



**Arany Silvaldino**

**Gomes da Cruz Rocha**

**Remoção de Hg(II) com materiais zeolíticos**





**Arany Silvaldino**

**Remoção de Hg(II) com materiais zeolíticos**

**Gomes da Cruz Rocha**

Relatório apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizado sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Eduarda Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro



**O júri**

**Presidente:**

**Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da universidade de Aveiro

**Doutor António Augusto Areosa Martins**

Investigador de Pós-doutoramento do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Professora Doutora Maria Eduarda Pereira**

Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro



**Agradecimentos:**

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Eduarda Pereira, pela orientação, pelos conhecimentos científicos transmitidos durante a realização deste trabalho, pela simpatia e paciência que sempre demonstrou.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Carlos Manuel Silva, pela orientação, pelos conhecimentos científicos transmitidos ao longo destes anos de curso e também pela enorme simpatia, amizade e paciência demonstradas durante a realização deste trabalho.

À Mestre Elaine Fabre e à Doutora Cláudia Lopes pela preciosa ajuda apresentada durante o decorrer deste trabalho e, não menos importante, pela enorme simpatia e disponibilidade.

Aos estudantes de Doutorado e investigadores do Grupo Egichem: Mestre Marcelo Melo, Doutor Simão Cardoso, Mestre José Aniceto, Mestre Andreia Silva, Mestre Joana Pinheiro, Doutora Ana Magalhães, Mestre Ivo Azenha, pela boa disposição e amizade.

Aos estudantes de Pós-Doutorado e Doutorado do Laboratório de Química Analítica: Mestre Paula Figueira, Doutor Bruno Henriques, Doutor João Coelho, Mestre Daniela Tavares, pela disponibilidade e simpatia.

À minha família, mais concretamente, o meu pai Edmar Rocha, a minha mãe Maria Rocha, as minhas irmãs Aracy Isabel e Deisy Mara e o meu cunhado Miguel Barbosa pelo enorme apoio e motivação que me transmitiram.

À minha namorada Khynara Araújo pelo afeto, carinho e motivação que me transmitiu durante esta caminhada.

Aos meus colegas de curso, Mestre Manuel Pereira, Mestre Helga Valdete, Mestre Cristiano Junior pelo companheirismo, amizade e apoio.

Muito obrigado a todos!







**Palavras chave:** AM-11, AM-14, remoção de mercúrio, modelação, isotérmicas, tratamento de águas

**Resumo:** A água é um recurso imprescindível à sobrevivência dos organismos vivos, razão pela qual é importante garantir a sua preservação e o seu tratamento após utilização. De entre os contaminantes relevantes que devem ser removidos das águas, salienta-se o mercúrio que é um metal potencialmente tóxico, uma vez que possui a capacidade de se acumular nos tecidos dos organismos vivos.

Neste trabalho estudou-se a capacidade de remoção de mercúrio utilizando dois materiais sintéticos denominados de AM-11 (Aveiro-Manchester nº 11) e AM-14 (Aveiro-Manchester nº 14). Estes materiais foram sintetizados no Laboratório CICECO da Universidade de Aveiro.

Com o objetivo de estudar o equilíbrio e a cinética de remoção de mercúrio, realizaram-se experiências em descontínuo com agitação, pH 6 e temperatura ambiente, colocando-se um volume fixo de solução com concentração inicial de mercúrio de aproximadamente 1000 µg/L em contacto com diferentes massas de AM-11 (1,0 – 14,0 mg) e AM-14 (2,0 - 12,0 mg) até se atingir o equilíbrio. O AM-14 mostrou ser o sorvente mais eficaz, por atingir uma maior remoção de mercúrio para a mesma massa de material. No caso do AM-11 observou-se que o equilíbrio correspondente a uma capacidade de 169 µg/mg.

Os resultados obtidos foram modelados para obter informação sobre o equilíbrio e a cinética destes sistema. A isotérmica de Langmuir descreveu melhor o equilíbrio para o AM-11 (AARD = 3,88%), enquanto que os dados referentes ao AM-14 também foram melhor ajustados pela equação de Langmuir (AARD = 5,00 %).

O modelo cinético de pseudo segunda ordem correlaciona melhor as curvas de remoção, obtendo-se um erro médio de 10,8 e 10,1% para 6,5 e 14,0 mg de AM-11, e 16,8 e 20,4% para 3,5 e 6,5 mg de AM-14.





**Keywords:**

AM-11, AM-14, mercury removal, modeling, isotherm, water treatment

**Abstract**

Water is an essential resource for the survival of living organisms, which is why it is important to ensure its preservation and its treatment after use. Among the relevant contaminants that must be removed from the waters, mercury is a potentially toxic metal, since it has the capacity to accumulate in the tissues of living organisms.

In this work the mercury removal capacity was studied using two synthetic materials called AM-11 (Aveiro-Manchester nº 11) and AM-14 (Aveiro-Manchester nº 14). These materials were synthesized in the laboratory CICECO of the University of Aveiro.

In order to study the equilibrium and the kinetics, experiments were carried out in batch with shaking, pH 6 and room temperature, placing a fixed volume of solution with initial concentration of mercury of approximately 1000 µg / L in contact with different masses of AM-11 (1.0-14.0 mg) and AM-14 (2.0-12.0 mg) until equilibrium was achieved.

The AM-14 proved to be the most efficient sorbent, by reaching a greater removal of mercury for the same mass of material. In the case of AM-11 it was observed that the balance corresponding to a capacity of 169 µg / mg.

The results were modeled to obtain information on the equilibrium and on the kinetics of this system. Langmuir's isotherm adjust better for the AM-11 (AARD 3.88%), while the AM-14 data were better adjusted by the Langmuir equation too (AARD 5.00%).

The kinetic model of pseudo second order correlates better the removal curves, obtaining an average error of 10.8, and 10.1% for 6.5 and 14.0 mg for AM-11 and 16.8 and 20.4% for 3.5 and 6.5 mg for AM-14.



# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 1 .....  | 1  |
| 1. Introdução.....  | 2  |
| 1.1 Contaminação da água com elementos vestigiais.....                          | 2  |
| 1.2 Principais fontes e ciclo do mercúrio .....                                 | 4  |
| 1.3 Métodos de remoção de contaminantes da água .....                           | 5  |
| 1.1.1 Precipitação química.....   | 6  |
| 1.1.2 Tratamento eletroquímico.....   | 6  |
| 1.1.3 Adsorção .....  | 7  |
| 1.1.4 Permuta iónica .....  | 7  |
| 1.1.5 Separação por membranas .....   | 8  |
| 1.4 Exemplos de sorventes utilizados na remoção de contaminantes de águas ..... | 9  |
| 1.4.1 Materiais zeolíticos.....   | 10 |
| 1.5 Modelação do processo de remoção de contaminantes de águas .....            | 13 |
| 1.5.1 Estudos cinéticos .....   | 13 |
| 1.5.2 Estudos de equilíbrio .....   | 14 |
| Capítulo 2 .....  | 17 |
| 2. Objetivos do trabalho .....  | 18 |
| Capítulo 3 .....  | 19 |
| 3. Materiais e métodos.....   | 20 |
| 3.1 Lavagem do material .....   | 20 |
| 3.2 Preparação das soluções contaminadas com mercúrio.....                      | 20 |
| 3.3 Ensaios de remoção de mercúrio de águas contaminadas .....                  | 20 |
| 3.4 Quantificação do mercúrio nas soluções .....                                | 23 |
| Capítulo 4 .....  | 27 |
| 4. Resultados e discussão .....   | 28 |
| 4.1 Curvas cinéticas de remoção de mercúrio .....                               | 28 |
| 4.2 Isotérmicas de equilíbrio .....   | 33 |
| 4.3 Curvas cinéticas de remoção de mercúrio .....                               | 36 |

---

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 5 .....  | 41 |
| 5. Conclusão e perspectivas para trabalhos futuros..... | 42 |
| Capítulo 6 .....  | 45 |
| 6. Referências bibliográficas .....                     | 46 |
| ANEXOS .....  | 53 |
| Anexo 1 .....   | 54 |
| Anexo 2 .....   | 56 |
| Anexo 3 .....   | 59 |

# ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Ciclo do mercúrio no ambiente (adaptado de [20]).  | 4  |
| Figura 2 - Representação esquemática da permuta iónica entre os contra-íons de uma solução e um permutador iónico (adaptado de [30]). | 8  |
| Figura 3 - Imagem SEM dos cristais de AM-11 (adaptado de [44]).   | 12 |
| Figura 4 - Imagem SEM dos cristais de AM-14 (adaptado de [41]).   | 12 |
| Figura 5 – Imagem dos ensaios de remoção de Hg de águas utilizando AM-11 e AM-14.   | 21 |
| Figura 6 - Espectrofotómetro de fluorescência atómica utilizado na quantificação de mercúrio.   | 24 |
| Figura 7 - Representação esquemática do CVA-FS utilizado para determinar a concentração do mercúrio nas amostras                      | 25 |
| Figura 8 - Variação da concentração de mercúrio ao longo do tempo com massas de AM-11 de 6,5 e 14,0 mg.                               | 28 |
| Figura 9 - Variação da concentração de mercúrio ao longo do tempo com massas de AM-14 de 3,5 e 6,5 mg.                                | 29 |
| Figura 10 - Percentagem de remoção de mercúrio em função do tempo para massa de 6,5 mg de AM-11 e AM-14.                              | 30 |
| Figura 11 - Variação da fração mássica de mercúrio ao longo do tempo para massa de 6,5 mg de AM-11 e AM-14.                           | 31 |
| Figura 12 - Variação da concentração do mercúrio no sólido ao longo do tempo para o AM-11   | 32 |
| Figura 13 - Variação da concentração do mercúrio no sólido ao longo do tempo para o AM-14   | 32 |
| Figura 14 - Dados experimentais de equilíbrio e curvas das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-11.    | 33 |
| Figura 15 - Dados experimentais de equilíbrio e curvas das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-14.    | 35 |
| Figura 16 - Curvas cinéticas do AM-11 para as massas de 6,5 e 14,0 mg.  | 36 |
| Figura 17 - Curvas cinéticas do AM-14 para as massas de 3,5 e 6,5 mg.   | 37 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Valores limite de mercúrio permitidos na água (adaptado de [10]).  | 3  |
| Tabela 2 - Remoção de metais por tratamento eletroquímico (adaptado de [23]).   | 6  |
| Tabela 3 - Propriedades de alguns sorventes comerciais (adaptado de [25]).  | 9  |
| Tabela 4 - Condições experimentais usadas nos ensaios de remoção de Hg usando o zeólito AM-11 para obtenção das isotérmicas (Isot.) e da cinética (Cinet.). | 22 |
| Tabela 5 - Condições experimentais usadas nos ensaios de remoção de Hg usando o zeólito AM-14 para obtenção das isotérmicas (Isot.) e da cinética (Cinet.). | 23 |
| Tabela 6 - Parâmetros otimizados, obtidos por ajuste das isotérmicas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-11                 | 34 |
| Tabela 7 - Parâmetros ajustados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o AM-11  | 38 |
| Tabela 8 - Parâmetros ajustados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o AM-14  | 38 |
| Tabela 9 – Capacidade de remoção de mercúrio para diferentes materiais.   | 39 |



# NOMENCLATURA

|                    |   |  |
|--------------------|---|--|
| $C_{A,e}$          | Concentração de soluto na solução em equilíbrio         | $\mu\text{g} / \text{L}$                         |
| $k_1$              | Constante cinética de pseudo primeira ordem             | $\text{h}^{-1}$                                  |
| $k_2$              | Constante cinética de pseudo segunda ordem              | $\text{mg}/\mu\text{g.h}$                        |
| $k_F$              | Constante da isotérmica de Freundlich                   | $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{mg}$ |
| $k_L$              | Constante da isotérmica de Langmuir                     | $\text{L}/\mu\text{g}$                           |
| $k_{LF}$           | Constante da isotérmica de Langmuir-Freundlich          | $\text{L}^{1/n}/\mu\text{g}^{1/n}$               |
| $q_A$              | Concentração do soluto na fase sólida                   | $\mu\text{g} / \text{mg}$                        |
| $q_{A,\text{max}}$ | Concentração máxima de soluto adsorvido                 | $\mu\text{g} / \text{mg}$                        |
| $q_{A,e}$          | Concentração de soluto adsorvido em equilíbrio          | $\mu\text{g} / \text{mg}$                        |
| $q_{As}$           | Concentração de soluto adsorvido à superfície do sólido | $\mu\text{g} / \text{mg}$                        |
| $t$                | tempo   | $\text{h}$                                       |
| $T$                | Temperatura   | $^{\circ}\text{C}$                               |

## Índices

A      Contra ião A

B      Contra ião B

## Acrónimos

AARD    Erro médio absoluto relativo

ALPO    Aluminofosfato

AMn    Material Aveiro-Manchester número n

ETS    Engelhard Titanossilicate

MeAPO Metalaluminofosfato

Rpm Rotação por minuto

SAPO Silicoaluminofosfato

# **Capítulo 1**

## **INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida dos seres vivos, mas o aumento da população e das indústrias tem contribuído para um crescente nível de contaminação [1]. Devido a este facto, foi necessário estabelecer diretivas, que apresentam um conjunto de ações comunitárias, visando o controlo e a proteção deste recurso, surgindo assim a diretiva quadro da água 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000 [2]. Os setores que mais contribuem para a contaminação da água são a agricultura, a indústria e as atividades domésticas. Os contaminantes podem ter diversas origens [3]. Os metais tais como zinco (Zn), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), crómio (Cr) e cobre (Cu) podem causar danos à saúde humana, sendo libertados para o ambiente normalmente devido a atividade industrial [3]–[6].

Têm sido propostas várias técnicas de remoção de compostos potencialmente tóxicos, tendo em conta aspetos importantes como a eficiência, a seletividade e o custo, permitindo a sua aplicação à escala industrial [7].

## 1.1 Contaminação da água com elementos vestigiais

A contaminação dos ecossistemas aquáticos com elementos vestigiais potencialmente tóxicos constitui um problema ambiental, pois estes normalmente não são biodegradáveis, fazendo com que se acumulem à superfície dos microrganismos ou penetrem no interior das células causando a sua morte [8].

Os metais podem ser divididos em dois grupos: os metais essenciais, que entram no processo de metabolismo de alguns seres vivos em concentrações baixas, tais como cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe) e o zinco (Zn); e os metais não essenciais, tais como o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb). O arsénio (As), embora seja um semimetal, também é um elemento não essencial [8], [9].

Os elementos referidos anteriormente, quando estão presentes no ambiente em concentrações superiores ao permitido, podem causar problemas à saúde humana, como por exemplo cancro, no caso de haver uma exposição continuada, levando à necessidade de criação de leis para o controlo de descarga para as indústrias, que estabelecem valores limites de concentração permitidos no ambiente [4], [8], [10], [11].

