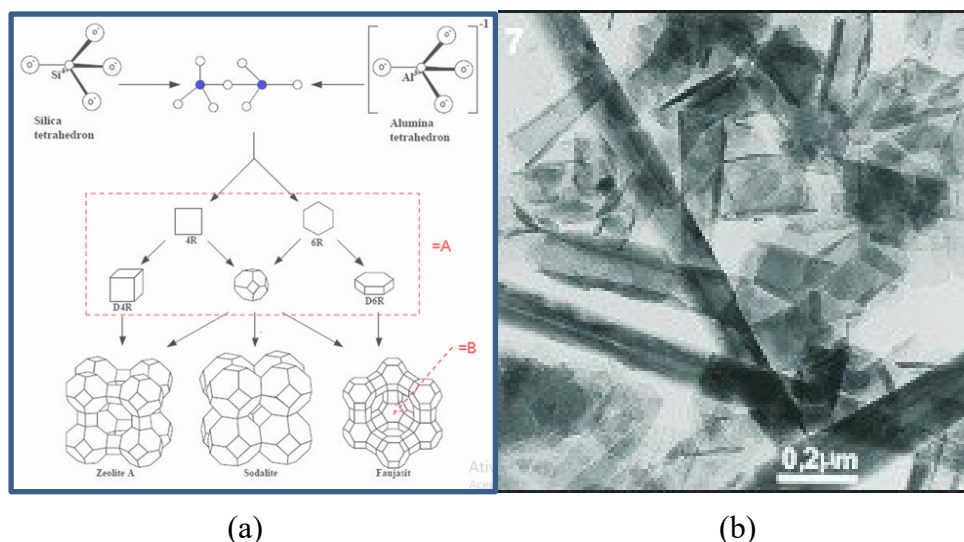


Figura 2 - Poros Formados no meio de unidade estrutural da zeólita (a) e poros no meio de cristais reticulares e fibrosos alongados (b).

Fonte de Figura 2a: (MASOUDIAN *et al.* 2013)

Fonte de Figura 2b:(COELHO *et al.* 2007)

poros de zeólita na Figura 2(a) mostram que são formados no meio de conexões de unidade UCS com geometria esférica regular e perfeito; mas poros de sepiolita na Figura 2(b) são espaços ociosos formados no meio de estruturas cristais irregulares e reticulares, por isso, possivelmente afetar a escolha de volume de controle no modelagem de difusão.

### 2.3 Isotermas de Adsorção

O conceito de isoterma de adsorção original vem de gás adsorvido em situ de pressão de equilíbrio à mesma temperatura entre fase gás e sólido (SCHMAL, 2010). Na fase aquoso e sólido, a isoterma de adsorção se descreve como as moléculas de adsorção se comportam e alcançam o estado de equilíbrio durante o processo absorvivo.

Mais detalhadamente, essas moléculas de adsorção podem descrever profundas interações de adsorbato e adsorvente, ou seja, mecanismo de adsorção como afinidade de adsorvente, propriedade superficial que requer parâmetros de modelo de isoterma de adsorção. Muitas já disponibilizam como Langmuir ou Freundlich ou outros, requer selecionar a melhor intercalação de acordo com base de dados experimentais (HAILU, 2017).

### 2.3.1 Isoterma de Langmuir

Numa proposta original do estudo de adsorção de gases, Langmuir (1916) se baseou nas seguintes hipóteses:

Os números de sítios são limitados pela superfície de sólidos;

Um sítio adsorve uma molécula;

A entalpia de adsorção é a mesma para todos os sítios;

A energia de adsorção não se afeta do grau de cobertura;

Quando a taxa de adsorção é igual à taxa de desorção se atinge o estado de equilíbrio;

O número de moléculas adsorvidos determinada pela sua temperatura e pressão, se obtém na fração de sítios ocupados:

$$\theta_a = \frac{n_a}{n_m} \quad (2.1)$$

$n_m$  é número de moléculas de uma monocamada.

Na temperatura constante dada, a velocidade de adsorção se relaciona à pressão parcial de quantidade de sítios vagos. A velocidade de desorção se liga à quantidade de sítios ocupados.

Na realidade entre fase do líquido e tensoativo, no modelo original de Langmuir é necessária modificação na troca da pressão parcial para a concentração final de tensoativos na solução ( $C_e$ ) (GOIS, 2018).

Então se obtém a isoterma de Langmuir modificada (GOIS, 2018):

$$q = \frac{Q_m k_l C_e}{1 + Q_m k_l C_e} \quad (2.2)$$

$Q_m$  é uma constante ligada com energia de adsorção;

$C_e$  é a concentração do adsorbato no estado de equilíbrio;  $q$  é quantidade sorvida por massa de adsorvente (grama).

Através de trabalho de Nodehi (2019), pode-se mostrar a vantagem de clinoptilolita modificada com tensoativo comparado com clinoptilolita natural.

Monireh (2018), através da análise de dados experimentais, apresenta resultados em capacidade de adsorção de 30,87 (mg/g<sup>-1</sup>) de SMZY 50% que corresponde ao modelo de Langmuir.

### 2.3.2 Isoterma de Freundlich

Comparada com modelo Langmuir, o modelo Freundlich é empírico e se baseia na

hipótese da adsorção de multicamada sobre superfície heterogênea (MARKOVIC *et al.*, 2016). A expressão é dada da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

$K_F$  é constante de isoterma de Freundlich ;  $\frac{1}{n}$  é expoente de Freundlich.

No trabalho de [Aljeboree *et al.*, 2019], os dados experimentais expostos pelo mesmo completam e favorecem a finalização do modelo de Freundlich a estabelecer, por exemplo, ensaio da influência da quantidade da massa de adsorvente, da temperatura da solução (T/K) e concentração inicial de adsorbato vitamina 12 (VB12). Em consequência, os gráficos de relações entre absorbância (Abs.) e variações de concentrações de adsorbato, eficiência de remoção (E%) e quantidade de massa de adsorvente, E% e concentração inicial, Abs. e comprimento de onda (nm) da concentração remanescente de VB12, capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e T/K, E% e T/K,  $q_e$  e  $C_e$ . Assim se resultam no tempo de equilíbrio em torno de 1 hs, quando as Abs. de diferentes casos de tempo de Shaker em concentração remanescente ( $t=1$ hs e todos os outros casos  $t<1$  hs) obtêm o valor menor, e parâmetros de modelo de Freundlich ( $K_F=18,9617\pm2,37$ ,  $\frac{1}{n} = 0,3013 \pm 0,0375$ ). Dentre todas as relações, o autor conclui somente  $q_e$  com T/K tem relação proporcional com crescimento de E% e T/K; e o modelo Freundlich se ajusta muito bem ao ( $R=0,935$ ), comparado com o modelo de Langmuir ( $R=0,8397$ ).

Além de utilização de coeficiente de determinação  $R^2$ , Bertolini *et al.* (2015) também compara o teste de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) mais apto do que  $R^2$ , com o modelo de Freundlich, e demonstrou que tem menor valor para  $\chi^2$  mesmo que Langmuir tem melhor valor de  $R^2$ .

## 2.4 Os passos de difusões definidas na adsorção do HPA

Os passos de difusão externa e interna foram desvendados no estudo de mecanismo de adsorção. Segundo Ahmed (2017), o procedimento de adsorção de HPA sobre zeólitas porosas pode ser descrito com os seguintes passos na Figura 3:

- a. As moléculas de HPAs se difundem para a superfície externa da partícula, e se encontra com um envolvimento intermediário com espessura estreita ao redor da superfície externa da partícula. Esse envolvimento da camada limite tem a função importante da transferência de massa de adsorbato ao intraparticular;
- b. A adsorção externa ocorre na superfície externa de partícula;
- c. Os adsorbatos HPAs se difundem da borda interna de partícula para direção de poros, também se chama de difusão interna;

- d. Finalmente, os adsorbatos HPAs se situam nos poros da partícula, os lugares que se situam se chamam sítios ativos. Essa etapa se denomina adsorção interna.

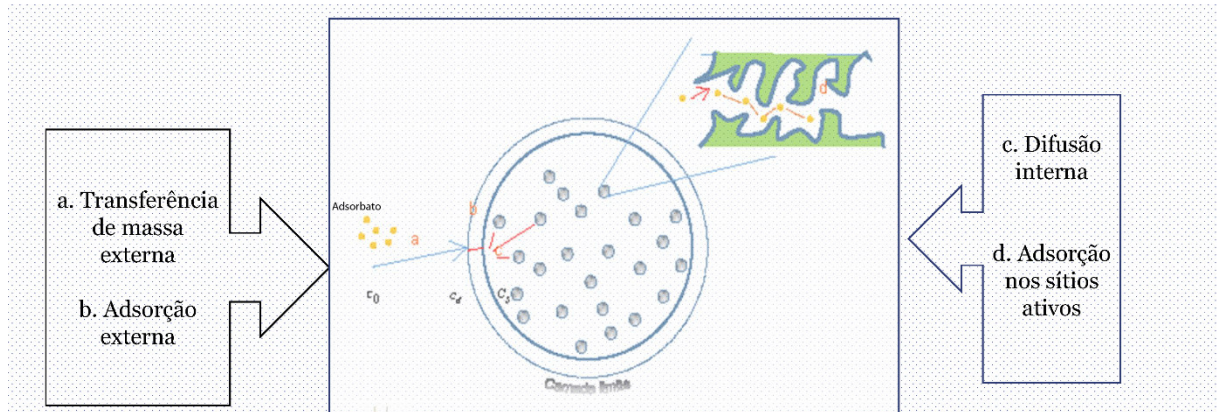


Figura 3 - Passos do procedimento de adsorção em partícula de zeólita esférica.

Fonte: Ahmed (2017)

#### 2.4.1 Revisão dos modelos de difusão e proposto do trabalho presente

Modelos cinéticos através das equações de difusão são oriundos do controlar e exame de mecanismos do processo de adsorção, tais como passo limitante de difusão externa ou interna, o tempo da concentração na superfície da partícula ( $C_s$ ) máximo e equilíbrio e transferência mássica.

Segundo Souza *et al.* (2019) fazendo uma combinação entre a equação de difusão de poros e difusão na superfície num só modelo, denominado modelo de volume do poro e difusão superficial (*em inglês* PVSDM). Sem redução da equação diferencial parcial, diretamente se aplica o modelo isotérmica de trabalho de (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2010):

$$q_p = F(C_{Ar}) \quad (2.4.1.1)$$

$C_{Ar}$  é concentração de piridina dentro da partícula à distância  $r$  (mg/L)

$q_p$  é massa de piridina adsorvida (mg/g)

E se resolve a solução numérica com software Matlab. No resultado, três modelos se dividem em PVSDM, modelo do volume do poro (*em inglês* PVDM) e modelo de difusão superficial (SDM) para se concluir que o PVSDM assume maior função de difusão intraparticular, pois difusão na superfície prevalece-se 93%, de modo que PVDM é ignorado.

Segundo (Lima *et al.*, 2020) modelo PVSDM foi realizado na mesma linha, com a diferença que os autores usaram diferentes métodos numéricos - de semi-discretização por

método de diferença finita - para solucionar a equação diferencial parcial. Na isoterma, os autores também aplicaram diretamente o modelo de Langmuir, Freundlich e Henry sem condução de equações diferenciais parciais (EDPs), explicitando a característica do reator batelada, à conclusão que se chega é que a transferência de massa externa é a etapa determinada por causa de número Biot menor do que 1.

Segundo (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2020) se apresenta o novo modelo difusional de poro ramificado (em *inglês* BPDM), que distingue equações de difusão macroporos e microporos, na fração de massa com parâmetro “f” e se propõe novos mecanismos de adsorção. Não foram resolvidas as equações, e os autores oferecem nova estratégia para comparar a curva de decaimento de Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sód (SDBS) experimental com modelos PVSDM e modelo difusional de poro ramificado revisitado (em *inglês* BPD MR), propostos em gráficos resolvidos numericamente.

Contudo, o presente trabalho se preocupa com a condução da equação de equilíbrio da equação diferencial parcial procedente do modelo de PVD M. Segundo (CUNHA *et al.*, 2020), a formação de solução efetivamente resolve a equação diferencial parcial sem método numérico.

