



MODELAGEM DO PROCESSO DE SORÇÃO DE MERCÚRIO PROVENIENTE DE  
CORRENTES GASOSAS EM HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COM  
SULFETO DE COBRE

Carla Luciane Manske Camargo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martis Salim

Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro

Março de 2013

MODELAGEM DO PROCESSO DE SORÇÃO DE MERCÚRIO PROVENIENTE DE  
CORRENTES GASOSAS EM HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COM  
SULFETO DE COBRE

Carla Luciane Manske Camargo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

---

Dr. Ricardo Rodrigues de Cunha Pinto, D.Sc.

---

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Camargo, Carla Luciane Manske

Modelagem do Processo de Sorção de Mercúrio Proveniente de Correntes Gasosas em Hidroxiapatitas Modificadas com Sulfeto de Cobre/ Carla Luciane Manske Camargo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIX, 100 f.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 72-80.

1. Mercúrio. 2. Processo de Sorção. 3. Modelagem Fenomenológica.  
I. Salim, Vera Maria Martins et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Quem sou eu? (...)

Sou, na verdade, tudo o que os demais dizem de mim?

Ou sou somente o que eu sei de mim mesmo?

Inquieto, ansioso e enfermo, como uma ave enjaulada,

Pugnado por respirar, como se me afogasse,

Sedento de cores, flores, canto de pássaros,

Faminto de palavras bondosas, de amabilidade,

Com a expectativa de grandes feitos,

Temendo, impotente, pela sorte de amigos distantes,

Cansado e vazio de orar, de pensar, de fazer,

Exausto e disposto a dizer adeus a tudo.

Quem sou? Esse ou aquele?

Um agora e outro depois?

Ou ambos de uma vez?

Hipócrita perante os demais

E, diante de mim mesmo, um débil acabado?

Ou há, dentro de mim, algo como um exército derrotado,

Que foge desordenadamente da vitória já alcançada?

Quem sou?

Escarnecem de mim essas solitárias perguntas minhas;

Seja o que for,

Tu o sabes, ó Deus: sou Teu!"

(Dietrich Bonhoeffer)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus. Ele me guiou por caminhos que eu não me permitiria sonhar e, diariamente, deu-me forças para trilhá-lo. E fez infinitamente mais, colocando neste caminho tantas pessoas especiais, que seria impossível enumerá-las todas.

Agradeço ao meu esposo Henrique, amigo e companheiro. Que me alegra e estimula. Paciente, esteve ao meu lado em todo o tempo, mesmo longe, e até mesmo nos dias quentes de dezembro, enquanto escrevia esta dissertação. O amor expresso em suas cinco linguagens.

Agradeço à família Manske, o porto seguro que sempre tive. Pais que nunca mediram esforços para que nós, os filhos, pudéssemos ter uma vida melhor que as deles próprios. O amor traduzido em ações, é como posso resumir tudo o que a mãe e o pai fizeram, e ainda fazem, por mim. Meu irmão e padrinho Marcos e minha cunhada Simone. Meu irmão e amigo Clauber, o cervejeiro, e o pão líquido com o qual nos alimentamos tantas vezes. Minha irmã Agnes, minha inspiração e com quem sempre quis me parecer, e meu cunhado Daniel. Meus sobrinhos Andrey e Guilherme e minhas “sombriinhas” Kauana e Brenda, que amo de todo meu coração. E à família Camargo, que agora também faço parte.

Agradeço aos meus orientadores, Vera e Fred. E extraoficialmente, Neumam. A confiança em mim depositada me fez acreditar que eu era capaz. Agradeço por todas as orientações técnicas, os questionamentos, os elogios, as críticas, o amparo nas horas difíceis, enfim, agradeço a participação integral em todo este trabalho e no meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço a todos os meus amigos. Posso citar apenas um número finito, então... Meus amigos de longa data, Tafarel e Bruno, essenciais em minha vida desde 2006. A amizade iniciada na FURG permaneceu firme por aqui. Agradeço por tudo, desde as conversas pessoais até às rotinas computacionais. Vítor e à Mirella, antes próximos, depois distantes, e agora próximos novamente. É uma alegria tê-los por perto novamente. Minhas essenciais: madrinha e conselheira Mari, eterna amiga Suelem, “filha” Pri e “irmã” Bia. Vocês foram tão muito importantes na minha caminhada até aqui. E serão para sempre. Meus baianos prediletos Ana Cristina e Anderson. Meus amigos do ATOMS, Ana Argentina e Pedro, e os benditos mates e cafés. Amigos e colegas do PEQ: João Víctor, Fernanda, Camila, Marta, Raíssa, Thainá, Luiz Felipe, Débora, Cauê, Rodrigo, Bruno, Luciana, Priscilla, Paula, Laerte... enfim, todos.

Agradeço aos irmãos da IELB, amigos feitos em tantos locais e épocas diferentes. Desde minha terra natal, Morro Redondo, passando pela minha JUGRA, até a congregação atual. Especialmente nestes últimos meses, minha Guísella e os seus lindos tons em nossas músicas.

Aos demais professores e funcionários do PEQ, que me ajudaram de diferentes formas. Em especial ao pessoal do GRIFIT, do NUCAT e do ATOMS. Minha querida e sempre prestativa Amanda, do GRIFIT; Carlos André, Leila, Adão e Evelyn, do NUCAT; e todo o pessoal do ATOMS.

Agradeço também ao CnPQ pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM DO PROCESSO DE SORÇÃO DE MERCÚRIO PROVENIENTE DE  
CORRENTES GASOSAS EM HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COM  
SULFETO DE COBRE

Carla Luciane Manske Camargo

Março/2013

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Frederico Wanderley Tavares.

Programa: Engenharia Química

O mercúrio é um poluente global altamente tóxico, associado a sérios riscos ecológicos e à saúde humana. O presente trabalho apresenta a modelagem dos fenômenos envolvidos na remoção de mercúrio gasoso utilizando hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre como adsorventes. O modelo proposto envolve a adsorção do mercúrio na superfície do sólido, sua difusão para o interior das partículas e uma reação química de fixação do mercúrio no interior da matriz sólida. Os parâmetros do modelo são estimados a partir de dados experimentais de adsorção em leito fixo, pela minimização da função de mínimos quadrados, utilizando um método híbrido de otimização. A influência da reação química na curva de ruptura é investigada pela variação do valor da constante cinética. Os efeitos de interrupções na alimentação de mercúrio e na alimentação total, na ausência e na presença de reação química são comparados. As estimativas da capacidade de remoção dinâmica e para a saturação do sólido são feitas com base nas curvas de ruptura. Os resultados mostram que a fixação química do mercúrio no interior da matriz sólida renova a superfície para a adsorção e aumenta a remoção de mercúrio por este sólido, diminuindo os riscos de reemissão.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING OF MERCURY SORPTION PROCESS FROM GASEOUS STREAM  
USING HYDROXYAPATITES MODIFIED WITH COPPER SULFIDE

Carla Luciane Manske Camargo

March/2013

Advisors: Vera Maria Martins Salim  
Frederico Wanderley Tavares.

Department: Chemical Engineering

Mercury is a global pollutant highly toxic, associated with serious risks for human health and ecological. This work presents the modeling of phenomena involved in the gaseous mercury removal using phosphate-based sorbent modified with copper sulfide as sorbents. The proposed model takes into account the mercury adsorption, its diffusion to into the sorbent particle and a chemical fixation of the mercury inside the solid matrix. The unknown parameters of the model are estimated from available experimental data of fixed-bed adsorption process by the minimization of the least-squares function, using a hybrid method of optimization. The influence of chemical reaction on the breakthrough curves is investigated by the variation of kinetic constant value. The effects of interruptions in mercury feed and gas stream feed in the presence and in the absence of chemical reaction are studied. We estimate both the dynamic and the saturation capacities using the breakthrough curves. Results show that the chemical fixation of mercury inside the solid matrix renews the surface for further adsorption increasing the mercury removal capacity of this solid and decreasing the mercury reemission risks.



# SUMÁRIO

<b>1- Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2- Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 O mercúrio .....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Contaminação por mercúrio .....	4
2.1.2 Especificação do mercúrio e riscos associados.....	5
2.1.3 Ciclo ambiental.....	7
2.1.4 Fontes de emissão.....	8
2.1.5 Poluição ambiental .....	8
<b>2.2 As tecnologias para remoção de mercúrio gasoso .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 O mercúrio no gás natural.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 O sólido adsorvente .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 A modelagem de processos adsorptivos .....</b>	<b>17</b>
2.5.1 Relações de equilíbrio .....	18
2.5.2 Dinâmica dos processos.....	21
2.5.3 Estimação de parâmetros .....	22
2.5.4 A modelagem e o mercúrio no meio ambiente.....	23
<b>3- Metodologia.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Interpretação dos dados experimentais pré-existentes .....</b>	<b>26</b>
3.1.1 Preparação dos adsorventes .....	26
3.1.2 Obtenção dos dados experimentais .....	26
<b>3.2 Caracterização dos sólidos.....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Caracterização textural .....	27
3.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	27
3.2.3 Difractometria de Raios-X (DRX) .....	27
<b>3.3 Estimação de parâmetros.....</b>	<b>28</b>
3.3.1 Definição da função objetivo.....	28
3.3.2 Método de otimização .....	29
3.3.3 Avaliação estatística dos parâmetros estimados.....	29

<b>3.4 Procedimento computacional .....</b>	<b>30</b>
<b>4- Desenvolvimento do Modelo .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Formulação das hipóteses .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 Estruturação do modelo .....</b>	<b>34</b>
<b>5- Discussão dos Resultados .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Caracterização dos sólidos .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Banco de dados pré-existente .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3 Estimação de parâmetros .....</b>	<b>47</b>
<b>5.4 Região de confiança para os parâmetros .....</b>	<b>51</b>
<b>5.5 Influência da reação química de fixação de Hg .....</b>	<b>53</b>
<b>5.6 Análise de interrupções programadas .....</b>	<b>55</b>
5.6.1 Interrupção na alimentação da corrente gasosa .....	56
5.6.2 Interrupção na alimentação de mercúrio .....	58
<b>5.7 Perfis de concentração .....</b>	<b>60</b>
5.7.1 Evolução da concentração no decorrer do tempo .....	60
5.7.2 Perfil de concentração ao longo do leito .....	64
<b>5.8 Estimativa da capacidade máxima de remoção .....</b>	<b>68</b>
<b>6- Conclusões .....</b>	<b>72</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>74</b>
<b>Apêndice A: Dados experimentais .....</b>	<b>83</b>
<b>Apêndice B: Rotinas utilizadas na estimação de parâmetros .....</b>	<b>89</b>
B.1 Programa principal .....	89
B.2 Algoritmo PSO .....	92
B.3 Função objetivo .....	96
B.4 Modelo .....	97
B.5 Construção dos gráficos e estimativa das quantidades removidas .....	98

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> Ciclo ambiental do mercúrio (Adaptado de UNEP, 2008).....	7
<b>Figura 2.2-</b> Distribuição global das emissões de mercúrio antropogênico para o ar em 2005 (Adaptado de UNEP, 2008).....	9
<b>Figura 2.3-</b> Representação esquemática de modelos que combinam diferentes mecanismos de transferência de massa. (a) Modelo LDF para filme externo, adaptado de COONEY (1999), (b) Modelo de Rosen, adaptado de ANDRADE (1986) e (c) Modelo de Garg e Ruthven, adaptado de ANDRADE (1986) .....	19
<b>Figura 3.1-</b> Fluxograma das etapas utilizadas no desenvolvimento do trabalho .....	25
<b>Figura 3.2-</b> Diagrama esquemático do sistema de adsorção em leito fixo .....	26
<b>Figura 4.1-</b> Esquema representativo dos fenômenos envolvidos no processo de remoção de mercúrio de correntes gasosas em um leito fixo poroso preenchido por partículas esféricas de HAp-CuS .....	32
<b>Figura 4.2-</b> (a) Representação esquemática para o modelo de isoterma de adsorção linear; (b) Representação esquemática para a condição de simetria para a concentração de mercúrio no interior da partícula esférica do sólido adsorvente.....	33
<b>Figura 4.3-</b> Leito fixo poroso para remoção de correntes gasosas utilizado no procedimento de discretização .....	35
<b>Figura 5.1-</b> Difratoograma da HAp(1), obtida com o método de precipitação, e a localização dos picos característicos da HAp sintética (ICDD-PDF-09-0432).....	43
<b>Figura 5.2-</b> Difratoograma da HAp-Cu(1) comparado ao difratoograma do precursor, HAp(1), e a localização dos picos característicos da HAp sintética padrão ICDD-PDF-09-0432.....	44
<b>Figura 5.3-</b> Difratoograma da HAp-CuS-Hg(1) (a) comparado ao difratoograma da HAp(1), (b) residual, ao serem descontados os picos da HAp(1), e a localização dos picos característicos da HgS sintético padrão ICDD-PDF-06-0261 .....	45
<b>Figura 5.4-</b> Curvas de ruptura experimentais e calculadas com os parâmetros otimizados, apresentados na Tabela 5.5, para (a) Caso 1 e (b) Caso 2.....	50
<b>Figura 5.5-</b> Região de confiança para dos parâmetros $\sigma$ e $\kappa$ do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2 .....	52
<b>Figura 5.6-</b> Região de confiança para dos parâmetros $\kappa$ e $\phi$ do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2 .....	52

<b>Figura 5.7-</b> Região de confiança para dos parâmetros $\varpi$ e $\phi$ do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2 .....	52
<b>Figura 5.8-</b> Comparação entre as curvas de ruptura obtidas com valores diferentes do parâmetro $\phi$ para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	54
<b>Figura 5.9-</b> Comparação das curvas de ruptura obtidas para interrupções programadas na alimentação da corrente gasosa de (a) 100 dias, a partir do 25° dia de operação para o Caso 1 e de (b) 200 dias, a partir do 50° dia para o Caso 2, na ausência (curva pontilhada) e na presença (curva cheia) de reação química .....	57
<b>Figura 5.10-</b> Comparação das curvas de ruptura obtidas para três consecutivas interrupções programadas na alimentação mercúrio de (a) 20 dias para o Caso 1 e de (b) 100 dias para o Caso 2, na ausência (curva pontilhada) e na presença (curva cheia) de reação química.....	59
<b>Figura 5.11-</b> Evolução da concentração de Hg no fluido para as 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	61
<b>Figura 5.12-</b> Evolução da concentração de Hg no sólido para as 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	62
<b>Figura 5.13-</b> Evolução da quantidade de sítios disponíveis nas 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	62
<b>Figura 5.14-</b> Evolução da concentração de Hg no fluido para as 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2.....	63
<b>Figura 5.15-</b> Evolução da concentração de Hg no sólido para as 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2.....	63
<b>Figura 5.16-</b> Evolução da quantidade de sítios disponíveis para as 1 <sup>a</sup> , 10 <sup>a</sup> , 50 <sup>a</sup> e 100 <sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2. ....	64
<b>Figura 5.17-</b> Perfil da concentração de Hg no fluido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	65

<b>Figura 5.18-</b> Perfil da concentração de mercúrio no sólido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	65
<b>Figura 5.19-</b> Perfil da quantidade de sítios disponíveis ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	66
<b>Figura 5.20-</b> Perfil da concentração de mercúrio no fluido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	67
<b>Figura 5.21-</b> Perfil da concentração de mercúrio no sólido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	67
<b>Figura 5.22-</b> Perfil da quantidade de sítios disponíveis ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2 .....	68
<b>Figura 5.23-</b> Curvas de ruptura experimentais e curvas de ruptura calculadas até completa saturação do sólido para (a) Caso 1 e (b) Caso 2 .....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1-</b> Características de adsorventes estudados na literatura .....	13
<b>Tabela 5.1-</b> Valores de área superficial, razão Ca/P e teores de cobre das amostras de Hap pura e de HAp modificadas.....	41
<b>Tabela 5.2-</b> Condições experimentais para os testes de adsorção .....	46
<b>Tabela 5.3-</b> Valores dos parâmetros utilizados no algoritmo PSO durante o procedimento de estimação de parâmetros .....	47
<b>Tabela 5.4-</b> Valores mínimos da função objetivo e valores para o conjunto de parâmetros estimados .....	48
<b>Tabela 5.5-</b> Parâmetros do PSO utilizados na obtenção de novas avaliações .....	51
<b>Tabela 5.6-</b> Valores estimados para a capacidade do sólido para remoção de mercúrio	70
<b>Tabela 5.7-</b> Valores de capacidade de remoção em função da massa de sólido.....	71

# NOMENCLATURA

$a$	Valor da coordenada axial na entrada do volume infinitesimal (cm)
$A_T$	Área transversal do leito (cm <sup>2</sup> )
$b$	Valor da coordenada axial na saída do volume infinitesimal (cm)
$C$	Concentração de adsorbato na fase gasosa (ng.cm <sup>-3</sup> )
$C_I$	Concentração de adsorbato na interface fluido/sólido (ng.cm <sup>-3</sup> )
$C_O$	Concentração de adsorbato na entrada do leito (ng.cm <sup>-3</sup> )
$C_S$	Concentração de adsorbato na saída do leito (ng.cm <sup>-3</sup> )
$C_a$	Concentração de adsorbato na entrada do volume infinitesimal (ng.cm <sup>-3</sup> )
$C_b$	Concentração de adsorbato na saída do volume infinitesimal (ng.cm <sup>-3</sup> )
$D$	Coefficiente de difusão (cm <sup>2</sup> .h)
$D_L$	Coefficiente de dispersão axial (cm <sup>2</sup> .h)
$f_v$	Função no tempo para a velocidade linear (cm.h <sup>-1</sup> )
$f_{C_o}$	Função no tempo para a concentração de adsorbato de entrada no leito (ng.cm <sup>-3</sup> )
$F$	Variável normalizada do teste F de Fisher
$H(t)$	Função degrau de <i>Heaviside</i>
$k$	Velocidade específica da reação química (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$K$	Constante de equilíbrio da isoterma de adsorção
$k_s$	Coefficiente efetivo de transferência de massa na fase sólida (h <sup>-1</sup> )
$L$	Comprimento do leito (cm)
$m$	Massa de sólido (g)
$MM_i$	Massa molar do componente $i$ (g.mol <sup>-1</sup> )
$n$	Número de fatias usadas na discretização
$NE$	Número de pontos experimentais
$q$	Concentração pontual de adsorbato no sólido (mg.cm <sup>-3</sup> )
$\bar{q}$	Concentração média de adsorbato no sólido (mg.cm <sup>-3</sup> )
$q_{CALC}$	Capacidade de remoção calculada a partir da soma das quantidades de mercúrio removidas, calculadas pelo modelo (mg)

$q_{D,total}$	Quantidade total de mercúrio difundida no sólido (mg)
$q_{D,i}$	Quantidade de mercúrio difundida no sólido em cada fatia do leito (mg)
$q_{EXP}$	Capacidade de remoção calculada a partir da curva de ruptura experimental (mg)
$q_{MOD}$	Capacidade de remoção calculada a partir da curva de ruptura calculada pelo modelo (mgHg)
$q_{RQ}$	Quantidade de mercúrio envolvida na reação química ( $\text{mg.cm}^{-3}$ )
$q_{RQ,i}$	Quantidade de mercúrio envolvida na reação química em cada fatia do leito (mg)
$q_{RQ,total}$	Quantidade total de mercúrio envolvida na reação química (mg)
$q_{Rp}$	Concentração de adsorbato na fase adsorvida ( $\text{mg.cm}^{-3}$ )
$q_{RQm}$	Capacidade de fixação máxima do sólido ( $\text{mg.cm}^{-3}$ )
$Q$	Vazão da corrente gasosa ( $\text{cm}^3.\text{h}^{-1}$ )
$Q_E$	Vazão da corrente gasosa na entrada do leito ( $\text{cm}^3.\text{h}^{-1}$ )
$Q_S$	Vazão da corrente gasosa na saída do leito ( $\text{cm}^3.\text{h}^{-1}$ )
$r$	Coordenada radial (cm)
$Rp$	Raio da partícula do sólido (cm)
$S$	Valor da função objetivo
$S_{BET}$	Superfície específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
$S_{\min}$	Valor da função objetivo minimizada
$t$	Tempo (h)
$teor_i$	Teor do componente $i$ no sólido (%p/p)
$t_0$	Tempo programado para o início da interrupção (h)
$t_1$	Tempo programado para o fim da interrupção (h)
$T$	Temperatura do leito ( $^{\circ}\text{C}$ )
$V_F$	Volume de fluido no interior do leito ( $\text{cm}^3$ )
$V_S$	Volume de sólido no interior do leito ( $\text{cm}^3$ )
$z$	Coordenada axial (cm)



## LETRAS GREGAS

$\alpha$	Grau de confiança para o teste F de Fisher (%)
$\delta z$	Distância infinitesimal (cm)
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\Gamma_i^C$	Concentração adimensional calculada de mercúrio na fase gasosa, na saída do leito ( $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\Gamma_i^E$	Concentração adimensional experimental de mercúrio na fase gasosa, na saída do leito ( $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\Pi$	Parâmetro de regularização (h)
$\rho_p$	Massa específica da partícula ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\rho_b$	Massa específica do leito ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\sigma$	Constante
$\upsilon$	Velocidade linear da corrente gasosa ( $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )

## ABREVIATURAS

AC	Carvão Ativado ( <i>Activated Carbon</i> )
ASGM	Atividades de Mineração de Ouro Artesanal e de Pequena Escala ( <i>Artisanal and Small Scale Gold Mining Activities</i> )
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de Raios-X
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
EDP	Equações Diferenciais Parciais
FRX	Fluorescência de Raios-X
GRIFIT	Grupo de Fenômenos Interfaciais
HAp	Hidroxiapatita
HAp-Cu	Hidroxiapatita modificada com cobre
HAp-CuS	Hidroxiapatita modificada com cobre e sulfetada
HAp-CuS-Hg	Resíduo ao final do processo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

LDF	Força Motriz Linear ( <i>Linear Driving Force</i> ).
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NR	Norma Regulamentadora
PSO	Algoritmo do Enxame de Partículas ( <i>Particle Swarm Optimization</i> )
QDF	Força Motriz Quadrática ( <i>Quadratic Driving Force</i> )
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SMM	Secretaria de Minas e Metalurgia
SQP	Programação Quadrática Sequencial ( <i>Sequential Quadratic Programming</i> )
TCLP	Procedimento de Lixiviação para Determinação da Característica de Toxicidade ( <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i> )
TPD	Dessorção à temperatura programada ( <i>Temperature Programme Desorption</i> )
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas ( <i>United Nations Environment Programme</i> )
U.S EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
<b>PARÂMETROS DO PSO</b>	
$N_{pt}$	Número de pontos
$N_{iter}$	Número de interações
$c_1$	Parâmetro de Cognição
$c_2$	Parâmetro Social
$w$	Peso da Inércia
<b>ADIMENSIONAIS</b>	
$\lambda$	Variável relacionada à quantidade de sítios disponíveis para fixação do Hg no tempo $t$
$\lambda_{max}$	Variável relacionada à quantidade máxima de sítios disponíveis para fixação do Hg
$\phi$	Parâmetro que relaciona os termos reativo e difusivo

$\Gamma$	Concentração adimensional de Hg na fase gasosa
$\kappa$	Parâmetro que envolve a constante de adsorção
$\varpi$	Parâmetro que relaciona os termos convectivo e difusivo
$\tau$	Tempo adimensional
$\xi$	Comprimento adimensional do leito
$\psi$	Concentração adimensional de Hg na fase sólida

# 1- Introdução

O mercúrio é um metal pesado com propriedades específicas, destacando-se a elevada toxicidade, a possibilidade de bioacumulação e a apresentação em diferentes especiações. Estas propriedades, bem como os efeitos nocivos que elas causam aos seres vivos e ao meio ambiente, vêm sendo amplamente estudados após lamentáveis acidentes, como o desastre de Minamata, no Japão, na década de 50. A constatação de sua mobilidade para transporte em longa escala, e a consequente caracterização como poluente global (UNEP, 2008, U.S. EPA, 2006), mostram a urgente necessidade de medidas regulatórias mais rígidas, objetivando a diminuição e o controle das emissões antropogênicas de mercúrio.

A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte antropogênica de mercúrio para o meio ambiente (LIU *et al.*, 2012, NELSON *et al.*, 2012, UNEP, 2008) e tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias para sua remoção das correntes gasosas. O mercúrio gasoso mais difícil de ser removido é o mercúrio elementar ( $Hg^0$ ), pelas suas características de elevada volatilidade, baixa reatividade e baixa solubilidade (LIU *et al.*, 2010). A adsorção é um processo muito utilizado para este fim e diferentes adsorventes são citados na literatura, tais como adsorventes com base em carvão ativado (YANG *et al.*, 2007) e adsorventes com base em óxidos (SCALA *et al.*, 2011, BALTRUS *et al.*, 2010).

Das correntes gasosas em que o mercúrio pode estar presente, o caso do gás natural é um caso importante (LACERDA *et al.*, 2007). Grandes quantidades deste combustível são processadas anualmente, tornando-o uma possível fonte expressiva de mercúrio para o meio ambiente, na ausência de um sistema de controle de emissões.

O Grupo de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ tem investigado o uso de fosfatos de cálcio modificados para a remoção do mercúrio proveniente de efluentes aquosos e de correntes gasosas. Estes sólidos, as hidroxiapatitas, têm a capacidade de remover mercúrio catiônico e elementar, de acordo com as modificações feitas na sua matriz precursora, mesmo quando o mercúrio se apresenta em baixas concentrações. Adicionalmente, existem fortes evidências que estes adsorventes possuem a desejável propriedade de imobilizar o mercúrio, minimizando os riscos de reemissão, conforme

citado em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo (SALIM E RESENDE, 2011, REIS, 2008),

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho é a investigação do processo de sorção do mercúrio gasoso em hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre (HAp-CuS), através da modelagem matemática dos principais fenômenos envolvidos no processo.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- A interpretação dos dados experimentais pré-existentes para remoção de mercúrio de correntes gasosas com baixas concentrações de mercúrio, que percolam um leito fixo poroso contendo o sólido adsorvente;

- O desenvolvimento de um modelo matemático capaz de descrever o processo como um todo, explicando a elevada capacidade de fixação do mercúrio deste sólido em específico;

- A caracterização dos sólidos utilizados na obtenção dos dados experimentais e do sólido ao final do processo, para investigação do processo de fixação do mercúrio pelo sólido, indicado em trabalhos anteriores e considerado no desenvolvimento do modelo proposto;

- A realização do procedimento de estimação dos parâmetros do modelo a partir dos dados experimentais;

- A avaliação da qualidade do modelo proposto;

- A interpretação dos resultados obtidos com o modelo para diferentes situações simuladas;

- A estimativa da capacidade de remoção de mercúrio pelo sólido em questão.

No Capítulo 2, é apresentada uma discussão a respeito do mercúrio, suas fontes, suas características, seu ciclo e seu transporte no meio ambiente e formas de remediação. Neste mesmo capítulo, será apresentado o panorama da presença de mercúrio em correntes gasosas originadas da queima de combustíveis fósseis e, particularmente, no gás natural. As características de diferentes adsorventes utilizados na remoção de mercúrio de correntes gasosas, incluindo os adsorventes desenvolvidos

no GRIFIT, são apresentadas e avaliadas em termos da elevada eficiência e da capacidade de imobilização requeridas neste processo específico. Por fim, diferentes abordagens para a modelagem dos processos adsorptivos são discutidas. O Capítulo 2 apresenta a base teórica que auxilia na formulação das hipóteses utilizadas na modelagem do processo e na discussão dos resultados obtidos com o modelo.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada, tanto nos procedimentos anteriores, importantes para a interpretação dos dados experimentais pré-existentes (método de preparação dos sólidos e obtenção dos dados experimentais), quanto no próprio desenvolvimento do presente trabalho (caracterização dos sólidos, escolha da função objetivo, descrição do método de otimização para estimação de parâmetros e avaliação estatística dos parâmetros estimados e procedimentos computacionais utilizados). A formulação das hipóteses e a estruturação do modelo são mostradas no Capítulo 4, sendo que o modelo proposto leva em consideração a elevada capacidade de fixação do mercúrio pelos sólidos desenvolvidos no GRIFIT.

O Capítulo 5 é destinado à apresentação e à discussão dos resultados obtidos no decorrer do estudo. A caracterização dos sólidos utilizados para obtenção dos dados experimentais é apresentada em termos das suas características texturais, estrutura cristalina e composição química. As fases presentes no resíduo remanescente ao final do processo de sorção são identificadas, com objetivo de confirmar a fixação do mercúrio pelo sólido. São também mostrados os valores estimados para os parâmetros, bem como a região de confiança de cada par de parâmetros, e os resultados das análises de condições operacionais simuladas e da obtenção de estimativas a respeito da capacidade de remoção dinâmica e da saturação dos sólidos utilizados no estudo. Já no Capítulo 6, estão as conclusões do trabalho e as sugestões para realização de trabalhos futuros.

## 2- Revisão Bibliográfica

### 2.1 O mercúrio

Chamado de *Hidragiro* pelos gregos, palavra composta significando água (*hydro*) mais prata (*árgiros*), o mercúrio é conhecido desde a Idade Média. Os alquimistas, na sua busca para produzir ouro a partir de outros metais, acreditavam ser o mercúrio necessário neste artifício. Na antiguidade, o uso terapêutico do mercúrio para uma infinidade de doenças era comum, no desconhecimento dos seus efeitos tóxicos (AZEVEDO, 2003).

O mercúrio ocorre naturalmente na crosta terrestre, podendo ser encontrado na atmosfera, na água e na comida que ingerimos. Adicionalmente, o mercúrio tem sido extensivamente usado em processos e adicionado a produtos aos quais estamos expostos constantemente. Ou seja, todas as pessoas estão expostas ao mercúrio de alguma forma e em alguma concentração (SYVERSEN E KAUR, 2012).

Desta forma, o entendimento dos riscos associados com a exposição ao mercúrio está acompanhado de um estudo das diferentes formas e fontes deste contaminante e de possíveis formas de evitar ou minimizar contaminações, que podem causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente.

#### 2.1.1 Contaminação por mercúrio

O mercúrio apresenta características específicas que o tornam um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana: a elevada toxicidade e a sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação. Uma vez entrando na cadeia alimentar, ingerido por peixes, o mercúrio pode atingir teores um milhão de vezes maior que na água, principalmente em peixes no topo da cadeia alimentar; conseqüentemente, representa um grande perigo aos seres humanos (UNEP, 2008).

O Desastre de Minamata é o caso de contaminação mais conhecido. Resíduos industriais contendo mercúrio foram despejados entre os anos 1930 e 1960 na Baía de Minamata no Japão. Os efeitos só foram percebidos em longo prazo, quando muitas pessoas já estavam contaminadas, causando centenas de mortes. Ainda hoje, milhares de pessoas são diagnosticadas com a Doença de Minamata, cujos efeitos incluem deformidades físicas e doenças mentais. Estas são pessoas que tiveram contato direto com o mercúrio, ingeriram peixes contaminados ou são filhos de mães contaminadas (AZEVEDO, 2003).