As principais fontes de contaminação destes metais são as atividades industriais que envolvem a queima de combustível fóssil, mineração, produção de cloro, produção de cimento, produção de medicamentos, atividades agrícolas onde o uso de fertilizantes e pesticidas contamina os lençóis de água subterrâneos e outras atividades como o descarte de lixo urbano, estações de tratamento de esgotos, entre outros [12], [13].

O mercúrio é um dos metais mais tóxicos, apresentando uma massa atômica de 200,59 g/mol, uma densidade de 13,546 g/ml a 20 °C, um ponto de fusão de 234,3 K e um ponto de ebulição de 629,9 K, podendo ser encontrado na forma líquida à temperatura ambiente [14]. Pode ser encontrado como reagente químico, componente de pesticidas, de baterias e de ferramentas utilizadas na medicina, sendo as indústrias as principais responsáveis pelo aumento da sua concentração na natureza [15].

A toxicidade do mercúrio exigiu a fixação de valores limite, indicados na Tabela 1, de forma a prevenir e evitar a contaminação da água.

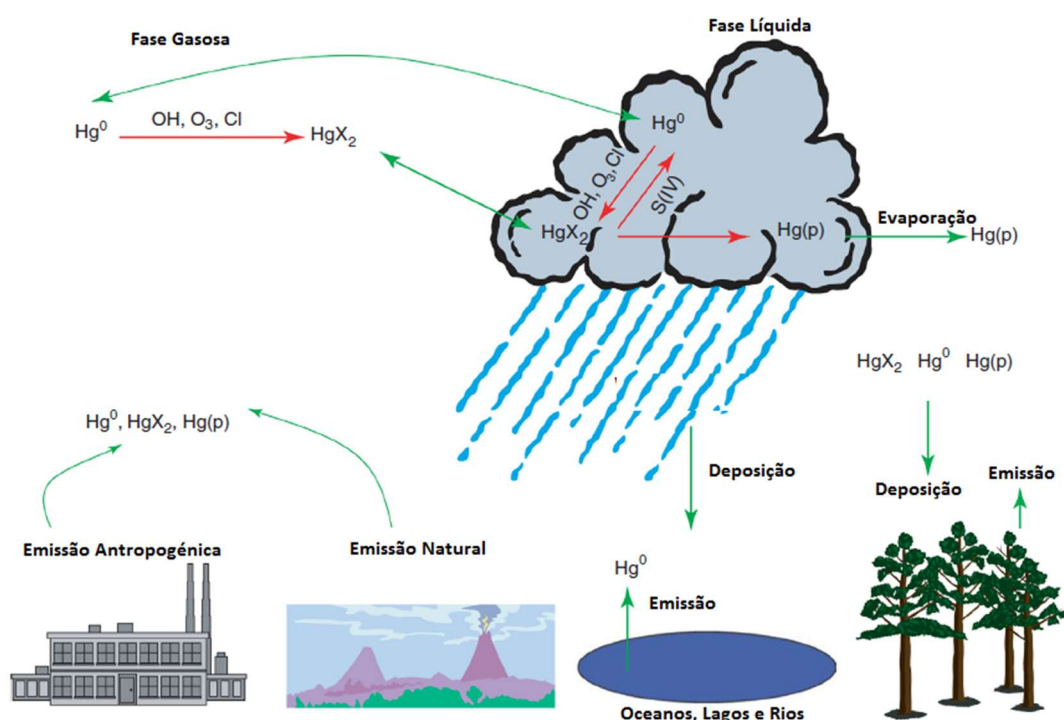
**Tabela 1** - Valores limite de mercúrio permitidos na água (adaptado de [10]).

| Indicador   | Unidades | Valor máximo admissível |
|---|----------|-------------------------|
| Qualidade de água de consumo humano   | µg/L     | 1                       |
| Qualidade de águas doces superficiais destinadas a produção de água para consumo humano | mg/L     | 0,005                   |
| Qualidade de águas balneares  | mg/L     | -                       |
| Qualidade de águas destinadas a rega  | mg/L     | 0,05                    |
| Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (em mercúrio total)      | mg/L     | 0,05                    |
| Objetivos ambientais de qualidade mínima de águas superficiais (em mercúrio total)      | mg/L     | 0,001                   |

A contaminação de espécies marinhas, tais como crustáceos, moluscos, caranguejos, e peixes, pode fazer com que o mercúrio entre na cadeia alimentar [16]. Quando entra no organismo este pode acumular-se em alguns órgãos vitais como os rins causando insuficiência renal, o cérebro causando demência, também pode acumular-se nos ossos e pode ser transportado pelo plasma sanguíneo a diversas partes do corpo humano [16], [17], [19].

## 1.2 Principais fontes e ciclo do mercúrio

O mercúrio é emitido essencialmente por fontes antropogénicas onde se incluem a queima de combustível fóssil, nomeadamente o carvão, a produção de cimento, a produção de cloro e a queima de resíduos urbanos e industriais. A emissão também pode ocorrer através de fontes naturais, onde se incluem os vulcões e as emissões de compostos resultantes da mineração e da biomassa (Figura 1) [18].



**Figura 1** - Ciclo do mercúrio no ambiente (adaptado de [19]).

O estado de oxidação do mercúrio depende do meio onde se encontra, sendo que pode estar na sua forma elementar  $\text{Hg}^0$ . Também pode ser encontrado como cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ ) devido a reação com o cloro, como metilmercúrio ou dimetilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), quando reage com compostos orgânicos, ou então como hidróxido ou óxido de mercúrio ( $\text{HgOH}$ ,  $\text{HgO}$ ) [19].

O mercúrio libertado para a atmosfera por fontes antropogénicas e naturais na forma de  $\text{Hg}^0$  pode sofrer oxidação e transitar para a forma iónica  $\text{Hg}^{2+}$ . Este pode ser transportado para o meio aquático e terrestre pela ação da chuva ou então pela deposição de pequenas partículas suspensas que o absorvem na atmosfera [20].

No meio aquático este contaminante pode ser adsorvido na superfície das partículas de sedimentos e também pode ser fixado por bactérias que transformam o  $\text{Hg}^{2+}$  em metilmercúrio  $\text{CH}_3\text{Hg}$ . Os organismos marinhos, como os moluscos e os peixes, acumulam o mercúrio presente na água levando a que entre na cadeia trófica, podendo chegar aos seres humanos. O metilmercúrio pode retornar à forma iónica e sofrer redução voltando à forma elementar, regressando à atmosfera por ser muito volátil [20].

Assim como no meio aquático, a acumulação do mercúrio no ambiente terrestre pode acontecer devido à biomassa que possui a capacidade de adsorver mercúrio presente na atmosfera. A emissão de  $\text{Hg}^0$  pode ocorrer na superfície terrestre devido ao efeito da temperatura.

Estes processos fazem com que o mercúrio possa transitar entre o meio terrestre, o meio aquático e a atmosfera [20].

### **1.3 Métodos de remoção de contaminantes da água**

O aumento da contaminação dos sistemas aquáticos por metais exigiu o desenvolvimento de métodos eficientes para a sua remoção, podendo-se destacar processos biológicos, químicos e físicos. Um dos métodos biológicos utilizados é a biossorção, que apresenta vantagens como por exemplo a seletividade em determinadas gamas de pH e de temperatura em soluções diluídas, a cinética de sorção e de dessorção rápida e o baixo custo [5]. Quanto aos métodos químicos, temos a precipitação química, a coagulação, a floculação e o tratamento eletroquímico, que são processos seletivos e flexíveis, mas podem ser muito caros e originar resíduos difíceis de serem tratados. A remoção física normalmente utiliza o tratamento com membranas, a adsorção e a permuta iónica, permitindo boa seletividade e flexibilidade, mas têm um custo associado à substituição e/ou recuperação do material [7].

Os métodos mais convencionais utilizados pelas indústrias na remoção de metais potencialmente tóxicos de águas contaminadas são: a extração líquido-líquido, precipitação química, o tratamento eletroquímico, a adsorção, a permuta iónica, a separação por membranas, a evaporação, entre outros.

### 1.3.1 Precipitação química

A precipitação química é um dos processos mais utilizados industrialmente na remoção de metais potencialmente tóxicos, por ser um método simples e com um custo de operação relativamente baixo [21], [22]. Este processo é utilizado na precipitação de metais como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{2+}$  por adição de NaOH e  $\text{Ca}_2(\text{OH})$  para gamas de pH entre 8 e 11. Também é utilizado na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , para uma gama de pH menor do que 3 ou entre 3 e 6 [22].

Apesar de ser eficaz na remoção de metais, a precipitação química pode originar a formação de resíduos sólidos tóxicos difíceis de tratar e com restrições de descarga sendo necessário recorrer a processos de sedimentação ou filtração para os metais serem removidos [22].

### 1.3.2 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico envolve a deposição de iões numa superfície catiónica ou aniónica, sendo considerado um método rápido, de fácil operação que não necessita de adição de produtos químicos [23].

Esta tecnologia necessita de um grande investimento inicial e apresenta um custo de operação elevado associado ao gasto de energia elétrica, sendo por isso um dos métodos menos utilizados pelas indústrias [22].

Neste processo destacam-se métodos como a eletrocoagulação (EC) e eletroflotação (EF), utilizados na remoção de diferentes tipos de metais apresentando percentagens distintas de remoção (Tabela 2) [22].

**Tabela 2** - Remoção de metais por tratamento eletroquímico de eletrocoagulação (Ec) e eletroflotação (EF) (adaptado de [22]).

| Método | Metal                               | Concentração inicial<br>(mg/L) | pH   | % de remoção |
|--------|-------------------------------------|--------------------------------|------|--------------|
| EC     | $\text{Mn}^{2+}$                    | 100                            | 7    | 78,2         |
| EC     | $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ | 248, 270, 282, 217, 236        | 6    | 100          |
| EC     | As(III), As(V)                      | 2,24                           | 8,30 | > 99         |
| EC     | Cr(VI)                              | 1470                           | 1,84 | 100          |
| EF     | $\text{Zn}^{2+}$                    | 20                             | 7    | 96           |
| EF     | $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ | 100                            | 6    | 98 - 99      |



### 1.3.3 Adsorção

A adsorção é um processo que permite a separação seletiva de componentes de um fluido pela superfície de um sólido ou seja, trata-se de um processo de transferência do soluto, designado de adsorvato, para um sorvente (sólido) designado de sorvente [24].

Para que haja uma boa separação é necessário que o sorvente apresente propriedades como: elevada capacidade, elevada seletividade, boa estabilidade química e térmica, permitindo que não reaja com o soluto e não se degrade com a variação da temperatura, boa resistência mecânica para não se degradar nem sofrer deformação, fácil regeneração, permitindo que seja recuperado e reutilizado, e baixo custo [25]–[27].

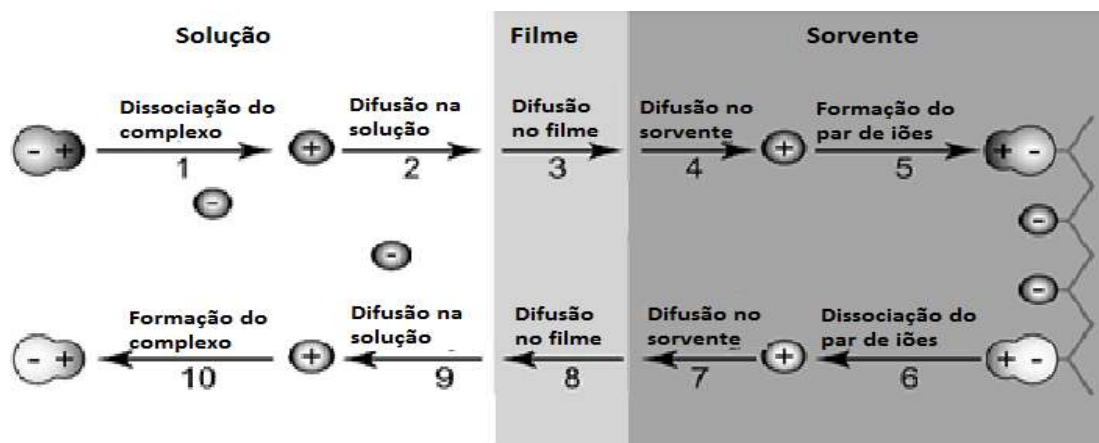
O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com as forças intermoleculares envolvidas distinguindo-se assim a adsorção física, que envolve ligações de Van der Waals e que é caracterizada por ser reversível podendo ocorrer em monocamada ou em multicamadas. Também pode ocorrer a quimiossorção ou adsorção química, que é caracterizada pela formação de ligações químicas covalentes entre o sorvente e o adsorvato em sítios específicos denominados de centros ativos, formando monocamadas [24], [28].

A adsorção é um método muito utilizado e muito eficaz onde normalmente se recorre ao carvão ativado como adsorvente devido às propriedades favoráveis apresentadas por este material. No entanto, a recuperação de alguns adsorventes pode ser muito dispendiosa, levando a que por vezes se opte por outras técnicas de separação ou pela utilização de biosorventes [29], [14].

### 1.3.4 Permuta iónica

A permuta iónica é um processo de separação utilizado para separar iões metálicos da água devido à sua boa capacidade de remoção genérica, alta eficiência e por apresentar uma cinética rápida e fácil de ser modelada [22].

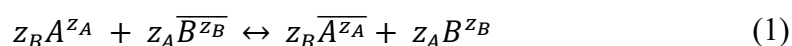
Este processo ocorre quando os iões (catiões ou aniões) de uma solução eletrolítica permutam estequiometricamente com os iões (catiões ou aniões) de um sólido de forma a manter a eletroneutralidade das duas fases, sendo este processo reversível (Figura 2).



**Figura 2** - Representação esquemática da permuta iônica entre os contra íons de uma solução e um permutador iônico (adaptado de [30]).

A velocidade de difusão dos íons depende da sua diferença de concentração em ambas as fases, da necessidade de manter a eletroneutralidade das duas fases e também da afinidade dos íons com a solução ou com o sólido [25].

O processo de permuta iônica pode ser representado pela seguinte equação química:



onde temos inicialmente um íon  $A^{z_A}$  em solução e o íon  $B^{z_B}$  no sorvente com valências  $z_A$  e  $z_B$ , respetivamente [31]. Estes íons difundem a partir da fase em que se encontram, atravessam o filme externo e relocalizam-se na outra fase, mantendo sempre o equilíbrio de cargas [30].

### 1.3.5 Separação por membranas

As melhorias e avanços tecnológicos conseguidos pelos processos membranares fizeram com estes se expandissem para diversos setores industriais tais como a petroquímica, farmácia, metalurgia, tratamento de águas, entre outros. Estes processos introduzem uma barreira permisseletiva entre as duas fases envolvidas na separação, podendo ser um material poroso, não poroso, neutro ou carregado [32].

