

## BIBLIOGRAFIA

1. Granato, M.; Gonçalves, M.M.M.; Oliveira, A.G. (1995). R.T 037/95, CETEM, Rio de Janeiro.
2. Knowles, C.J. (1976). Microbial cyanide metabolism, *Advances in Microbial Physiology*, 27, 73-111.
3. Grady, C.P.L. and Lim, H.C., *Biological Wastewater treatment*. Chapter 18, 7155-716.

# PAINEL 15

## *Remediação de Solos Contendo Mercúrio pelo Processo de Eletrolixiviação*

**Mauro Rocha Evangelho**

Bols. de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Eng. Químico, Ph.D.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico de uma nação pressupõe metas a serem alcançadas através da utilização dos seus recursos. O modo utilizado na exploração desses recursos, voltado para a produção e extração rápida dos bens, vem refletir atualmente em um quadro de profunda degradação ambiental. Dentro deste contexto, os centros de pesquisa de todo o mundo canalizam seus esforços na solução de problemas ambientais, ou seja, no tratamento de resíduos e efluentes tóxicos e remediação de solos, causados pelas atividades industriais.(1)

Dentre os diversos agentes contaminantes, resultantes da exploração indevida dos recursos naturais, podemos citar o mercúrio (Hg). Este elemento, sob qualquer uma de suas formas de ocorrência na natureza, apresenta elevada toxicidade para o homem e outras formas vivas. A contaminação no homem pode ocorrer por inalação do vapor, (no caso do mercúrio elementar, que é altamente volátil), ou

ainda através da água ou dos alimentos, nos casos de mercúrio associado às estruturas orgânicas. O mercúrio atinge principalmente os sistemas: nervoso; respiratório; digestivo e pode causar a morte mesmo em concentrações muito baixas (2).

Podemos citar como fontes de contaminação pelo mercúrio as indústrias química e de mineração de ouro.

A mineração do ouro é uma das principais responsáveis pela contaminação de mercúrio no Brasil. O ouro, na forma elementar e em combinação com outros elementos, como se apresenta normalmente na natureza, é extraído dos concentrados gravíticos pelo processo de amalgamação. O uso indevido do mercúrio elementar neste processo gera um resíduo contaminado por este elemento. Não havendo controle no descarte desses rejeitos, a contaminação dos rios e solos, nas áreas de mineração, torna-se uma realidade. Por outro lado, uma vez obtido o amálgama, este sofre uma decomposição térmica que, na maioria das vezes, é realizada ao ar livre, liberando vapores de mercúrio para a atmosfera.(3)

A indústria química de produção de cloro elementar, hidrogênio e hidróxido de sódio, pelo processo tradicional (processo soda-cloro) é uma das principais fontes de contaminação por mercúrio nos países que utilizam esta tecnologia. O mercúrio é utilizado como cátodo, formando um amálgama com o sódio e, em casos de contaminação, esta se dá, não somente em termos de mercúrio elementar como também produz organomercuriais, resultantes de reações de oxidação.(3)

As rotas convencionais de recuperação de mercúrio envolvem a precipitação química (pela utilização de sulfeto ou tiosulfato) troca iônica e cementação, usando-se níquel metálico revestido em cobre. Outras rotas envolvem a solubilização do mercúrio elementar, utilizando-se cianeto ou hipoclorito. O hipoclorito pode ser adicionado ou ser gerado eletroliticamente no meio reacional.(4)

## 2. OBJETIVO

Este trabalho faz parte das atividades de pesquisa do acordo bilateral de C&T entre o Brasil (CETEM) e a Alemanha (GKSS) que vêm desenvolvendo métodos químicos e eletroquímicos de remoção de mercúrio de resíduos.