Para descrever a transferência de massa do líquido até a superfície externa da partícula é aplicada a equação considerando a concentração que varia de acordo com a variação de tempo por causa de transporte mássico na camada limite (Bird *et al.*, 2004) e (Yao, 2015), cuja dedução está disponível no Apêndice D.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -\alpha(C_L - C_s) \quad (1)$$

$\alpha$  se conduz a conexão entre tamanho de partícula e coeficiente de transferência da massa externa,  $k_e$  (A fórmula de condução se apresenta no Apêndice D):

$$\alpha = k_e \frac{3V_a}{RV_l} \quad (2)$$

$C_L$  é a concentração no líquido (mg/mL);  $C_s$  é a concentração na superfície da partícula (mg/mL);  $V_l$  é volume de reator;  $k_e$  é o coeficiente de transferência de massa externo (m.min<sup>-1</sup>);  $R$  é o raio da partícula; e  $t$  é o tempo (min).

## 2.5 Revisão das soluções analíticas aplicada em equações diferenciais parciais

Solução analítica é um método que converte a equação em forma solúvel por mudança de variáveis ou se transforma em forma integração de soluções, contendo muito técnicas para usar como método de Fourier, transformada de Laplace, variável separável e solução separável generalizadas afins.

Soluções analíticas mostra as vantagens como economizar muitos tempos do que cálculos numéricos, forma de dedução mais simples, e mais prioridade de exatidão, todavia não significa desprezar o método numérico, muitos parâmetros ajustes precisam se adquirir junto com métodos numéricos.

### 2.5.1 Técnicas de soluções analítica destacadas em equações diferenciais parciais (prelude de forma de solução)

Antes de forma de soluções sendo conduzido, se destaca três técnicas já usadas em meio de forma de soluções:

#### 2.5.1.1 Variável separável

Variável separável é relatada pioneiramente por (Bird *et al.*, 2004), que se aplica em engenharia química essencialmente.

A equação de escoamento laminar transiente entre duas placas paralelas se exemplifica:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (2.5.1.1.1)$$

Antes resolve a equação (2.5.1.1.1), (Bird *et al.*, 2004) transforma-se a equação em forma adimensional, tais como:

$$\phi = \frac{v_x}{v_0}; \quad \eta = \frac{y}{b}; \quad \tau = \frac{\nu t}{b^2} \quad (2.5.1.1.2)$$

Isso assegura intervalos de variáveis onde todos se pertencem [0,1], além disso, se transforma uma nova forma de equação para satisfazer as condições de inicial e contorno, se

tem:

$$\frac{\partial \phi_t}{\partial \tau} = v \frac{\partial^2 \phi_t}{\partial \eta^2} \quad (2.5.1.1.3)$$

Aqui, se aplica técnica de separação das variáveis em variável  $\phi_t$ , em seguinte:

$$\phi_t = f(\eta)g(\tau) \quad (2.5.1.1.4)$$

a equação (2.5.1.1.4) se substitui em (2.5.1.1.3), se tem:

$$\frac{1}{g} \frac{dg}{d\tau} = \frac{1}{f} \frac{d^2 f}{d\eta^2} = c^2 \quad (2.5.1.1.5)$$

A equação (2.5.1.1.5) facilita a exprimir a função separada  $f$  e  $g$  grandemente, e se replica a condições inicial e de contorno, se resultado em forma de:

$$\phi_t = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \text{sen}(n\pi\eta) \quad (2.5.1.1.6)$$

### 2.5.1.2 Método direto com soluções de Variáveis separáveis

(Polyanin, 2019) descreve um método direta junto com soluções de Variáveis separáveis para resolve a equação parcial diferencial tem forma de:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ f(u) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \quad (2.5.1.2.1)$$

O autor define a função incógnita  $f(u)$  liga somente com variável  $z$ , e  $z$  se exprimi a equação de onda viajante, se tem:

$$u = u(z); \quad z = \lambda t + \kappa x; \quad (2.5.1.2.2)$$

A solução em configuração implícito, se obtém:

$$\kappa^2 \int \frac{f(u)du}{\lambda u + C_1} = \lambda t + \kappa x + C_2 \quad (2.5.1.2.3)$$

$C_1$  e  $C_2$  são constantes arbitrárias

### 2.5.1.3 Método de substituição por condições arbitrárias

No entanto, pode ver dois exemplos coletadas geram as soluções que contêm as funções não elementares, na solução (2.5.1.1.6) contém séries infinitos, e na solução (2.5.1.2.3) contém função não integrável possivelmente, isso dificulta a aplicação de soluções analíticas na prática.

Para evitar os problemas de soluções contidos nas funções não elementares, (Almeida *et al.*, 2008) mostrou o método que substitui ou impõe por condição arbitrária e consegue resolver com solução analítica até o final sem arroudeios para o caminho numérico.

a original solução da equação parcial se resulta em:

$$w(y, x) = c_1 \exp\left(\frac{c_2(q + c_2 + qRm)}{u(q + c_2)}x\right) \exp\left(-\frac{c_2 q R m}{q + c_2}y\right) \quad (2.5.1.3.1)$$

$$w(y, x) = \frac{mq}{q + c_2} c_1 \exp\left(\frac{c_2(q + c_2 + qRm)}{u(q + c_2)}x\right) * \exp\left(-\frac{c_2 q R m}{q + c_2}y\right) \quad (2.5.1.3.2)$$

Já têm muitos outros autores que acharam métodos numéricos e abandonaram as soluções analíticas.

Porem o autor utiliza fixar  $x=0$  com contexto de aplicação reduzindo o número de variáveis, e impor variável  $y$  estende em função de tempo  $t$ , assim resultando soluções analítica mais simples e extas:

$$w(y) = w_0 \exp\left(-\frac{k_c a(mw_0 - c_{sai})}{w_0(1-h)}t_{ext}\right) \quad (2.5.1.3.3)$$



$$w(y) = c_{sai} \exp \left( - \frac{k_c a (m w_0 - c_{sai})}{w_0 (1-h)} t_{ext} \right) \quad (2.5.1.3.4)$$

As aplicações das condições arbitrárias sem dependente de condição inicial e contorno na formação de solução também mostrou a grande vantagem de continuidade de resolver solução analítica até final vencendo os problemas geradas de diagnoses 2.5.5.

## 2.6 Balanço da Massa para o Interior da Partícula

Algumas considerações se assumem no mecanismo de adsorção intrapartícula:

A adsorção de adsorbato é mobilizada pela difusão, pois não há convecção envolvida;

A difusão porosa é seguida da difusão fickiana, cuja transferência de massa intrapartícula se simula pelo coeficiente de difusividade poroso  $D_p$ ;

Não há reação química;

A adsorção é isotérmica;

Adsorventes zeolíticos são de geometria esféricas e homogêneas na densidade e tamanho;

O fluxo do adsorbato é radial;

$N$  é o fluxo do adsorbato na direção vertical à superfície;

$\varepsilon$  é a porosidade da partícula;

$r$  é Distância radial (m)

$c_i$  é a concentração do adsorbato intrapartícula, mg/mL;

$t$  é o tempo em segundos;

$q$  é a quantidade adsorvida no adsorvente esférico, mg/g;

$\rho$  é a densidade (g/mL).

- A equação final deduzida é a seguinte:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (3)$$

Condições iniciais são tratadas:

$$C_L = C_0 \quad (4)$$

$t=0$

$$c_i(r, 0) = 0 \quad (5)$$

$t=0$   
 $0 \leq r \leq R$

$$q(r, 0) = 0 \quad (6)$$

$t=0$   
 $0 \leq r \leq R$

Condição de contorno I é dada:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

Condição de contorno II é dada:

Na fronteira de partícula a frente de corrente vem de macroporos e é de difusão externa, se converte todos em fluxo de difusão dentro de micrósporos idealmente.

$$-D_p \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=R} = k_e (C_L - c_i) \quad (8)$$

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Desenvolvimento da Equação Diferencial Parcial e Principais Considerações

Na Figura 1 da etapa “a” para “b” se descreve o comportamento de transferência da massa externa, que pode constituir o modelo de transferência de massa externa; da etapa “c” para “d” se relata o desempenho de adsorção intrapartícula por difusão intrapartícula, que pode constituir o modelo de difusão intrapartícula. Não é fácil determinar qual etapa é limitante, porque isso pode acontecer em ambos modelos (Ahmed, 2017), porém (Girish; Murty, 2016) propõe que o processo de adsorção seja controlado pelo modelo de difusão intrapartícula se o número de Biot ultrapassa 100.

O processo de adsorção é controlado pelo modelo de transferência de massa externa se o número de Biot for menor do que 100, ou seja, é limitado da etapa ‘a’ a etapa ‘b’.

$$Bi = \frac{k_e d}{D_p} \quad (9)$$

$d$  é o diâmetro médio de partícula;

$k_e$  é o coeficiente de transferência de massa externa;

$D_p$  é o coeficiente de difusão intrapartícula.

O número Biot reflete a razão entre a resistência de difusão interna e a resistência de transferência de massa externa.

Nesse trabalho se destaca a quantidade adsorvida que ocorre intrapartícula, que age como etapa limitante, e a equação gerada do modelo de transferência de massa externa se movimenta na condição de contorno na camada limite, que auxilia na resolução da equação principal da difusão interna.

#### 3.2 Formas de Solução

As equações (1) a (7) constroem um problema de valor inicial e condições de contorno para fenômeno de transporte de adsorção de HPA por zeólita e sepiolita.

Baseado nas condições acima se sugere formas de solução analítica, introduzida por (Cunha, 2019), que é um método criativo a solucionar o modelo de equação diferencial não-linear com PVC (Problemas de Valores de Contorno). Essas formas de solução analítica podem operar equações paramétricas que solucionam diferentes termos, com as derivadas parciais com

operação de soma ou multiplicação.

Ademais, tem unas formas mais completas de expressões de soluções indeterminadas do que o método de separação de variáveis que somente opera em multiplicação de variáveis separadas, ou seja, juntaram três técnicas relatadas na revisão bibliográfica 2.5.1 e mais generalizadas e ampliadas.

Utilizando-se formas de solução se dispensa o receio de instabilidade ou o problema de sensibilidade de EDP, inevitável em outros métodos numéricos (GREEN-BILL, 2015).

### 3.2.1 Aplicação de forma de solução na equação

Há forma de solução exata prevista como:

$$c_i(r, t) = h(t) + S(t)f(\theta) \quad (10)$$

$$\varepsilon c_i(r, t) + \rho(1 - \varepsilon)q_1 = H(r) + G(r)g(\theta) \quad (11)$$

Decomposta  $\theta$  em função do raio e função de tempo separadamente, como:

$$\theta = \theta(r, t) = F(r)\varphi(t) \quad (12)$$

Das formas de solução estabelecidas (10) a (12), pode ver que na revisão a equação (2.5.1.2.2) diretamente aplica a variável intermedia  $z$  em combinação linear de duas variáveis independentes, porem nas formas de solução se representam de combinações de funções de variáveis em todos lugares em vez de variáveis sós, por isso, a método de formas de solução é mais generalizado e ampliado.

Obtém-se a solução  $F(r)$ , proposta no Apêndice A:

$$\frac{dF}{dr} = \frac{c}{r^2} \quad (13)$$

$$F = a + \frac{b}{r} \quad (14)$$

Os coeficientes “a”, “b” e “c” são constantes arbitrárias.

As formas de solução facilmente penetram nos símbolos diferentes de derivadas parciais de forma complexa na equação diferencial parcial.

Imposta a função do raio e função de tempo se torna constante  $b_1$  e  $b_2$  das equações (15) e (16):

$$\frac{G(r)F(r)}{[F'(r)]^2} = b_1 \quad (15)$$

$$\frac{\phi'(t)}{D_p S(t)[\phi(t)]^2} = b_2 \quad (16)$$

Segundo (CUNHA, 2019), a equação (16) que é como a equação base pode deduzir as funções intermédias  $S(t)\phi(t)$  que somente dependem de tempo  $t$ . Isso possibilita construir a relação de quantidade adsorvida de zeólita somente com tempo  $t$  junto com a variação da concentração no líquido e superfície da partícula que somente é função de tempo  $t$ , assim mesmo para a cinética de adsorção, ou seja, equação de equilíbrio e equação de cinética. Chega-se então à fórmula:

$$f''(\theta) = b_1 b_2 g'(\theta) \quad (17)$$

Integram-se dois lados da equação (17) e obtém-se:

$$f'(\theta) = b_1 b_2 g(\theta) + M \quad (18)$$

$$g(\theta) = \frac{f'(\theta) - M}{b_1 b_2} \quad (19)$$

$M$  é constante de integração.