No Brasil, uma ação pública foi interposta pelo ministério público federal, com relação a plantas de produção de cloro e soda da baixada santista. Este tipo de indústria utilizava o mercúrio em seu processo produtivo e durante anos praticou o despejo de resíduos industriais diretamente no meio ambiente, no solo no rio Cubatão. Além das consequências da exposição ocupacional aos trabalhadores, exames realizados ainda hoje em pessoas que moram às margens deste rio, principalmente crianças, mostram concentrações sanguíneas elevadas de mercúrio e outros poluentes, consequência do ambiente contaminado (ACPO, 2002).

A exposição a vapores de mercúrio também representa riscos à saúde humana, visto que 80 % dos vapores inalados são retidos pelo organismo. A doença hidragerismo é a contaminação causada por exposição ocupacional ao mercúrio. Dos sintomas causados por contaminação crônica por mercúrio podemos citar fraqueza, paralisia, atrofia muscular, tremores, cegueira, insônia, dor de cabeça, fadiga, alucinações, demência, faringites e malformação do feto. São também citados na literatura como sintomas redução na fertilidade, danos neurológicos (exposição prolongada pode causar danos na área sensorial e na coordenação, falta de coordenação e diminuição do campo visual) e problemas cardíacos. Crianças nascidas de mães contaminadas por mercúrio podem apresentar problemas no desenvolvimento do sistema nervoso central (AZEVEDO, 2003).

O efeito da exposição ao mercúrio é cumulativo, de forma que os sintomas da contaminação podem se manifestar muito tempo após o fim da exposição. Assim, a exposição ao mercúrio envolve sérios riscos à saúde e ao meio ambiente, cuja gravidade varia de acordo com a forma e a concentração em que ocorre a exposição.

### 2.1.2 Especificação do mercúrio e riscos associados

Existem diferenças entre as diversas formas de apresentação do mercúrio (especificação). Estas diferenças estão nas propriedades químicas e físicas, no uso e na toxicidade. De um modo geral, existem três formas representativas de mercúrio: mercúrio elementar, compostos de mercúrio inorgânico e compostos de mercúrio orgânico (UNEP, 2002).

O mercúrio metálico ou elementar é o único metal líquido à temperatura ambiente. Tem expansão volumétrica constante em uma ampla faixa de temperatura, tornando-o aplicável em dispositivos de medição. Já a facilidade de formação de amálgamas com outros metais explica seu uso na metalurgia, odontologia e processos



de extração de metais. Também pode ser utilizado em reações eletroquímicas, como é o caso da indústria de cloro-álcalis (MICARONI *et al.*, 2000).

O  $\text{Hg}^0$  é tóxico se ingerido ou inalado (U.S. EPA, 2006). Tendo elevada volatilidade e sendo inodoro e incolor, é potencialmente perigoso em ambientes ocupacionais e laboratórios com a exposição a seus vapores. No Brasil, de acordo com a NR 15 do MTE para atividades e operações insalubres, o limite de tolerância para a exposição ao mercúrio gasoso é de  $0,04 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  de ar para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais, com grau de insalubridade máximo para o trabalhador (MTE, 1978). Dentre os trabalhadores expostos a este tipo de contaminação podemos citar os cirurgiões-dentistas, alguns dos quais continuam utilizando o mercúrio em amálgamas dentários, e acabam inalando os vapores durante o processo de confecção deste produto.

Pessoas também podem ser expostas a ambientes contaminados com  $\text{Hg}^0$  em suas próprias casas. Por exemplo, mercúrio é utilizado em lâmpadas fluorescentes e ainda não foi encontrado um componente químico que possa substituí-lo. Assim, quando uma lâmpada é quebrada, as pessoas presentes naquele ambiente ficam expostas ao mercúrio elementar, além de compostos de mercúrio iônico (NANCE *et al.*, 2012).

Em compostos inorgânicos, o mercúrio pode se apresentar na forma monovalente do íon mercurioso ( $\text{Hg}^+$ , encontrado também da forma de  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) ou divalente do íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Os compostos inorgânicos de mercúrio apresentam-se ligados a outros elementos, como enxofre, cloro e oxigênio. São comuns os sais de cloreto de mercúrio,  $\text{HgCl}$ , utilizado como catalisador, cloreto mercurioso ou calomelano,  $\text{HgCl}_2$ , fulminato de mercúrio,  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , utilizado como detonador em explosivos, e o sulfeto de mercúrio,  $\text{HgS}$ , usado como corante e como pigmento em tintas (AZEVEDO, 2003).

Quando o mercúrio forma compostos com o carbono, estes compostos são chamados orgânicos ou organomercuriais. Os compostos que apresentam radicais alquila de cadeia curta são os mais perigosos. Muitas vezes, não se conhece completamente o radical orgânico; neste caso, a expressão metilmercúrio é utilizada para designar os compostos que apresentam o cátion metilmercúrio,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , associado a qualquer outro íon, independente deste íon ser um simples ânion ou uma proteína de alta massa molar (AZEVEDO, 2003).

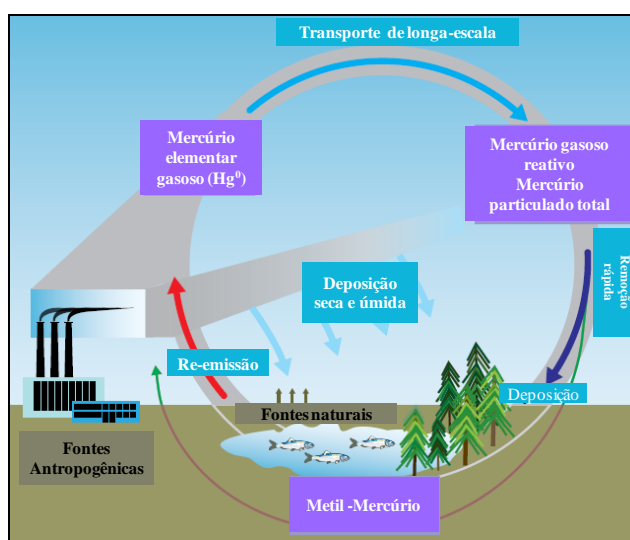
Microrganismos são capazes de converter outras formas de mercúrio em compostos orgânicos, que permanecem em ambientes aquosos e no solo por muito tempo e podem também ser absorvidos por plantas e ingeridos por peixes. Os seres

humanos são expostos à contaminação com mercúrio orgânico pela ingestão destas plantas e peixes contaminados (U.S. EPA, 2006).

A discussão a respeito de cada uma destas formas representativas é importante, uma vez que as diferentes formas nas quais o mercúrio se apresenta podem ser interconvertidas entre si.

### 2.1.3 Ciclo ambiental

O mercúrio é introduzido no meio ambiente tanto por fontes naturais quanto antropogênicas. A Figura 2.1 mostra o ciclo ambiental do mercúrio, com representação das possíveis formas e dos processos nos quais este poluente pode estar envolvido após sua emissão.



**Figura 2.1-** Ciclo ambiental do mercúrio (Adaptado de UNEP, 2008)

Uma vez emitido, o mercúrio se distribui neste ciclo em diferentes formas, as quais estão interligadas por processos químicos, físicos e biológicos. As formas voláteis podem ser transportadas globalmente ou se ligar a partículas mais pesadas e se depositar próximo a sua fonte de emissão (AZEVEDO, 2003).

Compostos iônicos de mercúrio podem ser formados na atmosfera pela oxidação do  $Hg^0$  pelo ozônio e serem trazidos à superfície terrestre pela solubilização nas águas da chuva, para então se depositarem no solo ou em sedimentos aquáticos. O mercúrio permanece por muito tempo depositado no fundo destes sistemas aquáticos, disponível para oxidação por bactérias, chegando à sua forma orgânica. O mercúrio depositado no solo pode, por sua vez, ser reemitido à atmosfera pela sua vaporização (LIU *et al.*, 2010 UNEP, 2008, ZHUANG *et al.*, 2004, PACYNA E PACYNA, 2002).

#### 2.1.4 Fontes de emissão

Na natureza, o mercúrio é encontrado ligado a outros elementos. A forma mais comum é o sulfeto de mercúrio (II) (HgS), minério não-tóxico e de baixa solubilidade, conhecido como cinábrio (BOENING, 2000). A erosão deste minério permite a introdução do mercúrio no ciclo ambiental descrito anteriormente. Outras fontes naturais de mercúrio são as erupções vulcânicas, a evaporação natural e as minas de mercúrio.

As fontes antropogênicas são uma fonte importante de mercúrio para o meio ambiente. Para a atmosfera, o mercúrio é emitido, por exemplo, pela queima de combustíveis fósseis, pela combustão de resíduos urbanos e pela incineração de resíduos médicos, processos dos quais o mercúrio é um subproduto. Exemplos de fontes de emissão antropogênica de mercúrio para a água são as atividades de mineração e as plantas de tratamento de efluentes líquidos de processos produtivos que ainda utilizam o mercúrio, a despeito dos riscos, tais como indústrias de cloro-álcalis e de amálgamas dentários. As atividades de mineração/purificação de metais (ouro e zinco) são responsáveis também pela contaminação da terra com este poluente. O uso de mercúrio em produtos odontológicos, em produtos agrícolas, lâmpadas, dispositivos de medição, baterias e tintas ainda são uma fonte importante de mercúrio para o meio ambiente (U.S. EPA, 2006).

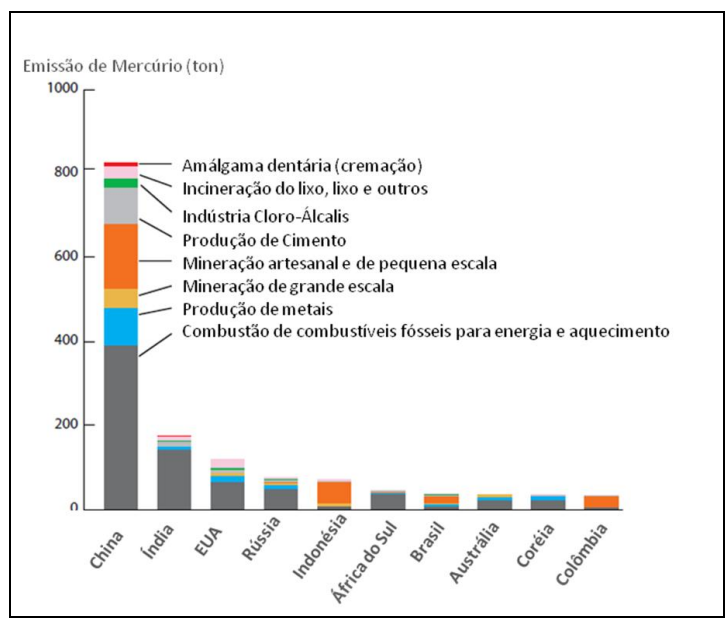
#### 2.1.5 Poluição ambiental

A poluição por mercúrio tem motivado ações ambientais, tanto em nível local como em nível global. Por exemplo, a poluição por mercúrio é uma das questões tratadas pela UNEP desde 2003; esta organização é responsável por negociações e parcerias entre o governo de diversos países, com o objetivo de proteger a saúde humana e o meio ambiente da liberação do mercúrio, pela minimização das emissões antropogênicas em todo o mundo (UNEP, 2002). Campanhas de conscientização são promovidas por organizações como o Grupo de Trabalho Mercúrio Zero (*Zero Mercury Working Group*), que une diversas organizações não-governamentais com o objetivo de abolir o uso do mercúrio em produtos e processos (ACPO, 2002).

Com este mesmo objetivo, limites mais restritos para emissões de mercúrio têm sido estabelecidos pelas agências de proteção ambiental de diferentes países na Europa e na América do Norte. Em 2012, a U.S. EPA estabeleceu novos padrões para emissões,

na forma da regra *Mercury and Air Toxics Standards*. Esta regra estabelece limites rígidos para mercúrio e outros compostos tóxicos de plantas de energia com base na queima de carvão (U.S. EPA, 2012). Maiores restrições aos limites ocasionam a redução das emissões de mercúrio por estas regiões. Entretanto, houve um aumento nas emissões de outros países, tais como a China (UNEP, 2011).

Na Figura 2.2, pode-se observar como as emissões antropogênicas de mercúrio estão distribuídas mundialmente. Países da Ásia, como a China, a Coreia e a Índia têm a combustão de carvão como base da sua matriz energética, de maneira que se pode supor que as plantas de fornecimento de energia são as principais responsáveis pelas emissões de mercúrio nestes países.



**Figura 2.2-** Distribuição global das emissões de mercúrio antropogênico para o ar em 2005 (Adaptado de UNEP, 2008)

As atividades de mineração de ouro artesanal e de pequena escala (ASGM) envolvem aproximadamente 200 mil trabalhadores no Brasil e são a principal fonte antropogênica de mercúrio para o meio ambiente neste país e em outros países em desenvolvimento como a Colômbia e a Indonésia. A má gestão destas atividades é comum em países em desenvolvimento e a causa não é a falta de regulamentos. O que ocorre é que estes regulamentos não estão integrados. Os aspectos práticos dos regulamentos e das políticas ambientais do Brasil dependem de uma complexa estrutura política, composta por diferentes órgãos a nível nacional, regional e local: o SISNAMA, o MMA, o CONAMA e o IBAMA, relacionados ao meio ambiente, e o MME, a SMM

e o DNPM e a CPRM, relacionados à mineração. Além das leis não consolidadas, outros problemas como a fiscalização dificultada em regiões remotas e a situação dos garimpeiros (a ilegalidade, a pobreza e falta de conhecimento) aumentam os riscos de os garimpeiros e a população que vive em torno das minas se contaminarem com mercúrio (SOUSA *et al.*, 2011, UNEP, 2008).

Muitos estudos a respeito de contaminação por mercúrio são conduzidos no Brasil, relacionados à questão ambiental, à questão de saúde e também revisões a respeito da toxicologia do mercúrio. No entanto, são raros os estudos relacionados a avanços tecnológicos, como novos métodos analíticos e processos para remoção e controle de emissões de mercúrio para o meio ambiente.

## **2.2 As tecnologias para remoção de mercúrio gasoso**

O mercúrio presente em correntes gasosas pode ser encontrado nas suas três formas clássicas: metálico ou elementar ( $\text{Hg}^0$ ), oxidado ( $\text{Hg}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ) e particulado ( $\text{Hg}^p$ ).  $\text{Hg}^0$  é a principal forma emitida para a atmosfera (PACYNA E PACYNA, 2002). Dispositivos comuns de controle de poluição de ar por via úmida, muito utilizados para remoção de mercúrio iônico, não são eficientes para remoção de  $\text{Hg}^0$ , devido às suas especificidades (LIU *et al.*, 2010, REN *et al.*, 2007).

O processo mais citado na literatura para remoção de mercúrio nesta especificação é a adsorção. O processo de adsorção tem sido extensivamente usado ao longo das últimas décadas para a remoção de mercúrio presente em correntes gasosas. De acordo com BUTT (2003), adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface. Quando as moléculas se aproximam da superfície pela atração de van der Waals, o processo é chamado de fisissorção. Se a energia de adsorção tem a mesma magnitude da energia de ligações químicas, o processo é chamado de quimissorção.

O uso de carvão ativado (AC) como adsorvente é citado na literatura como uma tecnologia potencial para remoção de mercúrio em fase gasosa, como no trabalho de SKODRAS *et al.* (2008). YANG *et al.* (2007), que apresentaram uma revisão dos diferentes adsorventes para remoção de mercúrio de gases de combustão de carvão, utilizando a tecnologia de injeção de adsorventes na própria corrente gasosa, dentre eles o AC. Também nesta revisão são citados outros adsorventes, como zeólitas, coque e adsorventes cálcicos, os quais apresentam eficiências de remoção similares às do AC.

A impregnação com os halogênios cloro, bromo e iodo é citada muitas vezes na literatura como uma forma de aumentar a capacidade de remoção de  $\text{Hg}^0$  por AC (HSI

AND E CHEN, 2012, SASMAZ *et al.*, 2012, TAN *et al.*, 2012, WADE *et al.*, 2012, HU *et al.*, 2009, LEE *et al.*, 2004, ZENG *et al.*, 2004), pois apesar do AC apresentar a vantagem de ser mais barato que a maioria dos outros adsorventes, eles têm baixa capacidade para adsorção de  $\text{Hg}^0$ . ZENG *et al.* (2004) e HU *et al.* (2009) mostraram que o AC submetido à ativação química com  $\text{ZnCl}_2$  apresenta elevada capacidade de adsorção de  $\text{Hg}^0$ .

O aumento da capacidade de adsorção do AC modificado para o AC, devido à formação de sítios ativos com maior afinidade pelo mercúrio, é explicado por HU *et al.* (2009) como uma mudança do mecanismo de reação de fisissorção para quimissorção. Estes autores verificaram que o AC modificado com cloro perde sua capacidade de adsorção quando é tratado a temperaturas muito elevadas, devido à inativação dos sítios químicos obtidos no processo de ativação. Neste mesmo trabalho foi proposto um mecanismo para a quimissorção do mercúrio, através de uma reação de oxidação do  $\text{Hg}^0$  com os sítios reativos da superfície.

O mesmo mecanismo foi confirmado por TAN *et al.* (2012), utilizando diferentes tipos de carvão de bambu modificados com  $\text{ZnCl}_2$ . A energia de dessorção, calculada a partir dos resultados da TPD, foi maior que o calor de sublimação do mercúrio e houve um aumento na energia de dessorção quando a adsorção foi realizada em temperaturas maiores, comprovando ocorrência de outro mecanismo que não o da fisissorção. SASMAZ *et al.* (2012) investigaram a adsorção de  $\text{Hg}^0$  em AC modificado com bromo e a presença de  $\text{Hg}^{2+}$  no sólido ao final do processo indicou a ocorrência de um processo reacional.

É importante ressaltar que, mesmo com tratamentos diferenciados, adsorventes com base em AC têm capacidade de remoção aceitáveis somente em baixas temperaturas e elevadas razões C/Hg (SASMAZ *et al.*, 2012, SCALA *et al.*, 2011). Assim, outros adsorventes são testados e comparados a estes adsorventes, visando o desenvolvimento de sólidos mais eficientes.

Um exemplo são os adsorventes baseados em óxidos. SCALA *et al.* (2011) estudaram alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) impregnada com óxido de manganês ( $\text{MnO}_x$ ) como adsorvente de  $\text{Hg}^0$  proveniente de gases de combustão. Além da maior capacidade de adsorção em relação aos adsorventes com base em AC, o adsorvente apresenta capacidade de regeneração para repetidos ciclos, em temperaturas maiores que as temperaturas em que adsorventes com base em AC perdem a propriedade de regeneração. Neste trabalho é proposto um mecanismo de quimissorção, com formação

de Hg-MnO<sub>x</sub> e, concomitantemente, a formação de uma fase mista de MnHgO<sub>x</sub> em temperaturas e tempos maiores.

Um estudo teórico da adsorção de mercúrio elementar de gases de combustão com óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi realizado por GUO *et al.* (2010), no qual foi proposto um mecanismo com existência de dois tipos de sítio. O sítio com maior exposição do ferro permitiria a amalgamação do mercúrio, que confere maior fixação do Hg ao adsorvente.

BALTRUS *et al.* (2010), utilizaram paládio (Pd) depositado em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para a remoção simultânea de arsênio (AsH<sub>3</sub>) e mercúrio elementar (Hg<sup>0</sup>), visto que esta ocorrência é comum em gases combustíveis. Temperaturas elevadas favorecem a adsorção de arsênio, com a formação de uma nova fase de As<sub>3</sub>Pd<sub>8</sub>, mas causam efeito contrário na adsorção de mercúrio. Quando a corrente contém os dois componentes, verifica-se adsorção preferencial do arsênio sobre o mercúrio. Já na presença de H<sub>2</sub>S, verificou-se que a adsorção de mercúrio é favorecida.

Numa avaliação comparativa, óxidos de metais de transição (TAN *et al.*, 2012, , SCALA *et al.*, 2011, GUO *et al.*, 2010), metais nobres suportados em óxidos (BALTRUS *et al.*, 2010) e sulfetos de metais (COULING *et al.*, 2012) apresentam melhor desempenho, com relação à capacidade de regeneração e à capacidade de adsorção do sólido. O valor da capacidade de adsorção, quantidade de mercúrio que pode ser removida em função da massa de adsorvente, é dependente das características do sólido (SKODRAS *et al.*, 2008, YANG *et al.*, 2007) e das condições experimentais, como temperatura do reator e concentração do adsorbato na corrente de fluido que se deseja purificar (ZENG *et al.*, 2004).

A Tabela 2.1 mostra os valores de capacidade de adsorção total de alguns adsorventes utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de mercúrio gasoso. É importante notar que estes valores não podem ser comparados diretamente entre si, uma vez que existem diferenças expressivas nas condições experimentais (temperatura e concentração inicial de mercúrio na corrente gasosa).

**Tabela 2.1-** Características de adsorventes estudados na literatura

Adsorvente	Característica	T(°C)	C inicial de Hg <sup>0</sup> (ng.ml <sup>-1</sup> )	Capacidade de adsorção (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
NORIT FDG	AC Comercial	107	20-80	3*	YANG <i>et al.</i> , 2007
Calgon F400	AC Comercial	50	0,35	1	SKODRAS <i>et al.</i> , 2008
I-AC	Impregnação com KI	140	300	0,848	LEE <i>et al.</i> , 2004
Cl-AC	Impregnação com Cl	80	300	0,646	LEE <i>et al.</i> , 2004
MnO <sub>x</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>x</sub> 12% p/p	160	50-250	3,7	SCALA <i>et al.</i> , 2011
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd 10% p/p	204	180	2,6	BALTRUS <i>et al.</i> , 2010

\*Presença de HCl no gás transportador

Outra característica importante na escolha de um adsorvente é a capacidade de fixação, cujo critério de escolha depende do objetivo da separação. Quando se trabalha com a concepção de adsorventes regeneráveis, é desejável que o adsorbato possa ser recuperado ao final do processo, o que é normalmente feito pela elevação da temperatura e, conseqüentemente, pela dessorção do adsorbato (YANG *et al.*, 2007). No entanto, a preocupação com a reemissão de um contaminante torna desejáveis os sólidos capazes de imobilizar o mercúrio mesmo após a disposição do resíduo final (SALIM E RESENDE, 2011). As características específicas do mercúrio, que o tornam especialmente perigoso, fazem com que esta última seja a abordagem adotada no estudo do sólido utilizado neste trabalho, com relação à fixação deste poluente.

### 2.3 O mercúrio no gás natural

O mercúrio no gás natural é um caso particular de contaminação e que merece atenção especial devido às elevadas quantidades processadas deste combustível. O gás natural é abundante e apresenta menor custo e impacto ambiental frente a outros combustíveis fósseis (LACERDA *et al.*, 2007, RYZHOV *et al.*, 2003); é também uma matéria-prima muito importante para a indústria química, o que justifica o crescimento do seu consumo nos últimos anos.



Registra-se uma variabilidade espacial e temporal significativa na presença de mercúrio neste combustível, o que torna difícil tanto o controle de sua emissão quanto o próprio monitoramento da especiação. São encontradas na literatura medições da concentração de mercúrio no gás natural em nível local. No entanto, isto não é suficiente para que se tenha a caracterização da especiação e da concentração de mercúrio em nível global e como uma função do tempo (SHAFAWI *et al.*, 1999). As variações resultam das mudanças de pressão e da ação mecânica causada pela evacuação do gás, ou mesmo de origem natural, que influenciam o equilíbrio entre as diferentes fases de mercúrio em um poço (fases gasosa, adsorvida e preenchendo os poros das rochas) (LACERDA *et al.*, 2007; WILHELM E BLOOM, 2000).

De acordo SHAFAWI *et al.* (1999), típicas concentrações de mercúrio no gás natural no poço estão na faixa de 1-200 ng.L<sup>-1</sup>. O monitoramento do gás natural transportado da Bolívia para o Brasil através do gasoduto GASBOL, realizado pela PETROBRÁS, mostrou que concentrações de mercúrio estão na faixa de 0,14-0,38 ng.L<sup>-1</sup> (LACERDA *et al.*, 2007). Segundo este estudo, a espécie presente em maior quantidade no gás natural é o Hg<sup>0</sup>, espécie esta de difícil remoção, conforme discutido na seção anterior. Adicionalmente, muitos adsorventes não são capazes de remover eficientemente as pequenas quantidades de mercúrio presentes no gás natural.

A presença de mercúrio no gás natural é uma questão relevante, não somente pela possibilidade de ser uma fonte importante de mercúrio para o meio ambiente, mas também devido aos riscos associados com a exposição ocupacional em unidades industriais, com a possibilidade de afetar estruturas e equipamentos por corrosão e com a contaminação de matérias-primas e catalisadores. Assim, é conveniente o desenvolvimento de tecnologias para remoção de mercúrio proveniente de correntes gasosas e, mais especificamente, capazes de remover as baixas quantidades de mercúrio presentes no gás natural.

## **2.4 O sólido adsorvente**

O Laboratório do GRIFIT do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ tem trabalhado no desenvolvimento de sólidos com base em fosfatos, as hidroxiapatitas (HAp), para a remoção de mercúrio de efluentes líquidos e do petróleo. São encontrados na literatura outros estudos nos quais estes sólidos são usados como adsorventes de cátions de metais pesados, como os trabalhos de MOBASHERPOUR *et al.* (2012) e

SANDRINE *et al.* (2007) e em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo ( SALIM E RESENDE, 2011, SALIM *et al.*, 2009, REIS, 2008).

Minerais compostos por fosfatos, arsenatos e vanadatos de cálcio, bário, cádmio, magnésio, chumbo e estrôncio, acrescidos de um radical monovalente de cloro, flúor ou hidroxila, são conhecidos como apatitas. São constituintes secundários de muitas rochas ígneas e metamórficas e podem ser usados como fonte de fosfato para fertilizantes e indústrias químicas (REIS, 2008).

A HAp é um tipo de fosfato, de fórmula geral  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  [ $0 \leq x \leq 1$ ]; quando o valor de x da sua fórmula geral é zero, a HAp é chamada de estequiométrica (FARIA *et al.*, 2008, REIS, 2008). As HAp sintéticas podem apresentar diferentes propriedades dependendo de sua estequiometria e devido à possível substituição aniônica/catiônica, mesmo apresentando composições químicas muito semelhantes (RESENDE *et al.*, 2006). A razão molar Ca/P da HAp pode variar de 1,5 a 1,67, sendo que o valor máximo é o correspondente às HAp estequiométricas (Ca/P=1,67) (FARIA *et al.*, 2008).

Com a possibilidade de controle da estequiometria e da substituição de íons, a hidroxiapatita torna-se muito interessante para o desenvolvimento de sólidos com propriedades específicas. Por exemplo, FARIA *et al.* (2008), estudaram as características superficiais de dois tipos de HAp modificadas, uma preparada pelo método de troca iônica (troca do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  pelo cátion  $\text{Zn}^{2+}$ ) e outra preparada pelo método de deposição (deposição de ZnO na superfície da HAp), em relação ao seu desempenho como catalisador na produção de  $\text{H}_2$ .

A proposta do GRIFIT para remoção de mercúrio de efluentes aquosos e correntes gasosas envolve o desenvolvimento de um adsorvente com elevada capacidade para a fixação do mercúrio. De acordo com o trabalho de REIS (2008), para o caso do mercúrio iônico, a modificação da hidroxiapatita com cobre e sulfeto de cobre leva a elevadas capacidades de remoção e fixação. Conforme SALIM E RESENDE (2011) a modificação da hidroxiapatita com sulfeto de cobre tem efeito semelhante na remoção de mercúrio gasoso.

A afinidade do mercúrio com o enxofre é observada na própria natureza, visto que o cinábrio ( $\text{HgS}$ ) é principal fonte natural de mercúrio para o meio ambiente. A precipitação com sulfeto é um método muito utilizado para remoção de mercúrio iônico de efluentes aquosos. No caso de remoção de mercúrio de resíduos sólidos, a imobilização *in situ* é uma tecnologia muito utilizada, sendo o enxofre utilizado para

precipitar o mercúrio na forma de sulfeto  $\text{HgS}_{(s)}$ . Nesta forma, o mercúrio é potencialmente menos perigoso devido a menor reatividade e solubilidade (WANG *et al.*, 2012).

Adsorventes capazes de imobilização efetiva de mercúrio na presença de enxofre também são mencionados na literatura. KIM *et al.* (2012) verificaram que, na remoção de mercúrio de soluções aquosas por carvão ativado coberto com polisulfeto polimérico, a imobilização do mercúrio está associada com um mecanismo reacional mediado pela difusão intra-partícula. Através de análises espectroscópicas, os autores verificaram que o mercúrio presente no interior das partículas de sólido ao final do processo está principalmente na forma de  $\text{HgS}$ , indicando que a migração para o transporte intra-partícula envolve uma reação química do mercúrio com o sólido.

Como observado por BALTRUS *et al.* (2010), o enxofre é um elemento que apresenta elevada afinidade também com  $\text{Hg}^0$ . Também foi ressaltado por YANG *et al.* (2007) que gases ácidos, dentre eles o  $\text{H}_2\text{S}$ , aumentam a adsorção do  $\text{Hg}^0$  em AC. REN *et al.* (2009) observaram as características da sorção de mercúrio gasoso por adsorventes baseados em cálcio e utilizados para controle da emissão de  $\text{SO}_2$ . Foi notado que a presença deste composto aumenta a eficiência de remoção de mercúrio em 15-20% em todos os adsorventes com base em ACs testados. Temperaturas elevadas também favorecem esta remoção. Os resultados indicam que o  $\text{SO}_2$  reage com o adsorvente, levando ao aparecimento de sítios ativos para oxidação de  $\text{Hg}^0$  para  $\text{Hg}^{2+}$  na superfície do sólido. WANG *et al.* (2013) propuseram a remoção simultânea de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{Hg}^0$  de gás natural simulado, utilizando adsorventes com base em óxido de ferro. Segundo os autores, o ferro na superfície é capaz de reagir com o  $\text{H}_2\text{S}$  para formar  $\text{FeS}_x$  e  $\text{S}^0$ . Estes por sua vez removem o  $\text{Hg}^0$  do gás, formando compostos estáveis. O mesmo adsorvente, depois de submetido a diversos ciclos de dessulfurização de gás natural, também apresenta uma elevada eficiência para remoção de  $\text{Hg}^0$  do gás natural.

GRAYDON *et al.* (2009) realizaram um estudo para confirmar a estabilidade do mercúrio em carvão ativado impregnado com enxofre. Foi utilizado o método padrão TCLP, para verificar a estabilidade de materiais perigosos em resíduos sólidos. Este método impõe um limite de 0,2 ppm de Hg no lixiviado e estabelece um protocolo de lixiviação sequencial para determinar as fases de Hg presentes, através do uso de lixiviantes progressivamente mais agressivos. Os resultados mostraram baixas concentrações de mercúrio no lixiviado, presença de mercúrio adsorvido e também uma nova fase de sulfeto de mercúrio.

O sólido desenvolvido no laboratório do GRIFIT, quando submetido a testes de lixiviação e estabilidade térmica, mostrou elevada capacidade de fixação do mercúrio. Apenas 0,52 % da quantidade em massa do mercúrio presente no sólido é liberada após múltiplas extrações com água (495 h) e, ao submeter-se o sólido a uma corrente gasosa a 60°C (10 h), o mercúrio não foi detectado na corrente de saída (SALIM E RESENDE, 2011). Os resultados comprovam a estabilização do mercúrio pelo sólido após sua remoção de correntes gasosas.