O objetivo deste trabalho é otimizar a rota eletroquímica de remoção de mercúrio de resíduos de amalgamação de concentrados gravíticos da mineração de ouro, também denominada de eletrolixiviação. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, utilizando-se células eletrolíticas específicas. O estudo foi efetuado com a variação dos seguintes parâmetros de processo: vazão de eletrólito, densidade de corrente catódica, concentração de cloreto de sódio no eletrólito e tempo de operação.

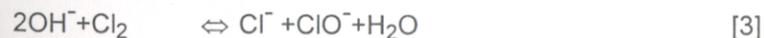
## 3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

O processo eletroquímico de remediação de resíduos ocorre pela ação dos íons hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), gerados durante a eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio, sobre o mercúrio. O processo de geração desses íons é o resultado da oxidação dos íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) da solução a cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ). O cloro, quando dissolvido na água, gera íons hipoclorito que é o responsável pela dissolução do mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ).

A utilização de cloreto de sódio como eletrólito, em um processo eletrolítico, proporciona as seguintes reações:

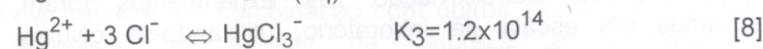
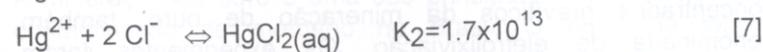
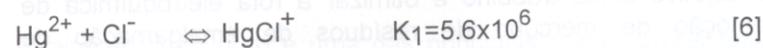


As reações secundárias abaixo também ocorrem, durante o processo, gerando íons hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) e clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ). Com a formação dos íons clorato, percebe-se um aumento no poder oxidante do meio reacional.





A dissolução do mercúrio elementar ocorre através da formação de íons complexos altamente solúveis em meio aquoso. As reações de equilíbrio na formação desses complexos, assim como suas constantes de equilíbrio, devem ser consideradas:



Considerando-se que a concentração de mercúrio em solução é a soma das concentrações das espécies iônicas acima, obtém-se a relação entre os íons  $\text{HgCl}_4^{2-}$  e a concentração total de mercúrio em solução. A partir dessa relação e das constantes de equilíbrio, pode-se estimar que aproximadamente 90% do mercúrio dissolvido está na forma de  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , quando se utiliza uma solução 1M em cloreto de sódio.

Assim podemos propor a predominância da seguinte reação:



O comportamento cinético da reação 10 foi estudado anteriormente pelo CETEM (4) através da utilização de eletrodo rotatório. Nesse estudo pode-se observar que a corrente para a redução das espécies iônicas de mercúrio é controlada pelo transporte dessas espécies para a superfície catódica em uma ampla faixa de potencial, *i.e.*, de -0.3 V até -1.00 V (ECS), de onde a evolução do hidrogênio aumenta consideravelmente.

Pode-se observar através do diagrama de Pourbaix, ilustrado na Figura 1, que a utilização de uma solução 1M em cloreto de sódio oferece uma ampla faixa de estabilidade para os íons  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

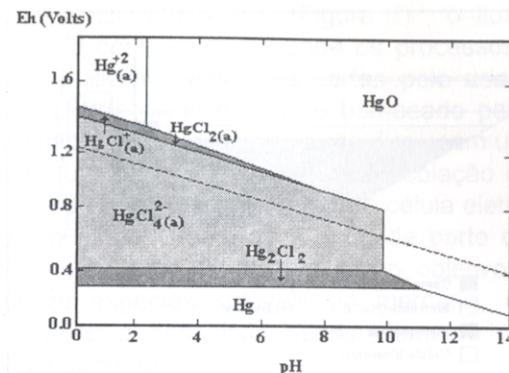


Figura1 - Sistema Hg-NaCl-H<sub>2</sub>O para [NaCl]=1M, [Hg]=5ppm, P=1bar e T=25°C

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos inicialmente utilizados no estudo em questão, contendo de 5 a 50 g de Hg por Kg de resíduo, são provenientes da atividade garimpeira da região de Poconé. Foram utilizados também resíduos provenientes de uma indústria soda-cloro Alemã com altas concentrações de mercúrio (2 g de Hg /kg de resíduo).