A separação por membranas também é utilizada na remoção de metais de águas residuais onde são utilizados métodos como a eletrodialise, a osmose inversa. A eletrodialise utiliza membranas de permuta iônica carregadas, submetidas a uma diferença de potencial

que atua como força motriz da separação. A osmose inversa utiliza membranas semipermeáveis, permitindo que o solvente a purificar permeie a membrana, separando-se assim dos contaminantes. Este método tira partido da diferença de pressão transmembranar para separar contaminantes dissolvido em uma solução sendo muito utilizado em processos de dessalinização [22].

#### 1.4 Exemplos de sorventes utilizados na remoção de contaminantes de águas

Os sorventes são materiais com elevada área de contacto, com uma estrutura porosa podem ser microporosos (poros inferiores a 20 Å), mesoporosos (poros entre 20 a 500 Å) ou macroporosos (poros maiores de 500 Å) – e pretende-se que apresentem uma boa seletividade, sendo os mais comercializados o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, zeólitos e alguns polímeros ou resinas (ver Tabela 3) [24].

**Tabela 3** - Propriedades de alguns sorventes comerciais (adaptado de [24]).

| Sorvente                        | Diâmetro do poro $d_p$ (Å) | Densidade $\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade $\epsilon_p$ | Área superficial $S_g$ (m <sup>2</sup> /g) |
|---------------------------------|----------------------------|---|-------------------------|--|
| Carvão ativado (poros pequenos) | 10-25                      | 0,5-0,9                                 | 0,4-0,6                 | 400-1200                                   |
| Carvão ativado (poros grandes)  | >30                        | 0,6-0,8                                 | -                       | 200-600                                    |
| Alumina ativada                 | 10-75                      | 1,25                                    | 0,50                    | 320  |
| Sílica gel (poros pequenos)     | 22-26                      | 1,09                                    | 0,47                    | 750-850                                    |
| Sílica gel (poros grandes)      | 100-150                    | 0,62                                    | 0,71                    | -  |
| Zeólitos                        | 3-10                       | ca. 1,4                                 | 0,2-0,5                 | 600-700                                    |
| Polímeros                       | 25-40                      | -                                       | 0,4-0,5                 | 80-700                                     |

O carvão ativado resulta da oxidação parcial de alguns materiais como a madeira, a casca de coco, as sementes de frutos, a lignite e o carvão, a altas temperaturas na gama 800-

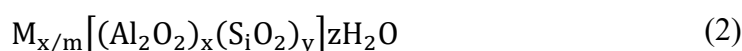
1000°C, originando uma estrutura porosa hidrofóbica muito utilizada na purificação e separação de gases e líquidos não polares e de compostos pouco polares. A alumina ativada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ) são sorventes hidrofílicos que apresentam uma elevada área superficial, sendo produzidas a partir da alumina coloidal hidratada e da sílica coloidal, respetivamente, e são muito utilizadas na secagem (remoção da água) de líquidos e de gases [33].

Os sorventes poliméricos são grânulos esféricos, que podem ser obtidos por polimerização do estireno e do divinilbenzeno e são muito utilizados nos processos de adsorção de soluções não polares [24].

#### 1.4.1 Materiais zeolíticos

Os zeólitos, frequentemente designados genericamente por peneiros moleculares, são sorventes de origem natural ou sintética, constituídos por  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  organizados de uma forma tridimensional. Estes sorventes apresentam uma boa afinidade para compostos polares quando são ricos em  $\text{AlO}_4$  ou então podem apresentar um comportamento hidrofóbico quando são mais ricos em  $\text{SiO}_4$  [28].

Os zeólitos apresentam a seguinte fórmula molecular:



onde M representa um catião metálico ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) com valência m, e z representa o número de moléculas de água [24], [34], [35].

Os zeólitos naturais representam uma grande quantidade de minerais encontrados na natureza, onde se identificam a chabazite  $(\text{CaNa}_2\text{K}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , a clinoptilolite  $(\text{K}_2\text{Na}_2 \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , a eronite  $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{MgCa}_{1.5})_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , a farrierite  $(\text{Na}_2\text{K}_2 \text{CaMg})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , a philipsite  $\text{K}_2(\text{CaNa}_2)_2\text{Al}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , a modernite  $(\text{Na}_2, \text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  e a analcite  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , por serem os mais abundantes e apresentarem maior grau de pureza [36], [32]. As propriedades destes materiais permitem que sejam utilizados como peneiros moleculares em adsorção, permuta iónica, catálise, podendo ser de origem natural ou sintética [34].

Durante a década de 1980 surgiu uma grande variedade de novos materiais microporosos sintéticos com base em aluminofosfatos (ALPOs), que apresentavam uma baixa capacidade catalítica e ausência de propriedades favoráveis a permuta iónica nas suas formas

naturais [37]. A estrutura desses materiais consistia em  $\text{PO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  de forma alternada, formando uma rede cristalina natural [37]. A possibilidade de substituição estrutural desses materiais levou à síntese dos silicoaluminofosfatos (SAPOs) e com incorporação de outros elementos metálicos surgem os metalaluminofosfatos (MeAPOs) que podem conter na sua constituição metais como o magnésio, o manganês, o cobalto, o zinco e o vanádio [35], [37]. Esses materiais apresentam uma morfologia de coordenação tetraédrica [37].

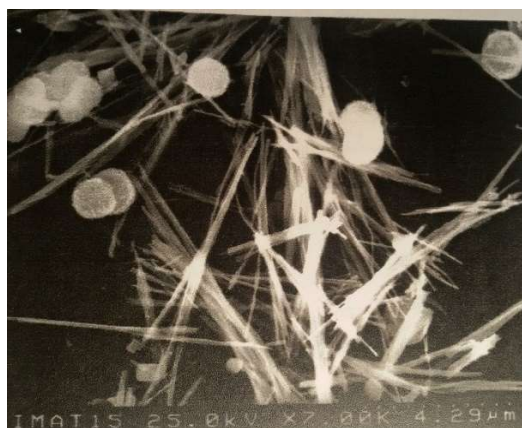
Nos anos 90, a atenção é virada para a possibilidade de sintetizar materiais microporosos constituídos por octaedros e tetraedros, aparecendo assim os titanossilicatos e os zirconossilicatos que continham na sua composição  $\text{SiO}_4$  tetraédrico,  $\text{TiO}_6$  e  $\text{ZrO}_6$  octaédricos, respetivamente [35], [38].

Na natureza os titanossilicatos são pouco abundantes e normalmente apresentam uma estrutura densa, sendo um dos mais conhecidos a zorite,  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O}, \text{OH})_5].11\text{H}_2\text{O}$ , descoberta em 1973 por Mer'kov et al. [39] na Rússia em pequenas quantidades [35], [37], [40]. Este titanossilicato apresenta uma rede tridimensional muito desordenada, constituída por unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , octaédricas de  $\text{TiO}_6$  e semi-octaédricas de  $\text{TiO}_5$  [40].

A incorporação de titânio nos materiais zeolíticos proporcionou a descoberta de novos materiais com grande potencial tecnológico, aparecendo assim a família de titanossilicatos denominados de ETS (Engelhard Titanium Silicates), sendo o mais importante denominado por EST-10 cuja fórmula é  $(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_{2,5}\text{O}_{13}.4\text{H}_2\text{O}$ . Este material é um peneiro molecular de poros grandes e largos semelhante ao mineral zorite e apresenta capacidade de permuta iónica e de adsorção [37]. Ainda dentro da categoria dos titanossilicatos surgiram os AM-n (materiais Aveiro-Manchester número n). O AM-1 e o AM-2 são materiais que apresentam estruturas semelhantes ao mineral umbite, o AM-3 assemelha-se à penkvilksite e o AM-4 à lintisite. Ambos apareceram como fases contaminantes durante o estudo da síntese do ETS-10, ETS-4 e nenadkevichite [35].

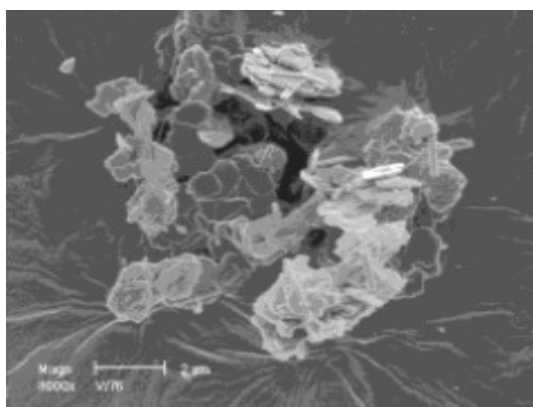
Dois destes materiais são o AM-11 e o AM-14, que surgiram a partir da substituição isomórfica de elementos da rede cristalina com a introdução de nióbio e vanádio, dando origem ao AM-11 e ao AM-14, respetivamente [41], [42].

O AM-11 é um niobossilicato microporoso, com poros com o tamanho de 4 Å, contendo silício em coordenação tetraédrica e nióbio em coordenação octaédrica,  $\text{NbO}_6$ . Os cristais deste material são semelhantes a agulhas com comprimento de 10  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$  de espessura, contendo íons de compensação  $\text{Na}^+$  (Figura 3) [43], [44].



**Figura 3** - Imagem SEM de cristais de AM-11 (adaptado de [44]).

O AM-14 é um vanadossilicato com poros grandes de 6.5 Å, cujos cristais se assemelham a placas finas com dimensão de 1-2  $\mu\text{m}$  (Figura 4) [41]. Este material contém vanádio na sua estrutura em coordenação hexaédrica  $\text{VO}_2$  [41].



**Figura 4** - Imagem SEM de cristais de AM-14 (adaptado de [41]).

## 1.5 Modelação do processo de remoção de contaminantes de águas

Nos trabalhos de remoção de contaminantes da água é importante modelar a cinética e o equilíbrio de utilizando equações e abordagens descritas na literatura, com o objetivo de a estudar e interpretar.

### 1.5.1 Estudos cinéticos

O estudo cinético da sorção permite conhecer o mecanismo subjacente a esta separação, podendo a velocidade do processo pode ser descrita por diversos modelos como, por exemplo, Nernst-Planck, Maxwell-Stefan, e as equações semi-empíricas de pseudo primeira ordem (ou de Lagergren) e de pseudo segunda ordem [45], [46]. Neste trabalho seguiu-se a abordagem das equações semi-empíricas dada a simplicidade de aplicação e limitações de tempo.

A equação de pseudo primeira ordem é utilizada para descrever a cinética de sorção de um soluto ao longo do tempo, sendo traduzida pela equação:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1(q_{Ae} - q_A) \quad (3)$$

onde  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) representa a constante cinética,  $q_{Ae}$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) é a concentração de soluto sorvido no equilíbrio e  $q_A$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) é a concentração de soluto sorvido num instante  $t$  qualquer. As concentrações são medidas experimentalmente, sendo que o valor do equilíbrio é determinado a partir da isotérmica de sorção ou medido experimentalmente. Conhecendo esse valor é possível integrar numericamente a equação (3), otimizando simultaneamente a constante cinética por minimização do erro absoluto médio relativo (AARD). Alternativamente a constante cinética pode ser obtida por regressão linear dos pontos experimentais, usando a forma integrada da equação (3) [46]:

$$\ln(q_{Ae} - q_A) = \ln(q_{Ae}) - k_1 t \quad (4)$$

O modelo de pseudo segunda ordem também descreve a cinética de sorção ao longo do tempo e é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_2(q_{Ae} - q_A)^2 \quad (5)$$

onde  $k_2$  (L/  $\mu$ g h) é a constante cinética que pode ser determinada por otimização da equação diferencial usando os dados experimentais referidos anteriormente, ou então através de uma regressão linear recorrendo à forma integrada da equação (5):

$$\frac{t}{q_A} = \frac{1}{k_2 q_{Ae}^2} + \frac{1}{q_{Ae}} t \quad (6)$$

Os modelos descritos anteriormente são semi-empíricos e descrevem a cinética, mas não dão nenhuma informação acerca dos processos de difusão intraparticular e externa. Contudo têm sido muito utilizados para descrever adsorção e permuta iónica [47], [48].

### 1.5.2 Estudos de equilíbrio

O equilíbrio pode ser descrito por isotérmicas, podendo citar-se as de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich [49], [50]. Trata-se de modelos derivados em primeiro lugar para adsorção, sendo comumente estendidos a permuta iónica. Adotou-se a mesma abordagem nesta tese.

A isotérmica de Langmuir considera que: a sorção ocorre em lugares específicos designados de centros ativos, forma-se uma monocamada, não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas, existe a formação de uma camada uniforme e é representada pela seguinte equação:

$$q_{Ae} = \frac{q_{Amax} K_L C_{Ae}}{1 + K_L C_{Ae}} \quad (7)$$

onde  $q_{Ae}$  ( $\mu$ g/mg) é a concentração de soluto no sólido em equilíbrio com a solução,  $q_{Amax}$  ( $\mu$ g/mg) é a concentração máxima de soluto no sólido,  $K_L$  (L/ $\mu$ g) é a constante da isotérmica



de Langmuir e  $C_{Ae}$  ( $\mu\text{g/L}$ ) representa a concentração do soluto no equilíbrio [46]. As constantes  $K_L$  e  $q_{Amax}$  podem ser obtidas por ajuste linear aos dados experimentais recorrendo à equação (7) reescrita como:

$$\frac{1}{q_{Ae}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_{Ae}} \quad (8)$$

Outro modelo utilizado para descrever o equilíbrio é a isotérmica de Freundlich, que considera que a superfície do sólido é heterogénea, ou seja, os calores de adsorção são diferentes. Exprime-se matematicamente por:

$$q_{Ae} = K_F C_{Ae}^{1/n} \quad (9)$$

sendo  $K_F$  ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{mg}$ ) e  $n$  os dois parâmetros da isotérmica. O primeiro representa a constante de adsorção e  $n$  toma geralmente valores entre 1 a 5 [24]. A equação (9) pode ser linearizada para calcular os parâmetros  $K_F$  e  $n$  por ajuste linear dos dados experimentais:

$$\ln q_{Ae} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{Ae} \quad (10)$$

A isotérmica de Langmuir-Freundlich, ilustrada na equação (11), é um modelo que assume que existe uma superfície heterogénea e/ou interações sorvato-sorvato:

$$q_{Ae} = \frac{q_{A,max} K_{LF} C_{Ae}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{Ae}^{1/n}} \quad (11)$$

onde  $K_{LF}$  ( $\text{L}^{1/n}/\mu\text{g}^{1/n}$ ) representa a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich,  $q_{A,max}$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) é a capacidade do sólido, e  $n$  é o parâmetros de heterogeneidade [50].



