

MODELAGEM DA REMOÇÃO DE MERCÚRIO ELEMENTAR DE CORRENTES GASOSAS E DA SUA FIXAÇÃO EM ADSORVENTES SULFETADOS

C. L. M. Camargo¹; A. R. Secchi¹; E. C. Biscaia Jr. ¹; A. G. Oliveira¹, N. S. Resende¹; V. M. M. Salim¹; F. W. Tavares^{1,2}

1-Programa de Engenharia Química, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro- Centro de Tecnologia, Bl.G/115, Ilha do Fundão–CEP: 21941-972– Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Telefone: (21) 2562-8186– Fax: (21) 2562-8300– Email: cmanske@peq.coppe.ufri.br

2-Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro- Centro de Tecnologia, Bl.E/207, Ilha do Fundão–CEP: 21949-900– Rio de Janeiro – RJ – Brasil

RESUMO: Este trabalho apresenta uma proposta de modelagem para o processo de remoção de mercúrio elementar de correntes gasosas em um leito fixo. O balanço de massa macroscópico, que leva em consideração os processos de advecção e difusão axial no leito, foi acoplado ao balanço de massa microscópico, correspondente à difusão do mercúrio para o interior das partículas do adsorvente, onde ocorre a adsorção. Adicionalmente, um termo de reação química é utilizado para representar a fixação do mercúrio pelo adsorvente. O modelo proposto foi implementado na linguagem do simulador EMSO, onde as simulações foram realizadas. Os parâmetros do modelo foram estimados a partir de uma curva de ruptura experimental, pela minimização da função de mínimos quadrados. O modelo foi utilizado para obtenção dos perfis das variáveis dependentes ao longo do leito e do tempo.

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio, remoção, modelagem, estimação, reação química.

ABSTRACT: A mathematical modeling of fixed-bed process to elemental mercury removal from gaseous streams is proposed in this work. Macroscopic mass balances taking into account the advective and the diffusive processes in the bed whereas microscopic mass balance involves the diffusive process to into the sorbent particle where the adsorption process occurs. Additionally, a chemical reaction term is used to represent the mercury fixation by the sorbent. Proposed model was implemented in the EMSO simulator environment, in which the simulations were realized. Model parameters were obtained from an experimental breakthrough curve, by minimization of least-square function. The model was used to obtain both time and bed length profiles of dependent variables.

KEYWORDS: Mercury removal, modeling, parameters estimation, chemical reaction

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a alta toxicidade do mercúrio, danos ambientais por ele provocados e a sua caracterização como poluente global não é recente. As ações propostas por órgãos ambientais, objetivando o controle e diminuição das emissões antropogênicas de mercúrio, resultaram em modificações de processos, substituição de

produtos, desenvolvimento de tecnologias de remoção e regulamentação de descartes e armazenamento deste poluente.

O Grupo de Fenômenos Interfaciais do PEQ/COPPE (GRIFIT) tem experiência no desenvolvimento de adsorventes com base em hidroxiapatitas (HAp) e modificados com sulfeto de cobre para remoção de Hg de correntes gasosas e aquosas. Também tem investigado a sua



capacidade simultânea de remoção e estabilização do mercúrio, o que diminui expressivamente os riscos de emissão de mercúrio ao final do processo de remoção (Camargo, 2013; Camargo *et al.*, 2012; Salim e Resende, 2011).

Poucos são os estudos com a modelagem dos processos envolvidos no controle das emissões de mercúrio gasoso. Chung *et al.* (2009) propuseram um modelo supondo a existência de dois tipos de sítios ativos para a adsorção de Hg^0 gasoso em carvão ativado (AC). Já o modelo de Ren *et al.* (2009) envolveu o balanço de Hg^0 na fase fluida e na fase adsorvida ao longo do leito e considerando a transferência de massa dentro das partículas de AC. Mais recentemente, Li *et al.* (2013) estudaram um modelo para a cinética e o equilíbrio de adsorção de $HgCl_2$ em $CuCl_2$ -AC.

No presente trabalho, propõe-se um modelo que seja capaz de descrever dados experimentais para remoção de Hg^0 utilizando um adsorvente citado anteriormente (Cu-HAp sulfetadas), levando em conta a elevada capacidade de fixação para o Hg removido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Descrição do Processo

Adsorção seletiva de gases é comumente feita de maneira que a corrente gasosa, a qual contém o componente que se deseja separar, possa percolar um leito fixo poroso preenchido pelo adsorvente. Um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realização dos testes de adsorção no laboratório do GRIFIT é mostrado na Figura 1.