Os testes, em escala de laboratório, foram conduzidos utilizando-se dois sistemas reacionais distintos. Um deles, esquematicamente ilustrado na Figura 2, é constituído de dois compartimentos vicinais construídos em acrílico. No primeiro ocorre a lixiviação propriamente dita e lá o resíduo se encontra afogado com a solução lixiviante, com características semelhantes ao *vat-heap leaching*. O segundo compartimento corresponde a uma célula eletrolítica, onde ocorre a geração dos agentes oxidantes para a dissolução de mercúrio, ouro e outros elementos de liga ( $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{Cl}_2$ ) e a deposição de tais metais.

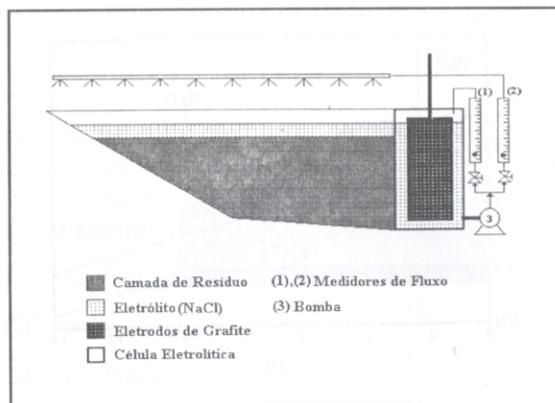


Figura 2 - Reator não agitado para testes de eletrolixiviação.

O outro sistema reacional, delineado na Figura 3, é composto de um reator de vidro Pyrex® de 2 (dois) litros de capacidade onde o resíduo é suspenso mecanicamente numa solução de cloreto de sódio na presença de eletrodos de grafite. Neste sistema a eletrólise e a lixiviação acontecem num único ambiente.

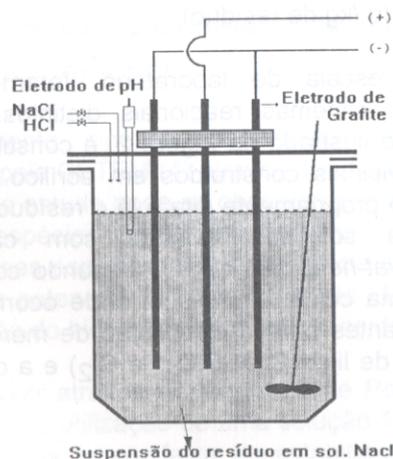


Figura 3 - Reator agitado para testes de eletrolixiviação.

No primeiro sistema reacional (Figura 2), o fluxo de lixívia, proveniente do compartimento onde os processos eletrolíticos acontecem, é dividido em duas partes pelo uso de válvulas apropriadas. Parte do fluxo total é bombeado para o topo do compartimento onde se encontra o resíduo, com uma vazão de 180 ml/min, função da velocidade de percolação do líquido no resíduo. A outra parte do fluxo retorna à célula eletrolítica, como mostra a Figura 2. A ideia do retorno de parte do fluxo total (290ml/min) para esta célula tem como objetivo aumentar o transporte de espécies solúveis de mercúrio, *i.e.*,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , visando permitir a deposição desse elemento com razoável eficiência de corrente.

Para permitir que a solução lixiviante percolasse o resíduo em questão, o qual possui alto teor em argilas (34,9%) foi necessário submetê-lo a um processo de pelotização pelo uso de cimento (Portland) como aglomerante, na proporção de 0,05 gramas de cimento por grama de resíduo, utilizando-se 0,1 ml de água por grama de sólido.

O controle analítico da concentração de mercúrio nas alíquotas de lixívia, retiradas em intervalos de tempo regulares, foi feito pelo método instrumental de espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se a técnica do vapor frio. No caso do resíduo da lixiviação, o teor de mercúrio foi determinado, pelo mesmo método, após abertura com  $\text{HNO}_3$  concentrado. Por último, na determinação do teor em ouro no resíduo, antes e após o processo de lixiviação, foi utilizada a técnica analítica de ensaio por fusão (*fire assaying*).