## **Capítulo 2**

# **OBJETIVOS DO TRABALHO**

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho consistiu em estudar a capacidade de remoção de mercúrio na forma iónica, Hg(II), por permuta iónica, utilizando dois materiais microporosos identificados por AM-11 (Aveiro-Manchester nº 11) e AM-14 (Aveiro-Manchester nº 14), sintetizados no Laboratórios CICECO da Universidade de Aveiro.

Para a realização do trabalho definiram-se as seguintes metas:

- a) Avaliação da capacidade de remoção de Hg(II) de soluções aquosas utilizando AM-11 e AM-14 como permutadores iónicos.
- b) Obtenção de dados sobre o equilíbrio de permuta iónica dos materiais zeolíticos utilizados neste trabalho e sua modelação a partir de equações da literatura.
- c) Medição de curvas cinéticas de remoção de Hg(II) usando os zeólitos citados e identificação dos modelos cinéticos que melhor as representam.

Em termos de organização desta tese, redigiu-se uma Introdução (capítulo 1), seguindo-se o capítulo dos Materiais e Métodos onde se explica todo o procedimento experimental, os materiais e os equipamentos utilizados (capítulo 3). O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos e os resultados da modelação do equilíbrio e da cinética e a comparação com outros materiais. No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões acerca dos resultados obtidos e algumas sugestões para trabalho futuro, utilizando os materiais zeolíticos em análise nesta dissertação. No último capítulo encontram-se as referências bibliográficas. Em anexo são listados os códigos dos programas desenvolvidos em Matlab para efetuar os cálculos.

## **Capítulo 3**

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta o procedimento experimental e os materiais utilizados durante os ensaios laboratoriais, indicando as condições experimentais, o manuseamento dos materiais e os equipamentos utilizados.

#### **3.1 Lavagem do material**

Antes de iniciar as experiências, o material que iria contactar com as soluções foi lavado de forma a evitar contaminações e minimizar as perdas que ocorrem devido a adsorção de mercúrio nas suas paredes.

Inicialmente lavou-se todo o material abundantemente com água da torneira e com água destilada. Seguidamente fez-se o seu volume com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  25%) durante 48 horas. Todo o material que esteve em contato com o ácido foi novamente lavado com água destilada e água ultrapura (Mili-Q), procedendo-se depois a secagem ao ar e à temperatura ambiente.

#### **3.2 Preparação das soluções contaminadas com mercúrio**

A solução de mercúrio foi preparada em frascos de 1 L no dia do início da experiência. Inicialmente começou-se por colocar água Mili-Q num frasco de 1 L, seguidamente pipetou-se 1000  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de mercúrio de 1000  $\mu\text{g/L}$  e fez-se o volume com água Mili-Q. Por fim acertou-se o pH da solução até 6 com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  0.1 M) utilizando uma pipeta Pasteur.

#### **3.3 Ensaio de remoção de mercúrio de águas contaminadas**

As soluções contendo mercúrio foram mantidas por 5 minutos sob agitação constante (500 rpm) para que ficassem bem homogeneizadas, à temperatura ambiente. Inicialmente recolheu-se uma alíquota antes da adição do material zeolítico, para quantificar a concentração inicial exata das soluções. Seguidamente, introduziram-se em frascos diferentes as massas de sólido previamente estabelecidas. Procedeu-se à recolha de alíquotas para diferentes tempos, que foram filtradas com filtros de celulose de porosidade 0.45  $\mu\text{m}$ . Entre a recolha

de diferentes alíquotas as unidades de filtração foram sempre lavadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  2%) e água Mili-Q.

Efetuararam-se sempre recolhas de amostras de 10 mL até se atingir o equilíbrio, ou seja, até que a concentração de mercúrio na solução se mantivesse constante. Verificou-se que foi necessário algum tempo até se atingir o equilíbrio e por isso o tempo das experiências de equilíbrio estendeu-se até 168 horas (ver Tabelas 4 e 5).

As amostras filtradas foram colocadas em frascos Schott de 25 mL, foram acidificadas com 25  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65%) para garantir que o mercúrio permanecesse na forma divalente ( $\text{Hg(II)}$ ) e foram guardadas no frigorífico para minimizar perdas.

Durante o procedimento experimental realizou-se sempre um ensaio de controlo, recolhendo amostras de uma solução nas mesmas condições, mas sem sorvente. O mercúrio nas amostras recolhidas foi quantificado por espectroscopia de fluorescência atômica por vapor frio (ver secção 3.4).

A Figura 5 mostra o arranjo dos ensaios realizados para a determinação das isotérmicas de adsorção e das cinéticas de remoção usando os zeólitos AM-11 e AM-14 para as condições apresentadas nas Tabelas 4 e 5.



**Figura 5** – Imagem da instalação experimental utilizada nos ensaios de remoção de mercúrio de soluções aquosas com AM-11 e AM-14.

**Tabela 4** - Condições experimentais dos ensaios de remoção de mercúrio usando AM-11 para obtenção das isotérmicas (Isot.) e da cinética (Cinét.).

| Experiência | Concentração inicial de Hg <sup>2+</sup> (µg/L) | Massa sorvente (mg) | pH   | Temperatura (°C) | Tipo ensaio    |
|-------------|---|---------------------|------|------------------|----------------|
| Exp.1       | 991   | 1,018               | 5,99 | 25               | Isot.          |
| Exp.2       | 950   | 1,519               | 6,00 |                  | Isot.          |
| Exp.3       | 998   | 2,511               | 6,00 |                  | Isot.          |
| Exp.4       | 1007  | 3,744               | 5,96 |                  | Isot.          |
| Exp.5       | 972   | 5,061               | 6,04 |                  | Isot.          |
| Exp.6       | 1046  | 6,003               | 6,00 |                  | Isot.          |
| Exp.7       | 1065  | 6,523               | 6,00 |                  | Isot. & Cinét  |
| Exp.8       | 1080  | 7,031               | 6,01 |                  | Isot.          |
| Exp.9       | 1057  | 8,040               | 6,00 |                  | Isot.          |
| Exp.10      | 955   | 10,046              | 5,95 |                  | Isot.          |
| Exp.11      | 1053  | 12,064              | 6,00 |                  | Isot.          |
| Exp.12      | 1003  | 14,049              | 5,98 |                  | Isot. & Cinét. |



**Tabela 5** - Condições experimentais dos ensaios de remoção de mercúrio usando AM-14 para obtenção das isotérmicas (Isot.) e da cinética (Cinét.).

| Experiência | Concentração inicial de $\text{Hg}^{2+}$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | Massa sorvente (mg) | pH   | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tipo ensaio   |
|-------------|--|---------------------|------|------------------------------------|---------------|
| Exp.1       | 1032   | 2,010               | 6,00 | 25                                 | Isot.         |
| Exp.2       | 1041   | 2,546               | 6,01 |                                    | Isot.         |
| Exp.3       | 1008   | 3,018               | 5,96 |                                    | Isot.         |
| Exp.4       | 1056   | 3,521               | 5,98 |                                    | Isot. & Cinét |
| Exp.5       | 1011   | 3,766               | 6,05 |                                    | Isot.         |
| Exp.6       | 968  | 4,023               | 6,03 |                                    | Isot.         |
| Exp.7       | 973  | 5,033               | 6,07 |                                    | Isot.         |
| Exp.8       | 1004   | 6,017               | 6,00 |                                    | Isot.         |
| Exp.9       | 1041   | 6,517               | 6,05 |                                    | Cinét.        |
| Exp.10      | 989  | 10,032              | 6,00 |                                    | Isot.         |
| Exp.11      | 1003   | 12,034              | 5,98 |                                    | Isot.         |

### 3.4 Quantificação do mercúrio nas soluções

A concentração de mercúrio foi determinada por espectroscopia de fluorescência atômica por vapor frio (CV-AFS), utilizando um espectrofotômetro (P.S. Analytical – Millennium System) (Figura 6). Este equipamento mede a concentração de mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) obtido através da adição de um agente redutor, cloreto estanoso ( $\text{SnCl}_2$  2% m/v) dissolvido em ácido clorídrico (HCl 10% v/v), ao mercúrio na forma iônica ( $\text{Hg(II)}$ ).



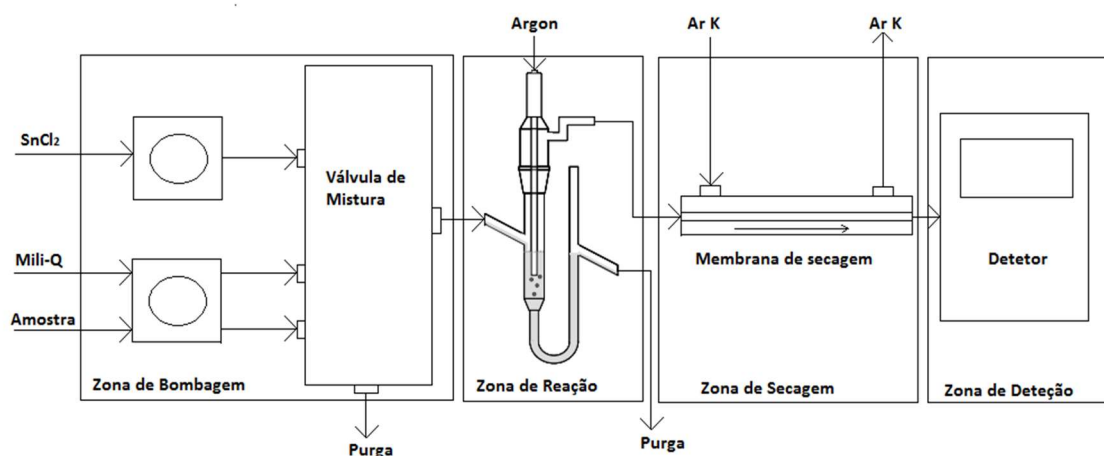
**Figura 6** - Espectrofotômetro de fluorescência atômica utilizado na quantificação de mercúrio.

O espectrofotômetro foi calibrado antes de se iniciarem as medições, através da leitura de soluções padrão com concentrações de 0,0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5  $\mu\text{g/L}$  de mercúrio, permitindo assim gerar a reta de calibração do equipamento. A partir do declive e da ordenada na origem calculou-se a concentração de mercúrio nas amostras. A reta de calibração é dada pela seguinte expressão:

$$\text{Sinal} = m \times [\text{Hg}]^{2+} + b \quad (12)$$

O sinal lido pelo equipamento permite-nos, conhecer a reta de calibração, determinar a concentração da amostra injetada. Os padrões foram novamente lidos após analisar quatro amostras, permitindo assim verificar a validade da reta de calibração ao longo das leituras.

O equipamento tem quatro partes principais identificadas como zona de bombagem, zona de reação, zona de secagem e zona de deteção (ver Figura 7).



**Figura 7** - Representação esquemática do equipamento de fluorescência atômica por vapor frio (CV-AFS) utilizado para determinar a concentração do mercúrio nas amostras.

Na zona de bombagem temos a entrada independente do branco (água Mili-Q), do agente redutor ( $\text{SnCl}_2$ ) e da amostra contendo mercúrio. Estas correntes são misturadas numa válvula de mistura e o agente redutor reduz o  $\text{Hg}^{2+}$  à sua forma elementar  $\text{Hg}^0$ . Seguidamente esta mistura é encaminhada para a zona de reação onde ocorre um borbulhamento com argon. O  $\text{Hg}^0$  é arrastado para a zona de secagem passando por uma membrana com um fluxo de ar K para eliminar qualquer excesso de água que ainda possa existir e que poderia interferir na leitura do sinal. Por fim o vapor de mercúrio chega ao detetor e é quantificado.



## **Capítulo 4**

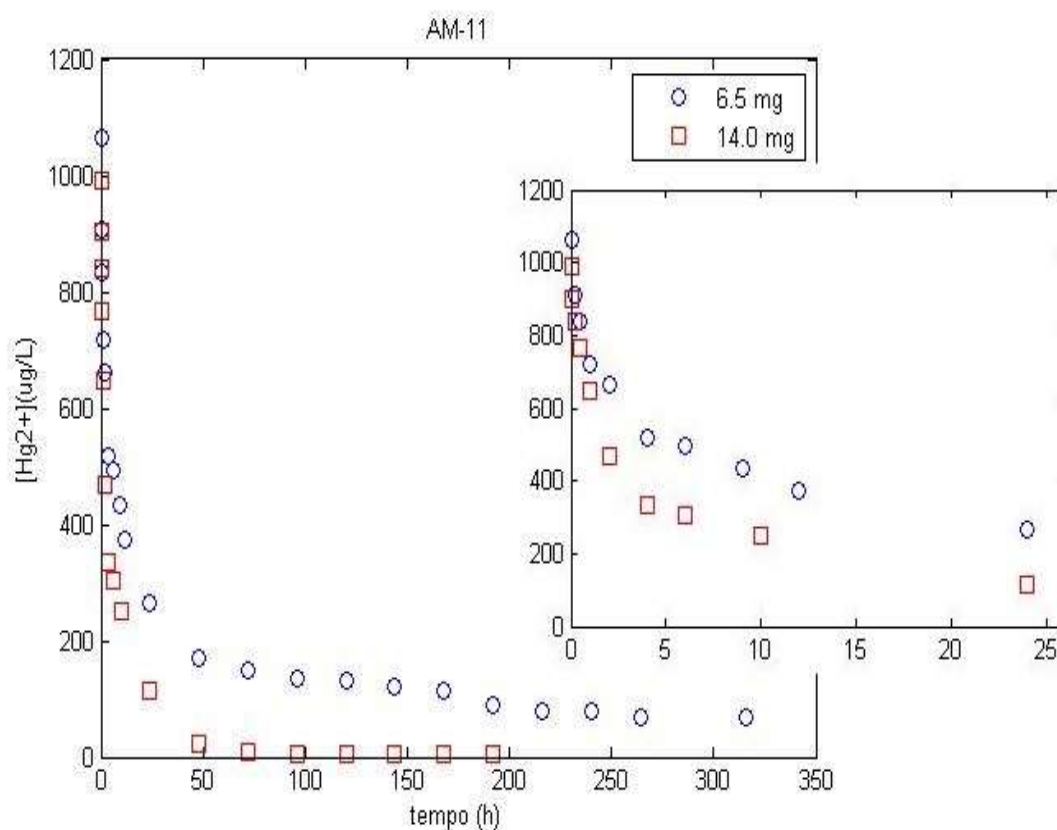
# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