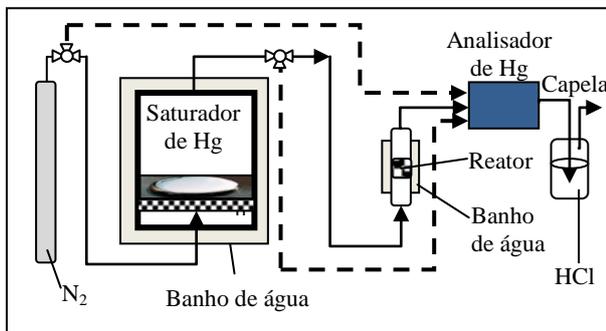


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de adsorção em leito fixo.

2.2. Modelagem Matemática

As hipóteses fundamentais consideradas na formulação do modelo são:

- A queda de pressão e a dispersão radial no leito são negligenciáveis;
- A adsorção é do tipo monocomponente. Somente o mercúrio é removido, já que o gás de arraste utilizado (N_2) não tem afinidade com o sólido;
- O sistema é isotérmico. A corrente gasosa apresenta baixas concentrações de mercúrio em sua composição ($9,34 \text{ ng.mL}^{-1}$) e, conforme a hipótese anterior, apenas o mercúrio é adsorvido. Nestas condições, a isotermicidade é considerada razoável, segundo Ruthven (1984);
- A concentração de mercúrio na entrada do leito é constante;
- As partículas de sólido são esféricas, homogêneas e de tamanho uniforme.
- A fixação do mercúrio no sólido adsorvente pode ser representada por uma reação química irreversível que depende da concentração de mercúrio no fluido no interior dos poros da partícula e da concentração de enxofre no sólido;
- A isoterma de adsorção é do tipo linear;
- No tempo inicial, o leito está livre de mercúrio tanto na fase fluida quanto na fase sólida e todos os sítios disponíveis estão desocupados.

Os balanços de massa para o adsorvato (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 1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = - \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \varepsilon_p \cdot D_p \cdot A_s \cdot \left. \frac{C_p}{\partial R} \right|_{R=R_p} \quad (1)$$

em que C e C_p são as concentrações de Hg no fluido no leito e nos poros, Z e R são as coordenadas axial do leito e radial da partícula e t é o tempo. Os parâmetros v , A_s e R_p são a velocidade linear, a área superficial das partículas do leito e o raio das partículas e D_L , ε_L , D_p e ε_p são as difusividades e as porosidades do leito (L) e das partículas (P).

As condições de contorno para o modelo macroscópico são as condições de contorno de Danckwertz, mostradas nas equações 2 e 3 (onde C_f é a concentração de Hg na alimentação).

$$C|_{t,0} - \frac{D_L}{v} \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = C_f \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{Z=L} = 0 \quad (3)$$

As taxas de acúmulo na fase fluida do interior dos poros e na fase sólida estão associadas ao termo de difusão para o interior dos poros, conforme a equação 4, que pode também ser representada na forma da equação 5, aplicando a mudança de variável $X = R^2$, nas quais a variável Q representa a concentração de Hg na fase sólida:

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} + 1 - \varepsilon_p \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p \cdot \frac{D_p}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial C_p}{\partial R} \right) \quad (4)$$

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} + 1 - \varepsilon_p \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon_p \cdot D_p \cdot \left[\left(\frac{\partial C_p}{\partial X} \right) + 4 \cdot X \cdot \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial X^2} \right) \right] \quad (5)$$

Para a taxa de acúmulo no sólido (equação 6), um termo de reação química foi adicionado ao termo de adsorção para representar a elevada capacidade de fixação de Hg pelos sólidos. A isoterma de adsorção utilizada foi do tipo linear, suposição verdadeira para baixas concentrações de adsorbato (Ruthven, 1984). A reação química foi assumida como de primeira ordem em relação ao mercúrio e ao enxofre. A taxa de consumo dos sítios que promovem a fixação do Hg (S) é mostrada na equação (7).

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) \cdot k_A \cdot C_p + k_R \cdot S \cdot C_p \quad (6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\varepsilon_p \cdot k_R \cdot E \cdot S \cdot C_p \quad (7)$$

em que k_A e k_R são a constante de adsorção e a velocidade específica da reação química, respectivamente, e E é a relação estequiométrica entre o Hg e os sítios de fixação, dada em gHg/gS.

