



ESTUDO EM MÚLTIPLAS ESCALAS DA SORÇÃO DE MERCÚRIO
ELEMENTAR GASOSO EM ADSORVENTES COM BASE EM HIDROXIAPATITA

Carla Luciane Manske Camargo

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017

ESTUDO EM MÚLTIPLAS ESCALAS DA SORÇÃO DE MERCÚRIO
ELEMENTAR GASOSO EM ADSORVENTES COM BASE EM HIDROXIAPATITA

Carla Luciane Manske Camargo

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof.^a Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof.^a Deborah Vargas Cesar, D.Sc.

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

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

Camargo, Carla Luciane Manske

Estudo em Múltiplas Escalas da Sorção de Mercúrio Elementar Gasoso em Adsorventes com Base em Hidroxiapatita/ Carla Luciane Manske Camargo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XX, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Frederico Wanderley Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 106-121.

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

“The most important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”

William Bragg

AGRADECIMENTOS

Em minha opinião, milagres do tipo mágicos são raros nos nossos dias. No entanto, eu sou uma prova viva do milagre diário que Deus opera em nossas vidas, capacitando e fortalecendo para enfrentarmos os desafios que vão surgindo. Meu primeiro agradecimento é, então, para Ele, que tornou tudo isso possível.

Agradeço ao meu esposo Henrique por sempre me colocar como prioridade em sua vida e por compreender quando eu não pude retribuir de forma tão nobre, não pela falta de afeto, mas pela urgência do momento. Sem seu companheirismo e apoio, eu não teria conseguido.

Devo minha eterna gratidão aos meus pais Rudi e Renata por me permitirem seguir os meus sonhos. Quando me sinto desanimada e com vontade de desistir, é o exemplo de perseverança e sacrifício deles que me motiva a continuar. À minha irmã Agnes, aos meus irmãos Clauber e Marcos, aos meus cunhados Daniel e Simone e aos meus sobrinhos Andrey, Janine, Guilherme, Kauana, Brenda e Gui: nos momentos juntos com vocês e nas brilhantes lembranças criadas que minhas energias foram repostas. Incluo também a família Camargo e os belos momentos que passamos juntos.

Agradeço aos meus professores Vera Salim e Frederico Tavares pela orientação técnica, mas também por me verem além da candidata ao doutoramento, me valorizando como indivíduo. Obrigada pelas oportunidades proporcionadas para meu crescimento profissional e pessoal e por se preocuparem com meu futuro. Agradeço também à Neuman por me influenciar a postura e a escrita e por estar sempre disponível para discutir e contribuir com meu trabalho. Agradeço à Vera e à Neuman por me cederem este tema tão motivador e ao Fred por confiar em meu trabalho, incentivando a abordagem em múltiplas escalas, que foi ímpar para a minha formação.

Agradeço ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro. Agradeço aos grupos do GRIFIT, ATOMS, NUCAT e ao PEQ, em geral, por me emprestar a infraestrutura e o trabalho dos colaboradores, essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, agradeço a Amanda, Carlos André, Ana, Pedro, Bruno, Leandro, Vera Cruz e aos professores Helen, Argimiro, Evaristo, Charlles e Marcio Nele pelas contribuições.

Aos amigos, gostaria de poder citá-los todos, pois cada um teve a sua importância nesta minha caminhada. Especialmente no período do doutorado, agradeço aos meus amigos Bruno, Tafarel, Vítor, Mirella e Bagé, que me acompanharam da FURG até o Rio. Especialmente ao Bruno, que me coagiu a me inscrever no mestrado, numa época em que nem mesmo eu sabia que o meu lugar é no ambiente acadêmico, e me incentivando sempre a continuar. Aos amigos feitos na UFRJ, agradeço em especial à Amanda, Anderson, Marianne, João Victor, Ana Argentina e Leandro pelo apoio durante todo o tempo.

Por fim agradeço a todos os amigos e familiares, amigos da infância, da época de escola, do RS, do CEFET, da UFPEL, da FURG e do PEQ. Aos meus amigos da IELB, de tantas épocas e lugares diferentes, agradeço por cada palavra e oração.

Enfim, agradeço a todos que me apoiaram, direta ou indiretamente!

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

ESTUDO EM MÚLTIPLAS ESCALAS DA SORÇÃO DE MERCÚRIO
ELEMENTAR GASOSO EM ADSORVENTES COM BASE EM HIDROXIAPATITA

Carla Luciane Manske Camargo

Fevereiro/2017

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

O conhecimento dos riscos associados à poluição por mercúrio e à sua presença em plantas de processamento de gás natural exige o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes para sua remoção. Neste trabalho foram investigados os mecanismos de adsorção/sorção do Hg^0 utilizando dados experimentais e resultados de modelagem em múltiplas escalas. Os adsorventes Cu_xS_y /hidroxiapatita foram caracterizados como sólidos mesoporosos, com sítios ativos dispersos na matriz de fosfato de cálcio, e como adsorventes de elevado desempenho para remoção e fixação do mercúrio. A estrutura da hidroxiapatita foi simulada via dinâmica molecular e validada pela comparação com resultados de difração de raios-X. A baixa mobilidade do mercúrio no interior desta estrutura indicou que os sítios ativos estão localizados nos mesoporos dos adsorventes. Modelos fenomenológicos foram propostos para descrever o processo de adsorção em leito fixo e os parâmetros foram estimados a partir de dados experimentais em diferentes condições operacionais. Os resultados indicaram que o mercúrio migra para o interior dos mesoporos por difusão e é quimissorvido em dois tipos de sítios ativos. A abordagem experimental e de modelagem em múltiplas escalas permitiu um entendimento mais aprofundado dos adsorventes, do leito de adsorção e dos fenômenos envolvidos no processo de remoção de mercúrio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MULTIPLE SCALE STUDY OF THE SORPTION OF GASEOUS ELEMENTAL
MERCURY ON HYDROXYAPATITE-BASED SORBENTS

Carla Luciane Manske Camargo

February/2017

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

The knowledge of the risks associated with mercury pollution and its presence in natural gas processing plants requires the development of more efficient technologies for mercury removal. In this work, Hg^0 adsorption/sorption mechanisms were investigated by using an experimental and multi-scale modeling approach. The Cu_xS_y /hydroxyapatite adsorbents were characterized as a mesoporous solid, with active sites dispersed in the calcium phosphate matrix, and as high-performance adsorbents for mercury removal and fixation. The hydroxyapatite structure was simulated by molecular dynamics and validated by comparison with X-ray diffraction results. Low mobility of mercury inside this structure indicates that active sites are located in the mesoporous of the adsorbent particles. Phenomenological models were proposed to describe the fixed-bed adsorption process and the parameters were estimated from experimental data in different operational conditions. Results indicated that mercury migrates into the mesoporous by diffusion and is chemisorbed in two types of active sites. The experimental and multi-scale modeling approach allowed an in-depth understanding of the adsorbents, the adsorption bed and the phenomena involved in the mercury removal process.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 O mercúrio	1
1.2 O mercúrio no gás natural	3
1.3 Remoção do mercúrio em correntes gasosas	5
1.4 Objetivos.....	7
1.5 Estrutura da tese.....	7
Capítulo 2: Remoção de mercúrio por adsorção	9
2.1 Introdução	9
2.2 Revisão da literatura	10
2.2.1 Adsorventes para remoção do mercúrio de correntes gasosas	10
2.2.2 Adsorventes desenvolvidos no GRIFIT (PEQ/COPPE/UFRJ).....	14
2.2.3 Métodos de caracterização físico-química dos adsorventes.....	16
2.2.4 Estudos de adsorção em leito fixo.....	19
2.3 Metodologia.....	21
2.3.1 Preparação dos adsorventes	21
2.3.2 Caracterização físico-química dos adsorventes	24
2.3.3 Caracterização do adsorvente usado.....	26
2.3.4 Avaliação de desempenho dos adsorventes	27
2.4 Resultados e discussão	28
2.4.1 Propriedades físico-químicas do adsorvente	28
2.4.2 Propriedades físico-químicas do adsorvente usado	38
2.4.3 Avaliação de desempenho: curvas de ruptura	40
2.5 Conclusões parciais	43
Capítulo 3: Simulação Molecular	45
3.1 Introdução.....	45

3.2	Revisão da literatura	46
3.2.1	<i>Estrutura cristalina da hidroxiapatita</i>	46
3.2.2	<i>Simulação computacional da hidroxiapatita</i>	47
3.2.3	<i>Validação das estruturas simuladas com dados experimentais.....</i>	48
3.2.4	<i>Estudo da mobilidade de moléculas em estruturas cristalinas.....</i>	49
3.3	Metodologia.....	50
3.3.1	<i>Definição da configuração inicial</i>	50
3.3.2	<i>Descrição dos campos de força utilizados.....</i>	51
3.3.3	<i>Detalhamento das simulações de dinâmica molecular.....</i>	53
3.3.4	<i>Comparação entre estruturas: simuladas e experimental</i>	54
3.3.5	<i>Mobilidade do Hg na matriz cristalina da HAp.....</i>	56
3.4	Resultados e discussão	56
3.4.1	<i>Comparação entre campos de força</i>	56
3.4.2	<i>Comparação com dados experimentais</i>	59
3.4.3	<i>Mapas de densidade eletrônica.....</i>	62
3.4.4	<i>Mobilidade do Hg na estrutura simulada</i>	63
3.5	Conclusões parciais	66
Capítulo 4: Modelagem Fenomenológica		67
4.1	Introdução.....	67
4.2	Revisão da literatura	67
4.3	Desenvolvimento do modelo fenomenológico	70
4.3.1	<i>Formulação das hipóteses e estruturação do modelo.....</i>	70
4.3.2	<i>Adimensionamento</i>	77
4.4	Solução numérica	79
4.5	Resultados e discussão	80
4.6	Conclusões parciais	85

Capítulo 5: Discussão Geral.....	87
5.1 Introdução.....	87
5.2 Comparação entre os modelos fenomenológicos	87
5.3 Discussão dos mecanismos de remoção de Hg	92
5.4 Adaptação do modelo fenomenológico	94
5.5 Discussão dos parâmetros do modelo.....	96
5.6 Resultados obtidos após adaptação do modelo	98
Capítulo 6: Conclusões gerais.....	103
Referências Bibliográficas	106
Apêndice A: Arquivos do refinamento de Rietveld (FULLPROF).....	122
A.1 Arquivo de entrada (.pcr).....	122
Apêndice B: Algoritmo para Simulações de Dinâmica Molecular.....	125
B.1 Arquivo de entrada (LAMMPS)	125
B.2 Arquivo com informações da estrutura inicial (PLAYMOL).....	126
Apêndice C: Algoritmos para Solução do Modelo Fenomenológico (EMSO)	131
C.1 Algoritmo Principal	131
C.2 Módulo de Elementos Finitos	137
C.3 Algoritmo de estimação	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo global do mercúrio no meio ambiente (Adaptado de UNEP, 2013).	1
Figura 2. Registro do núcleo de gelo para a deposição de mercúrio no estado de Wyoming (EUA) (Adaptado de UNEP, 2013).....	2
Figura 3. Tecnologias para remoção de Hg^0 de gases de combustão (Adaptado de LIU e ADEWUYI, 2016).....	6
Figura 4. Esquema representativo da preparação da hidroxiapatita.	22
Figura 5. Sistema para sulfetação dos adsorventes. (a) Sistema geral; (b) Detalhe para a amostra no reator em “U” durante a sulfetação.	23
Figura 6. Sistema para análise do Hg total em amostras sólidas. (a) Dispositivo para queima das amostras (Pyro); (b) Porta-amostras; (c) Analisador de Hg (RA-915M).	26
Figura 7. Representação esquemática do sistema dinâmico de adsorção.....	27
Figura 8. Sistema dinâmico de adsorção localizado no laboratório do GRIFIT. (a) Saturador de Hg^0 ; (b) Reator de leito fixo; e (c) Analisador de Hg (Lumex).	28
Figura 9. Imagens do adsorvente nas etapas da preparação: (a) Hidroxiapatita (HAp), (b) HAp modificada com cobre (Cu-HAp) e (c) amostra sulfetada (Cu_xS_y/HAp).	29
Figura 10. Isoterma de fisissorção de N_2 a 77K da amostra de HAp	30
Figura 11. Micrografias das amostras de HAp, Cu-HAp e Cu_xS_y/HAp com aumento de 5 kx e 50 kx.	32
Figura 12. Imagens de FEG-SEM/EDS da HAp modificada com cobre (Cu-HAp)....	34
Figura 13. Imagens de FEG-SEM/EDS da amostra sulfetada (Cu_xS_y/HAp).	34
Figura 14. Padrões experimentais de XRD (Yobs), resultados do refinamento de Rietveld (Ycalc) e diferenças (Yobs-Ycalc) da hidroxiapatita precursora (HAp), HAp modificada com cobre (Cu-HAp) e sulfetada (Cu_xS_y/HAp).	35
Figura 15. (a) Perfil de dessorção de Hg do adsorvente usado nas etapas I, II, III e IV. (b) Região ampliada para visualização pico de dessorção.	39
Figura 16. Difratoograma do adsorvente exaurido e desvios calculados durante o refinamento de Rietveld para uma fase de HAp pura (HAp) e duas fases (HgS/HAp).	39
Figura 17. Curvas de ruptura das corridas de adsorção C-n1, C-n2, C-m1 e C-m2 conforme condições operacionais da Tabela 14.	41
Figura 18. Representação esquemática da célula unitária da HAp hexagonal e grupo espacial $P6_3/m$. Sítios: Azul: Ca1, verde: Ca2, lilás: P, vermelho: O1, laranja: O2, amarelo: O3, preto e branco: $(OH)^-$	46

Figura 19. Caixa de simulação com 4 x 4 x 6 réplicas da célula unitária da HAp de Wilson et al. (1999). (a) Plano xy, (b) Plano yz e (c) Plano xz.....	50
Figura 20. Padrões de XRD da HAp. Experimental: NE-HAp (exp.) e simulados: (a) Hauptmann FF (simul.) e (b) LinHeinz FF (simul.).....	58
Figura 21. Comparação entre os resultados de XRD para a estrutura experimental (HAp) e as estruturas não estequiométricas simuladas com (a) 60 (NE-HAp 60) e (b) 160 vacâncias (NE-HAp 160).....	61
Figura 22. Mapas de densidade eletrônica. Resultados simulados dos planos (a) ab, (b) ac e (c) bc. Resultados experimentais dos planos (d) ab, (e) ac e (f) bc.	62
Figura 23. Projeção do plano xy das posições iniciais dos átomos na caixa de simulação. Átomos de Hg são indicados por setas.....	63
Figura 24. Projeção do plano xy das posições dos átomos na caixa de simulação ao final da equilibrção. Átomos de Hg são indicados por setas.....	64
Figura 25. Projeção do plano xy das posições dos átomos na caixa de simulação ao final da produção. Átomos de Hg são indicados por setas.	64
Figura 26. Deslocamento quadrático médio do Hg ⁰ na matriz da HAp.....	65
Figura 27. Esquema representativo do modelo proposto.	71
Figura 28. Representação do preenchimento do leito fixo.	76
Figura 29. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com os parâmetros otimizados, para (a) o Caso 1 e (b) o Caso 2.....	81
Figura 30. Perfis das variáveis dependentes ao longo do leito. (a) concentração de Hg na fase fluida. Próximo ao centro da partícula: (b) concentração de Hg nos poros, Hg removido (c) por adsorção e (d) por reação química, (e) concentração de sítios reativos livres em fase sólida.	83
Figura 31. Perfis das variáveis dependentes dentro das partículas em um ponto próximo à saída do leito: concentração de Hg nos poros (a), mercúrio removido por adsorção (a) e reação química (b), concentração de sítios reativos livres em fase sólida (e).	85
Figura 32. Projeção do plano xy da estrutura da HAp com indicação dos canais dos sítios Ca ₂	92
Figura 33. Representação esquemática da configuração do leito de adsorvente.....	94
Figura 34. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio) para as corridas com nitrogênio (C-n1 e C-n2).	99
Figura 35. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio) para as corridas com metano (C-m1 e C-m2).....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Adsorventes regeneráveis utilizados na remoção de $\text{Hg}^0_{(v)}$	11
Tabela 2. Adsorventes não regeneráveis utilizados na remoção de $\text{Hg}^0_{(v)}$	13
Tabela 3. Informações obtidas com as técnicas de caracterização físico-químicas	17
Tabela 4. Comparação de informações de estudos de adsorção da literatura.....	20
Tabela 5. Descrição dos reagentes utilizados na preparação da hidroxiapatita	21
Tabela 6. Composição química das amostras de HAp e Cu-HAp.....	29
Tabela 7. Valores de área superficial (S_{BET}), volume poroso (vp) e diâmetro médio de poros (dp) das amostras	31
Tabela 8. Estimativas para a composição das amostras de Cu-HAp e $\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$ obtidas através da análise de EDS	33
Tabela 9. Valores do fator de Bragg e dos parâmetros de célula obtidos no refinamento de Rietveld.....	36
Tabela 10. Valores de ocupação de sítios obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	37
Tabela 11. Faixa de temperatura final e quantidade de Hg liberada em cada etapa de aquecimento.....	38
Tabela 12. Valores do fator de Bragg obtidos no refinamento para o adsorvente exaurido	40
Tabela 13. Condições operacionais das corridas de adsorção em leito fixo.....	41
Tabela 14. Resultados das corridas de adsorção em leito fixo	43
Tabela 15: Parâmetros para os átomos ligados da HAp.....	53
Tabela 16: Parâmetros para os átomos não-ligados da HAp.....	53
Tabela 17. Parâmetros de célula simulados a temperatura ambiente ($T = 298 \text{ K}$) e pressão atmosférica ($p = 1 \text{ atm}$).....	57
Tabela 18. Desvios dos parâmetros calculados neste trabalho em relação aos da HAp estequiométrica de WILSON et al. (1999) (HAp-E) e da HAp não-estequiométrica deste trabalho (HAp-NE).....	57
Tabela 19. Parâmetros de célula simulados para a HAp estequiométrica (HAp) e não estequiométrica com 60 (NE-HAp 60) e 160 (NE-HAp 160) vacâncias	59
Tabela 20. Desvios entre os parâmetros de célula das estruturas simuladas em relação à estrutura da HAp experimental sintetizada neste trabalho	60
Tabela 21. Especificações para a solução numérica.....	79
Tabela 22. Condições experimentais dos testes de adsorção.....	80

Tabela 23. Valores dos parâmetros adimensionais estimados.....	81
Tabela 24. Informações estatísticas da predição.....	82
Tabela 25. Valores dos parâmetros dimensionais correspondentes.....	82
Tabela 26. Balanços de material para os modelos fenomenológicos propostos.....	88
Tabela 27. Definição das variáveis adimensionais dos Modelos 1 e 2.....	89
Tabela 28. Modelos fenomenológicos 1 e 2 na forma adimensional	90
Tabela 29. Características dos modelos e métodos de solução	91
Tabela 30. Condições operacionais das corridas de adsorção em leito fixo utilizadas na validação do Modelo 3 (dois tipos de sítios ativos)	97
Tabela 31. Valores dos parâmetros estimados para o Modelo 3 (dois tipos de sítio)..	100
Tabela 32. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para as corridas C-n1 e C-n2	100
Tabela 33. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para a corrida C-m1	101
Tabela 34. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para a corrida C-m2.....	101
Tabela 35. Coeficientes de determinação (R^2) das predições.....	101
Tabela 36. Estimativas para a capacidade máxima de remoção obtidas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio)	102

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

AMCSD	<i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i>
ATOMS	Grupo de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular (<i>Applied Thermodynamics and Molecular Simulation Group</i>)
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
CA	Carvão Ativado
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DM	Dinâmica Molecular
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
XRD	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation, and Optimization</i>
XRF	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GRIFIT	Grupo de Fenômenos Interfaciais
GNU	<i>General Public License</i>
HAp	Hidroxiapatita
HAp-Cu	Hidroxiapatita modificada com cobre
HAp-CuS	Hidroxiapatita modificada com cobre e sulfetada
Hg-Cu _x S _y /HAp	Resíduo ao final do processo
Hg	Mercúrio
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
FEG-SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	Norma Regulamentadora
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TPD	Dessorção à temperatura programada

	<i>(Temperature Programme Desorption)</i>
TPR	Redução à temperatura programada <i>(Temperature Programme Reduction)</i>
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas <i>(United Nations Environment Programme)</i>
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos <i>(United States Environmental Protection Agency)</i>
VESTA	<i>Visualization for Eletronic and Structural Analysis</i>
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Emissão <i>(X-ray Photoelectron Spectroscopy)</i>

SÍMBOLOS (PARTE EXPERIMENTAL)

a, b, c	Lados da célula unitária representativa de uma estrutura cristalina
D_{hkl}	Diâmetro de cristalito
$FWHM$	Largura à meia altura dos picos de difração
K	Fator de forma
M	Multiplicidade de sítios
m	Relação estequiométrica
M_w	Massa molecular
O_{cc}	Fator de ocupação
S_i	Fator de escala de Rietveld da fase i
t	Coefficiente de Brindley
V_i	Volume da célula unitária da fase i
W_i	Fração mássica da fase i
Z	Número de unidades de fórmula por célula unitária
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência dos raios-X

SÍMBOLOS (SIMULAÇÃO MOLECULAR)

A_{ij}, ρ_{ij} e C_{ij}	Parâmetros ajustáveis do potencial de Buckingham
D_s^α	Coefficiente de autodifusão na direção α
E_{ij}	Energia de interação entre os átomos i e j

E_{ijk}	Energia de interação entre os átomos i, j e k
h, k, l	Índices de Muller
K_{ijk}	Constante de força do potencial de interação de curto alcance para três corpos do tipo harmônico simples
MSD	Deslocamento quadrático médio
q_i e q_j	Cargas dos átomos i e j
r_{ij}	Distância entre os átomos i e j ,
$r_{i\alpha}$	Componente α do centro de massa da partícula i
$R_i, R_j, \rho_i, \rho_j,$	Parâmetros ajustáveis do potencial de Born-Mayer-Huggins
C_i e C_j	
α, β, γ	Ângulos da célula unitária representativa de uma estrutura cristalina
θ	Ângulos de Bragg
$\sigma_{Hg,I}$	Diâmetro médio de colisão entre as moléculas de Hg e de gás inerte
$\Omega_{D,Hg,I}$	Integral de colisão entre as moléculas de Hg e de gás inerte
w	Força padrão ($1,1552 \cdot 10^{-19} \text{ J.A}^{-1}$)
$(\theta - \theta_0)$	Desvio do ângulo de equilíbrio

SÍMBOLOS (MODELAGEM FENOMENOLÓGICA)

Variáveis dimensionais

A_s	Área superficial por volume das partículas (cm^2)
C	Concentração de Hg no fluido (ng.cm^{-3})
C_f	Concentração de Hg na corrente de alimentação (ng.cm^{-3})
C_p	Concentração de Hg nos poros (ng.cm^{-3})
C_s	Concentração de Hg na saída do leito (ng.cm^{-3})
D_{ax}	Coefficiente de difusão axial ($\text{cm}^2.\text{h}$)
D_m	Difusividade de Knudsen ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)
D_m	Difusividade molecular ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)
D_p	Difusividade intrapartícula ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)
E	Relação estequiométrica Hg/S (gHg/gS)
F	Vazão da corrente gasosa ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)

K_A	Constante de adsorção efetiva ($K_{ads} Q_{max}$)
K_{ads}	Constante de adsorção
K_R	Velocidade específica da reação química
L	Comprimento do leito (cm)
m	Massa de sólido (g)
M_{Hg}	Massa atômica do Hg ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_I	Massa molar do inerte ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
P	Pressão (atm)
Q	Concentração de Hg em fase sólida
r	Coordenada radial (cm)
R	Constante dos gases ideais
R_p	Raio das partículas do adsorvente (cm)
S	Concentração de sítios reativos ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
S_{max}	Concentração máxima de sítios reativos ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
S_{BET}	Superfície específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
t	Tempo (h)
T	Temperatura (K)
u	Coordenada radial ao quadrado (r^2)
z	Coordenada axial do leito (cm)
ρ_p	Massa específica da partícula ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_L	Massa específica do leito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
v	Velocidade intersticial (cm/h)
Variáveis adimensionais	
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade das partículas
τ	Tempo
ζ	Coordenada axial
x	Coordenada radial
y	Concentração de Hg na fase fluida
y_p	Concentração de Hg nos poros

q	Concentração de Hg em fase sólida
q_A	Concentração de Hg em fase sólida retida por adsorção
q_R	Concentração de Hg em fase sólida retida por reação química
e	Quantidade máxima de sítios reativos
s	Concentração de sítios reativos
F	Relação entre as porosidades (leito/ partícula)
Pe	Relação entre os fenômenos: Advecção/Difusão axial
η	Relação entre os fenômenos: Difusão na partícula/Advecção
k_A	Constante de adsorção
k_R	Velocidade específica da reação química
Especificações do procedimento numérico	
α e β	Coefficientes utilizados no cálculo das raízes do polinômio de Jacobi
n_p	Número de pontos utilizados na interpolação
n_{ext}	Extremidades utilizadas como pontos de interpolação
n_e	Número de elementos finitos

Capítulo 1: Introdução

1.1 O mercúrio

Devido à sua elevada toxicidade e à capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar, o mercúrio (Hg) é associado a sérios riscos à saúde humana, sendo considerado como uma das "substâncias perigosas prioritárias" por parte da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 1999). Os impactos adversos ao meio ambiente vêm também sendo amplamente estudados e discutidos por órgãos ambientais, através do mapeamento das principais fontes emissoras, da identificação dos mecanismos de transporte e do estudo das transformações que o mercúrio pode sofrer ao ser liberado (UNEP, 2010).

O mercúrio é introduzido no meio ambiente tanto por fontes naturais como por fontes antropogênicas. Uma vez emitido, persiste em um ciclo envolvendo reações químicas, deposição e reemissão na água, no ar, em sedimentos, no solo e em organismos vivos. Especialmente na sua forma gasosa, o mercúrio pode ser transportado por longas distâncias da sua fonte de emissão, sendo assim considerado um poluente global, uma vez que pode ser detectado mesmo em regiões remotas (UNEP, 2013). A Figura 1 mostra, em quantidades calculadas com auxílio de modelos de transporte, o ciclo global de emissão e reemissão de mercúrio no meio ambiente.

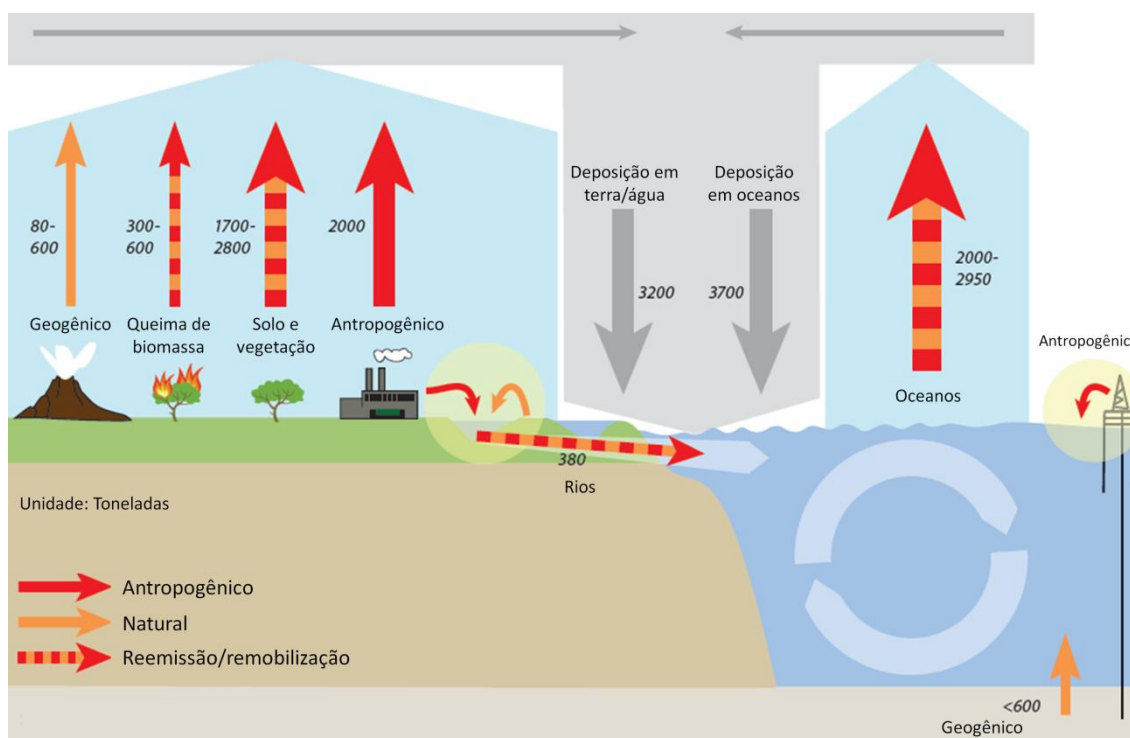


Figura 1. Ciclo global do mercúrio no meio ambiente (Adaptado de UNEP, 2013).

Registros feitos em núcleos de gelo no estado de Wyoming nos Estados Unidos mostram a quantidade de mercúrio depositada ao longo do tempo, conforme a Figura 2, apresentada recentemente no relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2013). Os picos de liberação de mercúrio em 1815, 1883 e 1980 são associados às atividades vulcânicas ocorridas nestes períodos, enquanto que a quantidade que se manteve constante é atribuída aos efeitos naturais como, por exemplo, a erosão de minérios.

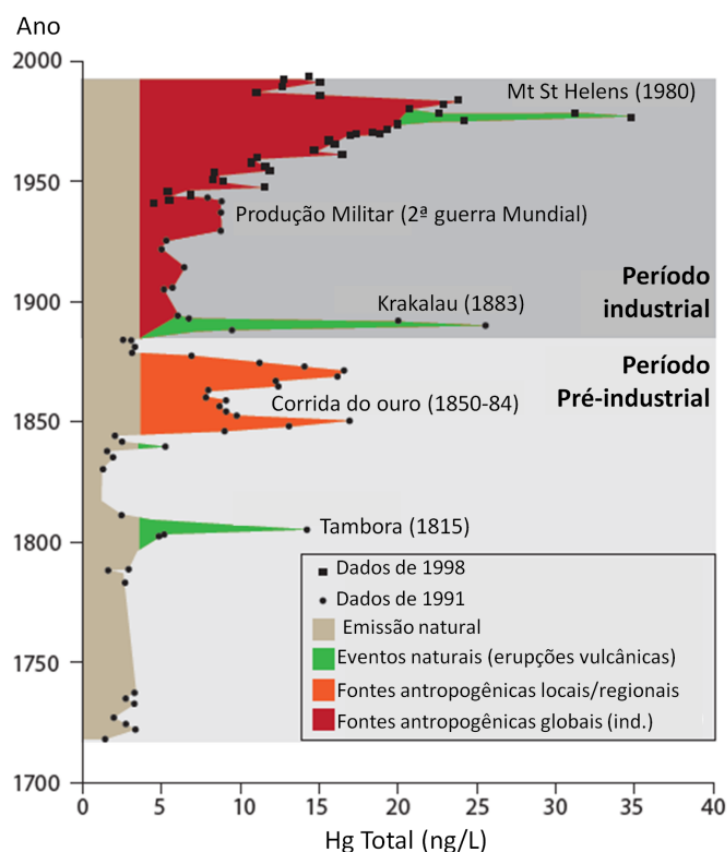


Figura 2. Registro do núcleo de gelo para a deposição de mercúrio no estado de Wyoming (EUA) (Adaptado de UNEP, 2013).

A contribuição das atividades humanas para a emissão de mercúrio é primeiramente identificada no período de 1850 a 1884 durante a corrida do ouro, quando o mercúrio foi indiscriminadamente utilizado para a mineração e purificação deste metal. O aumento expressivo nas emissões a partir do início do período industrial evidencia o impacto da atividade antropogênica na liberação do mercúrio para o meio ambiente, especialmente devido à queima de combustíveis fósseis e à utilização deste metal pesado em atividades industriais.

Considerando as informações relevantes a respeito do aumento das emissões antropogênicas de mercúrio, ações internacionais vêm sendo tomadas com o intuito de reduzir a poluição por este componente e o seu impacto negativo ao meio ambiente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA 2013) anunciou em dezembro de 2011 as normas denominadas “*Mercury and Air Toxics Standards*”, as quais estabelecem limites restritos para as emissões de mercúrio e outras espécies tóxicas em usinas de energia movidas a carvão (RUPP e WILCOX, 2014). Medidas como estas levam os responsáveis pelas emissões a modificarem seus processos, a substituírem produtos e a investirem no desenvolvimento de tecnologias de remoção deste poluente.

É importante destacar que a responsabilidade das fontes emissoras não está relacionada apenas às emissões diretas. Das emissões atmosféricas, 30% têm sua origem em fontes antropogênicas e 10% em fontes naturais. A quantidade restante (60%) é oriunda da reemissão de mercúrio depositado na superfície de solos e de oceanos. A origem deste mercúrio reemitido não pode ser determinada com precisão. No entanto, a superioridade nas emissões antropogênicas sugere uma maior contribuição também para a reemissão (PIRRONE *et al.*, 2010, UNEP, 2013). Assim, igualmente rigorosos têm se tornado os regulamentos para estocagem e disposição correta de resíduos industriais contendo mercúrio.

1.2 O mercúrio no gás natural

Mercúrio elementar e os seus compostos ocorrem naturalmente em combustíveis fósseis, tais como petróleo, gás natural, gás condensado e, principalmente, carvão. De acordo com SHAFAWI *et al.* (1999), os valores de concentração de mercúrio no gás natural estão na faixa de 1-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto ZETTLITZER *et al.* (1997) mencionam valores de até 4400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Há uma variabilidade significativa nestes valores (LACERDA *et al.*, 2007, RYZHOV *et al.*, 2003, REDDY *et al.*, 2014, VAISMAN e LACERDA, 2003), dificultando o estabelecimento de faixas de concentração que representem correntes de gás natural de diferentes poços de origem.

Ocorrendo principalmente na sua forma elementar (Hg^0), o mercúrio está associado a sérios problemas nas plantas de gás natural, relacionados à corrosão e a fragilização de estruturas. No ano de 1973, uma falha em trocadores de calor de alumínio ocorreu em uma planta de gás natural liquefeito causando um sério acidente em Skikda, na Argélia (BINGHAM, 1990). As investigações atribuíram a causa do

acidente à corrosão por Hg, alertando para os perigos da sua presença nas plantas industriais, mesmo nas concentrações baixas encontradas no gás natural (LACERDA *et al.*, 2007, SPIRIC, 2001).

Atualmente se sabe que o mercúrio elementar presente no gás natural pode condensar nos equipamentos e tubulações, especialmente durante processos criogênicos, ocasionando os mecanismos de corrosão por amalgamação e de fragilização por metal líquido (WILHELM, 2009). No processo de amalgamação, o mercúrio forma uma amálgama com o alumínio, material base de muitos equipamentos. A liga metálica formada é um material menos resistente que o metal puro e, na presença de vapor de água, as estruturas são oxidadas e degradadas (BINGHAM, 1990). Já a fragilização por metal líquido ocorre quando materiais abrasivos, produtos químicos ou a tensão mecânica causam falhas na camada superficial de óxido de alumínio que protege os equipamentos, deixando-os vulneráveis (PAWEL e MANNESCHMIDT, 2003).

Ambos os tipos de fragilização costumam causar vazamentos nas proximidades de soldas, que podem se propagar e causar rupturas nas tubulações, ocasionando o derramamento súbito ou gradual de fluidos. A presença destas rupturas pode causar (e efetivamente já causou) acidentes com consequências catastróficas no que diz respeito à segurança e ao meio ambiente e grandes perdas financeiras (WILHELM, 2009).

Preocupação adicional é o fato de o mercúrio causar o envenenamento de catalisadores e a contaminação de produtos, materiais de elevado valor financeiro (SPIRIC, 2001, REDDY *et al.*, 2014). Desta forma, é necessário que as indústrias parem a produção, esporadicamente, para a limpeza das estruturas, para minimização das contaminações e também como política de prevenção de acidentes.

Além das perdas financeiras com a parada na produção, a limpeza do mercúrio condensado origina outra preocupação: a exposição ocupacional dos trabalhadores à contaminação com mercúrio, cuja doença resultante chama-se hidragerismo. Ressalta-se que o Hg⁰ é tóxico se ingerido ou inalado e 80 % dos vapores inalados são retidos pelo organismo, vapor esse que é inodoro e incolor (AZEVEDO, 2003).

Existem limites de exposição para a prevenção de contaminações de origem ocupacional. No Brasil, a norma que regulamenta a exposição ocupacional é a NR 15, que estabelece o limite de tolerância para a exposição ao mercúrio gasoso em 0,04 mg.m⁻³ de ar para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais. Esta norma foi elaborada em 1978 e revisada na década de 90, de acordo com normas internacionais da época. A partir deste período, as mudanças nas legislações em outros países não foram

acompanhadas pela legislação brasileira e os riscos são pouco avaliados e controlados (JESUS, 2011, MTE, 1978). No entanto, o conhecimento dos perigos relacionados à contaminação por mercúrio e da inexistência de limites de exposição considerados seguros requer medidas rígidas no que diz respeito à saúde ocupacional (AZEVEDO, 2003).

Por fim, as emissões atmosféricas de Hg na prospecção, transporte e queima do gás natural podem se tornar significativas em longo prazo, dadas as grandes quantidades processadas e a variabilidade espacial e temporal das concentrações de mercúrio neste combustível, aliadas às dificuldades na detecção e monitoramento. Assim, é imperativo o desenvolvimento de tecnologias capazes de remover o mercúrio do gás natural de forma eficiente e segura, tanto do ponto de vista da sua captura quanto da disposição dos resíduos gerados pelo processo.

1.3 Remoção do mercúrio em correntes gasosas

A maioria dos estudos para remoção de mercúrio gasoso é motivada pela preocupação com as emissões oriundas da queima de combustíveis fósseis, especialmente o carvão, a principal fonte antropogênica de Hg para a atmosfera. Segundo o relatório da UNEP (2013), a combustão do carvão para geração de energia e para uso industrial foi responsável pela emissão de 475 toneladas de mercúrio em 2010. Este valor representa em torno de 25% da quantidade total de Hg emitida para a atmosfera a partir de fontes antropogênicas neste mesmo ano.

Nos gases de combustão, em geral, o mercúrio está presente principalmente nas formas oxidada (Hg^{2+}), particulada (Hg^p) e elementar (Hg^0). As duas primeiras formas são mais facilmente removidas utilizando dispositivos tradicionais de controle de poluição do ar. O Hg^{2+} pode ser removido em tradicionais sistemas de dessulfurização em via úmida, devido à sua elevada solubilidade em água. O Hg^p , por sua vez, é removido em precipitadores eletrostáticos juntamente com outros particulados. Mercúrio elementar (Hg^0), contudo, é mais difícil de ser capturado devido ao seu baixo ponto de fusão, elevada pressão de vapor e baixa solubilidade em água (LIU *et al.*, 2010).

Assim, a necessidade no controle das emissões de mercúrio de correntes gasosas em geral, seja por razões ambientais, de segurança ou de saúde ocupacional, torna necessário o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes para remoção do Hg^0 . Os métodos para controlar as emissões de mercúrio incluem os processos de adsorção,

oxidação tradicional, oxidação catalítica e oxidação avançada (ABAI *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2014, GAO *et al.*, 2013, LIU e ADEWUYI, 2016, SCALA e CIMINO, 2015, SURESH KUMAR REDDY *et al.*, WIATROS-MOTYKA *et al.*, 2013, XU *et al.*, 2013, XU *et al.*, 2015, YU *et al.*, 2016, ZHANG *et al.*, 2014, ZHANG *et al.*, 2012, ZHAO *et al.*, 2015, ZHAO *et al.*, 2014). Um resumo destas tecnologias, incluindo exemplos de materiais utilizados e especificidades, pode ser visto na Figura 3.

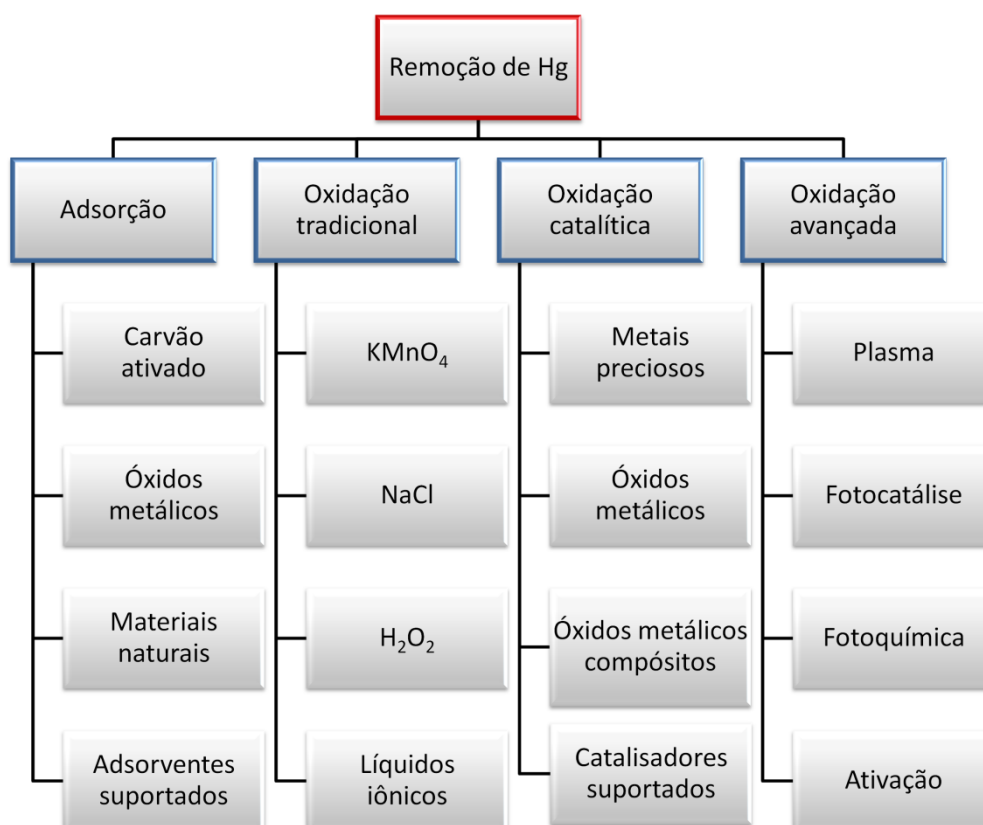


Figura 3. Tecnologias para remoção de Hg⁰ de gases de combustão (Adaptado de LIU e ADEWUYI, 2016).