As equações (15), (16) e (19) se substituem em (3), e obtém-se:

$$\varepsilon c_i(r, t) + \rho(1 - \varepsilon)q_1 = b_3 + \frac{G(r)f'(\theta)}{b_1 b_2} \quad (20)$$

Assume-se que  $b_3$  é constante, se expressa:

$$b_3 = H(r) - \frac{G(r)M}{b_1 b_2} \quad (21)$$

As equações (17) e (21) se combinam, e então tem-se:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = S(t)f'(\theta)F'(R)\varphi(t) \quad (22)$$

A equação (22) contém  $f'(\theta)$  na superfície da partícula, de modo que é possível reescrever  $f'(\theta)$  na superfície da partícula e substituir a equação (20). Desse modo, há concentração na superfície da partícula como uma ponte que vincula a relação entre a concentração no líquido e concentração intrapartícula.

Além disso, a superfície de partícula tem valor fixo do raio que dispensa a variação que influencia a concentração intrapartícula.

Pode-se utilizar as condições baixas da superfície de partícula

$$\theta_s(t) = \theta(R, t); \quad C_s(t) = c_i(R, t); \quad q_s(t) = q(R, t) \quad (23)$$

Reposta a equação (23) em (5), pode-se reescrever a condição inicial dispensando variável de raio R:

$$c_i(R, t) = C_s(t) = 0 \quad (24)$$

Da equação (23) em (6), tem-se:

$$q(R, t) = q_s(t) = 0 \quad (25)$$

para que a combinação de equações (8) e (22) sejam conduzidas:

$$S(t)f'(\theta)F'(R)\varphi(t) = \frac{k_e}{D_p}(C_L - C_s) \quad (26)$$

$$\Rightarrow f'(\theta) = \frac{k_e}{D_p} \frac{C_L - C_s}{S(t)F'(R)\varphi(t)} \quad (27)$$

(14), (15) e (27) se substituem em (20), em que o segundo termo contém função do

raio se reduz ao coeficiente  $\lambda$ :

$$\left. \frac{k_e}{b_2 D_p} \frac{G(r)}{F(r)} \right|_{r=R} = \left. \frac{k_e}{b_2 D_p} \frac{F'(r)}{F(r)} \right|_{r=R} = \left. \frac{k_e}{b_2 D_p} \frac{1}{r} \right|_{r=R, b_2=R^{-2}} = \frac{R^2 k_e}{D_p R} = \lambda \quad (28)$$

O coeficiente “b<sub>2</sub>” na superfície é selecionado da equação (8) e equação (D.8) do Apêndice D.

$$\varepsilon C_s + \rho(1-\varepsilon)q_s = b_3 + \lambda \frac{C_L - C_s}{S(t)\varphi(t)} \quad (29)$$

Dessa forma, a equação (29) viabiliza a condução de equação de equilíbrio e adquire a função de quantidade adsorvida na superfície de partícula  $q_s$  por meio de proposições de  $C_L$ - $C_s$  e  $S(t)\varphi(t)$ .

As condições (13) e (14) se aplicam em (29), e obtém-se:

$$b_3 = 0 \quad (30)$$

A equação (29) é simplificada abaixo:

$$\varepsilon C_s + \rho(1-\varepsilon)q_s = \lambda \frac{C_L - C_s}{S(t)\varphi(t)} \quad (31)$$

$$\lambda = \frac{R k_e}{D_p} \quad (32)$$

$\lambda$  é um parâmetro adimensional que conecta a razão de coeficiente de transferência de massa e raio de partícula.

### 3.2.2 Obtenção de função da variação da concentração no líquido $C_L$ - $C_s$

Pode-se obter  $C_L$ - $C_s$  em base de  $C_L$ .

Da equação (1), se rearranja:

$$\frac{dC_L}{\alpha dt} + C_L = C_s \quad (33)$$

$$C_L - C_s = -\frac{dC_L}{\alpha dt} \quad (34)$$

Do ponto de vista de ordem de experimentos, são necessárias as duas leituras do espectrofotômetro UV para adquirir:

Concentração inicial do seio do líquido  $C_0$ ;

Concentração residual após centrifugação e filtração de sobrenadante  $C_{df}$

(RIBAS, 2016).

Não se pode medir diretamente a concentração na superfície da partícula de adsorvente (Fogler, 2009), mas a concentração do seio do líquido  $C_L$  já está pronto através de ordem de experimentos acima, quer dizer, é possível construir a função de  $C_L$  para resolver as equações na adsorção.

Em visto disso se determina a função incógnita, ou seja, a concentração de  $C_L$  somente se relaciona no tempo de contato com adsorvente.

Supõe-se que:

$$C_L = L(t) \quad (35)$$

Assume-se que a função de concentração no líquido  $C_L$  é contínua e diferenciável em tempo todo infinito. Nessa situação, tem-se:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (C_L - C_s) = 0 \quad (36)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dC_L}{dt} = 0 \quad (C.1)$$

Prova se refere em Apêndice C - Lema 1 - Prova para a condição realizada na equação (39).

Baseando-se na equação (36) deduzida, é definida a variação que se converge à zero em tempo infinito.



$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_L = \lim_{t \rightarrow \infty} C_S = C_e \quad (37)$$

O método de limite se aplica nas equações (29) e (30) e obtém-se a forma:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\varepsilon C_s + \rho(1 - \varepsilon)q_s) = \lambda \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\frac{dC_L}{dt}}{S(t)\varphi(t)} = \lambda \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{0}{0} = b_4 \quad (38)$$

Para manter a existência do limite na esquerda,  $b_4$  é constante.  $S(t)\varphi(t)$  se adquire pela escolha da função.

É possível adquirir  $S(t)$ ,  $\varphi(t)$  (Apêndice B).

### 3.2.3 Soluções singulares na forma de solução

Da equação (A.7) a (A.8) do apêndice A contém as soluções singulares,

Se

$$S(t) \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (S1)$$

(S1) conduz

$$S(t) = 0 \quad (S2)$$

Ou

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (S3)$$

De (S3), obtém-se:

$$\theta = E\varphi(t) \quad (S3.1)$$

$E$  é constante arbitrária

A equação (10) contém a condição (S2) ou (S3.1) se substitui na equação (11), tem-se:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (S4)$$

A equação (S4) quer dizer que no processo de adsorção não ocorre difusão intrapartícula, somente no externo.

A equação (10) contém a condição (S2) ou (S3.1) e se substitui na condição de contorno II (8), se há:

$$C_s = C_L \quad (S5)$$

Sob essa condição, a concentração na superfície da partícula é igual à do líquido. Portanto, as soluções singulares não afetam ao estabelecimento da forma de solução, somente se condições singulares ou excepcionais existirem.

### 3.3 Coleta de parâmetros com método Levenberg-Marquardt (método L.M.)

O parâmetro foi calculado por meio de programação Python 3.9.6, sendo o método Levenberg-Marquardt como padrão no modulo Scipy 1.7.0., e os resultados se desvendaram por comparação de comportamentos de dois adsorventes argilosos diferentes modificada<sup>1</sup> e sepiolita<sup>2</sup>.

O método Levenberg-Marquardt é um do método de quadrado mínimo para não linear. A função de alvo é minimizar a função da soma de quadrado de erros (SQERR), se tem forma de:

$$\min(SQERR) = \min \left[ \sum_{i=1}^n \left( v_i^* - v_i \right)^2 \right] \quad (3.3.1)$$

$$v_i = v_{FENi} + v_{PIRi} \quad (3.3.2)$$

$$v_i^* = v_{FENi}^* + v_{PIRi}^* \quad (3.3.3)$$

$v_i$  é valor atual de observação ou experimento.

$v_i^*$  é valor estimado.

### 3.4 Métodos principais de avaliar as equações de modelagem

Avaliação de qualidade do ajuste das equações propostas nesse trabalho se deu através de 6 indicadores categóricas:  $R^2$ , SQERR, Raiz Quadrada Do Erro Quadrado Médio

<sup>1</sup> Zeólita modificada apresenta o índice 1 em todos subscritos da simbologia mencionada.

<sup>2</sup> Sepiolita apresenta o índice 2 em todos subscritos da simbologia mencionada.

Normalizado (RQEQMN), resíduos padronizados, intervalos de confiança e outros indicadores.

### 3.4.1 Avaliação de $R^2$

$R^2$  define a soma de quadrados por efeito de regressão dividir a soma de quadrado total, as vezes como critério de avaliação de conformidade de modelos aplicados (MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

### 3.4.2 Avaliação de SQERR da equação (3.3.1)

Um vez que os parâmetros se coletam de método de Levenberg-Marquardt, se precisa saber o SQERR conduzido seja mínimo dentro todos SQERRs disponíveis, quer dizer, precisa ser avaliado com outros SQERRs que procedente de outros métodos, como método linear, polinomial e afins (RATKOWSKY, 1993; NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Da equação (4.8), pode deduzir o método linear para os parâmetros  $E_1$  e  $E_2$ :

$$\sqrt{\frac{C_0 - C_e}{C_L - C_e}} - 1 = Et \quad (3.4.2.1)$$

$\frac{C_0 - C_e}{C_L - C_e}$  e  $t$  se estabelece a relação linear.

### 3.4.3 Raiz Quadrada Do Erro Quadrado Médio Normalizado (RQEQMN)

Para esclarecer como há dispersão entre pontos experimentais e pontos teóricos nos gráficos demonstrados, RQEQMN se apresenta as dispersões quando comparado aos diferentes conjuntos de dados na mesma escala. RQEQMN se denomina Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio Normalizado (em *inglês* nRMSE - normalized Root Mean Squares Error ) (LASKAR *et al.*, 2019).

$$RQEQMN = \left( \frac{SQERR}{Nv_0^2} \right)^{0.5} \quad (3.4.3.1)$$

Da equação (3.4.3.1), pode se obter  $v_i = C_L$ ;  $v_0 = C_{L0}$  são para avaliar a função de concentração no líquido de acordo com definição de SQERR (3.3.1)..

Da mesma maneira,  $v_i = q_t$ ;  $v_0 = q_e$  avaliar função de quantidade adsorvida.

### 3.4.4 Resíduo padronizado

O resíduo é a diferença entre o valor experimental e o valor estimado, se expressa:

$$e_i = v_i - v_i^* \quad (3.4.4.1)$$

Para avaliar as dispersões na mesma unidade de escala de variância e médio zero, o resíduo padronizado se aplica em abaixo:

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2}{n}} \quad (3.4.4.2)$$

$$d_i = \frac{e_i - \mu}{\sigma_v} \quad (3.4.4.3)$$

$e_i$  é resíduo.

$\bar{v}$  é a média amostral das observações  $v_1, v_2, \dots, v_i$ .

$\sigma_v$  é desvio padrão amostral.

$\mu$  é valor médio de resíduos  $e_i$ .

$d_i$  é resíduo padronizado.

### 3.4.5 Intervalo de Confiança (I.C.)

o intervalo de confiança é a principal estimativa no trecho baseado na média ou variância não viesada sob confiança das amostras de 95% de distribuição normal prevista. Isso delimita os erros totais durante estimações de parâmetros (MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

Para verificar características de parâmetros na região de confiabilidade de modelo probabilidade é significativa ou não, se permite a fazer a inferência estatística que se denomina teste de hipótese.

O teste de hipótese se utiliza do teste F para afirmar:

$$H_0 : \lambda = 0 \quad (3.4.5.1)$$

ou

$$H_1 : \lambda \neq 0 \quad (3.4.5.2)$$

Assume que:

(1) A razão  $\left(\frac{SQREG}{\sigma^2}\right)$  entre a soma dos quadrados da regressão (SQREG) e variância populacional ( $\sigma^2$ ) admiti uma distribuição  $\chi^2$ , se a hipótese de nulidade  $H_0: \lambda=0$  é verdadeira;

2) A razão  $\left(\frac{SQERR}{\sigma^2}\right)$  entre SQERR e  $\sigma^2$  admiti uma distribuição  $\chi^2_{n-2}$ ;

3) SQREG e SQERR serão independentes.