As condições de contorno para o modelo microscópico são a condição de simetria para a concentração dos poros da partícula (equação 8) e de resistência negligenciável à transferência de massa no filme estagnado em torno das partículas de adsorvente (equação 9).

$$\frac{\partial C_p}{\partial R} \Big|_{R=0} = 0 \quad (8)$$

$$C_p = C \quad (9)$$

Inicialmente, o leito está livre de mercúrio nas três fases (fluido, poros e sólido) e todos os sítios de fixação estão disponíveis para a reação, de forma que as condições iniciais para o modelo são as mostradas nas equações 10 a 13.

$$C(0,Z) = 0 \quad 0 \leq Z \leq L \quad (10)$$

$$C_p(0,Z,X) = 0 \quad 0 \leq Z \leq L \quad (11)$$

$$Q(0,Z,X) = 0 \quad 0 \leq Z \leq L \quad (12)$$

$$S(0,Z,X) = S_{\max} \quad 0 \leq Z \leq L \quad (13)$$

2.3. Adimensionamento

Para reduzir o número de parâmetros e dar mais estabilidade numérica ao modelo, foram definidas novas variáveis e parâmetros adimensionais, conforme as equações 14 a 25.

$$z = \frac{Z}{L} \quad (14)$$

$$x = \frac{X}{R_p^2} \quad (15)$$

$$\tau = \frac{v \cdot t}{L} \quad (16)$$

$$y = \frac{C}{C_o} \quad (17)$$

$$y_p = \left(\frac{1 - \varepsilon_L \cdot \varepsilon_p}{\varepsilon_L \cdot C_o} \right) \cdot C_p \quad (18)$$

$$q = \left[\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \frac{1 - \varepsilon_p}{C_o} \right] \cdot Q \quad (19)$$

$$s = \frac{S}{S_{\max}} \quad (20)$$

$$k_A = \frac{K_A \cdot L}{v} \quad (21)$$

$$k_R = \frac{K_R \cdot S_{\max} \cdot L}{v} \quad (22)$$

$$Pe = \frac{L \cdot v}{D_L} \quad (23)$$

$$\eta = \frac{D_p \cdot L}{R_p^2 \cdot v} \quad (24)$$

$$e = \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \frac{C_o}{S_{\max}} \right) \cdot E \quad (25)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_A \cdot y_p + k_R \cdot s \cdot y_p \quad (30)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = -k_R \cdot e \cdot s \cdot y_p \quad (31)$$

$$F \cdot y_p = y \quad (32)$$

em que F é definido como:

$$F = \frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_L \cdot \varepsilon_p}$$

em que z , 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 fluido no leito e nos poros e na fase sólida; S é também uma variável dependente, que representa a concentração, em fase sólida, 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 e está relacionado à estequiometria suposta para S/Hg.

Assim, o modelo macroscópico adimensional assume a forma da equação 26, estando sujeito às condições de contorno mostradas nas equações 27 e 28:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial y}{\partial z} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = -6 \cdot \eta \cdot \frac{\partial y_p}{\partial x} \Bigg|_{x=1} \quad (26)$$

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial y}{\partial z} \Bigg|_{z=0} = [1 - y \tau, 0] \quad (27)$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} \Bigg|_{z=1} = 0 \quad (28)$$

Analogamente, o modelo microscópico é mostrado nas equações 29-31, com apenas uma condição de contorno (equação 32):

$$\frac{\partial y_p}{\partial \tau} + \frac{\partial q}{\partial \tau} = \eta \cdot \left[6 \cdot \left(\frac{\partial y_p}{\partial x} \right) + 4 \cdot x \cdot \left(\frac{\partial^2 y_p}{\partial x^2} \right) \right] \quad (29)$$

As condições iniciais para o modelo adimensional são mostradas nas equações 33-36:

$$y(t, z) = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (33)$$

$$y_p(t, z, x) = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (34)$$

$$q(t, z, x) = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (35)$$

$$s(t, z, x) = 1 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (36)$$

2.4. 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 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 (Nelder e Mead, 1965).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estimação de Parâmetros

A solução numérica do modelo, para a malha já convergida, foi obtida utilizando as especificações contidas na Tabela 1. Notar que α e β são os coeficientes utilizados no cálculo das raízes do polinômio de Jacobi, n_p é o número de pontos utilizados na interpolação, n_{ex} são as extremidades utilizadas como pontos de interpolação e n_e é o número de elementos finitos utilizados.