As tecnologias de separação por adsorção são alternativas que vêm sendo muito estudadas, devido à eficiência na remoção e à facilidade de operação. Uma revisão detalhada dos recentes estudos mostra uma grande variedade de adsorventes, cuja eficiência é afetada pelas propriedades físico-químicas, como área superficial e distribuição de tamanho de poros, e pela localização dos sítios ativos. O detalhamento no estudo destas propriedades tem aumentado de acordo com a necessidade de adsorventes com maior seletividade, capacidade de adsorção e estabilidade e mínima geração de resíduos contaminados, para reduzir o impacto do processo de adsorção no meio ambiente (YU *et al.*, 2016).

No presente trabalho, hidroxiapatitas modificadas com sulfetos metálicos são investigadas como adsorventes de Hg^0 . Resultados promissores vêm sendo obtidos no que diz respeito à eficiência destes adsorventes tanto para remoção quanto para estabilização deste poluente (CAMARGO, 2013a).

1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo dos mecanismos de remoção do Hg^0 utilizando adsorventes sulfetados com base em hidroxiapatita. Este estudo será realizado utilizando-se três diferentes abordagens:

- i. Obtenção de dados experimentais: preparação, caracterização e avaliação do desempenho do adsorvente para remoção e estabilização do Hg^0 ;
- ii. Simulação molecular: obtenção de uma estrutura cristalina de hidroxiapatita específica via dinâmica molecular, utilizando informações experimentais, e investigação da mobilidade do Hg^0 nesta estrutura simulada;
- iii. Modelagem matemática: comparação entre modelos fenomenológicos na descrição do comportamento dinâmico de remoção do Hg^0 pelos adsorventes em um leito fixo de adsorção.

As informações obtidas em cada uma dessas abordagens foram avaliadas de forma integrada para facilitar o entendimento do processo como um todo. As informações experimentais de caracterização do adsorvente novo e usado auxiliaram na escolha do modelo fenomenológico mais adequado para descrever os mecanismos envolvidos no processo de captura do Hg^0 , bem como na determinação dos seus parâmetros. A simulação molecular também auxiliou no entendimento dos fenômenos, especialmente comparando informações de difração de raios-X da estrutura experimental real com os resultados da simulação molecular.

1.5 Estrutura da tese

As diferentes abordagens utilizadas neste trabalho são separadamente apresentadas e discutidas nos Capítulos 2, 3 e 4. Os três capítulos são constituídos basicamente por: introdução, revisão bibliográfica referente a cada tema, metodologia utilizada, discussão dos resultados e conclusões parciais.

A seção experimental está no Capítulo 2, que consiste na descrição do método de preparação do adsorvente, na discriminação das técnicas utilizadas para caracterização físico-química do adsorvente e do resíduo ao final do processo de

adsorção e na aquisição dos dados de adsorção em leito fixo. Os resultados incluem as propriedades físico-químicas do adsorvente novo e usado e as curvas de ruptura experimentais.

O Capítulo 3 diz respeito às simulações usando dinâmica molecular, com o detalhamento da estrutura cristalina simulada (a hidroxiapatita), dos campos de força utilizados e da simulação propriamente dita. Também contém a metodologia proposta para a validação da estrutura simulada pela comparação com os dados experimentais e para a investigação da mobilidade do mercúrio nesta matriz cristalina. Apresenta-se neste capítulo a comparação entre as estruturas simuladas obtidas com diferentes conjuntos de parâmetros de campos de força com as informações da estrutura experimental, obtidas por difração de raios-X. Por fim, os resultados de mobilidade do Hg na estrutura simulada da hidroxiapatita são discutidos.

O Capítulo 4 diz respeito à modelagem matemática, que inclui a formulação de hipóteses, a estruturação e o adimensionamento de um modelo fenomenológico baseado em modelos clássicos de adsorção. Neste mesmo capítulo, o procedimento de estimação de parâmetros e os métodos numéricos utilizados na solução numérica são descritos com detalhes. Os resultados obtidos com o modelo fenomenológico proposto são apresentados e discutidos ao final do capítulo.

A discussão geral dos resultados encontra-se no Capítulo 5, incluindo os principais resultados obtidos em cada abordagem ao longo de todo o estudo, discutidos de forma integrada. O modelo matemático foi comparado com o modelo proposto anteriormente (dissertação de mestrado) (CAMARGO *et al.*, 2013a) e adaptado de acordo com as informações obtidas nas diferentes abordagens. Finalmente, as conclusões gerais, as contribuições para a literatura e as sugestões para trabalhos futuros podem ser encontrados no Capítulo 6.

Capítulo 2: Remoção de mercúrio por adsorção

2.1 Introdução

O desenvolvimento de adsorventes com desempenho ajustado para uma aplicação específica requer um entendimento detalhado da relação entre o desempenho e as propriedades físico-químicas do adsorvente. É importante ressaltar que o desempenho de um adsorvente está associado não somente às propriedades de equilíbrio, como a isoterma de adsorção, mas também às limitações de transferência de massa do adsorbato. Portanto, controlar a estrutura e a acessibilidade dos sítios ativos do adsorvente é um grande desafio do campo da preparação de adsorventes.

Assim, a caracterização físico-química é uma ferramenta muito útil, desde que se escolham as técnicas apropriadas que forneçam informações relevantes para cada aplicação. As informações obtidas podem ser também utilizadas na proposição e elucidação dos mecanismos de adsorção. Todavia, salienta-se o rigor da obtenção dos dados experimentais, necessário para dar maior confiabilidade aos modelos propostos com base nestas informações.

Neste capítulo, o processo de adsorção de Hg^0 em adsorventes com base em hidroxiapatita é discutido do ponto de vista experimental. Apresenta-se uma descrição detalhada do método de preparação dos adsorventes, das técnicas para caracterização físico-química dos adsorventes novo e exaurido e da unidade experimental de adsorção em leito fixo. As propriedades físico-químicas dos adsorventes (composição elementar, propriedades texturais, cristalinidade e morfologia) nas diferentes etapas de preparação são apresentadas e discutidas. As dinâmicas de adsorção do Hg^0 por adsorventes em diferentes condições operacionais, obtidas na unidade de adsorção em leito fixo, são avaliadas pela comparação das curvas de ruptura ou *breakthrough*.

Os dados experimentais apresentados nesta seção são fundamentais para as outras abordagens utilizadas neste trabalho (simulação molecular e modelagem fenomenológica). O refinamento dos dados de caracterização físico-química embasa a concepção de hipóteses e fornece estimativas iniciais para os modelos molecular e fenomenológico e permite a validação dos resultados simulados. Da mesma forma, as curvas de ruptura experimentais são essenciais para a estimação de parâmetros de modelos e avaliação da qualidade dos resultados da modelagem fenomenológica.

2.2 Revisão da literatura

2.2.1 Adsorventes para remoção do mercúrio de correntes gasosas

O mercúrio elementar (Hg^0) é o foco das pesquisas envolvendo a remoção de mercúrio de correntes gasosas. Devido à sua elevada pressão de vapor e baixa solubilidade em água, esta espécie de Hg é a mais difícil de ser eliminada em relação a outras espécies comuns presentes nos gases de combustão (YAO *et al.*, 2014). Esta dificuldade de remoção acarreta a necessidade de desenvolvimento de tecnologias eficientes para remoção de Hg^0 . Dentre estas tecnologias, a adsorção em materiais porosos tem se destacado pelo elevado desempenho mesmo quando o Hg se apresenta em baixas concentrações (STAUDT e JOZEWICZ, 2003).

A busca por materiais de baixo custo e com elevada eficiência para remoção de Hg^0 tem motivado o desenvolvimento de diferentes tipos de adsorventes, incluindo materiais naturais e sintéticos, modificados e suportados. Há dois tipos de materiais para remoção de Hg de correntes gasosas: os adsorventes regeneráveis e os adsorventes não regeneráveis, os quais se diferenciam pelo tipo de interação com o mercúrio.

Adsorventes regeneráveis

Os adsorventes mais citados na literatura são regeneráveis. Um resumo dos principais tipos de adsorventes regeneráveis, bem como exemplos de cada um deles, pode ser visto na Tabela 1.

Muitas das tecnologias e métodos estudados para remoção do Hg^0 incluem o uso de adsorventes com base em carvão ativado (CA), cuja capacidade de adsorção depende de diferentes fatores: matéria-prima de origem, processo de ativação e natureza da estrutura porosa e dos grupos funcionais da superfície. Para aumentar a afinidade com o Hg^0 , é comum a modificação do carvão ativado com haletos. Apesar de caros, metais nobres suportados são também estudados e comercializados, como é o caso do adsorvente comercial Hg-SIV, fabricado pela empresa UOP, um adsorvente com base em peneiras moleculares e modificado com prata.

Materiais com menor custo tais como os óxidos de metais de transição, são considerados muito promissores para a captura e fixação de Hg^0 . Neste caso, existem diferentes mecanismos de reação envolvidos, como a amalgamação do Hg^0 (GUO *et al.*, 2010), oxidação/adsorção na presença de agentes oxidantes tais como o HCl na corrente gasosa (XU *et al.*, 2014) e, especialmente, reações químicas entre o Hg adsorvido e os oxigênios dos óxidos metálicos (M_xO_y) formando M_xO_{y-1} (TAN *et al.*, 2012).

Tabela 1. Adsorventes regeneráveis utilizados na remoção de $Hg^0_{(v)}$

MATERIAL BASE	COMPONENTE ATIVO	EXEMPLO	REFERÊNCIA
Biomassa	Se, Cl, I	Bambu, cinzas, cascas	LÓPEZ-ANTÓN <i>et al.</i> (2007), SIDDIQUI e DON (2011), TAN <i>et al.</i> (2012), JOHARI <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado (CA)	Cl, Br, I	CA, Cl-CA, Br-CA, I-CA, Ag/CA	DE <i>et al.</i> (2013), WDOWIN <i>et al.</i> (2014), YANG <i>et al.</i> (2007), KIM <i>et al.</i> (2011), YU <i>et al.</i> (2016)
Óxidos metálicos	Óxidos de metais de transição	CuO, MnO _x , Fe ₂ O ₃ , CeO ₂	GUO <i>et al.</i> (2010), SCALA <i>et al.</i> (2013), TAKENAMI <i>et al.</i> (2009), TAN <i>et al.</i> (2012), WIATROS-MOTYKA <i>et al.</i> (2013), XU <i>et al.</i> (2013), ZHANG <i>et al.</i> (2015)
Suportes porosos	Metais nobres	Pd/Al ₂ O ₃ , Ag/TiO ₂ , Ag/NA-X	BALTRUS <i>et al.</i> (2010), KHUNPHONOI <i>et al.</i> (2015), WDOWIN <i>et al.</i> (2014)
Outros suportes porosos	CeO ₂ , Br, I	I, Br-Argila, CeO ₂ /HZSM-5	CAI <i>et al.</i> (2014), FAN <i>et al.</i> (2012a)

Na literatura são ainda mencionados adsorventes capazes de remover simultaneamente Hg e outros componentes indesejáveis de correntes gasosas. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de FAN *et al.* (2012b), que comprovou a habilidade de zeólitas impregnadas com cobre (Cu-HZSM/5) para remoção combinada de óxido de nitrogênio (NO) e mercúrio elementar de gases de combustão.

Uma desvantagem dos adsorventes regeneráveis é que, ao final da vida útil, são necessárias tecnologias de estabilização para minimizar a toxicidade dos resíduos contaminados com Hg (adsorvente usado) (AMAP/UNEP, 2013). Três abordagens de estabilização podem ser identificadas: a conversão em sulfeto/seleneto, a amalgamação e o encapsulamento (SVEN, 2009).

O encapsulamento é um processo físico que incorpora os resíduos dentro de uma matriz mineral insolúvel (por exemplo, fosfatos e cimento Portland), sem alterar as propriedades químicas dos resíduos (ZHANG e BISHOP, 2002). Já na amalgamação, o mercúrio elementar dissolve-se em outro metal, formando uma solução sólida. No entanto, a estabilização química induzida por sulfeto é a técnica mais eficaz para estabilizar resíduos contendo Hg (PIAO e BISHOP, 2006). Este é um processo químico que converte o mercúrio em outra substância química termodinamicamente mais estável, menos solúvel e menos volátil (SVEN, 2009).

Adsorventes não regeneráveis

A possibilidade de regeneração é uma característica interessante no que diz respeito à questão financeira. No entanto, conforme discutido anteriormente, os regulamentos para o armazenamento e o descarte de resíduos contendo Hg estão se tornando mais restritivos. Neste contexto, o foco de estudos recentes é a utilização de adsorventes de elevada fixação, não regeneráveis, tornando desnecessária a etapa subsequente de estabilização ou remediação.

Diversos estudos enfatizam a elevada afinidade mercúrio-enxofre e a sua capacidade de estabilizar este poluente (FENG *et al.*, 2006, PILLAY *et al.*, 2013, REDDY *et al.*, 2014), relacionada com a formação do composto estável HgS durante o processo de adsorção. No trabalho de YAO *et al.* (2014), o carvão ativado modificado com enxofre foi usado na remoção e estabilização do Hg⁰. De acordo com os autores, o enxofre pode ser incorporado em diferentes formas neste tipo de preparação, incluindo enxofre elementar, tiofeno, sulfetos e sulfatos, dentre os quais os sulfetos apresentaram melhor desempenho para remoção do Hg.

Como exemplo de adsorventes comerciais sulfetados, tem-se o adsorvente UOP GB e o M-I SWACO, que são constituídos por sulfetos metálicos. Em geral, estes adsorventes são metais suportados ou óxidos de metais que podem ser pré-sulfetados ou sulfetados *in situ* (MARKOVS e CLARK, 2005). A remoção simultânea de H₂S e Hg⁰ foi estudada por WANG *et al.* (2013), utilizando adsorventes comerciais tipicamente usados para dessulfurização (mistura: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, SO₃, K₂O, Na₂O e P₂O₅). A presença de H₂S favoreceu não só a remoção como a estabilização do mercúrio.

Quando o material é um óxido metálico (*M*), a reação de sulfetação é dada pela Equação 1. Os produtos formados entre o sulfeto metálico e o Hg⁰ (espécies estáveis de sulfeto de mercúrio) dependem dos parâmetros operacionais do processo.



Em se tratando de adsorventes não regeneráveis, destacam-se ainda estudos recentes que reportam líquidos iônicos suportados em materiais porosos como adsorventes para captura de Hg⁰ de gases de combustão. Neste tipo de processo, o tratamento do adsorvente usado também não é necessário, com a formação de uma fase estável de HgCl₂ (ABAI *et al.*, 2015, ABBAS *et al.*, 2016). A Tabela 2 mostra um resumo dos adsorventes não regeneráveis mencionados na literatura.

Tabela 2. Adsorventes não regeneráveis utilizados na remoção de Hg⁰_(v)

MATERIAL	COMPONENTE	EXEMPLO	REFERÊNCIA
BASE	ATIVO		
Carvão ativado (CA)	S	S-CA	FENG <i>et al.</i> (2006), PILLAY <i>et al.</i> (2013), REDDY <i>et al.</i> (2014), YAO <i>et al.</i> (2014)
Suportes porosos	Sulfetos metálicos	Na ₂ S/CA, UOP-GB	IE <i>et al.</i> (2013) MARKOVS e CLARK (2005)
Sulfetos metálicos	Sulfetos metálicos	ZnS	LI <i>et al.</i> (2016)
Suportes porosos	Líquidos iônicos (LI)	LI/Sílica, LI/CA	ABAI <i>et al.</i> (2015), ABBAS <i>et al.</i> (2016)

2.2.2 Adsorventes desenvolvidos no GRIFIT (PEQ/COPPE/UFRJ)

Adsorventes com base em hidroxiapatita vêm sendo estudados pelo Grupo de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) do PEQ/COPPE/UFRJ, para aplicação no controle de emissões de Hg com ênfase na descontaminação de efluentes hídricos, gás natural e petróleo. Os resultados mostraram que estes adsorventes são eficientes para remoção e estabilização do mercúrio presente tanto em fase líquida (Hg^{2+}) (REIS, 2003, REIS, 2008, SOUZA, 2015) quanto em correntes gasosas (Hg^0) (CAMARGO, 2013a).

Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp), um fosfato de cálcio que contém grupos hidroxila e fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é um material cristalino que tem sido extensivamente investigado devido às suas propriedades de biocompatibilidade, especialmente para aplicação biomédica (BHAT *et al.*, 2014, PREDIOI *et al.*, 2008, WILSON *et al.*, 2003). Além disso, a flexibilidade da sua estrutura permite substituições aniônicas e catiônicas, aumentando sua potencialidade para aplicação como catalisador e adsorvente de metais pesados (BATTON *et al.*, 2007, SHEHA, 2007). Com estas características, a HAp é um material base interessante no desenvolvimento de sólidos com propriedades específicas (RESENDE *et al.*, 2006, TOUNSI *et al.*, 2011).

Em fase líquida, os estudos cinéticos do grupo indicaram uma diversidade de fenômenos envolvidos na sorção do Hg: complexação na superfície da HAp, dissolução/precipitação e troca iônica combinada com difusão lenta na estrutura da HAp. A incorporação do Hg na matriz da HAp é apontada como responsável pela elevada fixação do mercúrio nestes adsorventes, observada em ensaios de estabilidade térmica e lixiviação (REIS, 2008, SOUZA, 2015).

Modificação da HAp com metais de transição

Para a remoção do mercúrio em fase gasosa, os estudos do grupo apontam para a necessidade de incorporação de metais de transição à HAp, com posterior sulfetação (CAMARGO *et al.*, 2013a). De acordo com TOUNSI *et al.* (2011), a incorporação de cobre na HAp ocorre através dos seguintes mecanismos: rápida substituição dos íons Ca^{2+} da superfície e reação lenta entre Cu^{2+} e HAp, além da formação de novas fases pelo mecanismo de dissolução/precipitação. Informações sobre os métodos para realização desta modificação, bem como as diferentes aplicações podem ser encontradas na literatura (SHANMUGAM e GOPAL, 2014, TOUNSI *et al.*, 2011).

Sulfetação

No GRIFIT, as hidroxiapatitas modificadas com metais de transição, especialmente o cobre, são submetidas ao processo de sulfetação pela reação com H_2S , visando à ativação do material para a adsorção de Hg^0 . O sistema cobre-enxofre é particularmente muito complexo e vem sendo extensivamente estudado há muitos anos (EVANS, 1981). O enxofre pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, formando fases do tipo Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$). Existem ao menos cinco fases estáveis de sulfeto de cobre na temperatura ambiente: covelita (CuS), anilita ($\text{Cu}_{1.7}\text{S}$), digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), djurleíta ($\text{Cu}_{1.95}\text{S}$) e calcocita (Cu_2S) (PATHAN e LOKHANDE, 2004).

O fato de o cobre estar incorporado a outra estrutura (no caso, a HAP) traz ainda maior complexidade ao sistema. De acordo com o estudo de YAO *et al.* (2014), a reação do carvão ativado com H_2S , por exemplo, possibilita a incorporação de diferentes formas de enxofre, incluindo enxofre elementar, tiofeno, sulfetos e sulfatos. Em testes de adsorção de Hg , a capacidade de remoção dos adsorventes aumentou após a impregnação com enxofre, apesar da redução da superfície específica e do volume de poro, indicando a ocorrência de quimissorção pela oxidação do Hg^0 para Hg^{2+} e formação de sulfeto de mercúrio. Sabendo-se que ao menos um par isolado de elétrons é necessário para interação com Hg^0 (par este que serve como um sítio ativo ou como um iniciador da reação) e que os sulfetos apresentam dois pares isolados de elétrons (enquanto que todos os elétrons do sulfato estão ocupados) pode-se concluir que os sulfetos são mais efetivos que o sulfato para remoção de Hg^0 (YAO *et al.*, 2014).

Para o caso dos trabalhos do grupo, a elevada fixação do Hg atribuída à presença de enxofre foi confirmada pela identificação da nova fase estável de HgS (metacinábrio) no adsorvente usado. No trabalho de mestrado da presente autora (CAMARGO, 2013a), os mecanismos de remoção do Hg^0 foram investigados via modelagem matemática, utilizando dados experimentais de adsorção em leito fixo. Devido à complexidade do adsorvente (hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre), são ainda necessárias informações adicionais de propriedades físico-químicas do adsorvente para confirmação dos mecanismos supostos.

2.2.3 Métodos de caracterização físico-química dos adsorventes

O desenvolvimento de um adsorvente eficiente exige o conhecimento da correlação do desempenho com as suas propriedades físico-químicas, assim como a correta identificação dos fenômenos de interface que determinam a etapa de sorção. Desta forma, é etapa dominante deste estudo a rigorosa determinação das propriedades texturais, natureza química e localização dos sítios ativos, assim como da força de interação adsorvente/adsorvato, que determina a estabilização da espécie adsorvida.

A determinação das propriedades dos adsorventes por meio de técnicas de caracterização físico-química é, também, uma ferramenta útil na investigação dos fenômenos envolvidos em um processo de adsorção. É importante, no entanto, a identificação da técnica mais apropriada para o tipo de informação desejada. Um resumo das técnicas tradicionais de caracterização de sólidos encontra-se na Tabela 3.

Para o caso específico da remoção de Hg via processo de adsorção, diferentes trabalhos da literatura podem ser citados. No trabalho de KIM *et al.* (2011), por exemplo, os resultados de XPS indicaram que o Hg é capturado por grupos funcionais ácidos de carvões ativados (CAs), comprovando a natureza básica (doadora de elétrons) do Hg⁰ nesta situação.

No trabalho de FAN *et al.* (2012b), a sistematização dos resultados de análise textural, FEG-SEM, XRD e TG mostrou que a presença de mesoporos na estrutura cristalina das zeólitas permite maior dispersão dos sítios ativos, facilitando o processo de difusão do Hg⁰. O mecanismo proposto, de acordo com os resultados, foi de uma combinação de adsorção física e oxidação química.

As técnicas de caracterização são importantes na investigação de adsorventes sulfetados, especialmente pelos diferentes estados de oxidação nos quais o enxofre pode ser encontrado. REDDY *et al.* (2014) investigaram a morfologia da superfície de carbono poroso impregnado com enxofre, utilizando a técnica de FEG-SEM. A análise EDS, realizada em diferentes posições, mostrou uma distribuição uniforme do enxofre na superfície do carbono poroso. É importante destacar que esta característica é tão importante quanto o teor de enxofre presente no adsorvente, em relação à eficiência deste na remoção de Hg.

Tabela 3. Informações obtidas com as técnicas de caracterização físico-químicas

TÉCNICA	ABREVIATURA	INFORMAÇÃO
Difração de Raios-X	XRD	Cristalinidade/Pureza/Estrutura
Adsorção com N ₂ a 77K	-	Propriedades texturais
Microscopia Eletrônica de Varredura	FEG-SEM	Morfologia
Espectroscopia de Energia Dispersiva	EDS	Composição da superfície
Análise Termogravimétrica	TG	Composição/Estabilidade térmica
Fluorescência de Raios-X	XRF	Composição elementar
Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Visível	DRS	Natureza das espécies
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	FTIR	Pureza/Natureza química
Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	XPS	Composição química de superfície
Redução em Temperatura Programada	TPR	Redutibilidade/Natureza química
Dessorção em Temperatura Programada	TPD	Estabilidade térmica/Fixação adsorvente-adsorbato

Outra técnica para identificação e quantificação de espécies de mercúrio em amostras sólidas (como é o caso do adsorvente exaurido) é a dessorção térmica (TPD) (REIS *et al.*, 2012, RUMAYOR *et al.*, 2013, SHUVAEVA *et al.*, 2008). A utilização de um analisador direto (espectrômetro de absorção atômica com amalgamação de ouro) de Hg foi testada por REIS *et al.* (2012) na especiação do Hg em solos e sedimentos. As amostras foram colocadas em uma câmara de combustão, cuja temperatura foi aumentada continuamente, em uma faixa de 76 a 770°C. O Hg liberado foi medido e as curvas obtidas (Hg liberado *versus* temperatura) foram comparadas aos resultados análogos para padrões de HgCl₂, Hg ligado a ácidos húmicos e HgS. O método é seletivo, sensível, repetitivo e rápido, requer pequenas quantidades de amostras e não requer preparação prévia destas.

Esta técnica foi também utilizada no trabalho de TAN *et al.* (2012) para caracterização dos sítios ativos para adsorção de Hg⁰ de compósitos de Fe₂O₃-SiO₂. As amostras foram aquecidas (8°C/min) até 500°C e os resultados mostraram que mais de 80% do Hg adsorvido foi dessorvido em altas temperaturas, indicando a ocorrência de quimissorção, pela interação do Hg⁰ com os oxigênios dos óxidos metálicos (M_xO_y) formando HgM_xO_{y+1}.

SHUVAEVA *et al.* (2008) desenvolveram uma metodologia utilizando um analisador de Hg com detector de absorção atômica Zeeman (RA-915+ LUMEX) acoplado a um dispositivo pirolítico (RP-91C) para acompanhar a quantidade de Hg liberada em função da temperatura. As curvas obtidas (Hg liberado *versus* temperatura) foram comparadas com padrões de HgCl₂, HgS e CH₃HgCl. O método foi considerado de fácil operação, simples instrumentação, poucas perdas e ausência de pré-tratamento da amostra. O método foi validado com materiais de referência e utilizado na especiação de amostras de sedimentos de lagos. O dispositivo Pyro-915 (Lumex), acoplado ao analisador RA-915 (Lumex) foi utilizado em outros trabalhos com objetivos semelhantes (RUMAYOR *et al.*, 2013).

A utilização de técnicas de caracterização como as descritas nesta seção permitem a obtenção de informações importantes sobre a natureza físico-química e a estrutura dos adsorventes. Estas informações são determinantes para correlacionar propriedades físico-químicas dos adsorventes com seu desempenho e estabilidade, possibilitando a proposição dos mecanismos de remoção. No presente trabalho, estas informações serão utilizadas na elucidação de mecanismos presentes no processo de remoção de Hg⁰ de correntes gasosas em um leito fixo preenchido pelo adsorvente.

2.2.4 Estudos de adsorção em leito fixo

A maioria dos processos atuais para remoção de mercúrio de correntes de gases de combustão e de gás natural utiliza a adsorção em leito fixo. Nas plantas de processamento do gás natural, o fluxo varia de acordo com o volume processado, a concentração de Hg varia com o poço e com o tempo e a especificação de concentração de mercúrio na saída da unidade varia com o destino final do produto. Desta forma, a adsorção em leito fixo é o processo mais utilizado, pois apresenta como vantagens a flexibilidade de operação e a simplicidade do sistema.

As unidades de remoção de mercúrio (MRU- *Mercury Removal Unit*) de plantas de processamento de gás natural podem estar localizadas a montante ou a jusante das unidades de remoção de CO₂ e de umidade. A primeira opção é a configuração ideal, pois protege estas outras unidades do ataque corrosivo do mercúrio.

Nos processos de adsorção, o gás contaminado percola um leito preenchido pelo adsorvente e o Hg presente na corrente é retido, de acordo com a afinidade com o adsorvente. O acompanhamento da concentração de mercúrio na saída do leito, em relação à concentração de entrada, fornece informações sobre a dinâmica de adsorção, cuja representação em função do tempo fornece as chamadas curvas de ruptura ou *breakthrough*. As informações sobre o comportamento dinâmico de remoção de mercúrio pelos adsorventes em diferentes condições operacionais são importantes na elucidação dos mecanismos de remoção. Além disso, podem ser utilizadas na comparação entre adsorventes.

Na Tabela 4 são comparadas informações de corridas de adsorção em leito fixo da literatura. É importante ressaltar que, apesar do tipo de adsorvente ser fundamental na remoção, os valores da capacidade de adsorção dependem das condições operacionais em que o ensaio foi conduzido, tais como temperatura e tamanho do leito, vazão e concentração inicial de Hg na corrente gasosa. Por exemplo, o alto desempenho dos líquidos iônicos suportados em carvão ativado (60 mg.g⁻¹) pode ser parcialmente explicado pela maior concentração inicial de Hg na corrente gasosa e maior tempo de duração da corrida. A escolha das condições operacionais deve ser realizada de acordo com as especificações do processo estudado, de forma a simular as condições do processo real sem ultrapassar o tempo disponível para realização das corridas.

Tabela 4. Comparação de informações de estudos de adsorção da literatura

ADSORVENTE	Massa de adsorvente (mg)	Vazão de gás (mL.min ⁻¹)	Concentração de Hg ⁰ (µg.m ⁻³)	Temperatura (°C)	Tempo de ensaio (h)	Saturação (%)	Capacidade de remoção (mg.g ⁻¹)	REFERÊNCIA
Carvão ativado	10	1000	18	75	1	-	0,06	REN <i>et al.</i> (2007)
Carvão ativado	20	200	100	50	6	50	0,7	SKODRAS <i>et al.</i> (2008)
KI-Argila	20	800	26	80	3	60	0,16	CAI <i>et al.</i> (2014)
Óxidos metálicos (presença de H ₂ S)	200	400	50	120	10	<10	6,5	WANG <i>et al.</i> (2013)
Líquidos iônicos/CA	100	60	20x10 ⁶	30	60	80	60	ABBAS <i>et al.</i> (2016)
Líquidos iônicos/Sílica	100	600	2000	25	35	<0,5	25,2	ABAI <i>et al.</i> (2015)

2.3 Metodologia

2.3.1 Preparação dos adsorventes

Os adsorventes utilizados no presente trabalho foram sintetizados no laboratório GRIFIT conforme a metodologia descrita no trabalho de REIS (2008) e na patente de RESENDE *et al.* (2009). Durante o presente estudo, adsorventes de hidroxiapatita modificada com cobre (teores próximos a 5%) pelo método de troca iônica foram preparados e caracterizados, conforme etapas descritas a seguir.

Preparação da HAp

A preparação da hidroxiapatita foi realizada em um balão de três vias, conforme a Figura 4. Inicialmente, 150 mL uma solução 0,3 M de fosfato dibásico de amônio foram adicionados ao balão. Em seguida, 150 mL de uma solução 0,5 M de nitrato de cálcio e 75 mL de nitrato de cobre foram adicionados lentamente (1,7 e 0,8 mL/min, respectivamente), com auxílio de uma bomba peristáltica. Antes da adição, o pH de das soluções foi ajustado para valores entre 10 e 11 pela adição de hidróxido de amônio. Durante a adição, o pH da mistura foi acompanhado e ajustado com hidróxido de amônio, sob agitação magnética constante e a temperatura foi mantida em 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), com auxílio de um banho de aquecimento (Lauda). Um condensador de bolas foi utilizado e mantido na temperatura de 5°C (banho de resfriamento Lauda), na via referente ao agitador mecânico, para evitar a perda de voláteis. Os reagentes utilizados estão discriminados na Tabela 5.

Tabela 5. Descrição dos reagentes utilizados na preparação da hidroxiapatita

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	ORIGEM	PUREZA	MASSA MOLAR ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Fosfato dibásico de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Merck	$\geq 99,0\%$	132,0562
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq 99,0\%$	236,1489
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq 99,5\%$	241,6016
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Espectrum	$\geq 30\%$	35,0458 (NH_3 em água)

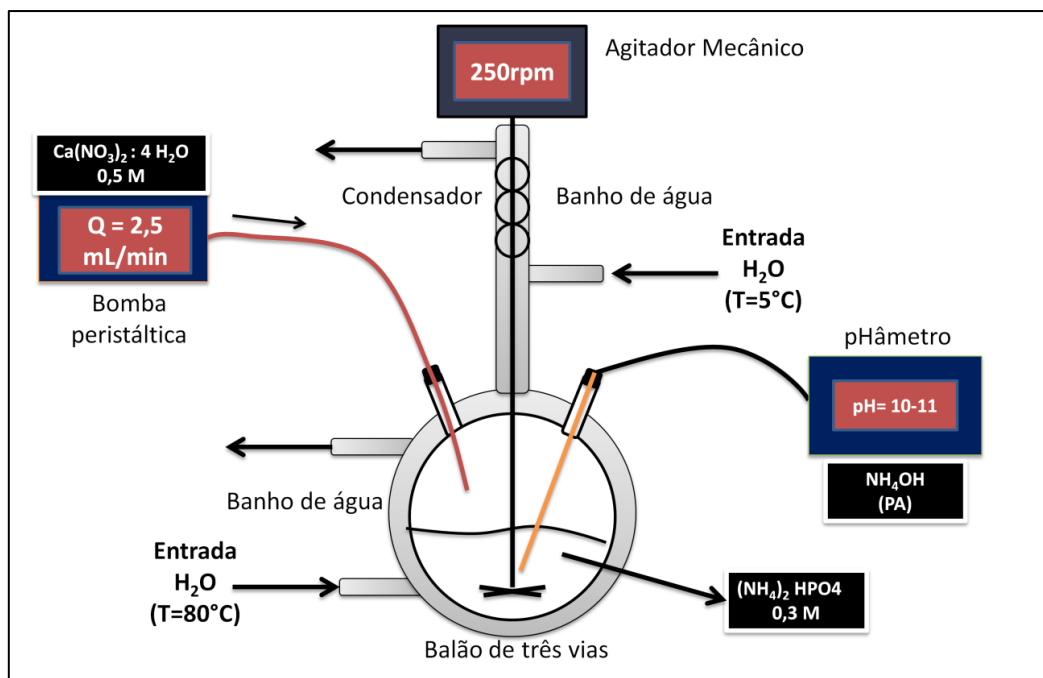


Figura 4. Esquema representativo da preparação da hidroxiapatita.

Ao final da adição, a mistura permaneceu nas mesmas condições de temperatura e agitação por duas horas. Após este tempo de envelhecimento, a mistura foi filtrada a quente em filtro de papel com auxílio de um funil de buchner e o material retido foi lavado a quente até o pH da água de lavagem atingir o valor de 7. O sólido, então, foi seco em estufa (100 °C) por 24 horas e calcinado a 300°C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) por duas horas sob fluxo de ar constante (50mL.min⁻¹). O sólido obtido foi nomeado como HAp.

Modificação com cobre

O metal de transição escolhido para a modificação da HAp foi o cobre, o qual foi incorporado via método da troca iônica. Visando à obtenção de um sólido com teor de 7% de cobre, a massa de 4g de HAp foi suspensa em uma solução de 0,1378 M de nitrato de cobre (1,6650g do sal em 50 mL de água). O excesso do sal (em torno de 40%) foi utilizado para favorecer a incorporação dos íons cobre na estrutura da hidroxiapatita. A suspensão foi mantida sob agitação constante (250 rpm) por quatro horas. Ao final deste tempo, a suspensão foi filtrada e o sólido retido foi seco em estufa (100 °C) por 24 horas e calcinado a 300°C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) por duas horas sob fluxo de ar constante (50mL.min⁻¹). Foram realizadas duas bateladas desta etapa da preparação e as amostras modificadas com cobre foram nomeadas como Cu-HAp(TI-1) e Cu-HAp(TI-2).

Observação: Neste trabalho também foi utilizada uma amostra de HAp modificada com cobre pelo método de coprecipitação. Neste tipo de amostra, o cobre é incorporado à HAp já na etapa de precipitação do sólido base, pela substituição de parte da solução de nitrato de cálcio por uma solução de nitrato de cobre, na proporção desejada (no caso específico, 3%). As informações sobre a amostra foram obtidas de um trabalho anterior do grupo (REIS, 2008) e a amostra foi nomeada como Cu-HAp(CP).

Sulfetação

Após a modificação com cobre, as amostras foram colocadas em um reator em forma de “U”, o qual foi posicionado no sistema de sulfetação conforme a Figura 5(a). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em 200°C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) por duas horas sob fluxo de hélio (50mL.min⁻¹) para remoção da água fisissorvida. Em seguida, as amostras foram sulfetadas pela passagem da mistura 5% H₂S/He (50mL.min⁻¹) em temperatura ambiente. Após os primeiros minutos, nos quais se observa a mudança de coloração da amostra conforme a Figura 5(b), a temperatura do reator foi mantida em 350°C por duas horas, ainda com a passagem da mistura 5% H₂S/He (50mL.min⁻¹). Os gases utilizados apresentaram pureza de 99,9% e foram fornecidos pela empresa *Air Products*.

Na etapa de sulfetação ocorre a formação dos sítios ativos para adsorção de Hg⁰ e as amostras sulfetadas foram nomeadas como Cu_xS_y/HAp.

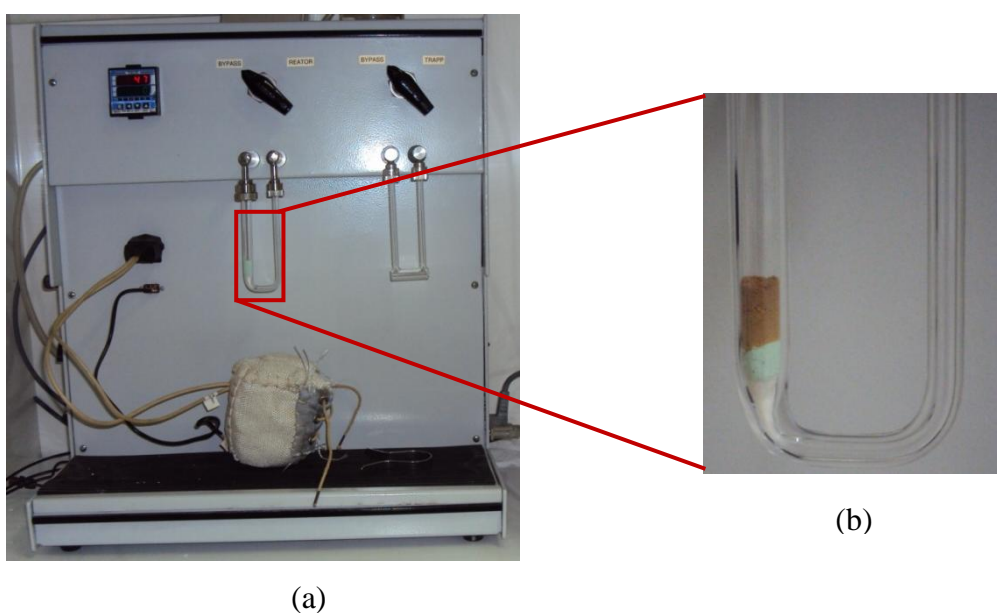


Figura 5. Sistema para sulfetação dos adsorventes. (a) Sistema geral; (b) Detalhe para a amostra no reator em “U” durante a sulfetação.

2.3.2 Caracterização físico-química dos adsorventes

Para melhor entendimento dos possíveis fenômenos envolvidos no processo de remoção de Hg⁰, as propriedades físico-químicas dos adsorventes foram caracterizadas. Os experimentos foram realizados no laboratório de caracterização físico-química do NUCAT/PEQ, segundo as metodologias descritas a seguir.

Composição elementar por fluorescência de raios-X (XRF)

A análise de XRF foi utilizada na determinação da composição química dos adsorventes utilizando um equipamento Rigaku RIX 3100 equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Aproximadamente 0,3 g de amostra, sem diluição, foram utilizados em cada medição.

Caracterização textural por adsorção

A técnica de adsorção de N₂ a 77K foi utilizada na determinação das propriedades texturais do adsorvente, bem como do material base (hidroxiapatita), usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de 200°C sob vácuo por 12 horas. Aproximadamente 0,3 g de amostra, sem diluição, foram utilizados em cada análise.

Morfologia por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

A técnica de FEG-SEM foi utilizada no estudo da morfologia de sólidos. As análises foram realizadas utilizando um microscópio FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão de operação de 20 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo. Como a amostra de HAp precisou ser recoberta com ouro antes da análise, para transformar a amostra em um material condutor, todas as amostras foram recobertas com uma espessura de aproximadamente 300Å de ouro, em um metalizador da Jeol, modelo JFC 1500.

Informações sobre a composição química de superfície foram obtidas por análises de FEG-SEM com detectores de energia dispersiva de raios-X (GE-EDS).

Fases cristalinas por difração de raios-X (XRD)

A análise de XRD foi usada na identificação de fases cristalinas nas amostras de adsorvente. Os ensaios foram realizados em um equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, empregando radiação de cobre (CuK α = 1,5418 Å) gerada a 30 kV e 15 mA.

Aproximadamente 0,2 g de amostra foram utilizados em cada medição. As medidas foram feitas no intervalo de ângulo de Bragg de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 1,2 s por passo, para as amostras anteriores à realização dos ensaios. As fases foram identificadas com auxílio do software JADE 5.0, comparando os difratogramas experimentais com as informações do banco de dados Powder Diffraction File (PDF), mantido pelo *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

Estrutura cristalina pelo refinamento de Rietveld dos dados de XRD

As informações obtidas por meio da técnica de XRD foram utilizadas na caracterização da estrutura cristalina pelo método de Rietveld, com a determinação do tamanho de cristalito, fatores de ocupação de sítios e parâmetros da célula, bem como a quantificação de fases. No refinamento, o difratograma experimental foi ajustado por um modelo, cujos parâmetros foram modificados iterativamente (refinados) durante a minimização de mínimos quadrados do erro entre os pontos experimentais e os pontos calculados. O refinamento foi realizado utilizando o *software* FULLPROF SUITE (3.00 *Version June-2015*).