Nos testes de eletrolixiviação foram utilizados 0,40 kg (ou 0,20 Kg no caso do reator agitado) de resíduo suspenso em 1 litro de solução de cloreto de sódio. Durante o estudo tivemos como parâmetros de processo a densidade de corrente, que variou de 0,3 a 2,3  $\text{A/dm}^2$ , se uma fonte de corrente marca AVEL No. 6020VA e a concentração de cloreto de sódio que variou de 14,6 a 58,4 g/L.

## 5. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados da lixiviação, quando da utilização de um resíduo com teor mais elevado em mercúrio, em reator agitado (Figura 3), podem ser vistos na Figura 4.

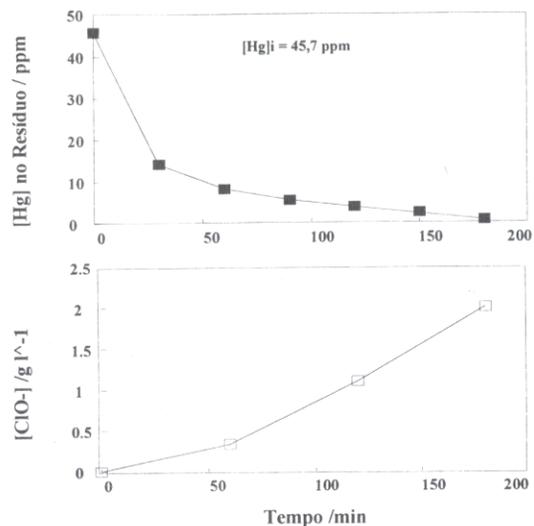


Figura 4 - Efeito do aumento da concentração na dissolução do mercúrio.  $[\text{NaCl}] = 0,86\text{M}$ ,  $i_a = 0,83\text{A dm}^{-2}$  e  $i_c = 0,60\text{A dm}^{-2}$ .

Pode -se observar que o processo de dissolução do mercúrio ocorre com uma alta eficiência (99%), reduzindo a concentração de mercúrio no resíduo de 45,7 ppm para 0,1 ppm após 3 h de operação. A concentração de mercúrio nas lixívias foi, em média, de 0,09 ppm ao fim de 3 h. de teste.

Foi observado um acréscimo de pH durante o período de operação. Essa variação deve-se à geração de íons hidroxila pela redução de moléculas de água na superfície catódica (reação 7) e de forma moderada quando da formação de íons clorato devido à simultânea geração de íons H<sup>+</sup> (reações 9 e 10).

A Figura 5 mostra os resultados do teste de lixiviação de um resíduo com alto teor em mercúrio, utilizando-se somente uma solução de hipoclorito, onde o pH foi gradualmente diminuído de um valor inicial de 7 até pH 2, através da adição de ácido clorídrico 0.1M. O teste foi executado em um reator agitado, nas condições especificadas na figura.