Tabela 1. Especificações para a solução numérica

ESPECIFICAÇÃO	LEITO	PARTÍCULA
Polinômio	Jacobi	Jacobi
α	1	0
β	1	0,5
n_p	4	3
n_{ex}	Inferior e superior	Superior
n_e	4	-

A Figura 2 mostra a curva de ruptura obtida no ajuste do modelo aos dados experimentais.

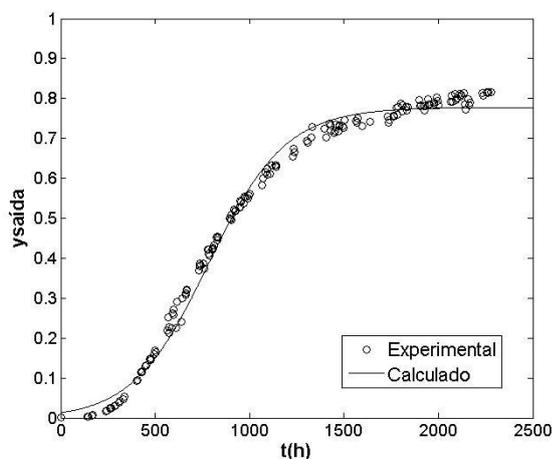


Figura 2. Ajuste do modelo aos dados experimentais.

Nas Tabelas 2 e 3 são mostrados os valores dos parâmetros adimensionais estimados e as

informações para a verificação da qualidade estatística dos parâmetros obtidos na estimação. O intervalo de confiança mostra a faixa de erro em que cada parâmetro se encontra e o valor 1 para a significância reflete a qualidade dos parâmetros estimados.

Tabela 2. Valores dos parâmetros adimensionais estimados

Variável	Intervalo de confiança	Significância
η	150,99 \pm 46,09	1
e	1,83.10 ⁻⁷ \pm 5,30.10 ⁻⁹	1
k_A	0,7416 \pm 0,0025	1
k_R	1,380 \pm 0,0459	1

Os valores muito próximos de 1 dos coeficientes de determinação e da significância, contidos na Tabela 2, comprovam a elevada qualidade das predições.

Tabela 3. Informações estatísticas

Coefficiente de determinação (R ²)	0,993474
Significância	0,999998

A Tabela 4 apresenta os parâmetros dimensionais correspondentes a cada parâmetro adimensional, os quais foram usados nas simulações posteriores. Cabe ressaltar que o Peclet foi arbitrariamente mantido em um valor fixo ($Pe = 61,85$), para uma primeira avaliação do tipo de modelo proposto na descrição dos dados experimentais.

Tabela 4. Valores dos parâmetros dimensionais correspondentes

Variável	Valor	Unidade
D_p/R_p^2	310,2	s ⁻¹
S_{max}	0,0312	gS.cm ⁻³
K_A	0,1523	s ⁻¹
K_R	90,78	cm ³ .g ⁻¹ .s ⁻¹
D_L	0,0630	cm ² .s ⁻¹

5.2. Observação do Perfil das Variáveis Dependentes

O perfil da concentração no fluido ao longo de toda a coordenada axial pode ser observado na Figura 3. Esta figura, na forma tridimensional, mostra mais claramente a diferença entre as dinâmicas de remoção, nas diferentes posições do leito. Pode-se notar que a concentração de Hg aumenta bruscamente no início da simulação, especialmente, na entrada do leito, efeito causado pelo degrau de concentração aplicado na entrada do leito.