Grau de liberdade na SQREG é 1, na SQERR é n-2.

O valor real de F será:

$$F_0 = \frac{SQREG}{SQERR / (n - 2)} \quad (3.4.5.3)$$

n é número de pontos de uma amostra.

Sob condições de desconhecidas de média e variância de populações, pode aplicar probabilidade de Distribuição de Estudante t, para estima intervalo de confiança de parâmetro  $\lambda$ . Se a distribuição t ganha mais ou menos  $t_{\alpha/2, n-1}$  sob grau da confiança  $1-\alpha$ , o limite de confiança de superior ou inferior ganha mais ou menos  $t_{\alpha/2, n-1}\sigma_\lambda$  do valor estimado do parâmetro  $\lambda^*$  ( $\lambda$ ). .

Pode resumir formulas de probabilidade abaixo:

$$P(-t_{\alpha/2, n-1} \leq t \leq t_{\alpha/2, n-1}) = 1 - \alpha \quad (3.4.5.4)$$

$$P(\lambda^* - t_{\alpha/2, n-1}\sigma_\lambda \leq \lambda \leq \lambda^* + t_{\alpha/2, n-1}\sigma_\lambda) = 1 - \alpha \quad (3.4.5.5)$$

$\alpha$  é nível de confiança.

$\lambda^*$  é parâmetro  $\lambda$  estimado.

$\delta_\lambda$  é raiz da variância de parâmetro  $\lambda$  estimado.

### 3.4.6 Outros indicadores

Baseada na teoria da informação da entropia, Hirotugu Akaike na 1974 propõe o

critério da informação do Akaike (AIC), que é um indicador estatístico relativo para avaliar a qualidade de ajuste do modelo estimado, construindo a máxima da função de verossimilhança em relação a divergência de Kullback-Leibler (BURNHAM AND ANDERSON 2002).

Segundo (Burnham; Anderson, 2002), AIC tem a expressão abaixo:

$$AIC = n \ln \left( \frac{SQERR}{n} \right) + 2k \quad (3.4.6.1)$$

k é número de variáveis no ajuste.

BIC é critério da informação de Bayesiano. diferente do AIC, a máxima da função verossimilhança foi construído sobre a probabilidade a posteriori (BURNHAM; ANDERSON, 2002). Segundo (BURNHAM; ANDERSON, 2002), tem forma abaixo:

$$BIC = n \ln \left( \frac{SQERR}{n} \right) + k \ln(n) \quad (3.4.6.2)$$

Tanto AIC quanto BIC podem avaliar os desempenhos dos modelos, onde os resultados dos valores menores, são os melhores indicadores.

## 4 RESULTADOS ESPERADOS

### 4.1 As equações cinéticas construídas

A equação (1) mostra o perfil de concentração no seio do líquido e se expressa pela variação de concentrações no líquido e na superfície, ou seja,  $C_L$ - $C_s$ .

Propõe-se:

$$\frac{dC_L}{dt} = -\frac{\alpha C_0}{(Et+1)^3} \quad (4.1)$$

Substitui-se a equação (4.1) em (1), e tem-se:

$$C_L - C_s = \frac{C_0}{(Et+1)^3} \quad (4.2)$$

Pois, analisando as condições (4), (5)

$$(t \rightarrow 0, C_s = 0), C_L = C_0, \quad (4.3)$$

Do mesmo modo, analisando a condição (37), quando

$$t \rightarrow +\infty, (C_L = C_s) \rightarrow C_e \quad (4.4)$$

Integrando a equação (4.1), tem-se:

$$C_L = \frac{\alpha C_0}{2E(Et+1)^2} + D_1 \quad (4.5)$$

$D_1$  é constante arbitrária.

Aplica-se a condição (4.5) em (4.6) e obtém-se:

$$D_1 = C_e \quad (4.6)$$

Aplica-se a condição (4.4) em (4.6) e obtém-se:

$$\alpha = \frac{2E(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (4.7)$$

Depois de definido dois parâmetros  $D_1$  e  $\alpha$ , é possível reescrever a expressão de concentração no líquido  $C_L$  no (4.5):

$$C_L = \frac{(C_0 - C_e)}{(Et + 1)^2} + C_e \quad (4.8)$$

Assim, a concentração na superfície da partícula  $C_s$  pode-se conseguir através da combinação das equações (4.2) e (4.8):

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e)}{(Et + 1)^2} + C_e - \frac{C_0}{(Et + 1)^3} \quad (4.9)$$

Quando a concentração na superfície com o tempo chega ao máximo, o processo de adsorção pode entrar no estado de  $C_s$  máxima, ou seja:

$$\frac{dC_s}{dt} = 0 \quad (4.10)$$

Na equação (4.10), se implícita, o tempo de  $C_s$  máxima pode ser conduzido por si mesmo.

(4.9) se substitui na equação (4.10), e tem-se:

$$-\frac{2E(C_0 - C_e)}{(Et + 1)^2} + \frac{3EC_0}{(Et + 1)^3} = 0 \quad (4.11)$$

$$t = t_{s\max} = \frac{1}{E} \left( \frac{3C_0}{2(C_0 - C_e)} - 1 \right) \quad (4.12)$$

Nesse (4.12) se define tempo de  $C_s$  máxima da concentração na superfície,  $t_{s\max}$ , e se facilita a cálculo no gráfico da Zeólita e Sepiolita.

Reponha (4.12) em (4.8), obtém-se a concentração na superfície da partícula  $C_{st}$  no tempo em que entra no estado de  $C_s$  máxima:

$$C_{s\max} = \frac{4(C_0 - C_e)^3}{27C_0^2} + C_e \quad (4.13)$$

Depois que o tempo de  $C_s$  máxima ocorrer, o processo de adsorção deve entrar na etapa de regeneração ou substituição de adsorvente, para não perder a qualidade de vida.

Depois de adquiridas as funções de concentração no líquido  $C_L$  e na superfície  $C_s$ , precisa se configurar  $S(t)\phi(t)$  para conduzir a equação de equilíbrio.

Segundo a condição de existência de limite (38), propõe-se:



$$S(t)\varphi(t) = \frac{1}{Et(Et+1)(Et+p)} \quad (4.14)$$

Assim, segunda a formula deduzida (B.3) no Apêndice B tem-se:

$$\varphi(t) = \left( \frac{1}{k} \frac{Et(Et+p)}{(Et+1)^2} \right)^\delta \quad (4.15)$$

Repostas as equações (4.2) e (4.14) na equação (31):

$$\varepsilon C_s + \rho(1-\varepsilon)q_s = \lambda \frac{\frac{C_0}{(Et+1)^3}}{\frac{1}{Et(Et+1)(Et+p)}} = \lambda \frac{Et(Et+p)C_0}{(Et+1)^2} \quad (4.16)$$

$$\rho q_s = \frac{1}{(1-\varepsilon)} \lambda \frac{Et(Et+p)C_0}{(Et+1)^2} - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} C_s \quad (4.17)$$

$$q_s = \frac{1}{\rho(1-\varepsilon)} \lambda \frac{Et(Et+p)C_0}{(Et+1)^2} - \frac{\varepsilon}{\rho(1-\varepsilon)} C_s \quad (4.18)$$

Observando a curva de  $q_t$  de dados experimentais acrescenta vs tempo se supõe:

$$\frac{dq_s}{dt} > 0 \quad (4.19)$$

A dedução de coleta de parâmetro  $p$  é através de Apêndice E, assim

$$p = 2 \quad (4.20)$$

A equação (4.18) se torna a forma definitiva:

$$q_s = \frac{1}{\rho(1-\varepsilon)} \lambda \frac{Et(Et+2)C_0}{(Et+1)^2} - \frac{\varepsilon}{\rho(1-\varepsilon)} C_s \quad (4.21)$$

Caso estabilize no estado de equilíbrio, analisando a condição (4.4), a equação (4.16) se converte:

$$\rho q_e = \frac{1}{1-\varepsilon} \lambda C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} C_e \quad (4.22)$$

$$q_e = \frac{1}{\rho(1-\varepsilon)} \lambda C_0 - \frac{\varepsilon}{\rho(1-\varepsilon)} C_e \quad (4.23)$$

$q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$C_e$  é a concentração no equilíbrio ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Portanto, por meio de constituições de funções, as formas de solução tomam papel importante para se obter as equações das concentrações e equilíbrio no processo de adsorção.

## 4.2 Relação para os parâmetros

Os parâmetros facilitam a medição de difusão em determinado meio (Cunha, 2020). Parâmetro  $k_e$ , também chamado de coeficiente de transferência de massa externa, é determinado por substituição (4.7) na (2), sendo dados além de raio da partícula, volume do adsorvente zeólita no reator  $V_a$  e volume do reator  $V_l$ :

$$k_e = \frac{2RV_l}{3V_a} \frac{E(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (4.24)$$

Da equação (4.21) se combina com (32), e pode-se encontrar o coeficiente de difusão  $D_p$ :

$$D_p = \frac{2V_l R^2}{3V_a \lambda} \frac{E(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (4.25)$$

Na estimação de parâmetros  $E$  utiliza-se a relação na equação (4.8) incluindo o histórico de dados experimentais que varia com tempo e concentração inicial  $C_0$ .

De mesma maneira, o parâmetro  $\lambda$  se determina na equação (4.18) com dados experimentais variantes com tempo, valor de densidade de adsorvente  $\rho$  e porosidade  $\varepsilon$ .

Das leituras de experimentos de adsorção de sepiolita, as variações de quantidades adsorvidas proporcionaram as variações da concentração iniciais de adsorvente, então com os dados de  $q_e$  e  $C_0$  se forma relação na equação (4.19).

Uma vez que  $E$ ,  $\lambda$  sendo adquirido, o perfil de quantidade adsorvida na superfície da partícula em tempo  $t$  ( $q_s$ ) e em equilíbrio ( $q_e$ ) pode-se determinar por meio da equação (4.21) e (4.23).

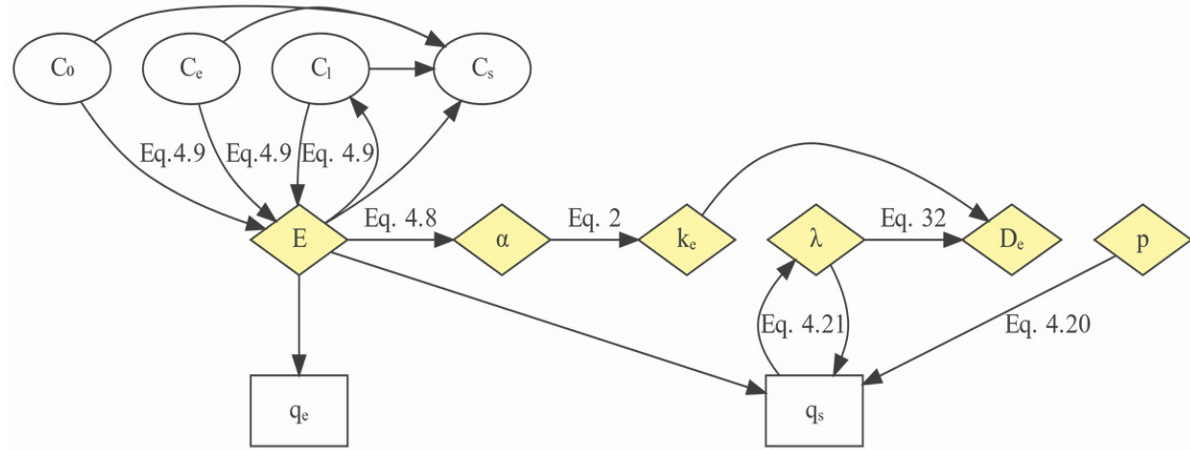


Figura 4 - Fluxograma do Roteiro de Cálculo

Baseando de todos cálculos de procedimentos acima, pode construir a Figura 4 - o fluxograma de roteiro de cálculos para todos variáveis e parâmetros para esclarecer o sentido de cada um.

#### 4.3 Resultado das equações cinéticas determinadas para adsorção com zeólita e sepiolita

Conforme Anexo A os dados experimentais de adsorção HPAs (FEN e PIR) em materiais zeólita mesoporosas foram constatados por (HEDAYATI, 2018). O raio médio foi 0,359mm; a densidade (g/L) e porosidade estimados foram 2150 e 0,2; o volume de adsorvente e reator foram 0,466 mL e 100 mL com massa de adsorvente 1,0009 grama.