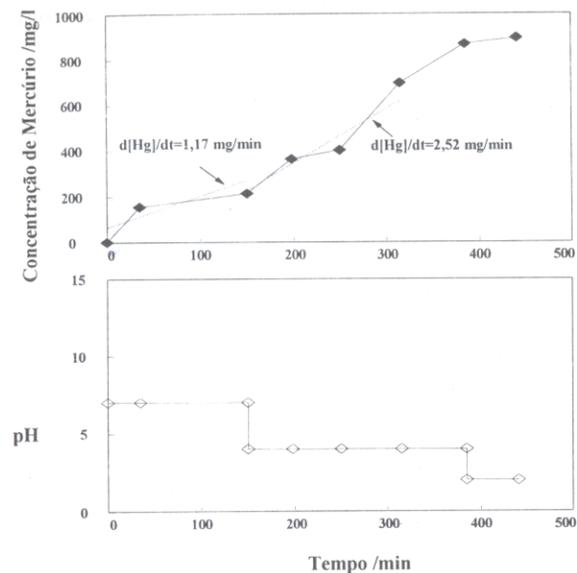


Figura 5 - Influência da variação de pH durante a dissolução do mercúrio.  $[\text{Hg}]_{\text{res}} = 2,0\text{g/Kg}$ ,  $[\text{NaOCl}] = 0,2\text{mol/L}$ , 0,2Kg em 1L de sol.

Através dos resultados obtidos (Figura 5), pode-se observar que a taxa de dissolução de mercúrio é duplicada após a adição do ácido clorídrico e conseqüente abaixamento do pH para 4. No diagrama de estabilidade termodinâmica das espécies de cloro, ilustrado na Figura 6, observa-se que na faixa ácida de pH ocorre uma predominância do ácido hipocloroso (HClO). Portanto, pode-se concluir que o ácido hipocloroso (HClO) é mais efetivo na dissolução do mercúrio que o íon hipoclorito (ClO<sup>-</sup>).

Os testes realizados no reator da Figura 2, com a utilização de resíduos de mineração, não mostraram resultados satisfatórios, apresentando uma eficiência muito inferior àquela alcançada pelo reator agitado. Podemos concluir que a baixa velocidade de percolação da solução lixiviante, através do leito do resíduo, devido ao alto teor em argila, provocou uma diminuição no transporte de massa das espécies responsáveis pela dissolução do mercúrio elementar e dos íons solúveis de mercúrio para a superfície catódica.

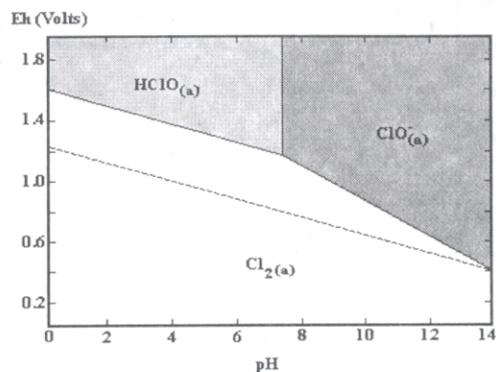


Figura 6: Diagrama termodinâmico do sistema HClO-CIO<sup>-</sup>-Cl<sub>2</sub>.

Nos testes anteriormente mencionados, onde se utilizaram diferentes concentrações de solução de cloreto de sódio, observou-se uma relação entre a concentração da solução e a percolação da mesma através do resíduo. Com o aumento da força iônica da solução observamos um acréscimo da percolação da solução no material, o que possibilita o aumento da vazão utilizada.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais permitem concluir que, através da escolha, adequada das condições de operação de um reator agitado pode-se reduzir a concentração de mercúrio a níveis muito baixos. A concentração 0,1 ppm de mercúrio no resíduo

ainda não é baixa o suficiente para o descarte, indicando a necessidade do aumento do tempo de eletrólise.

A baixa eficiência do reator não agitado deve ser contornada com o aumento das vazões de percolação, visando um melhor transporte de massa das espécies envolvidas nos processos de dissolução de mercúrio.

## BIBLIOGRAFIA

1. Impactos Ambientais, Rio de Janeiro (RJ): CETEM (1993), introd. e cap.4.
2. MITRA, S., Mercury in the ecosystem. Aedermannsdoef (Suíça). (1986) Cap 1 e 8.
3. WILKEN, R.D., HEMPEL, M., RICHTER-POLITZ I. (1995). Mercury Contamination and Decontamination, Hamburgo (Alemanha). In: Heavy Metals in the environment, p. 43-51.
4. SOBRAL, L.G.; et al. The eletroleaching of residues containing mercury.(1995) In: Contaminated soil, Chile, 1995. p. 1337-1347.