A estrutura experimental de WILSON *et al.* (1999) foi usada como estimativa inicial para os parâmetros de célula e posições atômicas da célula unitária da HAp. Parâmetros refinados incluíram parâmetros de célula, posições atômicas e fatores de ocupação de sítios. Para a quantificação de fases presentes, a fração mássica da fase i (W_i) foi calculada conforme a Equação 2, em que S_i é o fator de escala de Rietveld e V_i é o volume da célula unitária desta fase i . O valor de ATZ_i , fornecido diretamente pelo software FULLPROF, é definido como mostrado na Equação 3.

$$W_i = \frac{S_i \cdot ATZ_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n (S_i \cdot ATZ_i \cdot V_i)} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$ATZ_i = \frac{Z \cdot M_w \cdot f^2}{t} \quad (3)$$

Nesta equação, Z é o número de unidades de fórmula por célula, M_w é a massa molecular e t é o coeficiente de Brindley, que se relaciona com os efeitos de micro-absorção. A definição de f é mostrada na Equação 4, em que Occ é o número de ocupação, M é a multiplicidade dos sítios e o valor de m é dado pela relação estequiométrica do átomo i em relação à célula unitária.

$$f = \frac{Occ \cdot M}{m} \quad (4)$$

O tamanho de cristalito (D_{hkl}) é calculado conforme a Equação 5, em que K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de incidência e $FWHM$ é a largura à meia altura do pico relativo ao plano hkl .

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (5)$$

2.3.3 Caracterização do adsorvente exaurido

Quantificação do Hg por espectroscopia de absorção atômica com correção Zeeman

O teor de Hg total nas amostras de adsorvente exaurido (ao final do processo de adsorção) foi determinado utilizando o método de espectroscopia de absorção atômica com correção Zeeman. As análises foram realizadas em um equipamento RA-915M (Lumex) acoplado ao dispositivo Pyro (Lumex), disponível no laboratório do GRIFIT, conforme detalhado na Figura 6.

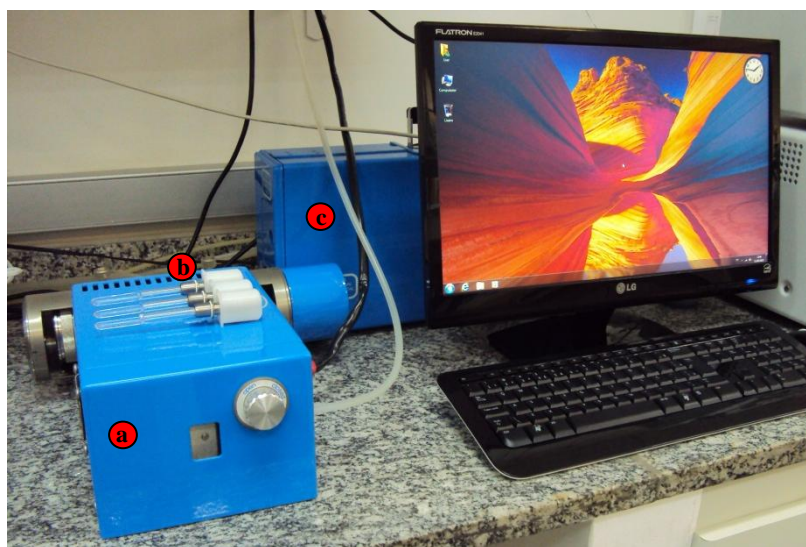


Figura 6. Sistema para análise do Hg total em amostras sólidas. (a) Dispositivo para queima das amostras (Pyro); (b) Porta-amostras; (c) Analisador de Hg (RA-915M).

Para cada medição, 0,1 mg de amostra foi diluído em 100 vezes com hidróxiapatita pura, para ajustar o valor da concentração medida ao limite de detecção do equipamento (500 ppm). A quantidade de Hg liberada em diferentes patamares de temperatura foi acompanhada objetivando a investigação da existência de diferentes espécies de mercúrio ou com diferentes interações com os sítios ativos do adsorvente.

Fases e estruturas cristalinas por difração de Raios-X (XRD)/Método de Rietveld

A metodologia utilizada para as análises de XRD do adsorvente exaurido foi a mesma descrita na Seção 2.3.2, para os adsorventes novos. O método de Rietveld foi também aplicado no refinamento dos dados de XRD dos adsorventes exauridos.

2.3.4 Avaliação de desempenho dos adsorventes

O diagrama esquemático do sistema dinâmico de adsorção em leito-fixo é mostrado na Figura 7. O sistema é composto por um reservatório vedado de $Hg^0_{(l)}$ em um banho de refrigeração de água/etilenoglicol, um reator de vidro contendo o adsorvente, um analisador de mercúrio (espectrômetro de absorção atômica com correção Zeeman, RA-915+, Lumex) e um sistema de aquisição de dados. O sistema funciona da seguinte forma: a) o $Hg^0_{(v)}$ é gerado em temperatura constante no saturador, b) o gás de arraste passa pelo saturador em uma vazão conhecida, c) a corrente gasosa contaminada passa pelo leito-fixo preenchido por *pellets* do adsorvente (o sólido foi prensado e as partes com tamanho em torno de 125 μm foram denominadas “*pellets*”); d) a corrente gasosa passa por uma solução de HCl, utilizada para captura de mercúrio remanescente no gás efluente, antes de ser encaminhada para a exaustão. As concentrações de Hg^0 na entrada e na saída do leito são acompanhadas com auxílio do analisador de mercúrio. Foram utilizados dois tipos de gases de arraste: nitrogênio e metano, ambos com pureza de 99,9% e fornecidos pela empresa *Air Products*.

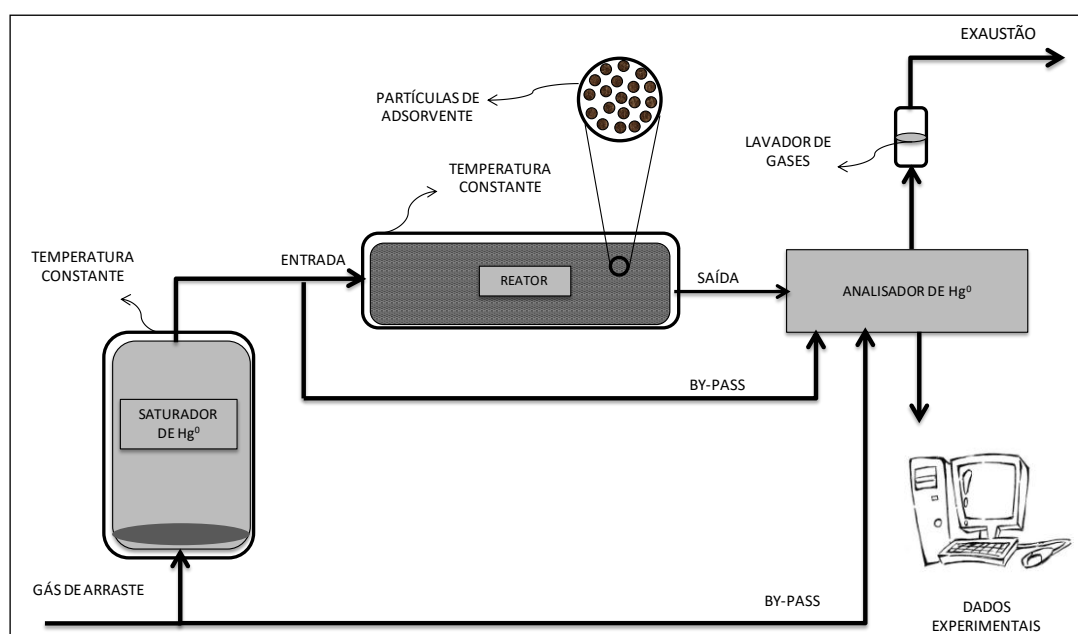


Figura 7. Representação esquemática do sistema dinâmico de adsorção.

Os principais componentes do sistema dinâmico de adsorção são identificados na Figura 8 (sistema este localizado no laboratório do GRIFIT): a) saturador de mercúrio em temperatura controlada no interior de um banho termostático (Lauda), com circulação de solução etilenoglicol (30%) em água; b) leito-fixo preenchido pelo adsorvente em temperatura controlada, também com auxílio da circulação de água de um banho termostático (Lauda); e c) analisador de mercúrio em linha (Lumex).



Figura 8. Sistema dinâmico de adsorção localizado no laboratório do GRIFIT. (a) Saturador de Hg^0 ; (b) Reator de leito fixo; e (c) Analisador de Hg (Lumex).

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Propriedades físico-químicas do adsorvente

O adsorvente em forma de pó, preparado conforme descrito na Seção 2.3.1, apresentou coloração diferenciada a cada etapa de preparação. Na Figura 9 estão as imagens representativas das amostras da hidroxiapatita pura (HAp), das HAp modificadas com cobre (Cu-HAp) e das amostras sulfetadas (Cu_xS_y/HAp).

As propriedades físico-químicas de composição elementar, propriedades texturais, cristalinidade e morfologia dos adsorventes, determinadas pelas técnicas de XRF, adsorção com N_2 a 77K, XRD, e FEG-SEM/EDS, respectivamente, estão detalhadas a seguir.



Figura 9. Imagens do adsorvente nas etapas da preparação: (a) Hidroxiapatita (HAp), (b) HAp modificada com cobre (Cu-HAp) e (c) amostra sulfetada ($\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$).

Composição elementar

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise de XRF para o precursor (HAp) e para a HAp após a modificação com cobre (Cu-HAp). São apresentados os resultados para as duas amostras modificadas com cobre por troca iônica Cu-HAp(TI-1) e Cu-HAp(TI-2), tendo como base a mesma HAp, e da amostra com cobre incorporado por coprecipitação [Cu-HAp(CP)] (REIS, 2008).

Tabela 6. Composição química das amostras de HAp e Cu-HAp

AMOSTRA	Ca/P (mol/mol)	TEOR DE COBRE (% m/m)
HAp	1,56	0,2
Cu-HAp(TI-1)	1,51	5,4
Cu-HAp(TI-2)	1,41	4,8
Cu-HAp(CP)	1,62	2,1

Estes métodos permitem a obtenção de HAp estequiométricas ($\text{Ca/P}=1,67$) e não-estequiométricas, conforme o número de mols de cálcio utilizado. O valor de 1,56 para a razão molar Ca/P, menor que a razão estequiométrica (1,67), identifica uma HAp não-estequiométrica, deficiente em cálcio (WINAND, 1961). Neste trabalho, as HAp não-estequiométricas são preferidas pois favorecem a etapa posterior da preparação: a incorporação de metais na estrutura da HAp. A quantidade traço de cobre (0,2%) na HAp pura é oriunda da etapa de preparação da HAp, numa tentativa de incorporação deste metal por coprecipitação.

Menores de razão Ca/P foram observados para a HAp modificada com cobre por troca iônica (1,41 e 1,51) em relação à da HAp pura (1,56) e para a Cu-HAp preparada por coprecipitação (1,62) em relação à da HAp estequiométrica (1,67). A diminuição dos valores de razão Ca/P após a incorporação do cobre indicam a substituição do cálcio por cobre na estrutura da HAp.

Propriedades texturais

A isoterma para a amostra de HAp (Figura 10), obtida neste trabalho através da técnica de fisissorção de N₂ a 77K, usando o método BET, é do tipo IV, típica de materiais mesoporos (BRUNAUER *et al.*, 1940, THOMMES *et al.*, 2015). O mesmo tipo de isoterma foi obtida para os adsorventes modificados com cobre [Cu-HAp(TI-1), Cu-HAp(TI-2) e Cu-HAp(CP)]. A mesoporosidade do adsorvente é uma propriedade importante para o processo porque facilita o transporte intrapartícula do Hg e inibe a condensação capilar da água presente no gás natural, o que tem sido reportado como um dos problemas mais frequentes no uso de zeólitas como suporte.

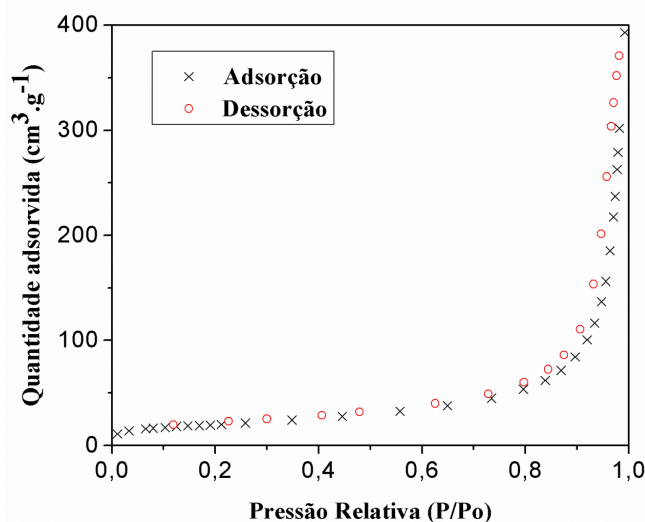


Figura 10. Isotherma de fisissorção de N₂ a 77K da amostra de HAp

Os valores de superfície específica (S_{BET}), de volume de mesoporos (v_p) e de diâmetro médio de poros (dp), são mostrados na Tabela 7. A superfície específica foi calculada através do método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938), enquanto o volume de poros foi calculado pelo método proposto por Barret, Jayner e Halenda (BJH) (BARRET *et al.*, 1951).

Tabela 7. Valores de área superficial (S_{BET}), volume poroso (vp) e diâmetro médio de poros (dp) das amostras

AMOSTRA	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	vp ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	dp (nm)
HAp	72	0,7	30
Cu-HAp(TI-1)	71	0,57	27
Cu-HAp(TI-2)	66	0,58	36
Cu-HAp(CP)	82	0,35	-*

* Informação indisponível no trabalho de REIS (2008)

A avaliação dos resultados para a HAp e as amostras modificadas com cobre Cu-HAp(TI-1) e Cu-HAp(TI-2) permite concluir que as propriedades texturais do adsorvente foram pouco alteradas na etapa de incorporação do cobre por troca iônica, como pode ser observado pela pequena variação na superfície específica, volume poroso e diâmetro de poro em relação ao erro da técnica (em torno de 5%). O adsorvente preparado por coprecipitação [Cu-HAp(CP)] apresentou propriedades texturais diferenciadas (menor volume poroso e maior superfície específica externa) o que indica que o método de preparação afeta as propriedades texturais do adsorvente. Esta diferença nas propriedades texturais pode influenciar também no desempenho dos adsorventes para remoção do Hg^0 , mostrando a importância na escolha do método adequado de preparação.

Morfologia

A morfologia das amostras do adsorvente nas diferentes etapas da preparação foi investigada por FEG/SEM; ao menos três regiões distintas de cada amostra foram utilizadas nesta avaliação. Micrografias das amostras de HAp, Cu-HAp(TI-1) e desta amostra sulfetada (Cu_xS_y/HAp) são mostradas nas Figuras 11 (a)-(f), com aumento de 5 e 50 kx. Pela Figura 11 (b), observa-se que a HAp pura apresenta cristalitos com formato de elipsóides, formando aglomerados de tamanhos diferenciados, conforme observado na Figura 11 (a). A morfologia permanece inalterada após a modificação com cobre e sulfetação, conforme as Figuras 11 (c)-(f). Estes resultados indicam que o sulfeto metálico formado se encontra disperso na estrutura do adsorvente.

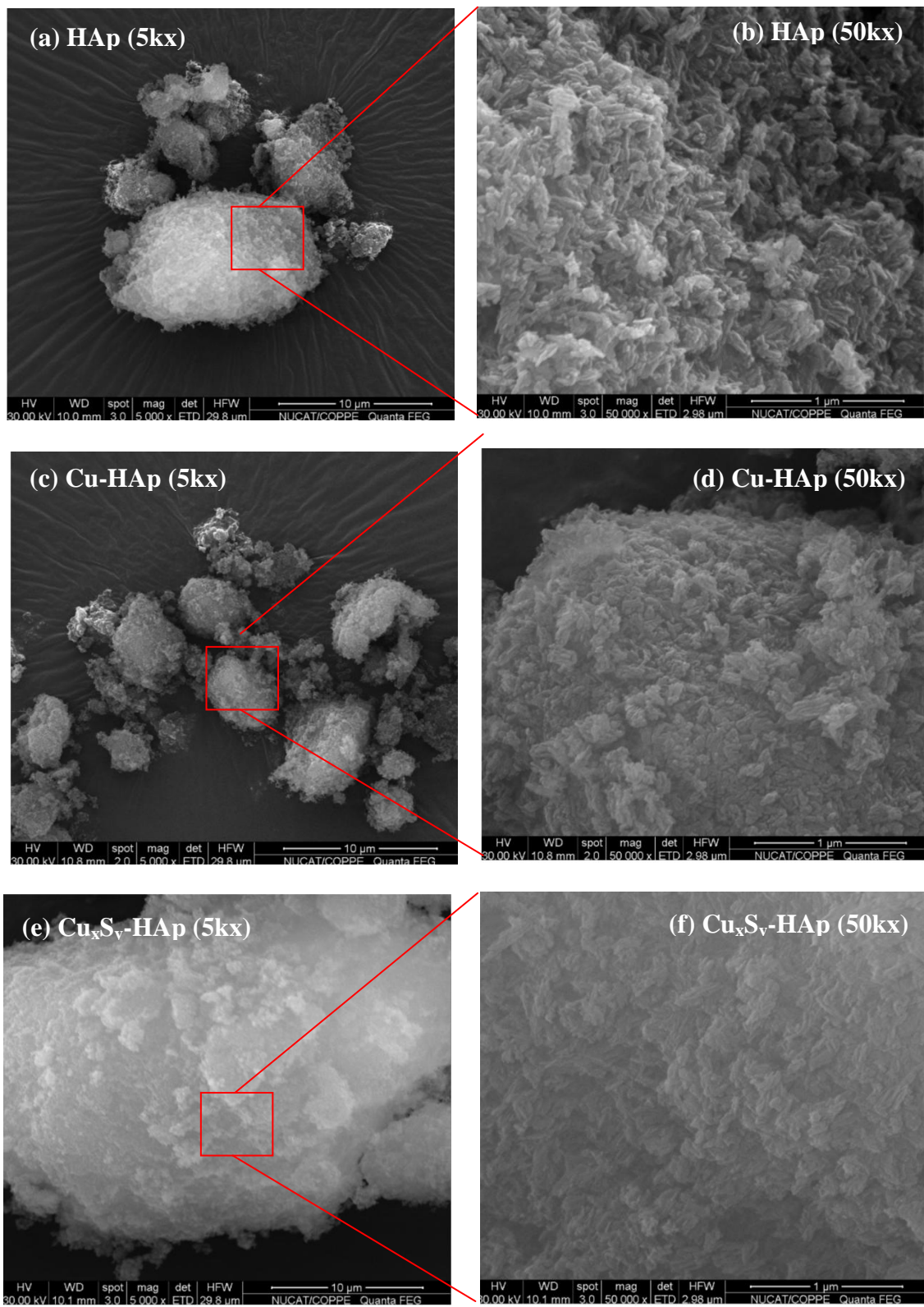


Figura 11. Micrografias das amostras de HAp, Cu-HAp e Cu_xS_y/HAp com aumento de 5 kx e 50 kx.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (FEG-SEM/EDS) foi utilizada na avaliação da dispersão da fase ativa (Cu_xS_y) e como uma medida semi-quantitativa da composição química superficial. As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados para a HAp após a modificação com cobre (Cu-HAp) e para o adsorvente após a sulfetação ($\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$). Observa-se que o cobre está uniformemente distribuído ao longo da superfície indicando a ausência de uma nova fase segregada (Figura 12), o que está de acordo com a coloração esverdeada/azulada da amostra. Também não são observadas novas fases segregadas na amostra $\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$ (Figura 13).

Para as estimativas de composição superficial por EDS, diferentes ampliações e ao menos três espectros de cada uma destas imagens foram utilizados. Os resultados para as amostras de Cu-HAp e $\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$ estão na Tabela 8. De acordo com estes resultados, a razão molar Ca/P da amostra Cu-HAp é 1,49 e o teor mássico de cobre é 3,18%. Por ser o FEG-SEM/EDS uma técnica pontual e semi-quantitativa, a comparação destes resultados com os dados de XRF (Ca/P=1,41 e 4,8% de Cu) indica que a composição mássica e de superfície são semelhantes e que o cobre está bem disperso no adsorvente. De acordo com os resultados de EDS, a razão Cu/S é de 1,66, o que sugere que a estequiometria do sulfeto de cobre esteja entre CuS e Cu_2S .

Tabela 8. Estimativas para a composição das amostras de Cu-HAp e $\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$ obtidas através da análise de EDS

Amostra	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (%p/p)				
	O	P	Ca	Cu	S
Cu-HAp	70,50	9,00	17,31	3,18	-
$\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$	59,69	9,70	14,65	1,79	1,07

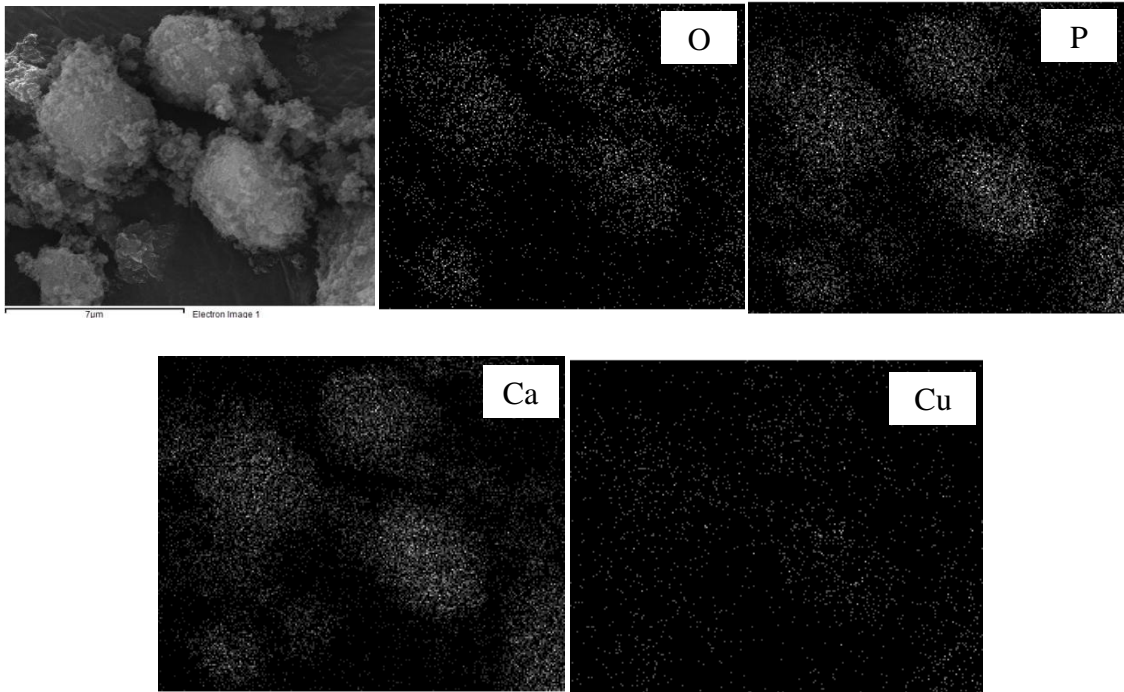


Figura 12. Imagens de FEG-SEM/EDS da HAp modificada com cobre (Cu-HAp).

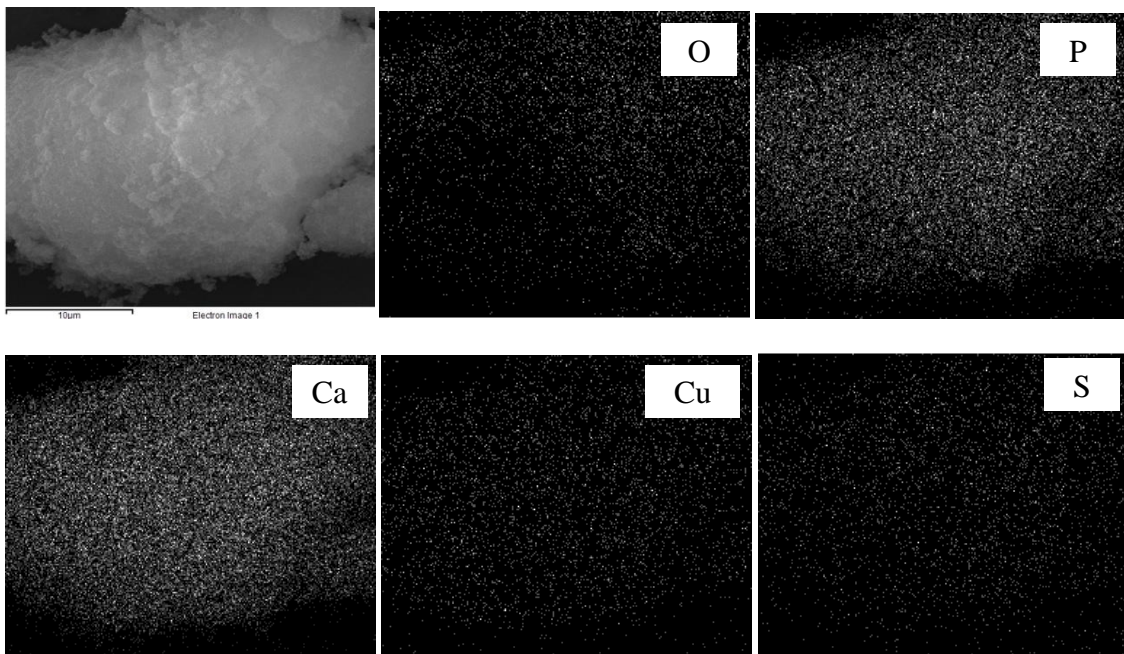


Figura 13. Imagens de FEG-SEM/EDS da amostra sulfetada (Cu_xS_y/HAp).

Fases cristalinas

Os resultados de caracterização por XRD são apresentados na Figura 14 e consistem nos difratogramas experimentais (Yobs) das seguintes amostras: a hidroxiapatita (HAp), a HAp modificada com cobre por troca iônica Cu-HAp(TI-1) e esta amostra sulfetada ($\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$). A identificação das fases foi realizada com auxílio do software JADE 5.0, utilizando os padrões do banco de dados PC-PDF. Os difratogramas revelaram a presença de uma única fase, com picos típicos da fase de HAp padrão (valores de $2\theta = 31,773^\circ, 32,196^\circ, 32,902^\circ, 49,486^\circ, 25,879^\circ, 46,711^\circ, 64,078^\circ, 34,078^\circ$), de acordo com a ficha cristalográfica da ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data) para a hidroxiapatita padrão (ICDD-PDF-09-0432).

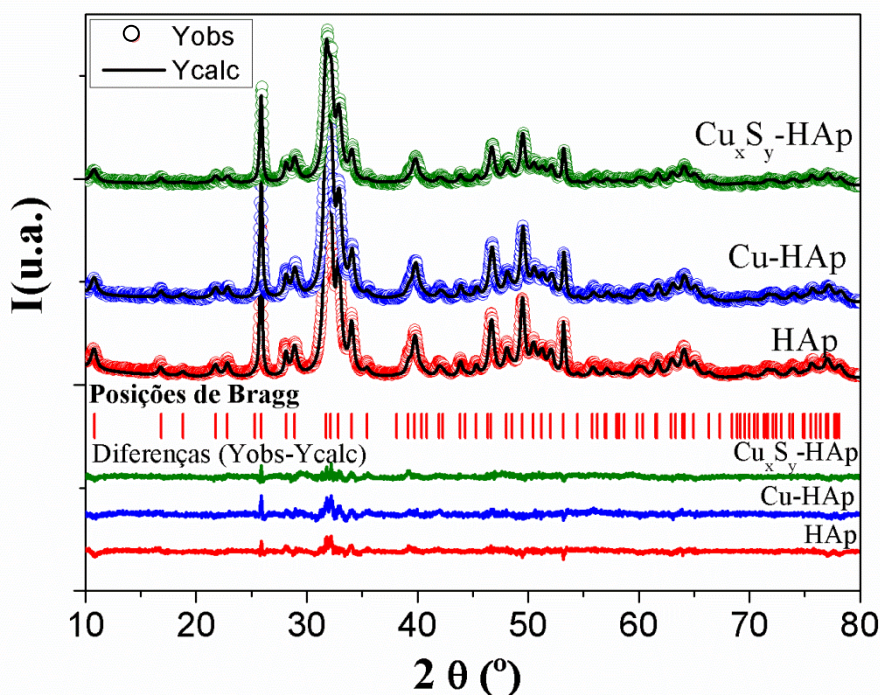


Figura 14. Padrões experimentais de XRD (Yobs), resultados do refinamento de Rietveld (Ycalc) e diferenças (Yobs-Ycalc) da hidroxiapatita precursora (HAp), HAp modificada com cobre (Cu-HAp) e sulfetada ($\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$).

As amostras Cu-HAp(TI-2) e Cu-HAp(CP) apresentaram resultados análogos (ausência de fases cristalinas adicionais), antes e após a sulfetação.

Informações do refinamento de Rietveld

Os difratogramas experimentais foram refinados pelo método de Rietveld, para comprovar a ausência de picos referentes a outras fases. A estrutura experimental de WILSON *et al.* (1999) foi utilizada como estimativa inicial para os parâmetros de célula e posições atômicas dentro da célula unitária da HAp obtida neste trabalho. O arquivo de entrada (.pcr) do *software* FULLPROF, referente ao refinamento da estrutura de HAp pura pode ser encontrado no Apêndice A. Os difratogramas calculados durante o refinamento estão representados com círculos vazados na Figura 14 (Ycalc), assim como os desvios dos dados calculados no refinamento (diferenças: Yobs - Ycalc) em relação aos difratogramas experimentais. Na Tabela 9 estão os valores do fator de Bragg e os parâmetros de célula obtidos no refinamento.

Tabela 9. Valores do fator de Bragg e dos parâmetros de célula obtidos no refinamento de Rietveld

AMOSTRA	FATOR DE BRAGG	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
HAp	3,56	9,4304(2)	6,8825(1)
Cu-HAp	4,19	9,4188(3)	6,8787(2)
Cu _x S _y /HAp	4,96	9,4236(3)	6,8813(2)
HAp (WILSON <i>et al.</i> , 1999)	-	9,4081(5)	6,8887(4)

Os baixos valores do fator de Bragg, minimizados durante o procedimento de refinamento de dados de XRD, indicam a semelhança entre a estrutura das amostras de HAp, Cu-HAp e Cu_xS_y/HAp em relação à estrutura cristalina da HAp de WILSON *et al.* (1999). Estes resultados indicam que não ocorre formação de quantidade significativa de uma nova fase cristalina durante a modificação da HAp com cobre e a sulfetação.

Os valores de parâmetros de célula unitária obtidos no refinamento também são mostrados na Tabela 9. Para a HAp, o valor do parâmetro *a* é maior que o valor análogo mencionado por WILSON *et al.* (1999) para a HAp estequiométrica. No entanto, os resultados de XRF (Tabela 6) mostraram que a HAp deste trabalho é não-estequiométrica ou deficiente em cálcio (razão Ca/P menor que 1,67). Assim, os resultados da Tabela 9 estão de acordo com WILSON *et al.* (2003), cujos resultados mostraram que os parâmetros de célula de HAp deficientes em cálcio são tipicamente maiores que os de HAp estequiométricas, especialmente em relação ao parâmetro “*a*”.

Com a incorporação do cobre (Cu-HAp) os valores de parâmetros de célula diminuíram, indicando o preenchimento das vacâncias de cálcio na estrutura da HAp, uma vez que o menor raio iônico do cobre em relação ao cálcio leva à contração nos parâmetros de rede. Este mecanismo é confirmado pela análise dos valores refinados para a ocupação de sítios de cálcio (Tabela 10), cujo aumento indica o preenchimento das vacâncias de cálcio por cobre e/ou substituição do cálcio por cobre na estrutura (ocupação do sítio aumenta devido ao número maior de elétrons de cobre em relação ao cálcio). Observa-se que a incorporação ocorre preferencialmente nos sítios de cálcio do tipo 2 (Ca2).

Tabela 10. Valores de ocupação de sítios obtidos pelo refinamento de Rietveld

AMOSTRA	Ca1	Ca2
HAp- Wilson <i>et al.</i> (1999) (estequiométrica)	0,333	0,50000
HAp	0,359(1)	0,537(2)
Cu-HAp	0,368(2)	0,563(2)
Cu _x S _y /HAp	0,364(3)	0,552(4)

O aumento nos parâmetros de célula (Tabela 9) e a diminuição na ocupação de sítios (Tabela 10) para amostra sulfetada (Cu_xS_y/HAp), comparativamente à amostra antes da sulfetação (Cu-HAp), indicam a ocorrência de um mecanismo de saída do cobre da estrutura durante a sulfetação. No entanto, nenhuma fase cristalina adicional foi identificada no refinamento de dados XRD. Ou seja, se houve saída do cobre da estrutura da HAp com formação de uma fase separada de sulfeto de cobre, a quantidade formada está na forma amorfa ou em quantidade abaixo do limite de detecção.

Outra informação relevante obtida no refinamento foi a determinação do tamanho de cristalito da HAp. Conforme já observado nas imagens de FEG-SEM, os cristalitos da HAp apresentam formato elipsoidal. Desta forma, o tamanho médio de cristalito não foi calculado em apenas uma direção, como é comumente feito para cristalitos que podem ser aproximados a esferas. Os valores foram calculados em ambas as direções *x* e *z*, obtendo-se os tamanhos de 15 e 40 nm para os planos (030) e (002), respectivamente, caracterizando a HAp como um material nanoestruturado. Esta informação é importante para a concepção de modelos fenomenológicos e para o cálculo de parâmetros associados com o tamanho de partícula.

2.4.2 Propriedades físico-químicas do adsorvente exaurido

A caracterização físico-química do adsorvente usado nos experimentos de adsorção (50 dias de duração) consistiu na quantificação do teor total de Hg e na determinação das fases presentes na amostra.

Teor de Hg no adsorvente usado

A amostra de adsorvente ao final do processo de adsorção foi submetida à análise do teor total de Hg, para a determinação da capacidade de remoção do adsorvente. A análise por pirólise consiste no aquecimento da amostra para transformação de todo o mercúrio em Hg^0 , forma química identificada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica. Desta forma, a quantidade de Hg liberada durante a rampa de aquecimento foi acompanhada, para obtenção de um perfil de dessorção de Hg.

A Tabela 11 mostra as faixas de temperatura atingidas e a quantidade de Hg liberada em cada uma das etapas (normalizada pela quantidade total do adsorvente). Observa-se a liberação de uma quantidade ínfima de Hg em temperaturas menores que 230°C (Etapa 1), o que comprova a elevada fixação do Hg pelo adsorvente.

Tabela 11. Faixa de temperatura final e quantidade de Hg liberada em cada etapa de aquecimento

ETAPA	TEMPERATURA FINAL (°C)	q (mg _{Hg} ·g ⁻¹)
I	170-230	0,14
II	370-430	39,97
III	520-580	0
IV	560-620	0

De acordo com a Tabela 11, a maior parte do mercúrio é liberada etapa II, em temperatura até 430°C. A Figura 15 mostra o perfil de dessorção do Hg durante as etapas de aquecimento (a), com ampliação do pico de dessorção presente na etapa II (b). Este pico tem o formato de uma curva gaussiana, cuja assimetria indica a presença de mais espécies adicionais de Hg liberadas em conjunto, ou sítios ativos com forças diferentes. A dificuldade de discriminação das espécies está relacionada com a alta taxa de aquecimento (em torno de 100°C/min). O equipamento utilizado não permitiu o controle desta taxa, inviabilizando a identificação de diferentes formas químicas de Hg. No entanto a assimetria da curva é um indicativo da presença de mais de uma espécie de mercúrio com diferente localização e/ou diferente interação química.

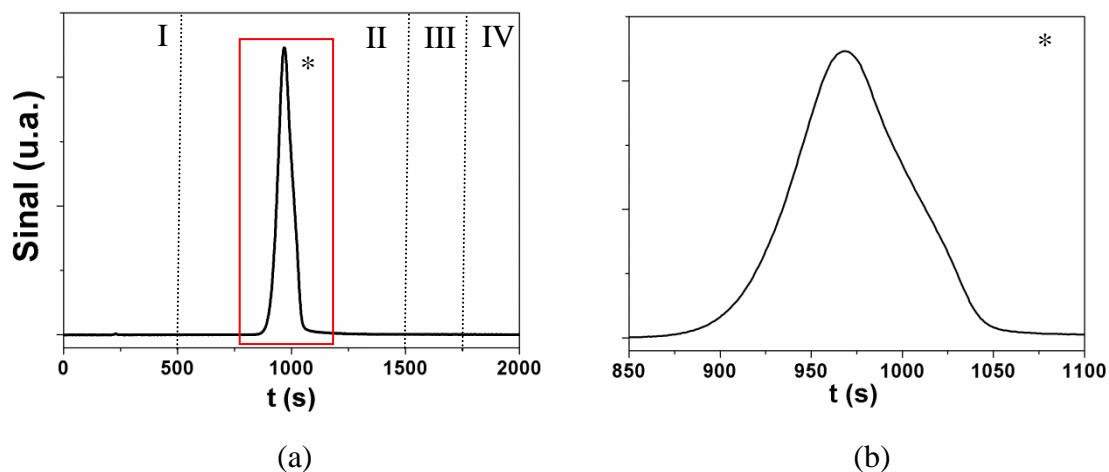


Figura 15. (a) Perfil de dessorção de Hg do adsorvente usado nas etapas I, II, III e IV. (b) Região ampliada para visualização pico de dessorção.

Estrutura cristalina pelo refinamento de Rietveld de dados de XRD

Os resultados de XRD para o adsorvente usado ($\text{Hg-Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$) estão na Figura 16. Inicialmente, o refinamento foi realizado a partir das informações da estrutura da HAp pura de WILSON *et al.* (1999). Contudo, conforme pode ser observado na Figura 16, a linha que representa a diferença entre os difratogramas experimental e calculado apresentou variação nas intensidades, especialmente entre $2\theta = 25$ e 35° , indicando a presença de outra fase.

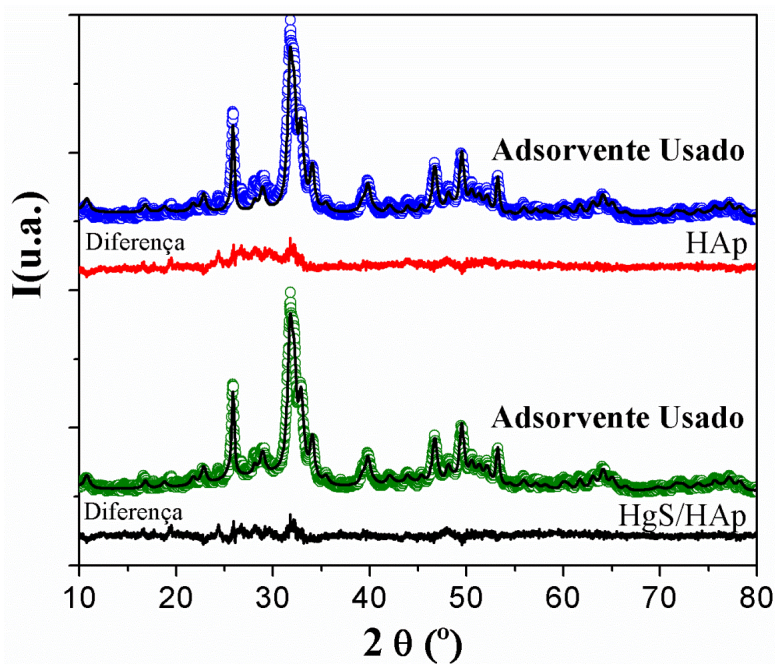


Figura 16. Difratograma do adsorvente exaurido e desvios calculados durante o refinamento de Rietveld para uma fase de HAp pura (HAp) e duas fases (HgS/HAp).

Os dados para esta amostra foram novamente refinados, considerando a formação de uma fase adicional de metacínábrio (HgS), tendo como estimativa inicial a estrutura experimental de WYCKOFF (1963). Conforme a Figura 16, a inclusão da fase adicional de HgS minimiza a diferença entre os dados calculados e experimentais, comprovando a formação desta fase cristalina durante o processo de adsorção. Este resultado é corroborado pelos valores dos fatores de Bragg (Tabela 12), minimizados durante o procedimento de refinamento de dados de XRD: valores menores são encontrados quando se utilizam as informações de duas fases (HgS/HAp).

Tabela 12. Valores do fator de Bragg obtidos no refinamento para o adsorvente exaurido

NÚMERO DE FASES USADAS NO REFINAMENTO	FASE	FATOR DE BRAGG
1	HAp	30,5
2	HAp	4,67
	HgS	4,34

Não houve variação nos valores de parâmetros de célula e ocupação de sítios de cálcio na estrutura da HAp para o adsorvente usado em relação ao valores análogos para o adsorvente sulfetado (Cu_xS_y/HAp). As fases presentes no adsorvente exaurido foram também quantificadas: 93% da fase de HAp e 7% da fase de HgS. A quantidade da fase contendo Hg está na mesma ordem de grandeza do resultado da determinação do teor de Hg de 4,6% obtido por espectroscopia de absorção atômica com correção Zeeman (Lumex), assegurando a confiabilidade das análises realizadas pelo refinamento de Rietveld.