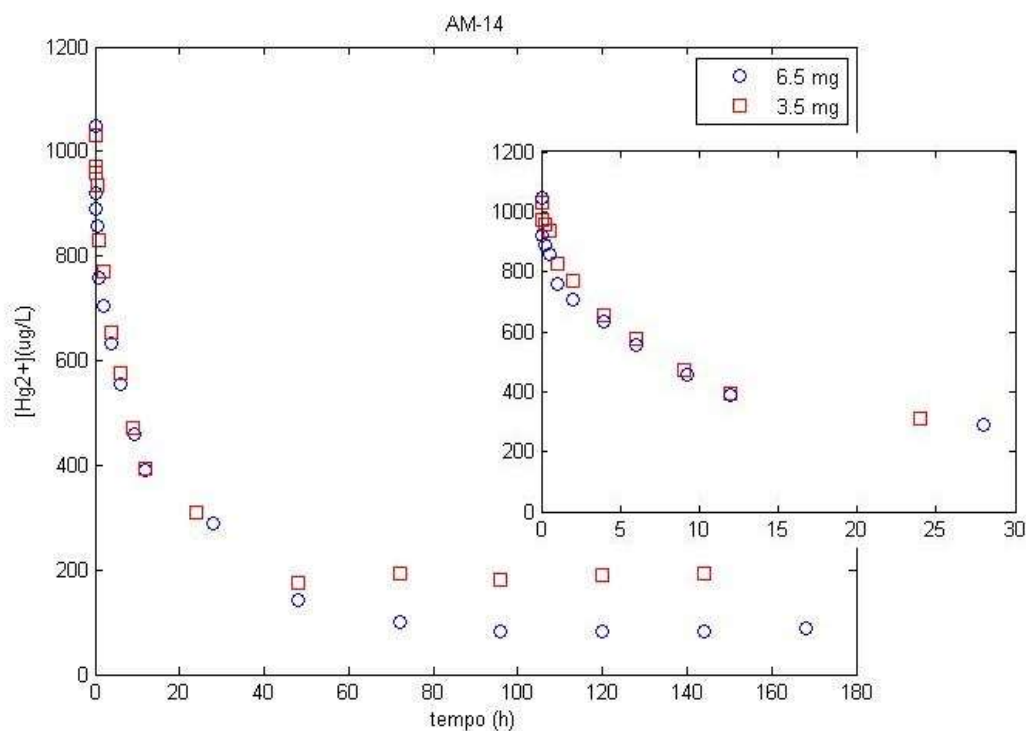
Neste capítulo apresentam-se os resultados e é feita a discussão dos dados obtidos nos ensaios realizados, assim como da modelação do processo de remoção de mercúrio usando os dois materiais zeolíticos, AM-11 e AM-14, onde se inclui o estudo do equilíbrio para definir o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais e o estudo cinético com os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

### 4.1 Curvas cinéticas de remoção de mercúrio

Tendo em conta as condições apresentadas nas Tabelas 4 e 5, estudou-se a variação da concentração de mercúrio na solução aquosa ao longo do tempo para pH 6, utilizando massas de sorvente de 6,5 e 14,0 mg de AM-11, e massas de 3,5 e 6,5 mg de AM-14 (Figuras 8 e 9).



**Figura 8** - Variação da concentração de mercúrio na solução aquosa ao longo do tempo com massas de 6,5 e 14,0 mg de AM-11. Ver condições experimentais na Tabela 4.



**Figura 9** - Variação da concentração de mercúrio da solução aquosa ao longo do tempo com massas de 3,5 e 6,5 mg de AM-14. Ver condições experimentais na Tabela 5.

Observa-se que a concentração de mercúrio em solução diminui ao longo do tempo, porque os iões  $\text{Hg}^{2+}$  são permutados com os contra iões inicialmente presentes no sólido para equilibrar os potenciais químicos das duas espécies; também se observa que, quando aumentamos a massa, a quantidade de mercúrio removido é maior, diminuindo mais a sua concentração de mercúrio. Isto ocorre porque o aumento a massa de permutador incrementa a área fluido-sólido disponível, ou seja, o número de centros ativos de permuta.

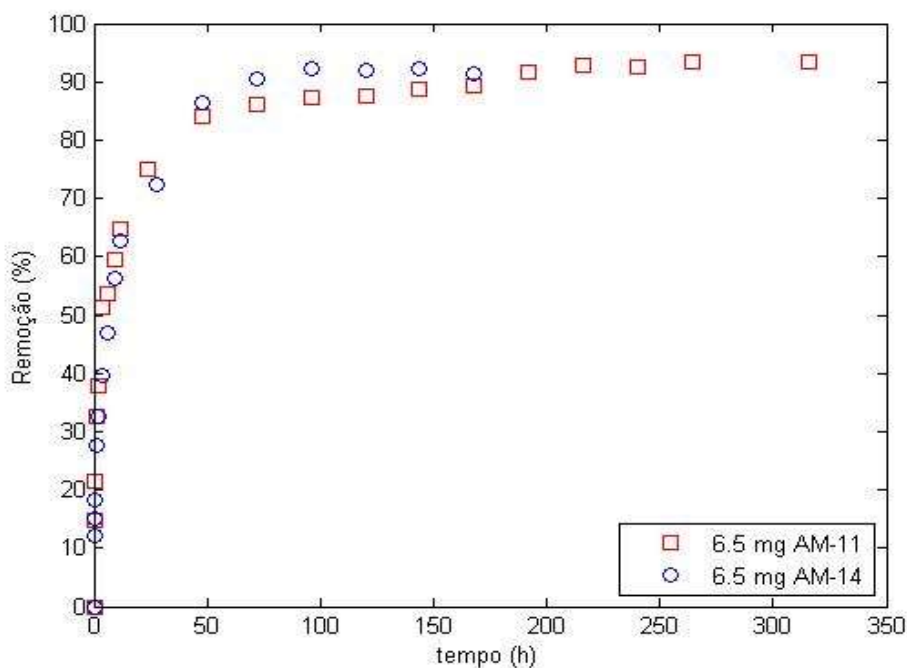
Podem-se distinguir duas fases nas figuras: uma primeira fase que corresponde às primeiras 48 horas onde a remoção é rápida e uma segunda fase onde a remoção é lenta e se tende para o equilíbrio. Isto ocorre porque inicialmente a força diretriz para a transferência de massa é máxima, (o sólido está inicialmente livre de mercúrio), sendo atenuada à medida que o tempo evolui e nos aproximamos do equilíbrio (Figuras 9 e 10).

A Figura 8, referente ao AM-11, permite verificar que para as massas de 6,5 e 14,0 mg são necessárias 48 horas para remover 83,9 % e 97,8 % de mercúrio da solução, respetivamente, observando-se ainda que o equilíbrio é atingido para 264 h e 192 h, utilizando as respetivas massas de sorvente. Com isto pode-se dizer que quando se duplica a massa de

AM-11 a cinética é mais rápida nos instantes iniciais, e com massas mais pequenas o equilíbrio demora mais tempo a ser atingido.

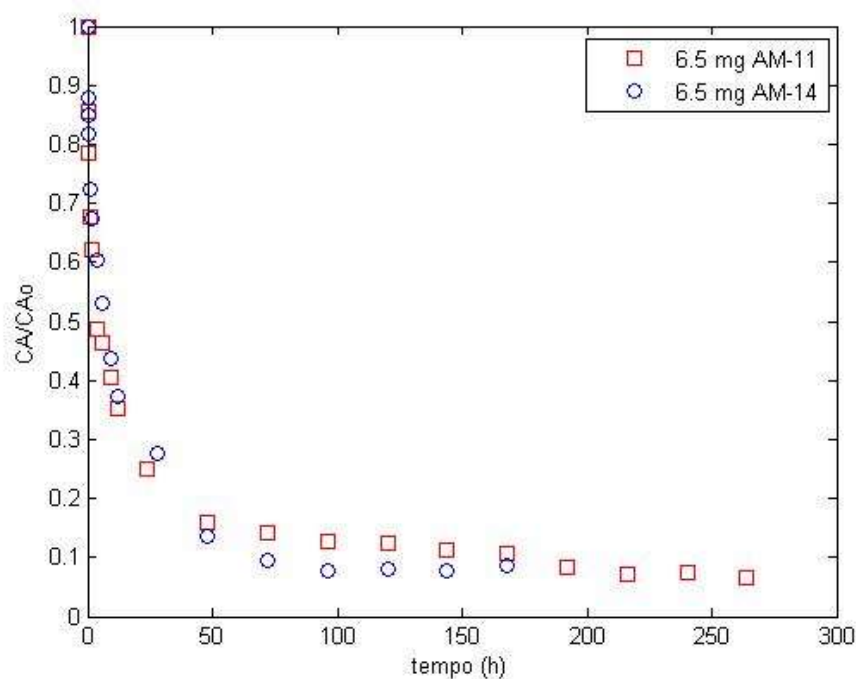
O AM-14 é um material que se comporta de forma semelhante ao AM-11. No entanto, durante as primeiras 48 h, utilizando massas de 3,5 e 6,5 mg é possível remover 82,9 % e 86,3 % de mercúrio, sendo depois necessário 144 h e 168 h, respetivamente, para se atingir o equilíbrio.

A partir dos resultados obtidos calculou-se a percentagem de mercúrio removido e a concentração normalizada em solução ( $C_A/C_{A,0}$ ) ao longo do tempo (Figuras 10 e 11). Pode observar-se que para a mesma massa de sólido (6,5 mg) foi removido 93,4 % de mercúrio com o AM-11 e o tempo de equilíbrio foi ca. 264 h, enquanto o AM-14 permutou 91,9 % de mercúrio e requereu 168 h para o atingir o equilíbrio. Estes dois materiais apresentam tamanhos médios de poro de 4 Å (AM-11) e 6,5 Å (AM-14), razão pela qual a cinética do AM-14 é mais rápida, muito embora a interação sólido-contra ião seja também determinante em qualquer processo de sorção.



**Figura 10** - Percentagem de remoção de mercúrio em função do tempo para uma massa de 6,5 mg de AM-11 e AM-14. Ver condições experimentais nas Tabelas 4 e 5.



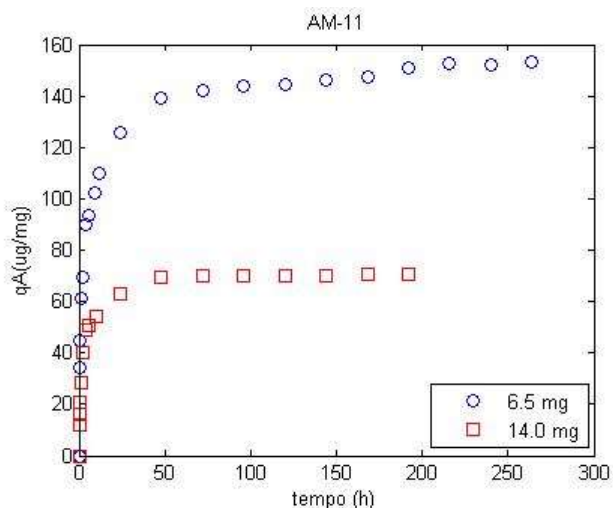


**Figura 11** - Variação da concentração normalizada de mercúrio em solução aquosa ( $C_A/C_{A,0}$ ) ao longo do tempo para uma massa de 6,5 mg de AM-11 e AM-14. Ver condições experimentais nas Tabelas 4 e 5.

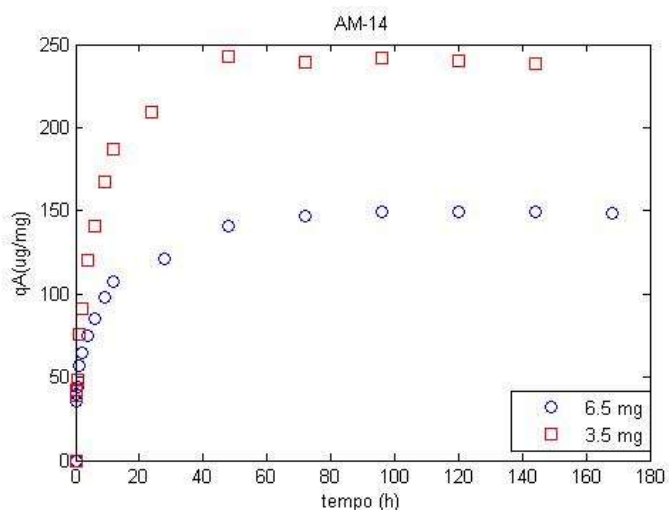
A quantidade de metal acumulado no sorvente é determinada pelo balanço de massa ao soluto representado por:

$$q_A = (C_{A0} - C_A) \times \frac{V}{m} \quad (13)$$

onde  $V$  é o volume de solução aquosa e  $m$  é a massa de permutador zeolítico. As cargas no sólido assim obtidas estão representadas em função do tempo nas Figuras 12 e 13 para diferentes massas de AM-11 e AM-14, respetivamente.



**Figura 12** - Variação da concentração de mercúrio no AM-11 ao longo do tempo. Ver condições experimentais na Tabela 4.



**Figura 13** - Variação da concentração de mercúrio no AM-14 ao longo do tempo. Ver condições experimentais na Tabela 5.

As Figuras 12 e 13 mostram que para massas inferiores de sorvente se obtêm concentrações maiores de mercúrio no sólido, porque a capacidade de sorção é inversamente proporcional à massa de sorvente como demonstra o balanço de massa.

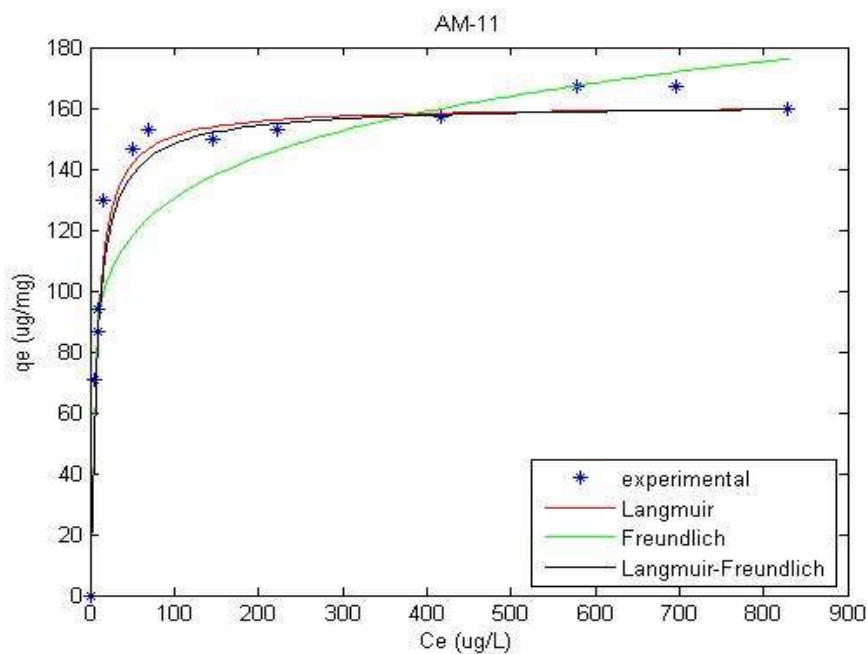
O AM-11 e o AM-14 atingem o equilíbrio em aproximadamente 48 h, não sendo o aumento da concentração de mercúrio no sólido muito significativo após esse tempo. Utilizando massas de 6,5 e 14,0 mg de AM-11 as concentrações máximas atingidas foram 153,5

e 70,3  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , respetivamente, enquanto que com 3,5 e 6,5 mg de AM-14 as concentrações finais foram 238,5 e 148,5  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , respetivamente.