Com base em todos estes estudos, a imobilização do mercúrio nos sólidos citados está associada à presença de enxofre em sua estrutura. No caso específico do sólido desenvolvido pelo GRIFIT, esta imobilização também está relacionada com a estrutura do sólido. Os átomos de cálcio, os grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  e os grupos  $\text{OH}^-$  da HAp se apresentam em arranjos cristalográficos de forma que a estrutura da HAp é uma rede cristalina complexa. Quando ocorre a modificação com cobre, este átomo pode adsorver na superfície deste sólido, penetrar em sua estrutura cristalina ou mesmo substituir os átomos de cálcio da própria estrutura. Ou seja, após a sulfetação, os sítios existentes para a remoção do mercúrio podem estar disponíveis em todo o volume do sólido, e não apenas na superfície, como é o caso dos adsorventes citados anteriormente.

Ainda assim, é muito importante o conhecimento dos principais fenômenos envolvidos no processo, a fim de testar a já comprovada capacidade de fixação do mercúrio por este sólido. A modelagem matemática destes fenômenos, ao ser confrontada com os dados experimentais, pode esclarecer muitos aspectos ainda desconhecidos deste processo.

## **2.5 A modelagem de processos adsortivos**

As diferenças existentes entre os sistemas de adsorção e, conseqüentemente, na sua modelagem, estão relacionadas basicamente às variações na forma da relação de equilíbrio e à complexidade do sistema. As relações de equilíbrio envolvem o tipo de isoterma de adsorção e o tipo de modelo cinético, em relação à transferência de massa. A complexidade do sistema depende de qual o tipo de processo dinâmico que está sendo estudado, bem como suas características intrínsecas, por exemplo, se o processo pode ser considerado isotérmico e qual a concentração de adsorbato na corrente (RUTHVEN, 1984).

### 2.5.1 Relações de equilíbrio

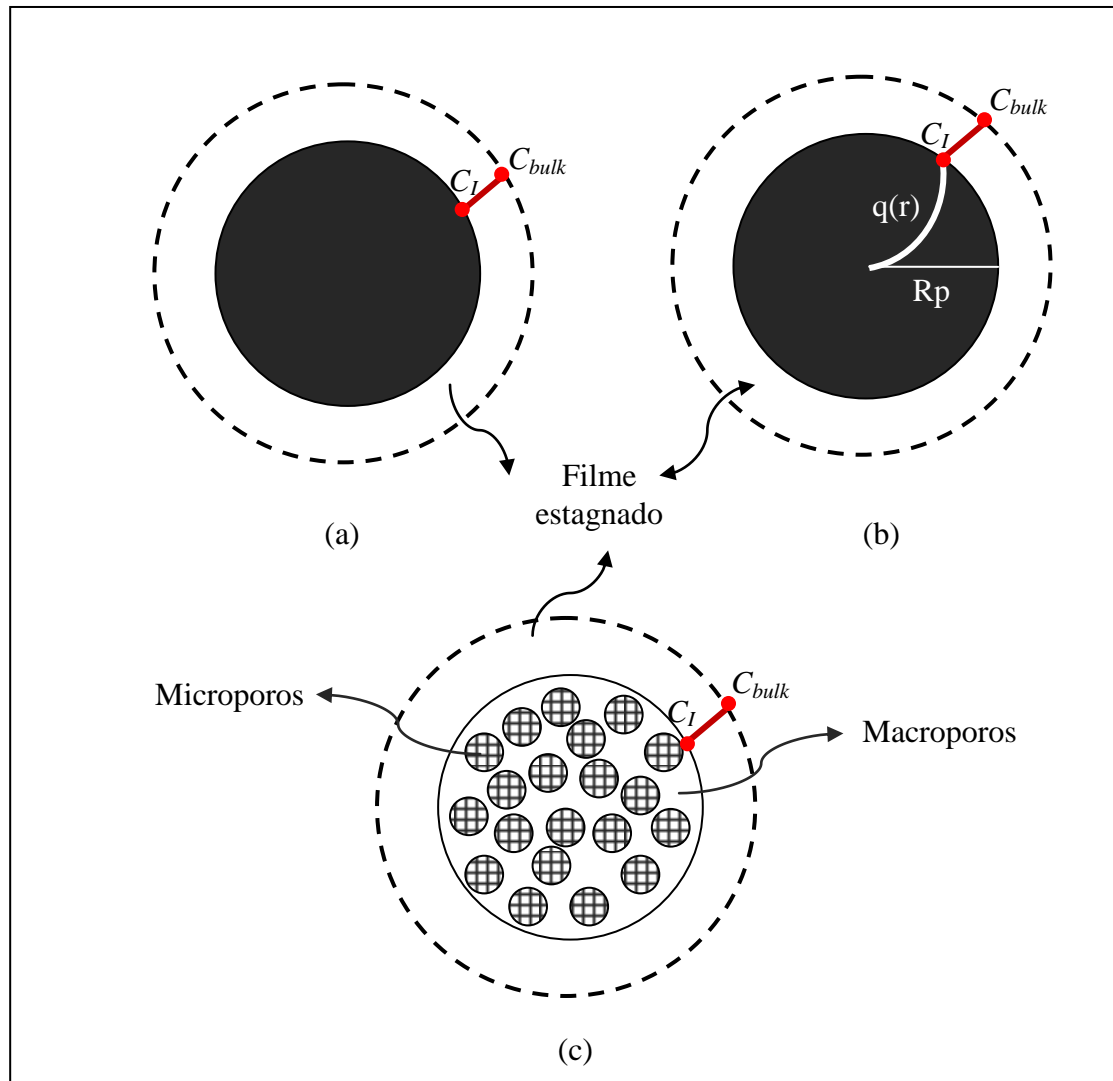
As equações de equilíbrio envolvem a relação entre a fase fluida e a fase adsorvida (ANDRADE, 1986). O caso mais simples supõe que não haja resistência à transferência de massa na fase sólida, de forma que haja um equilíbrio termodinâmico instantâneo em todos os pontos do sistema (COONEY, 1999). Neste caso, a concentração média no sólido é função exclusiva da concentração do fluido e pode ser descrito somente pela isoterma de adsorção.

Existem diferentes modelos para as isotermas de adsorção. A isoterma de Henry é análoga à situação limite do comportamento de gases em líquidos e é utilizada quando a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e a concentração do adsorbato é baixa (baixa cobertura), de forma que não há interações adsorbato-adsorbato. A isoterma de Langmuir pode ser deduzida igualando-se as taxas de adsorção e de dessorção, considerando que a adsorção ocorre em sítios localizados, que cada sítio adsorve uma molécula, que todos os sítios são iguais em termos de energia e que as moléculas adsorvidas não interagem entre si. Já a isoterma de Fowler considera as interações adsorbato-adsorbato, propondo uma correção do tipo exponencial sobre a constante de Langmuir. Tanto a isoterma de Langmuir quanto a isoterma de Fowler tem uma forma monocomponente que pode também ser estendida para multicomponente (ANDRADE, 1986). Existem ainda outras formas de isotermas, tais como isoterma de Freundlich, equação empírica utilizada em processos que envolvem adsorção física.

Se houver resistência à transferência de massa em nível de partícula, esta pode ser externa ou interna à partícula do sólido. Qualquer um destes mecanismos de transferência de massa pode ser o mecanismo controlador do processo: difusão através do filme externo à partícula, difusão na superfície do sólido, difusão nos poros (macroporos e microporos) ou uma combinação destes (YANG, 1997). A Figura 2.3 mostra esquematicamente diferentes abordagens para modelos cinéticos que envolvem a resistência à transferência de massa.

Em relação à transferência de massa externa à partícula, a abordagem mais comum é considerar que a taxa de transferência entre o fluido e a superfície é limitada por um filme adjacente à superfície, como uma película envolvendo a partícula, conforme mostrado na Figura 2.3 (a). Esta taxa é definida de acordo com a lei linear de Fick, cuja força motriz é a diferença de concentração entre o seio da fase ( $C_{bulk}$ ) e a interface fluido/sólido ( $C_f$ ) e envolve uma constante denominada coeficiente de filme

$k_f$  e a espessura do filme, de acordo com a equação LDF. A espessura do filme é fortemente dependente do grau de agitação do sistema: quanto maior a agitação, menor a espessura do filme e, conseqüentemente, menor a resistência à transferência de massa (COONEY, 1999).



**Figura 2.3-** Representação esquemática de modelos que combinam diferentes mecanismos de transferência de massa. (a) Modelo LDF para filme externo, adaptado de COONEY (1999), (b) Modelo de Rosen, adaptado de ANDRADE (1986) e (c) Modelo de Garg e Ruthven, adaptado de ANDRADE (1986)

Modelos que combinam os diferentes mecanismos de transferência de massa também são encontrados na literatura. O modelo de Rosen, por exemplo, combina o modelo de filme e uma resistência intraparticular difusiva, para a qual a concentração no interior da partícula  $q(r)$  é dada pela segunda lei de Fick da difusão em coordenadas

esféricas, conforme mostrado na Figura 2.3 (b). Este modelo é restrito para adsorção monocomponente e para isotermas lineares (ANDRADE, 1986).

Já o modelo de Garg e Ruthven é utilizado para partículas que possuem estrutura porosa bidispersa: suas partículas são consideradas esféricas e são compostas por cristais microporosos, também considerados esféricos, como pode ser visualizado na Figura 2.3 (c). A transferência de massa no interior deste tipo de partícula normalmente é por difusão molecular, tanto nos macroporos (interstícios entre os cristais) quanto nos microporos cristalinos [51, 54]. Neste caso, o processo é governado por três resistências difusivas: difusão no filme líquido, difusão através dos macroporos da partícula e difusão através dos microporos da estrutura cristalina (ANDRADE, 1986).

Os modelos de partícula (modelos microscópicos) são necessários na modelagem de um sistema dinâmico (modelos macroscópicos). Estes modelos estão intrinsecamente ligados entre si e o vínculo entre eles é comumente identificado pelo termo de acúmulo na fase sólida ( $d\bar{q}/dt$ ). De acordo com GLUECKAUF (1955), existem diferentes equações de difusão empíricas para a taxa de mudança da concentração média no sólido  $d\bar{q}/dt$  como uma função da concentração média no sólido  $\bar{q}$  e da concentração na superfície  $q_{Rp}$ . Um modelo simples é mostrado na Equação 2.1, que é chamado de equação LDF para a difusão intrapartícula, onde  $k_s$  é o coeficiente efetivo de transferência de massa na fase sólida. Outros modelos muito utilizados são mostrados das Equações 2.2 e 2.3.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s \cdot (q_{Rp} - \bar{q}) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 \cdot D}{Rp^2} \cdot (q_{Rp} - \bar{q}) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\pi^2 \cdot D}{Rp^2} \cdot \frac{(q_{Rp}^2 - \bar{q}^2)}{2 \cdot \bar{q}} \quad (2.3)$$

Segundo YAO E TIEN (1993), a Equação 2.2 é o próprio modelo LDF estabelecido pela utilização de um perfil parabólico para a concentração no interior da partícula esférica do sólido e da condição de simetria no interior desta partícula, onde  $D$  representa a difusividade no interior da partícula do sólido (YANG, 1997). Já a Equação

2.3 é um tipo de solução não-linear, neste caso quadrática, também chamada de solução QDF (YAO E TIEN, 1993) ou equação de Vermeulen (GLUECAUFF, 1955 ).

#### 2.5.2 Dinâmica dos processos

A modelagem de sistemas dinâmicos de adsorção envolve o conhecimento das relações de equilíbrio e da dinâmica do fluido (PERRY, 1997, RUTHVEN, 1984). Estes processos podem ser conduzidos em sistemas do tipo batelada ou contínuo.

Adsorção em batelada é um sistema simples, comum em sistemas de tratamento de efluentes aquosos, em que o sólido é colocado em contato com o líquido sob agitação constante por um determinado tempo. As informações obtidas neste tipo de sistema podem ser usadas na modelagem e no projeto de outro tipo de sistema dinâmico: a adsorção em leito fixo contínuo. Exemplos destas informações são os coeficientes de difusão intrapartícula e as constantes da isoterma de adsorção (COONEY, 1999).

Em um leito fixo de adsorção, o fluido contendo o adsorbato percola um leito fixo poroso preenchido com o sólido, o qual tem capacidade de diminuir a concentração do adsorbato no fluido. O caso mais simples envolve uma adsorção monocomponente em um sistema isotérmico: a resposta para uma perturbação na composição de alimentação deste sistema envolve uma frente ou onda de adsorção que atravessa o leito com uma velocidade que depende das relações de equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

Os modelos que descrevem o comportamento dinâmico de sistemas onde ocorre o processo de adsorção apresentam muitas variações ( RUTHVEN *et al.*, 1994, McCABE, 1985, RUTHVEN, 1984). ANDRADE (1986) discorre em seu trabalho a respeito de diferentes modelos para as isotermas de adsorção, modelos a nível microscópico e modelos para sistemas macroscópicos (dinâmicos) existentes na literatura.

Para a fase líquida, diferentes modelos para a adsorção foram discutidos por COONEY (1999), no tratamento de efluentes aquosos. As diferenças entre os modelos resultam de hipóteses que melhor descrevem cada processo, tais como a hipótese de equilíbrio ou não-equilíbrio, a consideração ou não da dispersão axial ao longo do leito, o tipo de lei da taxa considerado para o caso do não-equilíbrio e o tipo de isoterma que caracteriza o sistema.

A modelagem para processos de separações de gases via processo de adsorção envolve o equilíbrio entre a fase fluida e a fase adsorvida, descrito pelas isotermas de



adsorção, a transferência de massa através do sólido e um balanço de material através do leito fixo poroso contendo o adsorvente, conforme discutido por YANG (1997).

Na literatura, são encontrados muitos estudos envolvendo a modelagem e a estimação de parâmetros para processos de remoção de contaminantes pela sua adsorção em um leito fixo. A redução de emissões de CO<sub>2</sub>, por exemplo, motiva estudos como o de DANTAS *et al.* (2011), para processos de separação de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> utilizando AC como adsorvente. O modelo apresentado por estes autores representa um leito que é considerado axialmente disperso; a transferência de massa na fase sólida é descrita pelo modelo LDF, considerando os balanços de energia e de momento. Semelhante estudo foi realizado por WON *et al.* (2012), para separação da mesma mistura em uma zeólita 13X. Estes estudos auxiliam no entendimento dos fenômenos envolvidos e podem servir como base para o *scale-up* do processo.

### 2.5.3 Estimação de parâmetros

Estimação de parâmetros é a inferência dos valores que não podem ser medidos nem avaliados *a priori*, pela comparação entre os dados experimentais e do modelo em questão. Este procedimento obedece à premissa de manter conectadas as componentes experimentais e teóricas em um procedimento científico (SCHWAAB *et al.*, 2008).

O procedimento de otimização para a estimação de parâmetros de um modelo consiste em fornecer diferentes valores para os parâmetros desconhecidos, até que as predições do modelo sejam as mais próximas possíveis dos dados experimentais. A métrica usada neste procedimento deve ser uma função capaz de medir esta distância entre os valores calculados pelo modelo e os próprios valores experimentais. Esta métrica, também chamada de função objetivo, deve ser escolhida de acordo com o problema em específico (SCHWAAB E PINTO, 1997).

Para este procedimento, diferentes técnicas são encontradas na literatura: métodos determinísticos, estocásticos e híbridos destes. Métodos determinísticos, como o método de Newton e suas variantes, apresentam a vantagem de fornecer uma rápida convergência para os valores dos parâmetros; no entanto, se não houver uma boa aproximação para os valores iniciais, se existirem pontos máximos ou mínimos locais, o ponto ótimo global pode não ser encontrado. Métodos estocásticos (ou heurísticos) aumentam as chances de o ponto ótimo global seja encontrado, independente dos valores iniciais fornecidos. Estes métodos não requerem o cálculo das derivadas na função objetivo; no entanto, um grande número de avaliações da função objetivo é

necessário. Métodos híbridos destes dois tipos também são utilizados, agrupando as vantagens de ambos.

De acordo com SCHWAAB e PINTO (1997), o procedimento de estimação de parâmetros não acaba com a otimização; uma avaliação estatística dos parâmetros é ainda importante. A construção da região de confiança pode ser feita utilizando-se as distribuições *Chi-Quadrado* ou *F de Fisher*, com a hipótese de distribuição normal para os erros paramétricos. Esta avaliação permite a determinação do conjunto de valores possíveis para os parâmetros, os quais são capazes de descrever o processo com a mesma confiança dos valores que levam a função objetivo ao seu mínimo.

#### 2.5.4 A modelagem e o mercúrio no meio ambiente

O panorama atual das pesquisas sobre mercúrio mostra a modelagem matemática sendo utilizada em diferentes tipos de estudos, como a predição da especiação de mercúrio em gases oriundos da queima de carvão (GHAREBAGHI *et al.*, 2011, ZHAO *et al.*, 2010), a estimativa da quantidade de mercúrio emitida por determinada fonte (STRODE *et al.*, 2009), a caracterização da distribuição e do transporte do mercúrio na atmosfera ( SUBIR *et al.*, 2012, SUBIR *et al.*, 2011), a simulação da concentração de mercúrio em sistemas aquosos (FUTTER *et al.*, 2012), dentre outros.

Ainda são poucos os estudos que têm focado a modelagem dos processos envolvidos no controle das emissões de mercúrio gasoso. No trabalho de CHUNG *et al.* (2009), um modelo para adsorção simples foi proposto, o qual não foi capaz de descrever o processo de adsorção em leito fixo do mercúrio gasoso em AC. A hipótese da existência de dois tipos de sítios ativos foi, então, testada e confirmada.

Já REN *et al.* (2009) estudaram o uso de AC e cinzas como adsorventes para remoção do mercúrio em gases emitidos por uma caldeira. A modelagem envolveu o balanço de material na fase fluida e na fase adsorvida ao longo do leito e dentro das partículas de AC. Foi utilizada a isoterma de Freundlich para a adsorção e ambas as resistências à transferência de massa foram consideradas no modelo: externa e no interior da partícula de AC.

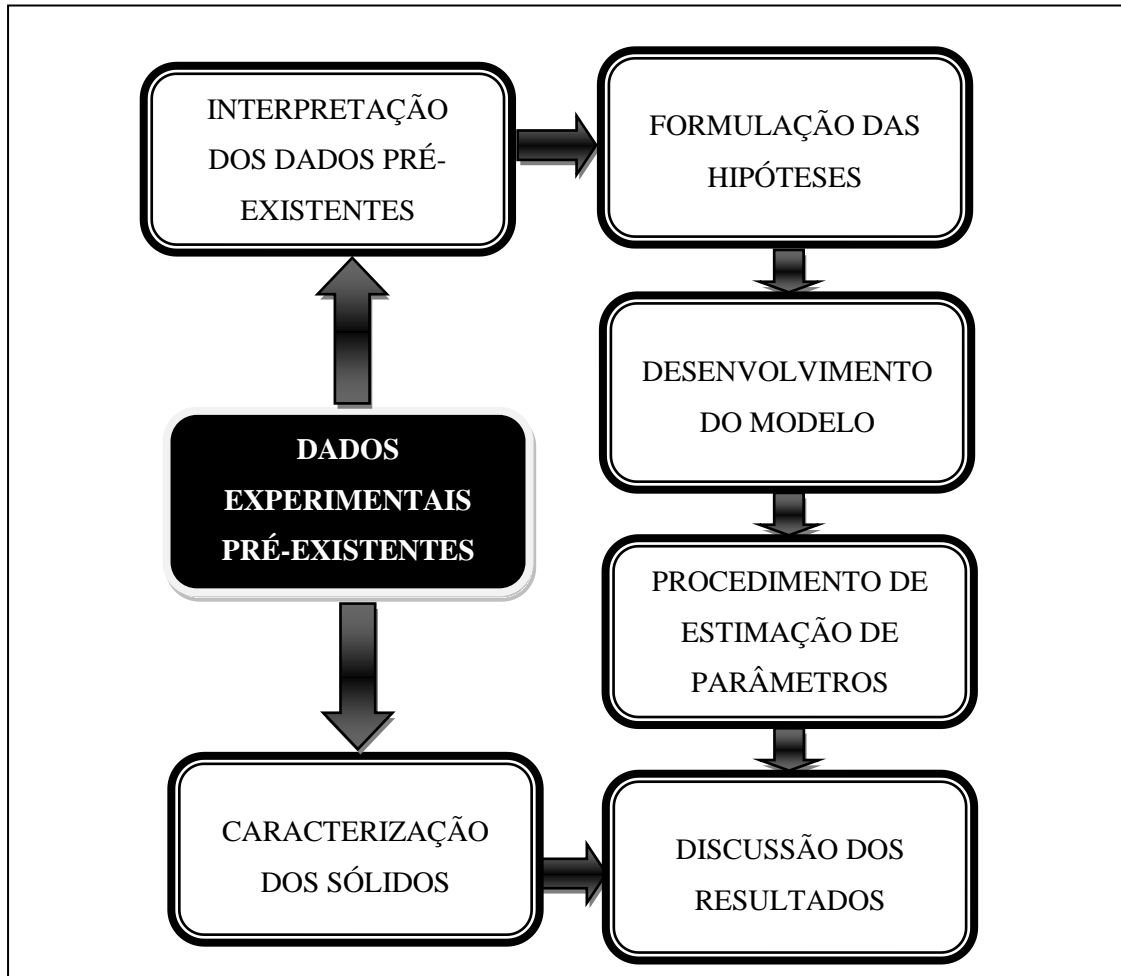
Estes estudos, bem como os trabalhos que envolvem a remoção de outros contaminantes, citados na seção 2.5.2, envolvem apenas o equilíbrio da superfície e a transferência de massa ao longo do leito, externa às partículas e no interior destas.

Nenhum destes modelos envolveu a fixação do mercúrio adicionalmente ao processo adsorptivo.

Neste contexto, o presente estudo visa a obtenção de um modelo capaz de descrever os dados experimentais para a sorção de mercúrio em HAp modificadas com sulfeto de cobre; em especial, espera-se que este modelo seja capaz de descrever a capacidade destes sólidos para fixar o mercúrio, conforme evidenciado nos estudos anteriores (SALIM E RESENDE, 2011, REIS, 2008).

### 3- Metodologia

O procedimento utilizado no desenvolvimento deste trabalho encontra-se resumido no fluxograma da Figura 3.1.



**Figura 3.1-** Fluxograma das etapas utilizadas no desenvolvimento do trabalho

Dois conjuntos de dados experimentais referentes a curvas de eluição do mercúrio foram utilizados para estimação de parâmetros, os quais foram denominados Caso 1 e Caso 2. Ambos são provenientes de testes de sorção de mercúrio para correntes gasosas com baixas concentrações de mercúrio, oriundos de trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório GRIFIT. Os dois adsorventes apresentam propriedades físico-químicas diferentes, no que se refere ao método de preparação dos sólidos, ao teor de cobre adicionado, ao valor de concentração de mercúrio na entrada do leito, à massa de sólido utilizada e ao comprimento do leito.

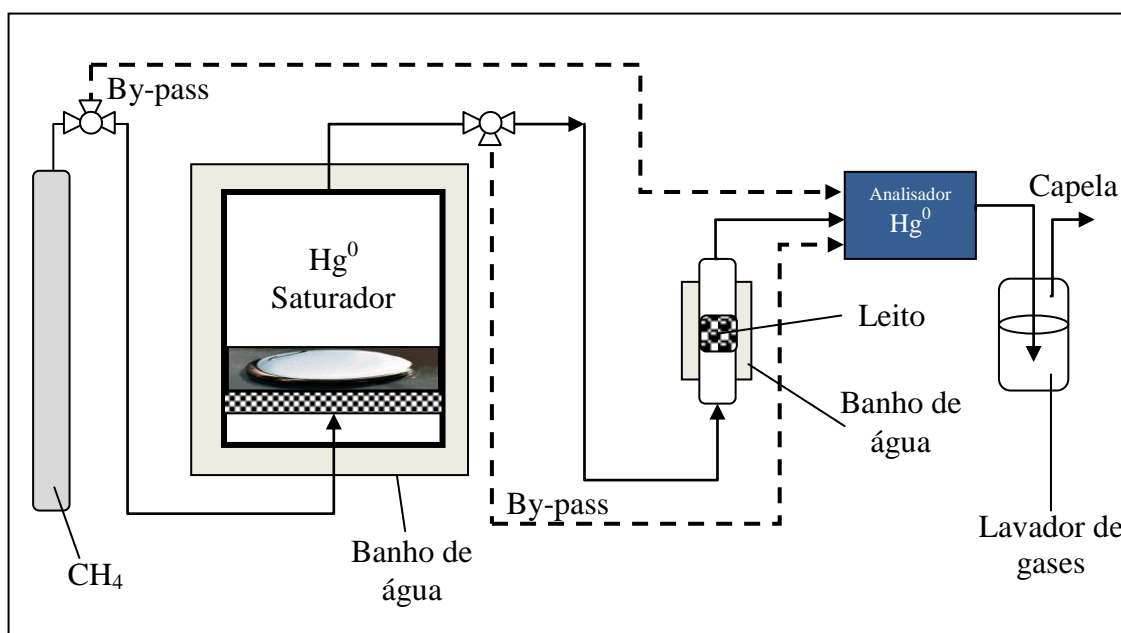
### 3.1 Interpretação dos dados experimentais pré-existent

#### 3.1.1 Preparação dos adsorventes

Para o Caso 1, a hidroxiapatita previamente preparada pelo método de precipitação, HAp(1), foi modificada com cobre através do método de troca iônica, sendo denominada HAp-Cu(1). Já no Caso 2, o cobre foi adicionado ao sólido já na etapa de preparação da hidroxiapatita, pelo método da co-precipitação, e o sólido foi denominado HAp-Cu(2). Ambos os sólidos foram submetidos a uma reação de sulfetação antes da realização dos testes de adsorção. Ao final deste procedimento, os sólidos foram denominados HAp-CuS(1) e HAp-CuS(2). O procedimento de preparação de adsorventes sulfetados a base de hidroxiapatita é descrito com mais detalhes no trabalho de REIS (2008) e na patente PI0703446-6 A2 (RESENDE *et al.*, 2009).

#### 3.1.2 Obtenção dos dados experimentais

Um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realização dos testes de adsorção pode ser visualizado na Figura 3.2. O leito preenchido pelo sólido adsorvente é mantido em temperatura constante; lã de vidro é utilizada para evitar deslocamento do sólido. Uma solução de HCl é utilizada para captura de mercúrio remanescente no gás efluente.



**Figura 3.2-** Diagrama esquemático do sistema de adsorção em leito fixo

A concentração de mercúrio na entrada do leito é mantida em um valor constante pelo ajuste da temperatura do saturador e da vazão do gás de arraste que passa por ele. Um analisador de mercúrio elementar em linha é usado para monitorar a

concentração de mercúrio elementar na entrada e na saída do leito. O analisador é um espectômetro de absorção atômica Zeeman, portátil, acoplado a um reator de pirólise (RA-915+, Lumex).

Os valores de concentração de mercúrio na saída do leito são normalizados pela concentração de entrada no leito, para cada tempo em que foram realizadas as medições. Assim, obtém-se a dinâmica para remoção de mercúrio proveniente de correntes gasosas em um leito fixo poroso contendo o sólido adsorvente. Esta dinâmica é chamada de curva de ruptura ou curva de *breakthrough*.

## **3.2 Caracterização dos sólidos**

### **3.2.1 Caracterização textural**

A superfície específica dos adsorventes foi determinada pela adsorção de N<sub>2</sub> a 77K usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000. Os materiais foram submetidos a um pré-tratamento na temperatura de 200°C sob vácuo por 12 horas. Aproximadamente 0,3 g de amostra foram utilizados em cada análise. As informações obtidas com este método são usadas na determinação da área específica do sólido utilizando o método BET.

### **3.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A análise de FRX é utilizada para determinar a composição química e a razão cálcio e fósforo (Ca/P) das amostras de HAp puras e modificadas. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram utilizados em cada medição. Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo RIX 3100 com fonte de rutênio para geração de raios-X.

### **3.2.3 Difractometria de Raios-X (DRX)**

A análise de DRX foi usada na identificação estrutural dos sólidos nas diferentes etapas do estudo. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram utilizados em cada medição. Os testes foram realizados utilizando um equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, e as medidas são feitas empregando radiação CuK $\alpha$  gerada a 30 kV e 15 mA. As medidas foram feitas no intervalo de ângulo de Bragg de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem fixo de 1,2 s por passo, para as amostras anteriores à realização dos testes. Para a amostra de sólido após a remoção foi utilizado um tempo de contagem de 0,6 s a fim de se obter um difratograma com maior definição. A

identificação das fases foi realizada com auxílio do *software* JADE 5.0, utilizando os padrões do banco de dados PC-PDF.

### 3.3 Estimação de parâmetros

A definição do problema para estimação dos parâmetros desconhecidos do modelo proposto foi dividida em três etapas principais: definição da função a ser otimizada (função objetivo), definição do método utilizado no procedimento de otimização desta função e, após o procedimento de estimação, definição da avaliação estatística em relação aos parâmetros estimados.

#### 3.3.1 Definição da função objetivo

Para a definição da função objetivo, foram feitas as seguintes hipóteses:

- Hipótese 3.1- Hipótese do modelo perfeito. A única razão para o modelo não ajustar perfeitamente os dados é a existência de erros experimentais;
- Hipótese 3.2- Hipótese do experimento bem feito. Os experimentos são feitos com muito cuidado, de forma que a probabilidade de encontrar os dados experimentais é máxima;
- Hipótese 3.3- Erros normalmente distribuídos. Hipótese considerada quando não se tem informações sobre a distribuição;
- Hipótese 3.4- Não existe correlação entre os erros. Neste caso, as medidas experimentais são independentes entre si;
- Hipótese 3.5- Variância é constante. Os erros experimentais não variam de uma condição para outra.

De posse destas hipóteses, obtém-se uma função objetivo muito conhecida, a Função de Mínimos Quadrados, na forma da Equação 3.1.

$$S = \sum_{i=1}^{NE} (\Gamma_i^C - \Gamma_i^E)^2 \quad (3.1)$$

Nesta equação,  $NE$  é o número de experimentos e  $\Gamma$  é a concentração adimensional de mercúrio na saída do leite, de forma que  $\Gamma_i^E$  é a concentração medida na saída do leite normalizada pela concentração medida na entrada do leite e  $\Gamma_i^C$  é concentração na saída do leite calculada pelo modelo, também normalizada pelo valor de concentração de

entrada. Os valores de  $\Gamma_i^C$  são calculados para os mesmos valores de tempo nos quais foram coletados os dados experimentais  $\Gamma_i^E$ .

### 3.3.2 Método de otimização

Durante o procedimento de estimação de parâmetros, foi utilizado um método híbrido de otimização, o qual é capaz de aliar as características desejáveis de dois métodos: o algoritmo do Enxame de Partículas (PSO) e um método de Newton.