2.4.3 Avaliação de desempenho: curvas de ruptura

Dados experimentais de dinâmica de adsorção de mercúrio foram obtidos por meio de curvas de ruptura usando o sistema representado na Figura 7 (Seção 2.3.4). As duas primeiras corridas foram realizadas com gás nitrogênio, que foi substituído nas corridas subsequentes por metano, visando à obtenção de um gás natural simulado.

Comportamentos dinâmicos diferenciados são observados para as corridas de adsorção (Figura 17), de acordo com as condições operacionais da Tabela 13.

Tabela 13. Condições operacionais das corridas de adsorção em leito fixo

CONDIÇÕES	CORRIDA DE ADSORÇÃO			
	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
Temperatura do reator (°C)	28			
Vazão de gás (mL.min ⁻¹)	30			
Tipo de gás	N ₂		CH ₄	
Concentração de Hg ⁰ (µg/m ³)	9460	8960	12500	11200
Sólido base	HAp			
Método de preparação	Coprecipitação		Troca iônica	
Teor de cobre (%)	2,1		5,4	4,8
Massa de adsorvente (mg)	530,3	251,9	250,0	500,5
Comprimento do leito (cm)	1,25	0,5	0,5	1,0
Porosidade total	0,79	0,75		
Diâmetro do leito (cm)	0,5			

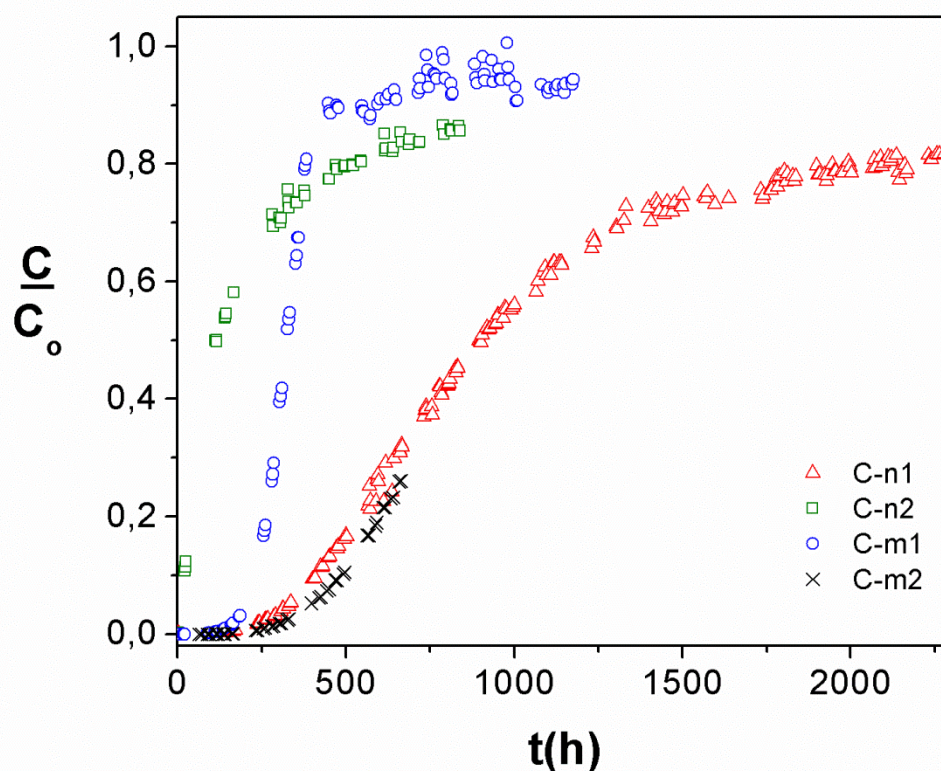


Figura 17. Curvas de ruptura das corridas de adsorção C-n1, C-n2, C-m1 e C-m2 conforme condições operacionais da Tabela 14.

Vale ressaltar que as corridas C-n2, C-m1 e C-m2 apresentam configurações de leito semelhante (porosidade total de 0,75), enquanto que a corrida C-n1 apresenta configuração de leito com porosidade total superior (0,79). Mesmo assim, as curvas de ruptura das corridas C-n1 e C-m2, realizadas com quantidades maiores de adsorvente (aproximadamente 500 mg), são bastante semelhantes, ao menos durante o tempo de duração da corrida C-m2. O maior valor de concentração inicial de Hg da corrida C-m2 (11200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em relação ao da corrida C-n1 (9460 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foi compensado pelo maior teor metálico do adsorvente (4,8%) em relação ao adsorvente utilizado na corrida C-n1 (2,1%).

Destaca-se a longa duração dos testes de adsorção (95 dias para saturação de 82% para o teste C-n1), mesmo com a concentração inicial de Hg sendo mantida em torno de 10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor superior aos mencionados na literatura para o gás natural (de acordo com ZETTLITZER *et al.* (1997), até 4400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A utilização de valores menores de concentração inicial inviabilizaria a obtenção deste tipo de dados experimentais, pelo longo tempo necessário para realização dos experimentos.

As capacidades dos adsorventes para remoção de Hg, obtidas por dois diferentes métodos, curva de ruptura e espectroscopia de absorção atômica com correção Zeeman (Lumex), foram comparadas e são mostradas na Tabela 14. Os métodos utilizados foram os descritos a seguir:

- a) Curva de ruptura: estimativa pela integração da área acima da curva de ruptura para cada um das corridas de adsorção em leito fixo, conforme a Equação 6, em que Q é o teor de Hg na fase sólida, F é a vazão da corrente gasosa, t é o tempo e C_f e C_s são as concentrações de Hg na entrada e na saída do leito, respectivamente.

$$Q = F \cdot C_f \cdot \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C_s}{C_f} \right) dt \right] \quad (6)$$

- b) Espectroscopia de absorção atômica Zeeman (Lumex): análise direta do teor total de Hg nos adsorventes exauridos conforme descrito na Seção 2.3.3.

Tabela 14. Resultados das corridas de adsorção em leito fixo

CORRIDA DE ADSORÇÃO	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
Saturação (%)	82	86	94	26
Duração da corrida (dias)	95	35	49	28
Capacidade de remoção* (mg.g ⁻¹)	38,0	16,8	50,71	40,91
Capacidade de remoção** (mg.g ⁻¹)	24,0±0,4	11,4±0,4	33,9±7,0	33,9±0,9

*(*Curva de ruptura*)

**(*Lumex*)

Diferentes fatores podem ter contribuído para a diferença entre os valores de capacidade de remoção obtidos utilizando estes dois métodos. Para o primeiro método (curva de ruptura), variações nos valores de vazão da corrente gasosa não foram consideradas no cálculo, tampouco se sabia o valor exato da porosidade do leito (o valor foi aproximado para 75%). Já para o segundo método (Lumex), não foi levado em consideração o erro devido às diluições sucessivas com HAp pura do adsorvente exaurido submetido à análise. Estas diluições foram necessárias para que o teor de Hg no sólido analisado estivesse dentro do limite superior de detecção do equipamento (500 ppm). Desta forma, a diferença entre os valores obtidos são aceitáveis, conhecidos os erros associados a ambos os métodos.

2.5 Conclusões parciais

Conforme apresentado neste capítulo, adsorventes de hidroxiapatita (Cu_xS_y/HAp) com elevada capacidade para remoção e estabilização de Hg⁰ foram preparados e caracterizados. Os resultados experimentais permitiram avaliar a morfologia e a estrutura deste adsorvente, bem como seu desempenho na adsorção do Hg⁰.

Através da caracterização físico-química pode-se definir o adsorvente como um sólido mesoporo sem fases segregadas em quantidade significativa, com a fase ativa dispersa homogeneamente no suporte. As propriedades texturais deste material (superfície específica, volume de poro e diâmetro médio de poro) são importantes para o desempenho do adsorvente, pois estão relacionadas com as limitações de transferência de massa do adsorbato. A mesoporosidade do adsorvente Cu_xS_y/HAp facilita a difusão do Hg e inibe a ocorrência do fenômeno de condensação capilar.

A identificação do composto estável HgS e o perfil de dessorção de Hg comprovam a elevada fixação do mercúrio no adsorvente usado, caracterizando o adsorvente Cu_xS_y/HAp como não regenerável. Do ponto de vista ambiental, esta característica é determinante, pois reduz os riscos de reemissão e permite um gerenciamento seguro do adsorvente usado, especialmente em se tratando de compostos de elevada toxicidade como o mercúrio.

A avaliação de desempenho dos adsorventes em um leito fixo de adsorção possibilitou a comparação direta do comportamento dinâmico de remoção de Hg em diferentes condições experimentais. É importante salientar o rigor na obtenção das curvas de ruptura, que são essenciais para o estudo dos mecanismos de remoção envolvidos no processo. Modelos fenomenológicos são propostos e validados utilizando estes dados experimentais, que são a base para a estimação de parâmetros e validação de mecanismos discutidos no Capítulo 4.

Capítulo 3: Simulação Molecular

3.1 Introdução

O estudo de estruturas utilizando simulações de dinâmica molecular (DM) tem sido uma ferramenta muito utilizada para determinação das propriedades e mecanismos de interação entre sua superfície e outras moléculas. O desafio é encontrar um conjunto de parâmetros de campo de forças adequado para descrever uma estrutura experimental, com suas características específicas. Tendo-se esta estrutura simulada com propriedades semelhantes à experimental, os processos envolvendo esta estrutura podem ser investigados com maior precisão.

Neste capítulo, simulações de dinâmica molecular são utilizadas na obtenção de informações adicionais para o entendimento do processo de adsorção de Hg^0 em adsorventes de hidroxiapatita. O objetivo desta abordagem é a obtenção de uma estrutura simulada que inclua as especificidades experimentais, de forma a dar maior confiabilidade aos resultados da investigação da mobilidade do mercúrio no interior desta estrutura, realizados posteriormente.

Frente à escassez de trabalhos na literatura que utilizem dados experimentais para validação de estruturas simuladas, este trabalho pretende contribuir especialmente com a metodologia para comparação de dados de XRD experimentais e simulados e a inclusão de especificidades como as vacâncias de cálcio observadas experimentalmente. Também se apresenta a facilidade de obtenção de mapas de densidade eletrônica, que podem posteriormente ser utilizados na observação de ambientes locais da estrutura, na investigação de mecanismos em nível atômico.

Neste capítulo, a topologia da estrutura cristalina da HAp é descrita detalhadamente, assim como os dois conjuntos de parâmetros de campos de forças da literatura e a metodologia para realização das simulações de DM. Adicionalmente, são apresentadas as metodologias para construção dos padrões de XRD simulados e dos mapas de densidade eletrônica, a partir das configurações da trajetória de simulação. Por fim, a mobilidade do Hg^0 nesta estrutura simulada específica é investigada em simulações de DM.

3.2 Revisão da literatura

3.2.1 Estrutura cristalina da hidroxiapatita

O cristal de HAp é reportado como uma estrutura hexagonal complexa de 44 átomos, grupo espacial $P6_3/m$, podendo também ser encontrada em uma estrutura triclínica ou monoclínica, com pequenas distorções da estrutura ou com outros subgrupos espaciais ($P2_1/b$, por exemplo), dependendo da estequiometria, temperatura e pressão de síntese (LOU *et al.*, 2012). As condições de preparação da HAp utilizada neste trabalho favorecem a estrutura hexagonal.

Na célula unitária da HAp hexagonal, os 10 íons cálcio estão situados em dois diferentes tipos de sítios: quatro átomos do tipo Ca1, coordenados a nove átomos de oxigênio de seis grupos fosfato diferentes e seis átomos de oxigênio de 5 grupos fosfato diferentes, respectivamente. Os tetraedros de fosfato $[PO_4^{3-}]$ estão situados em duas camadas ($z=1/4$ e $3/4$) (LOU *et al.*, 2012). Os átomos de oxigênio desta molécula se apresentam em três sítios cristalograficamente não equivalentes, com seis sítios do tipo O1 e O2 e doze sítios do tipo O3. Os íons hidroxilas (OH^-) são posicionados em uma coluna paralela ao eixo c da célula unitária e apresentam-se em quatro sítios com 50% de ocupação parcial (MOSTAFA e BROWN 2007). Sendo estes sítios mutuamente exclusivos, são comumente representados por dois sítios com ocupação total. A representação da célula unitária de HAp descrita no trabalho de HUGHES *et al.* (1989), disponível na base de dados AMCSDB (*American Mineralogist Crystal Structure Database*), pode ser visualizada na Figura 18.

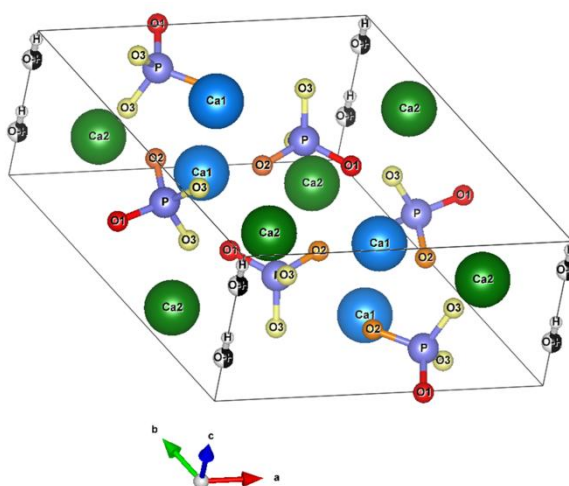


Figura 18. Representação esquemática da célula unitária da HAp hexagonal e grupo espacial $P6_3/m$. Sítios: Azul: Ca1, verde: Ca2, lilás: P, vermelho: O1, laranja: O2, amarelo: O3, preto e branco: $(OH)^-$.

3.2.2 Simulação computacional da hidroxiapatita

Estudos de simulação computacional são responsáveis por contribuições importantes na modelagem de estruturas de cristais complexos, como os cristais de zeólitas, apatitas $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}]$ e, mais especificamente, hidroxiapatitas (HAp $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$). Simulações computacionais têm fornecido informações importantes sobre as propriedades dinâmicas e estruturais da HAp, além de auxiliar no entendimento de fenômenos de superfície e mecanismos de substituição iônica envolvidas na aplicação tecnológica e biotecnológica da HAp (CRUZ *et al.*, 2005, HAUPTMANN *et al.*, 2003, LIN e HEINZ, 2016, MOSTAFA e BROWN, 2007). Dos campos de forças encontrados na literatura para a HAp, destacam-se os trabalhos de HAUPTMANN *et al.* (2003) e MOSTAFA e BROWN (2007) para fluorapatitas e hidroxiapatitas.

No trabalho de MOSTAFA e BROWN (2007), os parâmetros do campo de forças foram obtidos pela minimização da energia de rede com relaxação simultânea das constantes de célula e das coordenadas internas. O estudo de HAUPTMANN *et al.* (2003), por sua vez, envolveu duas etapas. Primeiramente, os parâmetros para as interações de Coulomb e as contribuições intramoleculares foram otimizados, utilizando dados de referência e cálculos de química quântica; a seguir, os parâmetros para os átomos não-ligados foram otimizados via DM, utilizando informações experimentais de estrutura cristalina.

As estruturas simuladas obtidas nos trabalhos de HAUPTMANN *et al.* (2003) e MOSTAFA e BROWN (2007) apresentaram características muito semelhantes às experimentais. Assim, os parâmetros de campos de forças estimados nestes trabalhos foram utilizados em muitos estudos posteriores, na investigação dos mecanismos de diferentes processos envolvendo a estrutura de hidroxiapatitas e fluoroapatitas (MENÉNDEZ-PROUPIN *et al.*, 2011, SHEN *et al.*, 2008).

Simulações de dinâmica molecular foram também utilizadas na investigação da natureza das interfaces de compósitos polímero-HAp (BHOWMIK *et al.*, 2007, LIBONATI *et al.*, 2013, ZHANG *et al.*, 2009), adsorção e dessorção de proteínas em HAp (SHEN *et al.*, 2008) e variações nas propriedades mecânicas (LIBONATI *et al.*, 2013).

Com o objetivo de propor um campo de forças capaz de descrever detalhadamente as interações da HAp com biomoléculas em meio aquoso, LIN e HEINZ (2016) determinaram parâmetros de diferentes campos de força comparando quantitativamente

os resultados de propriedades mecânicas, estruturais, interfaciais e de ligações químicas obtidas com dados experimentais. Dentre as interações de interesse, estão as interações da HAp com a própria água e a construção de modelos da superfície da HAp em diferentes valores de pH. Os íons fosfato (PO_4)³⁻ superficiais podem ser protonados, levando à formação do grupo mono-hidrogenosfosfato (HPO_4)²⁻ e à consequente dissolução dos íons OH^- e Ca^{2+} , a qual mantém a neutralidade global do sistema.

Os campos de força considerados no estudo de LIN e HEINZ (2016) consistem dos seguintes termos: potencial quadrático para estiramento de ligações e dobramento angular, potencial de Coulomb para as cargas e um termo para o potencial de interação para os átomos não-ligados. Neste último termo, foram utilizados os potenciais Lennard-Jones (9,6) e Lennard-Jones (12,6). Ângulos de torção (diedros) podem ser encontrados no grupo O-P-O-H no grupo (HPO_4)²⁻, os quais são gerados pela presença de átomos de hidrogênio terminais. Os potenciais para as interações dos átomos não ligados, entretanto, foram considerados capazes de descrever as barreiras de torção; desta forma, os termos de diedro não foram considerados.

Alguns estudos também utilizam o acoplamento de informações oriundas de técnicas experimentais e de técnicas de simulação computacional. No trabalho de KHAVRYUCHENKO *et al.* (2007), HAp foi examinada por espectroscopia vibracional (Raman e infra-vermelho) e técnicas de simulação de química quântica. A incorporação preferencial de magnésio nos sítios Ca2 da HAp foi comprovada por LAURENCIN *et al.* (2011), utilizando cálculos de estrutura eletrônica (DTF) e cálculos de potenciais interatômicos e comparando-os com informações obtidas com a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN).

3.2.3 Validação das estruturas simuladas com dados experimentais

A capacidade das estruturas simuladas para descrever estruturas experimentais específicas não é avaliada na maioria dos estudos teóricos. No entanto, a garantia de um modelo simulado representativo é somente alcançada pela comparação dos resultados simulados com algumas informações experimentais. A questão é como comparar estas estruturas, especialmente sabendo que propriedades estruturais experimentais são determinadas em sistemas macroscópicos em longos períodos de tempo (minutos ou horas), enquanto informações de simulação molecular são obtidas de algumas centenas ou milhares de íons ou moléculas em curtos períodos de tempo (nanossegundos) (BENZ *et al.*, 2005).

Para o caso da HAp, a comparação comumente encontrada na literatura se refere à comparação com dados de parâmetros de célula (tamanho e ângulos) (HAUPTMANN *et al.*, 2003, LIN e HEINZ, 2016, MOSTAFA e BROWN, 2007). Contudo, muitas vezes, esta comparação pode não ser suficiente para descrever o sistema experimental. Por exemplo, muitos mecanismos envolvendo estruturas de ossos humanos estão associados à composição e às propriedades físico-químicas da HAp, seu principal constituinte. Assim, uma HAp estequiométrica e não-substituída pode não ser o modelo mais correto para representar esse tipo de material.

Para as estruturas cristalinas, uma alternativa é o cálculo de difratogramas da estrutura simulada para comparação com dados de XRD das estruturas experimentais. A posição dos picos de difração incluem informações sobre a localização dos íons e moléculas dentro da célula unitária, que é afetada pela presença de vacâncias na estrutura, por exemplo. Adicionalmente, informações experimentais reais podem ser incluídas nas estruturas simuladas com o objetivo de aumentar a semelhança entre os difratogramas, ou seja, entre as estruturas simuladas e experimentais.

3.2.4 Estudo da mobilidade de moléculas em estruturas cristalinas

Modelagem molecular vem sendo utilizada para investigar a mobilidade de moléculas em materiais porosos, microporos e nanoporosos. Em poros de tamanho reduzido (menores que 20 Å), efeitos difusivos não-fickianos podem ocorrer devido ao efeito de confinamento, pelas interações entre as moléculas difundentes e as paredes dos poros. Estes efeitos podem não ser identificáveis em escalas maiores de estudo, o que torna a modelagem atomística uma ferramenta útil para maior compreensão do fenômeno da difusão em materiais nanoporosos.

A difusão em materiais porosos como zeólitas, bem como o cálculo de propriedades de transporte, é abordada em estudos recentes de simulação molecular. Efeitos de difusão anômalos, como é o caso da difusão anisotrópica em materiais cristalinos e da difusão do tipo “*single-file*”, vem sendo estudados via simulação molecular, especialmente para materiais flexíveis como MOFs (DUBBELDAM e SNURR, 2007). Simulações de dinâmica molecular foram utilizadas para propor um mecanismo de difusão de defeitos de sítios (OH)⁻¹ na rede cristalina da HAp (ZAHN e HOCHREIN, 2005).

Para a HAp, técnicas experimentais específicas vêm sendo utilizadas para investigação da difusão de íons e moléculas na sua rede cristalina. Utilizando a técnica de difração de nêutrons, os mecanismos da difusão de prótons na rede cristalina da HAp foram elucidados no trabalho de YASHIMA *et al.* (2014). Dois caminhos foram visualizados: a) caminho difusional unidimensional ao longo do eixo c no canal hexagonal e b) caminho de migração bidimensional no plano ab em $z = 0$ e $z = \frac{1}{2}$. Não foram encontrados trabalhos de simulação molecular para o estudo de difusão de Hg na matriz cristalina da HAp.

3.3 Metodologia

3.3.1 Definição da configuração inicial

Para construção da caixa de simulação, as posições dos átomos da estrutura experimental de HAp do trabalho de Wilson *et al.* (1999) foram replicadas nas três dimensões (4 x 4 x 6 réplicas da célula unitária nas direções x , y e z , respectivamente). A caixa de simulação, após a remoção das posições equivalentes e dos sítios $(OH)^-$ mutuamente exclusivos, pode ser visualizada na Figura 19.

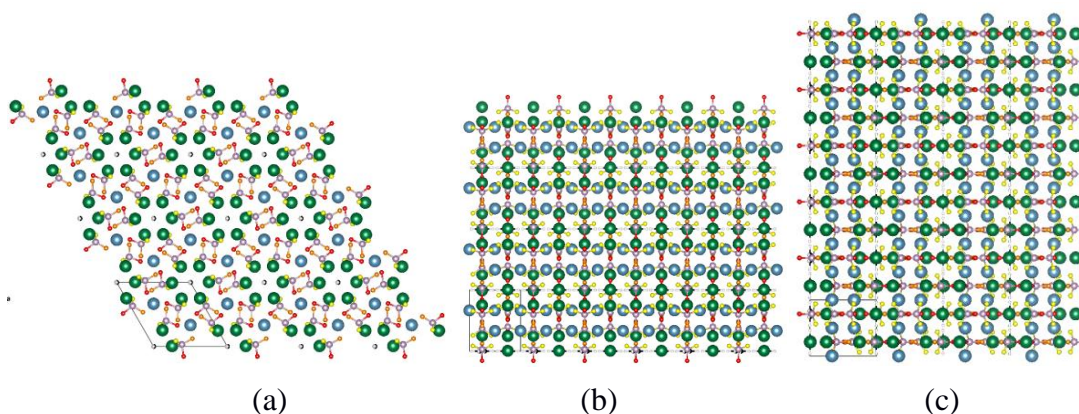


Figura 19. Caixa de simulação com 4 x 4 x 6 réplicas da célula unitária da HAp de Wilson *et al.* (1999). (a) Plano xy , (b) Plano yz e (c) Plano xz

Vacâncias nos sítios de cálcio (Ca) foram criadas para melhor descrever a estrutura deficiente em Ca observada experimentalmente. A inserção das vacâncias foi realizada de acordo com o trabalho de BHAT *et al.* (2014), através da remoção de átomos de Ca. Em um mecanismo de compensação de carga para as vacâncias de Ca^{2+} , grupos $(OH)^-$ também foram removidos, anexando um próton ao grupo $(PO_4)^{3-}$. A compensação de cargas foi realizada tão localmente quanto possível, pela remoção do grupo $(OH)^-$ mais próximo à vacância de cálcio e adição do H^+ ao íon fosfato adjacente.

Esta abordagem está de acordo com a fórmula geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, com $0 \leq x \leq 1$, proposta por WINAND (1961).

3.3.2 Descrição dos campos de força utilizados

Dois campos de forças relatados na literatura foram investigados, baseados nos trabalhos de HAUPTMANN *et al.* (2003) e LIN e HEINZ (2016).

Campo de forças de HAUPTMANN *et al.* (2003)

A Equação 7 descreve o campo de forças utilizado no trabalho de HAUPTMANN *et al.* (2003). Neste campo de forças, as interações intermoleculares são representadas como potenciais quadráticos para o estiramento das ligações (1º termo) e a flexão dos ângulos (2º termo); a função de Urey-Bradley é usada para descrever o potencial de estiramento harmônico entre os átomos i e k que participam da formação dos ângulos (3º termo). As interações entre os átomos não-ligados (nb) são descritas por um potencial aditivo em pares, formado por um termo de Born-Mayer-Huggins somado ao termo de Coulomb.

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_{UB}}{2} (r_{ik} - r_0)^2 + \sum_{ij, nb} \left\{ w \rho_{ij} \exp \left[\frac{R_{ij} - r_{ij}}{(\rho_{ij})} \right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (7)$$

Nesta equação, E_{total} é a energia potencial total, k_r , k_θ e k_{UB} são as constantes de força, r_0 e θ_0 são a distância e o ângulo de equilíbrio, respectivamente; r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , θ_{ijk} é o ângulo de curvatura entre os átomos i , j e k que compõe o ângulo, enquanto r_{ik} é a distância entre os estes átomos i e k ; o parâmetro w é a força padrão ($1.1552 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{Å}^{-1}$); ϵ_0 é a permissividade no vácuo e q é a carga atômica. Para cada par ij , ρ_{ij} e R_{ij} são parâmetros derivados empiricamente e C_{ij} é o parâmetros atrativo. Estes parâmetros são calculados pelas regras de combinação das Equações 8 a 10.

$$\rho_{ij} = \rho_i + \rho_j \quad (8)$$

$$R_{ij} = R_i + R_j \quad (9)$$

$$C_{ij} = C_i C_j \quad (10)$$

A geometria do grupo hidroxila é tomada como rígida. É importante ressaltar que, apesar de o trabalho de HAUPTMANN *et al.* (2003) ser dedicado ao estudo da HAp monoclinica com grupo espacial $P2_1/b$, trabalhos posteriores utilizam este mesmo

campo de forças (CHEN *et al.*, 2007, CRUZ *et al.*, 2005, LIAO *et al.*, 2014) para HAp hexagonais, mostrando inclusive a transição de fase de HAp monoclinica para hexagonal (HOCHREIN e ZAHN, 2005).

Campo de forças de LIN e HEINZ (2016)

As interações intermoleculares para este campo de forças foram também representadas por potenciais quadráticos para o estiramento das ligações e a flexão dos ângulos; no entanto, o termo de Urey-Bradley não está incluído (Equação 11). Interações entre os átomos não ligados foram descritas pelo potencial de 9-6 de Lennard-Jones somado ao termo de Coulomb.

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{ij,nb} \left\{ \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (11)$$

Assim como para a Equação 8, E_{total} é a energia potencial total, k_r e k_θ são as constantes de força, r_0 e θ_0 são a distância e o ângulo de equilíbrio, respectivamente; r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , θ_{ijk} é o ângulo de curvatura entre os átomos i , j e k que compõe o ângulo; ε_0 é a permissividade no vácuo e q é a carga atômica; ε_{ij} é o potencial mínimo e σ_{ij} é a distância em que o potencial é zero. As regras de combinação utilizadas para o cálculo de ε_{ij} e σ_{ij} a partir dos valores de ε_i , ε_j , σ_i e σ_j são mostradas nas Equações 12 e 13.

$$\sigma_{ij} = \sqrt[6]{\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2}} \quad (12)$$

$$\varepsilon_{ij} = 2\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left(\frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \right) \quad (13)$$

Parâmetros para os átomos ligados (k_r , k_θ , k_{UB} , r_0 , θ_0 e θ_{ijk}) e não-ligados (q_i , q_j , ρ_i , ρ_j , R_i , R_j , ε_{ij} e σ_{ij}) de HAUPTMANN *et al.* (2003) e LIN e HEINZ (2016) estão nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15: Parâmetros para os átomos ligados da HAp

TIPO	HAUPTMANN <i>et al.</i> (2003)		LIN e HEINZ (2016)	
	r_0 (Å)	k_r (kJ·mol ⁻¹ ·Å ⁻²)	r_0 (Å)	k_r (kJ·mol ⁻¹ ·Å ⁻²)
	Θ_0 (°)	k_{UB} (kJ·mol ⁻¹ ·Å ⁻²) k_Θ (kJ·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)	Θ_0 (°)	k_Θ (kJ·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)
Ligação P-O	1,27	3543,2	1,570	1797,4
Ligação O-H	0,96	*	0,940	2090
O-O (UB)	3,54	319,4	-	-
Ângulo P-O-P	109,75	2341,68	109,47	522,5

* Geometria rígida para o grupo hidroxila

Tabela 16: Parâmetros para os átomos não-ligados da HAp

TIPO DE ÁTOMO	HAUPTMANN <i>et al.</i> (2003)				LIN e HEINZ (2016)		
	q_i	ρ_i (Å)	R_i (Å)	C_{ii} (kJ·Å ⁶ ·mol ⁻¹)	q_i	σ_i (Å)	ε_i (kJ·mol ⁻¹)
Ca	+2,0	0,080	1,30	888,834	+1,5	3,55	1,004
P	+2,6	0,150	1,70	28124,6	+1,0	4,50	1,046
O(P)	-1,4	0,135	1,30	3125,05	-0,8	3,50	0,230
O(H)	-1,6	0,111	1,30	1388,85	-1,1	3,80	0,335
H	+0,6	0,010	0,10	0,00136	+0,2	1,098	0,054

3.3.3 Detalhamento das simulações de dinâmica molecular

As simulações da estrutura da HAp foram realizadas no *software* livre LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). O *software* livre PLAYMOL, desenvolvido no laboratório ATOMS, foi utilizado para construir os arquivos com as informações de entrada para o LAMMPS. Uma caixa de simulação de 4224 átomos foi criada a partir das posições dos átomos da estrutura cristalográfica de apatitas refinadas pelo método de Rietveld no trabalho de WILSON *et al.* (1999) (4 x 4 x 6 células unitárias)

As simulações foram realizadas nos *ensembles* microcanônico (NVE), canônico (NVT) e isotérmico-isobárico (NPT). Os sistemas foram equilibrados por 60 ps, seguidos por corridas de produção de 2 ns com passo de tempo de 1 fs usando um raio de corte de 8 Å. Para o *ensemble* NVE, as equações do movimento de Newton foram integradas usando o algoritmo *Velocity Verlet* (SWOPE *et al.*, 1982). Para os *ensembles* NVT e NPT, foram utilizadas as equações de movimento propostas por

SHINODA *et al.* (2004), uma combinação das equações de MARTYNA *et al.* (1994) com a restrição de energia de PARRINELLO e RAHMAN (1981), as quais são resolvidas usando o método da tensão constante. As equações são integradas pelo método de TUCKERMAN *et al.* (2006), utilizando cadeias de Nosé-Hoover de três termostatos e/ou barostatos (HOOVER, 1985, NOSÉ, 1984). Usando esta metodologia, transformações na estrutura cristalina da HAp puderam ser observadas, pois o tamanho e a forma da caixa de simulação mudam durante as corridas de MD.

As informações estatísticas dos resultados de simulação foram obtidas com auxílio do *software* livre POSTLAMMPS, uma ferramenta pós-processamento desenvolvido no laboratório do ATOMS, o qual utiliza a metodologia proposta no trabalho de CHODERA *et al.* (2007). Neste trabalho, extensões de métodos de análise de histogramas ponderados são utilizadas para a estimação de incertezas estatísticas e cálculo de significância estatística, avaliando-se a autocorrelação temporal dos dados gerados na simulação.

3.3.4 Comparação entre estruturas: simuladas e experimental

Neste trabalho, as estruturas cristalinas simuladas via DM foram validadas pela comparação dos parâmetros de célula e padrões de XRD calculados com os resultados experimentais análogos para a HAp desenvolvida no nosso laboratório. Os padrões de XRD das estruturas simuladas foram calculados a partir do fator de estrutura, uma função matemática que descreve a amplitude e a fase da onda difratada para cada plano cristalino (hkl) de Muller. No espaço recíproco, o fator de estrutura F_{hkl} é definido conforme a Equação 14.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(s) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (14)$$

Nesta equação, x_j , y_j e z_j são as coordenadas relativas dos átomos na caixa de simulação das configurações amostradas nas trajetórias de DM, N é o número de átomos, $f_j(s)$ é o fator de espalhamento do átomo j , definido como mostrado na Equação 15, com os valores dos coeficientes a_i , b_i e c encontrados no trabalho de DOYLE e TURNER (1968), para cada espécie i .

$$f_j(s) = \sum_{i=1}^4 m_i e^{(-p_i s^2)} + c \quad (15)$$

A variável s é definida conforme a Equação 16, como uma função do ângulo de incidência de θ . Este, por sua vez está relacionado com os planos hkl de acordo com a lei de Bragg (Equação 17), em que n é qualquer número inteiro, d_{hkl} é a distância interplanar calculada conforme a Equação 18.

$$s = \frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (16)$$

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (17)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = a^*{}^2 (h^2 + hk + k^2) + c^*{}^2 l^2 \quad (18)$$

Em cujas equações λ é o comprimento de onda (1,54056 Å para radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizada na obtenção dos dados experimentais de XRD) e a^* e c^* são os tamanhos dos lados da caixa de simulação.

As intensidades dos padrões de XRD (I) foram calculadas pelo produto do fator de estrutura (F_{hkl}) e seu complexo conjugado (F_{hkl}^*) em cada ponto da rede recíproca, normalizado pelo número de átomos na caixa de simulação (N), conforme descrito na Equação 19, em que $Lp(\theta)$ é o fator de correção de Lorenz dado pela Equação 20.

$$I(\theta) = Lp(\theta) \frac{F_{hkl}^* F_{hkl}}{N} \quad (19)$$

$$Lp(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta) \text{sen}^2(\theta)} \quad (20)$$

Finalmente, os fatores de estrutura calculados pela Equação 14 foram utilizados para calcular a densidade eletrônica. Como F_{hkl} é diferente de zero somente nos pontos do espaço recíproco que coincidem com os planos característicos hkl , a densidade eletrônica ρ_{hkl} é calculada pelo somatório de todos os planos hkl , a partir dos valores mínimos h_{min} , k_{min} e l_{min} até os valores máximos h_{max} , k_{max} e l_{max} , conforme descrito na Equação 21.

$$\rho_{hkl} = \sum_{h_{min}}^{h_{max}} \sum_{k_{min}}^{k_{max}} \sum_{l_{min}}^{l_{max}} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (21)$$

3.3.5 Mobilidade do Hg na matriz cristalina da HAp

Tendo-se a estrutura cristalina da HAp implementada em LAMMPS, o fenômeno de difusão do Hg nesta estrutura foi investigado. Em simulações de dinâmica molecular, as posições e velocidades nas partículas em sucessivas configurações constituintes da trajetória do sistema podem ser utilizadas para avaliar a mobilidade das entidades em uma dada estrutura. No equilíbrio, coeficientes de autodifusão D_S^α nas direções $\alpha=x, y, z$ podem ser calculados pela inclinação do deslocamento quadrático médio MSD (*Mean-Squared Displacement*) em longos tempos, conforme a Equação 22.

$$D_S^\alpha = \frac{1}{2N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i=1}^N [r_{i\alpha}(t) - r_{i\alpha}(0)]^2 \right\rangle \quad (22)$$

em que N é o número de partículas, t é o tempo e $r_{i\alpha}$ é o componente α do centro de massa da partícula i (DUBBELDAM e SNURR, 2007). Desta forma, o próprio valor do MSD (Equação 23) pode ser usado para avaliar o grau de mobilidade de N átomos de Hg inseridos na matriz da HAp.

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (23)$$

A metodologia de DUBBELDAM, *et al.* (2009) foi utilizada para o cálculo do MSD, em que cada amostra é utilizada como um novo ponto de referência $r_i(0)$, melhorando assim a qualidade estatística do cálculo. Esta técnica permite que informações contidas em tempos curtos e longos sejam obtidas na mesma simulação.

3.4 Resultados e discussão

Exemplos dos arquivos de entrada (*.inp*) contendo os comandos básicos para o LAMMPS e de topologia e parâmetros de campo de forças para o PLAYMOL podem ser encontrados no Apêndice B. A estabilidade da estrutura da HAp foi comprovada nos resultados de simulação nos *ensembles* NVE, NVT e NPT.

3.4.1 Comparação entre campos de força

Os valores dos parâmetros de rede médios (a, b e c e ângulos α, β e γ), calculados a partir das simulações de DM no *ensemble* NPT para cada um dos conjuntos de parâmetros de campo de força (*Hauptmann FF* e *LinHeinz FF*), foram comparados com resultados de simulação de outros autores (Tabela 17).

Tabela 17. Parâmetros de célula simulados a temperatura ambiente (T = 298 K) e pressão atmosférica (p = 1 atm)

ESTRUTURA	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Hauptmann <i>et al.</i>	9,455	*	6,907	90,0	90,0	120,0
Cruz <i>et al.</i>	9,613	9,418	6,786	90,0	90,0	120,0
Lin e Heinz	9,410	9,405	6,875	90,00	90,00	120,02
Este trabalho - <i>Hauptmann FF</i>	9,351(5)	9,352(5)	6,739(3)	90,00(4)	90,00(4)	120,00(2)
Este trabalho - <i>LinHeinz FF</i>	9,399(4)	9,399(34)	6,852(3)	90,00(3)	90,00(3)	120,00(2)

* A estrutura simulada de HAUPTMANN *et al.* (2003) é do tipo monoclinica: o valor do parâmetro de célula b não é comparável com os valores deste trabalho (hexagonal)

Os desvios dos valores de parâmetros de célula calculados em relação aos valores da HAp estequiométrica de WILSON *et al.* (1999) (HAp-E) e da HAp não-estequiométrica deste trabalho (HAp-NE) estão na Tabela 18, respectivamente. Em ambos os casos, os resultados indicam que o campo de forças de LIN e HEINZ (2016) é o mais indicado na descrição da estrutura da HAp, pois é o campo de forças que resulta nos menores desvios entre parâmetros de célula experimentais e calculados.

Tabela 18. Desvios dos parâmetros calculados neste trabalho em relação aos da HAp estequiométrica de WILSON *et al.* (1999) (HAp-E) e da HAp não-estequiométrica deste trabalho (HAp-NE)

ESTRUTURA	$\delta_a(\%)$		$\delta_b(\%)$		$\delta_c(\%)$	
	HAp-E	HAp-NE	HAp-E	HAp-NE	HAp-E	HAp-NE
Hauptmann <i>et al.</i>	0,50	0,26	*	*	0,27	0,36
Cruz <i>et al.</i>	2,18	1,94	0,11	-0,13	-1,49	-1,40
Lin e Heinz	0,02	-0,22	-0,03	-0,27	-0,20	-0,11
Este trabalho - <i>Hauptmann FF</i>	-0,61	-0,84	-0,60	-0,83	-2,17	-2,08
Este trabalho - <i>LinHeinz FF</i>	-0,10	-0,33	-0,10	-0,33	-0,53	-0,44

* A estrutura simulada de HAUPTMANN *et al.* (2003) é do tipo monoclinica: o valor do parâmetro de célula b não é comparável com os valores deste trabalho (hexagonal)

Os padrões de XRD para ambos os conjuntos de parâmetros, calculados a partir das trajetórias de DM no *ensemble* NPT, foram comparados com os resultados análogos para a HAp experimental deste trabalho, conforme Figuras 20 (a) e (b). Os menores desvios confirmam que o conjunto de parâmetros de *LinHeinz FF* é mais adequado para representar a estrutura cristalina da HAp deste trabalho (NE-HAp).