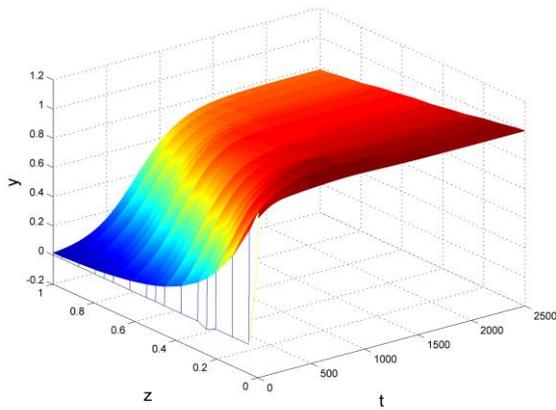


Figura 3. Dinâmica da concentração no fluido ao longo do leito.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram a dinâmica de concentração de Hg nos poros e no sólido e a concentração de enxofre no sólido, respectivamente, no ponto interno de colocação mais próximo à superfície. Nas Figuras 4 e 5 observa-se que a concentração de Hg nos poros e no sólido apresentam perfis semelhante à concentração no fluido, mostrado na Figura 3, apenas apresentando valores maiores devido ao adimensionamento diferenciado. Adicionalmente, a Figura 6 mostra que a concentração de enxofre no sólido diminui no decorrer do tempo, conforme o Hg reage com os sítios disponíveis para sua fixação.

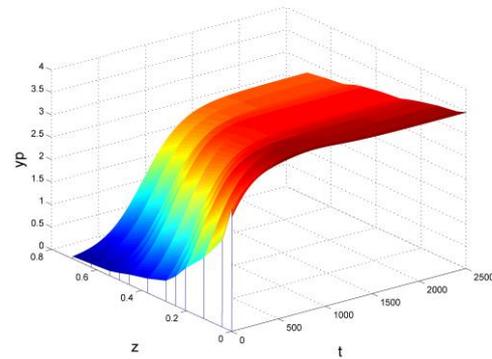


Figura 4. Dinâmica da concentração de Hg no fluido nos poros ao longo do leito.

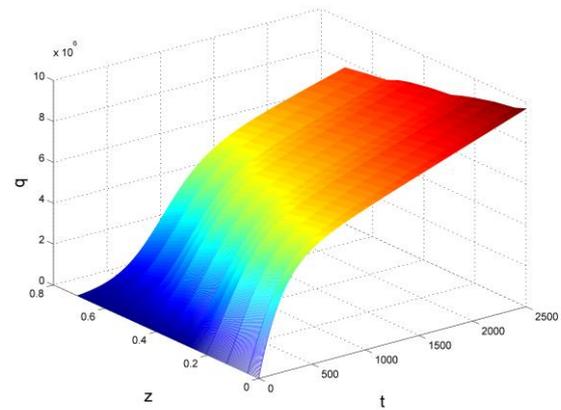


Figura 5. Dinâmica da concentração de Hg no sólido ao longo do leito.

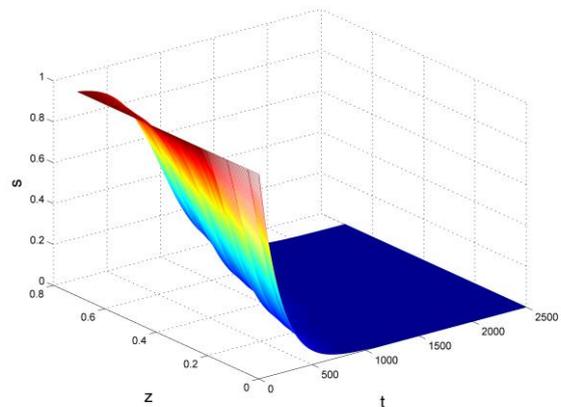


Figura 6. Dinâmica da concentração de enxofre no sólido ao longo do leito.

As Figuras 7, 8 e 9 mostram os perfis de concentração de Hg nos poros e no sólido e da concentração de enxofre no interior da partícula, no último ponto de interpolação do leito, correspondente a um ponto próximo na saída do reator. A coordenada espacial é x , variável adimensional que corresponde à coordenada radial elevada à potência dois.

A dinâmica das variáveis dependentes foi a esperada, mesmo para a concentração de Hg nos poros, pois ao final do leito, esta variável não é tão sensível ao degrau de concentração de Hg aplicado na entrada do leito.

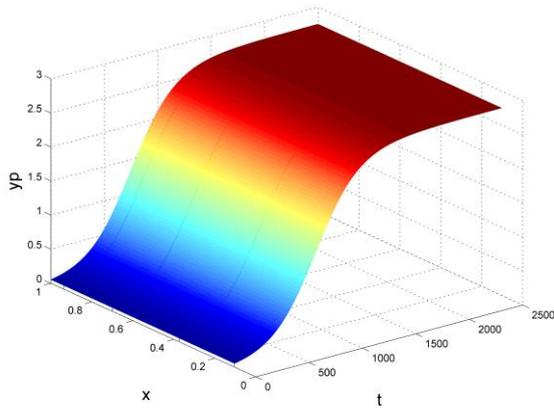


Figura 7. Dinâmica da concentração de Hg no fluido nos poros da partícula.