O algoritmo do PSO é um método estocástico baseado no comportamento gregário de animais, onde indivíduos movem-se dentro de uma região de busca. Dentro do algoritmo, os indivíduos são chamados de partículas e a região de busca pode ser definida pelo usuário. A avaliação da função objetivo é feita para cada partícula e o menor resultado é armazenado. Ocorre também troca de informações entre as partículas, através de equações envolvendo a (pseudo) velocidade e a posição destas, a direção da busca e o número de iterações. Valores randômicos com distribuição uniforme na faixa de [0 1] e parâmetros de busca como peso da inércia, parâmetros sociais e parâmetros de cognição também são utilizados (PRATA *et al.*, 2009).

Os valores dos parâmetros obtidos com o método PSO foram utilizados como aproximações iniciais para o método determinístico (método de Newton), uma vez que estes métodos são sensíveis à estimativa inicial. A função objetivo é novamente otimizada, agora com o método determinístico que faz uso das derivadas da função objetivo durante este procedimento. Os valores dos parâmetros que levam ao menor valor da função objetivo nesta segunda etapa são o resultado do procedimento de estimação de parâmetros utilizando o método híbrido de otimização descrito nesta seção.

### 3.3.3 Avaliação estatística dos parâmetros estimados

De acordo com SHWAAB E PINTO (1997) pode-se afirmar, a partir da hipótese do modelo perfeito, que as incertezas paramétricas seguem a distribuição normal. Neste caso, é comum a utilização da distribuição do  $\chi^2$  (chi-quadrado) para a construção da região de confiança dos parâmetros. No entanto, como não se conhecem os erros experimentais, a Equação 3.2 é utilizada, a qual é definida a partir da função F de Fisher, dado o grau de confiança desejado.



$$S \leq S_{MIN} \cdot \left( 1 + \frac{NP}{NE - NP} \cdot F_{NP, NE - NP}^\alpha \right) \quad (3.2)$$

Nesta equação,  $S_{MIN}$  é o menor valor encontrado para a função objetivo,  $NE$  é o número de experimentos,  $NP$  é o número de parâmetros e  $F$  é a variável normalizada de Fisher, a qual é função do grau de confiança ( $\alpha$ ), do número de parâmetros estimados ( $NP$ ) e do número de graus de liberdade ( $NE - NP$ ) do problema em questão. Avaliando-se os valores de função objetivo obtidos durante o procedimento de estimação de parâmetros ( $S$ ) em relação ao valor mínimo encontrado ( $S_{MIN}$ ), pode-se obter a região de confiança para os parâmetros estimados. Esta é formada por todos os conjuntos de parâmetros que levam a valores de função objetivo que satisfazem o teste mostrado na Equação 3.2.

### 3.4 Procedimento computacional

Para reduzir o conjunto de equações diferenciais parciais (EDPs) para equações diferenciais ordinárias (EDOs), o leito é discretizado em  $n$  fatias iguais pelo método das diferenças finitas. Um teste de convergência é aplicado para escolha do menor valor de  $n$  a partir do qual este não exerça influência significativa no resultado na simulação.

O modelo adimensional é implementado em ambiente MATLAB e, na integração é utilizando o código *ode23tb*, disponível no pacote do próprio *software*. Adequado para a solução de sistemas rígidos, este código é uma implementação da TR-BDF2, um algoritmo de Runge-Kutta implícito, com o primeiro passo de regra trapezoidal e o segundo passo de diferenciação inversa de ordem 2 (HOSEA E SHAMPINE, 1996).

O código “SWARM” (autoria de Esly Ferreira da Costa Junior e ambiente Fortran e implementado em ambiente MATLAB por Argimiro R. Secchi), relativo ao método estocástico PSO clássico, foi utilizado no procedimento de estimação de parâmetros. O código computacional *fmincon* presente no pacote do MATLAB foi empregado como método determinístico, o qual é utilizado na otimização de funções multivariáveis não-lineares. Este código usa uma aproximação de quasi-Newton para a Hessiana da função objetivo e o algoritmo da Programação Quadrática Sequencial (SQP) na otimização, algoritmo este que consiste na formulação de um subproblema quadrático para determinar a direção de busca.

## 4- Desenvolvimento do Modelo

Como mostrado no Capítulo 2, existem diferentes abordagens para a modelagem de um sistema de adsorção, em relação ao tipo de sistema dinâmico, ao tipo de isoterma de adsorção e ao grau de complexidade imposto pelas características intrínsecas ao sistema. O estabelecimento de hipóteses é uma etapa básica e essencial ao desenvolvimento do modelo matemático. A partir delas, um modelo geral adquire uma forma específica e capaz de descrever o processo de forma mais clara.

Com o estabelecimento das hipóteses, o modelo pode ser estruturado. A modelagem para um sistema de adsorção em leito fixo é feita através de um balanço de material diferencial para os adsorbatos, através da chamada equação da continuidade (McCABE, 1985). Esta equação contém um termo referente ao acúmulo no sólido que, por sua vez, envolve as relações do equilíbrio e, quando presente, a resistência à transferência de massa. As equações são discretizadas ao longo da coordenada  $z$  e resolvidas com respeito ao tempo (PERRY, 1997, YANG, 1997, RUTHVEN, 1984). Os parâmetros desconhecidos do modelo podem, então, ser estimados pela comparação com dados experimentais.

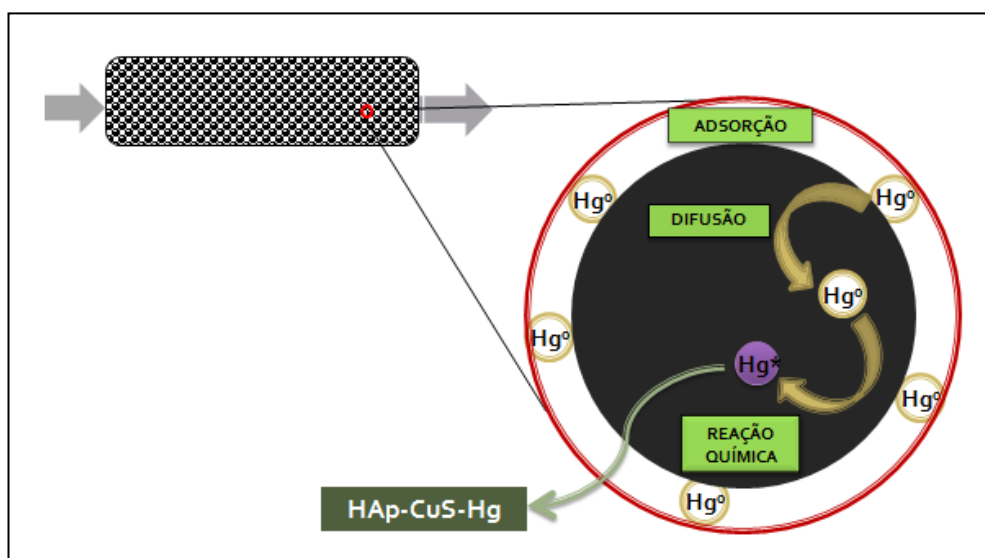
### 4.1 Formulação das hipóteses

Adsorção seletiva de gases é comumente feita de forma que a corrente que se deseja purificar possa percolar um leito de comprimento  $L$  contendo o sólido adsorvente. As partículas de sólido costumam ser consideradas esféricas, homogêneas e de tamanho uniforme, para efeitos de simplificação. A fração volumétrica de vazios do leito, ou seja, a fração ocupada pelos interstícios entre as partículas esféricas do sólido é chamada de porosidade  $\varepsilon$  do leito; assim sendo, a fração  $(1-\varepsilon)$  é a fração de leito ocupada pelo sólido.

Para o caso específico tratado no presente trabalho, com o compromisso de diminuir ao máximo o número de parâmetros, mas mantendo todas as características físicas do sistema, são estabelecidas as seguintes hipóteses:

- Hipótese 4.1- A adsorção é do tipo monocomponente. Somente o mercúrio é removido, já que os gases de arraste utilizados ( $\text{CH}_4$  para o Caso 1 e  $\text{N}_2$  para o Caso 2) não têm afinidade com o sólido;

- Hipótese 4.2- O sistema é isotérmico. A corrente gasosa apresenta baixas concentrações de mercúrio em sua composição ( $12,5 \text{ ng.mL}^{-1}$  para o Caso 1 e  $9,34 \text{ ng.mL}^{-1}$  para o Caso 2) e, conforme a Hipótese 4.1, apenas o mercúrio é adsorvido. Nestas condições, a Hipótese 4.2 é também considerada razoável por RUTHVEN (1994);
- Hipótese 4.3- A queda de pressão é negligenciável ao longo do leito;
- Hipótese 4.4- Ocorre incorporação do mercúrio pelo sólido. Pressupõe-se que o mercúrio, depois de adsorvido na superfície, é incorporado à estrutura do adsorvente por um mecanismo lento de difusão na matriz sólida, onde ocorre uma reação química de fixação do mercúrio. A Figura 4.1 ilustra os mecanismos envolvidos neste processo de incorporação;

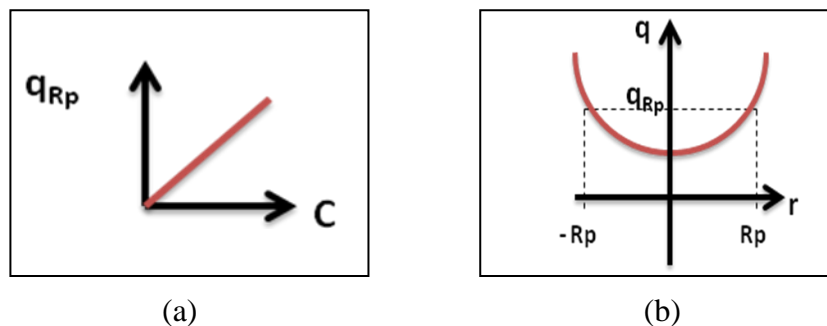


**Figura 4.1-** Esquema representativo dos fenômenos envolvidos no processo de remoção de mercúrio de correntes gasosas em um leito fixo poroso preenchido por partículas esféricas de HAp-CuS

- Hipótese 4.5- A reação química é homogênea. Os sítios disponíveis para a reação química podem ser encontrados em diferentes pontos do sólido, ou seja, a suposta reação química pode ocorrer em todo o volume do sólido e não apenas na superfície, como é o caso da adsorção;
- Hipótese 4.6- O escoamento é do tipo empistonado. A dispersão axial e a dispersão radial foram desconsideradas;
- Hipótese 4.7- A reação química é irreversível e de primeira ordem. A irreversibilidade é suposta devido à elevada afinidade do mercúrio pelo sólido,

associada com a fixação deste no interior da partícula, já comprovada em trabalhos anteriores desenvolvidos no GRIFIT (SALIM E RESENDE, 2011);

- Hipótese 4.8- A reação química é limitada pela quantidade de sítios. Como descrito por CHUNG *et al.*(2009), quanto maior for a disponibilidade de sítios, maior será a taxa de reação química. Conforme estes sítios vão sendo ocupados, a taxa de reação vai diminuindo até se tornar nula, quando todos os sítios estiverem preenchidos;
- Hipótese 4.9- A concentração de mercúrio na entrada do leito é constante. (Observação: para o caso da interrupção na entrada de mercúrio, uma função de regularização foi aplicada);
- Hipótese 4.10- A isoterma de adsorção é do tipo linear, conforme representado pela Figura 4.2 (a), onde a concentração da superfície do sólido ( $q_{Rp}$ ) é proporcional à concentração no fluido ( $C$ ). A suposição de isoterma linear é aceitável para este caso específico, pois a concentração de mercúrio é baixa, de acordo com a lei de Henry (RUTHVEN, 1984);
- Hipótese 4.11- Condição de simetria para a concentração de mercúrio no interior da partícula esférica de sólido. Esta condição é representada na Figura 4.2 (b), onde  $q$  é a concentração puntual de mercúrio na partícula,  $q_{Rp}$  é a concentração na superfície na partícula, onde o raio da partícula é igual a  $Rp$  ;



**Figura 4.2-** (a) Representação esquemática para o modelo de isoterma de adsorção linear; (b) Representação esquemática para a condição de simetria para a concentração de mercúrio no interior da partícula esférica do sólido adsorvente

- Hipótese 4.12- Perfil parabólico para a concentração de mercúrio no interior da partícula do sólido, conforme RUTHVEN *et al.* (1994) e YANG (1997);
- Hipótese 4.13- No tempo inicial, o leito está livre de mercúrio tanto na fase fluida quanto na fase sólida e todos os sítios disponíveis estão desocupados.

## 4.2 Estruturação do modelo

De acordo com as Hipóteses 4.1-4.5, o sistema como um todo pode ser descrito por um balanço de material para o adsorbato, partindo da Equação 4.1, onde um termo de taxa de consumo de mercúrio, na forma de uma reação química homogênea, é adicionado à equação conforme BIRD (2002), a fim de descrever o mecanismo de fixação de Hg.

$$ENTRA - SAI - REAGE = ACÚMULO NO LÍQUIDO + ACÚMULO NO SÓLIDO \quad (4.1)$$

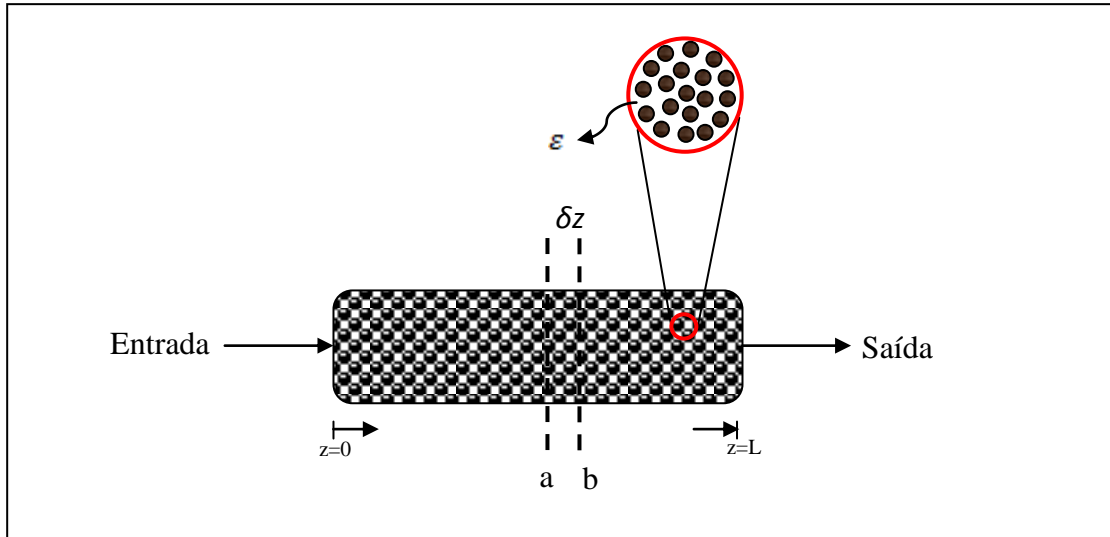
Em termos das variáveis  $Q_E$  e  $Q_S$  (vazão de entrada e de saída da corrente gasosa),  $C_O$  e  $C_S$  (concentração de adsorbato no fluido na entrada e na saída do leito),  $\bar{q}$  e  $q_{RQ}$  (concentração média de adsorbato no interior da partícula de sólido e quantidade de mercúrio envolvida na reação química),  $V_F$  e  $V_S$  (volume de fluido e de sólido) e  $t$  (tempo) a Equação 4.1 toma o formato da Equação 4.2.

$$Q_E \cdot C_O - Q_S \cdot C_S - V_S \cdot \left( \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} \right) = V_F \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + V_S \cdot \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) \quad (4.2)$$

Como o sistema é isotérmico e a queda de pressão é negligenciável, a vazão da corrente gasosa ( $Q$ ) pode ser considerada constante no tempo e ao longo do leito, de forma que  $Q = Q_E = Q_S$ . Esta variável relaciona-se a  $v$  (velocidade linear ou velocidade axial intersticial do fluido),  $\varepsilon$  (porosidade do leito) e  $A_T$  (área transversal do leito) de acordo com a Equação 4.3.

$$Q = \varepsilon \cdot v \cdot A_T \quad (4.3)$$

Se o balanço de material for realizado no volume infinitesimal limitado pelas posições  $a$  e  $b$  em termos da coordenada axial de um leito, conforme mostrado na Figura 4.3, as concentrações  $C_O$  e  $C_S$  são representadas por  $C_a$  e  $C_b$  e a diferença  $b - a$  corresponde a uma distância infinitesimal  $\delta z$ .



**Figura 4.3-** Leito fixo poroso para remoção de correntes gasosas utilizado no procedimento de discretização

Já o volume de fluido e o volume de sólido podem ser representados pelas Equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$V_F = \varepsilon \cdot A_T \cdot \delta z \quad (4.4)$$

$$V_S = (1 - \varepsilon) \cdot A_T \cdot \delta z \quad (4.5)$$

Para um leito axialmente disperso, a quantidade de mercúrio que entra e a quantidade de mercúrio que sai do volume infinitesimal são dadas pelas Equações 4.6 e 4.7, respectivamente, onde  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial e  $z$  é a coordenada de posição ao longo do leito.

$$Q \cdot C_o = (\varepsilon \cdot v \cdot A_T) \cdot C_a - \varepsilon \cdot A_T \cdot D_L \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=a} \quad (4.6)$$

$$Q \cdot C_s = (\varepsilon \cdot v \cdot A_T) \cdot C_b - \varepsilon \cdot A_T \cdot D_L \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=b} \quad (4.7)$$

O termo referente ao mercúrio envolvido na reação química é mostrado na Equação 4.8 e o somatório do acúmulo de mercúrio no fluido e no sólido no volume infinitesimal do leito é mostrado na Equação 4.9.

$$V_S \cdot \left( \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} \right) = (1 - \varepsilon) \cdot A_T \cdot \delta z \cdot \left( \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} \right) \quad (4.8)$$

$$V_F \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + V_S \cdot \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) = \varepsilon \cdot A_T \cdot \delta z \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + (1 - \varepsilon) \cdot A_T \cdot \delta z \cdot \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) \quad (4.9)$$

Substituindo as Equações 4.3-4.9 na Equação 4.2, dividindo todos os termos por  $\varepsilon \cdot A_T \cdot \delta z$  e, conforme as Equações 4.10 e 4.11, a equação de balanço de material para um leito axialmente disperso pode ser escrita na Equação 4.12. O terceiro termo desta equação descreve os efeitos dispersivos na direção axial, cujos coeficientes são comumente considerados constantes.

$$\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{C_a - C_b}{\delta z} \quad (4.10)$$

$$D_L \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D_L \cdot \frac{\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=b} - \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=a}}{\delta z} \quad (4.11)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + v \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) - D_L \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} \right) = 0 \quad (4.12)$$

No entanto, a dispersão axial no leito em questão é negligenciável, de acordo com a Hipótese 4.6. Desta forma, simplesmente elimina-se da Equação 4.12 o termo referente à dispersão e a equação da continuidade passa a ser apresentada na forma da Equação 4.13.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} = 0 \quad (4.13)$$

Pelas Hipóteses 4.7 e 4.8, a taxa de mercúrio consumido na reação química pode ser descrita conforme a Equação 4.14.

$$\frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} = k \left( q_{RQm} - q_{RQ} \right) \bar{q} \quad (4.14)$$

onde  $k$  é a velocidade específica da reação química e  $q_{RQm}$  representa a quantidade de sítios disponíveis para a reação de fixação do mercúrio no sólido, respectivamente. O

termo entre parêntesis representa a quantidade de sítios disponíveis para a reação química, o qual vai diminuindo no decorrer do tempo, conforme os sítios vão sendo ocupados pela reação de fixação do mercúrio pela matriz sólida (aumento no valor de  $q_{RQ}$ ).

As condições de contorno do modelo são expressas pelas Equações 4.15 e 4.16, para o leito, e pelas Equações 4.17 e 4.18, para a partícula de sólido. Nestas equações,  $C_o$  é a concentração de mercúrio na entrada do reator,  $L$  é o comprimento do leito,  $r$  é a coordenada radial para a partícula sólida,  $q_{Rp}$  é a concentração de mercúrio adsorvida na fase sólida e em equilíbrio com  $C$ , e  $K$  é a constante de equilíbrio para a isoterma de adsorção.

$$C(z=0,t) = C_o \quad (4.15)$$

$$\left. \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4.16)$$

$$q_{Rp}(z,t) = K \cdot C(z,t) \quad (4.17)$$

$$\left. \frac{\partial q(z,t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.18)$$

A Equação 4.15 refere-se à Hipótese 4.9, representando a concentração constante de mercúrio na entrada do leito, e é compatível com valores negligenciáveis para o coeficiente de dispersão. A Equação 4.16 aproxima a concentração de mercúrio na saída à concentração na última fatia do leito. A Equação 4.17 descreve a isoterma de adsorção (Hipótese 4.10) a qual é caracterizada como um fenômeno heterogêneo, pois ocorre em uma região restrita: a superfície do sólido. Por essa razão ela não aparece diretamente na equação diferencial do balanço de massa, e sim na condição de contorno (BIRD, 2002). Já a Equação 4.18 representa a condição de simetria para a concentração de mercúrio no interior da partícula do sólido, conforme a Hipótese 4.11.

A Hipótese 4.12, que se refere ao perfil parabólico de concentração no interior da partícula, juntamente com a Hipótese 11, define o termo difusional para a incorporação de mercúrio pela partícula de sólido. A força motriz para este mecanismo é a diferença de concentração na superfície ( $q_{Rp}$ ) e no interior do sólido ( $\bar{q}$ ). A



concentração na superfície é dada pela isoterma de adsorção, condição de contorno mostrada na Equação 4.17. Considerando também o termo referente ao consumo de mercúrio, fixação de Hg no interior da partícula, o balanço de mercúrio para a fase sólida é mostrado na Equação 4.19, onde  $D$  é o coeficiente difusão na partícula, considerado constante.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15D}{Rp^2} (q_{Rp} - \bar{q}) - \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} \quad (4.19)$$

De acordo com a Hipótese 4.13, as condições iniciais podem ser mostradas nas Equações 4.20-4.22.

$$C(z, 0) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.21)$$

$$\bar{q}(z, 0) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.21)$$

$$q_{RQ} = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.22)$$

Neste formato, especificados os valores de 5 variáveis ( $\nu$ ,  $\varepsilon$ ,  $q_{RQm}$ ,  $C_o$  e  $L$ ), seria necessário estimar os valores de 4 parâmetros ( $k$ ,  $K$ ,  $D$  e  $Rp$ ) para obtenção dos valores das variáveis  $C$ ,  $\bar{q}$  e  $q_{RQ}$  no decorrer do tempo. Para reduzir o número de parâmetros e facilitar a implementação do método numérico, foram definidas novas variáveis e parâmetros adimensionais, mostrados nas Equações 4.23-4.31.

$$\tau = \frac{15 \cdot D \cdot t}{Rp^2} \quad (4.23)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (4.24)$$

$$\Gamma = \frac{C}{C_o} \quad (4.25)$$

$$\psi = \frac{\bar{q} \cdot (1 - \varepsilon)}{\sigma \cdot \varepsilon \cdot C_o} \quad (4.26)$$

$$\lambda = \frac{(q_{RQm} - q_{RQ})}{q_{RQm}} \quad (4.27)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{q_{RQm} \cdot (1 - \varepsilon)}{\sigma \cdot \varepsilon \cdot C_o} \quad (4.28)$$

$$\varpi = \frac{\nu \cdot Rp^2}{15 \cdot \sigma \cdot D \cdot L} \quad (4.29)$$

$$\phi = \frac{k \cdot Rp^2 \cdot q_{RQm}}{15 \cdot D} \quad (4.30)$$

$$\kappa = \frac{K \cdot (1 - \varepsilon)}{\sigma \cdot \varepsilon} \quad (4.31)$$

O modelo adimensional completo, o qual consiste dos balanços de material para o leito e para a fase sólida e da taxa de reação química é mostrado nas Equações 4.32-4.34. A variável  $\sigma$  é uma constante arbitrária, cujo valor é escolhido de forma que as demais variáveis adimensionais apresentem grandezas numéricas semelhantes.

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} \right) + \varpi \cdot \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right) + \kappa \cdot \Gamma - \psi = 0 \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \kappa \cdot \Gamma - \psi - \phi \cdot \psi \cdot \lambda \quad (4.33)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = - \frac{\phi \cdot \psi \cdot \lambda}{\lambda_{\max}} \quad (4.34)$$

A condição de contorno e as condições iniciais para o modelo, expressos com variáveis e parâmetros adimensionais, são dadas pelas Equações 4.35-4.38.

$$\Gamma(\xi = 0, \tau) = 1 \quad (4.35)$$

$$\Gamma(\xi, \tau = 0) = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (4.36)$$

$$\psi(\xi, \tau = 0) = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (4.37)$$

$$\lambda(\xi, \tau = 0) = 1 \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (4.38)$$

Nesta forma, os parâmetros que necessitam de estimação são reduzidos para três,  $\varpi$ ,  $\phi$  e  $\kappa$ , especificadas as mesmas variáveis no modelo dimensional. Estes parâmetros representam, respectivamente, uma relação entre o termo convectivo e o termo difusivo (envolvendo a relação entre parâmetros dimensionais  $R_p$  e  $D$ ), uma relação entre o termo reativo e o termo difusivo (envolvendo a velocidade específica da reação química de fixação do mercúrio na matriz sólida) e a constante de equilíbrio da isoterma de adsorção na forma adimensional. A integração do modelo permite a obtenção dos valores de  $\Gamma$ ,  $\psi$  e  $\lambda$ , que representam a concentração no fluido, a concentração no sólido e a quantidade de sítios disponíveis para a reação de fixação do mercúrio, respectivamente.

## 5- Discussão dos Resultados

Este capítulo apresenta dois estudos de caso (Caso 1 e Caso 2), que se referem a dois conjuntos de dados experimentais disponíveis no laboratório. Estes dados dizem respeito a valores de  $C_s/C_o$  em função do tempo (horas), obtidos utilizando-se os sólidos descritos na seção 3.1 e o aparato experimental mostrado na seção 3.2. Os dados experimentais para os Casos 1 e 2 são reportados no Apêndice A. Os dois casos de estudo diferenciam-se basicamente pelo sólido utilizado, pelo tamanho do leito e pela concentração de mercúrio na corrente gasosa.

### 5.1 Caracterização dos sólidos

As diferenças entre os sólidos utilizados nos Casos 1 e 2 se referem ao método de preparação e à concentração de cobre. O sólido do Caso 1, HAp-CuS(1), foi obtido pela modificação da HAp com cobre pelo método da troca iônica e posterior sulfetação, enquanto que no Caso 2, a modificação no sólido, HAp-CuS(2), foi feita pelo método da co-precipitação, também seguida da sulfetação.

Os resultados de caracterização das principais propriedades físico-químicas dos adsorventes utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 5.1, onde estão registrados os valores para superfície específica ( $S_{BET}$ ) e relação Ca/P. Para o adsorvente do Caso 1 são apresentados os resultados de caracterização do precursor, HAp(1), e do adsorvente propriamente dito, HAp-Cu(1), sintetizado via incorporação de cobre por troca iônica. Para o adsorvente do Caso 2, os resultados mostrados na tabela dizem respeito ao adsorvente HAp-Cu(2); como este sólido foi obtido diretamente pela co-precipitação do cobre, não se tem uma amostra de HAp como precursor.

**Tabela 5.1-** Valores de área superficial, razão Ca/P e teores de cobre das amostras de Hap pura e de HAp modificadas

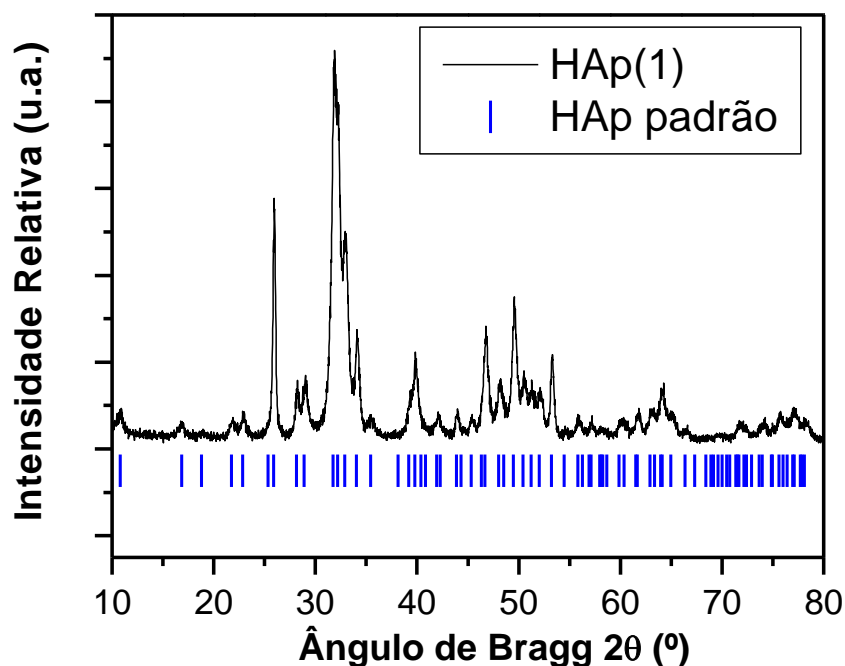
CASO	AMOSTRA	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Ca/P (mol/mol)	$Teor_{Cu}$ (% massa)
1	HAp(1)	63,1	1,57	-
	HAp-Cu(1)	70,7	1,50	5,4
2	HAp-Cu(2)	81,7	1,62	2,3

Conforme mostrado na Tabela 5.1, a maior superfície específica é observada para a amostra de HAp-Cu(2), que foi preparada por co-precipitação. Conforme REIS (2008), este tipo de preparação permite a incorporação de cobre na rede cristalina, nos sítios que seriam ocupados por cálcio se a HAp estivesse pura. Como o cobre tem maior raio atômico que o cálcio, pode-se observar uma expansão dos parâmetros de rede, uma modificação da cristalinidade e um aumento da superfície específica, em relação à uma HAp pura. Esta substituição é também a provável justificativa para o aumento da superfície específica da amostra de HAp(1) em relação à HAp-Cu(1), após a modificação com o cobre.

Quanto à razão Ca/P, observa-se que a amostra do precursor HAp(1) é uma HAp do tipo não-estequiométrica, visto que o valor da razão Ca/P é menor que 1,67 (relação que a caracteriza como estequiométrica (FARIA, *et al.*, 2008)). O valor de Ca/P é ainda menor na amostra de HAp-Cu(1) em relação à HAp(1), mais um indicativo na substituição dos átomos de cálcio pelos átomos de cobre na estrutura da hidroxiapatita. A HAp-Cu(2) também apresenta razão Ca/P < 1,67, indicando a presença do cobre na estrutura da matriz sólida, em substituição aos átomos de cálcio.