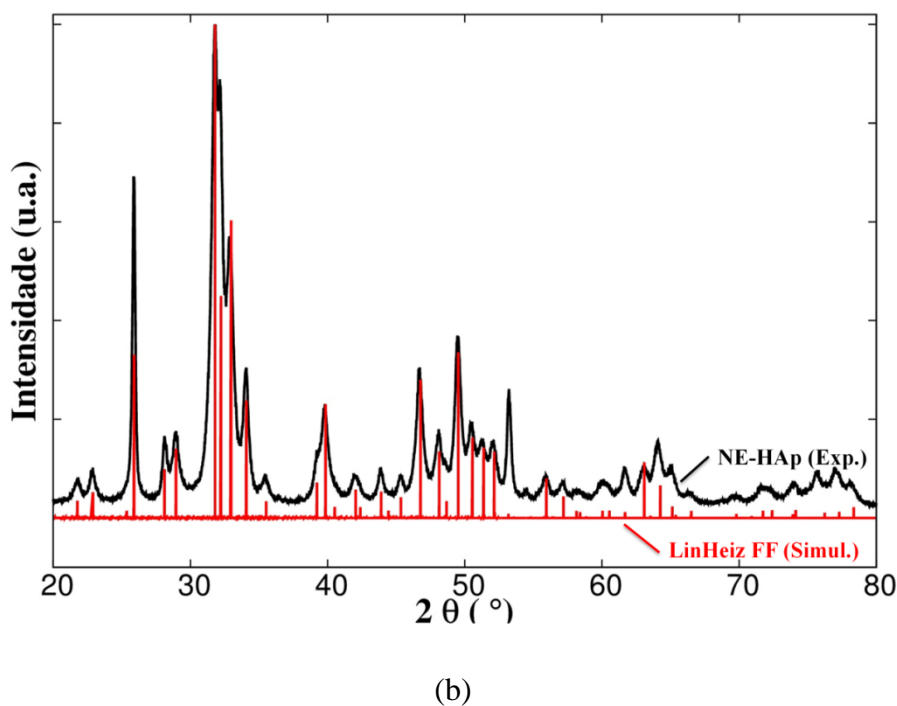
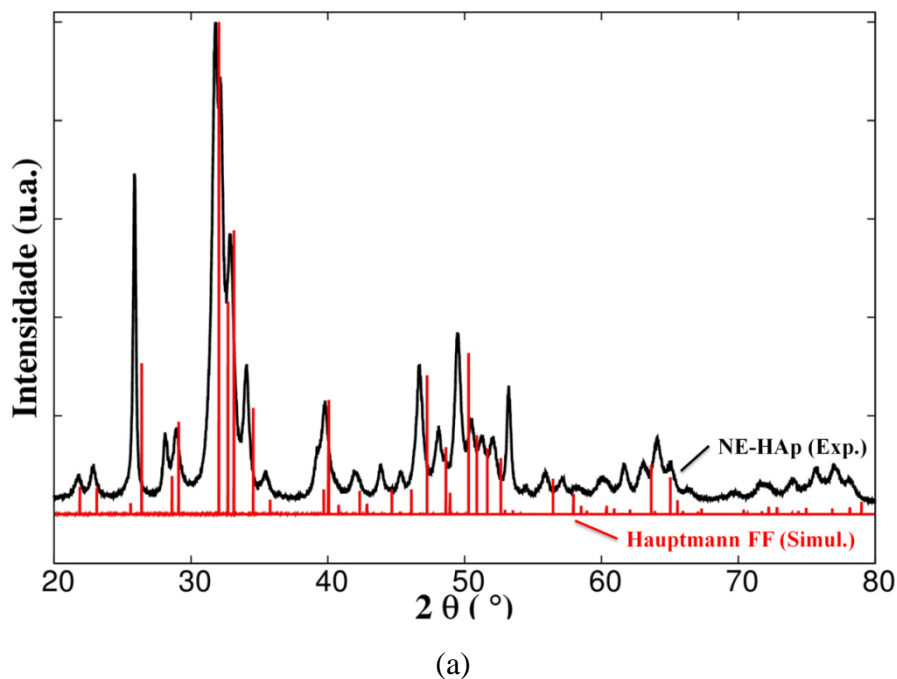


Figura 20. Padrões de XRD da HAp. Experimental: NE-HAp (exp.) e simulados: (a) Hauptmann FF (simul.) e (b) LinHeinz FF (simul.).

3.4.2 Inclusão das especificidades da estrutura experimental

A HAp experimental deste trabalho é deficiente em cálcio, o que implica em parâmetros de célula diferentes dos parâmetros de uma HAp estequiométrica. Para incluir esta informação nas simulações de DM, átomos de Ca aleatórios foram removidos dos seus sítios na configuração inicial da HAp. Um número total de vacâncias (60) foi calculado a partir da razão Ca/P obtida na análise de XRF.

O balanço de carga de cada vacância foi mantido pela protonação do íon PO_4^{3-} , com formação do íon HPO_4^{2-} , e também pela perda do íon OH^- mais próximo. A presença de íons HPO_4^{2-} em HAp deficientes em Ca foi confirmada por WILSON *et al.* (2003) pelos resultados de FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) e espectroscopia Raman. O mecanismo está de acordo com a fórmula $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ proposta por WINAND (1961).

Os valores dos parâmetros de campo de força dos átomos nos fosfatos protonados (HPO_4^{2-}) foram os mesmos valores utilizados para o íon PO_4^{3-} , exceto as cargas para o hidrogênio (+0,4), o oxigênio protonado (-0,65) e os outros átomos de oxigênio (-0,783), conforme proposto por LIN e HEINZ (2016).

O número de vacâncias criadas pela remoção de átomos de cálcio precisa ser similar ao valor experimental, pois a remoção de uma quantidade excessiva de átomos de cálcio pode levar a variações significativas na matriz cristalina da HAp. A HAp experimental deste trabalho apresenta em torno de 60 vacâncias, valor calculado a partir dos resultados da análise de XRF (razão Ca/P de 1,56). Os valores médios dos parâmetros de rede para a hidroxiapatita estequiométrica (HAp) e para a hidroxiapatita não-estequiométrica com 60 vacâncias (NE-HAp 60) e 160 vacâncias (NE-HAp 160) estão na Tabela 19. Estes valores foram calculados a partir dos resultados das simulações no *ensemble* NPT.

Tabela 19. Parâmetros de célula simulados para a HAp estequiométrica (HAp) e não estequiométrica com 60 (NE-HAp 60) e 160 (NE-HAp 160) vacâncias

ESTRUTURA	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
HAp	9,399(4)	9,399(3)	6,852(3)	90,00(3)	90,00(3)	120,00(2)
NE-HAp 60	9,427(7)	9,439(7)	6,917(5)	89,98(6)	90,03(6)	119,95(5)
NE-HAp 160	9,44(1)	9,44(1)	7,007(8)	89,85(9)	90,18(9)	119,75(9)

Os parâmetros de célula das estruturas simuladas de HAp não-estequiométricas foram superiores aos da HAp estequiométrica. BHAT *et al.* (2014) tiveram resultados semelhantes na otimização (relaxação das posições atômicas de todos os átomos para um mínimo de energia) de uma estrutura de HAp com vacâncias de Ca.

Os desvios dos valores experimentais da HAp sintetizada neste trabalho são apresentados na Tabela 20. Os desvios no tamanho das arestas da célula unitária para a estrutura simulada NE-HAp 60 em relação aos valores experimentais, especialmente no parâmetro ‘a’ (eixo x), foram menores em relação aos resultados para a HAp estequiométrica. Ou seja, a remoção de um número de Ca²⁺ próximo ao observado experimentalmente (60) leva à obtenção de uma estrutura simulada mais próxima à estrutura experimental específica.

Tabela 20. Desvios entre os parâmetros de célula das estruturas simuladas em relação à estrutura da HAp experimental sintetizada neste trabalho

ESTRUTURA	δ_a (%)	δ_b (%)	δ_c (%)
HAp	-0,34	-0,33	-0,44
NE-HAp 60	-0,03	0,09	0,50
NE-HAp 160	0,12	0,09	1,81

Por outro lado, uma quantidade excessiva de vacâncias (160) leva a maiores desvios em relação aos parâmetros experimentais, especialmente no parâmetro “c” (eixo z). Esta diferença é também identificada na comparação entre os resultados de XRD (Figura 21): enquanto pouca diferença é notada entre os padrões experimental (NE-HAp) e simulado NE-HAp 60 (simul.) (60 vacâncias) (Figura 21 (a)), a existência de 160 vacâncias leva a deslocamentos significativos na localização dos picos no padrão simulado NE-HAp 160 (simul.) e experimental NE-HAp (exp.) (Figura 21 (b)). Os deslocamentos são facilmente observados nos picos associados com os planos cristalinos (002), (112), (202), (222) e (213).

Ou seja, a inserção de vacâncias pode causar mudanças estruturais significativas na estrutura cristalina da HAp, visto que a remoção excessiva de íons Ca²⁺ causa deslocamento nas posições dos picos de difração. Em suma, os resultados mostram a importância do conhecimento prévio de informações detalhadas sobre a estrutura cristalina experimental para a obtenção de estruturas simuladas mais realísticas.

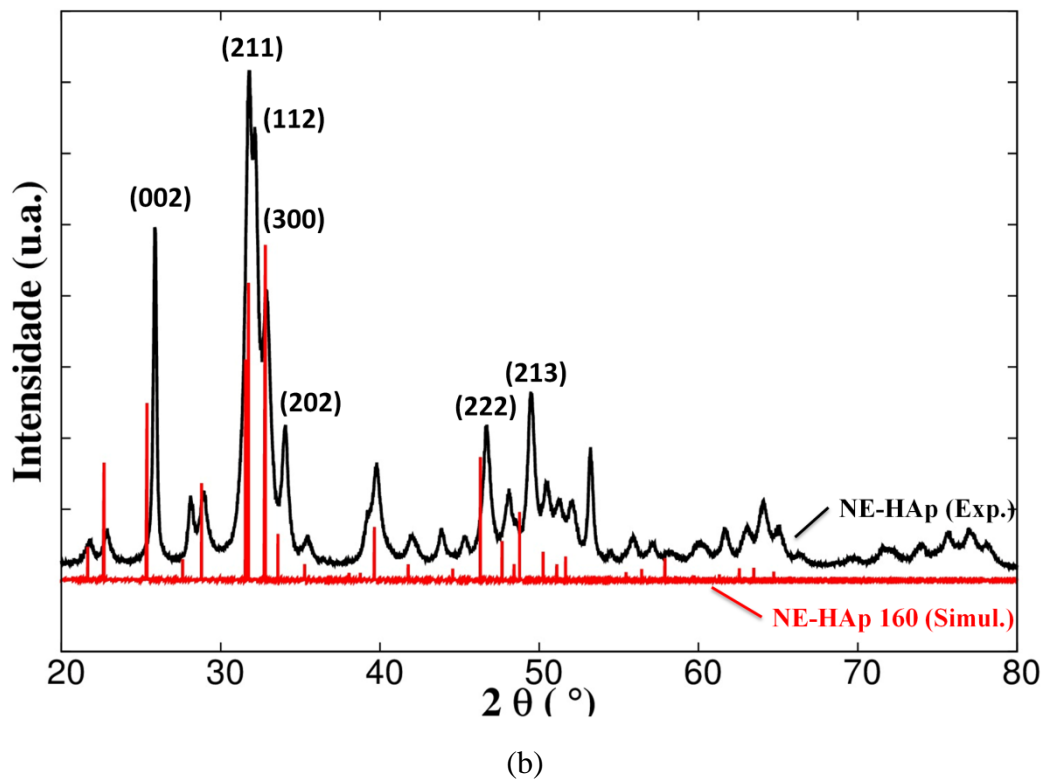
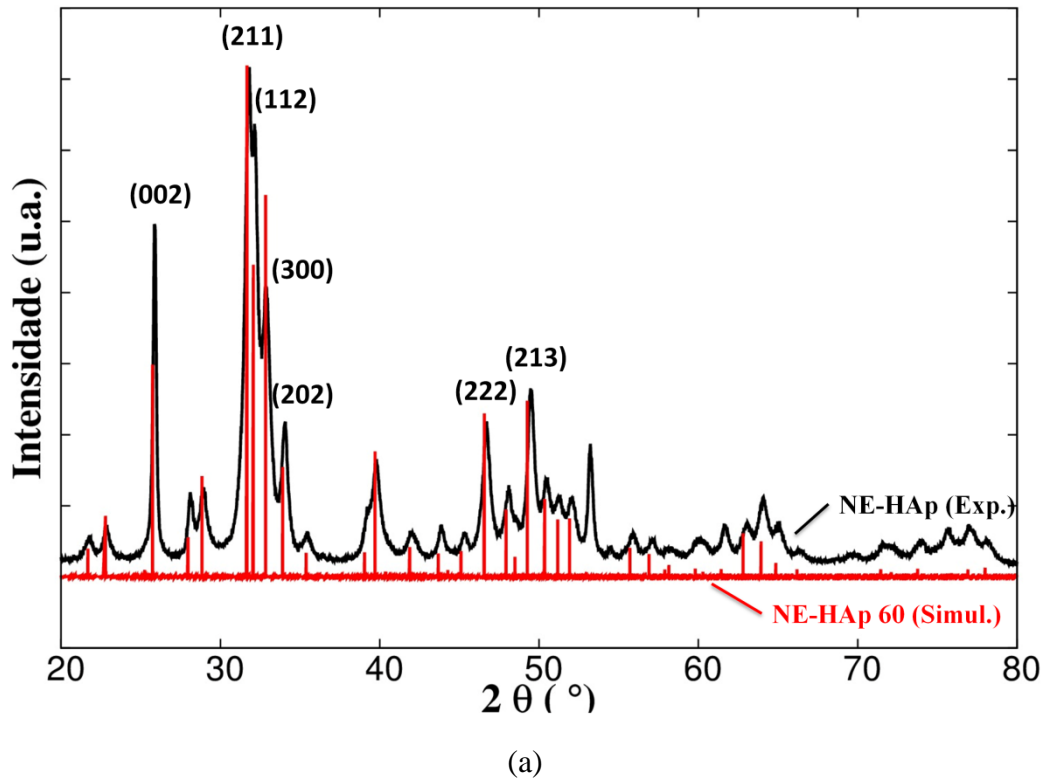


Figura 21. Comparação entre os resultados de XRD para a estrutura experimental (HAp) e as estruturas não estequiométricas simuladas com (a) 60 (NE-HAp 60) e (b) 160 vacâncias (NE-HAp 160).

3.4.3 Mapas de densidade eletrônica

Mapas simulados de densidade eletrônica [Figura 22 (a) a (c)] foram calculados a partir dos fatores de estrutura obtidos durante a construção dos padrões de XRD simulados. O contorno das nuvens eletrônicas referentes às duas colunas de íons Ca^{2+} pode ser visto no mapa correspondente ao plano ab que corta o eixo- c em $z = 0$ [Figura 22 (a)]. Os grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ são identificados nos mapas correspondentes aos planos ac ($y = 0$) e bc ($x = 0$) [Figuras 22 (b) e (c)]. Através dos mapas de densidade eletrônica as coordenadas espaciais de cada átomo das estruturas cristalinas simuladas podem ser examinadas e comparadas com os resultados experimentais para a NE-HAP [Figuras 22 (d), (e) e (f)].

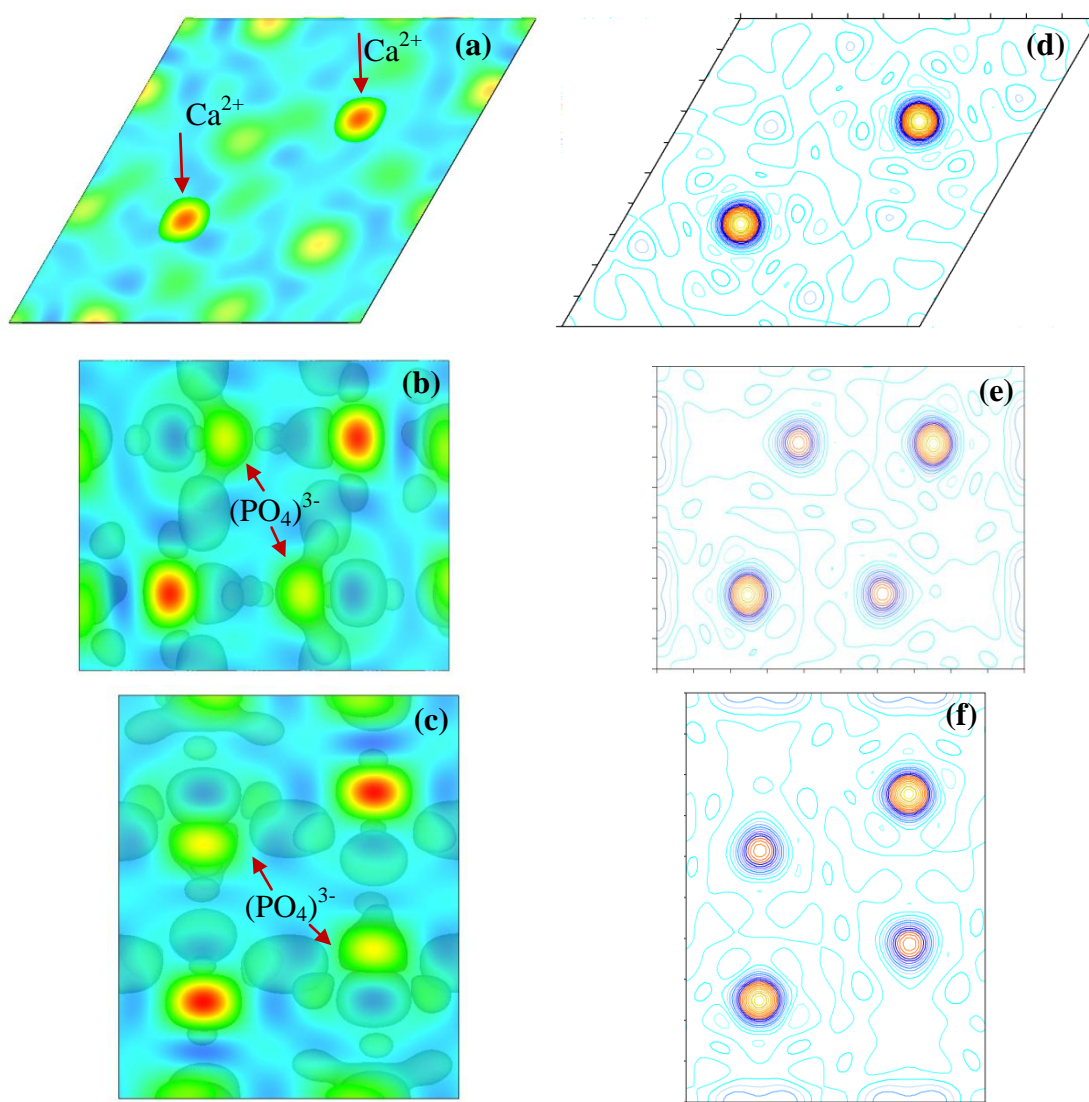


Figura 22. Mapas de densidade eletrônica. Resultados simulados dos planos (a) ab , (b) ac e (c) bc . Resultados experimentais dos planos (d) ab , (e) ac e (f) bc .

3.4.4 Mobilidade do Hg na estrutura simulada

O conjunto de parâmetros de campo de forças de LIN e HEINZ (2016) foi utilizada na simulação da estrutura da HAp não estequiométrica com 60 vacâncias de cálcio (caixa de simulação de 4164 átomos da estrutura da HAp). Para simular uma possível configuração que favorece a difusão dos átomos de Hg, foram removidos sítios de cálcio vizinhos, formando uma sequência de até seis vacâncias nos sítios de cálcio.

Para investigar a mobilidade do mercúrio no interior da matriz cristalina da HAp, dez átomos de mercúrio (Hg^0) foram inseridos em posições aleatórias da matriz da HAp. Foram realizadas três simulações no *ensemble* NPT com equilibrção de 100 ps e produção de 2ns. A caixa de simulação inicial era composta de 4 x 4 x 6 células unitárias ($37,56 \times 37,56 \times 41,45 \text{ \AA}$). As Figuras 23, 24 e 25 mostram as imagens da caixa de simulação no tempo inicial, ao final da equilibrção e ao final da produção, respectivamente. Observa-se que os átomos em posições aleatórias migram para determinados ambientes locais durante a equilibrção e ali permanecem presos até o final da simulação. Demais simulações apresentaram resultados análogos.

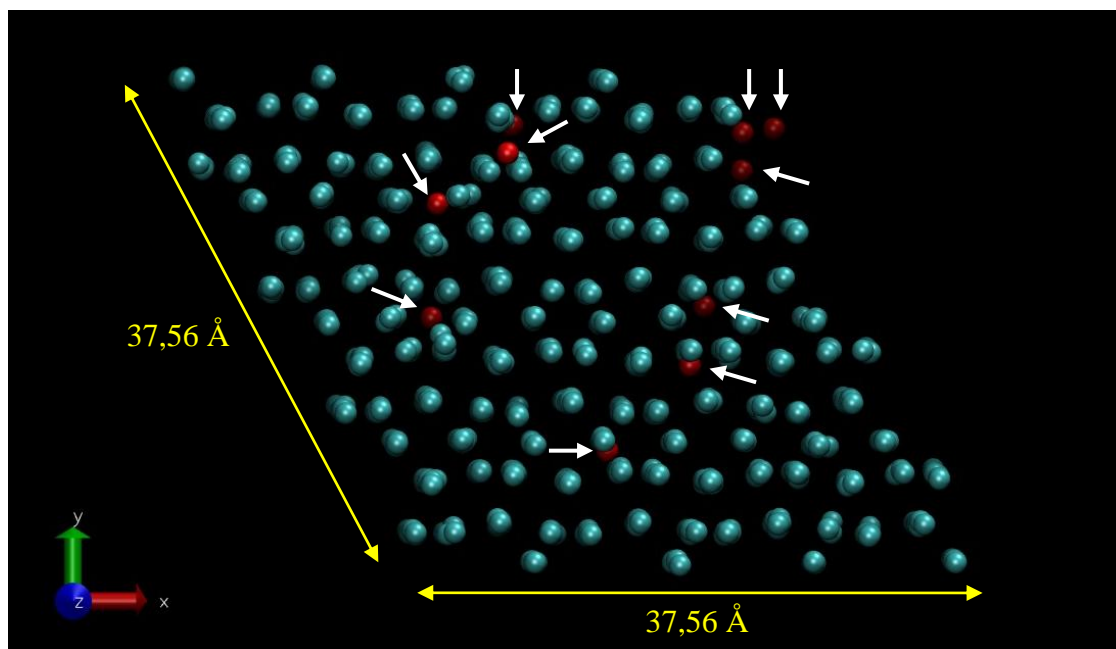


Figura 23. Projeção do plano xy das posições iniciais dos átomos na caixa de simulação. Átomos de Hg são indicados por setas.

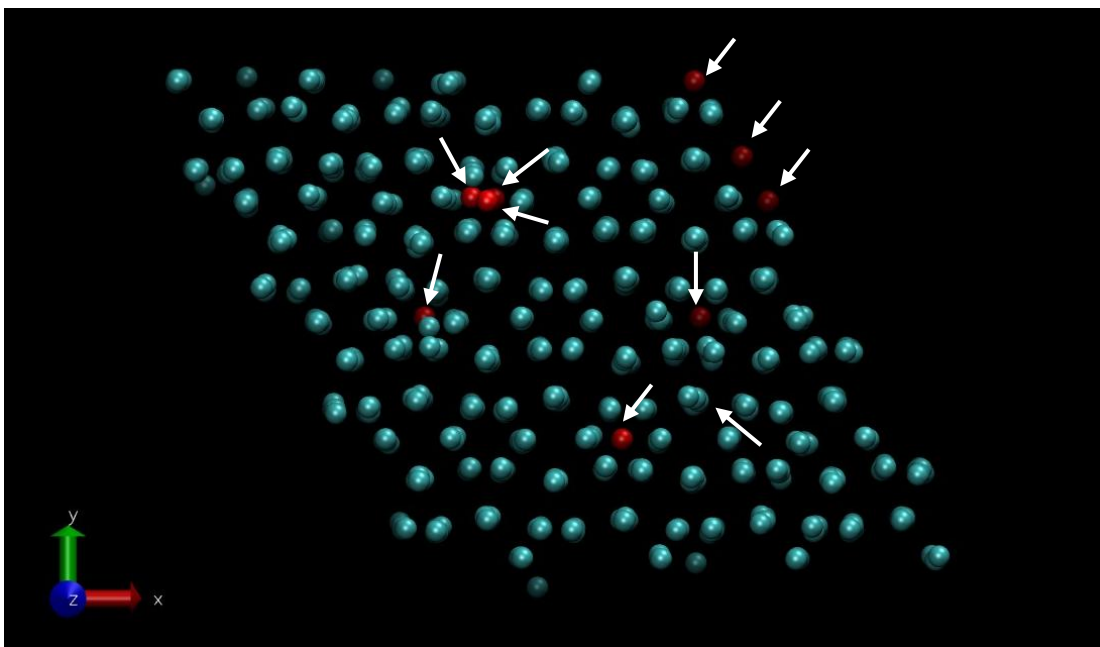


Figura 24. Projeção do plano xy das posições dos átomos na caixa de simulação ao final da equilibração. Átomos de Hg são indicados por setas.

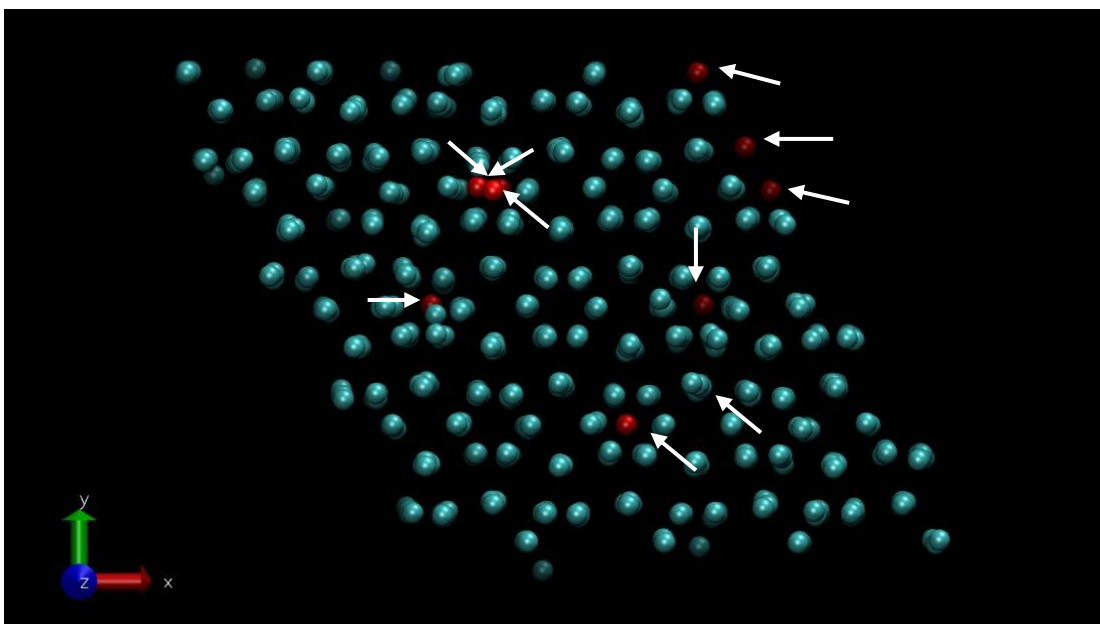


Figura 25. Projeção do plano xy das posições dos átomos na caixa de simulação ao final da produção. Átomos de Hg são indicados por setas.

Uma simulação mais longa foi realizada no *ensemble* NPT (10ns) para avaliação do deslocamento quadrático médio (MSD) do Hg. Os resultados são mostrados na Figura 26 em um gráfico log-log. Um regime balístico é observado em curta escala de tempo, no qual as partículas, em média, não colidem. Depois deste tempo inicial, um regime intermediário começa quando, em materiais nanoporosos (assim como a matriz cristalina da HAp) as partículas colidem com a rede e outras partículas também confinadas. Em um passo posterior, as partículas entrariam em um regime difusional, escapando do confinamento e explorando a rede cristalina periódica como um todo (DUBBELDAM *et al.*, 2009). Entretanto, a declividade do MSD durante o regime difusional é praticamente nula, indicando que o Hg⁰ permanece preso em ambientes locais, ao menos durante o tempo de simulação. A parte final da simulação ($t > 1$ ns) foi desconsiderada, devido à baixa qualidade estatística dos dados.

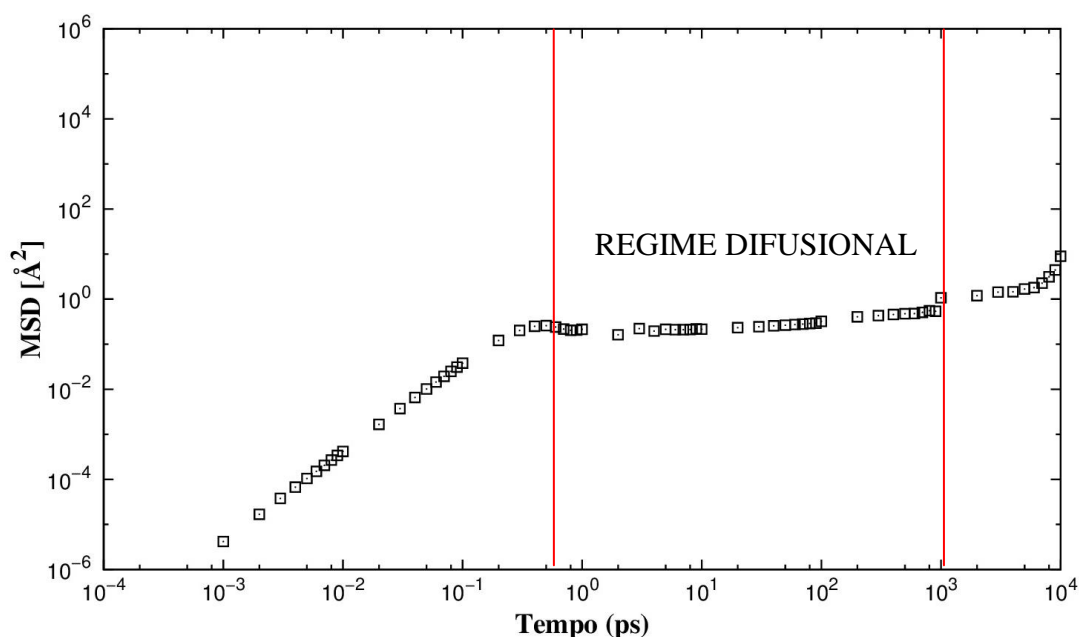


Figura 26. Deslocamento quadrático médio do Hg⁰ na matriz da HAp

3.5 Conclusões parciais

Simulações de DM da estrutura da HAp foram realizadas no *software* LAMMPS, utilizando a topologia e parâmetros de campo de forças da HAp encontrados na literatura. A metodologia para construção de padrões simulados de XRD a partir das configurações da trajetória de dinâmica molecular permitiu a comparação de estruturas simuladas e experimentais, auxiliando na escolha do conjunto de parâmetros mais adequado na descrição da estrutura da HAp.

Vacâncias nos sítios de cálcio na matriz da HAp, observadas experimentalmente, foram consideradas nas simulações pela remoção de íons Ca^{2+} . Íons hidroxila (OH^-) foram também removidos para manter o balanço de cargas da estrutura. A importância da comparação entre dados experimentais e simulados de XRD foi evidenciada pelas modificações na cristalinidade da estrutura simulada com a criação de um número excessivo de vacâncias.

A metodologia de comparação entre os mapas de densidade eletrônica também permitiu a comprovação da semelhança entre as estruturas experimental e simulada, aumentando a confiabilidade dos estudos fenomenológicos posteriores envolvendo esta estrutura, como a discriminação de mecanismos de interação.

Os resultados de DM obtidos com a inserção de 10 átomos de Hg^0 na estrutura cristalina da HAp mostraram que a mobilidade do Hg nesta estrutura é negligenciável, uma vez que os átomos ficam presos em ambientes locais, como os canais de sítios de Ca_2 da matriz da HAp. Uma vez que o Hg não é capaz de difundir na estrutura da HAp, pode-se apontar que os sítios ativos para remoção de Hg^0 devem estar localizados nos poros maiores (mesoporos). Esta informação deve ser considerada na proposição de mecanismos para concepção dos modelos fenomenológicos.

Capítulo 4: Modelagem Fenomenológica

4.1 Introdução

A proposta para a modelagem matemática do presente trabalho começa pela proposição de um modelo clássico para adsorção em leito fixo, incluindo um termo capaz de descrever a elevada capacidade de fixação de Hg por estes adsorventes. Nesta abordagem, o modelo pode ser modificado de forma a incluir diferentes efeitos de transferência de massa, seja no próprio leito ou no interior da partícula do adsorvente.

4.2 Revisão da literatura

A modelagem de processos de separação de gases via adsorção envolve um balanço de material, o equilíbrio na interface entre as fases fluida e adsorvida, descrito pelas isotermas de adsorção e a transferência de massa no sólido (YANG, 1997). As diferenças existentes entre os sistemas de adsorção e, conseqüentemente, a sua modelagem, estão relacionadas basicamente às variações na forma da relação de equilíbrio e à complexidade do sistema. A complexidade destes modelos matemáticos depende, por exemplo, das relações de equilíbrio, do número de adsorbatos e da sua concentração e do tipo de processo estudado (RUTHVEN, 1984).

Para as relações de equilíbrio entre a fase fluida e a fase adsorvida, 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. Neste caso, a concentração média no sólido é função exclusiva da concentração do fluido (ANDRADE JR., 1986, COONEY, 1999), a qual segue as isotermas de adsorção.

A isoterma de Henry é utilizada quando a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e a concentração do adsorbato é baixa, sem interações entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir considera 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 (ANDRADE, 1986).

Existem ainda outras formas de isotermas, tais como isoterma de Freundlich, equação empírica utilizada em processos que envolvem adsorção física. Outros autores

representam a relação das concentrações nas fases fluida e sólida através de modelos cinéticos (CHUNG *et al.*, 2009).

A resistência à transferência de massa, quando presente, pode ser externa ou interna à partícula do sólido. O mecanismo controlador do processo pode ser a difusão através do filme externo à partícula, a difusão na superfície do sólido, a difusão nos poros (macroporos e microporos) ou uma combinação destes (YANG, 1997). A taxa de transferência de massa externa à partícula é geralmente definida pela lei linear de Fick, cuja força motriz é proporcional à diferença de concentração entre o seio da fase e a interface fluido/sólido e envolve uma constante denominada coeficiente de filme. Quanto maior a agitação, menor a espessura do filme e, conseqüentemente, menor a resistência à transferência de massa (COONEY, 1999).

Alguns parâmetros, tais como os coeficientes de difusão intrapartícula e as constantes da isoterma de adsorção podem ser obtidos em sistemas simples, como em sistemas de adsorção em batelada. 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. Neste outro sistema, o fluido contendo o adsorbato percola um leito fixo poroso preenchido com o sólido que 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).

As diferenças entre os modelos resultam de hipóteses que melhor descrevem cada processo, tais como a hipótese de equilíbrio ou não-equilíbrio na superfície, 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 escolha do modelo adequado deve ser feita com base nas características do sistema estudado, mas levando-se em conta que a utilização de modelos simplificados reduz o tempo de processamento (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Em virtude da falta de dados cinéticos e de equilíbrio associados com os mecanismos de adsorção e reação, poucos autores têm se concentrado na investigação de modelagem para predição da remoção de Hg^0 e Hg^+ de correntes gasosas utilizando adsorventes (LI *et al.*, 2013, SKODRAS *et al.*, 2008). Os modelos propostos são específicos para as condições e o tipo de sólido utilizado, envolvendo as relações de equilíbrio e da dinâmica do fluido.

Por exemplo, um modelo para a cinética de adsorção de HgCl_2 em CuCl_2 -CA foi proposto no trabalho de LI *et al.* (2013). O mecanismo proposto foi dividido em três etapas: 1) transferência de massa externa do Hg, da fase bulk para a superfície externa da partícula do adsorvente; 2) transferência de massa interna do Hg, da superfície externa para os poros da partícula por difusão do tipo Knudsen; 3) adsorção na superfície na área superficial interna do adsorvente. A isoterma de Langmuir foi adotada para a adsorção. Demais considerações foram: fluxo pistonado, partículas esféricas de mesmo tamanho e uniformemente dispersas no leito, sistema isotérmico, velocidade do gás é constante (queda de pressão é negligenciável) e difusão axial é negligenciável. O procedimento de estimação de parâmetros envolveu a solução do sistema de equações diferenciais parciais usando o método dos elementos finitos, sendo a constante de adsorção o único parâmetro a ser estimado. O coeficiente de difusão efetivo foi calculado pela combinação da difusividade molecular (teoria de Chapman-Enskog) e da difusividade de Knudsen.

A hipótese da existência de dois tipos de sítios ativos de adsorção foi testada e confirmada no trabalho de CHUNG *et al.* (2009), para a adsorção de Hg^0 em CA. Em relação aos modelos de transferência de massa, alguns autores consideram a resistência à transferência de massa através da camada limite de gás em torno da partícula adsorvente ou através do próprio adsorvente na modelagem matemática (REN *et al.*, 2007, SCALA e CLACK, 2008). Utilizando a isoterma de Freundlich, REN *et al.* (2007) consideraram as resistências à transferência de massa do Hg^0 , tanto no leito como no interior da partícula de CA e cinzas, utilizados como adsorventes.

Em nossos trabalhos anteriores, correspondentes aos resultados apresentados na dissertação de mestrado (CAMARGO, 2013a, CAMARGO *et al.*, 2014a) um modelo matemático foi proposto para descrever a remoção de Hg^0 a partir de gás natural simulado utilizando adsorventes à base de hidroxiapatita modificados com sulfeto de cobre ($\text{Cu}_x\text{S}_y/\text{HAp}$) em um reator de leito fixo. Neste modelo, um termo de reação química com formação de um composto estável (HgS) foi adicionado ao modelo clássico de processos adsorptivos, com o objetivo de descrever a elevada capacidade de fixação do Hg apresentada por estes adsorventes em ensaios de lixiviação e estabilidade térmica.

O modelo matemático anteriormente proposto estava baseado nos seguintes mecanismos hipotéticos: adsorção de Hg na superfície das partículas do adsorvente, posterior migração para o interior da matriz sólida através da difusão do Hg acoplada à

ocorrência de reação química para o interior desta matriz. O modelo foi implementado no *software* MATLAB e a solução foi obtida com auxílio do método das diferenças finitas, estabelecendo que o perfil de concentração de Hg no interior da partícula esférica era parabólico (CAMARGO, 2013a).

Para a proposição dos mecanismos de remoção do Hg deste modelo, entretanto, considerou-se que os sítios ativos dispersos por toda a estrutura cristalina da HAp estavam acessíveis para o Hg. Esta hipótese não foi comprovada experimentalmente, o que motiva a investigação de modelos matemáticos mais clássicos para este processo. Uma comparação detalhada entre os modelos pode ser encontrada no Capítulo 5.

4.3 Desenvolvimento do modelo fenomenológico

4.3.1 Formulação das hipóteses e estruturação do modelo

A modelagem fenomenológica do processo foi feita a partir de um balanço de material diferencial para o mercúrio presente na corrente gasosa, a qual percola um leito de comprimento L contendo o sólido adsorvente. As hipóteses fundamentais consideradas na formulação do modelo foram:

- A queda de pressão é negligenciável ao longo do leito, assim como a difusão radial;
- A difusão axial no leito deve ser considerada na modelagem;
- O sistema é isotérmico;
- A concentração de mercúrio na entrada do leito é constante;
- As partículas de sólido são esféricas, homogêneas e de tamanho uniforme;
- Inicialmente, o leito está livre de mercúrio tanto na fase fluida quanto na fase sólida;
- O Hg migra por difusão para os mesoporos da partícula do adsorvente, onde estão localizados os sítios adsorptivos;
- A adsorção é do tipo monocomponente, ou seja, a quantidade de gás de transporte retida pelo adsorvente é negligenciável;
- Além da adsorção, ocorre também uma reação química irreversível e de primeira ordem, com formação de HgS;
- Assim como os sítios adsorptivos, os sítios reativos estão localizados na no interior da partícula mesoporosa. Esta hipótese diferencia este modelo do modelo previamente proposto (CAMARGO, 2013a, CAMARGO *et al.*, 2014a),

o qual considerava os sítios reativos como parte da matriz sólida do adsorvente;

- A fixação do mercúrio pode ocorrer através de dois mecanismos (Figura 27): quimissorção do Hg em sítios simples de Cu_xS_y e reação química entre o Hg e partículas segregadas de Cu_xS_y .

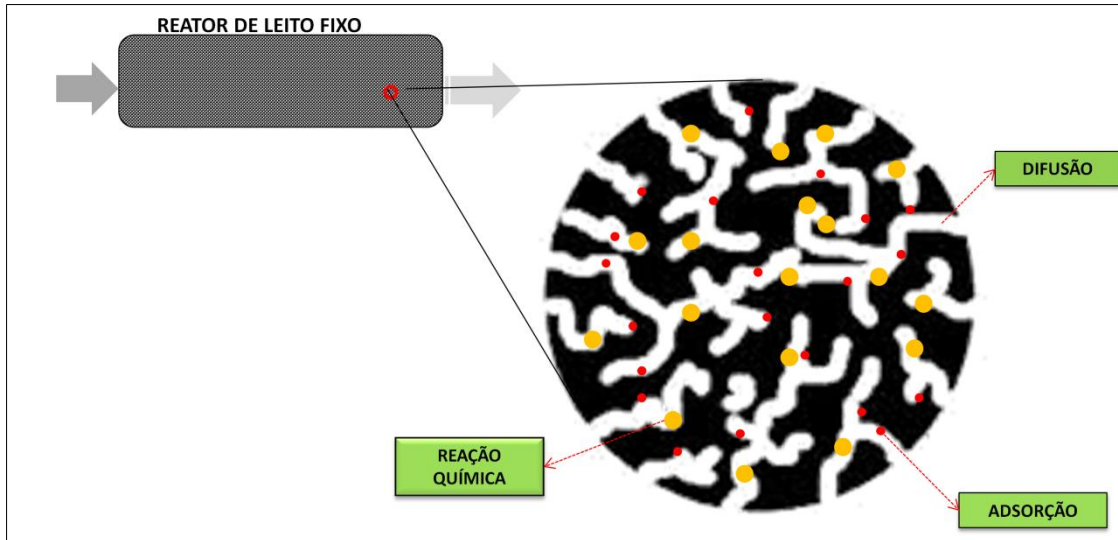


Figura 27. Esquema representativo do modelo proposto.