Conforme Anexo A os dados experimentais de adsorção HPAs (FEN e PIR) em materiais sepiolita mesoporosas foram procedentes de (COBAS *et al.*, 2014). O raio médio foi 75 μmm; a densidade (g/L) e porosidade estimados foram 2050 e 0,2; o volume do adsorvente e reator foram 2,439 mL e 250 mL com massa do adsorvente 5 grama.

Segundo os dados experimentais de (HEDAYATI, 2018) e (OBAS *et al.*, 2014), e a equação (4.9) deduzida anteriormente, obtém-se o parâmetro  $E_1$ ,  $E_2$  em cada caso, zeólita e sepiolita.

Os parâmetros  $E_1$ ,  $E_2$  foram avaliadas pela equação (4.8) junto com dados experimentais de concentração inicial, concentração em equilíbrio respectivamente

$$E_1 = 6,27626 \quad (4.26)$$

$$E_2 = 0,40336 \quad (4.27)$$

Para adsorção da zeólita, o parâmetro  $E_1$  determinado se aplica à equação de Concentração no líquido (4.8), e tem-se:

$$C_{L1} = \frac{196,67}{(6,2763t+1)^2} + 3,33 \quad (4.28)$$

Para adsorção da sepiolita o parâmetro  $E_2$  determinado se aplica à equação de Concentração no líquido (4.8), e tem-se:

$$C_{L2} = \frac{10061,46}{(0,4034t+1)^2} + 8960,535 \quad (4.29)$$

Para adsorção da zeólita, os parâmetros  $E_1$  determinados se aplicam a equação de Concentração na superfície (4.9), e tem-se:

$$C_{s1} = \frac{196,67}{(6,2763t+1)^2} + 3,33 - \frac{200}{(6,2763t+1)^3} \quad (4.30)$$

Para adsorção da sepiolita, os parâmetros  $E_2$  determinados se aplicam a equação de Concentração na superfície (4.9), e tem-se:

$$C_{s2} = \frac{10063,46}{(0,4034t+1)^2} + 8960,54 - \frac{19024}{(0,4034t+1)^3} \quad (4.31)$$

A Figura 5a expõe que a etapa de adsorção rápida na superfície da zeólita ocorre apenas em 5 min (i.e. 0,08354h) e chega ao tempo de  $C_s$  máxima marcada na linha verde,  $t_{sat}$ , que vem da equação (4.12). A concentração na superfície da partícula nesse tempo é de 31,5041  $\mu\text{g/L}$ .

Comparando com Zeólita, a Sepiolita leva mais 4,55082h para atingir o tempo (Figura 5b), e a concentração na superfície da partícula nesse tempo é de 9377.7266  $\mu\text{g/L}$ .

Na Figura 5a, a concentração no líquido apresenta ótimo ajuste entre as equações teóricas com dados experimentais, e quase não tinha diferença entre as duas partes. Com a comparação da Figura 5a a Figura 5b mostrou aumento de diferenças após o tempo de  $C_s$  máxima de até 15 horas, e depois se diminuiu até o tempo de equilíbrio. que provavelmente procedem de variação de PH e temperatura (Accioly, 2008), da participação da difusão superficial ou difusão não fickiana (GÜR *et al.* 2017).

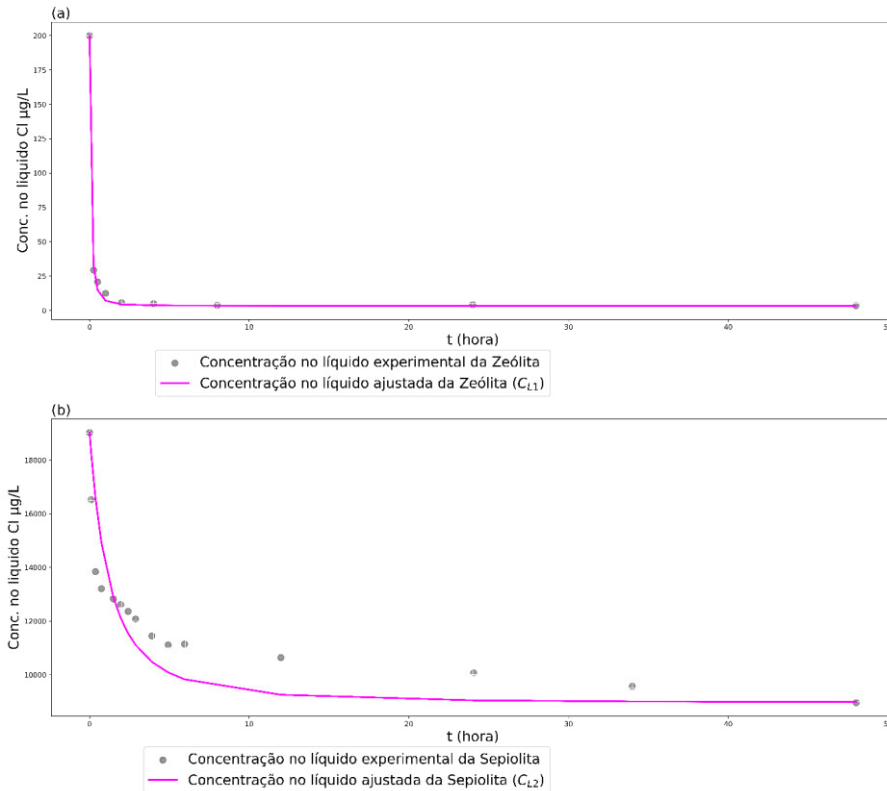


Figura 5 - Perfis ajustados da concentração no líquido e superfície da zeólita (a) e sepiolita (b) ( $C_{01}=200 \mu\text{g/L}$ ,  $C_{e1}=3,33 \mu\text{g/L}$ ,  $E_1=6,2763$ ;  $C_{02}=19024 \mu\text{g/L}$ ,  $C_{e2}=8960,5354 \mu\text{g/L}$ ,  $E_2=0,4033$ )  
 Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) da (a) e (COBAS *et al.*, 2014) da (b)

A Figura 6a expõe que a etapa de adsorção rápida na superfície da zeólita ocorre apenas em 5 min (i.e. 0,08354h) e chega ao tempo de  $C_s$  máxima marcada na linha verde,  $t_{\text{sat}}$ , que vem da equação (4.12). A concentração na superfície da partícula nesse tempo é de  $31,5041 \mu\text{g/L}$ .

Comparando com Zeólita, a Sepiolita leva mais 4,55082h para atingir o tempo (Figura 6b), e a concentração na superfície da partícula nesse tempo é de  $9377.7266 \mu\text{g/L}$ .

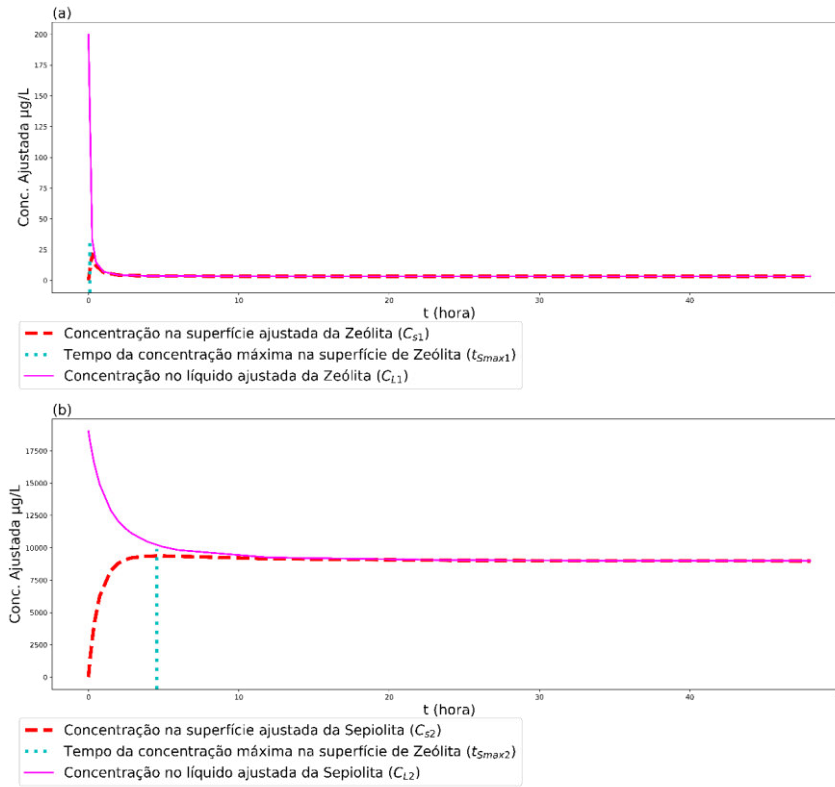


Figura 6 - Concentração no líquido dos HPAs (FEN e PIR) adsorvidos por zeólita (a) e sepiolita (b)  
 Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) da (a) e (COBAS *et al.*, 2014) da (b)

De acordo com Figura 1 na seção anterior da revisão bibliográfica da teoria de cinética (Ahmed, 2017), a difusão externa leva a concentração máxima na superfície externa. Em ambos os casos, a etapa "a" é concluída, se após esse tempo de  $C_s$  máxima, a curva de concentração na superfície  $C_s$  se comporta reduzindo ao estado de equilíbrio.

No ponto inicial, a diferença de concentração entre  $C_L = \max$  e  $C_s = 0$  age como força motriz e em curto tempo leva a concentração na superfície da partícula no máximo sendo demonstrado na equação (4.12). Após isso, a taxa de adsorção dos HPAs se atenua até que o equilíbrio for alcançado.

$$\lambda_1 = 167,8938 \quad (4.32)$$

$$\lambda_2 = 40,4383 \quad (4.33)$$

Os parâmetros  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  foram avaliadas pela equação (4.18) junto com dados experimentais de concentração inicial, concentração e quantidades adsorvidas em equilíbrio respectivamente.

Para adsorção de zeólita, os parâmetros  $\lambda_1$  e  $E_1$  determinados se retornam a equação

(4.18), e tem-se a equação de quantidade adsorvida na superfície da zeólita:

$$q_{s1} = 122,53 \frac{t(6,2763t + 2)}{(6,2763t + 1)^2} - 0,000116C_{s1} \quad (4.34)$$

Para adsorção de sepiolita, os parâmetros  $\lambda_2$  e  $E_2$  determinados se retornam a equação (4.18), e tem-se a equação de quantidade adsorvida na superfície da sepiolita:

$$q_{s2} = 189,21 \frac{t(0,4034t + 2)}{(0,4034t + 1)^2} - 0,000122C_{s2} \quad (4.35)$$

Na Figura 4,  $q_t$  é medido a partir da diferença entre a concentração inicial e a concentração no tempo de equilíbrio  $t$  de acordo com (BELTRAME *et al.*, 2018), a partir da fórmula abaixo:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_L) * V}{m} \quad (4.36)$$

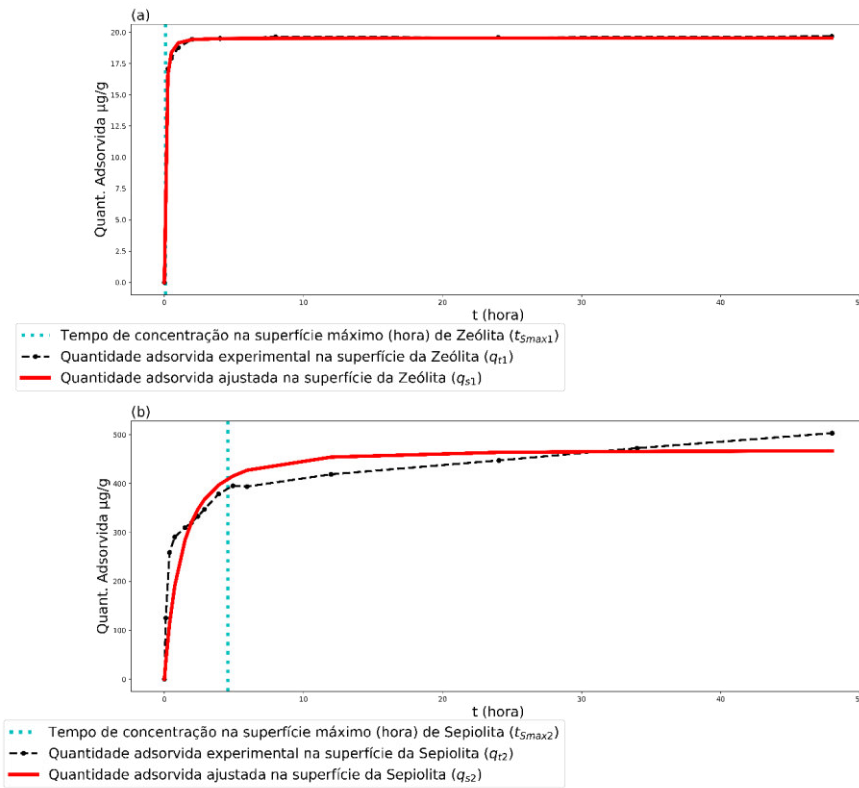


Figura 7 - Quantidades adsorvidas na superfície da partícula zeólita (a), sepiolita (b) no tempo  $t$ . ( $\lambda_1 = 167,89$ ;  $\lambda_2 = 40,44$ ).

Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) da (a) e (COBAS *et al.*, 2014) da (b)

### 4.3.1 Resultado de avaliação das equações propostas

Seguindo os ferramentais estatísticas estabelecidas na metodologia 3.4, se apresenta os resultados de avaliações:

#### 4.3.1.1 Resultado da avaliação de $R^2$

A Tabela 2 mostra boas correlações de cada parâmetro, especialmente da zeólita que mostrou que o modelo matemático está bem próximo aos dados experimentais, que chega quase a 100%.

Tabela 2 - Coeficientes de correlação de parâmetros

Parametros	Coeficiente de correlação ( $R^2$ )
$E_1$	99,76%
$E_2$	86,44%
$\lambda_1$	99,80%
$\lambda_2$	87,29%

Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) e (COBAS *et al.*, 2014).

#### 4.3.1.2 Resultado de avaliação de SQERR

Segunda a equação (3.4.2.1), se obtêm os resultados de SQERR:

Tabela 3 - SQERR obtidos de dois métodos

	Método Linear		Método L.M.	
	SQERR	E	SQERR	E
Zeólita	19354,7	0,905307	80,6529	6,2763
Sepiolita	108877362,7	0,097516	22239095	0,4033

Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) e (COBAS *et al.*, 2014).

De Tabela 3, pode ver a função erro no método linear bem maior do que método L.M., isso mostrou que as parâmetros relacionados  $E_1$ ,  $E_2$  foram determinadas adequadamente.



#### 4.3.1.3 Resultado da avaliação de RREQMN

Tabela 4 - Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio Normalizado da concentração no líquido

adsorvente	RREQMN de $C_l$
Zeólita	0,014968
Sepiolita	0,064005

Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) e (COBAS *et al.*, 2014).

Da Tabela 4 da concentração no líquido, zeólita mostra excelente resultado com baixíssima dispersão comparado com a sepiolita, ou seja, apenas 23,39% de variação de sepiolita.

Tabela 5 - Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio Normalizado da quantidade adsorvida as dispersões na quantidade adsorvida, sepiolita já aproxima o valor de zeólita.

adsorvente	RREQMN de $q_s$
Zeólita	0,013644
Sepiolita	0,108949

Fonte de dados experimentais: (HEDAYATI, 2018) e (COBAS *et al.*, 2014).

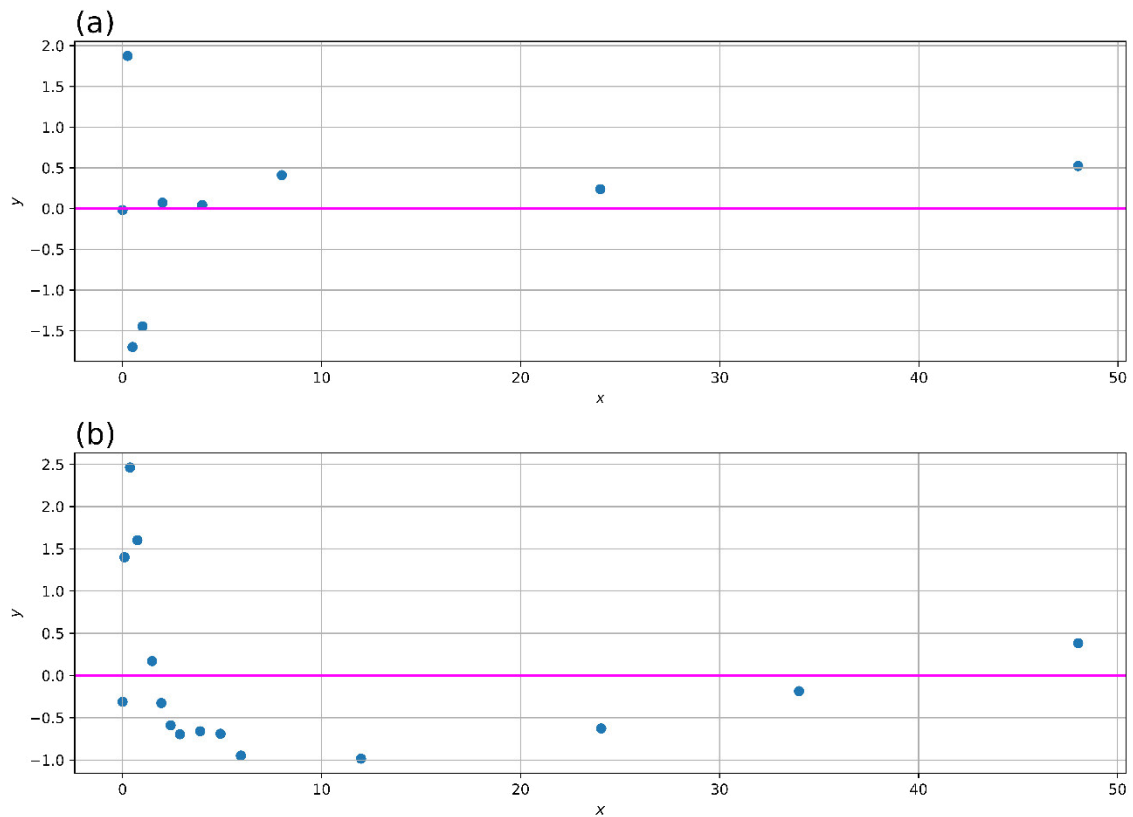
Da Tabela 5 da quantidade adsorvida na superfície, zeólita mostra apenas 12,5% de variação de sepiolita comparado com a sepiolita.

#### 4.3.1.4 Interpretação dos resíduos padronizados

O ilustrado na Figura 8a dos resíduos de zeólita após padronização têm boas tendências aleatórias ao redor de linha roxa média de zero; que mostrou bom ajustes.

A ilustração na Figura 8b dos resíduos da sepiolita também esteja de forma aleatória distribuído, em torno do ponto zero parece ter uma propensão de muito pontos positivos de um lado, e muitos os negativos do outro. Então o modelo experimental tem alguma pendência ali, provavelmente pode ser causada por erros de calibrações de instrumentos ou erro de paralaxe de leitura observacionais, porém os resíduos padronizados se conduzem soma de zero, isso se reflete a exatidão de modelo construído.

Figura 8 - O gráfico é demonstrado de residuais padronizados



Fonte de dados experimentais: (Hedayati 2018) da Figura (a) e (Cobas *et al.* 2014) da Figura (b).

#### 4.3.1.5 Resultado do L.C.

Segundo a equação (3.4.5.3),

$$F_{01} = \frac{34786,46}{0,648037 / (9 - 2)} = 375758,248 \quad (4.3.1.1)$$

$$F_{02} = \frac{2,28 \times 10^9}{45079,15 / (15 - 2)} = 657400,7 \quad (4.3.1.2)$$

Valor crítico de  $F_{\alpha 1, 1, n-2} = 5,59 < F_{01}$ ;  $F_{\alpha 2, 1, n-2} = 4,67 < F_{02}$ . Então, a hipótese de nulidade foi rejeitada.

Na Tabela 6, seguindo a distribuição t, sob grau de confiança 95%, em meio de dois regiões extremas 5% de probabilidade de distribuição, isso se gerar valor de intervalo de confiança de cada parâmetro.

Tabela 6 - Intervalo de confiança de cada parâmetro é determinado sob 95% de confiança.

Parâmetros	I.C.95%	
	Inferior de L.C.	Superior de L.C.
$\lambda_1$	165,84	169,95
$\lambda_2$	36,83	44,037

Fonte de dados experimentais: (Hedayati 2018) e (Cobas *et al.* 2014).

Segundo fórmulas resumidas na metodologia (3.4.5.4) e (3.4.5.5), se a distribuição t ganha mais ou menos 2,1448 sob grau de confiança 95%, o limite de confiança de superior ou inferior no parâmetro  $\lambda_1$  ganha mais ou menos 0,4034 da média 167,89.

se a distribuição t ganha mais ou menos 2,1448 sob grau de confiança 95%, o limite de confiança de superior ou inferior no parâmetro  $\lambda_2$  ganha mais ou menos 3,5990 da média 40,44.

#### 4.3.1.6 Resultado das avaliações de outros indicadores

A Tabela 7, AIC de zeólita tem bem menor valor do que sepiolita, também BIC, são melhores.

Tabela 7 - Dados avaliados pelos AIC e BIC

Parâmetros	AIC	BIC
$E_1$	21,73	21,93
$E_2$	215,14	215,85
$\lambda_1$	21,68	21,48
$\lambda_2$	122,12	122,83

Fonte de dados experimentais: (Hedayati 2018) e (Cobas *et al.* 2014).

#### 4.4 Determinação Biot através de coeficiente de difusão externa e interna

Para adsorção de zeólita, o coeficiente de difusão externa  $k_{e\min1}$  se encontra de acordo com a equação (4.24):

$$k_{e\min1} = \frac{k_{e1}}{60} = \frac{1}{60} \left[ \frac{2R_1V_{t1}}{3V_{a1}} \frac{E_1(C_{01} - C_{e1})}{C_{01}} \right] = 5,288 \times 10^{-3} \quad (4.37)$$

Em que  $k_{\min}$  é Coeficiente de transferência de massa externo ( $\text{m min}^{-1}$ ) de zeólita quando  $k_{e1}$  é Coeficiente de transferência de massa externo ( $\text{m hora}^{-1}$ ). Da mesma maneira,

para adsorção de sepiolita, o coeficiente de difusão externa  $k_{e2}$  se determina de acordo com a equação (4.24):

$$k_{e\min 2} = \frac{k_{e2}}{60} = 1,82 \times 10^{-5} \quad (4.38)$$

Segundo a equação (4.25), o coeficiente de difusão interna da zeólita se calcula pela fórmula abaixo:

$$D_{p\min 1} = \frac{D_{p1}}{60} = \frac{1}{60} \left[ \frac{2V_{t1}R^2}{3V_{a1}\lambda_1} \frac{E_1(C_{01} - C_{e1})}{C_{01}} \right] = 1,01 \times 10^{-8} \quad (4.39)$$

Em que  $D_{p\min 1}$  é Coeficiente de transferência de massa interna ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ) de zeólita quando  $D_{e1}$  é Coeficiente de transferência de massa externo ( $\text{m}^2 \text{hora}^{-1}$ ). Da mesma forma, o coeficiente de difusão interna da sepiolita é obtido:

$$\circ \quad D_{p\min 2} = \frac{D_{p2}}{60} = 3,79 \times 10^{-11} \quad (4.40)$$

Depois sendo colhidas cada coeficiente de difusão e dados de tamanho de partícula, se completa os resultados de número Biot na Tabela 7 conforme a equação (9).