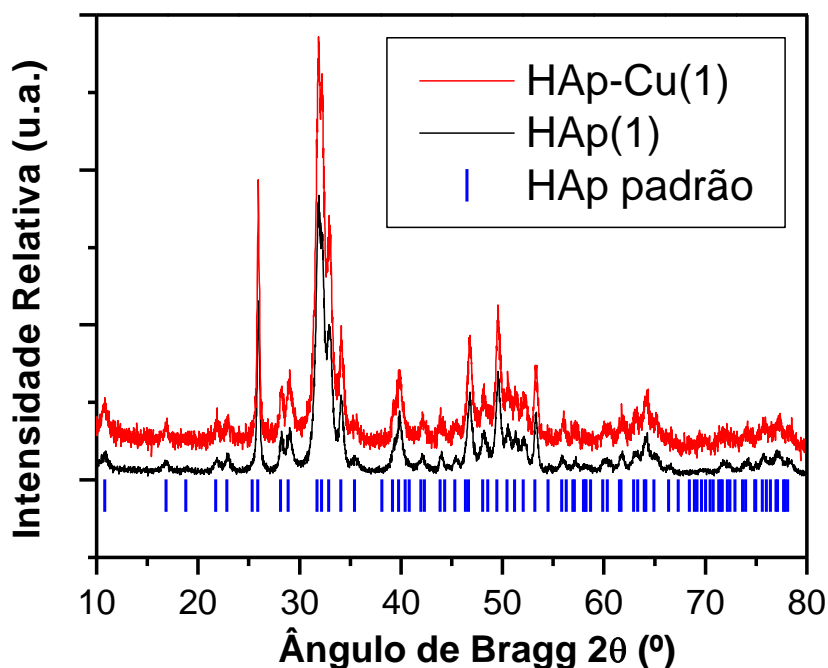
As caracterizações por raios-X foram realizadas com o objetivo de caracterizar as estruturas dos adsorventes, a influência da incorporação do cobre na matriz cristalina original e a estrutura do material após a adsorção de Hg. Os resultados da caracterização estrutural, obtidos durante o presente estudo, dizem respeito aos difratogramas das amostras do adsorvente do Caso 1, HAp-Cu(1), e do seu precursor, HAp(1), e para o sólido resultante ao final do teste de adsorção do Caso 1, HAp-CuS-Hg(1). Estes resultados são mostrados nas Figuras 5.1-5.3 e são considerados relevantes para a proposição do modelo fenomenológico deste estudo.

Na Figura 5.1 pode ser visualizado o difratograma da amostra do precursor HAp(1), o qual revelou a presença de uma única fase, com picos típicos da fase de HAp, de acordo com a ficha cristalográfica da ICDD (ICDD-PDF-09-0432). A HAp sintética apresenta picos principais em valores de  $2\theta = (31,773^\circ, 32,196^\circ, 32,902^\circ, 49,486^\circ, 25,879^\circ, 46,711^\circ, 64,078^\circ, 34,078^\circ)$ , que coincidem com a região dos principais picos do difratograma da HAp(1).



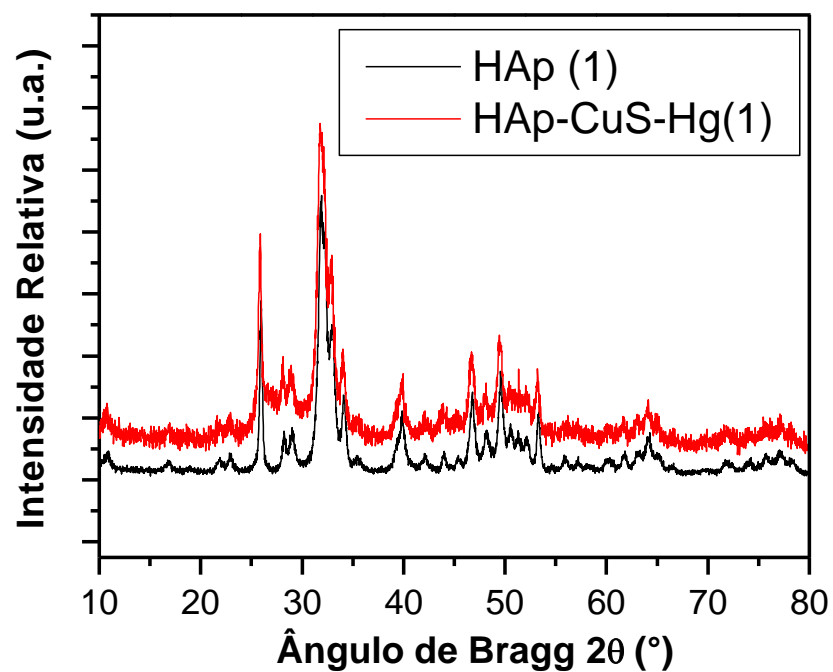
**Figura 5.1-** Difratoograma da HAp(1), obtida com o método de precipitação, e a localização dos picos característicos da HAp sintética (ICDD-PDF-09-0432)

O difratograma da amostra de HAp-Cu(1) é mostrado na Figura 5.2. Para fins comparativos, o difratograma da amostra de HAp(1) é também mostrado na mesma figura, bem como a marcação dos picos característicos da HAp padrão. Pode ser observado que os difratogramas da HAp(1) e da HAp-Cu(1) apresentam os mesmos picos, mostrando a inexistência de uma nova fase cristalina após a incorporação de cobre. A semelhança na largura à meia altura dos picos demonstra cristalinidades semelhantes para o adsorvente e seu precursor, sendo uma evidência da inserção dos átomos de cobre na matriz sólida sem mudança significativa na cristalinidade do material.

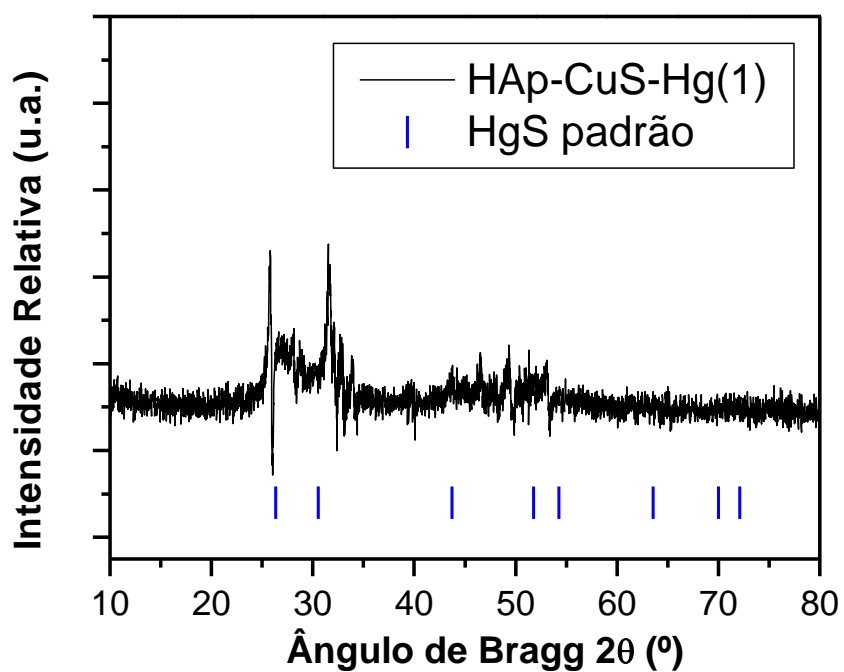


**Figura 5.2-** Difratoograma da HAp-Cu(1) comparado ao difratoograma do precursor, HAp(1), e a localização dos picos característicos da HAp sintética padrão ICDD-PDF-09-0432

A análise de difração de raio-X do sólido, após a utilização no levantamento das curvas de ruptura, HAp-CuS-Hg(1), é apresentada na Figura 5-3 (a). Este difratoograma é comparado com o difratoograma da HAp pura, HAp(1); no entanto, não pode ser visto com clareza o aparecimento de novos picos referentes a uma nova fase. A Figura 5.3 (b) mostra o difratoograma residual obtido a partir da Figura 5.3 (a), onde estão registradas as intensidades resultantes da amostra de HAP-CuS-Hg após a subtração do difratoograma da HAp pura, HAp(1). Desta forma identifica-se claramente a presença de uma nova fase sulfeto de mercúrio ou metacínábrio sintético (HgS), ficha cristalográfica da ICDD (ICDD-PDF-06-0261). Este composto possui picos principais em valores de  $2\theta = (26,362^\circ, 43,737^\circ, 51,770^\circ, 30,526^\circ, 70,032^\circ, 54,262^\circ, 72,126^\circ, 80,310^\circ, 63,554^\circ, 86,299^\circ)$ , alguns dos quais estão bem evidenciados no difratoograma da HAp-CuS-Hg(1).



(a)



(b)

**Figura 5.3-** Difratoograma da HAp-CuS-Hg(1) (a) comparado ao difratoograma da HAp(1), (b) residual, ao serem descontados os picos da HAp(1), e a localização dos picos característicos da HgS sintético padrão ICDD-PDF-06-0261



A identificação da formação deste composto (HgS), produto de reação entre o mercúrio removido e o enxofre presente no sólido, é um resultado extremamente importante, pois corrobora a hipótese de reação química considerada no desenvolvimento do modelo. Mais ainda, as características físico-químicas do metacínábrio (baixa solubilidade e elevada estabilidade) explicam a fixação do Hg nesta matriz sólida pelos resultados dos testes de lixiviação e estabilização térmica do mesmo sólido, citada em trabalhos anteriores (SALIM E RESENDE, 2011).

### 5.1 Banco de dados pré-existente

As demais características dos sólidos e as condições experimentais utilizadas na realização dos testes de adsorção são descritas na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2-** Condições experimentais para os testes de adsorção

PARÂMETRO	CASO 1	CASO 2	UNIDADE
$T$	28	28	°C
$m$	0,25	0,5	g
$L$	0,5	1	cm
$A_T$	0,78	0,78	cm <sup>2</sup>
$Q$	30	30	cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
$C_o$	12,5 x 10 <sup>-9</sup>	9,34 x 10 <sup>-9</sup>	g.cm <sup>-3</sup>
$\rho_p$	2,61	2,61	g.cm <sup>-3</sup>
$\rho_b$	0,64	0,64	g.cm <sup>-3</sup>
$\varepsilon$	0,75	0,75	-
$q_{RQm}$	0,221	0,095	g.cm <sup>-3</sup>

Observa-se que o leito utilizado para o Caso 2 é duas vezes maior que o utilizado no Caso 1, tanto em massa como em comprimento. Outra notória diferença é na capacidade máxima de fixação de mercúrio pelo sólido, representada pela constante  $q_{RQm}$ . Este valor é calculado considerando uma proporção entre a quantidade de cobre presente no sólido e a quantidade de mercúrio que é removida. Considerando também que todo o cobre é sulfetado, e que metade destes sítios resultantes está disponível para reação, a capacidade máxima de fixação pode ser calculada de acordo com a Equação 5.1.

$$q_{RQm} = 0,5 \cdot \rho_p \cdot \frac{(teor_{Cu})}{100} \frac{MM_{Hg}}{MM_{Cu}} \quad (5.1)$$

Neste caso, a diferença no valor de  $q_{RQm}$  para os dois casos é explicada pela diferença nos teores de cobre ( $teor_{Cu}$ ) dos sólidos. As concentrações de mercúrio na corrente gasosa para ambos os casos têm a mesma ordem de grandeza, embora a concentração seja 34% maior no Caso 1, em relação ao Caso 2. Os valores de massa específica e porosidade são praticamente iguais para ambos os casos. Da mesma forma, a área transversal do leito, a temperatura do leito e a vazão da corrente gasosa foram consideradas as mesmas para ambos os casos.

Outra diferença, que não consta na tabela, está no gás de arraste. No Caso 2, o gás de arraste é o  $N_2$  e, no Caso 1,  $CH_4$  é utilizado como gás de arraste a fim de simular o gás natural. Esta diferença não interfere diretamente nos resultados, já que nenhum destes gases tem afinidade com o sólido, sendo ambos inertes no processo.

### 5.3 Estimação de parâmetros

Os parâmetros do modelo adimensional ( $\varpi$ ,  $\kappa$  e  $\phi$ ), foram estimados utilizando os dados experimentais de curvas de ruptura obtidas para os Casos 1 e 2, reportados no Apêndice A. A rotina computacional utilizada no procedimento de estimação de parâmetros está descrita no Apêndice B.

Para a resolução de ambos os casos, o leito foi discretizado em 100 fatias iguais ( $n=100$ ). O valor de  $n$  escolhido é aquele que apresenta desvios menores que uma tolerância ( $10^{-4}$ ) para a variável  $\Gamma_i^C$ , utilizando o próprio valor e o dobro deste. O valor da constante  $\sigma$  foi  $10^6$ , escolhido de forma que as demais variáveis adimensionais apresentem grandezas numéricas semelhantes. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros internos para o método PSO, usados na otimização.

**Tabela 5.3-** Valores dos parâmetros utilizados no algoritmo PSO durante o procedimento de estimação de parâmetros

PARÂMETRO	Caso 1	Caso 2
$N_{pt}$	50	50
$N_{iter}$	1000	1000
$c_1$	1	1
$c_2$	1	1
$w$	0,75	0,75

O método de Newton foi acoplado ao método PSO para acelerar a convergência. Embora não seja possível garantir que o mínimo global seja alcançado, o método PSO costuma ser bastante eficiente (SCHWAAB E PINTO, 1997). Os parâmetros internos do método de Newton foram escolhidos de maneira a restringir a região de busca em torno do mínimo encontrado pelo método PSO, diminuindo as possibilidades de mínimos locais serem encontrados. Os valores das funções objetivo otimizadas para ambos os casos de estudo, e os respectivos parâmetros estimados com o auxílio do método híbrido de otimização estão na Tabela 5.4. Para ambos os casos avaliados, o valor da função otimizada com o método determinístico foi igual ao valor encontrado com o método PSO, com uma tolerância de  $1 \times 10^{-6}$ . Ou seja, a utilização do método PSO teria sido suficiente em casos, o que comprova a eficiência da utilização de métodos estocásticos em problemas de otimização de parâmetros.

**Tabela 5.4-** Valores mínimos da função objetivo e valores para o conjunto de parâmetros estimados

CASO	$S_{MIN}$	$\varpi$	$\kappa$	$\phi$
1	0,0479	0,0424	1,9474	0,0016
2	0,0224	0,2495	2,5089	0,0314

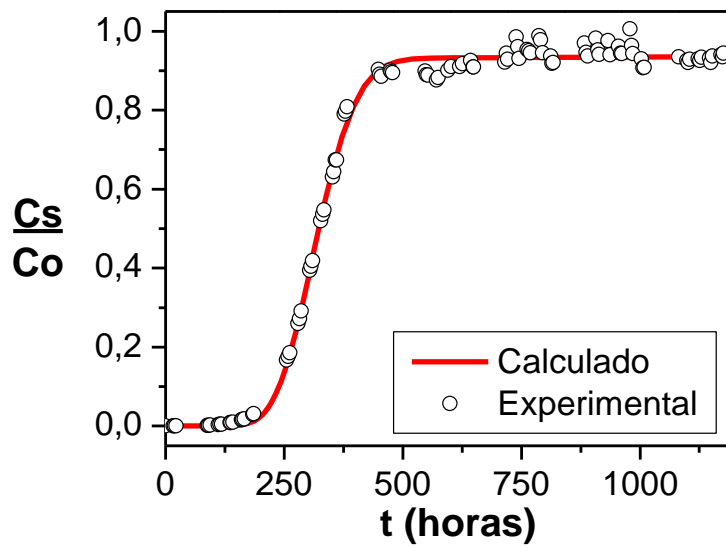
O parâmetro  $\varpi$  é uma relação entre o termo convectivo e o termo difusivo ( $\varpi = \nu \cdot Rp^2 / 15 \cdot \sigma \cdot D \cdot L$ ), envolvendo os parâmetros dimensionais desconhecidos  $Rp$  e  $D$ . O parâmetro  $\kappa$  ( $\kappa = K \cdot (1 - \varepsilon) / \sigma \cdot \varepsilon$ ) tem como parâmetro desconhecido apenas a constante de equilíbrio da isoterma de adsorção,  $K$ . Já o parâmetro  $\phi$  é uma relação entre o termo reativo e o termo difusivo ( $\phi = k \cdot Rp^2 \cdot q_{RQm} / 15 \cdot D$ ), envolvendo, além de  $Rp$  e  $D$ , outro parâmetro desconhecido,  $k$ , a velocidade específica da reação química de fixação do mercúrio na matriz sólida.

O efeito da adsorção está associado ao valor do parâmetro  $\kappa$ . Maiores valores para a constante de adsorção ( $K$ ) levam a maiores valores de  $\kappa$ , já que a porosidade dos sólidos ( $\varepsilon$ ) é praticamente igual para os dois casos. A constante de adsorção está relacionada com a afinidade do sólido pelo mercúrio, podendo haver diferença entre os dois sólidos, já que eles foram sintetizados utilizando-se métodos de preparação diferentes. Neste caso, o sólido do Caso 2 (adição de cobre por co-precipitação) apresentou maior afinidade com o mercúrio que o sólido do Caso 1 (troca iônica), já que o valor do parâmetro  $\kappa$  é maior para o segundo caso.

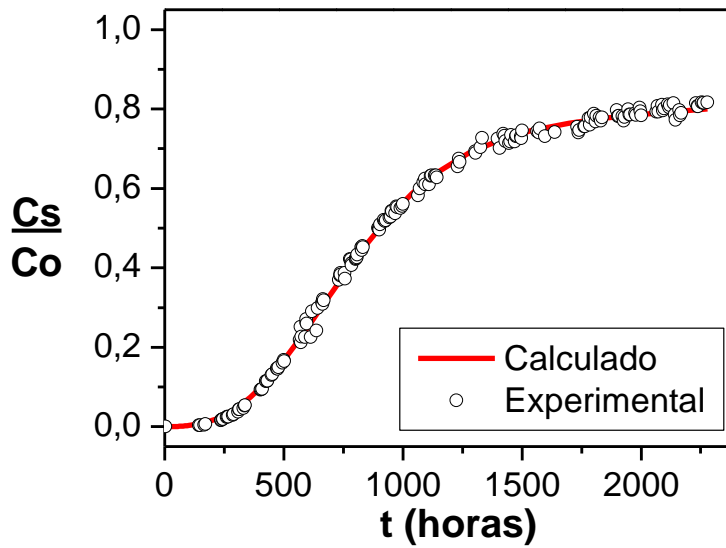
Para o parâmetro  $\varpi$  esta análise não é tão simples, uma vez que os leitos dos Casos 1 e 2 apresentam comprimentos ( $L$ ) diferentes e se desconhece a relação entre o raio das partículas ( $R_p$ ) e o coeficiente de difusão ( $D$ ) do mercúrio para o interior delas. Esta relação também está envolvida na definição do parâmetro  $\phi$ , além da velocidade específica da reação química de fixação ( $k$ ), também desconhecida. O valor de  $q_{R_{Om}}$ , associado com a quantidade de sítios para a fixação do mercúrio, também faz parte da definição de  $\phi$ , de forma que uma comparação direta entre os parâmetros estimados para cada caso seria pouco conclusiva.

A Figura 5.4 mostra as curvas de ruptura experimentais, bem como as curvas de ruptura calculadas pelo modelo proposto, obtidas no final do procedimento de estimação de parâmetros. Uma combinação de efeitos, causados pelas diferenças entre os sólidos e as condições experimentais entre os casos, é responsável pelas diferenças entre as curvas de ruptura experimentais e calculadas para o Caso 1 e para o Caso 2. O que se observa claramente é que, a partir das hipóteses estabelecidas, o modelo desenvolvido foi capaz de descrever o comportamento e a forma das curvas de ruptura experimentais, bem como a elevada capacidade de imobilização do mercúrio pelo sólido, em ambos os casos.

A afinidade do mercúrio pelo sólido, no que diz respeito ao fenômeno da adsorção, é o fator que tem maior influência nas curvas de ruptura em tempos menores, quando a concentração no sólido ainda é baixa. Para tempos maiores, quando a concentração no sólido aumenta, a reação química passa a ter maior influência no processo. Ou seja, o comportamento das curvas de ruptura em tempos maiores deve ser explicado com base também na reação química. O principal fato é que, durante o tempo de experimento, a saturação não foi alcançada em ambos os casos avaliados; esta questão está diretamente relacionada à ocorrência da reação química de fixação do Hg e será discutida com mais detalhes na Seção 5.5.



(a)



(b)

**Figura 5.4-** Curvas de ruptura experimentais e calculadas com os parâmetros otimizados, apresentados na Tabela 5.5, para (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

#### 5.4 Região de confiança para os parâmetros

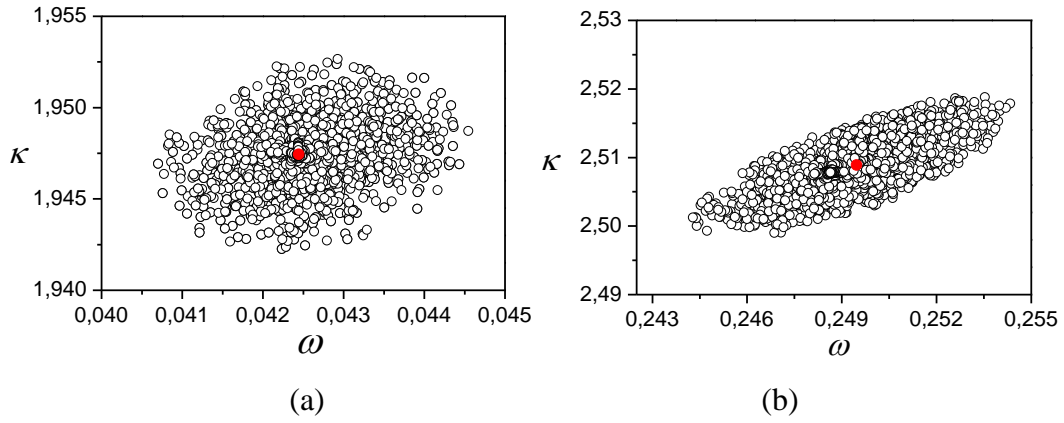
Com o objetivo de verificar a correlação entre os parâmetros estimados, a região de confiança para os parâmetros foi construída utilizando os valores de função objetivo de todas as avaliações realizadas com o método PSO. Um número elevado, tanto de partículas como de interações, é utilizado neste método para a obtenção de um número também elevado de avaliações. Para a seleção dos parâmetros válidos, todos os valores da função foram submetidos ao teste estatístico, definido pela função F de Fisher da Equação 3.2.

Para o Caso 1, as regiões de confiança foram obtidas sem nenhuma dificuldade adicional, apenas utilizando as avaliações do procedimento para estimação de parâmetros. Já o Caso 2, as regiões de confiança obtidas não se mostraram definidas, pela existência de mínimos locais e regiões de forte correlação. A Tabela 5.5 mostra os parâmetros utilizados na obtenção de novas avaliações para o Caso 2, objetivando a obtenção de regiões de confiança mais definidas.

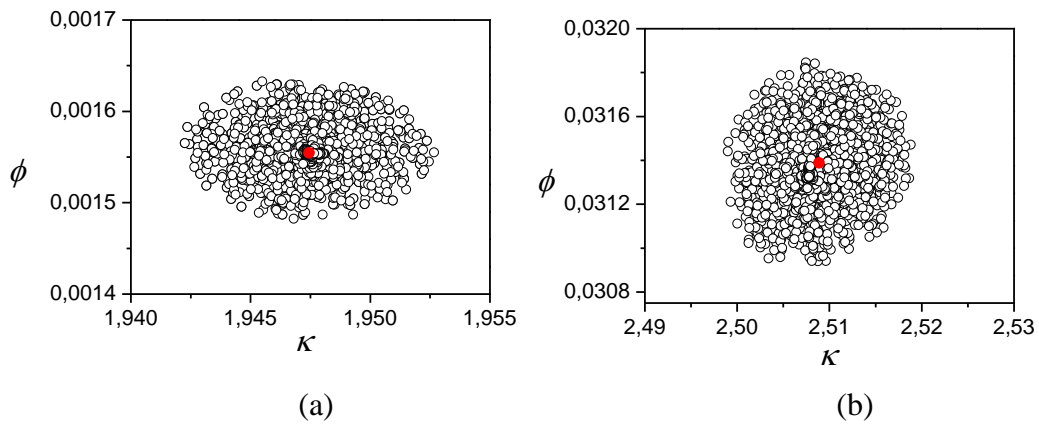
**Tabela 5.5-** Parâmetros do PSO utilizados na obtenção de novas avaliações

PARÂMETRO	Caso 2
$N_{pt}$	50
$N_{iter}$	1000
$c_1$	1
$c_2$	1
$w$	0,5

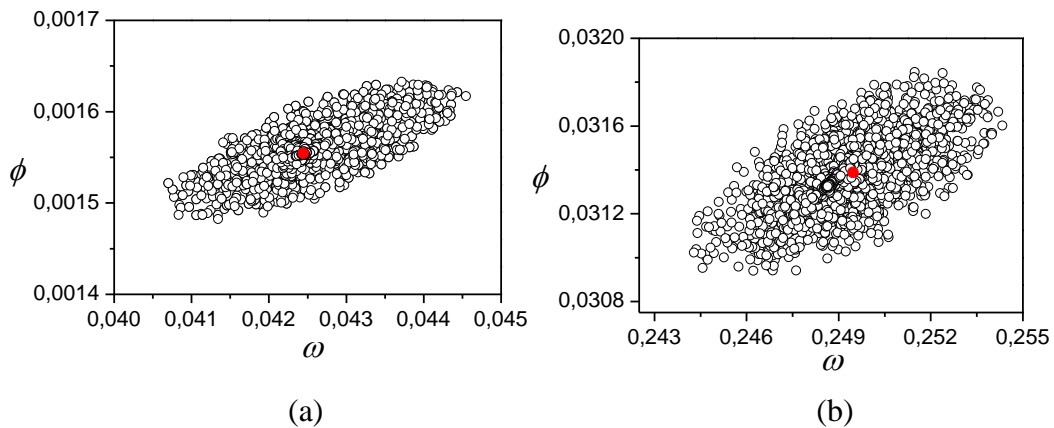
As regiões de confiança, obtidas para ambos os casos são mostradas nas Figuras 5.5-5.7, com um grau de confiança de 95%. Observa-se que todas as regiões apresentam forma elíptica (correlação baixa), especialmente os parâmetros  $\kappa$  e  $\phi$  (Figura 5.6), os quais não envolvem em sua definição nenhum termo em comum.



**Figura 5.5-** Região de confiança para dos parâmetros  $\varpi$  e  $\kappa$  do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2



**Figura 5.6-** Região de confiança para dos parâmetros  $\kappa$  e  $\phi$  do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2



**Figura 5.7-** Região de confiança para dos parâmetros  $\varpi$  e  $\phi$  do modelo proposto para o (a) Caso 1 e (b) Caso 2

A Figura 5.5 (b) mostra a região de confiança para os parâmetros  $\varpi$  e  $\kappa$  do Caso 2. O maior número de pontos experimentais do Caso 2 restringe a região de confiança para os parâmetros, modificando o formato da região de confiança do Caso 2 e tornando-a mais restrita em relação ao Caso 1, mostrado na Figura 5.5 (a). Por outro lado, ambos os parâmetros  $\varpi$  e  $\phi$  envolvem a relação  $Rp/D$  em sua definição, o que explica maior correlação entre estes parâmetros para ambos os casos, como pode ser observado na Figura 5.7. Quando o valor de um destes dois parâmetros é fixado, a variação do outro parâmetro é limitada a uma menor faixa de variação.

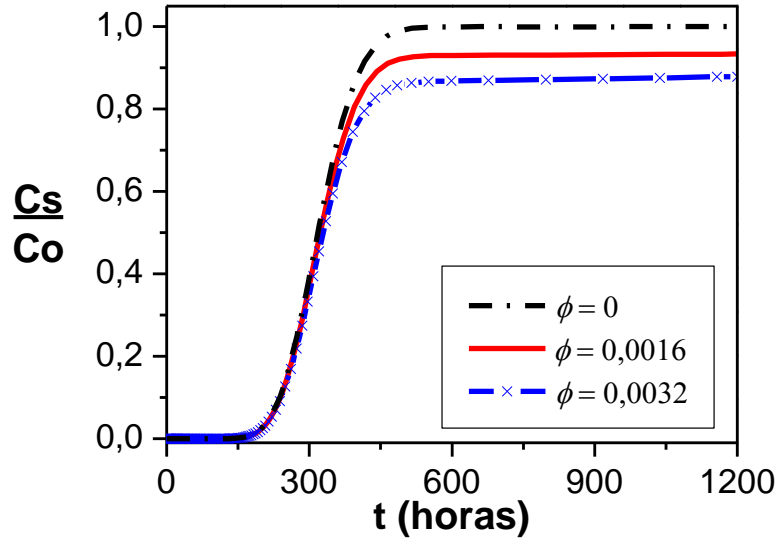
### 5.5 Influência da reação química de fixação de Hg

A influência do processo de fixação do Hg na forma das curvas de ruptura é mostrada na Figura 5.8, obtidas para diferentes valores de  $\phi$ . Este parâmetro é uma razão entre a reação química de fixação do mercúrio e a difusão deste para o interior da partícula de sólido. Assim, para um dado valor de coeficiente de difusão, quanto maior o valor de  $\phi$ , maior a importância da reação química no processo.

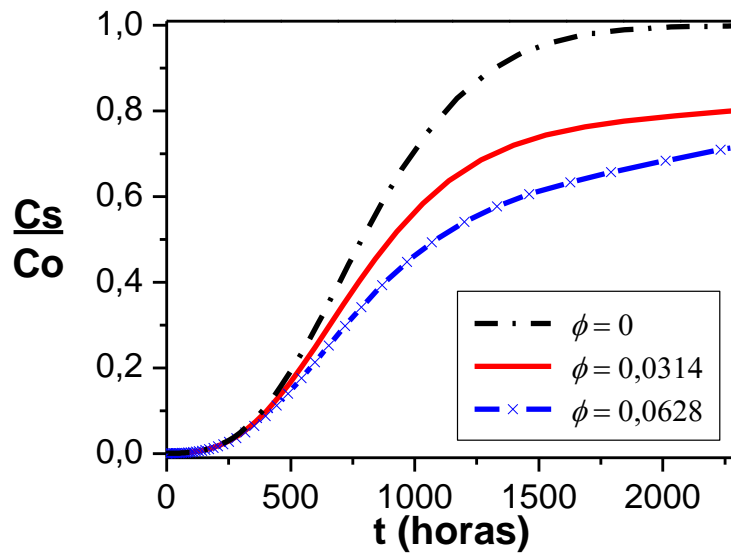
Observando-se as curvas de ruptura obtidas para valores diferentes de  $\phi$  é possível avaliar a influência da reação química na remoção de mercúrio, para cada adsorvente em questão. Além dos valores de  $\phi$  obtidos a partir dos dados experimentais em cada caso, foram utilizados mais dois valores:  $\phi = 0$  e o dobro dos valores de  $\phi$  estimados a partir dos dados experimentais. Os outros parâmetros do modelo foram mantidos constantes, correspondentes aos obtidos na estimação.

A Figura 5.8 mostra que a dinâmica inicial é a mesma, para os diferentes valores de  $\phi$ . A partir de certo tempo, as curvas para os três valores de  $\phi$  diferenciam-se, podendo-se afirmar que a influência da reação química é pequena no início do processo e vai aumentando à medida que o tempo vai passando. A maior influência em tempos maiores se deve ao fato de a reação química ser proporcional à concentração de Hg no sólido que, por sua vez, é limitada pelo processo difusional e vai aumentando no decorrer do tempo.