Os balanços de massa para o adsorbato (mercúrio) nas diferentes fases no interior do leito (fluido, poros e sólido) são divididos em balanço de massa macroscópico (leito) e microscópico (partícula). Na equação para o balanço de massa macroscópico, a taxa de acúmulo de mercúrio, somada ao termo advectivo e ao termo de difusão na direção axial do leito, é igualada ao fluxo de mercúrio para o interior dos poros, de acordo com a Equação 24, em que C e C_p são as concentrações de Hg no fluido, ao longo do leito e nos poros, respectivamente; v é a velocidade intersticial; z é a coordenada axial do leito e r é a coordenada radial das partículas; t é o tempo; R_p e A_s são o raio das partículas, a área superficial por volume de partículas ($3/R_p$ para uma partícula esférica), respectivamente; ε e ε_p são as porosidades do leito e das partículas, respectivamente; D_{ax} é o coeficiente de difusão axial e D_p é a difusividade intrapartícula.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p D_p A_s \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (24)$$

As condições de contorno de Langmuir para o sistema descrito podem ser vistas nas Equações 25 e 26, em que C_f é a concentração de Hg^0 na corrente de alimentação e L é o comprimento do leito.

$$C(t,0) - \frac{D_{ax}}{v} \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = C_f(t) \quad (25)$$

$$\frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (26)$$

O balanço de massa para o adsorbato dentro das partículas de adsorvente é mostrado na Equação 27, que pode ser reescrito na forma da Equação 28, em que Q representa a concentração total de Hg na fase sólida (soma dos termos de adsorção e reação química).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (27)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{D_p}{r^2} \left[r^2 \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] = \varepsilon_p D_p \left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (28)$$

A mudança de variável $u = r^2$ foi usada para facilitar o procedimento numérico. A Equação 29 mostra a derivada de u com relação a r . Assim, a segunda derivada de C_p com relação a u é mostrada na Equação 30 e reescrita em outro formato na Equação 31. A primeira derivada é mostrada na Equação 32.

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 2r = 2\sqrt{u} \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(2r \frac{\partial C_p}{\partial u} \right) = 2\sqrt{u} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) + 2 \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) \quad (30)$$

$$\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} = 2\sqrt{u} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) + 2 \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) = 4u \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial u^2} \right) + 2 \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{\partial C_p}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial r} = 2\sqrt{u} \frac{\partial C_p}{\partial u} = 2r \frac{\partial C_p}{\partial u} \quad (32)$$

Portanto, substituindo as derivadas em relação a r pelas derivadas análogas em com respeito a u , a Equação 27 toma o formato da Equação 33 ou 34.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left[4u \frac{\partial^2 C_p}{\partial u^2} + 2 \frac{\partial C_p}{\partial u} + \frac{2}{r} \left(2r \frac{\partial C_p}{\partial u} \right) \right] \quad (33)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left[4u \frac{\partial^2 C_p}{\partial u^2} + 6 \frac{\partial C_p}{\partial u} \right] \quad (34)$$

Um modelo cinético foi usado para descrever o acúmulo de mercúrio na fase sólida através do processo de adsorção. Em geral, a diferença entre as taxas de adsorção e dessorção representa a taxa global deste tipo de processo. A taxa de adsorção é proporcional à concentração nos poros e ao número de sítios ativos disponíveis para adsorção; a taxa de dessorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados (KARATZA *et al.*, 1996). Assim, a equação da taxa relacionada com a remoção de mercúrio por adsorção é expressa pela Equação 35, em que Q_A é a concentração de Hg em fase sólida devido somente ao processo de adsorção, Q_{\max} é a concentração máxima de sítios ativos disponíveis, K_{ads} e K_{des} são as constantes cinéticas de adsorção e dessorção, respectivamente.

$$\frac{\partial Q_A}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) \left[K_{ads} (Q_{\max} - Q_A) C_p - K_{des} Q_A \right] \quad (35)$$

Vale ressaltar que as isotermas são obtidas a partir desta equação na condição de equilíbrio, em que a derivada $\frac{\partial Q}{\partial t}$ se iguala a zero.

Neste trabalho, a taxa de dessorção foi considerada desprezível, uma vez que a elevada fixação do mercúrio indica um processo de quimissorção irreversível com formação de um composto estável (HgS). Hipótese similar foi usada por CHUNG *et al.* (2009) para descrever a adsorção de mercúrio em carvão ativado impregnado com enxofre. Adicionalmente, considerou-se no presente trabalho que o sistema estava distante do equilíbrio, considerando um sistema com baixas concentrações de adsorbato em um gás de transporte (RUTHVEN, 1984). Assim, a quantidade máxima de mercúrio no sólido é muito maior que as concentrações calculadas pelo modelo ($Q_{\max} \gg Q_A$) e a Equação 35 toma o formato da Equação 36.

$$\frac{\partial Q_A}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) (K_{ads} Q_{max} C_p) \quad (36)$$

Definindo a constante de adsorção K_A como $K_A = K_{ads} Q_{max}$, a Equação 36 é reescrita conforme a Equação 37.

$$\frac{\partial Q_A}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) (K_A C_p) \quad (37)$$

O Hg acumulado na fase sólida através da reação química entre o Hg e as partículas de Cu_xS_y segregadas é dado por uma taxa de reação química de primeira ordem. Este acúmulo é proporcional à concentração de mercúrio nos vazios de partículas e o número de sítios reativos, como pode ser visto na Equação 38, na qual K_R representa a taxa específica da reação química e S é a concentração de sítios reativos.

$$\frac{\partial Q_R}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) (K_R S C_p) \quad (38)$$

A taxa global de acúmulo de mercúrio em fase sólida é obtida pela soma dos termos de adsorção e de reação química, conforme a Equação 39. A taxa de consumo de sítios reativos é dada pela Equação 40 em que E é a relação estequiométrica Hg/S (gHg/gS).

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) (K_A C_p + K_R S C_p) \quad (39)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\varepsilon_p (K_R E S C_p) \quad (40)$$

As condições de contorno consideradas para o modelo microscópico foram a condição de simetria para a concentração de Hg^0 na partícula e a resistência negligenciável à transferência de massa no filme fluido externo que rodeia a partícula conforme mostrado nas Equações 41 e 42.

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{u=0} = 0 \quad (41)$$

$$C_p \Big|_{u=R_p^2} = C \quad (42)$$

As condições iniciais são mostradas nas Equações 43 a 46.

$$C(0, z) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (43)$$

$$C_p(0, z, u) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (44)$$

$$Q(0, z, u) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (45)$$

$$S(0, z, u) = S_{\max} \quad 0 \leq z \leq L \quad (46)$$

Alguns parâmetros do modelo podem ser calculados a partir de informações experimentais. A velocidade intersticial v é calculada pela Equação 47, em que FR é a vazão da corrente gasosa e A e ε são a área transversal e a porosidade do leito, respectivamente.

$$v = \frac{FR}{A\varepsilon} \quad (47)$$

A porosidade do leito (ε) também foi calculada a partir de informações experimentais. A fração de leito preenchida pelo sólido ($1-\varepsilon$) é a relação entre o volume de sólido e o volume total do leito, o que corresponde à razão entre as massas específicas do leito (ρ_L) e da partícula (ρ_p), respectivamente. O valor de ρ_L foi calculado usando as especificações do leito (massa e comprimento do leito) e ρ_p foi determinado pelo método de picnometria, utilizando uma amostra de hidroxiapatita pura. A porosidade do leito foi indiretamente calculada pela Equação 48:

$$(1-\varepsilon) = \frac{\rho_L}{\rho_p} \quad (48)$$

É importante notar que as partículas cristalinas do adsorvente se aglomeram em pellets que preenchem o leito, em cujos poros não há resistência à difusão, conforme a Figura 28. Desta forma, a fração vazia do leito (ε) envolve não somente os vazios entre estes pellets, como também a sua porosidade, o que explica o elevado valor de porosidade do leito ($\varepsilon = 0,75$).

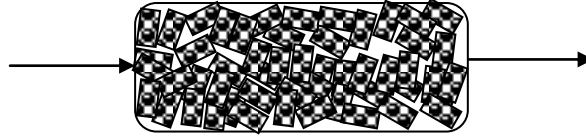


Figura 28. Representação do preenchimento do leito fixo.

A fração de vazio das partículas (ε_p) que formam os pellets (e onde há resistência à difusão) foi calculada pela relação entre o valor de massa específica da partícula (ρ_p) e o volume de poros normalizado pela massa do sólido ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), de acordo com a Equação 49. O volume de poros foi calculado pelo método BJH com as informações de caracterização textural (adsorção de N_2 a 77K usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000).

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{\rho_p} \quad (49)$$

Com respeito ao coeficiente de difusão intrapartícula, ambos os coeficientes de difusão molecular e Knudsen foram calculados e comparados. O coeficiente de difusão molecular foi calculado usando a teoria de Chapman-Enskog (BIRD *et al.*, 2002), conforme a Equação 50, na qual T é a temperatura (K); M_{Hg} e M_I são a massa atômica de mercúrio e a massa molecular do gás inerte, respectivamente; P é a pressão atmosférica (atm); $\sigma_{\text{Hg},I}$ é o diâmetro médio de colisão entre as moléculas de Hg e gás inerte; e $\Omega_{D,\text{Hg},I}$ é a integral de colisão adimensional.

$$D_m = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{\text{Hg}}} + \frac{1}{M_I} \right)} \frac{1}{P \sigma_{\text{Hg},I}^2 \Omega_{D,\text{Hg},I}} \quad (50)$$

O coeficiente de difusão de Knudsen foi calculado utilizando-se a Equação 51, em que R_p é o raio de uma partícula de adsorvente; T é a temperatura; M_{Hg} é a massa atômica do Hg e R é a constante dos gases ideais.

$$D_{Kn} = \frac{2R_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{Hg}}} \right)^{1/2} \quad (51)$$

O coeficiente de difusão de Knudsen foi adotado para representar o coeficiente de difusão intrapartícula (D_p), uma vez que o valor para esta constante foi muito menor que

o coeficiente de difusão molecular ($D_m = 1634 \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ e $D_{Kn} = 1.16 \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ para a corrida C-n1, por exemplo).

4.3.2 Adimensionamento

Para reduzir o número de parâmetros e dar mais estabilidade numérica, o modelo foi adimensionado, conforme as definições das Equações 52 a 64.

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad (52)$$

$$x = \frac{u}{R_p^2} \quad (53)$$

$$\tau = \frac{v t}{L} \quad (54)$$

$$y = \frac{C}{C_o} \quad (55)$$

$$y_p = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varepsilon_p}{C_o} \right) C_p \quad (56)$$

$$q = \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{(1-\varepsilon_p)}{C_o} \right] Q \quad (57)$$

$$s = \frac{S}{S_{\max}} \quad (58)$$

$$k_A = \frac{K_A L}{v} \quad (59)$$

$$k_R = \frac{K_R S_{\max} L}{v} \quad (60)$$

$$Pe = \frac{L v}{D_{ax}} \quad (61)$$

$$\eta = \frac{D_p L}{R_p^2 v} \quad (62)$$

$$e = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{C_o}{S_{\max}} \right) E \quad (63)$$

$$f = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \varepsilon_p} \quad (64)$$

Nestas definições, ζ , x e τ são as variáveis adimensionais independentes que representam a coordenada axial do leito, a coordenada radial da partícula e o tempo,

respectivamente; y , y_p e q são as variáveis adimensionais dependentes, correspondentes à concentração de Hg no leite, nos poros e na fase sólida, respectivamente; S é a variável dependente que representa a concentração de sítios disponíveis para fixação de Hg. Os parâmetros adimensionais k_A e k_R estão relacionados aos fenômenos de adsorção e reação química, respectivamente; Pe é o número de Peclet, η relaciona os fenômenos de difusão na partícula e advecção no leite e a variável e está relacionada à estequiometria suposta para S/Hg.

De acordo com estas definições, a equação geral do modelo macroscópico adimensional e suas condições de contorno são mostradas nas Equações 65 a 67.

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} = -6\eta \frac{\partial y_p}{\partial x} \Big|_{x=1} \quad (65)$$

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial y(\tau, \zeta)}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = [1 - y(\tau, 0)] \quad (66)$$

$$\frac{\partial y(\tau, \zeta)}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} = 0 \quad (67)$$

Analogamente, as equações do modelo microscópico adimensional e suas condições de contorno são mostradas nas Equações 68 a 71.

$$\frac{\partial y_p}{\partial \tau} + \frac{\partial q}{\partial \tau} = \eta \left[4x \left(\frac{\partial^2 y_p}{\partial x^2} \right) + 6 \left(\frac{\partial y_p}{\partial x} \right) \right] \quad (68)$$

$$f y_p \Big|_{x=1} = y \quad (69)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_A y_p + k_R s y_p \quad (70)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = -k_R e s y_p \quad (71)$$

As condições iniciais do modelo adimensional são mostradas nas Equações 72 a 75.

$$y(\tau, \zeta) = 0 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (72)$$

$$y_p(\tau, \zeta, x) = 0 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (73)$$

$$q(\tau, \zeta, x) = 0 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (74)$$

$$s(\tau, \zeta, x) = 1 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (75)$$

4.4 Solução numérica

A estratégia de solução no leito implicou na divisão do leito em elementos (n_e) e na aplicação do método de aproximações polinomiais em elementos finitos. O método de aproximações polinomiais foi também utilizado na solução do modelo microscópico, no interior das partículas do adsorvente.

No método de aproximações polinomiais, as variáveis dependentes são aproximadas por polinômios. A função obtida quando se substitui a aproximação proposta na função que se quer resolver é chamada de resíduo, que é tanto menor quanto melhor for a aproximação. A técnica utilizada obriga que a equação original seja satisfeita com a solução aproximada em determinados pontos, nos quais o vetor resíduo é anulado (PINTO e LAGE, 2001).

Para aplicação deste método utilizou-se o *plugin* OCFEM do programa computacional EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) o qual calcula as raízes do polinômio escolhido, que são utilizados na solução do problema. O sistema de equações algébrico-diferenciais resultante foi resolvido utilizando o algoritmo de integração numérica DASSLC (SECCHI, 2012), também implementado em EMSO. Para estimação de parâmetros, utilizou-se o algoritmo COMPLEX do EMSO, que é um método direto de busca chamado de poliedros flexíveis ou *Simplex* (NELDER e MEAD, 1965).

A solução numérica do modelo, para a malha já convergida, foi obtida utilizando as especificações contidas na Tabela 21. Notar que α e β são os coeficientes utilizados no cálculo das raízes do polinômio de Jacobi, n_e é o número de elementos finitos utilizados para solução numérica no leito, n_p e n_{ex} são o número de pontos de colocação internos (em cada elemento do leito e na partícula) e as extremidades utilizadas na interpolação.

Tabela 21. Especificações para a solução numérica

ESPECIFICAÇÃO	LEITO	PARTÍCULA
Polinômio	Jacobi	Jacobi
α	1	0
β	1	0,5
n_p	3	5
n_{ex}	Inferior e superior	Superior
n_e	6	-

4.5 Resultados e discussão

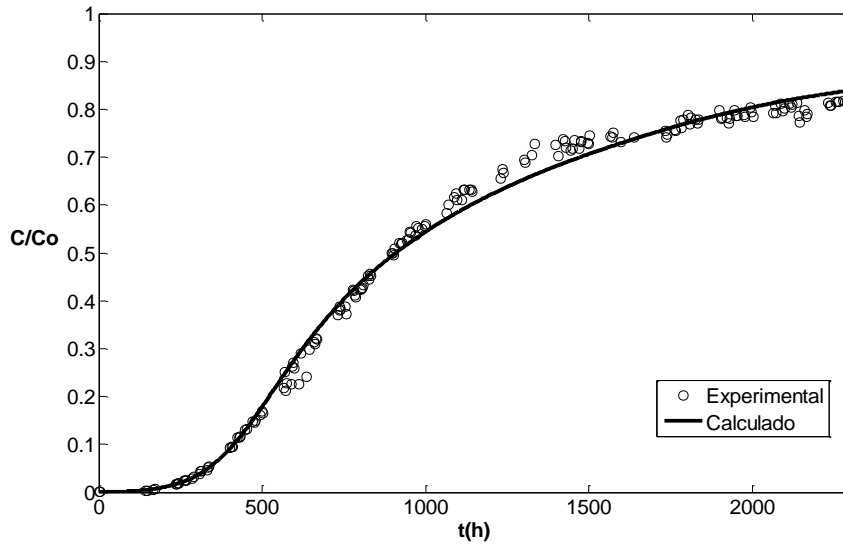
Dois conjuntos de dados experimentais foram considerados neste estudo (Caso 1 e Caso 2). As condições operacionais e os parâmetros calculados e mantidos constantes encontram-se descritos na Tabela 22.

Tabela 22. Condições experimentais dos testes de adsorção

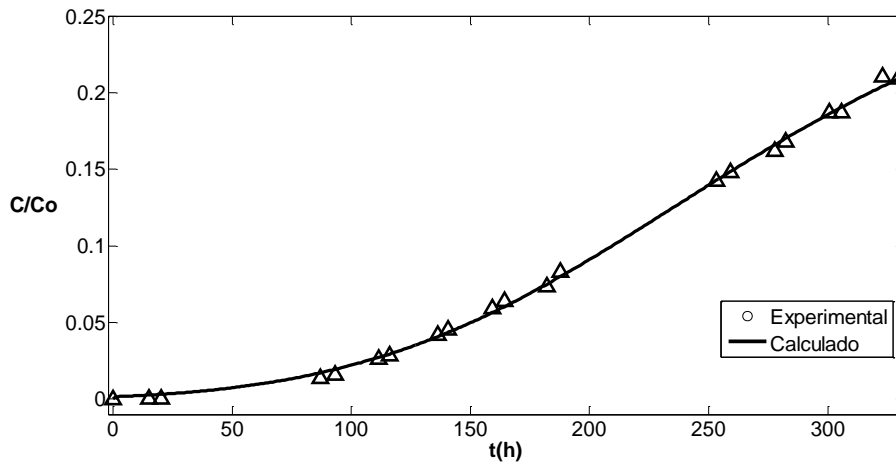
PARÂMETRO	CASO 1	CASO 2
Temperatura do reator (°C)	28	
Vazão de gás (mL.min ⁻¹)	30	
Tipo de gás	N ₂	CH ₄
Concentração inicial de Hg (ng.mL ⁻¹)	9,34	12,14
Sólido base	HAp	
Método de preparação	Coprecipitação	Troca iônica
Teor de cobre (%)	2,1	4,8
Massa de adsorvente (mg)	500	250
Comprimento do leito (cm)	1	0,5
Porosidade do leito (-)	0,75	
Diâmetro do leito (cm)	0,5	
Porosidade da partícula (-)	0,13	0,22
Coefficiente de difusão intrapartícula (cm ² .h ⁻¹)	1,16	2,33
Raio da partícula (cm)	0,0125	

A Figura 29 mostra as curvas de ruptura obtidas com o modelo proposto durante o procedimento de estimação de parâmetros para as corridas (a) Caso 1 e (b) Caso 2, bem como as curvas de ruptura experimentais utilizadas neste procedimento.

Na Tabela 23 estão os valores estimados e as informações estatísticas dos parâmetros adimensionais Pe , e , k_A e k_R , relacionados com o coeficiente de difusão axial, a quantidade máxima de sítios reativos e as constantes cinéticas de adsorção e reação química, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 29. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com os parâmetros otimizados, para (a) o Caso 1 e (b) o Caso 2.

Tabela 23. Valores dos parâmetros adimensionais estimados

Variável	CASO 1		CASO 2	
	Intervalo de Confiança	Significância	Intervalo de Confiança	Significância
Pe	$2363,99 \pm 1959,70$	0,98	-	-
k_R	$1741,51 \pm 482,22$	1	$417,74 \pm 52,07$	1
k_A	$3,51 \pm 0,26$	1	$23,15 \pm 2,31$	1
e	$3,32 \times 10^{-7} \pm 1,99 \times 10^{-7}$	1	$6,11 \times 10^{-7} \pm 1,83 \times 10^{-7}$	1

O valor elevado e o vasto intervalo de confiança para o número de Peclet (Pe) mostram que a difusão axial no leito não é importante para o processo nestas condições experimentais. Quanto às informações estatísticas, o intervalo de confiança mostra a faixa de erro em que cada parâmetro se encontra e a significância representa a qualidade estatística destes parâmetros. Os valores próximos a um confirmam a elevada qualidade do modelo proposto. Similarmente, os valores do coeficiente de determinação e da significância, contidos na Tabela 24, comprovam a elevada qualidade das predições (valor igual ou muito próximo de um).

Tabela 24. Informações estatísticas da predição

	CASO 1	CASO 2
Coeficiente de determinação (R^2)		0,99
Significância		1

A Tabela 25 apresenta os parâmetros dimensionais correspondentes a cada parâmetro adimensional, os quais foram usados nas simulações posteriores. A partir dos resultados da simulação, fica evidente que a inserção de um termo da reação química para o modelo é determinante para explicar a remoção mercúrio e sua fixação pelos adsorventes em questão. No entanto, é ainda importante investigar se as simulações realizadas com o modelo proposto geram resultados coerentes para os perfis das variáveis independentes.

Tabela 25. Valores dos parâmetros dimensionais correspondentes

VARIÁVEL	CASO 1	CASO 2
D_{ax} ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	1,28	0,64
K_A (h^{-1})	$1,06 \times 10^4$	$1,41 \times 10^5$
K_R ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$3,64 \times 10^9$	$2,45 \times 10^9$
S_{\max} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,0014	0,0010

O modelo proposto com os parâmetros otimizados do Caso 1 foram utilizados para investigar os perfis das variáveis dependentes ao longo do leito e na partícula do adsorvente. A Figura 30 (a) mostra os resultados do modelo para o perfil de concentração de Hg na fase fluida (y) ao longo do leito. Os perfis de concentração de Hg nos poros e no sólido em um ponto próximo ao centro da partícula são mostrados nas Figuras 30 (b) e (d).

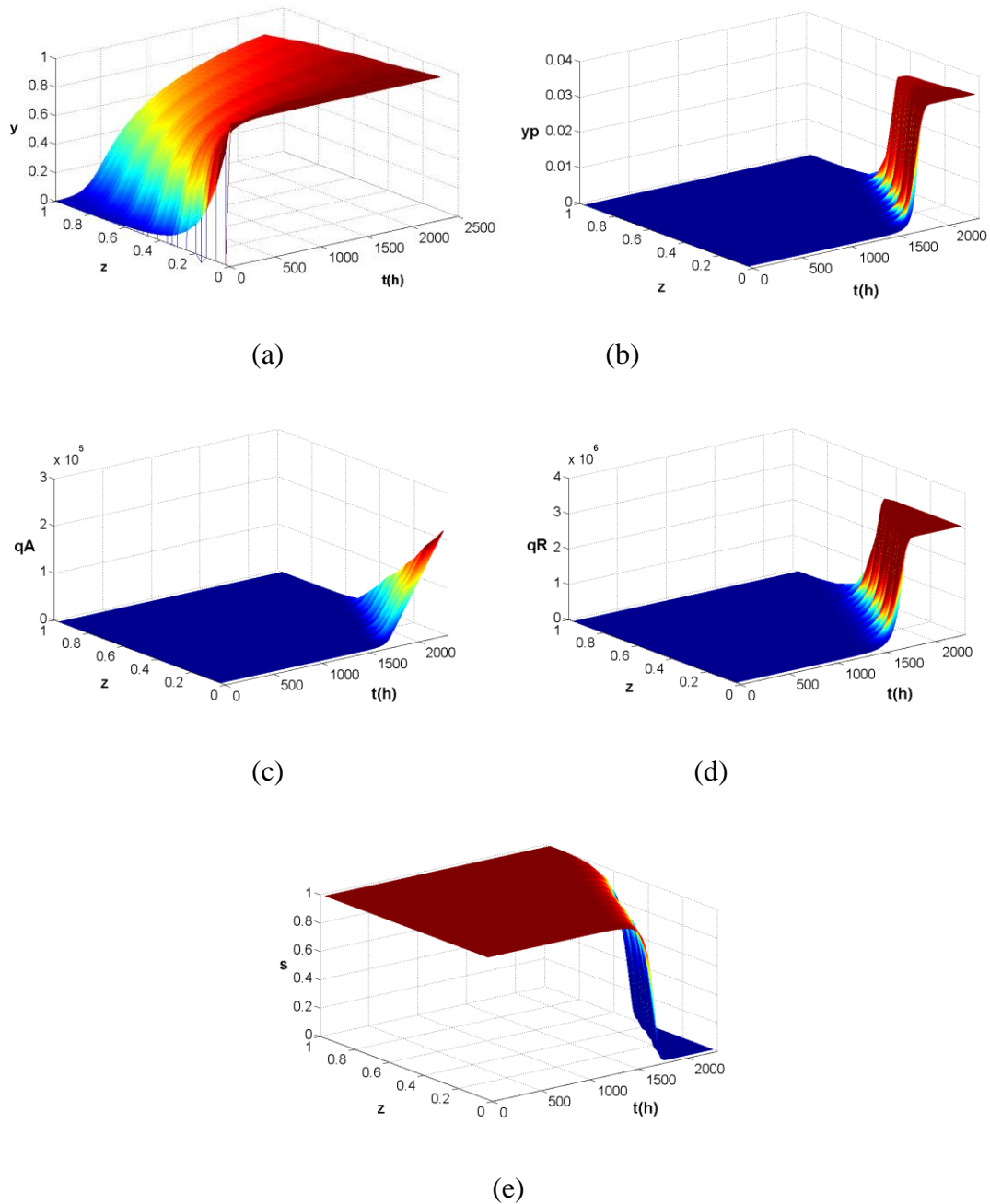


Figura 30. Perfis das variáveis dependentes ao longo do leito. (a) concentração de Hg na fase fluida. Próximo ao centro da partícula: (b) concentração de Hg nos poros, Hg removido (c) por adsorção e (d) por reação química, (e) concentração de sítios reativos livres em fase sólida.

A Figura 30 (a) mostra que, inicialmente, a concentração de Hg na fase fluida é zero e aumenta com o tempo. Esta concentração aumenta rapidamente na entrada do leito devido ao degrau aplicado na concentração de Hg no tempo inicial. Este efeito é atenuado pelo efeito difusivo dentro das partículas e não é notado no perfil de concentração nos poros próximo ao centro da partícula, conforme a Figura 30 (b).

As Figuras 30 (c) e (d) representam o mercúrio fixado no sólido através do processo de adsorção (q_A) e por reação química (q_R), respectivamente. Uma vez que a captura de mercúrio é limitada pelo processo de difusão no interior dos poros das partículas de adsorvente, estas concentrações em um ponto próximo do centro da partícula são próximas a zero em grande parte do tempo de simulação

Os resultados correspondentes para a concentração de sítios livres para a reação química estão na Figura 30 (e); esta concentração decresce conforme estes sítios são ocupados com mercúrio. É importante notar que, em posições próximas à saída do leito, os sítios são completamente preenchidos em tempos muito longos, não obstante estarem sendo avaliados sítios próximos ao centro das partículas. Entretanto, ainda há muitos sítios (adsorptivos e reativos) desocupados, para a maioria do leito, representando a elevada capacidade de remoção de Hg do adsorvente avaliado.

Os perfis da concentração de Hg nos poros e da concentração de Hg capturado por adsorção e reação química ao longo da coordenada radial são mostrados nas Figuras 31 (a), (b) e (c).

Todos estes perfis foram obtidos em um ponto próximo à saída do leito e a coordenada radial está normalizada pelo raio da partícula. O perfil de concentração de sítios reativos livres para a mesma localização do leito é mostrado na Figura 31 (d). Observa-se nestas figuras que, em tempos iniciais, a concentração de Hg dentro das partículas é próxima a zero e todos os sítios reativos estão disponíveis. Nas Figuras 31 (b) e (c), observa-se que a quantidade de mercúrio capturado aumenta à medida que o Hg difunde para o interior dos poros [Figura 31 (a)].

Em tempos muito longos ($t = 2300h$), ainda existem muitos sítios reativos disponíveis [Figura 31 (c)], mesmo perto do centro da partícula (valores de R/R_p próximos de zero). Estes resultados estão de acordo com os dados experimentais, os quais mostram que a saturação não foi alcançada no tempo de simulação observado. A Figura 31 (b) mostra uma disponibilidade ainda maior dos sítios de adsorção, uma vez que uma pequena parte deles está preenchida por Hg na escala de tempo observada.

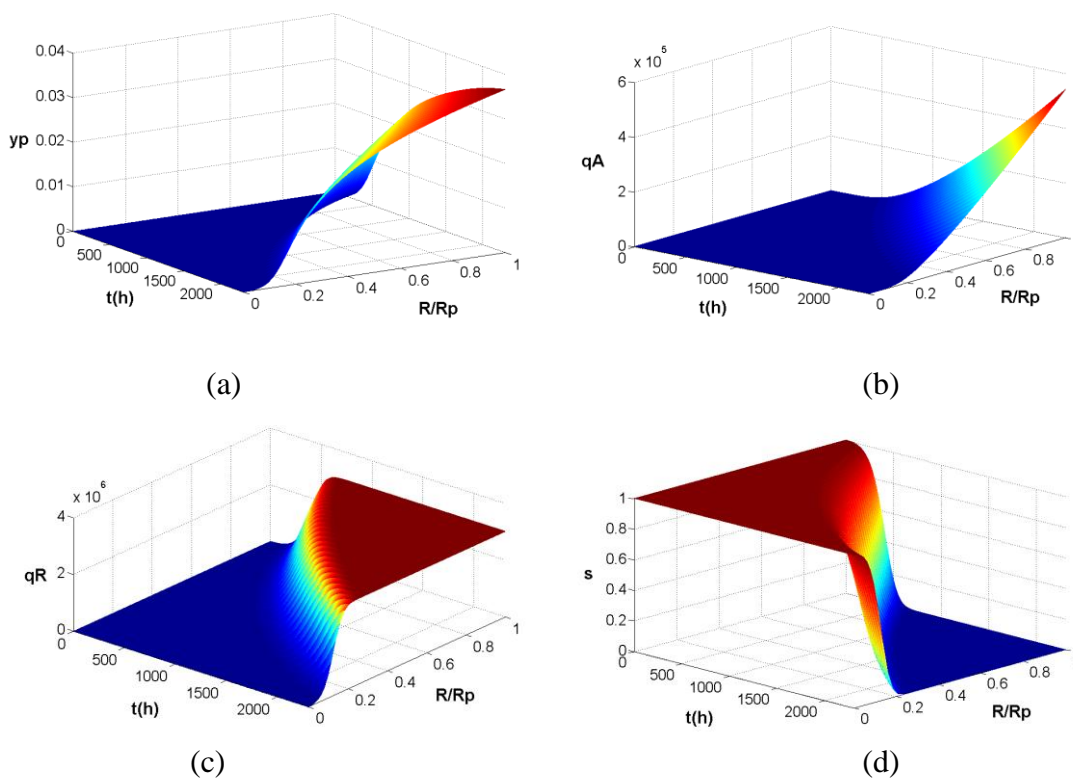


Figura 31. Perfis das variáveis dependentes dentro das partículas em um ponto próximo à saída do leito: concentração de Hg nos poros (a), mercúrio removido por adsorção (a) e reação química (b), concentração de sítios reativos livres em fase sólida (e).

4.6 Conclusões parciais

Um modelo fenomenológico baseado em modelos clássicos de adsorção em leito fixo foi proposto para descrever o processo de remoção de Hg^0 utilizando os adsorventes Cu_xS_y /hidroxiapatita. Os mecanismos considerados incluíram difusão axial no leito, difusão intrapartícula, adsorção em sítios ativos simples pertencentes à estrutura da HAp e reação química entre o Hg^0 e partículas segregadas de Cu_xS_y . O modelo foi implementado no *software* EMSO e a solução numérica foi realizada pelo método das aproximações polinomiais. Curvas de ruptura experimentais foram utilizadas na estimação dos parâmetros desconhecidos do modelo proposto.

Apesar de o modelo proposto ser promissor na descrição das curvas de ruptura experimentais, algumas lacunas ainda precisam ser preenchidas. A suposição da existência de partículas segregadas de Cu_xS_y não foi comprovada experimentalmente, uma vez que não foram observadas fases cristalinas segregadas nos resultados de caracterização físico-química (FEG-SEM e XRD). Além disso, pelos resultados da modelagem, a cinética de reação química seria mais rápida que a da adsorção.

Assim, mais informações são necessárias para adequação do modelo fenomenológico, as quais foram obtidas paralelamente a esta etapa nas outras abordagens (experimental e simulação molecular), conforme apresentado nos Capítulos 2 e 3. No Capítulo 5, estas informações serão discutidas de forma integrada para elucidação dos mecanismos envolvidos. O modelo proposto pode ser modificado de forma a incluir informações adicionais de caracterização físico-química dos adsorventes antes e após o processo de adsorção e os resultados de mobilidade do Hg na matriz cristalina da HAp. Desta forma, espera-se obter um modelo fenomenológico consistente e preditivo, capaz de descrever os dados experimentais em diferentes condições operacionais.

Capítulo 5: Discussão Geral

5.1 Introdução

A discussão isolada dos resultados obtidos nas diferentes abordagens (experimental, simulação molecular e modelagem fenomenológica) deixa algumas lacunas no que diz respeito aos mecanismos de remoção do Hg. Neste capítulo, os resultados são discutidos de forma integrada visando à compreensão dos mecanismos envolvidos no processo.

5.2 Comparação entre os modelos fenomenológicos

A estrutura do modelo proposto no trabalho de mestrado da presente autora (Modelo 1) (CAMARGO, 2013a, CAMARGO *et al.*, 2014a) foi comparada à do modelo proposto no presente trabalho (Modelo 2). As equações constituintes de ambos encontram-se resumidas na Tabela 26.

Em suma, C e Q são as concentrações de Hg no fluido e na fase sólida (para o Modelo 1, utilizou-se a concentração média no sólido \bar{Q}); z e r são as coordenadas axial do leito e radial da partícula (para o Modelo 2, a mudança de variável $u = r^2$ é utilizada para facilitar a solução numérica) e t é o tempo; os parâmetros v , ε , R_p e D_p são a velocidade intersticial da corrente gasosa, a porosidade do leito, o raio das partículas e o coeficiente de difusão no interior da partícula, respectivamente; K_A e K_R são a constante de equilíbrio da isoterma de adsorção e a velocidade específica da reação química, respectivamente. Para o Modelo 1, as variáveis Q_{RQ} e Q_{Rp} representam a quantidade de Hg envolvida na reação química e a concentração de Hg na fase adsorvida na superfície da partícula e o parâmetro Q_{RQm} é a capacidade de fixação máxima do sólido. No Modelo 2, as variáveis C_p e S são a concentração de Hg nos poros e a concentração de sítios reativos, respectivamente; e os parâmetros D_L , A_s , ε_p são a difusividade no leito, a área superficial e a porosidade da partícula, respectivamente.

Tabela 26. Balanços de material para os modelos fenomenológicos propostos

	Modelo 1	Modelo 2
	<p>Balanço de Hg ao longo do leito:</p> $\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial Q_{RQ}}{\partial t} = 0$	<p>Balanço de Hg ao longo do leito</p> $\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p D_p A_s \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big _{r=R_p}$
Balanço Macroscópico	<p>Condições de Contorno:</p> $C _{z=0} = C_o$ $\frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$	<p>Condições de Contorno:</p> $C(t,0) - \frac{D_{ax}}{v} \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big _{z=0} = C_f(t)$ $\frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$
	<p>Balanço de Hg nos poros e no sólido</p> $\frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} = \frac{15 D_p}{R_p^2} (Q_{Rp} - \bar{Q}) - \frac{\partial Q_{RQ}}{\partial t}$ $\frac{\partial Q_{RQ}}{\partial t} = K_R (Q_{RQm} - Q_{RQ}) \bar{Q}$	<p>Balanço de Hg nos poros e no sólido</p> $\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left[4u \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial u^2} \right) + 6 \left(\frac{\partial C_p}{\partial u} \right) \right]$ $\frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p} \right) (K_A C_p + K_R S C_p)$ $\frac{\partial S}{\partial t} = -\varepsilon_p (K_R E S C_p)$
Balanço Macroscópico	<p>Condições de contorno:</p> $\frac{\partial Q}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$ $Q_{Rp}(z,t) = K_A C$	<p>Condições de Contorno:</p> $\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big _{u=0} = 0$ $C_p \Big _{u=R_p^2} = C$
Condições Iniciais	$C(0,z) = 0 \quad \bar{Q}(0,z) = 0$ $Q_{RQ}(0,z) = 0$	$C(0,z) = 0 \quad C_p(0,z,u) = 0$ $Q(0,z,u) = 0 \quad S(0,z,u) = S_{max}$

Para reduzir o número de parâmetros e dar mais estabilidade numérica, os modelos foram adimensionados, conforme as definições da Tabela 27, assumindo as formas mostradas na Tabela 28.

Tabela 27. Definição das variáveis adimensionais dos Modelos 1 e 2

Variável	Variáveis/ Fenômenos Relacionados	Modelo 1	Modelo 2
τ	Tempo	$\frac{15Dt}{Rp^2}$	$\frac{vt}{L}$
ζ	Coordenada axial	$\frac{Z}{L}$	$\frac{Z}{L}$
x	Coordenada radial	-	$\frac{u}{R_p^2}$
y	Concentração de Hg na fase fluida	$\frac{C}{C_o}$	$\frac{C}{C_o}$
y_p	Concentração de Hg nos poros	-	$\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varepsilon_p}{C_o}\right) C_p$
q	Concentração de Hg em fase sólida	$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon C_o}\right) \bar{Q}$	$\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1-\varepsilon_p}{C_o}\right) Q$
e	Quantidade máxima de sítios reativos	$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon C_o}\right) Q_{RQm}$	$\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{C_o}{S_{\max}}\right) E$
s	Concentração de sítios reativos	$\frac{(Q_{RQm} - Q_{RQ})}{Q_{RQm}}$	$\frac{S}{S_{\max}}$
F	Porosidades (leito/ partícula)	-	$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \varepsilon_p}$
σ	-	10^6	-
Pe	Advecção/Difusão axial	-	$\frac{Lv}{D_{ax}}$
η	Difusão na partícula/Advecção	$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\nu Rp^2}{15DL}\right)$	$\frac{D_p L}{R_p^2 \nu}$
k_A	Adsorção	$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) K_A$	$\frac{K_A L}{v}$
k_R	Reação química	$\frac{K_R Rp^2 q_{RQm}}{15D}$	$\frac{K_R S_{\max} L}{v}$

Neste formato, ζ , x e τ são as variáveis adimensionais independentes que representam a coordenada axial do leito, a coordenada radial da partícula e o tempo, respectivamente; y , y_p e q são as variáveis adimensionais dependentes, correspondentes à concentração de Hg no leito, nos poros e na fase sólida; S é a variável dependente que representa a concentração de sítios disponíveis para fixação de Hg. Os parâmetros adimensionais k_A e k_R estão relacionados aos fenômenos de adsorção e reação química, respectivamente; Pe é o número de Peclet, η relaciona os fenômenos de difusão na partícula e advecção no leito e a variável e está relacionada à estequiometria suposta para S/Hg.

Tabela 28. Modelos fenomenológicos 1 e 2 na forma adimensional

	Modelo 1	Modelo 2
	Balanço de Hg ao longo do leito:	Balanço de Hg ao longo do leito
	$\frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \tau} \right) + \eta \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) + k_A \cdot y - q = 0$	$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} = -6\eta \frac{\partial y_p}{\partial x} \Big _{x=1}$
Balanço	Condição de Contorno:	Condições de Contorno:
Macroscópico	$y _{z=0} = 1$	$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial y(\tau, \zeta)}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=0} = [1 - y(\tau, 0)]$
		$\frac{\partial y(\tau, \zeta)}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=1} = 0$
	Balanço de Hg no sólido	Balanço de Hg no sólido
	$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_A \cdot y - q - k_R \cdot q \cdot s$	$\frac{\partial y_p}{\partial \tau} + \frac{\partial q}{\partial \tau} = \eta \left[4x \left(\frac{\partial^2 y_p}{\partial x^2} \right) + 6 \left(\frac{\partial y_p}{\partial x} \right) \right]$
Balanço	$\frac{\partial s}{\partial \tau} = -\frac{k_R \cdot q \cdot s}{e}$	$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_A \cdot y_p + k_R \cdot s \cdot y_p$
Macroscópico		$\frac{\partial s}{\partial \tau} = -k_R \cdot e \cdot s \cdot y_p$
		Condição de Contorno: $y_p = y _{x=1}$
Condições	$y(0, z) = 0$	$y(0, z) = 0$
Iniciais	$q(0, z) = 0$	$y_p(0, z, x) = 0$
	$s(0, z) = 1$	$q(0, z, x) = 0$
		$s(0, z, x) = 1$

A Tabela 29 mostra um resumo das hipóteses e o método numérico utilizado na solução numérica. A isoterma linear foi considerada em ambos os modelos. É importante ressaltar que as partículas consideradas em cada um dos modelos são conceitualmente diferentes: enquanto que no Modelo 1 a partícula é o cristalito e a difusão intraparticular ocorreria nos canais da estrutura cristalina da HAp, no Modelo 2 a partícula é uma ordem de grandeza maior, formada por um grande número de cristalitos entre os quais o Hg é transportado através de mesoporos

Tabela 29. Características dos modelos e métodos de solução

MODELO	FLUXO	FENÔMENOS	MÉTODO DE SOLUÇÃO	SOFTWARE
1	Sem dispersão	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção na superfície externa da partícula esférica - Difusão nos microporos cristalinos - Reação química irreversível de 1ª ordem (Hg-sólido) 	<ul style="list-style-type: none"> - Leito: diferenças finitas - Partícula: simplificação de perfil de concentração parabólico - Otimização: PSO + Método de Newton 	Matlab
2	Dispersão axial	<ul style="list-style-type: none"> - Difusão nos macroporos da partícula esférica - Adsorção no interior da partícula mesoporosa - Reação química de 1ª ordem irreversível (Hg-sítio de fixação) 	<ul style="list-style-type: none"> - Leito e partícula: aproximações polinomiais - Otimização: Método dos poliedros flexíveis 	EMSO

5.3 Discussão dos mecanismos de remoção de Hg

Uma das hipóteses consideradas no Modelo 1 (dissertação de mestrado) foi a migração do Hg para o interior da matriz cristalina do adsorvente por difusão e reação química nos sítios ativos dispersos nesta estrutura. As informações experimentais confirmaram a possibilidade de existência destes sítios ativos pertencentes à matriz, uma vez que o cobre (Cu^{2+}) foi incorporado a esta estrutura, preenchendo vacâncias ou substituindo íons nos sítios de cálcio (Ca^{2+}).