## 4.2 Isotérmicas de equilíbrio

Os resultados dos ensaios de equilíbrio para a remoção de mercúrio usando os dois zeólitos foram conduzidos com diferentes massas de sólido para uma concentração inicial fixa de mercúrio de aproximadamente 1000  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Para as diversas massas de AM-11 e AM-14 obtiveram-se diferentes concentrações finais de equilíbrio que foram representadas em coordenadas  $q_e$  versus  $C_e$ .

Os resultados experimentais mostram que os materiais utilizados possuem isotérmicas favoráveis, que se assemelham ao tipo I segundo a classificação de BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) [24] [51]. A isotérmica do AM-11 atinge um patamar correspondente a uma capacidade de 160  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , na gama de concentrações de 0 a 829  $\mu\text{g}/\text{L}$ . O AM-14 possui uma capacidade de sorção superior ao AM-11 para concentrações em solução compreendidas entre 0 e 510  $\mu\text{g}/\text{L}$ , região onde ainda não se observa a formação do patamar característico de isotérmicas de tipo I (ver Figuras 14 e 15).



**Figura 14** - Dados experimentais de equilíbrio e isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-11.

A Figura 14 apresenta os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para resultados obtidos para o AM-11. Observa-se que a isotérmica que menos se ajusta aos pontos experimentais é a de Freundlich, não sendo assim possível descrever o processo de sorção do AM-11 em toda a gama de concentrações estudada. Por outro lado, observa-se que as isotérmicas de Langmuir e Langmuir-Freundlich conseguem descrever melhor o equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir oferece melhores resultados, como o demonstra o coeficiente de determinação mais elevado:  $r^2 = 0.98$  (Tabela 6).

**Tabela 6** – Resultados calculados e parâmetros otimizados das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-11.

| Isotérmica          | Parâmetros                                 |                         |                         |        |       |
|---------------------|--|-------------------------|-------------------------|--------|-------|
|                     | $k_L$ (L/ $\mu$ g)                         | $q_{max}$ ( $\mu$ g/mg) | $r^2$                   | AARD%  |       |
| Langmuir            | 0,1488                                     | 160,9                   | 0,9809                  | 3,88   |       |
|                     | $k_F$ ( $\mu$ g $^{1-1/n}$ L $^{1/n}$ /mg) | $n$                     | $r^2$                   | AARD%  |       |
| Freundlich          | 67,7711                                    | 7,04                    | 0,8891                  | 9,75   |       |
|                     | $k_{LF}$ (L $^{1/n}$ / $\mu$ g $^{1/n}$ )  | $n$                     | $q_{max}$ ( $\mu$ g/mg) | $r^2$  | AARD% |
| Langmuir-Freundlich | 0,1745                                     | 7,04                    | 160,9                   | 0.9748 | 3,87  |

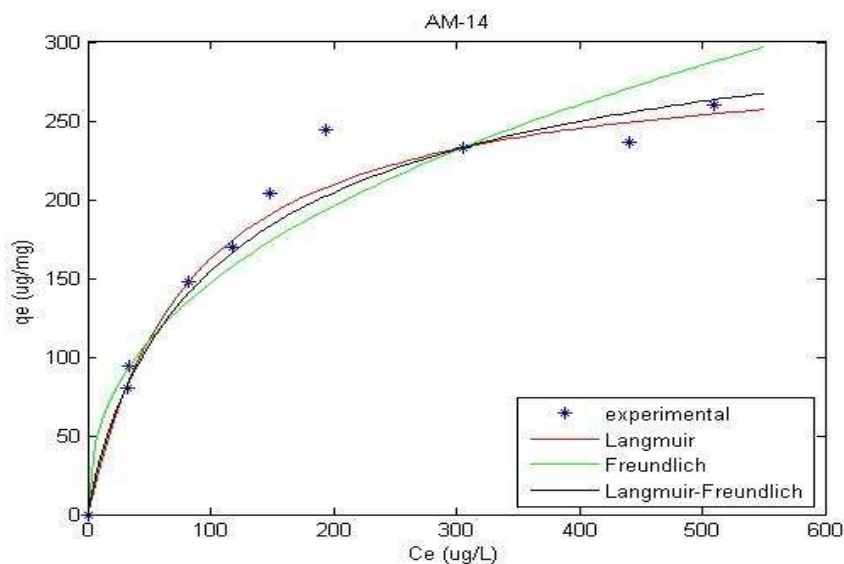
Os dados da Tabela 6 permitem concluir que o equilíbrio de permuta iónica entre o  $Hg^{2+}$  e o AM-11 é melhor representado pela isotérmica de Langmuir na gama de concentrações estudada (0 a 829  $\mu$ g/L). A equação obtida por ajuste linear é:

$$q_{Ae} = \frac{160,9 \times 0,1488 \times C_{Ae}}{1 + 0,1488 \times C_{Ae}} \quad (14)$$

quando as unidades das concentrações nas fases sólida e líquida são  $\mu$ g/mg e  $\mu$ g/L, respetivamente.

Os dados experimentais da isotérmica para o AM-14 (Figura 15) foram ajustados de forma similar aos modelos referidos anteriormente, sendo que todos apresentaram bons resultados: coeficientes de determinação ( $r^2$ ) de 97,23% para a isotérmica de Langmuir, 90,99% para Freundlich e 95,84% para Langmuir-Freundlich. A isotérmica de Langmuir, para além de possuir o melhor coeficiente de determinação, também oferece o menor desvio

médio (AARD=5,00 %) (Tabela 7). Os parâmetros dos modelos foram obtidos pelas equações linearizadas descritas anteriormente e seguidamente foram calculados por otimização não linear, usando programas que foram codificados em Matlab.



**Figura 15** - Dados experimentais de equilíbrio e isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-14.

**Tabela 7** - Resultados calculados e parâmetros otimizados das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o AM-14.

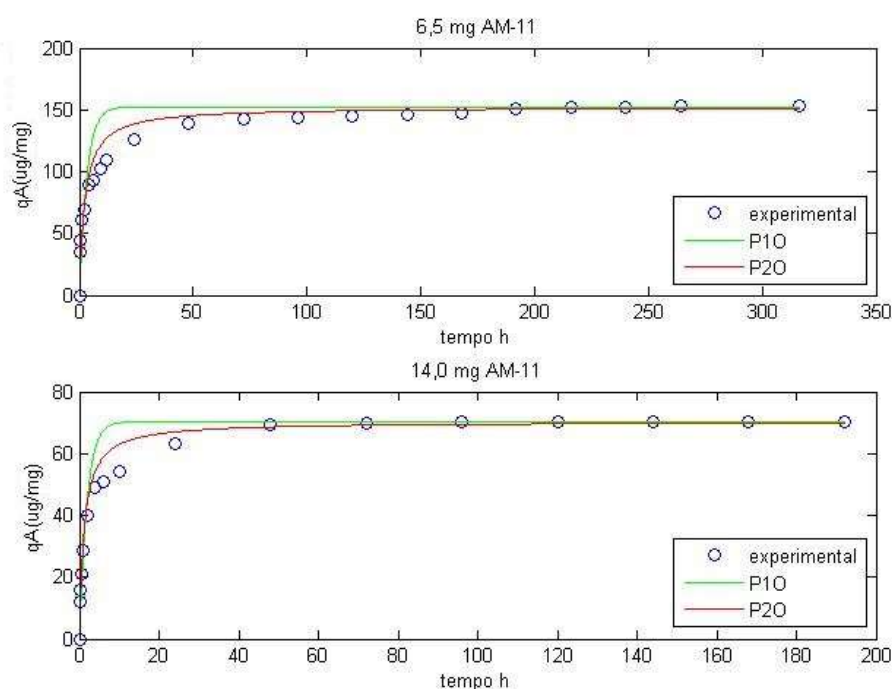
| Isotérmicas         | Parâmetros  |  |  |        |        |
|---------------------|---|--|--|--------|--------|
|                     | $k_L$ (L/ $\mu\text{g}$ )                               | $q_{\text{max}}$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) | $r^2$  | AARD%  |        |
| <b>Langmuir</b>     | 0,0122  | 295,5  | 0,9723                                       | 5,00   |        |
| Freundlich          | $k_F$ ( $\mu\text{g}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{mg}$ ) | $n$  | $r^2$  | AARD%  |        |
|                     | 22,2308   | 2,43   | 0,9099                                       | 10,25  |        |
| Langmuir-Freundlich | $k_{LF}$ ( $\text{L}^{1/n}/\mu\text{g}^{1/n}$ )         | $n$  | $q_{\text{max}}$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) | $r^2$  | AARD%  |
|                     | 0,0177  | 2,43   | 295,50                                       | 0,9584 | 6,3840 |

Tendo em conta os resultados da Tabela 7 para os ajustes das isotérmicas do AM-14, é possível concluir que o modelo de Langmuir representa melhor o equilíbrio para este material em toda a gama de concentrações estudada (0 e 510  $\mu\text{g}/\text{L}$ ). A sua equação é dada por:

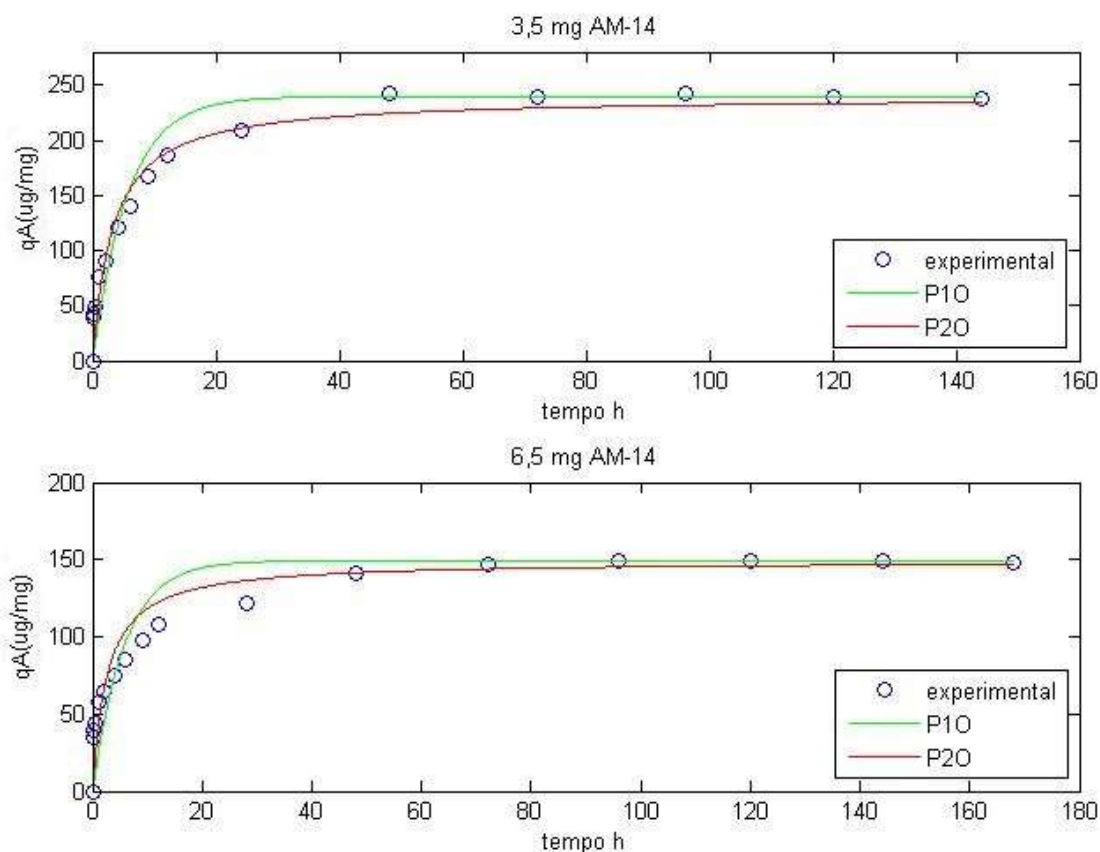
$$q_{Ae} = \frac{295,5 \times 0,0122 \times C_{Ae}}{1 + 0,0122 \times C_{Ae}} \quad (15)$$

### 4.3 Curvas cinéticas de remoção de mercúrio

As curvas cinéticas de remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  para o AM-11 e AM-14 foram estudadas com os modelos de pseudo primeira ordem (P1O) e pseudo segunda ordem (P2O). Os ajustes foram efetuados otimizando e resolvendo simultaneamente as equações diferenciais dos modelos, recorrendo à função Matlab ode45, que tem por base o método numérico de integração de Runge-Kuta, e a função fminsearch, baseada no algoritmo de Nelder-Mead. A função objetivo minimizada foi o valor de AARD. Os resultados obtidos estão patentes nas Figuras 16 e 17, e na Tabelas 7 e 8.



**Figura 16** - Curvas cinéticas de remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  usando AM-11 para as massas de 6,5 e 14,0 mg. Ver condições experimentais na Tabela 4.



**Figura 17** - Curvas cinéticas de remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  usando AM-14 para as massas de 3,5 e 6,5 mg. Ver condições experimentais na Tabela 5.

Os modelos ajustados aos pontos experimentais não conseguem descrever rigorosamente o processo durante as primeiras 24 horas, como demonstram as Figuras 16 e 17, visto que os desvios nesta fase são maiores. O modelo de pseudo segunda ordem consegue um erro médio inferior ao de pseudo primeira ordem, aproximando-se mais dos pontos experimentais, indicando que as cinéticas do processo de permuta iônica dos dois materiais zeolíticos se aproximam mais ao modelo de pseudo segunda ordem (Tabelas 7 e 8).