(a)



(b)

**Figura 5.8-** Comparação entre as curvas de ruptura obtidas com valores diferentes do parâmetro  $\phi$  para (a) Caso 1 e (b) Caso 2

A curva que corresponde ao  $\phi = 0$  mostra o comportamento que seria obtido na ausência da reação química. Observa-se que esta curva apresenta um comportamento clássico para curvas de ruptura em adsorção em leito fixo: tempo inicial com valores desprezíveis de  $C_s/C_o$ , seguido de um rápido aumento na concentração de saída a partir de certo tempo, até que o valor da concentração de mercúrio na saída do leito

( $C_s$ ) corresponda ao valor da concentração na entrada do leito, o que significa que o leito atingiu a saturação.

As curvas preenchidas, que são obtidas com o conjunto de parâmetros estimados, mostra que a curva de ruptura atinge um patamar, de forma que o leito não atinge a saturação, durante o tempo observado. A existência da reação química no interior da partícula de sólido implica em uma diminuição da concentração de mercúrio no interior do sólido, permitindo que o processo difusivo possa continuar ocorrendo e que, por sua vez, causa uma constante renovação de superfície, liberando-a para que possa adsorver mais mercúrio. Ou seja, a partir do tempo em que a cinética da reação química se torna mais importante (quando a concentração no sólido aumenta), os fenômenos de adsorção na superfície, difusão para o interior da partícula e reação química de fixação passam a coexistir de forma mais equilibrada, explicando a existência do referido patamar.

Assim, o modelo proposto é capaz de descrever os processos conduzidos experimentalmente, pois o referido patamar é também observado nas curvas de ruptura experimentais. A hipótese de ocorrência da reação química, baseada nos indicativos de fixação do Hg em trabalhos anteriores, permitiu a descrição do comportamento da curva de ruptura experimental, que não podia ser explicado por um modelo sem reação química. A Figura 5.8 também mostra que quanto maior o valor de  $\phi$ , menores são os valores de  $C_s/C_o$  do patamar atingido em cada caso.

## 5.6 Análise de interrupções programadas

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de utilização dos sólidos desenvolvidos no laboratório GRIFIT em um processo real, são simuladas ocorrências de interrupções programadas na alimentação da corrente gasosa e na alimentação de mercúrio. A influência de interrupções na alimentação de mercúrio e de toda a corrente gasosa é avaliada em termos da concentração de mercúrio na saída do leito. Para fins comparativos, o efeito das interrupções na curva de ruptura obtidas com o modelo proposto é observado na ausência e na presença de reação química.

Para simular paradas em sistemas reais, uma função exponencial de primeira ordem é utilizada como uma função de regularização, ao invés de aplicar-se diretamente uma função do tipo degrau na condição de contorno. Outra vantagem da função de regularização é evitar uma descontinuidade na solução numérica. As Equações 5.2 e 5.3

mostram as funções aplicadas para os casos de interrupção na alimentação da corrente gasosa e de interrupção na alimentação de mercúrio, respectivamente.

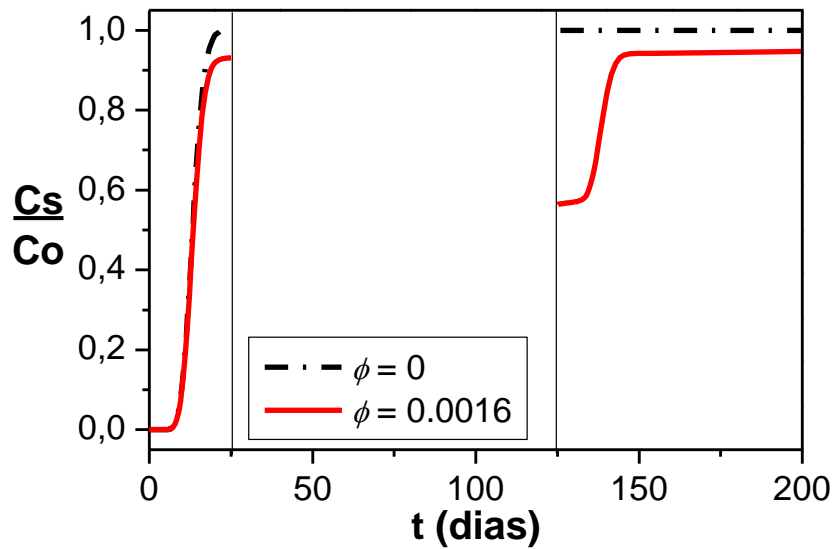
$$f_v = v - v \cdot \left\{ \left[ 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\Pi}} \cdot H(t-t_0) \right] - \left[ 1 - e^{-\frac{t-t_1}{\Pi}} \cdot H(t-t_1) \right] \right\} \quad (5.2)$$

$$f_{C_o} = C_o - C_o \cdot \left\{ \left[ 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\Pi}} \cdot H(t-t_0) \right] - \left[ 1 - e^{-\frac{t-t_1}{\Pi}} \cdot H(t-t_1) \right] \right\} \quad (5.3)$$

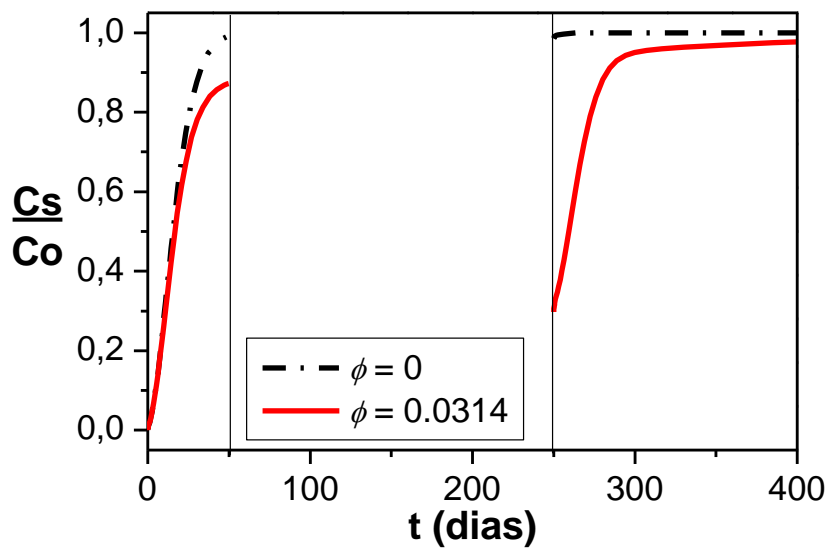
onde  $f_v$  e  $f_{C_o}$  são as funções para a velocidade linear e a concentração de mercúrio na entrada do reator, que variam no decorrer do tempo e que inicialmente assumem os valores constantes de  $v$  e  $C_o$ . A função  $H(t)$  representa a função degrau de *Heaviside*. As variáveis  $t_0$  e  $t_1$  correspondem aos tempos programados para o início e para o fim da interrupção, respectivamente, e  $\Pi$  é o parâmetro de regularização. O valor da variável  $\Pi$  usado neste trabalho é o menor valor que esta variável pode assumir, a partir do qual o problema numérico devido à mudança na condição de contorno não interfira mais na resolução do problema. Quanto menor este valor, menor o erro de regularização.

### 5.6.1 Interrupção na alimentação da corrente gasosa

A Figura 5.9 mostra a influência da interrupção da alimentação da corrente gasosa nas curvas de ruptura geradas pelo modelo sem reação química e pelo modelo com reação química, utilizando os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais. As interrupções na alimentação gasosa são programadas para ocorrer no 25º dia de operação, com tempos de interrupção de 100 dias e no 50º dia com tempo de interrupção de 200 dias para o Caso 1 e o Caso 2, respectivamente.



(a)



(b)

**Figura 5.9-** Comparação das curvas de ruptura obtidas para interrupções programadas na alimentação da corrente gasosa de (a) 100 dias, a partir do 25º dia de operação para o Caso 1 e de (b) 200 dias, a partir do 50º dia para o Caso 2, na ausência (curva pontilhada) e na presença (curva cheia) de reação química

Durante o tempo de interrupção, a dispersão axial continua sendo negligenciada e o processo convectivo deixa de existir, gerando uma descontinuidade na curva de ruptura durante este tempo. Quando a corrente gasosa volta a ser alimentada, o processo convectivo retorna e a curva de ruptura pode ser novamente acompanhada.

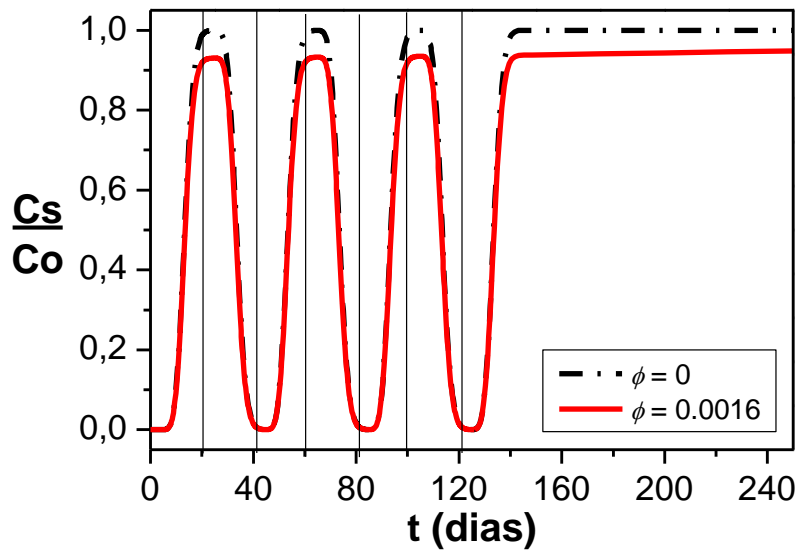
Os resultados mostram que, para o modelo clássico (sem reação química), o valor de concentração medido no primeiro tempo após o retorno da alimentação é praticamente igual ao valor de concentração medido no momento da interrupção. Já para a curva calculada pelo modelo com reação química, o valor da concentração para o retorno da alimentação é consideravelmente menor, em relação ao valor medido no tempo de interrupção.

Durante o tempo de interrupção não há alimentação, tampouco a corrente gasosa é permitida a sair do leito. De acordo com as hipóteses consideradas e comprovadas experimentalmente, a diminuição na concentração de mercúrio no fluido dentro do leito ocorre da seguinte forma: o mercúrio na superfície da partícula difunde para o interior da partícula de sólido e é fixado pela reação química, permitindo a renovação da superfície de adsorção. Assim, a concentração no fluido vai diminuindo no decorrer do tempo de interrupção, conforme a superfície de adsorção vai sendo liberada permitindo nova adsorção. Este processo não ocorre na ausência de reação química.

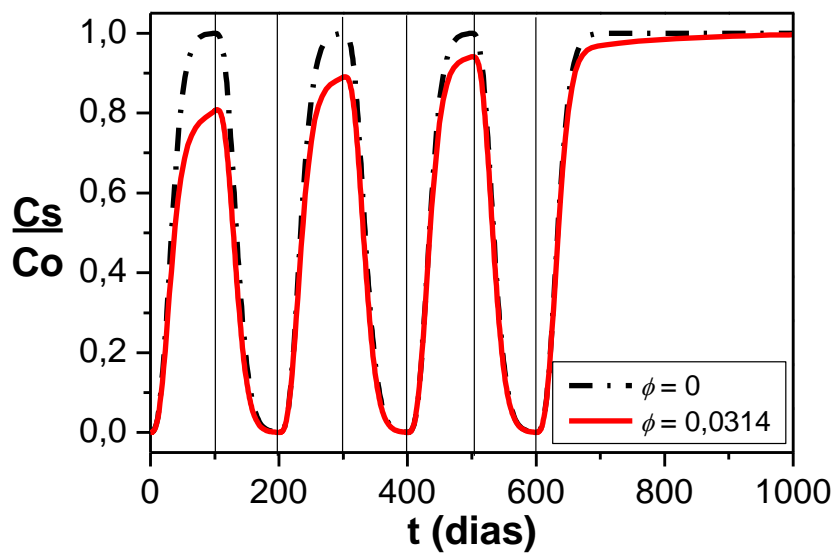
#### 5.6.2 Interrupção na alimentação de mercúrio

A Figura 5.10 mostra as curvas de ruptura obtidas para sucessivas interrupções programadas na alimentação de mercúrio. Para o Caso 1, a alimentação de mercúrio ocorre nos primeiros 20 dias e é interrompida por 20 dias, ao final dos quais o mercúrio volta a ser alimentado. Essa sequência é repetida por três vezes. O Caso 2 é conduzido analogamente ao Caso 1, com ciclos temporais de 100 dias de interrupção e 100 dias de alimentação.

Durante o tempo de interrupção, a concentração de mercúrio na entrada do leito é zero. Entretanto, mesmo durante este tempo de interrupção, as variáveis adimensionais  $\Gamma$  e  $\lambda_{\max}$  são calculadas com os valores de concentração de  $C_o = 12.5 \text{ ng.mL}^{-1}$  e  $C_o = 9.34 \text{ ng.mL}^{-1}$  para o Caso 1 e para o Caso 2, respectivamente. Nesta situação, o processo convectivo ocorre durante todo o tempo da análise, mesmo na ausência de alimentação de mercúrio. Este processo é responsável pelo decréscimo na concentração de Hg no leito, tanto na ausência como na presença de reação química. A reação química de fixação é importante apenas em maiores escalas de tempo.



(a)



(b)

**Figura 5.10-** Comparação das curvas de ruptura obtidas para três consecutivas interrupções programadas na alimentação mercúrio de (a) 20 dias para o Caso 1 e de (b) 100 dias para o Caso 2, na ausência (curva pontilhada) e na presença (curva cheia) de reação química.

Ambos os modelos (clássico e com reação química) descrevem que o mercúrio não reagido que havia migrado para o interior da partícula volte para o fluido até um valor de equilíbrio, que depende da concentração de mercúrio no fluido. Quando a reação química está presente, este efeito é minimizado, pois uma parcela maior de

mercúrio permanece fixa na matriz sólida e a concentração de mercúrio no fluido é menor em relação aos processos em que apenas adsorção e difusão. Nos maiores tempos de cada ciclo, este efeito se soma ao fenômeno de reação química de fixação, de forma que menores valores de concentrações de mercúrio são detectados na saída do leito, em relação aos valores obtidos com o modelo clássico.

## 5.7 Perfis de concentração

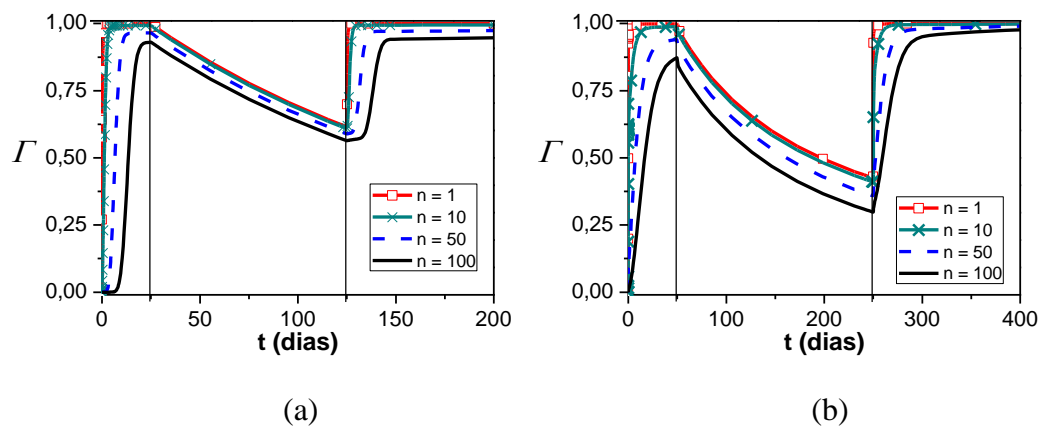
O acompanhamento da concentração de mercúrio na saída do reator no decorrer do tempo permite a obtenção das curvas de ruptura. No entanto, é conveniente a observação de outras variáveis ao longo do tempo em diferentes posições do leito e ao longo do leito para diferentes tempos. A coerência destes valores fornece uma maior confiabilidade ao modelo proposto e um maior entendimento dos fenômenos envolvidos. Os resultados obtidos com o modelo que leva em conta a reação química são confrontados com os resultados para o modelo clássico, de forma a explicitar a influência da hipótese de reação química nas curvas de ruptura calculadas.

As variáveis adimensionais  $\Gamma = C/C_o$ ,  $\psi = [\bar{q} \cdot (1 - \varepsilon)] / (\sigma \cdot \varepsilon \cdot C_o)$  e  $\lambda = (q_{RQm} - q_{RQ}) / q_{RQm}$ , obtidas com a integração do modelo e relacionadas com a concentração de mercúrio no fluido ( $C$ ), a concentração de mercúrio no sólido  $\bar{q}$  e a quantidade de sítios disponíveis para a reação química ( $q_{RQm} - q_{RQ}$ ), respectivamente, são acompanhadas no decorrer do tempo. Similarmente, diferentes tempos são escolhidos para que as variáveis  $\Gamma$ ,  $\psi$  e  $\lambda$  sejam acompanhadas ao longo do leito. Os perfis gerados podem ser visualizados como fotografias de todo o comprimento do leito, para situações de tempos iguais de interrupção na alimentação total e na alimentação de mercúrio. Estas análises permitem um maior entendimento do comportamento dinâmico do sistema.

### 5.7.1 Evolução da concentração no decorrer do tempo

Para o caso da interrupção programada da alimentação da corrente gasosa, as variáveis adimensionais integráveis são acompanhadas no decorrer do tempo de operação, em diferentes posições que foram escolhidas como representativas do leito, conforme mostrado nas Figuras 5.11-5.13.

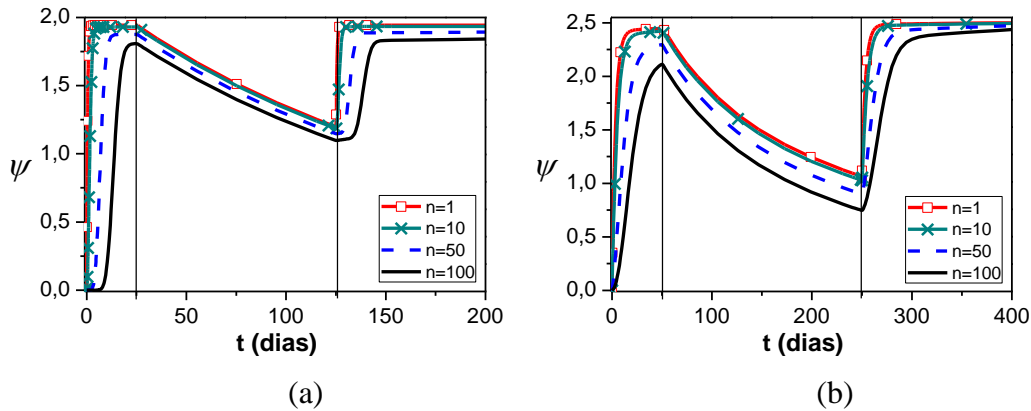
Antes da interrupção da alimentação, a concentração no fluido adimensional,  $\Gamma$ , tem comportamento semelhante em todas as regiões do leito avaliadas: partindo de zero, a partir de dado tempo passa a aumentar mais, até atingir um determinado patamar, como pode ser visualizado na Figura 5.11. A concentração de mercúrio no fluido na entrada do leito é sempre maior que na saída, pois o mercúrio está sendo continuamente alimentado com a corrente gasosa. Durante o tempo de interrupção, a concentração no fluido diminui em todas as fatias, devido ao processo de incorporação de mercúrio pela matriz sólida. Após o retorno da alimentação, a variável apresenta comportamento semelhante ao de antes da interrupção, partindo de um valor menor que o seu valor no tempo de interrupção, conforme ressaltado na seção 5.6.1.



**Figura 5.11-** Evolução da concentração de Hg no fluido para as 1<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 50<sup>a</sup> e 100<sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso 1 e (b) Caso 2

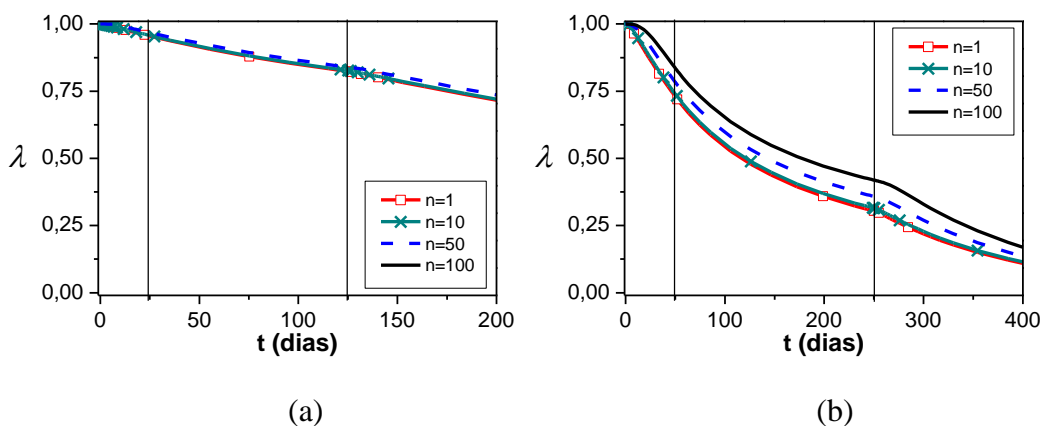
Conforme observado na Figura 5.12, a evolução da variável  $\psi$  (proporcional à concentração de mercúrio no sólido) é muito semelhante ao da variável  $\Gamma$ , em todas as fatias avaliadas. Esta semelhança é explicada pela relação entre a concentração no sólido e a concentração no fluido descrita, neste caso, pela isoterma linear. A diferença está no valor máximo que estas variáveis alcançam, uma vez que a variável  $\psi$  está normalizada para valores maiores que um.





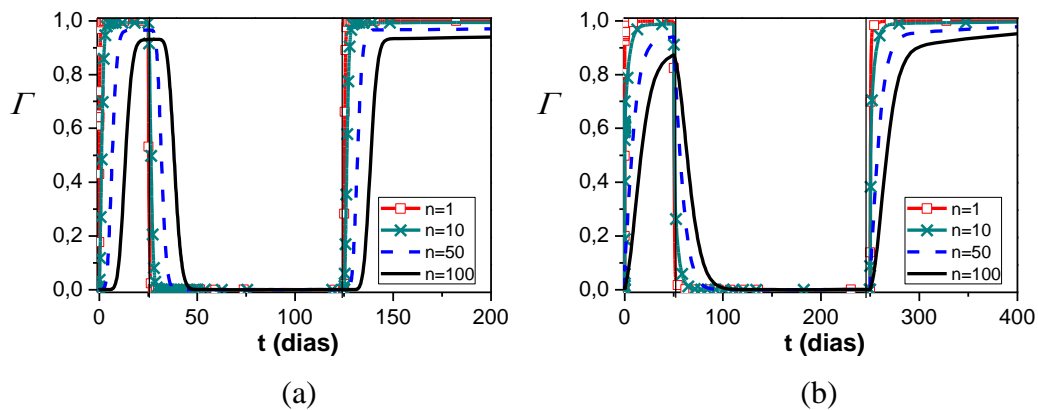
**Figura 5.12-** Evolução da concentração de Hg no sólido para as 1<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 50<sup>a</sup> e 100<sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

A variável  $\lambda$ , proporcional à quantidade de sítios disponíveis para a reação de fixação do Hg, está normalizada entre 0 e 1, para os dois casos. Todos os sítios estão disponíveis inicialmente, de forma que esta variável parte do valor 1; conforme os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, seu valor vai diminuindo até chegar a zero, quando não existem mais sítios disponíveis. Como a taxa de reação química é proporcional à concentração do Hg no sólido, durante o tempo de interrupção o consumo de sítios é mais lento, visto que as concentrações no fluido e, conseqüentemente, no sólido diminuem. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 5.13, onde também deve ser observado que, ao final da simulação, ainda existem sítios disponíveis para a reação química, visto que a variável  $\lambda$  ainda é maior do que zero.

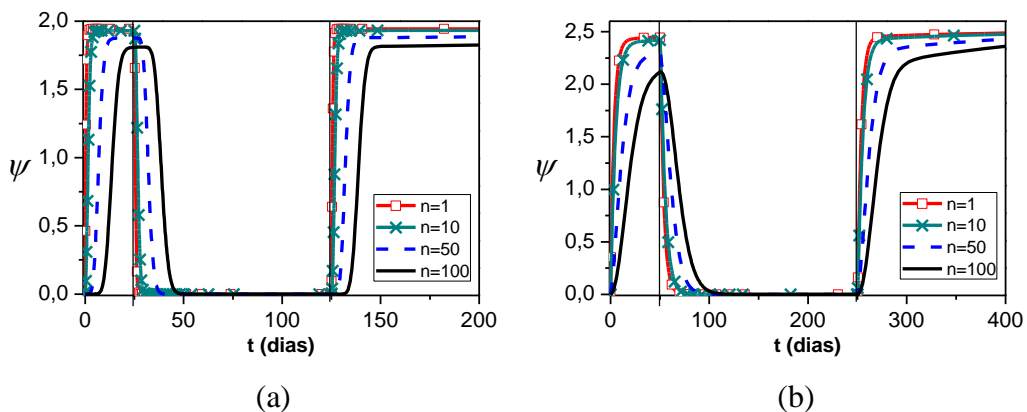


**Figura 5.13-** Evolução da quantidade de sítios disponíveis nas 1<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 50<sup>a</sup> e 100<sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na corrente gasosa, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

As Figuras 5.14-5.16 mostram os perfis das mesmas variáveis para um processo com interrupção somente na alimentação do mercúrio. Nas Figuras 5.14 e 5.15 está apresentada a evolução das variáveis  $\Gamma$  e  $\psi$ , proporcionais à concentração de mercúrio no fluido e no sólido, para os Casos 1 e 2. Conforme discutido na seção 5.6.2, no caso da interrupção na alimentação de mercúrio, o gás de arraste continua atravessando o leito de forma que o processo convectivo é responsável por uma espécie de limpeza do leito, em relação ao mercúrio ali presente. Isto explica a queda mais acentuada nos valores das variáveis  $\Gamma$  e  $\psi$  em todas as posições avaliadas, quando comparada à situação de interrupção na alimentação de toda a corrente gasosa, para o mesmo tempo de interrupção (Figuras 5.11 e 5.12).

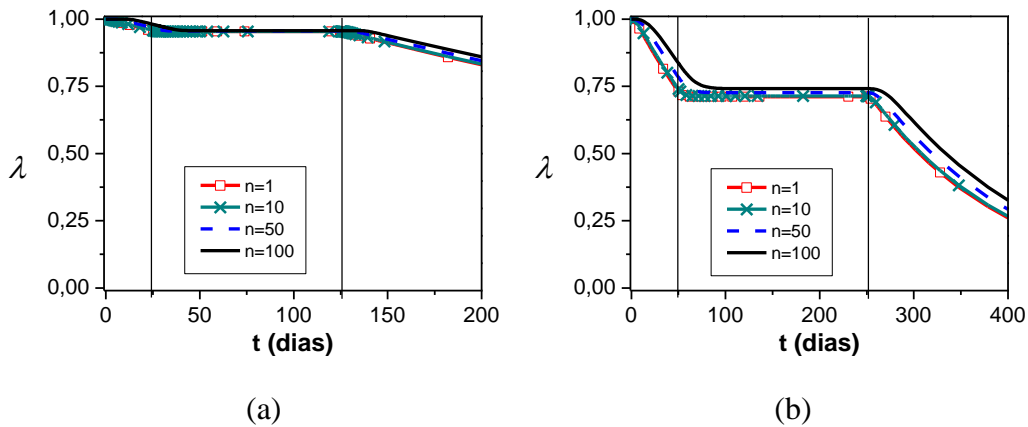


**Figura 5.14-** Evolução da concentração de Hg no fluido para as 1ª, 10ª, 50ª e 100ª fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2



**Figura 5.15-** Evolução da concentração de Hg no sólido para as 1ª, 10ª, 50ª e 100ª fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

A Figura 5.16 mostra que, durante o tempo de interrupção, a variável  $\lambda$  se mantém praticamente constante em todas as posições avaliadas, o que mostra que a quantidade de sítios que está sendo ocupada durante este tempo é muito pequena. Este comportamento é explicado pela Equação 4.14, na qual a taxa de reação química é dada como proporcional à concentração no sólido. A concentração no sólido diminui à medida que o processo convectivo leva o mercúrio contido no fluido para fora do leito, pois o mercúrio não reagido que havia difundido para o interior do sólido pode retornar para o fluido até um valor de equilíbrio. Quando o mercúrio volta a ser alimentado, a concentração de Hg tanto no fluido como no sólido aumentam e a taxa de reação química passa a ser novamente significativa, de forma que a diminuição da variável  $\lambda$  volta a ser notória.

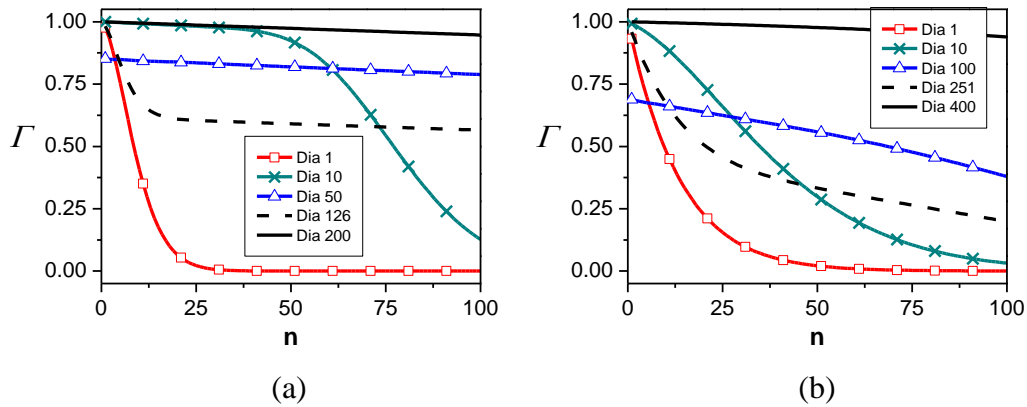


**Figura 5.16-** Evolução da quantidade de sítios disponíveis para as 1<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 50<sup>a</sup> e 100<sup>a</sup> fatias no decorrer do tempo quando ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2.