Para verificação desta hipótese, uma investigação em nível atômico foi conduzida, inicialmente com o estudo minucioso da estrutura cristalina da HAp, na qual se supunha a ocorrência do mecanismo de difusão. Os resultados do refinamento de Rietveld (Capítulo 2) permitiram uma visualização detalhada desta estrutura, cujo plano xy está representado na Figura 32. Nesta figura está indicado, além da célula unitária, o canal formado por seis átomos de Ca^{2+} do tipo 2 (Ca2) coordenados. Com diâmetro de cerca de 3\AA , este é o canal com maior diâmetro presente na matriz da HAp.

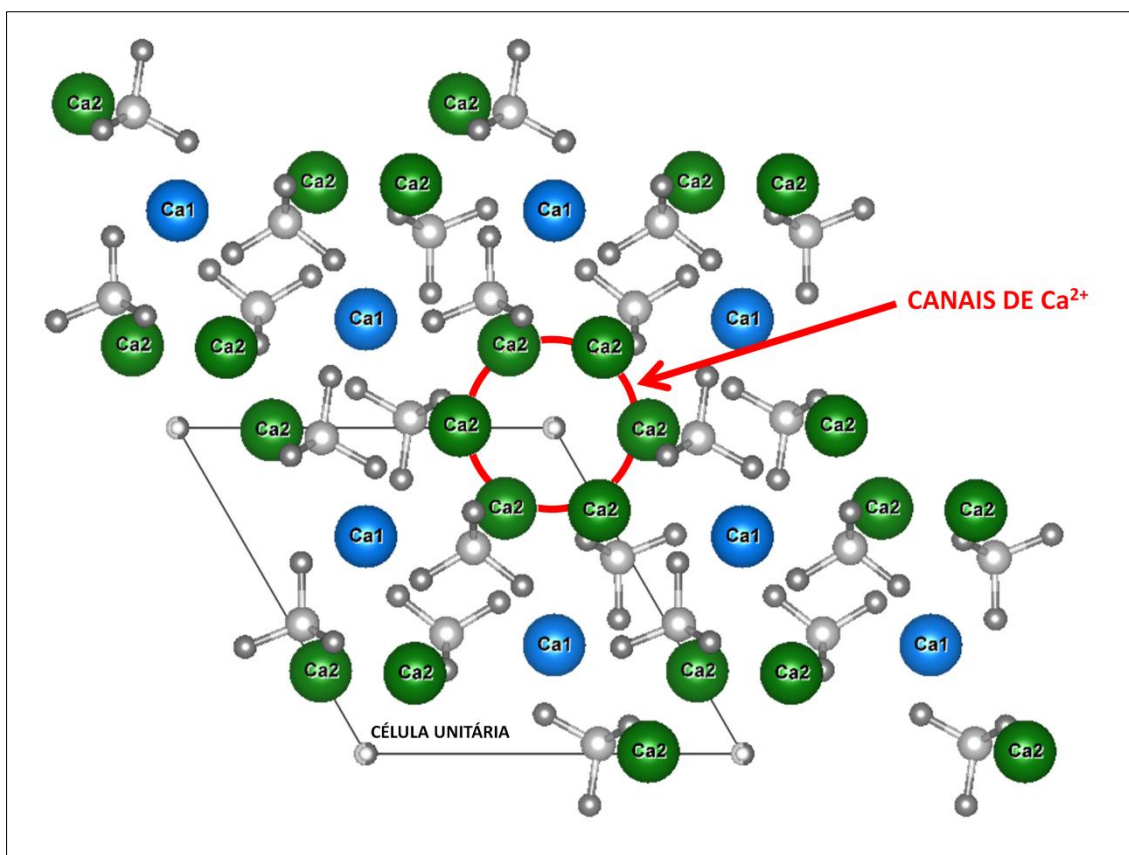


Figura 32. Projeção do plano xy da estrutura da HAp com indicação dos canais dos sítios Ca2.

Com tamanho comparável ao diâmetro do canal de Ca^{2+} (parâmetro σ de Lennard-Jones de 2,969 Å), a mobilidade do Hg na estrutura de HAp estequiométrica já era esperada como muito baixa. No entanto, conforme discutido na Seção 3.3.1, o balanço de cargas de HAp não estequiométricas (com vacâncias nos sítios de Ca^{2+}) é mantido pela perda de igual número de íons $(\text{OH})^-$ próximos. Ou seja, na região onde há vacâncias de sítios Ca^{2+} , há também vacâncias nos sítios $(\text{OH})^-$, alargando os canais por onde moléculas pequenas poderiam difundir.

Assim, simulações de dinâmica molecular foram realizadas (Capítulo 3) em caixas de simulação de 4 x 4 x 6 células unitárias, uma pequena parte do cristalito, o qual é composto de 16 x 16 x 58 células unitárias. É importante ressaltar a metodologia utilizada na comparação de dados de experimentais e calculados de XRD, a qual deu maior confiança às informações obtidas via simulação molecular. Contudo, os resultados das simulações de dinâmica molecular mostraram que a mobilidade do Hg^0 na estrutura da HAp é muito baixa, mesmo com a inclusão das vacâncias observadas experimentalmente.

Por outro lado, os resultados experimentais (análise de fisissorção de N_2 a 77K) (Capítulo 2) permitiram a caracterização do adsorvente como um material mesoporoso, característica textural descrita de forma acertada pelo modelo fenomenológico proposto no presente trabalho. A hipótese de partículas segregadas de Cu_xS_y utilizada na concepção deste modelo, no entanto, não foi comprovada experimentalmente. Os átomos de enxofre estão dispersos no adsorvente (imagens de FEG-SEM/EDS) e nenhuma fase adicional à HAp foi observada (dados de XRD). Estes resultados indicaram a necessidade de adaptação do modelo com inclusão de informações experimentais adicionais.

De uma forma resumida, o estudo experimental mostrou que o adsorvente é constituído de cristalitos com formato de elipsoides (imagens de FEG/SEM), com tamanho característico de 15 e 40 nm (refinamento de Rietveld). Estes cristalitos estão agrupados formando grânulos esféricos, de tamanho aproximado de 20 μm (imagens de FEG-SEM). O pó constituído destes grânulos foi prensado e a pastilha formada foi, posteriormente, quebrada. As partes com tamanho em torno de 125 μm foram denominadas “pellets”, os quais foram utilizados para formar o leito fixo de adsorvente. De acordo com estas informações, a configuração do leito de adsorvente utilizado para remoção do Hg pode ser representada conforme a Figura 33.

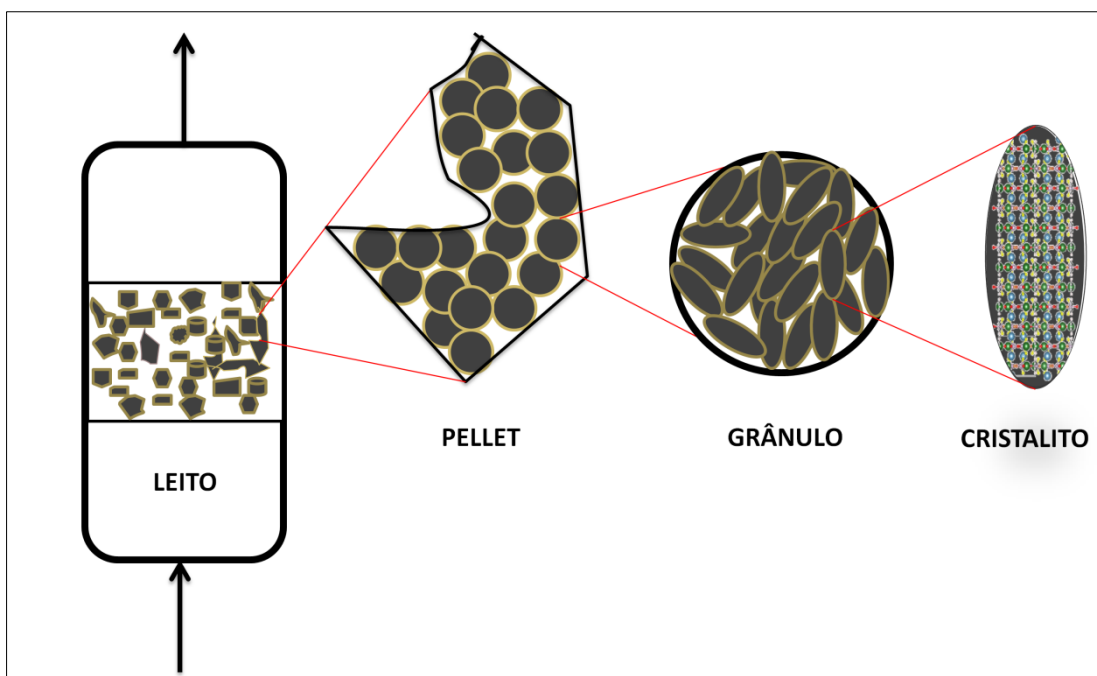


Figura 33. Representação esquemática da configuração do leito de adsorvente.

5.4 Adaptação do modelo fenomenológico

De acordo com os resultados de simulação molecular, o Hg não tem mobilidade significativa na matriz sólida da HAp, ou seja, no interior do cristalito. Desta forma, diferentemente do mecanismo proposto no Modelo 1, os sítios ativos estão localizados na superfície externa destes cristalitos que compõe os grânulos do adsorvente, ou seja, nos mesoporos do adsorvente.

Os mecanismos considerados no Modelo 2 estão de acordo com esta configuração, com exceção da hipótese de existência de uma fase segregada de sulfeto de cobre. Esta hipótese não foi confirmada com resultados experimentais, uma vez que o enxofre se apresentou disperso no adsorvente conforme resultados de FEG-SEM/EDS e nenhuma fase adicional à HAp foi observada nos resultados do refinamento de Rietveld. Assim, o modelo foi modificado, suprimindo-se o termo referente à reação química entre Hg e as partículas segregadas.

Neste novo modelo (Modelo 3), as hipóteses referentes ao transporte de massa no leito e na partícula foram mantidas, em relação às do Modelo 2. Baseado nas evidências experimentais (perfil de dessorção do Hg no adsorvente exaurido e formato da curva de ruptura), a hipótese de ocorrência de dois mecanismos diferentes de captura de Hg também foi mantida. Os termos, no entanto, foram descritos de outra forma: como ocorre a formação do composto estável de HgS (dados de XRD), os termos

deixaram de ser tratados como um equilíbrio de adsorção/dessorção (isoterma de adsorção). Desta forma, o termo de acúmulo no sólido passou a ser descrito conforme a Equação 76, em que K_1 e K_2 são as velocidades específicas de quimissorção entre o Hg^0 e os sítios ativos do tipo 1 (S_1) e 2 (S_2), respectivamente.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) (K_1 S_1 C_p + K_2 S_2 C_p) \quad (76)$$

As taxas de consumo de S_1 e S_2 são dadas pelas Equações 77 e 78, respectivamente, em que E_1 e E_2 são as relações estequiométricas Hg/S (gHg/gS) dos sítios do tipo 1 e 2, respectivamente.

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = -\varepsilon_p (K_1 E_1 S_1 C_p) \quad (77)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = -\varepsilon_p (K_2 E_2 S_2 C_p) \quad (78)$$

Duas condições iniciais são agora necessárias para as variáveis referentes à concentração de sítios ativos, as quais estão descritas nas Equações 79 e 80, em que $S_{\max,1}$ e $S_{\max,2}$ são as concentrações máximas de sítios do tipo 1 e 2, respectivamente.

$$S_1(0, z, u) = S_{\max,1} \quad 0 \leq z \leq L \quad (79)$$

$$S_2(0, z, u) = S_{\max,2} \quad 0 \leq z \leq L \quad (80)$$

Os parâmetros e as variáveis adimensionais das Equações 81 a 86 foram definidos:

$$k_1 = \frac{K_1 S_{\max,1} L}{v} \quad (81)$$

$$k_2 = \frac{K_2 S_{\max,2} L}{v} \quad (82)$$

$$e_1 = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{C_o}{S_{\max,1}} \right) E_1 \quad (83)$$

$$e_2 = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{C_o}{S_{\max,2}} \right) E_2 \quad (84)$$

$$s_1 = \frac{S_1}{S_{\max,1}} \quad (85)$$

$$s_2 = \frac{S_2}{S_{\max,2}} \quad (86)$$

Assim, na forma adimensional, as Equações 76 a 78 podem ser descritas conforme as Equações 87 a 89.

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_1 s_1 y_p + k_2 s_2 y_p \quad (87)$$

$$\frac{\partial s_1}{\partial \tau} = -k_1 e_1 s_1 y_p \quad (88)$$

$$\frac{\partial s_2}{\partial \tau} = -k_2 e_2 s_2 y_p \quad (89)$$

As Equações 90 e 91 são as condições iniciais das variáveis referentes às concentrações disponíveis de sítios ativos.

$$s_1(\tau, \zeta, x) = 1 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (90)$$

$$s_2(\tau, \zeta, x) = 1 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (91)$$

Assim, o Modelo 3 é constituído, na sua forma adimensional, pelas Equações 65 a 69 (Seção 4.3.2) e 83 a 85, com as condições iniciais dadas pelas Equações 72, 73, 78 e 87.

5.5 Discussão dos parâmetros do modelo

Na Tabela 30 estão resumidas as condições operacionais das corridas de adsorção em leito fixo, cujas curvas de ruptura foram utilizadas para obtenção dos resultados de simulação com o Modelo 3, estimação e validação dos parâmetros deste modelo. A Tabela 30 também inclui os valores dos parâmetros calculados, alguns dos quais são diferentes daqueles descritos na Tabela 22 (Seção 4.5), pois na presente seção foram consideradas as novas informações experimentais obtidas e discutidas neste trabalho.

Tabela 30. Condições operacionais das corridas de adsorção em leito fixo utilizadas na validação do Modelo 3 (dois tipos de sítios ativos)

CONDIÇÕES	CORRIDA			
	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
Sólido base	HAp			
Método de preparação	Coprecipitação		Troca iônica	
Teor de cobre (%)	2,1		5,4	4,8
Massa de adsorvente (mg)	530,3	251,9	250,0	500,5
Comprimento do leito (cm)	1,25	0,5	0,5	1,0
Temperatura do reator (°C)	28			
Diâmetro do leito (cm)	0,5			
Vazão de gás (mL.min ⁻¹)	30			
Tipo de gás	N ₂		CH ₄	
Concentração de Hg ⁰ (ng.mL ⁻¹)	9,46	8,96	12,5	11,2
Massa específica da partícula (g.cm ⁻³)	2,61			
Massa específica do pó (g.cm ⁻³)	0,57			
Massa específica do leito (g.cm ⁻³)	0,54	0,64		
Volume de poros (BJH) (cm ³ .g ⁻¹)	0,57			
Coefficiente de difusão intrapartícula (cm ² .h ⁻¹)	1,16			
Porosidade da partícula	0,32			
Raio da partícula (µm)	20			
Porosidade total	0,79	0,75		
Porosidade do leito	0,47	0,43		

Dentre os valores corrigidos destacam-se a massa específica do leito (valores mais precisos de massa de adsorvente e comprimento do leito foram utilizados) e a massa específica do pó (utilizou-se a densidade do pó após o seu empacotamento - *tapped density*). A porosidade do leito foi calculada a partir da porosidade total, calculada pela Equação 48 (Seção 4.3.1) (relação entre a massa específica do leito e a massa específica da partícula, obtida por picnometria), descontando a porosidade da partícula. Esta última foi obtida pela relação entre o volume específico poroso, obtido pelo método BJH (dados de fisissorção de N₂) e o volume específico total do sólido (obtido por picnometria). A partir da nova concepção de configuração de leito,

observou-se também que o tamanho de partícula correto a ser utilizado se refere ao tamanho do grânulo e não o tamanho do pellet, conforme havia sido considerado nos cálculos anteriores. Para o valor de raio da partícula, foi utilizado um valor médio estimado a partir das imagens de FEG-SEM.

5.6 Resultados obtidos após adaptação do modelo

Nesta seção estão descritos e discutidos os resultados obtidos com o Modelo 3 (dois tipos de sítio), utilizando-se a mesma estratégia numérica descrita na Seção 4.4. As curvas experimentais obtidas nas corridas C-n1 e C-m1 foram utilizadas na estimação dos parâmetros, validados com as informações das corridas C-n2 e C-m2. O algoritmo utilizado para obtenção das curvas de ruptura calculadas pode ser encontrado no Apêndice C, para a corrida C-n1. Os resultados são comparados nas Figuras 34 e 35, nas quais fica evidente a semelhança entre os dados experimentais e calculados.

Os dados experimentais das Figuras 34 e 35 incluem os erros experimentais, os quais não haviam sido considerados nos estudos anteriores. Como os dados experimentais são referentes à dinâmica de adsorção, três medidas realizadas consecutivamente foram consideradas réplicas. Esta hipótese foi considerada razoável, sabendo-se que estas medidas eram realizadas em tempos muito pequenos (30 minutos) em relação ao tempo de duração dos testes (28 a 95 dias).

As incertezas foram calculadas a partir do desvio padrão das amostragens, utilizando a distribuição “t” de Student, para 95% de confiança. De acordo com essa distribuição, a média verdadeira se encontra no intervalo de confiança dado pela Equação 92. Nesta equação, \bar{x} é a média amostral, μ é a média verdadeira, s é o desvio padrão e N é o número de amostragens. O valor de t é obtido da distribuição “t” de Student, para $N-1$ graus de liberdade.

$$\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (92)$$

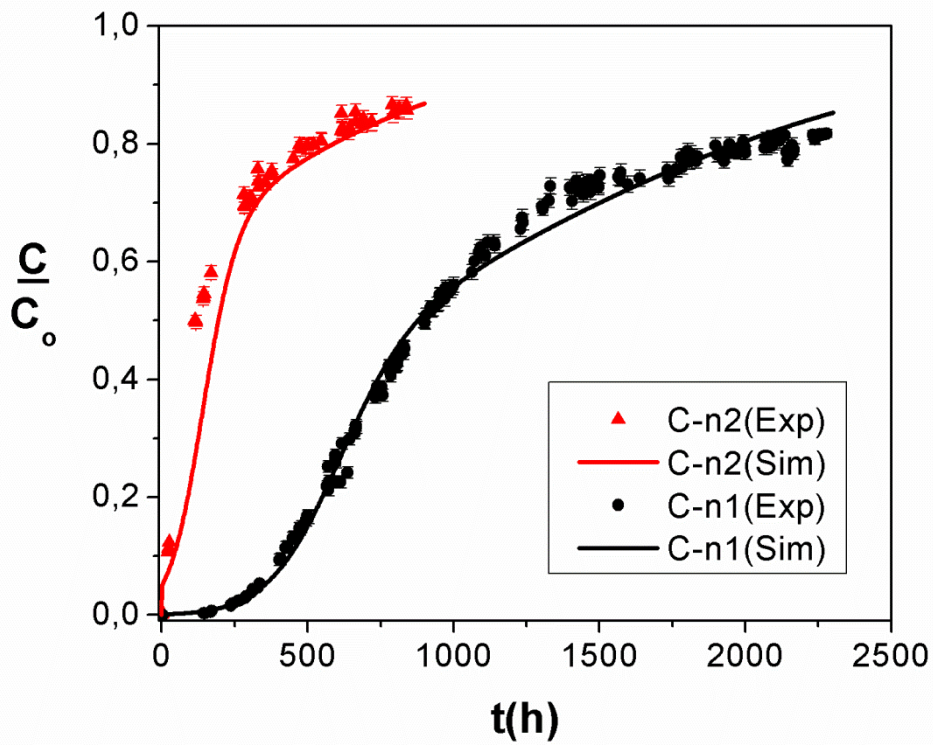


Figura 34. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio) para as corridas com nitrogênio (C-n1 e C-n2).

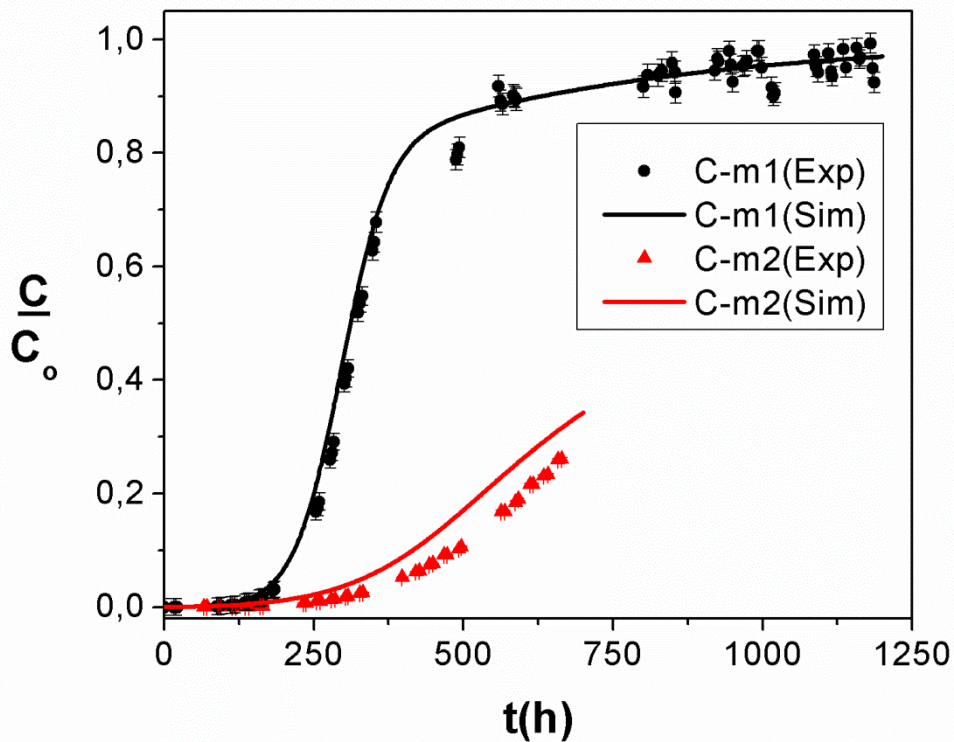


Figura 35. Curvas de ruptura experimentais e calculadas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio) para as corridas com metano (C-m1 e C-m2).

Os valores de desvio padrão também foram utilizados para o cálculo do intervalo de confiança dos parâmetros da Tabela 31. É importante ressaltar que, para as corridas C-n1 e C-n2, os parâmetros foram estimados a partir dos dados experimentais de uma das curvas de ruptura (a mais longa), os quais foram utilizados para descrever a outra curva. Para as corridas C-m1 e C-m2, os parâmetros de concentração máxima de sítios ativos disponíveis foram estimados separadamente, visto que as preparações dos adsorventes foram independentes. De qualquer forma, os parâmetros referentes ao coeficiente de difusão axial no leito e às velocidades específicas foram os mesmos das corridas C-n1 e C-n2.

Tabela 31. Valores dos parâmetros estimados para o Modelo 3 (dois tipos de sítio)

PARÂMETRO	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
D_{ax} (cm ² .h ⁻¹)			1,0578±0,1304	
K_1 (cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹)			7453,1±293,9	
K_2 (cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹)			527,16±24,10	
$S_{max,1}$ (g.cm ⁻³)	0,0024±0,0001		0,0073±0,0003	0,0028±0,0001
$S_{max,2}$ (g.cm ⁻³)	0,0058±0,0004		0,0035±0,0003	0,0115±0,0006

As matrizes de correlação mostradas nas Tabelas 32, 33 e 34 indicam que os parâmetros estimados estão correlacionados, especialmente os parâmetros $S_{max,1}$ e K_2 para as corridas C-n1 e C-n2 e os parâmetros $S_{max,1}$ e $S_{max,2}$ para a corrida C-m2. Uma elevada correlação (valores próximos de 1 ou -1) indica que o intervalo de confiança de um parâmetro é dependente do outro, dificultando a análise dos resultados.

Tabela 32. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para as corridas C-n1 e C-n2

$$\begin{pmatrix}
 & D_{ax} & K_1 & K_2 & S_{max,1} & S_{max,2} \\
 D_{ax} & 1 & -0,2972 & -0,6002 & -0,4811 & 0,4733 \\
 K_1 & & 1 & 0,5445 & 0,7219 & -0,4935 \\
 K_2 & & & 1 & 0,9434 & -0,2951 \\
 S_{max,1} & & & & 1 & -0,4091 \\
 S_{max,2} & & & & & 1
 \end{pmatrix}$$

Tabela 33. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para a corrida C-m1

$$\begin{pmatrix} & S_{\max,1} & S_{\max,2} \\ S_{\max,1} & 1 & -0,4155 \\ S_{\max,2} & & 1 \end{pmatrix}$$

Tabela 34. Matriz de correlação dos parâmetros estimados para a corrida C-m2

$$\begin{pmatrix} & S_{\max,1} & S_{\max,2} \\ S_{\max,1} & 1 & -0,9569 \\ S_{\max,2} & & 1 \end{pmatrix}$$

Apesar da elevada correlação de alguns parâmetros, as pequenas faixas de erros (Tabela 31) e o valor de um para o grau de significância de todos os parâmetros, bem como os elevados valores dos coeficientes de determinação (R^2) (Tabela 35), comprovam a elevada qualidade estatística das predições.

Tabela 35. Coeficientes de determinação (R^2) das predições

	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9893		0,9949	0,9967

De acordo com o mecanismo proposto e os valores dos parâmetros estimados da Tabela 31, alguns pontos podem ser ressaltados:

- ✓ A difusão axial no leito é negligenciável, pois o número de Peclet, calculado a partir do coeficiente de difusão axial Tabela 31 é alto ($Pe > 200$);
- ✓ A afinidade do Hg^0 com os sítios ativos do tipo 1 é maior que com os sítios ativos do tipo 2, uma vez que $K_1 > K_2$;
- ✓ A quantidade de sítios disponíveis é muito menor que a quantidade teórica, calculada a partir dos valores de teores de metal nos adsorventes. Por exemplo, considerando-se uma estequiometria de 2:1 para o cobre em relação ao enxofre no sulfeto (formação de Cu_2S), a quantidade de sítios ativos teórica para o adsorvente utilizado nas corridas C-n1 e C-n2 (2,1% de cobre) é de $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$.

- ✓ As variáveis envolvidas na preparação dos adsorventes tem forte influência na disponibilidade de sítios ativos. Comparando as corridas C-n1, C-n2 e C-m1, poder-se-ia afirmar que o método de coprecipitação leva à formação de maior quantidade de sítios ativos do tipo 2, enquanto que maior quantidade de sítios do tipo 1 é formada quando se utiliza o método de troca iônica. No entanto, para as corridas C-m1 e C-m2, apesar de o método de preparação ter sido o mesmo (troca iônica) e as concentrações de metal dos adsorventes serem semelhantes (5,4 e 4,8%, respectivamente), a concentração máxima de sítios é diferente. Ou seja, o efeito das variáveis nas diferentes etapas de preparação precisa de uma investigação mais aprofundada.

Após a validação do modelo, este foi utilizado para uma estimativa da capacidade máxima de remoção dos adsorventes. Na Tabela 36 estão os valores calculados para o teor de Hg nos adsorventes para 99,9% de saturação e o tempo necessário para alcançar estes valores. De uma forma geral, os resultados obtidos com o Modelo 3 mostram o elevado potencial do adsorvente para remoção do Hg⁰, também para longos tempos de adsorção. Salienta-se o fato de que este tempo (120 a 275 dias) é referente a ensaios com pequenas quantidades de adsorvente (250 a 500mg) para remoção de Hg de correntes gasosas com concentrações superiores às do gás natural.

Tabela 36. Estimativas para a capacidade máxima de remoção obtidas com o Modelo 3 (dois tipos de sítio)

CORRIDA	C-n1	C-n2	C-m1	C-m2
Tempo de corrida (dias)	275	175	120	195
Capacidade máxima de remoção (mg.g⁻¹)	39,18	25,85	34,92	50,00

Quanto à modelagem, o ponto mais importante é o fato de o Modelo 3 ser capaz de descrever os dados experimentais, mesmo com a dificuldade de calcular parâmetros experimentais. Como exemplo, pode-se mencionar o tamanho do leito, o qual valor foi medido através da camisa de água que envolve o reator de leito fixo. Este valor faz parte da definição das variáveis adimensionais e também é utilizado no cálculo da porosidade do leito. Ou seja, o erro associado à sua medição influencia diretamente nos resultados das simulações. Mesmo assim, os resultados obtidos com o Modelo 3 se mostraram coerentes e capazes de descrever diferentes curvas de ruptura de uma forma bastante razoável.

Capítulo 6: Conclusões gerais

Tendo como diferencial um estudo em múltiplas escalas, o presente trabalho pretende contribuir para a elucidação dos mecanismos de remoção do mercúrio elementar de correntes gasosas utilizando adsorventes com base em hidroxiapatitas. Durante todo o estudo, informações experimentais e de simulação (dinâmica molecular e modelagem fenomenológica) foram avaliadas de forma integrada, possibilitando uma análise mais completa do processo de adsorção.

O adsorvente Cu_xS_y /hidroxiapatita foi preparado e caracterizado como mesoporoso e com elevada dispersão da fase ativa, o que minimiza as limitações de transferência de massa e facilita a acessibilidade dos sítios ativos. Este adsorvente apresentou desempenho satisfatório na remoção de Hg^0 em experimentos de adsorção em leito fixo e elevada capacidade de fixação do Hg, característica determinante para redução dos riscos de reemissão. É importante ressaltar as dificuldades encontradas especialmente em relação às baixas concentrações de mercúrio, reforçando a preocupação em obter dados experimentais confiáveis para serem usados no estudo dos mecanismos de adsorção/sorção.

O conhecimento das propriedades físico-químicas dos adsorventes, determinadas utilizando técnicas de caracterização específicas, foi essencial para a proposição de mecanismos de remoção do Hg^0 e do modelo matemático para descrição do processo. Parâmetros cinéticos e de transporte foram determinados a partir de curvas de ruptura de adsorção experimentais. Salienta-se a longa duração das corridas de adsorção (28-95 dias), o que dificulta a obtenção de muitos dados experimentais e motiva o desenvolvimento de modelos fenomenológicos capazes de auxiliar no estudo do processo.

A utilização de dados experimentais para validação da estrutura simulada via dinâmica molecular foi um passo importante na obtenção de uma estrutura simulada representativa para o estudo de fenômenos a ela relacionados. Os resultados das simulações de dinâmica molecular indicaram a baixa mobilidade do mercúrio na matriz cristalina da hidroxiapatita. Desta forma, os estudos de modelagem fenomenológica ficaram restritos a modelos clássicos de transporte em leito fixo.

Um modelo fenomenológico foi proposto considerando os fenômenos de difusão axial no leito, difusão intrapartícula, adsorção do mercúrio no interior da partícula mesoporosa do adsorvente e reação química entre o mercúrio e partículas segregadas de Cu_xS_y . Apesar dos resultados promissores deste modelo na descrição das curvas de ruptura experimentais, experimentalmente não foram observadas partículas segregadas de Cu_xS_y . O modelo foi, então, modificado com base na suposição de existência de dois tipos de sítios ativos na área interna do sólido mesoporoso. Outras propriedades físico-químicas, tais como volume poroso, foram utilizadas para obtenção de parâmetros mais confiáveis. O modelo proposto é simples, foi validado com dados experimentais e tem poucos parâmetros estimados.

De uma forma geral, a abordagem usando a interpretação integrada dos dados experimentais e dos resultados das simulações em múltiplas escalas permitiu um profundo entendimento do adsorvente, do sistema de adsorção e dos fenômenos envolvidos na remoção de Hg^0 em adsorventes com base em hidroxiapatita.

Trabalhos e publicações

Foram publicados, no período desta tese, dois trabalhos em periódicos científicos internacionais (CAMARGO *et al.*, 2014a, 2015a) relacionados com a modelagem fenomenológica do processo. Esta abordagem foi amplamente discutida congressos nacionais e internacionais (CAMARGO *et al.*, 2013b, 2014b,d, 2015b). O estudo de simulação molecular, especialmente referente à comparação de dados de XRD da estrutura simulada com dados experimentais também foi apresentado e publicado em anais de congressos nacionais e internacionais (CAMARGO *et al.*, 2016b,c). Destaca-se ainda a participação em eventos com a apresentação e discussão dos estudos experimentais (CAMARGO *et al.*, 2014c, 2015c, 2016a).

Sugestões para trabalhos futuros

As propostas para trabalhos futuros incluem:

- ✓ **Obtenção de informações adicionais sobre a fase ativa.** O acompanhamento do consumo de H₂S durante a sulfetação e/ou a determinação do teor de enxofre nos sólidos pode ser auxiliar na quantificação dos sítios ativos para adsorção de Hg⁰;
- ✓ **Identificação das espécies de mercúrio no adsorvente usado.** O sistema de determinação de Hg nas amostras sólidas (Pyro-Lumex) pode ser adaptado de forma a permitir o controle da taxa de aquecimento para obtenção de picos de dessorção mais definidos. A comparação destes picos com padrões pode auxiliar na identificação das espécies de Hg formada durante o processo de adsorção;
- ✓ **Determinação do coeficiente de difusão intrapartícula via simulação molecular.** O transporte do H^{g0} nos canais mesoporosos do grânulo do adsorvente pode ser determinado utilizando simulação molecular em escala superior à utilizada neste trabalho, como por exemplo, simulações do tipo *coarse-grained*;
- ✓ **Scale-up do processo.** Corridas em planta piloto podem ser realizadas para dar maior confiabilidade ao modelo fenomenológico proposto. Os resultados de elevada capacidade do adsorvente para remoção e fixação do mercúrio indicam a possibilidade de utilização em um processo industrial.

Referências Bibliográficas

- ABAI, M., ATKINS, M. P., HASSAN, A., et al., 2015, “An ionic liquid process for mercury removal from natural gas”, *Dalton Transactions*, v. 44, n. 18, pp. 8617–8624.
- ABBAS, T., GONFA, G., LETHESH, K. C., et al., 2016, “Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: synthesis, evaluation and molecular mechanism”, *Fuel*, v. 177, pp. 296–303.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), 1999, *Toxicological Profile for Mercury*. Atlanta,GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- AMAP/UNEP, 2013. *Technical Background Report for the Global Mercury Assessment*. Disponível em: <<http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848>>.
- 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., 2010, “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.
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., 1951, “ The Determination of Pore, Volume and Area Distributions in Porous Substances, I. Computations from Nitrogen Isotherms”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, pp. 373-380.
- BATTON, J., KADAKSHAN, A. J., NZIHO, A., et al. 2007. “Trapping heavy metals by using calcium hydroxyapatite and dielectrophoresis”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 3, pp. 461–466.
- BENZ, R. W., CASTRO-ROMAN, F., TOBIAS, D. J., et al., 2005, “Experimental validation of molecular dynamics simulations of lipid bilayers: a new approach”,

Biophysical Journal, v. 88, n. 2, pp. 805–817.

- BHAT, S. S., WAGHMARE, U. V., RAMAMURTY, U., 2014, “First-principles study of structure, vibrational, and elastic properties of stoichiometric and calcium-deficient hydroxyapatite”, *Crystal Growth & Design*, v. 14, pp. 3131-3141.
- BHOWMIK, R., KATTI, K. S., KATTI, D., 2007, “Molecular dynamics simulation of hydroxyapatite-polyacrylic acid interfaces”, *Polymer*, v. 48, n. 2, pp. 664–674.
- BINGHAM, M.D., 1990, “Field detection and implications of mercury in natural gas”, *SPE Production Engineering*, 120–124.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 2002, *Transport Phenomena*. New York: John Wiley and Sons.
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., et al., 1940, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 62(7), pp. 1723-1732.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.
- CAI, J., SHEN, B., LI, Z., et al., 2014, “Removal of elemental mercury by clays impregnated with KI and KBr”, *Chemical Engineering Journal*, v. 241, pp. 19–27.
- CAMARGO, C. L. M., 2013a, *Modelagem do processo de sorção de mercúrio proveniente de correntes gasosas em hidroxapatitas modificadas com sulfeto de cobre*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMARGO, C. L. M., RESENDE, N. S., SALIM, et al., 2013b, “Mathematical modeling for the mercury sorption from gaseous stream by phosphate-based sorbents modified with copper sulfide”, In: 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11), Baltimore, EUA.
- CAMARGO, C. L. M., RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., et al., 2014a, “Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from

- simulated natural gas by mathematical modeling”, *Fuel (Guildford)*, v. 129, pp. 129- 137.
- CAMARGO, C. L. M., SECCHI, A. R., BISCAIA JUNIOR, E. C., et al., 2014b, “Modelagem da remoção de mercúrio elementar de correntes gasosas e da sua fixação em adsorventes sulfetados”, In: X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção (EBA 10), Guarujá, SP, Brasil.
- CAMARGO, C.L.M., OLIVEIRA, A. G., NASCIMENTO, J. F., et al., 2014c, “Remoção e estabilização do mercúrio proveniente de correntes gasosas”, In: Rio Oil and Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMARGO, C. L. M., OLIVEIRA, A. G., RESENDE, N. S., et al., 2014d, “Use of sulfide/phosphate based sorbents for mercury removal from natural gas: a focus on the Hg stabilization”, *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, v. 5, pp. 54. In: 2nd World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering, Las Vegas, EUA. ,
- CAMARGO, C. L. M., OLIVEIRA, A. G., RESENDE, N. S., et al., 2015a, “Modelling of Hg⁰ removal from gaseous streams and its fixation in hydroxyapatite-based adsorbents modified with copper sulphide”, *Adsorption Science & Technology*, v. 33, pp. 175 - 190.
- CAMARGO, C. L. M., RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., et al., 2015b, “Mathematical modeling as a tool to understanding Hg⁰ removal from natural gas streams in a fixed bed adsorber”, In: *12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP12)*, Jeju, Korea.
- CAMARGO, C. L. M., OLIVEIRA, A. G., RESENDE, N. S., et al., 2015c, “Calcium phosphate adsorbents for Hg⁰ vapor removal”, In: *12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP12)*, Jeju, Korea.
- CAMARGO, C. L. M., PEREZ, C. A. C., OLIVEIRA, A. G., et al., 2016a, “Refinamento de Rietveld aplicado à sorção de Hg(v) em hidroxiapatita”, In: *XI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção (EBA 11)*, Aracaju, SE, Brasil.
- CAMARGO, C. L. M., PEREZ, C. A. C., SALIM, V. M. M., et al., 2016b, “Simulação

- molecular da estrutura cristalina da hidroxiapatita”, In: *XI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção* (EBA 11), Aracaju, SE, Brasil.
- CAMARGO, C. L. M., RESENDE, N. S., PEREZ, et al., 2016c, “The role of structural characteristics of hydroxyapatite-based sorbents for Hg⁰ removal: a molecular dynamics approach”, In: *13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design* (PPEPPD), Porto, Portugal.
- CHEN, S. S., HSI, H. C., NIAN, S. H., 2014, “Synthesis of N-doped TiO₂ photocatalyst for low-concentration elemental mercury removal under various gas conditions” *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160–161, pp. 558–565.
- CHEN, X., WANG, Q., SHEN, J., 2007, “Adsorption of leucine-rich amelogenin protein on hydroxyapatite (001) surface through -COO- claws”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 3, pp. 1284–1290.
- CHODERA, J. D., SWOPE, W. C., PITERA, J. W., et al., 2007, “Use of the weighted histogram analysis method for the analysis of simulated and parallel tempering simulations analysis of simulated and parallel tempering”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 3, n. 1, pp. 26–41.
- CHUNG, S. T., KIM, K. I., YUN, Y. R., 2009, “Adsorption of elemental mercury vapor by impregnated activated carbon from a commercial respirator cartridge”, *Powder Technology*, v. 192, pp. 47–53.
- COONEY, D. O., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. United States of America: Lewis Publishers.
- CRUZ, F. J., LOPES, J. N., CALADO, J. C., et al., 2005, “A molecular dynamics study of the thermodynamic properties of calcium apatites. 1. Hexagonal phases.” *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, pp. 24473–24479.
- DE, M., AZARGOHAR, R., DALAI, A. K., et al., “Mercury removal by bio-char based modified activated carbons” *Fuel*, v. 103, pp. 570–578.
- DOYLE, P. A., TURNER, P. S., 1968, “Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors”, *Acta Crystallographica*. v. 24, pp. 390-397.

- DUBBELDAM, D., SNURR, R. Q., 2007, "Recent developments in the molecular modeling of diffusion in nanoporous materials", *Molecular Simulation*, v. 33, pp. 305–325.
- DUBBELDAM, D., FORD, D. C., ELLIS, D. E., et al., 2009, "A new perspective on the order-N algorithm for computing correlation functions", *Molecular Simulation*, v. 35, n. 12–13, pp. 1084–1097.
- EVANS, H. T., 1981, "Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides", *American Mineralogist*, v. 66, n. 7–8, pp. 807–818.
- FAN, X., LI, C., ZENG, G., et al., 2012, "Hg⁰ removal from simulated flue gas over CeO₂/HZSM-5", *Energy and Fuels*, v. 26, n. 4, pp. 2082–2089.
- FAN, X., LI, C., ZENG, G., et al., 2012, "The effects of Cu/HZSM-5 on combined removal of Hg⁰ and NO from flue gas", *Fuel Processing Technology*, v. 104, pp. 325–331.
- FENG, W., BORGUET, E., VIDIC, R. D., 2006, "Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal - II: sulfur forms and mercury uptake", *Carbon*, v. 44, n. 14, pp. 2998–3004.
- GAO, Y., ZHANG, Z., WU, J., et al., 2013, "A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases", *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 19, pp. 10813–10823.
- GUO, P., GUO, X., ZHENG, C., 2010, "Roles of γ -Fe₂O₃ in fly ash for mercury removal: results of density functional theory study", *Applied Surface Science*, v. 256, n. 23, pp. 6991–6996.
- HAUPTMANN, S., DUFNER, H., BRICKMANN, et al. 2003, "Potential energy function for apatites", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 3, pp. 635–639.
- HOCHREIN, O., KNIEP, R., ZAHN, D., 2005, "Atomistic simulation study of the order/disorder (monoclinic to hexagonal) phase transition of hydroxyapatite", *Chemistry of Materials*, v. 17, 1978–1981.