Tabela 8 - Parâmetros de adsorção avaliados das literaturas

Adsorbato	Adsorvente	$k_e$ ( $\text{m min}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ )	Tamanho de partícula (mm)	Número Biot	Referência
Sulfametoxazol Ronidazol	Carvão ativado	$3,2 \times 10^{-3}$ $2,67 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-9}$ $7,2 \times 10^{-9}$	1,016	566,508 376,77	Moral-Rodríguez <i>et al.</i> (2016)
Sulfametoxazol	Argila pirangi organofílica	$6,08 \times 10^{-7}$	$1,87 \times 10^{-12}$	6,4	2138,02	(CUNHA <i>et al.</i> , 2020)
FEN e PIR	Zeólita modificada com CPC	$5,288 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-8}$	0,718	335,79	Presente trabalho
FEN e PIR	Sepiolita	$1,82 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-11}$	0,15	80,88	Presente trabalho

Do ponto de vista da taxa de adsorção, a zeólita mostrou que coeficiente de transferência de massa externa  $k_e$  é quase 291 vezes mais rápido do que sepiolita, 266 vezes mais rápido coeficiente de transferência de massa interna  $D_p$  do que sepiolita. A taxa de adsorção mais rápida significa que o fabricante tem maior renda ao mesmo tempo de operação que os outros, a nível do custo-benefício.

O número de Biot que revela a difusão intrapartícula no adsorvente zeólita modificada é etapa controlada ( $Biot_1=335,79$ ); e para sepiolita a difusão na camada limite é etapa controlada ( $Biot_2=80,88$ ). A partir de experimentos recentes, as principais causas são que os tamanhos da partículas bastante reduzidas, tanto zeólita quanto sepiolita, de 8 a 12 vezes em comparação com (CUNHA *et al.*, 2020), consequentemente aumentando a superfície de adsorção total. Isso leva muito à adsorção interna, reduzindo evidentemente a resistência nos poros.

## 5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise cinética e novas equações em processos de adsorção do fenantreno e pireno no trabalho atual foi desenvolvido.

Os métodos das formas de soluções foram introduzidos e propostas adequadamente, acompanhando duas funções incógnitas que se determinaram completamente.

Portanto, os perfis transientes das concentrações no líquido e superfícies foram construídos pelas soluções de equações diferenciais parciais e condições iniciais e contornos. A partir disso, os perfis de concentrações máximas nas superfícies foram deduzidos.

A concentração no líquido, na superfície da partícula, quantidade adsorvida na superfície da partícula e equilíbrio dentro dos problemas de adsorção foram obtidos adequadamente depois da avaliação de ajustes.

Contudo, as equações estabelecidas do modelo de difusão que abrangem as condições iniciais e contornos, coeficientes de transferência de massa interna  $D_e$  e externa  $k_e$  dos poros da partícula foram resolvidas sendo as formas de solução apresentadas.

O Modelo implementado mostrou que pode prever a etapa determinante condizentemente.

Através deste trabalho, surgem novos aspectos experimentais que completam os testes das variações de concentrações iniciais na zeólita gradativamente como um fator que influencia a adsorção final, tal como precisa uma série de dados do ensaio  $[C_0, C_0+\Delta, C_0+2\Delta, \dots, C_0+n\Delta]$  na zeólita. Além disso, o efeito da dosagem, a difusão superficial ou difusão não fickiana nos poros de adsorvente sepiolita não foram consideradas nesse trabalho, os quais também como variáveis influenciam resultados possíveis, e podem ser adicionadas nas equações de adsorção nas perspectivas de futuro trabalhos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 1, n. 25, p. 107–123, 2016.

ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 2008. Trabalho de Formatura do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental - do Instituto de Geociências e Ciências Exatas –Unesp, Rio Claro (SP) 2008.

AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 50, p. 1–10, 2017.

ALENCAR, S. L. **Sínteses das zeólitas ZSM-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na cristalização**. 2017. Tese (doutorado em MateriaisPrograma) - Pós-Graduação em Materiais. - Universidade Federal de Alagoas.–Centro de Tecnologia, Maceió 2017.

ALJEBOREE, A. M.; AL-GUBURY, H. Y.; SAID, M. H.; ALKAIM, A. F. THE EFFECT OF DIFFERENT PARAMETERS ON THE REMOVAL OF VITAMIN B12 DRUG (AS A MODEL BIOCHEMICAL POLLUTANTS) BY AC/ CLAY. [s. l.], p. 5, 2019.

ALMEIDA, R. L. de; MÓDENES, A. N.; RAVAGNANI, M. A. da S. S. Solução analítica do modelo de um extrator industrial de óleo de soja. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 83–86, 2008.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Design and optimization of new simulated moving bed plants. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 171–181, 2006.

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam; New York: Elsevier, 2001. 2001.

BANSAL, V.; KIM, K.-H. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. **Environment International**, [s. l.], v. 84, p. 26–38, 2015.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; DE SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 147, p. 64–71, 2018.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: Grupo Gen - LTC, 2004. 2004.

BISH, D. L. Chapter 14.2 - Parallels and Distinctions Between Clay Minerals and Zeolites. Em: BERGAYA, Faïza; LAGALY, Gerhard (org.). **Developments in Clay Science**. [S. l.]: Elsevier, 2013. (Handbook of Clay Science). v. 5, p. 783–800.

BORGES SETTE, C. **Formação e identificação de metabolitos de fenantreno e homólogos alquilados em caranguejo *Ucides cordatus***. 2010. Dissertação (mestrado em

Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil 2010.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. **Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach**. 2nd eded. New York: Springer, 2002. 2002.

COBAS, M.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. pyrene removal!: Kinetic and equilibrium studies. **Ecological Engineering**, [s. l.], p. 8, 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, p. 146–152, 2007.

CUNHA, P. V. V. **Formas de solução de equação diferencial parcial aplicada em adsorção de sulfametoxazol em solução aquosa**. São Cristovão-SE: Universidade Federal de Sergipe, 2019. Dissertação de Mestrado.

CUNHA, P. V. V. **Formas de solução de equação diferencial parcial aplicada em adsorção de sulfametoxazol em solução aquosa**. São Cristovão-SE: [s. n.], 2020.

CUNHA, P. V. V.; SANTOS, E. J.; SILVA, A. S. **Modelagem do Equilíbrio e Cinética da Adsorção de Sulfametoxazol de Solução Aquosa**. [S. l.]: Universidade Federal de Sergipe, 2020. Unpublished Manuscript.

FARRINGTON, J. W. Need to update human health risk assessment protocols for polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood after oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 150, p. 110744, 2020.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas: CD-ROM do estudante**. [S. l.]: LTC, 2009. 2009.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; BRYCE ANDERSEN, L.; LANUZA ESCOBAR, J. A. **Principios das operações unitárias**. Rio de Janeiro (RJ): Guanabara Dois, 1982. 1982.

GIRISH, C. R.; MURTY, V. R. Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using *Lantana camara*, Forest Waste. **International Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2016, p. 1–11, 2016.

GONZALEZ-ORTEGA, O.; GUZMAN, R. Mathematical modeling of the batch adsorption of proteins on new restricted access media with poly(ethylene glycol) as a semi-permeable barrier using compact finite differences. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 35, p. 237–252, 2018.

GREEN, -Bill. **Some notes about PDEs**. [S. l.: s. n.], 2015.

GUO, P.; YAN, N.; WANG, L.; ZOU, X. Database Mining of Zeolite Structures. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 6821–6835, 2017.

GÜR, E.; ALTINISIK, A.; YURDAKOC, K. Preparation and characterization of chitosan/sepiolite bionanocomposites for tetracycline release. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1810–1818, 2017.



HEDAYATI, M. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from deionized water and landfill leachate by using modified clinoptilolites. [s. l.], 2018.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. de O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 37, p. 1192–1201, 2007.

KAC, F. U.; KOBAYASHI, M.; GENGEK, E. Removal of humic acid by fixed-bed electrocoagulation reactor: Studies on modelling, adsorption kinetics and HPSEC analyses. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 804, p. 199–211, 2017.

KAYKHAIL, M.; SASANI, M.; MARGHZARI, S. Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. **Chemical and Materials Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 31–35, 2018.

LASKAR, I. I.; HASHISHO, Z.; PHILLIPS, J. H.; ANDERSON, J. E.; NICHOLS, M. Modeling the Effect of Relative Humidity on Adsorption Dynamics of Volatile Organic Compound onto Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 2647–2659, 2019.

LAWAL, A. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. [s. l.], 2017.

LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; RIVERA-UTRILLA, J.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; AGUILAR-MADERA, C. A. The adsorption kinetics of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbon. Branched-pore diffusional model revisited and comparison with other diffusional models. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 207, n. 5, p. 705–721, 2020.

LIMA, J. P.; ALVARENGA, G.; GOSZCZYNSKI, A. C. F.; ROSA, G. R.; LOPES, T. J. Batch adsorption of methylene blue dye using *Enterolobium contortisiliquum* as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 91, p. 362–371, 2020.

MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 834–841, 2018.

MAIA, M. A. **Adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2019.

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ABBASI, A. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 54–60, 2013.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC ,Brasil 2009.

MINNESOTA DEPARTMENT OF HEALTH. Pyrene and Drinking Water. [s. l.], p. 2, 2015.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 6th ed. edição. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013. 2013.

MOTA, R. I. P. **Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em azeites portugueses**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - ISA, Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa 2019.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [S. l.]: Imprensa Universitária, 2014. 2014.

OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILA, P.; RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 165, n. 1, p. 133–141, 2010.

ODDE, D. J. Affinity adsorption. Em: GOLDBERG, Elliott (org.). **Handbook of Downstream Processing**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 70–89.

PARIS, A.; LEDAUPHIN, J.; POINOT, P.; GAILLARD, J.-L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. **Environmental pollution (Barking, Essex, [s. l.])**, v. 234, p. 96–106, 2018.

POLYANIN, A. D. Construction of exact solutions in implicit form for PDEs: New functional separable solutions of non-linear reaction–diffusion equations with variable coefficients. **International Journal of Non-Linear Mechanics**, [s. l.], v. 111, p. 95–105, 2019.

RATKOWSKY, D. A. Principles of nonlinear regression modeling. **Journal of Industrial Microbiology**, [s. l.], v. 12, n. 3–5, p. 195–199, 1993.

RIBAS, marielen cozer. **remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. Tese (Doutora em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2016.

SANTOS, L. V. dos A. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais**. 2014. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE – Brasil 2014.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Analysis of intraparticle diffusion on adsorption of crystal violet on bentonite. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 206, n. 11, p. 1463–1473, 2019.

URIBE SANTOS, D. L.; DELGADO DOBLADEZ, J. A.; ÁGUEA MATÉ, V. I.; ÁLVAREZ TORRELLAS, S.; LARRIBA MARTÍNEZ, M. Recovery and purification of acetic acid from aqueous mixtures by simulated moving bed adsorption with methanol and water as desorbents. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 237, p. 116368,

2020.

WANIGARATHNA, D. K. J. A.; GAO, J.; LIU, B. Metal organic frameworks for adsorption-based separation of fluorocompounds: a review. **Materials Advances**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 310–320, 2020.

WOŁOWIEC, M.; MUIR, B.; ZIEBA, K.; BAJDA, T.; KOWALIK, M.; FRANUS, W. Experimental Study on the Removal of VOCs and PAHs by Zeolites and Surfactant-Modified Zeolites. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 8803–8812, 2017.

YAO, C. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. **Chemical engineering Journal**, [s. l.], 2015.

YE, X.; PAN, W.; LI, C.; MA, X.; YIN, S.; ZHOU, J.; LIU, J. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and risk for premature ovarian failure and reproductive hormones imbalance. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 91, p. 1–9, 2020.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; HUANG, Z.; LI, Y.; LI, J.; WU, N.; HE, J.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; NIU, Z. Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: Composition, distribution and influencing factors. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 177, p. 108–116, 2019.

## APÊNDICE A - dedução de equação (13), (15) e (16)

As formas de solução facilmente penetram nos símbolos diferentes de derivadas parciais de forma complexa na equação diferencial parcial.

Aplica-se a regra de cadeia na equação (3) por meio de (10) e (11) e obtém-se:

$$D_p S(t) f'(\theta) \left( \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + D_p S(t) f''(\theta) \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)^2 - G(r) g'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Logo em ambos lados divididos por  $D_p S(t) \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)^2$ , tem-se:

$$f''(\theta) + \frac{D_p S(t) \left( \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) - G(r) g'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t}}{D_p S(t) \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)^2} = 0 \quad (\text{A.2})$$

Aplica-se o Método de substituição por condição arbitrária na revisão bibliográfica 2.5.1.3, ou seja, impondo a seguinte condição em um termo de equação (A.2):

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.3})$$

A equação (12) se substitui na equação (A.3) e encontra-se:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial F}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Reduzindo a ordem segundo o primeiro, a equação (A.4) torna-se:

$$\frac{d \left( \frac{\partial F}{\partial r} e^{\int_r^2 dr} \right)}{dr} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Termo  $\frac{\partial F}{\partial r} e^{\int_r^2 dr}$  passa a ser constante:

$$r^2 \frac{\partial F}{\partial r} = c \quad (\text{A.6})$$

Resolve-se a equação (A.6) e se conduz à equação (13).