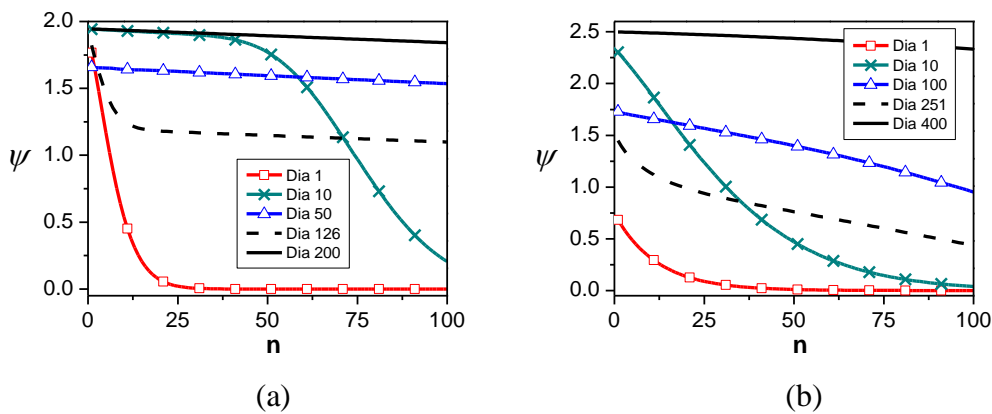
### 5.7.2 Perfil de concentração ao longo do leito

Os valores das mesmas variáveis adimensionais ( $\Gamma$ ,  $\psi$  e  $\lambda$ ) foram acompanhados ao longo do comprimento do leito em cinco diferentes dias, para ambos os tipos de interrupção (alimentação total e alimentação de mercúrio). Os tempos escolhidos para o acompanhamento do perfil destas variáveis ao longo do leito foram: 1<sup>o</sup> dia, 10<sup>o</sup> dia, 50<sup>o</sup> dia (25 dias após a interrupção), 126<sup>o</sup> dia (1 dia após o retorno da alimentação) e 200<sup>o</sup> dia (75 dias após o retorno da alimentação) para o Caso 1 e 1<sup>o</sup> dia, 10<sup>o</sup> dia, 100<sup>o</sup> dia (50 dias após a interrupção), 251<sup>o</sup> dia (1 dia após o retorno da alimentação) e 400<sup>o</sup> dia (150 dias após o retorno da alimentação) para o Caso 2.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram os perfis das variáveis  $\Gamma$  e  $\psi$ , para a situação simulada em que toda a corrente gasosa é interrompida. Os perfis para os Casos 1 e 2 são semelhantes entre si, havendo diferença apenas na declividade das curvas. No 1º dia são observados valores elevados para as variáveis  $\Gamma$  e  $\psi$  (proporcionais a  $C$  e  $\bar{q}$ ) na entrada do leito, passando sempre uma quantidade menor de mercúrio para a fatia seguinte.



**Figura 5.17-** Perfil da concentração de Hg no fluido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2



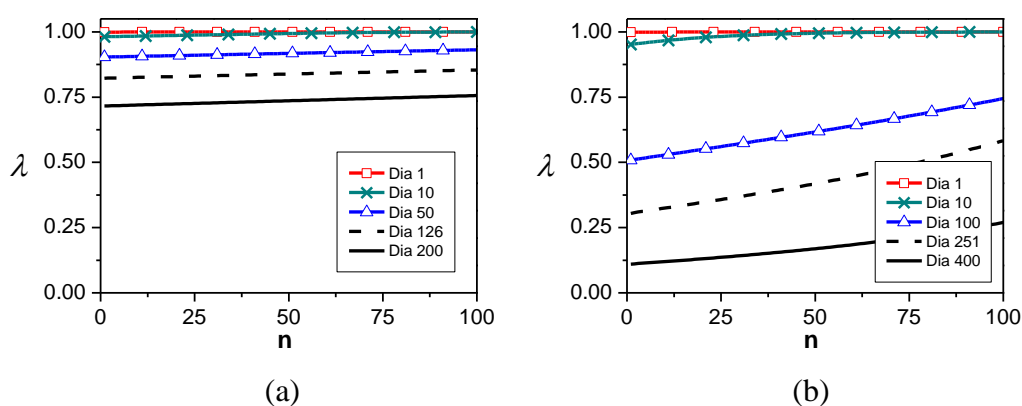
**Figura 5.18-** Perfil da concentração de mercúrio no sólido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

Comparando o 1º com o 10º dia pode-se observar o aumento das concentrações de Hg tanto no fluido como no sólido, ao longo de todo o leito. O 50º dia do Caso 1 e o 100º dia do Caso 2 referem-se aos perfis de concentração alguns dias após a interrupção da alimentação. Os valores de ambas as variáveis ( $C$  e  $\bar{q}$ ) diminuem ao longo do leito,

mas com uma diferença bem menor entre a entrada e a saída do leito, já que, de uma forma geral, a remoção de mercúrio diminui durante este tempo.

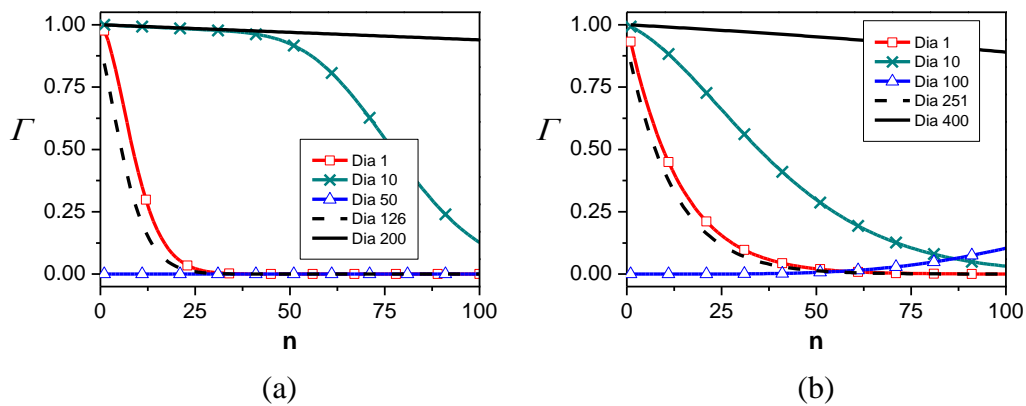
Após o retorno da alimentação, observa-se novamente a onda de adsorção atravessando o leito, agora com concentrações de Hg bem mais altas na entrada do leito. Esta região é a mais influenciada pela mudança da condição de contorno que, neste caso, diz respeito à velocidade linear.

Com relação à variável  $\lambda$ , proporcional à quantidade de sítios ocupados na reação de fixação de Hg, o que se observa na Figura 5.19 são perfis semelhantes em todos os tempos: valores menores na entrada do que na saída do leito, devido ao preenchimento posterior dos sítios localizados em maiores valores de  $n$ . Com o passar do tempo, as curvas vão se deslocando para menores valores de  $\lambda$ , em todo o comprimento do leito, mostrando uma menor disponibilidade de sítios, à medida que eles vão sendo ocupados no processo de fixação do Hg. O último tempo avaliado no Caso 2 indica que ainda existem sítios disponíveis para reação química, mas em quantidade menor que no último tempo avaliado no Caso 1. Isso ocorre porque, apesar de o leito do Caso 2 ser duas vezes maior que o leito do Caso 1, a concentração de cobre no sólido do Caso 1 é mais de duas vezes maior que a do Caso 2. Consequentemente, a quantidade de sítios disponíveis para a reação química é maior no primeiro caso, em relação ao último.

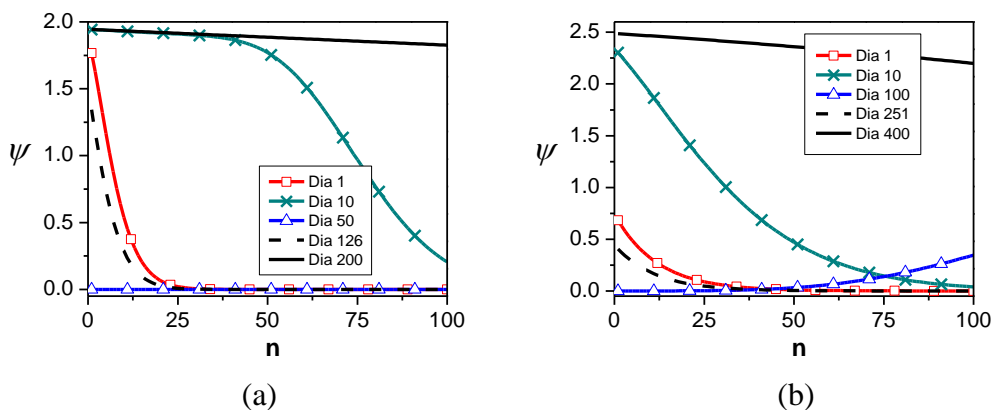


**Figura 5.19-** Perfil da quantidade de sítios disponíveis ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação total, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

O perfis para a interrupção na alimentação de mercúrio estão mostrados nas Figuras 5.20-5.22, os quais são idênticos aos das Figuras 5.17-5.19 para o 1º e o 10º dias (antes da interrupção) e muito semelhantes para os tempos posteriores à interrupção. No entanto, durante a interrupção, as variáveis  $\Gamma$  e  $\psi$  (proporcionais a  $C$  e  $\bar{q}$ ) sofrem novamente o efeito da limpeza do leito (efeito convectivo), de forma que seus valores são bem menores durante o tempo de interrupção em relação à situação de interrupção da alimentação total.



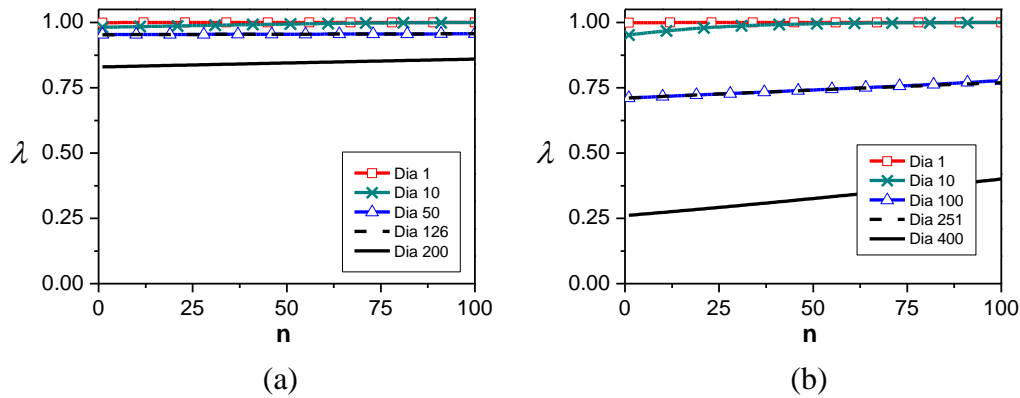
**Figura 5.20-** Perfil da concentração de mercúrio no fluido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2



**Figura 5.21-** Perfil da concentração de mercúrio no sólido ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

No caso da variável  $\lambda$ , se observam maiores valores na Figura 5.22 (interrupção de mercúrio) em relação à Figura 5.19 (interrupção total) para o tempo de interrupção e também para após o tempo de interrupção. Como a taxa de reação química diminui mais

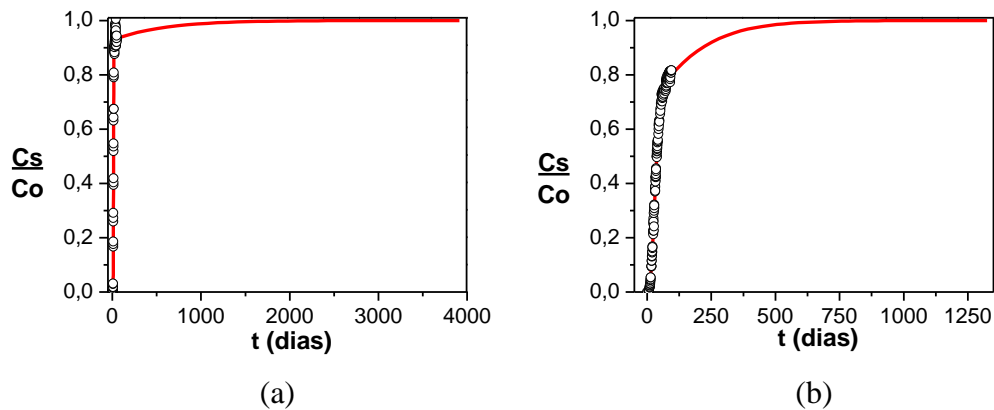
para o caso da interrupção da alimentação de mercúrio em relação à total, há um menor consumo dos sítios ativos disponíveis em todas as fatias do leito. Observa-se novamente uma quantidade maior de sítios disponíveis para a reação química no Caso 1 em relação ao Caso 2, relacionada à maior teor de cobre presente no sólido do Caso 1.



**Figura 5.22-** Perfil da quantidade de sítios disponíveis ao longo do leito em cinco diferentes dias, durante o processo em que ocorre interrupção na alimentação de mercúrio, para (a) Caso1 e (b) Caso 2

### 5.8 Estimativa da capacidade máxima de remoção

O modelo proposto pode ser utilizado na predição da quantidade máxima de mercúrio que poderia ser removida se o processo fosse conduzido até tempos muito elevados. A Figura 5.23 mostra as curvas de ruptura para ambos os casos até o valor de a saturação que, neste trabalho, foi considerado com uma tolerância de  $10^{-5}$  em relação ao valor  $C_s/C_o = 1$ . Nesta figura pode ser visto o comportamento assintótico da curva de ruptura: valores de  $C_s/C_o$  tendendo ao valor 1 em tempos maiores.



**Figura 5.23-** Curvas de ruptura experimentais e curvas de ruptura calculadas até completa saturação do sólido para (a) Caso 1 e (b) Caso 2

O fato de  $C_s/C_o$  atingir o patamar a partir do qual a curva de ruptura apresenta comportamento assintótico não significa que todos os sítios disponíveis para a reação química estão preenchidos. Pelo contrário, o sólido pode ainda ser capaz de remover uma grande quantidade de mercúrio. No entanto, valores muito próximos à concentração de entrada de mercúrio são detectados na saída do leito.

Também pode ser feita uma estimativa para as capacidades de remoção dinâmica e para a saturação do sólido, obtidas por um balanço de material em todo o volume no leito, ou seja, pelo somatório no tempo da diferença entre a quantidade de mercúrio na entrada e na saída do leito, conforme a Equação 5.4. O valor de  $q_{EXP}$  corresponde à quantidade de mercúrio removida pelo sólido até este tempo específico, onde  $Q$  é a vazão da corrente gasosa e  $C_s/C_o$  é a concentração na saída do leito ( $C_s$ ), normalizada pela concentração na entrada do leito ( $C_o$ ), cujos valores no decorrer do tempo podem ser obtidos experimentalmente.

$$q_{EXP} = Q \cdot C_o \cdot \left[ \int_0^t \left( 1 - \frac{C_s}{C_o} \right) dt \right] \quad (5.4)$$

Os valores de  $C_s/C_o$  calculados com auxílio do modelo também podem ser utilizados para obter-se a capacidade de remoção estimada pelo modelo ( $q_{MOD}$ ), utilizando-se a mesma equação. O valor calculado a partir dos dados experimentais,  $q_{EXP}$ , e o valor calculado a partir das informações da curva de ruptura calculada pelo modelo,  $q_{MOD}$ , são valores de capacidade dinâmica de remoção. Se o modelo é resolvido até o tempo em que foi coletado o último dado experimental ( $t = 49$  dias para o Caso 1 e  $t = 95$  dias para o Caso 2), os valores de  $q_{EXP}$  e  $q_{MOD}$  podem ser comparados entre si. A proximidade de  $q_{MOD}$  e  $q_{EXP}$ , para um dado tempo, é mais um indicativo da confiabilidade do modelo.

Estes valores podem, também, ser comparados com um terceiro valor ( $q_{CALC}$ ): a soma da quantidade de mercúrio envolvida na reação química ( $q_{RQ,total}$ ) e da quantidade de mercúrio difundida no interior das partículas do sólido ( $q_{D,total}$ ), conforme a Equação 5.5. Estas quantidades podem ser resgatadas utilizando-se os valores das variáveis adimensionais  $\psi$  e  $\lambda$ , calculados exatamente no tempo de interrupção do teste.



$$q_{CALC} = q_{RQ,total} + q_{D,total} \quad (5.5)$$

Nesta equação, os valores das variáveis  $q_{RQ,total}$  e  $q_{D,total}$  são obtidos pelo somatório das quantidades presentes em todas as fatias do leito, como mostram as Equações 5.6 e 5.7.

$$q_{RQ,total} = \sum_1^n q_{RQ,i} \quad (5.6)$$

$$q_{D,total} = \sum_1^n q_{D,i} \quad (5.7)$$

Se o limite superior da integral apresentada na Equação 5.4 é o tempo necessário para a saturação do sólido, o valor de  $q_{MOD}$  calculado é chamado de capacidade máxima de remoção do sólido. Este valor também pode ser comparado com o valor de  $q_{CALC}$  calculado pela Equação 5.5, para o mesmo tempo de saturação. Para a saturação, o valor de  $q_{RQ,total}$  pode também ser comparado com o valor de  $q_{RQm}$  calculado pela Equação 5.1 1, com as unidades corretas, obtidas pela divisão deste valor pelo valor da massa específica do sólido ( $\rho_p$ ) e pela multiplicação deste pelo valor da massa de sólido utilizada em cada caso ( $m$ ).

A Tabela 5.6 mostra os valores para as três estimativas da capacidade de remoção de mercúrio pelo sólido ( $q_{EXP}$ ,  $q_{MOD}$  e  $q_{CALC}$ ), valores estes muito semelhantes.

**Tabela 5.6-** Valores estimados para a capacidade do sólido para remoção de mercúrio

CASO	$t$ (dias)	$q_{EXP}$ (mg)	$q_{MOD}$ (mg)	$q_{CALC}$ (mg)	$q_{RQ,total}$ (mg)	$q_{D,total}$ (mg)
1	49	8,48	8,53	8,52	1,55	6,97
	3914	-	28,39	28,36	21,13	7,23
2	95	19,02	18,96	18,92	6,62	12,30
	1325	-	32,23	32,19	18,28	13,91

Os valores estimados para a quantidade máxima de mercúrio que pode ser removida (ou a quantidade de mercúrio removida na saturação do sólido) para os Casos 1 e 2 também são apresentados na Tabela 5.6. Neste caso, o modelo foi calculado até o tempo necessário para a saturação do sólido ( $t = 3914$  dias para o Caso 1 e  $t = 1325$  dias

para o Caso 2). Os valores de  $q_{MOD}$  e  $q_{CALC}$  foram comparados entre si; adicionalmente, foi feita a comparação entre a capacidade máxima de fixação obtida na integração ( $q_{RQ,total}$ ) e o valor obtido utilizando a quantidade estequiométrica de sítios disponíveis ( $q_{RQm}$ ), calculado conforme a Equação 5.1, com unidades corretas, obtidas pela divisão deste valor pelo valor da massa específica do sólido ( $\rho_p$ ). Novamente os valores comparados para foram muito semelhantes entre si, dando maior confiabilidade ao modelo proposto.

A capacidade de remoção pode também ser dada em função da massa de sólido contida no leito, de forma que uma comparação pode ser feita entre os valores para os dois casos de estudo. Estes valores estão contidos na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7-** Valores de capacidade de remoção em função da massa de sólido

<b>CASO</b>	$t$ <b>(dias)</b>	$q_{EXP}$ <b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	$q_{MOD}$ <b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	$q_{CALC}$ <b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	$q_{RQ,total}$ <b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	$q_{D,total}$ <b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>
1	49	33,90	34,11	34,08	6,19	27,89
	3914	-	113,57	113,45	84,54	28,90
2	95	38,04	37,92	37,83	13,25	24,58
	1325	-	64,46	64,38	36,56	27,82

O sólido do Caso 2 apresentou uma maior capacidade de remoção no tempo de observação dos experimentos. No entanto, em se tratando da saturação, o sólido do Caso 1 apresentou maior capacidade de remoção. Conforme a Tabela 5.7, os valores calculados de quantidade removida por difusão (em função da massa do sólido) para o Caso 1 são muito parecidos com os calculados para o Caso 2. O valor da quantidade removida via reação química de fixação (em função da massa de sólido) do Caso 1, no entanto, é mais de duas vezes superior ao calculado para o Caso 2. Com esta observação fica evidente que a maior capacidade do sólido está relacionada ao teor de cobre do sólido do Caso 1 e, conseqüentemente, à sua capacidade máxima de fixação.

Assim, o fenômeno de liberação da superfície de adsorção, causada pela migração do mercúrio para o interior da matriz sólida, pode ser utilizado no sentido de aumentar a capacidade de remoção do sólido, além de garantir a fixação do poluente.

## 6- Conclusões

Neste trabalho, o modelo fenomenológico proposto foi capaz de descrever o processo de remoção de mercúrio gasoso em um leito fixo, utilizando hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre como adsorventes. Estes sólidos têm elevada capacidade de remoção e elevada capacidade de fixação de mercúrio, diminuindo as possibilidades de reemissão deste para o meio ambiente ao final do processo. O mecanismo de fixação de mercúrio foi associado a um processo envolvendo a adsorção do mercúrio na superfície do sólido e a difusão para o interior da partícula, acompanhada por uma reação química entre o mercúrio e a matriz sólida. A fixação irreversível do mercúrio (para as condições ambientes de temperatura e pressão) foi comprovada pela formação de uma nova fase, sulfeto de mercúrio, por meio da caracterização de um dos sólidos utilizados.

Foram feitos dois estudos de caso (Caso 1 e Caso 2), com dados experimentais de curvas de ruptura obtidas em situações que se diferenciavam basicamente pelos sólidos utilizados, em relação ao método de preparação e ao teor de cobre, e pelo tamanho do leito. Os parâmetros estimados ( $\varpi = 0,0424$  ;  $\kappa = 1,9474$  ;  $\phi = 0,0016$  para o Caso 1 e  $\varpi = 0,2495$  ;  $\kappa = 2,5089$  ;  $\phi = 0,0314$  para o Caso 2), obtidos pela otimização da função de mínimos quadrados em relação aos dados experimentais, permitiram a obtenção de curvas de ruptura muito semelhantes às curvas experimentais. Adicionalmente, os parâmetros se mostraram pouco correlacionados.

Os resultados para a influência da reação química no processo mostraram que esta é importante somente em tempo maiores; também mostraram que a capacidade de remoção do sólido é proporcional ao valor de  $\phi$ , que corresponde a maiores valores para a constante cinética da reação química. Ou seja, a presença da reação química de fixação é responsável por um aumento da capacidade de remoção de mercúrio pelos sólidos.

Os resultados obtidos para interrupções programadas na alimentação de mercúrio e de toda a corrente gasosa mostraram que, na presença da reação química, a concentração de mercúrio no interior do leito diminui tanto no fluido como no sólido durante o tempo de interrupção. De uma forma geral, o mercúrio difunde para o interior da partícula e é consumido pela reação química de fixação, liberando superfície para nova adsorção.

A semelhança entre os valores de capacidade de remoção dinâmica  $q_{EXP}$  e  $q_{MOD}$ , estimados a partir das curvas de ruptura experimental e calculada, respectivamente, ( $q_{EXP} = 8,48$  mgHg e  $q_{MOD} = 8,53$  mgHg para o Caso 1 e  $q_{EXP} = 19,02$  mgHg e  $q_{MOD} = 18,96$  mgHg para o Caso 2), permitiu uma maior confiabilidade do modelo proposto. Para o tempo de duração dos experimentos, o sólido do Caso 2 foi capaz de remover uma maior quantidade de mercúrio em relação ao sólido do Caso 1.

Já os valores estimados da quantidade de mercúrio removida na saturação do sólido, normalizada pela massa de sólido utilizada ( $q_{MOD} = 113,57$  mgHg.g<sup>-1</sup>Hap para o Caso 1 e  $q_{MOD} = 64,46$  mgHg.g<sup>-1</sup>Hap para o Caso 2), mostraram que o sólido do Caso 1 tem maior capacidade de remoção de Hg na saturação. Este valor está diretamente relacionado ao teor de cobre (5,4 % de cobre para a HApCu(1) e 2,3 % de cobre para a HApCu(2)), e conseqüentemente de sítios disponíveis para a reação de fixação do mercúrio.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho, têm-se como sugestões:

- Validação do modelo proposto, utilizando-o na descrição de dados experimentais obtidos em condições experimentais diferentes, mas usando sólidos semelhantes;
- Quantificação da nova fase de sulfeto de mercúrio formada durante o processo de remoção, para comparação com os valores de capacidade de adsorção estimados a partir das curvas de ruptura experimentais e calculadas;
- Estudo mais aprofundado da estrutura do sólido adsorvente e seus precursores, com o objetivo de verificar a localização dos sítios para fixação do mercúrio e a comprovar a incorporação deste na matriz sólida;
- Estudar, via simulação molecular, o mecanismo de difusão e adsorção no interior da partícula. Essa poderá mostrar se o processo difusional é fickiano. Também será possível estudar o efeito da estrutura sobre o coeficiente efetivo de difusão.

# Referências Bibliográficas

- ACPO. ASSOCIAÇÃO DE COMBATE AOS POP'S e ASSOCIAÇÃO DE CONSCIÊNCIA À PREVENÇÃO OCUPACIONAL. “A influência da Indústria de Cloro-Soda na Baixada Santista. Visão do Trabalhador”. In: *Workshop Avaliação Global do Mercúrio*, São Paulo, Brasil, 20-12 Fevereiro 2002. Disponível em: <[http://www.acpo.org.br/biblioteca/02\\_substancias\\_quimicas/mercurio/agm\\_acpo\\_2002.pdf](http://www.acpo.org.br/biblioteca/02_substancias_quimicas/mercurio/agm_acpo_2002.pdf)>. Acesso em: 02 jan. 2013.
- ANDRADE JUNIOR, J. S., 1986, *Modelagem da Adsorção Seletiva de Misturas Multicomponentes*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AZEVEDO, F. A., 2003, *Toxicologia do Mercúrio*. São Paulo, RiMa Editora e Intertox.
- BALTRUS, J. P., GRANITE, E. J., PENNLIN, H. W., et al., “Surface Characterization of Palladium–Alumina Sorbents for High-Temperature Capture of Mercury and Arsenic from Fuel Gas”, *Fuel*, v. 89, n. 6, pp. 1323–1325, Jun. 2010.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E.N., 2002, *Transport Phenomena*. 2 Ed New York, John Wiley and Sons.
- BOENING, D. W. “Ecological Effects, Transport, and Fate of Mercury: a General Review”, *Chemosphere*, v. 40, pp. 1335-1351, Jun. 2000.
- BUTT, H-J., GRAFF K., KAPPL M., 2003, *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim, WILEY-VCH.
- CHUNG, S. T., KIM, K. I., YUN, Y. R. “Adsorption of Elemental Mercury Vapor by Impregnated Activated Carbon from a Commercial Respirator Cartridge”, *Powder Technology*, v. 192, n. 1, pp. 47–53, Mai. 2009.
- COONEY, D. O., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. United States of America, Lewis Publishers.

- COULING, D. J., NGUYEN, H. V., GREEN, W. H. “Screening of Metal Oxides and Metal Sulfides as Sorbents for Elemental Mercury at Elevated Temperatures”, *Fuel*, v. 97, pp. 783–795, Jul. 2012.
- DANTAS, T. L. P., LUNA, F. M. T., SILVA, I. J., et al., “Carbon Dioxide–Nitrogen Separation through Adsorption on Activated Carbon in a Fixed Bed”, *Chemical Engineering Journal*, v. 169, n. 1–3, pp. 11–19, Mai. 2011.
- FARIA, R. M. B., CÉSAR, D. V., SALIM, V. M. M. “Surface Reactivity of Zinc-Modified Hydroxyapatite”, *Catalysis Today*, v. 133–135, pp. 168–173, Abr. 2008.
- FUTTER, M. N., POSTE, A. E., BUTTERFIELD, D., et al., “Using the INCA-Hg Model of Mercury Cycling to Simulate Total and Methyl Mercury Concentrations in Forest Streams and Catchments”, *The Science of the Total Environment*, v. 424, pp. 219–231, Mai. 2012.
- GHAREBAGHI, M., HUGHES, K. J., PORTER R, T. J., et al., “Mercury Speciation in Air-Coal and Oxy-Coal Combustion: A Modelling Approach”, *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, n. 2, pp. 1779–1786, Jan. 2011.
- GLUECAUFF, E. “Theory of Chromatography. Part 10. Formulae for Diffusion Into Spheres and their Application to Chromatography”, *Atomic Energy Research Establishment*, pp.1540-1551, Mai. 1955.
- GRAYDON, J. W., ZHANG, X., KIRK, D. W., et al., “Sorption and Stability of Mercury on Activated Carbon for Emission Control”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, pp. 978–82, Set. 2009.
- GUO, P., GUO, X., ZHENG, C. “Roles of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fly Ash for Mercury Removal: Results of Density Functional Theory Study”, *Applied Surface Science*, v. 256, n. 23, pp. 6991–6996, Set. 2010.
- HOSEA, M. E., SHAMPINE, L. F. “Analysis and Implementation of TR-BDF2”, *Applied Numerical Mathematics*, v. 20, n. 1–2, pp. 21–37, Fev. 1996.

- HSI, H.-C., CHEN, C.-T., “Influences of Acidic/Oxidizing Gases on Elemental Mercury Adsorption Equilibrium and Kinetics of Sulfur-Impregnated Activated Carbon”, *Fuel*, v. 98, pp. 229–235, Ago. 2012.
- HU, C., ZHOU, J., HE, S., et al., “Effect of Chemical Activation of an Activated Carbon Using Zinc Chloride on Elemental Mercury Adsorption”, *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, pp. 812–817, Jun. 2009.
- KIM, B.-J., BAE, K.-M., PARK, S.-J. “Elemental Mercury Vapor Adsorption of Copper-Coated Porous Carbonaceous Materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 163, pp. 270–275, Nov. 2012.
- LACERDA, L. D., SANTOS, A.F., MARINS, R.V. “Emissão de Mercúrio para a Atmosfera pela Queima de Gás Natural no Brasil”, *Química Nova*, v. 30, n. 2, pp. 366–369, Mai. 2007
- LEE, S.J., SEO, Y-C., JURNG, J., et al., “Removal of Gas-Phase Elemental Mercury by Iodine- and Chlorine-Impregnated Activated Carbons”, *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 29, pp. 4887–4893, Set. 2004.
- LIU, J., QU, W., JOO, S. W., et al., “Effect of SO<sub>2</sub> on Mercury Binding on Carbonaceous Surfaces”, *Chemical Engineering Journal*, v. 184, pp. 163–167, Mar. 2012.
- LIU, L., DUAN, Y., WANG, Y., et al., “Experimental Study on Mercury Release Behavior and Speciation During Pyrolysis of Two Different Coals”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 38, n. 2, pp. 134–139, Abr. 2010.
- MCCABE, W. L., SMITH J. C., HARRIOT P., 1985, *Unit Operation of Chemical Engineering*. 5 Ed New York, McGraw-Hill International Editions.
- MICARONI, R. C.; BUENO, M. I., JARDIM, W.F. “Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte”; *Química Nova*, v. 23, n.4, pp. 487-495, Fev. 2000.