**Tabela 7** - Parâmetros ajustados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a remoção de mercúrio com AM-11.

| <b>Modelo de pseudo 1ª ordem AM-11</b> |  |                 |                      |
|--|--|-----------------|----------------------|
| <b>massa</b>                           | <b><math>k_1</math> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>AARD (%)</b> | <b>r<sup>2</sup></b> |
| <b>6,5</b>                             | 0,3037                                   | 17,25           | 0,8293               |
| <b>14,0</b>                            | 0,5220                                   | 16,12           | 0,8970               |
| <b>Modelo de pseudo 2ª ordem AM-11</b> |  |                 |                      |
| <b>massa</b>                           | <b><math>k_2</math>(mg/μg.h)</b>         | <b>AARD (%)</b> | <b>r<sup>2</sup></b> |
| <b>6,5</b>                             | 0,0037                                   | 10,83           | 0,9484               |
| <b>14,0</b>                            | 0,0121                                   | 10,12           | 0,9654               |

**Tabela 8** - Parâmetros ajustados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a remoção de mercúrio com AM-14.

| <b>Modelo de pseudo 1ª ordem AM-14</b> |   |                 |                      |
|--|---|-----------------|----------------------|
| <b>massa</b>                           | <b><math>k_1</math>(h<sup>-1</sup>)</b> | <b>AARD (%)</b> | <b>r<sup>2</sup></b> |
| <b>3,5</b>                             | 0,1748                                  | 17,25           | 0,8293               |
| <b>6,5</b>                             | 0,1731                                  | 26,70           | 0,8244               |
| <b>Modelo de pseudo 2ª ordem AM-14</b> |   |                 |                      |
| <b>massa</b>                           | <b><math>k_2</math> (mg/μg.h)</b>       | <b>AARD (%)</b> | <b>r<sup>2</sup></b> |
| <b>3,5</b>                             | 0,0013                                  | 16,77           | 0,9654               |
| <b>6,5</b>                             | 0,0026                                  | 20,39           | 0,8956               |

O modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhores resultados na descrição das curvas cinéticas, pois em ambos os materiais zeolíticos se obteve um melhor coeficiente de determinação, na ordem dos 90%. O AARD é alto para ambos os modelos, o que indica que estes modelos não são muito adequados para descrever o processo, sendo que o modelo de pseudo primeira ordem é o modelo mais fraco. Estes modelos não discriminam as limitações difusionais internas e externas que podem influenciar o processo de permuta, mas são muito



utilizados na literatura para descrever a sorção em zeólitos, em virtude da sua simplicidade e bons resultados geralmente obtidos, particularmente no caso de pseudo segunda ordem.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos realizados com vários sorventes para remover mercúrio de águas. Na Tabela 9 é apresentada a comparação de diferentes materiais utilizados na remoção de Hg e os critérios de comparação foram: as massas utilizadas, a percentagem de remoção e a capacidade do material.

**Tabela 9** – Capacidade de remoção de mercúrio para diferentes materiais.

| <b>Material</b>               | <b>Massa</b>  | <b>% de remoção</b> | <b>q<sub>Ae</sub> (mg/g)</b> | <b>Referência</b> |
|-------------------------------|---------------|---------------------|------------------------------|-------------------|
| ETS4                          | 27,2 mg       | 85 %                | 68,4                         | [52]              |
| ETS4                          | 25,9 mg       | 90 %                | 69,6                         | [53]              |
| Doullite GT-73<br>(Resina)    | 500 mg        | 30-40 %             | 0,1                          | [54]              |
| Cortiça<br>(Natural e Rolhas) | 35 mg         | Cerca de 75 %       | 2,0                          | [55]              |
| Carvão ativado                | 4 e 450 g     | 94,1 e 99,5 %       | 59,5 e 48,9                  | [56]              |
| AM-11                         | 6,5 e 14,0 mg | 93,4 e 99,5 %       | 154 e 70,3                   | Este estudo       |
| AM-14                         | 3,5 e 6,5 mg  | 81,2 e 91,9 %       | 239,5 e 148,5                | Este estudo       |

Os estudos realizados com o ETS-4 revelaram que este apresenta uma boa capacidade de remoção de mercúrio para uma concentração inicial de contaminante de 1000 µg/L, removendo cerca de 90% [52], [53]. A Resina GT-73 foi utilizada em soluções com concentrações baixas de mercúrio (50 µg/L) e removeu entre 30 e 40 %, para tempos de contacto baixos [54]. A cortiça apresentou uma capacidade de remoção de 75% em contacto com uma solução de mercúrio de 50 µg/L [55]. O carvão ativado apresentou uma capacidade de remoção de 92% em soluções com concentração inicial de 40 mg/L a pH 4 [56].

Nas condições de operação estudadas neste trabalho, o AM-11 e AM-14 atingiram percentagens de remoção elevadas usando massas muito pequenas de sorvente, demonstrando serem uma alternativa eficaz para a remoção de mercúrio quando comparados com outros sorventes.



**Capítulo 5**  
**CONCLUSÃO E PERSPETIVAS**  
**PARA TRABALHOS FUTUROS**

## 5. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permitiu estudar a capacidade de remoção de mercúrio(II) de soluções aquosas utilizando materiais zeolíticos AM-11 e AM-14. Concluiu-se que estes dois sólidos microporosos possuem uma boa capacidade de permuta iónica, atingindo-se percentagens de remoção superiores a 90% para concentrações de mercúrio de 1000 µg/L com uma massa de 6,5 mg de AM-11 ou AM-14.

Observou-se que durante a realização experimental se deve ter muita atenção à lavagem do material de vidro e dos filtros, porque o mercúrio pode ser adsorvido facilmente à sua superfície. As perdas por evaporação também devem ser tidas em conta devido à elevada volatilidade apresentada pelo mercúrio. As maiores perdas ocorreram durante o processo de filtração, registando-se perdas até cerca de 7 %. Posto isto, é necessário que a recolha das amostras tenha sido otimizada e efetuada sempre da mesma forma para que as perdas sejam mínimas e consistentes, e possam ser quantificadas a partir de um ensaio de controlo.

O AM-11 é o material que remove o mercúrio mais lentamente, e este facto deve-se ao tamanho do poro do material ser menor do que o do AM-14. A isotérmica que melhor descreve o processo com o AM-11 é a isotérmica de Langmuir, que ajustou melhor os resultados experimentais obtidos, com um AARD de 3,88%. Também no caso do AM-14 a isotérmica de Langmuir é mostrou ser o melhor modelo, pois originou o melhor coeficiente de determinação ( $r^2=0,9723$ ) e o melhor AARD com um valor de 5,0%.

O estudo da cinética de permuta iónica revelou que o modelo de pseudo segunda ordem é o que melhor descreve a remoção no caso dos dois materiais, com um AARD de 10,8 % e 10,1 % para 6,5 e 14,0 mg de AM-11, respetivamente, e 16,8 % e 20,4 % para 3,5 e 6,5 mg de AM-14, respetivamente.

Como perspetivas para trabalhos futuros teria interesse estudar o efeito do pH e da temperatura no comportamento dos sistemas  $Hg^{2+}/Na^+/AM-11$  e  $Hg^{2+}/Na^+/AM-14$ .

Também se poderia estudar a capacidade de remoção de outros metais potencialmente tóxicos, como o cádmio e o arsénio, ou até mesmo uma mistura de contaminantes para avaliar a competição pelos locais de permuta destes materiais.

Em termos de modelação, recomenda-se a utilização de modelos mais complexos para descrever a cinética de sorção destes materiais, por forma a dissecar a permuta iónica num

conjunto de passos com significado físico como, por exemplo, a difusão no filme, a difusão interna e o equilíbrio local intraparticular. São exemplos disso modelos baseados nas equações de Nernst-Planck ou de Maxwell-Stefan.

Por fim, poderiam utilizar-se águas reais contaminadas como, por exemplo, efluentes industriais e água do mar, para se realizarem ensaios mais realistas.



## **Capítulo 6**

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya and V. K. Gupta, “Adsorptive removal of hazardous anionic dye ‘Congo red’ from wastewater using waste materials and recovery by desorption,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 340, no. 1, pp. 16–26, 2009.
- [2] Parlamento Europeu e do Conselho, “Directiva 2000/60/CE,” 2000.
- [3] V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott and Suhas, “Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 783–842, 2009.
- [4] H. M. Zwain, M. Vakili and I. Dahlan, “Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review,” *Int. J. Chem. Eng.*, pp. 1–13, 2014.
- [5] P. Kotrba, M. Mackova and T. Macek, “Potencial of bioadsorption technology,” in *Microbial biosorption of metals*, V. U. Pavel Kotrba, Martina Mackova, 1<sup>st</sup> ed., London: Springer Science & Business Media, 2011, pp. 7–17.
- [6] S. Senthilkumaar, S. Bharathi, D. Nithyanandhi and V. Subburam, “Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions,” *Bioresour. Technol.*, vol. 75, no. 2, pp. 163–165, 2000.
- [7] M. Ahmaruzzaman, “Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 166, no. 1–2, pp. 36–59, 2011.
- [8] N. K. Srivastava and C. B. Majumder, “Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [9] S. J. Cobbina, Y. Chen, Z. Zhou, X. Wu, W. Feng, W. Wang, G. Mao, H. Xu, Z. Zhang, X. Wu and L. Yang, “Low concentration toxic metal mixture interactions: Effects on essential and non-essential metals in brain, liver, and kidneys of mice on sub-chronic exposure,” *Chemosphere*, vol. 132, pp. 79–86, 2015.
- [10] Ministério do Ambiente, *Decreto-lei n.º 236/98 de 1-8-1998*, vol. 176, no. I Série-A.



- 1998, pp. 3676–3722.
- [11] M. Xu, P. Hadi, G. Chen and G. McKay, “Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 273, pp. 118–123, 2014.
- [12] S. Ünlü and B. Alpar, “An assessment of trace element contamination in the freshwater sediments of Lake Iznik (NW Turkey),” *Environ. Earth Sci.*, vol. 75, no. 2, pp. 1–14, 2016.
- [13] Y. M. Han, J. J. Cao, T. C. Kenna, B. Z. Yan, Z. D. Jin, F. Wu and Z. S. An, “Distribution and ecotoxicological significance of trace element contamination in a similar to 150 yr record of sediments in Lake Chaohu, Eastern China,” *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 3, pp. 743–752, 2011.
- [14] R. H. Perry and D. W. Green, *Perry’s Chemical Engineers Handbook*, 7<sup>th</sup> ed. New York: McGraw Hill Professional, 2006.
- [15] M. Simon, P. Jönk, G. Wühl-Couturier and S. Halbach, “Mercury, mercury alloys, and mercury compounds,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-Interscience, pp. 1–32, 2006.
- [16] L. Järup and A. Åkesson, “Current status of cadmium as an environmental health problem,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 238, no. 3, pp. 201–208, 2009.
- [17] A. Rogenfelt, C. G. Elinder and L. Jarup, “A suggestion on how to use measurements of cadmium in blood as a cumulative dose estimate,” *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, vol. 55, no. 1, pp. 43–48, 1984.
- [18] Y. Shastri and U. Diwekar, “Optimal control of lake pH for mercury bioaccumulation control,” *Ecol. Modell.*, vol. 216, no. 1, pp. 1–17, Aug. 2008.
- [19] J. Munthe and J. Sommar, “Tropospheric chemistry and composition: Mercury,” in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, vol. 6, Elsevier, 2015, pp. 239–242.
- [20] United Nations Environment Programme, “Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport,” 2010.
- [21] Y. Ku and I. Jung, “Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide,” vol. 35, no. 1, pp. 135–142, 2001.

- [22] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [23] D. W. O’Connell, C. Birkinshaw and T. F. O’Dwyer, “Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 6709–6724, Oct. 2008.
- [24] J. D. Seader, W. D. Seider, D. R. Lewin, L. Bouille and A. Rycroft, “Separation by barriers and solid agents,” in *Separation Process Principles*, 3<sup>rd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 2006, pp. 568–648.
- [25] J. F. Richardson, J. H. Harker and J. . Backhurst, “Adsorption, Ion exchange,” in *Coulson and Richardson’s Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*, 5<sup>th</sup> ed., vol. 2, no. August, Amsterdam: Butterworth heinemann, 1991, pp. 970–1074.
- [26] D. Liu, W. Zhou and J. Wu, “CeO<sub>2</sub>–MnO<sub>x</sub>/ZSM-5 sorbents for H<sub>2</sub>S removal at high temperature,” *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 862–871, 2016.
- [27] I. H. Arellano and P. Pendleton, “Phenomenological analyses of carbon dioxide adsorption kinetics on supported zinc-functionalized ionic liquid hybrid sorbents,” *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 255–263, 2016.
- [28] F. G. Helfferich, “Microporous Adsorbents,” in *Principles of adsorption and adsorption processes*, 1<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1984, pp. 1–27.
- [29] G. F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg and L. T. Friberg, “Cadmium,” in *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3<sup>rd</sup> ed., Amsterdam: Academic press, 2007, pp. 445–486.
- [30] A. Rao and L. V. C. Rees, “Kinetics of ion exchange in mordenite,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, p. 2505, 1966.
- [31] P. F. Lito, S. P. Cardoso, J. M. Loureiro and C. M. Silva, “Ion Exchange Equilibria and Kinetics,” in *Ion Exchange Technology I*, Inamuddin. and M. Luqman, 1<sup>st</sup> ed., Springer, 2012, pp. 51–120.
- [32] K. Scott, “Overview of the application of synthetic membrane processes,” in *Industrial Membrane Separation Technology*, Dordrecht: Springer Netherlands,

- 1996, pp. 8–31.
- [33] A. P. Sinha and P. De, “Adsorption and chromatography,” in *Mass transfer principles and operations*, New Delhi: PHI learning private, 2012, pp. 535–596.
- [34] S. Wang and Y. Peng, “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 11–24, 2010.
- [35] J. Rocha, V. Félix and M. W. Anderson, “Microporous titanosilicates and others novel zeolite-types solids,” *Journal of the Portuguese Chemical Society*, vol. 1, Portugal, pp. 35–46, 1996.
- [36] S. Kesraouiouki, C. R. Cheeseman and R. Perry, “Natural Zeolite Utilization in Pollution Control - a Review of Applications to Metals Effluents,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 59, no. 2, pp. 121–126, 1994.
- [37] J. Rocha and M. W. Anderson, “Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2000, no. 5, pp. 801–818, 2000.
- [38] N. Zubkova and D. Pushcharovsky, “Mixed-framework microporous natural zirconosilicates,” in *Minerals as advanced materials I*, 2008, pp. 45–56.
- [39] A. N. Mer’kov, I. V. Bussen, Y. A. Goyko, Y. A. Kul’chitskaya, Y. P. Men’shikov and A. P. Nedorezova, “Raite and zorite, new minerals from the Lovozero Tundra,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 1087–1094, Sep. 1973.
- [40] A. J. Ferreira, “Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos”, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, 1997.
- [41] P. Brandão, A. Philippou, N. Hanif, P. Ribeiro-Claro, A. Ferreira, M. W. Anderson and J. Rocha, “Synthesis and characterization of two novel large-pore crystalline vanadosilicates,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 1053–1057, 2002.
- [42] J. Rocha, P. Brandao, A. Phillippou and M. W. Anderson, “Synthesis and characterisation of a novel microporous niobium silicate catalyst,” *Chem Commun*, no. 24, pp. 2687–2688, 1998.
- [43] A. Philippou, P. Brandão, A. Ghanbari-Siahkali, J. Dwyer, J. Rocha and M. W. Anderson, “Catalytic studies of the novel microporous niobium silicate AM-11,”