Após a substituição da equação (A.3) na equação (A.2), se reduz a equação (A.2) em forma de:

$$f''(\theta) = \frac{G(r)g'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t}}{D_p S(t) \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)^2} \quad (\text{A.7})$$

A equação (12) substitui a equação (A.6) e resulta em forma de:

$$f''(\theta) = \frac{G(r)g'(\theta)F(r)\phi'(t)}{D_p S(t)[F'(r)\phi(t)]^2} \quad (\text{A.8})$$

Impõe-se a função do raio e a função de tempo se torna constante  $b_1$  e  $b_2$  de equação (A.8). Há as equações (15) e (16) relatados.

## APÊNDICE B - obtenção a função S(t) e $\varphi(t)$

Da equação (16), se rearranja:

$$S(t)\varphi(t) = \frac{C_1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (\text{B.1})$$

$C_1$  é constante

Rearranjo (B.1), acha-se:

$$S(t)\varphi(t) = C_1 \frac{d(\ln(\varphi(t)))}{dt} \quad (\text{B.2})$$

Integra a equação (B.2) e obtém-se:

$$\varphi(t) = C_2 e^{\int S(t)\varphi(t) dt} \quad (\text{B.3})$$

$C_2$  é constante

Da equação (26), se determina a função S(t):

$$S(t) = \frac{C_2}{[\varphi(t)]^2} \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (\text{B.4})$$

$C_3$  é constante

## APÊNDICE C - Lema 1 - Prova para a condição realizada na equação (38)

Prova:

Se a condição (38) não for realizada, se aplica à equação (2) e tem-se:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dC_L}{dt} = \delta \neq 0 \quad (C.2)$$

$\delta$  é constante, que vem de convergência ( $C_i - C_s$ ) de variação em tempo limite

Supõe-se que

$$\frac{dC_L}{dt} = J(t) + \delta \quad (C.3)$$

Integra-se definida aos dois lados em  $[0, \infty]$  e obtém-se:

$$C_L = \delta t \Big|_0^\infty + \int_0^\infty J(t) dt + C_0 + F \quad (C.4)$$

Pode-se ver que  $C_L$  contém primeiro termo  $\delta \cdot t$ , e não converge em um ponto, é contrário de hipótese que  $\lim_{t \rightarrow \infty} C_L = C_e + \delta$

Com isso, somente,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dC_L}{dt} = 0 \quad (C.5)$$

A condição (38) foi realizada.

## APÊNDICE D - Dedução da equação (2) e (3):

Método 1º:

Balanço mássico no líquido para processo de adsorção no reator batelada:

$$V_R(C_{L0} - C_L) = \rho_p V_a q_t \quad (D.1)$$

Elimina-se V nos dois lados e tem-se:

$$C_{L0} - C_L = \rho_p \frac{V_a}{V_R} q_t \quad (D.2)$$

Deriva ao tempo na equação e tem-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{1}{\rho_p} \frac{V_R}{V_a} \frac{dC_L}{dt} \quad (D.3)$$

A lei de fick tem uma fórmula de:

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega}{dy} \quad (D.4)$$

Segundo (Bird *et al.*, 2004), a lei de Fick pode se reescrever, no caso de regime permanente. Integra-se a equação (D.4):

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{\omega_A - \omega_{A0}}{\delta} \quad (D.5)$$

$\omega_A$  - fração mássica de substância HPA

$\omega_{A0}$  - fração mássica na interface externa de camada limite de substância HPA

A equação D.15 exhibe o fluxo mássico e é proporcional à diferença de fração mássica, mas inversamente proporcional à espessura de camada limite  $\delta$ .

Ordene-se:

$$C_L = \rho \omega_{A0} \quad (D.6A)$$

$$C_s = \rho \omega_A \quad (D.6B)$$

E



$$K = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (D.7)$$

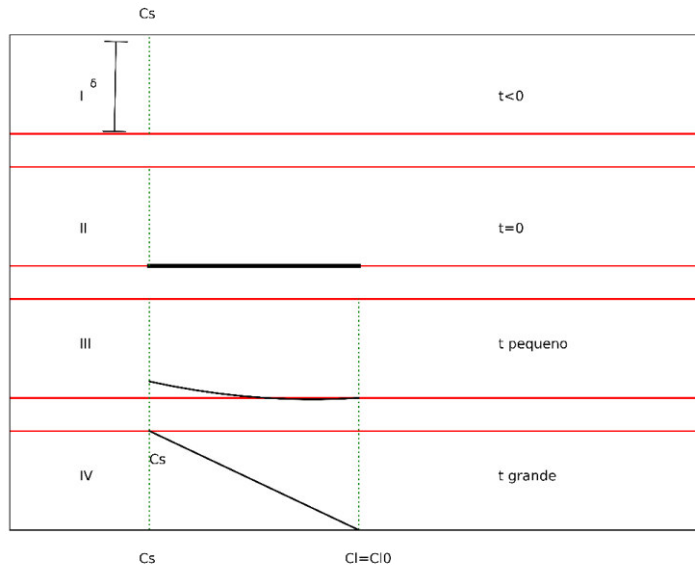


Figura 9 - Formação de perfil de concentração em regime permanente para a difusão de HPA's (FEN e PIR) cruzam a camada limite de adsorvente.

Fonte: (BIRD *et al.*, 2004)

Assim, (D.6) se reduz a forma:

$$j_{Ay} = K(C_L - C_s) \quad (D.8)$$

$Q_t$  como Massa adsorvida pelo adsorvente é de massa de adsorvente ( $m$ ) vezes quantidade adsorvida  $q$ :

$$Q_t = mq \quad (D.9)$$

Fluxo mássico de adsorbato, pode se escrever:

$$j_{Ay} = \frac{Q_t}{A} = \frac{m}{A} \frac{dq}{dt} \quad (D.10)$$

Os fluxos mássicos no líquido e na superfície de adsorção se igualam, ou seja, (D.8)=(D.10).  $A$  é área superficial da partícula de adsorvente esférico,  $m$  é massa de adsorvente, tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = \left( \frac{m}{A} \right)^{-1} K(C_L - C_s) \quad (\text{D.11})$$

D.3 se substitui na equação (D.19) e obtém-se:

$$\frac{dC_L}{dt} = \left( -\frac{1}{\rho_p} \frac{V_R}{V_a} \right)^{-1} \left( \frac{m}{A} \right)^{-1} K(C_L - C_s) \quad (\text{D.12})$$

$$m = \rho_p V_a \quad (\text{D.13})$$

As equações (D.12) e (D.13) e obtém-se:

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{3K}{R} \frac{V_a}{V_R} (C_L - C_s) \quad (\text{D.14})$$

Método 2º:

Segundo Yao (2015), o modelo de difusão na camada limite e superfície pode se descrever da seguinte forma:

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (\text{D.15})$$

Condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow q_r = 0 \quad (\text{D.16})$$

Condição de contorno 1:

$$r = 0 \rightarrow \frac{\partial q_r}{\partial r} = 0 \quad (\text{D.17})$$

Condição de contorno 2:

$$r = R \rightarrow -\rho_p D_s \frac{\partial q_r}{\partial r} = K(C_L - C_s) \quad (\text{D.18})$$

A concentração adsorvida média por unidade de massa no adsorvente:

$$q_t = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_r r^2 dr \quad (\text{D.19})$$

Pode-se derivar ao tempo nos dois lados da equação (D.5), então tem-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = \int_0^R r^2 \left( \frac{dq_r}{dt} \right) dr \quad (\text{D.20})$$

(D.19) se substitui na equação (D.15), tem-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \left( \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \right) dr \quad (\text{D.21})$$

A equação (D.21) se simplifica na fórmula abaixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3}{R^3} \int_0^R D_s d \left( r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) = \frac{3}{R^3} D_s r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \Big|_0^R = \frac{3}{R} D_s \frac{\partial q_r}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (\text{D.22})$$

Combina-se a condição de contorno (D.17) e (D.18), e tem-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{3}{R} \frac{K(C_L - C_s)}{\rho_p} \quad (\text{D.23})$$

(D.23) e (D.3) se combinam, obtém-se a mesma fórmula de (D.15). Assim dois métodos se deduzem nas mesmas fórmulas das equações (2) e (3).

## APÊNDICE E - A coleta do parâmetro p

Da suposição (4.20), se deriva os dois lados da equação (4.19), tem-se:

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{(E(Et + p) + E^2t)(Et + 1)^2 - E^2t(Et + p) * 2(Et + 1)}{(Et + 1)^2} > 0 \quad (E.1)$$

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{(2Et + p)(Et + 1) - 2Et(Et + p)}{(Et + 1)^2} > 0 \quad (E.2)$$

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{(2Et + p(Et + 1)) - 2Etp}{(Et + 1)^2} > 0 \quad (E.3)$$

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{2Et + p(1 - Et)}{(Et + 1)^2} > 0 \quad (E.4)$$

No final, se simplificou assim:

$$2Et + p(1 - Et) > 0 \quad (E.5)$$

$$\text{Quando } t > \frac{1}{E}, \text{ tem-se: } p < \frac{2Et}{Et - 1} \quad (E.6)$$

$$\text{Quando } t < \frac{1}{E}, \text{ tem-se: } p > \frac{-2Et}{1 - Et} \quad (E.7)$$

Quando se aplica à equação (36) pode-se dispensar a escolha da equação (E.7).

Para satisfazer a condição em tempo infinito, doravante,  $p \rightarrow \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{2Et}{Et - 1} = 2$ .

## ANEXO A - Dados Experimentais referidas

Tabela 9 - Dados experimentais do FEN para adsorvente CPC-MC, em proporção da sorção de solução de HPAs mistos de 1g a 100 mL, em temperatura ambiente e diferentes tempos da sorção com concentração inicial de 100µg/L

Tempo (h)	CL (ug/L)	qt (µg/g)
0	100	0
0,25	16,3	8,4
0,5	12,2	8,8
1	6,8	9,3
2	4,1	9,6
4	3,7	9,6
8	2,9	9,7
24	3,2	9,7
48	2,73	9,7

Fonte: (HEDAYATI, 2018)

Tabela 10 - Dados experimentais do PIR para adsorvente CPC-MC, em proporção da sorção de solução de HPAs mistos de 1g a 100 mL, em temperatura ambiente e diferentes tempos da sorção com concentração inicial de 100µg/L

tempo(h)	Cl(µg/L)	qt
0	100	0
0,25	13	8,7
0,5	8,5	9,1
1	5,5	9,5
2	1,5	9,8
4	1,2	9,9
8	0,8	9,9
24	0,9	9,9
48	0,6	9,9

Fonte: (HEDAYATI, 2018)

Tabela 11 - Dados experimentais do FEN como a mistura em sepiolita

FEN	
Tempo(h)	Cl(μM)
0	50
0,1	44,077
0,372	36,867
0,743	35,708
1,486	35,386
1,950	34,292
2,415	32,940
2,879	31,395
3,901	31,524
4,923	29,657
5,944	30,043
11,981	28,627
24,056	26,824
33,994	25,472
48,019	23,927

Fonte: (COBAS *et al.*, 2014)

Tabela 12 - Dados experimentais do PIR como a mistura em sepiolita.

PIR	
Tempo(h)	Cl(μM)
0	50
0,100	42,854
0,372	35,966
0,743	33,841
1,486	32,232
1,950	32,167
2,415	32,103
2,879	32,039
3,901	28,820
4,923	28,820
5,944	28,627
11,981	27,403
24,056	26,180
33,994	24,893
48,019	23,219

Fonte: (COBAS *et al.*, 2014)

Tabela 13 - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do HPA por sepiolita.

$C_0$ ( $\mu\text{M}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
47,46835	1,982379
91,77215	4,123348
131,3291	6,343612
183,5443	8,960352
272,1519	12,92511
376,5823	16,65198

Fontes: (COBAS *et al.*, 2014)