- HOOVER, W. G., 1985, “Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions”, *Physical Review A*, v. 31, n. 3, 1695–1697.
- HUGHES, J. M., CAMERON, M., CROWLEY, K. D., 1989, “Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites”, *American Mineralogist*, v. 74, n. 7–8, pp. 870–876.
- IE, I. R., HUNG, C. H., JEN, Y. S., et al., 2013, “Adsorption of vapor-phase elemental mercury (Hg^0) and mercury chloride (HgCl_2) with innovative composite activated carbons impregnated with Na_2S and S^0 in different sequences.” *Chemical Engineering Journal*, v. 229, pp. 469–476.
- JESUS, L. D. F., 2011, *Exposição ocupacional ao mercúrio em trabalhadores do ambulatório odontológico de um Posto de Atendimento Médico*, Dissertação de M. Sc., Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- JOHARI, K., SAMAN, N., SONG, S. T., et al., 2016, “Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 109, pp. 45–52.
- KARATZA, D., LANCIA, A., MUSMARRA, D., et al., 1996, “Adsorption of metallic mercury on activated carbon”, In: *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 2439–2445.
- KHAVRYUCHENKO, V. D., KHAVRYUCHENKO, O. V., LISNYAK, V. V., 2007. “Quantum chemical and spectroscopic analysis of calcium hydroxyapatite and related materials”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 2, pp. 702–712.
- KHUNPHONOI, R., KHAMDASHSAG, P., CHIARAKORN, S., 2015, “Enhancement of elemental mercury adsorption by silver supported material”, *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 32, pp. 207–216.
- KIM, B. J., BAE, K. M., AN, K. H., et al., 2011, “Elemental mercury adsorption behaviors of chemically modified activated carbons”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 32, n. 4, pp. 1321–1326.

- LACERDA, L. D., SANTOS, A. F., MARINS, R. V., 2007, “Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil”, *Química Nova*, v. 30, n. 2, pp. 366–369.
- LAMMPS, “Lammps Molecular Dynamics Simulator”, Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov>>.
- LAURENCIN, D., ALMORA-BARRIOS, N., LEEUW, N. H., et al., 2011, “Magnesium incorporation into hydroxyapatite”, *Biomaterials*, v. 32, n. 7, pp. 1826–1837.
- LI, H., ZHU, L., WANG, J., et al., 2016, “Development of nano-sulfide sorbent for efficient removal of elemental mercury from coal combustion fuel gas.” *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 17, pp. 9551-9557.
- LI, X., LIU, Z., LEE, J. Y., 2013, “Adsorption kinetic and equilibrium study for removal of mercuric chloride by CuCl₂-impregnated activated carbon sorbent.” *Journal of Hazardous Materials*, v. 252–253, pp. 419–427.
- LIAO, C., XIE, Y., ZHOU, J., 2014, “Computer simulations of fibronectin adsorption on hydroxyapatite surfaces” *RSC Advances*, v. 4, n. 30, pp. 15759-15769.
- LIBONATI, F., NAIR, A. K., VERGANI, L., 2013, “Fracture mechanics of hydroxyapatite single crystals under geometric confinement”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 20, pp. 184–191.
- LIN, T. J., HEINZ, H., 2016, “Accurate force field parameters and ph resolved surface models for hydroxyapatite to understand structure, mechanics, hydration, and biological interfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, pp. 4975-4992.
- LIU, L., DUAN, Y. F., WANG, Y. J., et al., 2010, “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.
- LIU, Y., ADEWUYI, Y. G., 2016, “A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: chemistry and Process”, *Chemical*

- Engineering Research and Design*, v. 112, pp. 199–250.
- LÓPEZ-ANTÓN, M. A., DÍAZ-SOMOANO, M., ABAD-VALLE, P., et al., 2007, “Mercury and selenium retention in fly ashes: influence of unburned particle content”, *Fuel*, v. 86, pp. 2064–2070.
- LOU, Z., ZHEN, Q., CHU, X., et al., 2012. “First-principles study of the adsorption of lysine on hydroxyapatite (100) surface”, *Applied Surface Science*, v. 258, n. 11, pp. 4911–4916.
- MARKOV, J., CLARK, K., 2005, “Optimized mercury removal in gas plants”, *GPA Annual Convention Proceedings*, pp. 1–18.
- MARTYNA, G. J., TOBIAS, D. J., KLEIN, M. L., 1994, “Constant pressure molecular dynamics algorithms”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 101, n. 5, pp. 4177–4189.
- MENÉNDEZ-PROUPIN, E., CERVANTES-ROGRÍGUEZ, S., OSORIO-PULGAR, R., et al., 2011, “Computer simulation of elastic constants of hydroxyapatite and fluorapatite”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 4, n. 7, pp. 1011–1020.
- MOSTAFA, N. Y., BROWN, P. W., 2007, “Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: structure and substitutions”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 3, pp. 431–437.
- MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (MTE), 1978, *NR-15 – Atividades e Operações Insalubres*, Anexo n.11, Brasil.
- NELDER, J. A., MEAD, R., 1965, “A simplex method for function minimization”, *Computer Journal*, v. 7, n. 4, pp. 308–313.
- NOSÉ, S., 1984, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 1, pp. 511–519.
- PARRINELLO, M., RAHMAN, A., 1981, “Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method”, *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 12, pp. 7182–7190.

- PATHAN, H. M., LOKHANDE, C. D., 2004, “Room temperature deposition of ZnSe thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”, *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 12, pp. 1829–1839.
- PAWEL, S. J., MANNESCHMIDT, E. T., 2003, “Corrosion of type 6061-T6 aluminum in mercury and mercury vapor”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 318, pp. 355–364.
- PIAO, H., BISHOP, P. L., 2006, “Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide”, *Environmental Pollution*, v. 139, n. 3, pp. 498–506.
- PILLAY, K., CUKROWSKA, E. M., COVILLE, N. J., 2013, “Improved uptake of mercury by sulphur-containing carbon nanotubes”, *Microchemical Journal*, 108, pp. 124-130.
- PINTO, J.C., LAGE, P.L., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1ª Ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais.
- PIRRONE, N., CINNIRELLA, S., FENG, X., et al., 2010, “Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 10, n. 13, pp. 5951–5964.
- PLAYMOL, “Software for Building Molecular Models”, Disponível em: <<https://github.com/atoms-ufrj/playmol>>.
- POSTLAMMPS, “Tool for Post-Processing of Lamps Log Files”, Disponível em: <<https://github.com/atoms-ufrj/postlammmps>>.
- PREDOI, D., VATASESCU-BALCAN, R. A., PASUK, I., et al., 2008, “Calcium phosphate ceramics for biomedical applications”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 10, n. 8, pp. 2151–2155.
- REIS, A. T., COELHO, J. P., RODRIGUES, S. M., et al., 2012, “Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments”, *Talanta*, v. 99, pp. 363–368.
- REIS, P. C., 2003, *Remoção de Mercúrio de Efluentes Aquosos e do Petróleo usando Hidroxiapatita*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- 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., ZHOU, J., LUO, Z., et al., 2007, “Fixed-bed experiments and mathematical modeling for adsorption of mercury vapor”, *International Conference on Power Engineering Proceedings*, pp. 843-849.
- RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., 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.
- RESENDE, N. S., NELE, M., SALIM, V. M. M., 2006, “Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite”, *Thermochimica Acta*, v. 451, n. 1–2, pp. 16–21.
- RUMAYOR, M., DIAZ-SOMOANO, M., LOPEZ-ANTON, M. A., et al., 2013, “Mercury compounds characterization by thermal desorption”, *Talanta*, v. 114, pp. 318–322.
- RUPP, E. C., WILCOX, J., 2014, “Mercury chemistry of brominated activated carbons- Packed-bed breakthrough experiments”, *Fuel*, v. 117 (A), pp. 351–353.
- RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. United States of America: Ed. New York John Wiley & Sons Inc.
- RYZHOV, V. V., MASHYANOV, N. R., OZEROVA, N. A., et al., 2003, “Regular variations of the mercury concentration in natural gas”, *Science of the Total Environment*, v. 304, n. 1–3, pp. 145–52.
- SCALA, F., ANACLERIA, C., CIMINO, S., 2013, “Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas”, *Fuel*, v. 108, pp.13–18.
- SCALA, F., CIMINO, S., 2015, “Elemental mercury capture and oxidation by a regenerable manganese-based sorbent: the effect of gas composition”, *Chemical Engineering Journal*, v. 278, pp. 134–139.

- SCALA, F., CLACK, H. L., 2008, “Mercury emissions from coal combustion: modeling and comparison of hg capture in a fabric filter versus an electrostatic precipitator”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 2, pp. 616–623.
- SECCHI, A.R., 2012, “DASSLC version 3.8: Differential-Algebraic System Solver in C”, Disponível em: <www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric>.
- SHAFAWI, A., EBDON, L., FOULKES, M., et al., 1999, “Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by Atomic Fluorescence Spectrometry”, *The Analyst*, v. 124, pp. 185–189.
- SHAFEEYAN, M. S., DAUD, W. M. A. W., SHAMIRI, A., 2014, “A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption” *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 5, pp. 961–988.
- SHANMUGAM, S., GOPAL, B., 2014, “Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: synthesis, characterization and antimicrobial properties”, *Ceramics International*, v. 40, n. 10, pp. 15655–15662.
- SHEHA, R. R., 2007, “Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 310, n. 1, pp. 18–26.
- SHEN, J. W., WU, T., WANG, Q., et al., 2008, “Molecular simulation of protein adsorption and desorption on hydroxyapatite surfaces”, *Biomaterials*, v. 29, n. 5, pp. 513–532.
- SHINODA, W., SHIGA, M., MIKAMI, M., 2004, “Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 69, n. 13, pp. 16–18.
- SHUVAEVA, O. V., GUSTAYTIS, M. A., ANOSHIN, G. N., 2008, “Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection”, *Analytica Chimica Acta*, v. 621, n. 2, pp. 148–154.
- SIDDIQUI, N., DON, J., 2011, “Acidulation and regeneration of bamboo derived sorbents for gas phase adsorption of elemental mercury”, v. 10, n. 2, pp. 111–126.
- SKODRAS, G., DIAMANTOPOULOU, I., PANTOLEONTOS, G., et al., 2008,

- “Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, pp. 1–13.
- SOARES, R. P., SECCHI, A. R., 2003, “EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation” *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14 (C), pp. 947–952.
- SOUZA, L. M., 2015, *Estudo da sorção de mercúrio em hidroxiapatita*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SPIRIC, Z., 2001, “Innovative approach to the mercury control during natural gas processing”, *Proceedings of Engineering Technology Conference on Energy*, 1-7.
- STAUDT, J. E., JOZEWICZ, W., 2003, “Performance and Cost of Mercury and Multipollutant Emission Control Technology Applications on Electric Utility Boilers”, U. S. Environmental Protection Agency (EPA) Report.
- REDDY, S. K. K., SHOAIBI, A. A., SRINIVASAKANNAN, C., 2014, “Gas-phase mercury removal through sulfur impregnated porous carbon”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 5, pp. 2969–2974.
- HAGEMANN, S., 2009, *Technologies for the Stabilization of Elemental Mercury and Mercury-Containing Wastes*, GRS Report.
- SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H., et al., 1982, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters”, *Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 1, pp. 637-649.
- TAKENAMI, J., UDDIN, M. A., SASAOKA, Y., et al., 2009, “Removal of elemental mercury from dry methane gas with manganese oxides”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 3, n. 8, pp. 26–30.
- TAN, Z., XIANG, J., SU, S., et al., 2012, “Enhanced capture of elemental mercury by bamboo-based sorbents”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 239–240, pp. 160–66.
- TAN, Z., SU, S., QIU, J., et al., 2012, “Preparation and characterization of Fe₂O₃–SiO₂

- composite and its effect on elemental mercury removal”, *Chemical Engineering Journal*, v. 195–196, pp. 218–225.
- THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., et al., 2015. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, pp. 1051–1069.
- TOUNSI, H., DJEMAL, S., PETITTO, C., et al., 2011, “Copper loaded hydroxyapatite catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 107, n. 1–2, pp. 158–163.
- TUCKERMAN, M., ALEJANDRE, J., LÓPEZ-RENDÓN, et al., 2006, “A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble”, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 39, n. 19, pp. 5629–5651.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP), 2013, *Global Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland. Disponible em <<http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>>.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP), 2010, *Process optimization guidance for reducing mercury emissions from coal combustion in power plants*, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2013, *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal- and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units*. E.P. Agency Editor. 40 CFR Part 63, Federal Register. Disponible em: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/fr_notices/rice_fin_amend_011413.pdf>.
- VAISMAN, A. G., LACERDA, L. D., 2003, “Estimated heavy metal emissions to the atmosphere due to projected changes in the Brazilian energy generation matrix”, *Regional Environmental Change*, v. 3, n. 4, pp 140–415.

- WANG, J., ZHANG, Y., HAN, L., et al., 2013. “Simultaneous removal of hydrogen sulfide and mercury from simulated syngas by iron-based sorbents”, *Fuel*, v. 103, pp. 73–79.
- WDOWIN, M., WIATROS-MOTYKA, M. M., PANEK, R., et al., 2014. “Experimental study of mercury removal from exhaust gases”, *Fuel*, v. 128, pp. 451–457.
- WIATROS-MOTYKA, M. M., SUN, C. G., STEVENS, L.A., et al., 2013, “High capacity co-precipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture”, *Fuel*, v. 109, pp. 559–562.
- WILHELM, S. M., 2009, “Risk analysis for operation of aluminum heat exchangers contaminated by mercury”, *Process Safety Progress*, v. 28, n. 3, pp. 259–266.
- WILSON, R. M., ELLIOTT, J. C., DOWKER, S. E. P., 2003, “Formate incorporation in the structure of Ca-deficient apatite: Rietveld structure refinement”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 1, pp. 132–140.
- WILSON, R. M., ELLIOTT, J. C., DOWKER, S. E. P., 1999, “Rietveld Refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites”, *American Mineralogist*, v. 84, pp. 1406–1414.
- WINAND, L., 1961, “Etude physico-chimique du phosphate tricalcique hydrate et de l’hydroxylapatite”, *Annales at the Chemie Series*, v. 13, n. 6, pp. 941–967.
- WYCKOFF, R. W. G., 1963, *Crystal Structures*. Second Ed., New York: Interscience Publishers.
- XU, W., WANG, H., ZHOU, X., et al., 2013, “CuO / TiO₂ Catalysts for Gas-Phase Hg⁰ Catalytic Oxidation”, *Chemical Engineering Journal*, v. 243, pp. 380–385.
- XU, Y., ZHONG, Q., LIU, X., 2015, “Elemental mercury oxidation and adsorption on magnesite powder modified by Mn at low temperature”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, pp. 252–259.
- YANG, R.T., 1997, *Gas Separation by Adsorption Processes*. London: Imperial College Press.

- YANG, H., XU, Z., FAN, M., et al., 2007, “Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, 1–11.
- YAO, Y., VELPARI, V., ECONOMY, J., 2014, “Design of sulfur treated activated carbon fibers for gas phase elemental mercury removal”, *Fuel*, v. 116, pp. 560–565.
- YASHIMA, M., KUBO, N., OMOTO, K., et al., 2014, “Diffusion path and conduction mechanism of protons in hydroxyapatite”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 10, pp. 5180–5187.
- YU, J. G., YUE, B. Y., WU, X. W., et al., 2016, “Removal of mercury by adsorption: A review”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 6, pp. 5056–5076.
- ZAHN, D., HOCHREIN, O., 2005, “A molecular dynamics simulation study of (oh-) schottky defects in hydroxyapatite”, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 631, n. 6–7, pp. 1134–1138.
- ZETTLITZER, M., SCHOLER, H. F., EIDEN, R., et al., 1997, “Determination of elemental, inorganic and organic mercury in north german gas condensates and formation brines”, *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, pp. 509–516.
- ZHANG, A., ZHENG, W., SONG, J., et al., 2014, “Cobalt manganese oxides modified titania catalysts for oxidation of elemental mercury at low flue gas temperature.” *Chemical Engineering Journal*, v. 236, pp. 29–38.
- ZHANG, A., ZHANG, Z., CHEN, J., 2015, “Effect of calcination temperature on the activity and structure of MnO_x/TiO₂ adsorbent for Hg⁰ removal”, *Fuel Processing Technology*, v. 135, pp. 25–33.
- ZHANG, H., LU, X., LENG, Y., et al., 2009, “Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents”, *Acta Biomaterialia*, v. 5, n. 4, pp. 1169–1181.
- ZHANG, H., CHEN, J., LIANG, P., et al., 2012, “Mercury oxidation and adsorption

characteristics of potassium permanganate modified lignite semi-coke”, *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 24, n. 12, 2083–2090.

ZHANG, J., BISHOP, P. L., 2002, “Stabilization / solidification (S / S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and portland cement”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, pp 199–212.

ZHAO, L., LI, C., ZHANG, X., et al., 2015, “A review on oxidation of elemental mercury from coal-fired flue gas with selective catalytic reduction catalysts”, *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 7, pp. 3459–3472.

ZHAO, Y., HAO, R., ZHANG, P., et al., 2014, “An integrative process for Hg⁰ removal using vaporized H₂O₂/Na₂S₂O₈”, *Fuel*, v. 136, pp. 113–121.

Apêndice A: Arquivos do refinamento de Rietveld (FULLPROF)

A.1 Arquivo de entrada (.pcr)

COMM hap

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =

!-----

! Files => DAT-file: hap (2).dat, PCR-file: hap (2)

!-----

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 7 1 -3 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1

!-----

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 10 0 0 1 0 0 0

!-----

! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-
muR -> Patt# 1

1.540560 1.544390 0.50000 40.000 30.0000 0.8000 0.0000 180.00 0.0000 0.000

!-----

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 2.1000 0.020005 100.0000 0.000 0.000

!-----

! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1

0.00 8.00

100.00 180.00

!-----

28 !Number of refined parameters

!-----

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

0.00000 0.0 0.01233 71.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

!-----

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 9th degree + terms
1/T, 1/T^2, and 1/T^3)

106.076	69.349	-63.538	0.000	0.000	0.000
31.00	41.00	51.00	0.00	0.00	0.00
0.000	0.000	0.000	0.000	55548.578	-177797.938
0.00	0.00	0.00	0.00	271.00	61.00

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 3.56

!-----

hap

!-----

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

8	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	1114.427	0	7	0
---	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	---	---	---	----------	---	---	---

!-----

P 63/m <--Space group symbol

!-----

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes

Ca1	Ca+2	0.66667	0.33333	-0.00127	0.50000	0.35939	0	0	0	0
		0.00	0.00	151.00	0.00	121.00				

Ca2	Ca+2	0.24345	0.99161	0.25000	0.50000	0.53736	0	0	0	0
		161.00	171.00	0.00	0.00	131.00				

P	P	0.39827	0.37055	0.25000	0.50000	0.49593	0	0	0	0
		181.00	191.00	0.00	0.00	141.00				

O1	O-2	0.33084	0.48357	0.25000	0.50000	0.50000	0	0	0	0
		201.00	211.00	0.00	0.00	0.00				

O2	O-2	0.58514	0.46335	0.25000	0.50000	0.50000	0	0	0	0
		221.00	231.00	0.00	0.00	0.00				

O3	O-2	0.33886	0.25576	0.07426	0.50000	1.00000	0	0	0	0
		241.00	251.00	261.00	0.00	0.00				

O-H	O-1	0.00000	0.00000	0.19570	0.50000	0.16667	0	0	0	0
		0.00	0.00	111.00	0.00	0.00				

H	H	0.00000	0.00000	0.06080	0.50000	0.16667	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				

!-----

```

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale   Shape1   Bov   Str1   Str2   Str3   Strain-Model
0.10874E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!-----
!   U     V     W     X     Y     GauSiz  LorSiz Size-Model
0.001264 0.000000 0.000999 0.000000 0.192724 0.000000 6.169750 -1
  0.000 0.000 281.000 0.000 81.000 0.000 21.000
!-----
!   a     b     c     alpha  beta   gamma   #Cell Info
9.430421 9.430422 6.882581 90.000000 90.000000 120.000000
91.00000 91.00000 101.00000 0.00000 0.00000 0.00000
!-----
! Pref1  Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4  S_L  D_L
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02703 0.02703
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 1.0000  Platelet-Needle vector (Size)
!-----
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern to plot
  8.000  100.000  1

```


Apêndice B: Algoritmo para Simulações de Dinâmica Molecular

B.1 Arquivo de entrada (LAMMPS)

Comandos básicos:

```
units          real
atom_style     full
bond_style     harmonic
angle_style    harmonic
kspace_style   pppm 1.e-4
```

Definir modelos:

```
pair_style lj/class2/coul/long 8.0
```

Ler a configuração inicial:

```
read_data      HAp.lmp
neighbor2.0 bin
neigh_modify   delay 0 every 1 check yes
```

Definir o ensemble simulado:

```
fix            2 all npt temp 298. 298. 100. tri 1.0 1.0 1000.
```

#Equilibração

```
thermo_style  custom step cella cellb cellc cellalpha cellbeta cellgamma
thermo        2000
timestep      1.0
dump          trjinitial all custom 2000 equil.lammpstrj id type xs ys zs
run           60000
undump        trjinitial
```

#Produção

```
reset_timestep 0
thermo        2000
thermo_style  custom step cella cellb cellc cellalpha cellbeta cellgamma
dump          trj all custom 2000 npt.lammpstrj id type xs ys zs
run           2000000
```

B.2 Arquivo com informações da estrutura inicial (PLAYMOL)

Hidroxiapatita:

Tipos:

atom_type	Ca	0.240	3.55		
atom_type	P	0.250	4.50		
atom_type	O	0.055	3.50		
atom_type	Oh	0.080	3.80		
atom_type	H	0.013	1.098		
atom_type	Hg	0.1186	2.827		
mass	Ca	40.08			
mass	P*	30.97			
mass	O*	16.00			
mass	H	1.01			
mass	Hph	1.01			
mass	Hg	2.02			
bond_type	P	O	430.	1.570	
bond_type	O	H	500.	0.940	
bond_type	Oh	H	500.	0.940	
angle_type	O	P	O	125.	109.47
angle_type	P	O	H	50.	115.

Atoms:

atom	Ca	Ca	+1.5		
atom	P	P	+1.0		
atom	O1	O	-0.8		
atom	O2	O	-0.8		
atom	O3	O	-0.8		
atom	O4	O	-0.8		
atom	Oh	Oh	-1.1		
atom	H	H	+0.2		
atom	Hg	Hg	0.0		
atom	Ph	P	+1.0		
atom	Oph1	O	-0.7833		
atom	Oph2	O	-0.7833		
atom	Oph3	O	-0.7833		
atom	Opro	O	-0.65		
atom	Hph	H	+0.4		
bond	P	O1	O2	O3	O4
bond	Ph	Oph1	Oph2	Oph3	Opro
bond	Hph	Opro			
bond	Oh	H			

xyz coord.xyz

box lengths 37.6862 37.6834 41.5807

box angles 90 90 120

write summary

write lammps HAp.lmp

Apêndice B: Algoritmo para Cálculo dos Perfis de XRD das Estruturas de HAp obtidas via Simulação Molecular (FORTRAN)

```
program sim_xrd
implicit none
```

```
!Variaveis
```

```
integer :: i, j, cont, Nsteps, N, h, k, l, nhkl, p, cont2, nxyz, Ns, m
real(8) :: lambda, a, b, c, a1, a2, a3, a4, b1, b2, b3, b4, cc, theta, s
real(8) :: xs, ys, zs, x, y, z, imax, V, ro
real(8), allocatable :: R(:,,:), E(:,,:), inv(:,), dhkl(:,), theta2(:,), Lp(:,), Fm(:)
real(8), allocatable :: fj(:,), II(:,), F(:,), irela(:,), ro_linha(:,), s1(:)
integer, allocatable :: tp(:,), id(:)
complex :: imag
complex, allocatable :: fi(:,), Fhkl(:,), FAT(:)
```

```
!Propriedades do sistema
```

```
N=4224; Nsteps = 1000; lambda = 1.54056
```

```
!Para Transformada de Fourier (2πi)
```

```
imag=(0, 6.2831853072) !0+2*pi*i
```

```
!Arquivos de saída
```

```
open(unit=11,file="simul.dat",status="replace")
open(unit=12,file="FAT.dat",status="replace")
open(unit=13,file="s.dat",status="replace")
write(11,'(2A20)') "#2theta", "Intensidade"
write(12,'(A20)') "FAT"
write(13,'(A20)') "s"
```

```
!Leitura do arquivo de coordenadas
```

```
cont = 0
allocate( R(3,N*Nsteps)); allocate( tp(N*Nsteps) ); allocate( id(N*Nsteps) )
do j = 1, Nsteps
```

```

read(*, *); read(*, *); read(*, *); read(*, *); read(*, *); read(*, *); read(*, *)
read(*, *); read(*, *)
do i = 1, N
    read(*, *) id(cont+i), tp(cont+i), R(:, cont+i)
end do
cont = cont + N
end do
allocate( fj(N)); allocate( fi(N))

```

!Calculo para os planos hkl

```

nhkl = 43*43*43
allocate( inv(nhkl)); allocate( dhkl(nhkl)); allocate( theta2(nhkl))
allocate( Lp(nhkl)); allocate( Fhkl(Nsteps)); allocate( F(Nsteps))
allocate( FAT(nhkl)); allocate( s1(nhkl)); allocate( Fm(nhkl))
allocate( II(nhkl)); allocate( irela(nhkl)); allocate( ro_linha(nhkl))
allocate( E(3, Nsteps))
open (unit=20, file="edges.dat")
do j = 1, Nsteps
    read(20, *) E(:, j)
end do
close (unit=20)
p = 1
do h = -21, 21; do k = -21, 21; do l = -21, 21
    cont = 0
    do j = 1, Nsteps
        a = E(1, j); b = E(2, j); c = E(3, j)

```

!planos versus angulo

```

inv(p) = (((h*h+h*k+k*k)*4/3)/(a*a)) + 1*1/(c*c)
dhkl(p) = sqrt((1/inv(p)))
theta = asin (lambda/(2*dhkl(p)))
s = (sin(theta)/lambda)
Lp(p) = (1 + cos(2*theta)*cos(2*theta))/(cos(theta)*sin(theta)*sin(theta))
theta2(p) = 2*theta*180/3.1415926
do i = 1, N

```

```

if (tp(cont+i) == 1) then
    !!!! coeficientes  $a_i, b_i$  e  $c$  do Ca
else if (tp(cont+i) == 2) then
    !!!! coeficientes  $a_i, b_i$  e  $c$  do P
else if (tp(cont+i) == 3) then
    !!!! coeficientes  $a_i, b_i$  e  $c$  do O
else if (tp(cont+i) == 4) then
    !!!! coeficientes  $a_i, b_i$  e  $c$  do O do (OH)-
else if (tp(cont+i) == 5) then
    !!!! coeficientes  $a_i, b_i$  e  $c$  do H
end if

```

```

fj(i) = a1*exp(-b1*s*s)+a2*exp(-b2*s*s)+a3*exp(-b3*s*s)+a4*exp(-b4*s*s)+cc
    fi(i) = fj(i)*exp(imag*(h*R(1,cont+i)+k*R(2,cont+i)+l*R(3,cont+i)))
end do

```

!Calculo do fator de estrutura

```

    Fhkl(j) = sum(fi)
    F(j) = (Fhkl(j)*conjg(Fhkl(j)))/N
    cont = cont + N
end do

```

!Calculo do fator da intensidade

```

    FAT(p) = (sum(Fhkl))/Nsteps
    Fm(p) = (sum(F))/Nsteps
    p = p + 1
    s1(p) = s
end do; end do; end do
do i = 1, nhkl-1; do j = i+1, nhkl ; if (theta2(j) == theta2 (i)) then
    Fm(i) = Fm(i) + Fm(j)
    Fm(j) = 0
end if; end do; end do
do i = 1, nhkl
    II(i) = Lp(i)*Fm(i)
    if (inv(i) == 0) then

```

```

                II(i)= 0
            end if
        end do

! Intensidade relativa
    imax = maxval(II)
    do i = 1, nhkl
        irela(i) = II(i)*100/imax
        write(11,"(2F20.6)") theta2(i), irela(i);
        write(12,*) FAT(i)
        write(13,*) s1(i)
    end do
    close(11); close(12); close(13)

end program sim_xrd

```

Apêndice C: Algoritmos para Solução do Modelo Fenomenológico (EMSO)

C.1 Algoritmo Principal

```
using "MODEL_FE";  
FlowSheet OCFEM_merc
```

DEVICES

```
#Carregando o modulo do MCO em elementos finitos  
d as MCO_EF;
```

PARAMETERS

```
#dimensionais  
Q as Real(Brief="Vazao de fluido",Unit='m^3/s');  
RL as Real(Brief="Raio do leito",Unit='m');  
Area as Real(Brief="Area transversal do leito",Unit='m^2');  
Dp as Real(Brief="Difusividade na partícula",Unit='m^2/s');  
roP as Real(Brief="Massa específica da HAp",Unit='kg/m^3');  
Vporo as Real(Brief="Volume de poro",Unit='(m^3/kg)');  
roProv as Real(Brief="Massa específica da HAp",Unit='kg/m^3');  
Rp as Real(Brief="Raio da partícula",Unit='m');  
tf as Real(Brief="tempo usado no dimensionamento",Unit='s');  
t1 as Real(Brief="tempo usado no dimensionamento",Unit='s');  
t2 as Real(Brief="tempo usado no dimensionamento",Unit='s');  
Dax as Real(Brief="difusividade axial",Unit='m^2/s');  
Smax1 as Real(Brief="Concentração máxima de sítios",Unit='kg/m^3');  
Smax2 as Real(Brief="Concentração máxima de sítios",Unit='kg/m^3');  
Kl1 as Real(Brief="Concentração máxima de sítios",Unit='m^3/(kg*s)');  
Kl2 as Real(Brief="Concentração máxima de sítios",Unit='m^3/(kg*s)');  
E as Real(Brief="relação S/Hg");
```

#adimensionais

p1 as Real(Default=1);

p2 as Real(Default=1);

p3 as Real(Default=1);

p4 as Real(Default=1);

p5 as Real(Default=1);

#partícula

s as Integer(Brief="Geometry parameter: plane=0, cylindrical=1, spheric=2");

MCO as Plugin(Type="OCFEM",Boundary="UPPER",

InternalPoints=5,

Quadrature="JACOBI",

alfa=0, beta=0.5); # $\beta = (s - 1) / 2$

nt as Integer; #*pontos nodais = pontos internos + 1 (upper)*

N as Integer; #*pontos nodais*pontos nodais*

A(N) as Real(Brief="recebe valores de do vetor A");

B(N) as Real(Brief="recebe valores de do vetor B");

r(nt) as Real(Brief="raizes de jacob");

w(nt) as Real(Brief="pesos da quadratura");

#leito

Nr as Integer;

ni as Integer;

VARIABLES

yp(nt,Nr) as Real(Brief="variavel dependente");

q(nt-1,Nr) as Real(Brief="variavel dependente");

S1(nt-1,Nr) as Real(Brief="variavel dependente");

S2(nt-1,Nr) as Real(Brief="variavel dependente");

mA(nt,nt) as Real(Brief="cria matriz A");

mB(nt,nt) as Real(Brief="cria matriz B");

dif1x(nt,Nr) as Real(Brief="calcula 1derivada");

dif2x(nt,Nr) as Real(Brief="calcula 2derivada");

ysaida as Real;

L as Real(Brief="Comprimento do leito",Unit='m');

Co as Real(Brief="Concentração inicial de Hg no fluido",Unit='kg/m³');

Cs as Real(Brief="Concentração inicial de Hg no fluido",Unit='kg/m^3');
 m as Real(Brief="Massa de adsorvente",Unit='kg');
 Vol as Real(Brief="Volume do leito",Unit='m^3');
 roL as Real(Brief="Massa específica",Unit='kg/m^3');
 PTot as Real(Brief="Porosidade do leito");
 Vsol as Real(Brief="Volume de solido",Unit='m^3');
 Pp as Real(Brief="Porosidade da partícula");
 PL as Real(Brief="Porosidade do leito");
 v as Real(Brief="Velocidade do fluido",Unit='m/s');
 F as Real;
 alfa as Real;# v*tf/L
 eta as Real;# Dp*L/(v.Rp^2)
 Pe as Real;# L.v/DL
 k1 as Real;# KR.Smax.L/v
 k2 as Real;# Ka.L/v
 e1 as Real;# (1-PL)*Co*E/(PL.Smax1)
 e2 as Real;# (1-PL)*Co*E/(PL.Smax2)

SET

#dimensionais

#leito

Q=(30)/(60*(100^3))*m^3/s'; #(cm3/min);

RL=(0.5)/100*m'; #(cm)

Area=3.14*RL*RL;

#partícula

Rp=(20)*(10^-6)*m'; #(μm)

roP=(2.6083)*100^3/1000*kg/m^3';

Vporo=(0.57)*(1000/100^3)*(m^3/kg)'; #volume de poro(cm3/g)-BJH

roProv=(4.5386/8)*(100^3)/1000*kg/m^3'; # ro do solido (g/cm3)- proveta

Dp=(1.1593)/(3600*100^2)*m^2/s'; #(cm2/h)

tf=(1000)*3600*s'; #(h)

t1=0.3*s';

t2=1*s';

E=1*32.065/200.59; #estequiometria HgS (gS/gHg)

#chute inicial

$Dax=(1.0578)/(3600*100^2)*m^2/s'$; *#Dax/p1 #coeficiente de difusao axial(cm2/h) #p1*Dax*

$Kl1=(7.4531e3)*1000/(100^3)*m^3/(kg*s)'$; *#cm3/g.s #p4*Kl1*

$Kl2=(527.16)*1000/(100^3)*m^3/(kg*s)'$; *#cm3/g.s #p5*Kl2*

$Smax1=(7.3444e-3)*(100^3)/1000*'kg/m^3'$; *#g/cm3 #(p2/p4)*Smax1*

$Smax2=(3.4597e-3)*(100^3)/1000*'kg/m^3'$; *#g/cm3 #(p3/p5)*Smax2*

#partícula

s=2;

nt= MCO.NodalPoints;

N= nt * nt;

A = MCO.matrixA;

B = MCO.matrixB;

r = MCO.roots;

w = MCO.weights;

ni = d.np - 2;

Nr = d.ne*ni;

SPECIFY

#Define os valores das fronteiras dos elementos finitos(vetor h) e valor da variável independente para cálculo da interpolação

d.h=[0,1/6,2/6,3/6,4/6,5/6,1];

L=(0.5)/100*'m'; # (cm)

Co=(12.5)*'kg/m^3'; #(g/cm3)

m=(0.25)/1000*'kg'; #g

EQUATIONS

Vol=Area*L;

roL=m/Vol;

PTot=1-roL/roP;

PL=PTot-Pp;

v=Q/(Area*PL);

Vsol=m/roProv;

Pp=Vporo*m/Vsol;

```

alfa = v*tf/L;
eta=Dp*L/((Rp*Rp)*v);
F=PL/((1-PL)*Pp);
#Parâmetros a serem estimados
Pe=L*v/Dax;
k1= K11*Smax1*L/v;
k2= K12*Smax2*L/v;
e1= ((1-PL)/PL)*Co*(1e-9)*((100^3)/1000)*E/Smax1;
e2= ((1-PL)/PL)*Co*(1e-9)*((100^3)/1000)*E/Smax2;
#comando para criar as matrizes
for j in [1:nt] do
    mA(:,j) = A((j-1)*nt+[1:nt]);
    mB(:,j) = B((j-1)*nt+[1:nt]);
end
#calculando as derivadas
for i in [1:Nr] do
    dif1x(:,i) = sumt(mA*yp(:,i));
    dif2x(:,i) = sumt(mB*yp(:,i));
end
#Equações do problema
for k in [1:d.ne] do
    for i in [2:d.np-1] do
        #leito
        diff(d.y(i,k))*s' + alfa*d.dif1x(i,k) = (alfa/(p1*Pe)) * d.dif2x(i,k)
        - 6*alfa*eta*dif1x(nt,ni*(k-1)+i-1)
        #Criando resposta em sequencia
        diff(yp(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1))*s'+diff(q(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1))*s' =
        alfa*eta*(6*dif1x(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1)+4*r(1:nt-1)*dif2x(1:nt-
        1,ni*(k-1)+i-1));
        diff(q(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1))*s' = p2*alfa*k1*S1(1:nt-1,ni*(k-
        1)+i-1)*yp(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1)+p3*alfa*k2*S2(1:nt-1,ni*(k-
        1)+i-1)*yp(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1);
        diff(S1(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1))*s' = -p4*alfa*k1*e1*S1(1:nt-
        1,ni*(k-1)+i-1)*yp(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1);
    end
end

```

```

diff(S2(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1))*'s' = -p5*alfa*k2*e2*S2(1:nt-
1,ni*(k-1)+i-1)*yp(1:nt-1,ni*(k-1)+i-1);
#Para x=1
yp(nt,ni*(k-1)+i-1)=d.y(i,k)/F;
end
end
#Especificando as condicoes de contorno
#Para z=0
(-1/(p1*Pe)) * d.dif1x(1,1) = 1 - d.y(1,1);
#Para z=1
d.dif1x(d.np,d.ne) = 0;
ysaida=d.resp(d.ne*d.np-(d.ne-1));
ysaida=Cs/Co;
#Condições iniciais

INITIAL
d.y(2:d.np-1,1:d.ne) = 0;
S1(1:nt-1,:) = 1;
yp(1:nt-1,:) = 0;
q(1:nt-1,:) = 0;
S2(1:nt-1,:) = 1;

OPTIONS
TimeStep = 0.001;
TimeEnd = 0.7;
TimeUnit = 's';
Dynamic = true;
end

```

C.2 Módulo de Elementos Finitos

Model MCO_EF

PARAMETERS

```
MCO as Plugin(Type="OCFEM",Boundary="BOTH",
              InternalPoints=3,
              alfa=1, beta=1);
ne as Integer(Brief="número de elementos", Default=6);
np as Integer(Default=5);
N as Integer(Default=25);
A(N) as Real(Brief="recebe valores de do vetor A");
B(N) as Real(Brief="recebe valores de do vetor B");
r(np+1) as Real(Brief="raizes de jacob");
```

SET

```
#Indique o número de elementos finitos(ne)
ne = 6;
np= MCO.NodalPoints;
N= MCO.NodalPoints * MCO.NodalPoints;
A = MCO.matrixA;
B = MCO.matrixB;
r(1:np) = MCO.roots;
```

VARIABLES

```
h(ne+1) as Real(Brief="fronteiras");
rr(np,ne) as Real; #raízes "desnormalizadas"
s(ne*np-(ne-1)+1) as Real(Brief="Var indep para lagrange");
y(np,ne) as Real(Brief="variavel dependente");
resp(ne*np-(ne-1)) as Real; #resposta final
mA(np,np) as Real(Brief="cria matriz A");
mB(np,np) as Real(Brief="cria matriz B");
dif1x(np,ne) as Real(Brief="primeira derivada da func");
dif2x(np,ne) as Real(Brief="segunda derivada da func");
```

EQUATIONS

```
#comando para criar as matrizes
    for i in [1:np] do
        for j in [1:np] do
            mA(i,j) = A(i+(j-1)*np);
            mB(i,j) = B(i+(j-1)*np);
        end
    end
end

#Renomeando as derivadas:
for k in [1:ne] do
    for i in [1:np] do
        dif1x(i,k)=sum(mA(i,:)*y(:,k)) * 1/(h(k+1)-h(k));
        dif2x(i,k)=sum(mB(i,:)*y(:,k)) * 1/((h(k+1)-h(k))^2);
    end
end

end

#Continuidade
for k in [1:ne-1] do
    y(np,k) = y(1,k+1);
    dif1x(np,k) = dif1x(1,k+1);
end

#-----
#desnormalizacao das raizes
for k in [1:ne-1] do
    for i in [1:np] do
        rr(i,k) = r(i) * (h(k+1)-h(k)) + h(k);#rr resultado primeiro linhas
    end
end

end
for i in [1:np] do
    rr(i,ne) = r(i) * (h(ne+1)-h(ne)) + h(ne);
end

end

#Criando variável independente em sequencia
for i in [1:np] do
    s(i) = rr(i,1);
end

end
```

```

for j in [2:ne] do
    for i in [1:np-1] do
        s((j-1)*np+i-(j-2)) = rr(i+1,j);
    end
end
end
s(ne*np-(ne-1)+1) = h(ne+1);
#Criando resposta em sequencia
for i in [1:np] do
    resp(i) = y(i,1);
end
for j in [2:ne] do
    for i in [1:np-1] do
        resp((j-1)*np+i-(j-2)) = y(i+1,j);
    end
end
end
end

```

C.3 Algoritmo de estimação

Estimation Est_merc as OCFEM_merc

ESTIMATE

# PARAMETER	START	LOWER	UPPER	UNIT
#p1	1	0.1	10.;	
p2	1	0.1	10.;	
p3	1	0.1	10.;	
#p4	1	0.1	10.;	
#p5	1	0.1	10.;	

EXPERIMENTS

# DATA FILE	WEIGHT
"m1.dat"	1;

OPTIONS

Statistics(

 Fit=true,

 Parameter=true,

 Prediction=false

);

NLPSolver(

 MaxIterations = 1000,

 File = "complex"

);

end