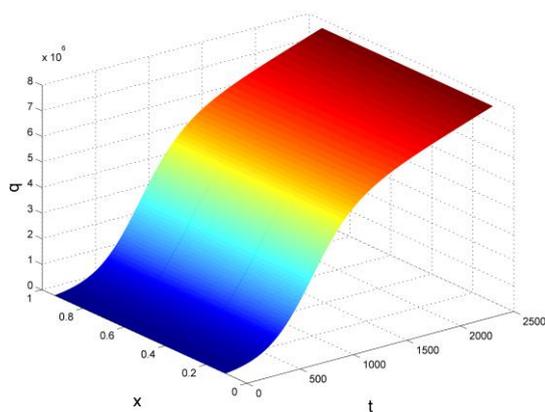


Figura 8. Dinâmica da concentração de Hg no interior da partícula.

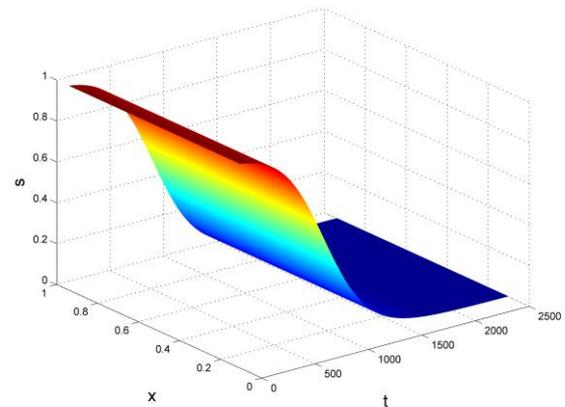


Figura 9. Dinâmica da concentração de enxofre no interior da partícula

5. CONCLUSÃO

O modelo proposto, que envolve a inserção de um termo de reação química a um modelo clássico de adsorção em leito fixo, com difusão para a superfície interna das partículas, foi capaz de descrever de maneira satisfatória a curva de ruptura experimental para remoção de Hg^0 utilizando um adsorvente sulfetado.

O modelo apresentou elevada qualidade estatística, ao se observar os valores do coeficiente de determinação e da significância da predição e dos parâmetros.

A partir da observação dos perfis pode-se confirmar que o modelo descreve de maneira coerente o comportamento das variáveis dependentes, ao longo do leito, do tempo e também no interior das partículas do adsorvente.

Para dar maior confiabilidade ao modelo, este deve ser posteriormente confrontado com outros conjuntos de dados experimentais. Seus resultados devem também ser comparados a outros modelos, para comprovar a necessidade da inserção do termo de reação química e se os fenômenos supostos descrevem, de fato, a realidade experimental.

6. REFERÊNCIAS

CAMARGO, C.L.M. 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, 2013.



CAMARGO, C.L.M.; RESENDE, N.S.; SALIM V.M.M.; TAVARES F.W. Modelagem do processo de sorção para remoção de mercúrio de correntes gasosas. 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Recife, Pernambuco, Brasil, 6-10 Maio, 2012.

CHUNG, S. T.; KIM, K. I.; YUN Y. R. Adsorption of elemental mercury vapor by impregnated activated carbon from a commercial respirator Cartridge. *Powder Technol.*, v. 192, n. 1, p. 47-53, 2009.

LI, X.; LIU, Z.; LEE, J-Y. Adsorption Kinetics of Mercuric Chloride onto CuCl₂-Impregnated Activated Carbon Sorbent for Mercury Emissions Control. *J. Hazard. Mater.*, v.251-253, p.419-427, 2013.

NELDER J. A.; MEAD, R. A. Simplex Method for Function Minimization. *The Comput. J.*, v.7, n.4, p.308-313, 1965.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1ª Ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2001.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. United States of America, Ed. New York John Wiley & Sons Inc, 1984.

SALIM, V. M. M.; RESENDE, N. S. Hg species immobilization by metal doped calcium phosphate. 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Halifax, Nova Scotia, Canadá, 24-29 Julho 2011.

SECCHI, A. R. *DASSLC version 3.8: Differential-Algebraic System Solver in C*, <www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric> acessado em 10/08/2013.

SOARES, R. P.; SECCHI, A.R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimization. *Comput. Aided Chem. Eng.*, v. 14, p. 947-952, 2003.