- MINCEVA, M., RODRIGUES, E. “Adsorption of Xylenes on Faujasite-Type Zeolite: Equilibrium and Kinetics in Batch Adsorber”, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A5): 667–681 v. 82, n. A5, pp. 667–681, 2004.
- MTE. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, *NR-15 – Atividades e Operações Insalubres*, Anexo n.11, Brasil, Jun. 1978.
- MOBASHERPOUR, I., SALAHI, E., PAZOUKI, M. “Comparative of the Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by Nano Crystallite Hydroxyapatite from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm Study”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 4, pp. 439–446, Out. 2012.
- NANCE, P., PATTERSON, J., WILLIS, A., et al. “Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs)”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 62, n. 3, pp. 542–552, Abr. 2012.
- NELSON, P.F., MORRISON, A. L., MALFROY, H. J., et al., “Atmospheric Mercury Emissions in Australia from Anthropogenic, Natural and Recycled Sources”, *Atmospheric Environment*, v. 62, pp. 291–302, Dez. 2012.
- PACYNA, E. G., PACYNA, J. M. “Global Emission of Mercury from Anthropogenic Sources in 1995”, *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 137, pp. 149–165, Jul. 2002.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7 Ed. New York, McGraw-Hill Publishing Company.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., et al., “Nonlinear Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization: Application for an Industrial Polypropylene Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp. 3953–3967, Set. 2009.
- REIS, P. C., 2008, *Estudo da Remoção e Fixação de Mercúrio Usando Hidroxiapatitas Modificadas como Adsorventes Específicos*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



- REN, J., CHEN, J., LUO, Y., et al., “Research on Vapor Mercury Adsorption by Ca-Based Sorbents,” *International Conference on Energy and Environment Technology*, Chandigarh, India, 19-21 Mar. 2009.
- REN, J., ZHOU, J., LUO, Z., et al., “Fixed-bed Experiments and Mathematical Modeling for Adsorption of Mercury Vapor”. *International Conference on Power Engineering*, 843-849, Hangzhou, China, 23-27 Oct. 2007.
- RESENDE, N. S., NELE, M., SALIM, V. M. M. “Effects of Anion Substitution on the Acid Properties of Hydroxyapatite”, *Thermochimica Acta*, v. 451, n. 1–2, pp. 16–21, Dez. 2006.
- RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. United States of America, Ed. New York John Wiley & Sons Inc.
- RUTHVEN, D.M., FAROOQ, S., KNAEBEL, K.S., 1994, *Pressure Swing Adsorption*. New York, VCH.
- RYZHOV, V. V., MASHYANOV, N. R., OZEROVA, N. A, et al., “Regular Variations of the Mercury Concentration in Natural Gas”, *The Science of the Total Environment*, v. 304, n. 1–3, pp. 145–52, Mar. 2003.
- SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S., “Hg species immobilization by metal doped calcium phosphate”. *10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Halifax, Nova Scotia, Canadá, 24-29 Julho 2011.
- SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S., REIS, P.C., et al., 2009, “Adsorventes Baseados em Hidroxiapatitas Modificadas e o Processo de Remoção de Mercúrio Usando tais Adsorventes”, BR Patente PI0703446-6 A2.
- SANDRINE, B., ANGE, N., DIDIER, B.-A., et al., “Removal of Aqueous Lead Ions by Hydroxyapatites: Equilibria and Kinetic Processes”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 3, pp. 443–446, Jan. 2007.

- SAZMAZ, E., KIRCHOFER, A., JEW, A. D., et al., “Mercury Chemistry on Brominated Activated Carbon”, *Fuel*, v. 99, pp. 188–196, Set. 2012.
- SCALA, F., ANACLERIA, C., CIMINO, S. “Characterization of a Regenerable Sorbent for High Temperature Elemental Mercury Capture from Flue Gas,” *Fuel*, Jan. 2011. <doi:10.1016/j.fuel.2010.12.028>.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 1997, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1ª Ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais.
- SCHWAAB, M., BISCAIA JUNIOR, E. C., MONTEIRO J. L., et al., “Nonlinear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552, Mar. 2008.
- SHAFAWI, A., EBDON, L., FOULKES, M., et al., “Determination of Total Mercury in Hydrocarbons and Natural Gas Condensate by Atomic Fluorescence Spectrometry”, *The Analyst*, v. 124, n. 2, pp. 185–189, Jan. 1999.
- SKODRAS, G., DIAMANTOPOULOU, I., PANTOLEONTOS, G., et al., “Kinetic Studies of Elemental Mercury Adsorption in Activated Carbon Fixed Bed Reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, pp. 1–13, Out. 2008.
- SOUSA, R., VEIGA, M., VAN ZYL, D., et al. “Policies and Regulations for Brazil’s Artisanal Gold Mining Sector: Analysis and Recommendations”, *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 6–7, pp. 742–750, Abr. 2011.
- STRODE, S., JAEGLE, L., SELIN, N. E., “Impact of Mercury Emissions from Historic Gold and Silver Mining: Global Modeling,” *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 12, pp. 2012–2017, Abr. 2009.
- SUBIR, M., ARIYA, P. A., DASTOOR, A. P. “A Review of Uncertainties in Atmospheric Modeling of Mercury Chemistry I. Uncertainties in Existing Kinetic Parameters – Fundamental Limitations and the Importance of Heterogeneous Chemistry”, *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 32, pp. 5664–5676, Out. 2011.

- SUBIR, M., ARIYA, P. A., DASTOOR, A. P. “A Review of the Sources of Uncertainties in Atmospheric Mercury Modeling II. Mercury Surface and Heterogeneous Chemistry – A Missing Link”, *Atmospheric Environment*, v. 46, pp. 1–10, Jan. 2012.
- SYVERSEN, T., KAUR, P., “The toxicology of mercury and its compounds” *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)*, vol. 26, n. 4, pp. 215–26, Out. 2012.
- TAN, Z., SU, S., QIU, J., et al., “Preparation and Characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Composite and its Effect on Elemental Mercury Removal”, *Chemical Engineering Journal*, v. 195–196, pp. 218–225, Jul. 2012.
- UNEP. UNITED STATES ENVIRONMENT PROGRAMME, 2002, *Global Mercury Assessment*. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland. <Disponível em <http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final%20report/final-assessment-report-25nov02.pdf> . Acessado em 03/11/2011>.
- UNEP. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2008, *The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport*. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland.<Disponível em [http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric\\_Emissions/UNEP%20SUMMARY%20REPORT%20%20CORRECTED%20May09%20%20final%20for%20WEB%202008.pdf](http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric_Emissions/UNEP%20SUMMARY%20REPORT%20%20CORRECTED%20May09%20%20final%20for%20WEB%202008.pdf) . Acessado em 03/11/2011>.
- UNEP. UNITED STATES ENVIRONMENT PROGRAMME, 2011, *Mercury in the Aquatic Environment: Sources, Releases, Transport and Monitoring*. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland. <Disponível em <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/Informationmaterials/ReportsandPublications/tabid/3593/Default.aspx>>. Acesso em: 06/10/2012.
- U.S. EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006, *EPA’s Roadmap for Mercury*. In: EPA-HQ-OPPT-2005-0013,. <Disponível em <http://epa.gov/mercury/pdfs/FINAL-Mercury-Roadmap-6-29.pdf>>. Acesso em: 03/11/2011.

- U.S. EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Federal Register*, v.77, n. 32, Part 2, pp. 9303-9513. Fev, 2012. <Disponível em <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-02-16/pdf/2012-806.pdf>>. Acesso em: 06/10/2012.
- WADE, C. B., THURMAN, C., FREAS, W., et al., “Preparation and Characterization of High Efficiency Modified Activated Carbon for the Capture of Mercury from Flue Gas in Coal-Fired Power Plants”, *Fuel Processing Technology*, v. 97, pp. 107–117, Mai. 2012.
- WANG, J., ZHANG, Y., HAN, L., et al., “Simultaneous Removal of Hydrogen Sulfide and Mercury from Simulated Syngas by Iron-Based Sorbents”, *Fuel*, v. 103, pp. 73–79, Jan. 2013.
- WANG J., FENG X., ANDERSON C. W. N., et al., “Remediation of Mercury Contaminated Sites - A Review”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 221–222, pp. 1–18, Jun. 2012.
- WILHELM, S. M., BLOOM, D N. “Mercury in Petroleum”, *Fuel Processing Technology*, v. 63, n. 1, pp. 1–27, Mar. 2000.
- WON, W., LEE, S., LEE, K.-S., “Modeling and Parameter Estimation for a Fixed-Bed Adsorption Process for CO<sub>2</sub> Capture using Zeolite 13X”, *Separation and Purification Technology*, v. 85, pp. 120–129, Fev. 2012.
- YANG, R.T., 1997, *Gas Separation by Adsorption Processes*. London Imperial College Press.
- YANG, H., XU, Z., FAN, M., et al., “Adsorbents for Capturing Mercury in Coal-Fired Boiler Flue Gas”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, pp. 1–11, Jul. 2007.
- YAO, C., TIEN, C. H. I. “Approximations of Uptake Rate of Spherical Adsorbent Pellets and their Application to Batch Adsorption Calculations, *Chemical Engineering and Materials Science* ” v. 48, n. 1, pp. 187–198, 1993.

ZENG, H., JIN, F., GUO, J. “Removal of Elemental Mercury from Coal Combustion Flue Gas by Chloride-Impregnated Activated Carbon,” *Fuel*, v. 83, n. 1, pp. 143–146, Jan. 2004.

ZHAO, B., ZHANG, Z., JIN, J., et al., “Modeling Mercury Speciation in Combustion Flue Gases using Support Vector Machine: Prediction and Evaluation”, *Journal of hazardous materials*, v. 174, n. 1–3, pp. 244–50, Feb. 2010.

ZHUANG, Y., ZYGARLICHE, C. J., GALBREATH, K. C., et al. “Kinetic Transformation of Mercury in Coal Combustion Flue Gas in a Bench-Scale Entrained-Flow Reactor”, *Fuel Processing Technology*, v. 85, n. 6–7, pp. 463–472, Jun. 2004.

# Apêndice A

## Dados experimentais

CASO 1		CASO 2	
t (horas)	Cs/Co	t (horas)	Cs/Co
0,0001	0,17	0,0003	0,00
0,0000	16,25	0,0002	3,67
0,0001	19,17	0,0030	143,83
0,0000	21,94	0,0032	144,64
0,0016	88,24	0,0034	148,58
0,0018	90,97	0,0047	166,83
0,0021	94,56	0,0070	171,47
0,0036	111,53	0,0160	237,00
0,0041	114,89	0,0173	238,06
0,0046	118,28	0,0190	242,44
0,0083	135,77	0,0191	244,14
0,0087	138,23	0,0236	261,00
0,0099	141,93	0,0247	264,59
0,0156	159,81	0,0250	267,30
0,0166	162,54	0,0291	286,44
0,0183	165,82	0,0316	290,32
0,0294	183,78	0,0378	307,76
0,0315	186,28	0,0433	312,29
0,1671	255,56	0,0432	314,31
0,1764	258,88	0,0466	330,40
0,1857	261,91	0,0527	335,18
0,2597	279,64	0,0537	337,17
0,2722	282,97	0,0934	402,05
0,2914	286,07	0,0944	406,24

0,3942	303,83	0,0952	408,66
0,4040	306,85	0,1143	424,63
0,4190	310,23	0,1141	430,41
0,5190	327,31	0,1155	431,83
0,5359	331,08	0,1299	448,48
0,5470	334,26	0,1318	452,78
0,6306	351,96	0,1465	471,37
0,6436	354,91	0,1453	475,37
0,6741	357,91	0,1493	478,39
0,6742	360,43	0,1610	495,17
0,7904	377,25	0,1683	499,50
0,7967	379,49	0,1651	502,45
0,8082	382,91	0,2182	566,70
0,9034	448,87	0,2517	570,33
0,8904	451,67	0,2124	572,36
0,8857	455,06	0,2270	573,56
0,9005	473,57	0,2257	589,73
0,8968	475,69	0,2624	593,81
0,8951	478,46	0,2712	595,01
0,8992	547,26	0,2591	596,94
0,8898	550,02	0,2254	612,92
0,8884	553,64	0,2907	617,79
0,8765	571,73	0,2415	636,65
0,8825	574,46	0,2985	643,25
0,9014	594,93	0,3126	660,40
0,9101	602,18	0,3088	662,55
0,9101	619,84	0,3215	665,38
0,9178	626,01	0,3184	667,33
0,9253	643,37	0,3694	731,39
0,9096	648,48	0,3808	735,95

0,9089	649,61	0,3874	737,55
0,9213	715,40	0,3823	738,87
0,9445	719,04	0,3872	755,21
0,9282	721,57	0,3729	757,56
0,9852	739,25	0,4221	778,17
0,9601	742,46	0,4213	780,70
0,9304	745,52	0,4112	783,77
0,9535	762,65	0,4064	785,32
0,9505	765,94	0,4221	801,91
0,9448	769,30	0,4240	804,24
0,9886	787,24	0,4260	807,56
0,9777	790,47	0,4335	809,37
0,9456	794,61	0,4516	825,42
0,9368	811,94	0,4448	828,13
0,9180	814,60	0,4552	830,49
0,9202	817,35	0,4520	832,32
0,9700	883,18	0,4996	896,11
0,9463	886,32	0,4986	899,70
0,9370	890,05	0,4960	901,70
0,9821	907,23	0,5089	905,06
0,9526	911,76	0,5210	919,69
0,9410	913,76	0,5179	924,63
0,9764	932,82	0,5196	928,66
0,9398	937,44	0,5265	943,64
0,9613	955,42	0,5286	948,69
0,9440	959,60	0,5433	952,01
0,9432	961,49	0,5420	953,43
1,0054	979,03	0,5366	968,50
0,9638	982,41	0,5550	973,08
0,9431	985,07	0,5522	976,76



0,9300	1002,89	0,5507	990,59
0,9066	1006,12	0,5557	997,27
0,9083	1009,04	0,5602	1000,06
0,9349	1081,44	0,5821	1064,26
0,9252	1099,00	0,5998	1071,11
0,9207	1101,67	0,6156	1086,77
0,9288	1104,60	0,6239	1092,37
0,9295	1122,65	0,6097	1095,16
0,9255	1125,98	0,6102	1109,89
0,9341	1129,35	0,6321	1116,37
0,9321	1146,48	0,6322	1119,72
0,9207	1149,87	0,6323	1134,64
0,9366	1153,06	0,6323	1140,02
0,9401	1170,93	0,6275	1141,83
0,9350	1174,01	0,6555	1230,47
0,9436	1176,23	0,6748	1235,47
		0,6665	1239,17
		0,6937	1303,28
		0,6893	1306,11
		0,7034	1326,61
		0,7277	1332,84
		0,7252	1398,41
		0,7019	1406,08
		0,7376	1421,95
		0,7326	1426,98
		0,7191	1430,87
		0,7139	1445,30
		0,7178	1450,98
		0,7348	1454,68
		0,7183	1470,02

0,7314	1475,43
0,7337	1476,77
0,7301	1495,95
0,7266	1497,77
0,7459	1501,45
0,7436	1564,47
0,7406	1570,08
0,7511	1573,76
0,7309	1597,16
0,7412	1638,24
0,7550	1732,72
0,7404	1737,61
0,7468	1740,87
0,7564	1761,41
0,7556	1764,99
0,7768	1779,29
0,7602	1784,28
0,7788	1788,32
0,7876	1802,45
0,7688	1808,42
0,7830	1811,81
0,7787	1826,61
0,7705	1831,93
0,7785	1835,67
0,7970	1898,21
0,7812	1903,59
0,7826	1907,11
0,7814	1921,46
0,7708	1926,87
0,7801	1930,17

0,7987	1945,69
0,7862	1950,85
0,7863	1954,13
0,7888	1975,51
0,7848	1977,86
0,8034	1993,17
0,7941	1997,85
0,7841	2001,70
0,7926	2064,83
0,8073	2070,19
0,7926	2072,83
0,8109	2088,10
0,7961	2092,36
0,8013	2097,26
0,8117	2111,86
0,8045	2117,82
0,8091	2120,43
0,8143	2135,48
0,7859	2141,09
0,7725	2145,56
0,7975	2159,73
0,7836	2164,27
0,7899	2168,27
0,8144	2231,21
0,8076	2237,68
0,8068	2239,59
0,8162	2254,67
0,8145	2260,72
0,8161	2263,58
0,8170	2278,61

# Apêndice B

## Rotinas utilizadas na estimação de parâmetros

### B.1 Programa principal

```
clear all
clc

global beta0 n

%% DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS GLOBAIS
% CASO 1
n=100; %número de fatias de discretização
beta0=[0.324 3.52 0.0255]; %parâmetros de referência
% CASO 2
%n=100;
%beta0=[0.1 2 0.01];

%% ALGORITMO DO ENXAME DE PARTÍCULAS

%% DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DO SWARM
% CASO 1
NP=3; % número de parâmetros desconhecidos
x0=ones(1,NP); %valores iniciais normalizados
Lb=0.0001*ones(1,NP);% limite inferior
Ub=100*ones(1,NP); % limite superior
npas=50; % número de pássaros
nger=50; % número de gerações
% CASO 2
%NP=3; % número de parâmetros desconhecidos
%x0=ones(1,NP);
%Lb=0.1*ones(1,NP);
%Ub=10*ones(1,NP);
%npas=50;
%nger=50;

%% DEFINIÇÃO DAS DEMAIS VARIÁVEIS
% CASO 1
NE=100; %número de pontos experimentais
f=2.698398; %valor do f(NP,N-NP) de fisher para 95% de confiança
```

```

nn=20; %número de vezes que programa deve rodar
cont=1; %contador
% CASO 2
%NE=174;
%f=2.657449;
%nn=20;
%cont=1;

%% CHAMADA DA ROTINA "swarm"
[xo,Ot,nS,pontos,y,y_pontos]=swarm('fobj',x0,[],Lb,Ub,[],nger,npas);

%% ARMAZENAMENTO DOS DADOS EM VETORES E MATRIZES
u=y_pontos(:);
u1=u; %primeira série de valores de função objetivo minimizada
p=pontos(:, :);
p1=p; %primeira série de parâmetros
for i=1:(npas*nger)+npas
    U(i,1)=u(i,1);
    P=p;
end
cont=cont+1 %contador
for cont=2:nn
% CÁLCULO DO TAMANHO DAS MATRIZES
[L,C]=size(U);
[L1,C1]=size(P);

% CHAMADA DA ROTINA "swarm"
[xo,Ot,nS,pontos,y,y_pontos]=swarm('fobj',x0,[],isb,Lb,Ub,[],nger,npas
);

% ARMAZENAMENTO DOS DADOS EM VETORES E MATRIZES
u=y_pontos(:);
u2=u;
p=pontos(:, :);
p2=p;
for i=L+1:cont*((npas*nger)+npas)
    U(i,1)=u((i-L),1);
end
for i=C1+1:cont*((npas*nger)+npas)
    P(1,i)=p(1,(i-C1));

```

```

        P(2,i)=p(2,(i-C1));
        P(3,i)=p(3,(i-C1));
    end
    cont=cont+1; %contador
end
    uu=U'; % transposição da matriz

%% DEFINIÇÃO DO MÍNIMO
    [m,idx]=min(U);
    MINIMO=m;
    PARAMETROS=P(:,idx);
    Lu=length(uu);

%% TESTE ESTATÍSTICO
    teste=MINIMO*(1+(n_par/((n_pontos-n_par)*f)));
    ptos_val=find(U<teste);

%% CRIAÇÃO DA MATRIZ DOS PONTOS VÁLIDOS DE ACORDO COM TESTE
    for i=1:length(ptos_val)
        fobj_val=U(ptos_val);
        % TRANSFORMAÇÃO DOS VALORES NORMALIZADOS EM VALORES ABSOLUTOS
        param_val(1,i)=P(1,ptos_val(i)).*beta0(1);
        param_val(2,i)=P(2,ptos_val(i)).*beta0(2);
        param_val(3,i)=P(3,ptos_val(i)).*beta0(3);
    end
end

%%% ALGORITMO DO MÉTODO DETERMINÍSTICO

%% RE-NORMALIZAÇÃO
    xo=xo(:)./beta0(:);

%% DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DO 'fmincon'
% CASO 1
    Lb=xo-0.2; %limite inferior
    Ub=xo+0.2; %limite superior
    A=[];
    B=[];
    Aeq=[];
    Beq=[];

```

```

% CASO 2
%Lb=xo-0.2; %limite inferior
%Ub=xo+0.2; %limite superior
%A=[]; % default
%B=[]; % default
%Aeq=[]; % default
%Beq=[]; % default
%options=optimset('algorithm','sqp');

%% CHAMADA DO ALGORITMO 'fmincon'
[X,fval]=fmincon(@fobj,xo,A,B,Aeq,Beq,Lb,Ub,[],options);

%% VARIÁVEIS DE SAÍDA
Fobj=fval; % mínimo
xoo=X; % parâmetros otimizados normalizados
xo=X(:).*beta0(:); %parâmetros otimizados

```

## B.2 Algoritmo PSO

```

function[xo,Ot,nS,pontos,y,y_pontos]=swarm(S,x0,ip,isb,Lb,Ub,R,nger,n
pas,problem,c1,c2)

```

```

% Hard constrained global optimization using SWARM.
% S: objective function
% x0: initial point
% ip: (0): no plot (default), (>0) plot figure ip with pause, (<0)
plot figure ip
% isb: isb(i)=1 is i-th variable is bounded, otherwise isb(i)=0
(default = 0)
% Lb, Ub: lower and upper bound vectors (default = x0*(1+/-2) for plot
if isb(i)=0)
% R: axis vector of the hyperellipse centered in x0 (default =
max(0.1*abs(x0+~x0),1))
% nger: number of generations or flights (default = 50)
% npas: number of birds (default = 10)
% problem: (-1): minimum (default), (1): maximum
% c1: local search parameter (default = 1)
% c2: global search parameter (default = 1)
% xo: optimal point
% Ot: optimal values of S

```

```

% nS: number of objective function evaluations
% Revision: 1.0 $ $Date: 2002/09/15 23:10:05 $
% Author: Esly Ferreira da Costa Junior (versao FORTRAN, 10/2001)
% MATLAB version: Argimiro R. Secchi (arge@enq.ufrgs.br)

if nargin < 2,
    error('swarm requires two input arguments');
end
x0=x0(:);
n=size(x0,1);
if nargin < 3 | isempty(ip),
    ip=0;
end
if nargin < 4 | isempty(isb),
    isb=zeros(n,1);
end
if nargin < 5 | isempty(Lb),
    Lb=-x0-~x0;
end
if nargin < 6 | isempty(Ub),
    Ub=2*x0+~x0;
end
if nargin < 7 | isempty(R),
    R=max(0.1*abs(x0+~x0),1);
end
if nargin < 8 | isempty(nger),
    nger=50;
end
if nargin < 9 | isempty(npas),
    npas=10;
end
if nargin < 10 | isempty(problem),
    problem=-1;
end
if nargin < 11 | isempty(c1),
    c1=1;
end
if nargin < 12 | isempty(c2),
    c2=1;
end

```



```

% Local variables:
% ipg = index of best position
% tw = inertial factor reduction rate
% p = matrix of best position of each bird
% v = bird velocity matrix
% x = bird location matrix
% w = inertial factor
y = inf*ones(npas,1);
y_pontos = -inf*ones(npas,ngert+1);

% initialization
R=abs(R(:));
Lb=Lb(:);
Ub=Ub(:);
w=0.5;
tw=(w-4e-3)/ngert;
Ot=feval(S,x0)*problem;
y(1)=Ot;
p=zeros(n,npas);
v=zeros(n,npas);
x=zeros(n,npas);
pontos = zeros(n,npas,ngert+1);
del=Ub-Lb;

for j=1:npas,
    x(:,j)=Lb+rand(n,1).*del;
    v(:,j)=0.1*rand(n,1).*del;
    p(:,j)=x(:,j);
end

x(:,1)=x0;
pontos(:, :, 1) = x;
p(:,1)=x0;
nS=1;
ipg=1;

for j=2:npas,
    y(j)=feval(S,x(:,j))*problem;
    nS=nS+1;

```

```

    if y(j) > Ot,
        Ot=y(j);
        ipg=j;
    end
end
y_pontos(:,1) = y;
xo=p(:,ipg);
cont = 0;
otimo = 0;
for ig=1:nger,
    rnd1=ones(n,1)*rand(1,npas);
    rnd2=ones(n,1)*rand(1,npas);
    v=w*v+c1*rnd1.*(p-x)+c2*rnd2.*(p(:,ipg)*ones(1,npas)-x);
    x=x+v;

    for i=1:n,
        if isb(i),
            j=find(x(i,:) > Ub(i));
            if ~isempty(j),
                x(i,j)=Ub(i);
                v(i,j)=0;
            end

            j=find(x(i,:) < Lb(i));
            if ~isempty(j),
                x(i,j)=Lb(i);
                v(i,j)=0;
            end
        end
    end
end

for j=1:npas,
    val=feval(S,x(:,j))*problem;
    nS=nS+1;
    y_pontos(j,ig+1) = val;
    fobj=y_pontos(j,ig+1)*problem;
    display(fobj)

    if val > y(j),
        y(j)=val;
    end
end

```

```

        p(:,j)=x(:,j);

        if val > Ot,
            Ot=val;
            ipg=j;
        end
    end
end
end
pontos(:, :, ig+1) = x;
xo=p(:, ipg);
w=w-tw;

end

Ot=Ot*problem;
y = y*problem;
y_pontos = y_pontos*problem;

```

### B.3 Função objetivo

**function S=fobj(X)**

**global** beta0 n

beta=X(:).\*beta0(:); %parâmetros de referência

%% CONCENTRAÇÕES OBSERVADAS

tobs=xlsread('tobs.xls'); %tempos experimentais

cobs=xlsread('cobs.xls'); %concentrações experimentais

%% CONCENTRAÇÕES PREDITAS

% condições iniciais

**for** i=1:2\*n

    cinicial(i)=0;

**end**

**for** i=2\*n+1:3\*n

    cinicial(i)=1;

**end**

% tempos utilizados na integração

tau=0.006064; % variável adimensional [v/(L.a)] (Caso 1)

%tau=0.003032; % variável adimensional [v/(L.a)] (Caso 2)

```

tspan=tobs*tau/beta(1);

% integração
[t,c]=ode23tb(@adimensional,tspan,cinicial,[],beta);

% identificação da variável 'cpred' (concentração adimensional de
mercúrio no fluido na saída do leito)

cpred=c(:,n);

% função de mínimos quadrados
S=sum((cobs(:)-cpred(:)).^2);

```

#### B.4 Modelo

```

function f = adimensional(~,c,beta)
global n

%% DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS
% CASO 1
a=1000000; % adimensional
csi=1/n; % adimensional de distância
co=1; % adimensional de concentração no fluido na entrada do leito
bmax=3.3; adimensional da capacidade de fixação máxima
% CASO 2
%a=1000000;
%csi=1/n;
%co=1;
%bmax=3.3;

%% CRIAÇÃO DE VETORES
dc_dt=zeros(n,1);
dq_dt=zeros(n,1);
dqRQ_dt=zeros(n,1);

%% EQUAÇÃO GERAL DISCRETIZADA PARA A 1ª FATIA
dc_dt(1)=-(beta(1)*(c(1+1)-co)/(2*csi)-(beta(2)*c(1)-c(n+1)))*a;
dq_dt(1)=beta(2)*c(1)-c(n+1)-beta(3)*c(n+1)*c(2*n+1);
dqRQ_dt(1)=- (beta(3)*c(n+1)*c(2*n+1))/bmax;

```

```

%% EQUAÇÃO GERAL DISCRETIZADA PARA A 2ª FATIA À (n-1)ª FATIA
for i=2:(n-1)
    dc_dt(i)=(-(beta(1)*(c(i+1)-c(i-1)))/(2*csi))-(beta(2)*c(i)-
c(n+i)))*a;
    dq_dt(i)=beta(2)*c(i)-c(n+i)-beta(3)*c(n+i)*c(2*n+i);
    dqRQ_dt(i)=-(beta(3)*c(n+i)*c(2*n+i))/bmax;
end

%% EQUAÇÃO PARA A nª FATIA (APROXIMADA PARA A (n-1)ª FATIA)
dc_dt(n)=(-(beta(1)*(c(n)-c(n-1)))/(csi))-(beta(2)*c(n)-c(n+n))*a;
dq_dt(n)=beta(2)*c(n)-c(n+n)-beta(3)*c(n+n)*c(2*n+n);
dqRQ_dt(n)=-(beta(3)*c(n+n)*c(2*n+n))/bmax;

f=[dc_dt;dq_dt;dqRQ_dt];

```

## B.5 Construção dos gráficos e estimativa das quantidades removidas

```

global n
n=100;
%% CONCENTRAÇÕES OBSERVADAS
tobs=xlsread('tobs.xls'); %tempos experimentais
cobs=xlsread('cobs.xls'); %concentrações experimentais

%% CONCENTRAÇÕES PREDITAS
for i=1:2*n
    cinicial(i)=0;
end
for i=(2*n)+1:(3*n)
    cinicial(i)=1;
end

%% DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS
% CASO 1
Q=1800; % vazão (mL/h)
conc_inicial=12.5*10^-9; % concentração na entrada do leito (g/mL)
x=21.15; % utilizada no cálculo de qRQ [V*(1-épsilon)*qRQmax]
y=3.71; % utilizada no cálculo de qD[conc_inicial*épsilon*V*a]
% CASO 2
%Q=1800;
%conc_inicial=9.34*10^-9;

```

```

%x=18.28;
%y=5.54;

%% DEFINIÇÃO DOS TEMPOS PARA INTEGRAÇÃO
% CASO 1
tempo=1176.23; %tempo final do teste
tt=0.006064; % variável adimensional [v/(L.a)]
tau=tempo*tau/xo(1);
% CASO 2
%tempo=2278.61;
%tau=0.003032;
%tt=tempo*tau/xo(1);

%% INTEGRAÇÃO
[t,c]=ode23tb(@adimensional,[0 tt],cinicial,[],xo);
%% DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS A SEREM PLOTADAS
t1=t*xo(1)/tau; % tempo em horas
cco=c(:,n); % concentração adimensional de mercúrio no fluido na
saída do leito

%% CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS
plot(tobs,cobs,'x') % experimental
hold on
plot(t1,cco,'r') % calculado

%% CÁLCULO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO

%% ESTIMADA A PARTIR DOS PONTOS EXPERIMENTAIS
B1=tempo; % área da curva C/Co=1
B2=trapz(tobs,cobs); % área da curva de ruptura experimental
B=B1-B2;
qexp=Q*conc_inicial*B; % balanço de material

%% ESTIMADA A PARTIR DOS RESULTADOS DO MODELO
A1=tempo; % área da curva C/Co=1
A2=trapz(t1,cco); % área da curva de ruptura calculada
A=A1-A2;
qexp=Q*conc_inicial*A; % balanço de material

%% CALCULADA A PARTIR DAS QUANTIDADES REMOVIDAS
[m,l]=size(t1);

```

```

% CÁLCULO DE qRQ PARA CADA FATIA
for i=1:n
    y(i)=c(m,(2*n)+i);
    qRQ(i)=(x/n)*(1-y(i));
end
% SOMATÓRIO PARA TODAS AS FATIAS
qRQtotal=sum(single(qRQ));

% CÁLCULO DE qD PARA CADA FATIA
for i=1:n
    psi(i)=c(m,n+i);
    qD(i)=(y/n)*psi(i);
end
% SOMATÓRIO PARA TODAS AS FATIAS
qDtotal=sum(single(qD));

% QUANTIDADE TOTAL DE MERCÚRIO REMOVIDA
qCALC=qRQtotal+qDtotal

```