- Appl. Catal. A Gen.*, vol. 207, no. 1–2, pp. 229–238, 2001.
- [44] P. C. F. da S. Brandão, “Síntese, Estrutura e Reatividade de Novos Materiais Microporosos”, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, 1998.
- [45] A. Mandal and N. Singh, “Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of *Eucalyptus tereticornis* L.,” *J. Environ. Sci. Heal. Part B*, vol. 51, no. 3, pp. 192–203, 2016.
- [46] Z. Aksu, “Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review,” *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 997–1026, 2005.
- [47] N. Rahman and U. Haseen, “Equilibrium modeling, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption of Pb(II) by a hybrid inorganic-organic material: Polyacrylamide zirconium(IV) iodate,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 19, pp. 8198–8207, 2014.
- [48] S. P. Cardoso, I. S. Azenha, Z. Lin, I. Portugal, A. E. Rodrigues and C. M. Silva, “Experimental measurement and modeling of ion exchange equilibrium and kinetics of cadmium(II) solutions over microporous stannosilicate AV-6,” *Chem. Eng. J.*, vol. 295, pp. 139–151, 2016.
- [49] L. D. Barreira, P. F. Lito, B. M. Antunes, M. Otero, Z. Lin, J. Rocha, E. Pereira, A. C. Duarte and C. M. Silva, “Effect of pH on cadmium(II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4,” *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 3, pp. 728–735, 2009.
- [50] E. D. Camarinha, P. F. Lito, B. M. Antunes, M. Otero, Z. Lin, J. Rocha, E. Pereira, A. C. Duarte and C. M. Silva, “Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-10,” *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 108–114, Dec. 2009.
- [51] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 7, 1940.
- [52] T. L. Faria, “Medição Experimental e Modelação de Permuta Iónica”, Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [53] S. P. Cardoso, “Determinação experimental e modelação da remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e

- Hg<sup>2+</sup> de soluções aquosas usando ETS-4”, Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 2010.
- [54] S. Chiarle, M. Ratto, M. Rovatti, Á. Genova, O. Pia, and I. Ambientale, “Mercury Removal From Water By Ion Exchange Resins Adsorption,” vol. 34, no. 11, 2000.
- [55] J. R. Oliveira, “Remoção de mercúrio(II) de soluções aquosas utilizando cortiça”, Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [56] Y. Guo and Z. Wang, “Removal of mercury(II) from aqueous solution with three commercial raw activated carbons,” *Res. Chem. Intermed.*, 2016.



## **ANEXOS**

## Anexo 1

Este programa permite determinar as curvas de remoção das figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13 tendo em conta os resultados experimentais.

```
function curvas_de_remov_AM_14()
clc
clf
clear all
%-----
%
%-----
%entrada de dados
v=1;%L
massa=6.517;%mg
concent_inicial=1047.51;%concentração inicial do soluto CAo ug/L
concent=[818.34 789.68 761.55 674.60 626.51 561.56 494.15 407.62 347.32
257.23 127.38 88.05 72.96 74.25 73.30 79.69]; %CA_exprimental ug/L
controlo=[1050.6 942.05 947.64 919.55 969.50 944.16 928.52 892.05 906.9
950.68]; % ug/L
corretor=mean(controlo(2:end)./controlo(1)); %determinação das perdas em
percentagem
concente=[concent_inicial concent./corretor];%variação da concentração ao
longo do tempo ug/L;
tempo=[0 0.083 0.25 0.5 1 2 4 6 9.25 12 28 48 72 96 120 144 168]; %tempo
experimental h
q_exp=zeros(1,17); %ug/mg
q_exp(2:end)=[concent_inicial-concent].*v/massa; % ug/mg
qe=mean(q_exp(14:end)); %ug/mg

%Removido
R=(concent_inicial-concente)/(concent_inicial)*100;

%CA/CAo
xA=concente/concent_inicial;

%representação gráfica

figure(1)
plot(tempo,concente,'sr')
title('AM-14')
legend('6.5 mg')
xlabel('tempo (h)')
ylabel (' [Hg2+] (ug/L) ')

figure(2)
plot (tempo,q_exp,'o')
title('AM-14')
xlabel('tempo h')
ylabel('qA(ug/g)')
legend('6.5 mg')
hold on

figure(3)
plot(tempo,R,'o')
```



```
title('AM-14')
legend('6.5 mg')
xlabel('tempo (h)')
ylabel('Remoção (%)')
axis([0 180 0 100])
hold on

figure(4)
plot(tempo, xA, 'o')
title('AM-14')
xlabel('tempo (h)')
ylabel('xA (mol/mol)')
legend('6.5 mg')
hold on
```

## Anexo 2

Este programa permite otimizar as constantes  $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_{LF}$  das isotérmicas, assim como a capacidade do sólido  $q_{max}$  e o parametro de heterogenidade  $n$ , para cada um dos modelo de isotérmica representados nas figuras 14 e 15.

```
function Isotermicas ()
clear all
clc
% clf
global qe_exp Ce
%entrada de dados
%-----
%
%
%-----
%
%
%-----
qe_exp=[0 259.8789 236.1508 232.8893 244.7089 203.6962 169.9025 148.0819
94.63816 80.6416 ]%ug/mg
Ce=[0 509.8734 440.54 305.32 194.46 148.95 117.7307 82.46 34.06
32.99]%ug/g

%Parametros a otimizar
qmaxL_estimado=303.0303;
KL_estimado=0.011896;
nF=2.461841;
KF_estimado=23.1293;
KLF_estimado=0.1399;
qmaxLF_estimado=163.9244;
nLF=2;

%Otimização
%ISOTERMICA DE LENGMUIR
paramt1=[KL_estimado qmaxL_estimado];
options=optimset('TolX',10^(-10),'TolFun',10^(-10));
[constantes1 fval1, exitflag outtput]=fminsearch(@fobj1,paramt1,options);
KL_otimo=constantes1(1)
qmaxL_otimo=constantes1(2)
Ce_novo=linspace(0,830,100);
qe_L=(qmaxL_otimo*KL_otimo*Ce_novo)./(1+KL_otimo*Ce_novo);
%
%ISOTERMICA DE FEUNDLICH
paramt2=[KF_estimado nF];
options=optimset('TolX',10^(-10),'TolFun',10^(-16));
[constantes2 fval2 exitflag outtput]=fminsearch(@fobj2,paramt2,options);
KF_otimo=constantes2(1)
nF_otimo=constantes2(2)
Ce_novo=linspace(0,830,100);
qe_F=KF_otimo*(Ce_novo).^(1/nF_otimo);
%
%ISOTERMICA DE LANGMUIR-FEUNDLICH
paramt3=[KLF_estimado qmaxLF_estimado nLF];
options=optimset('TolX',10^(-10),'TolFun',10^(-16));
[constantes3 fval3 exitflag outtput]=fminsearch(@fobj3,paramt3,options);
KLF_otimo=constantes3(1)
qmaxLF_otimo=constantes3(2)
```

```

nLF_otimo=constantes3(3)
Ce_novo=linspace(0,830,100);
qe_LF=(qmaxLF_otimo*KLF_otimo*(Ce_novo).^(1/nLF_otimo))./(1+KLF_otimo*(Ce_novo).^(1/nLF_otimo));

% calculo do coeficiente de determinação
qeRL=(qmaxL_otimo*KL_otimo*Ce)./(1+KL_otimo*Ce);
qeRF=KF_otimo*(Ce).^(1/nF_otimo);
qeRLF=(qmaxLF_otimo*KLF_otimo*(Ce).^(1/nLF_otimo))./(1+KLF_otimo*(Ce).^(1/nLF_otimo));
qeR=[qeRL qeRF qeRLF];
SQ_tot=sum((qe_exp-mean(qe_exp)).^2);
SQ1=sum((qeRL-mean(qeRL)).^2);
SQ2=sum((qeRF-mean(qeRF)).^2);
SQ3=sum((qeRLF-mean(qeRLF)).^2);
SQ=[SQ1 SQ2 SQ3];
SQres1=sum((qe_exp-qeRL).^2);
SQres2=sum((qe_exp-qeRF).^2);
SQres3=sum((qe_exp-qeRLF).^2);
SQres=[SQres1 SQres2 SQres3];
R2=1-SQres./SQ_tot;

%representação gráfica
plot(Ce,qe_exp,'*')
hold on
plot(Ce_novo,qe_L,'-r')
plot(Ce_novo,qe_F,'-g')
plot(Ce_novo,qe_LF,'-k')
xlabel('Ce (ug/L)')
ylabel('qe (ug/g)')
title('AM-14')
legend('experimental','Langmuir','Freundlich','Langmuir-Freundlich','location','southeast')

fprintf('Langmuir:   KL_otimo %.4f   qmaxL_otimo %.4f   R2\n',KL_otimo,qmaxL_otimo,R2(1));
fprintf('Freundlich:  KF_otimo %.4f   nF_otimo %.4f           R2\n',KF_otimo,nF_otimo,R2(2));
fprintf('Langmuir-Freundlich:  KLF_otimo %.4f   qmaxLF_otimo %.4f\nLF_otimo %.4f           R2 %.4f\n',KLF_otimo,qmaxL_otimo,nF_otimo,R2(3))

%Langmuir
function fval1=fobj1(paramt1)
global Ce qe_exp
KL=paramt1(1);
qmaxL=paramt1(2);
f=0;
for i=2:length(Ce)
    qe_calc(i)=(qmaxL*KL*Ce(i))/(1+KL*Ce(i));
    f=abs((qe_calc(i)-qe_exp(i))./qe_exp(i))+f;
end

AARD=f/(length(Ce)-1)*100;
fval1=AARD;

%Freundlich
function fval2=fobj2(paramt2)
global qe_exp Ce

```

```
KF=paramt2(1);
nF=paramt2(2);
f=0;
for i=2:length(Ce)
    qe_calc(i)=KF*(Ce(i)).^(1/nF);
    f=abs((qe_calc(i)-qe_exp(i))./qe_exp(i))+f;
end

AARD=f/(length(Ce)-1)*100;
fval2=AARD;

%Langmuir-Freundlich
function fval3=fobj3(paramt3)
global qe_exp Ce
KLF=paramt3(1);
qmaxLF=paramt3(2);
nLF=paramt3(3);
f=0;
for i=2:length(Ce)
    qe_calc(i)=(qmaxLF*KLF*(Ce(i)).^(1/nLF))./(1+KLF*(Ce(i)).^(1/nLF));
    f=abs((qe_calc(i)-qe_exp(i))./qe_exp(i))+f;
end

AARD=f/(length(Ce)-1)*100;
fval3=AARD;
```

## Anexo 3

Este programa permite determinar as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem  $k_1$ , pseudo segunda ordem  $k_2$  e fazer os respetivos ajustes ilustrados nas figuras 16 e 17.

```
function cinetica()
clear all
clc

global q_exp tempo qe k1 k2
%%
%Entrada de dados
v=1; %L
%-----
%
%
%-----
massa=6.517;%mg
concent_inicial=1047.51%concentração inicial do soluto CAo ug/L
concent=[818.34 789.68 761.55 674.60 626.51 561.56 494.15 407.62 347.32
257.23 127.38 88.05 72.96 74.25 73.30 79.69];%CA experimental ug/L
controlo=[1050.6 942.05 947.64 919.55 969.50 944.16 928.52 892.05 906.9
950.68];% ug/L
corretor=mean(controlo(2:end)./controlo(1));%
concente=[concent_inicial concent./corretor]%variação da concentração ao
longo do tempo ug/L;
tempo=[0 0.083 0.25 0.5 1 2 4 6 9.25 12 28 48 72 96 120 144 168]%tempo
experimental h
q_exp=zeros(1,17);
q_exp(2:end)=[concent_inicial-concent].*v/massa% ug/mg
qe=mean(q_exp(14:end));%ug/mg

k1=10; % parâmetro para otimizar
k2=0.001; % parâmetro para otimizar

%% Otimização
% modelo P10
options=optimset('TolX',10^(-10),'TolFun',10^(-16));
[k1_novo fval_P10 exitflag outtput]=fminsearch(@fobj1,k1,options);
tspan=0:5/60:168;
y0=0;
[t1 y1]=ode45(@sedo1,tspan,y0);
q=zeros(1,length(q_exp));
for i=1:length(t1)
    for b=1:length(tempo)
        if tempo(b)==t1(i)
            q(b)=y1(i);
        end
    end
end
SQ_tot=sum((q_exp-mean(q_exp)).^2);
SQ=sum((q-mean(q)).^2);
SQres=sum((q_exp-q).^2);
R2_P10=1-SQres/SQ_tot;

%modelo P20
```

```

options=optimset('TolX',10^(-10),'TolFun',10^(-16),'MaxFunEvals',10^(3));
[k2_novo fval_P20 exitflag outtput]=fminsearch(@fobj2,k2,options);
tspan=0:5/60:168;
y0=0;
[t2 y2]=ode45(@sedo2,tspan,y0);
q=zeros(1,length(tempo));
for i=1:length(t2)
    for b=1:length(tempo)
        if tempo(b)==t2(i)
            q(b)=y2(i);
        end
    end
end
SQ_tot=sum((q_exp-mean(q_exp)).^2);
SQ=sum((q-mean(q)).^2);
SQres=sum((q_exp-q).^2);
R2_P20=1-SQres/SQ_tot;

%% Representação gráfica
subplot(2,1,1)
plot(tempo,q_exp,'o')
hold on
plot(t1,y1,'g')
plot(t2,y2,'r')
title('6,5 mg AM-14')
axis([0 180 0 200])
xlabel('tempo h')
ylabel('qA(ug/g)')
legend('experimental','P10','P20')

fprintf('k1_novo %.4f    AARD%% %.2f    R2_P10\n',k1_novo,fval_P10,R2_P10)
fprintf('k2_novo %.4f    AARD%% %.2f    R2_P20\n',k2_novo,fval_P20,R2_P20)

function fval_P10=fobj1(k1)
global tempo q_exp k1_novo
k1_novo=k1;
tspan=tempo;
y0=0;
[t y1]=ode45(@sedo1,tspan,y0);
q_calc=y1';
f=0;
for i=2:length(tempo)
f=abs((q_calc(i)-q_exp(i))./q_exp(i))+f;
end
AARD=f/(length(tempo)-1)*100;
fval_P10=AARD;

function fval_P20=fobj2(k2)
global tempo q_exp k2_novo
k2_novo=k2;
tspan=tempo;
y0=0;
[t y2]=ode45(@sedo2,tspan,y0);
q_calc=y2';
f=0;

```

```
for i=2:length(tempo)
f=abs((q_calc(i)-q_exp(i))./q_exp(i))+f;
end
AARD=f/(length(tempo)-1)*100;
fval_P20=AARD;
```

```
function dydt=sedo1(tt,yy)
dydt=zeros(1,1);
global qe k1_novo
dydt=k1_novo*(qe-yy);
```

```
function dydt=sedo2(tt,yy)
dydt=zeros(1,1);
global qe k2_novo
dydt=k2_novo*(qe-yy).^2;
```