

BIBLIOGRAFIA

1. GRANATO, M., GONÇALVES, M.M.M., OLIVEIRA, A.G. Utilização de biorreatores de leito fixo, leito fluidizado no tratamento de efluentes contendo cianetos. Rio de Janeiro: CETEM, 1995. (RT 037/95).
2. CANTARINO, A.A.A. *Tratamento biológico de efluente do processo de cianetação do ouro*. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997, 128 p.
3. ALÉM SOBRINHO, P. Tratamento de esgotos domésticos através de filtros biológicos de alta taxa: comparação experimental de meios-suporte de biomassa. *Revista DAE*, v.135, p.58-78. 1983
4. WHITLOCK, J.L. The advantages of biodegradation of cyanides, *Journal of Metals*, p.46-47. 1989.

Remoção de Mercúrio Elementar, de Resíduos da Indústria Soda-Cloro, pelo Processo de Eletrolixiviação

André Luiz Ventura Fernandes

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Luís G. S. Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é viabilizar o tratamento de resíduos provenientes da indústria soda-cloro, ($\cong 6 \text{ g Hg}^0/\text{kg}$ de resíduo), por eletrolixiviação. Este processo proporciona a geração de íons hipoclorito, como resultado da reação química do cloro, produto da reação anódica de oxidação dos íons cloreto, presentes na suspensão do resíduo em solução de cloreto de sódio. Os íons hipoclorito oxidam o mercúrio elementar contido, gerando espécies solúveis estáveis (HgCl_4^{2-}), que simultaneamente se reduzem na superfície dos catodos.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e as mudanças nos processos de produção têm sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade de descargas no ambiente. Dentre os diversos agentes contaminantes dos rios e solos, podemos mencionar o mercúrio. Este elemento apresenta elevada toxicidade para o homem e outros seres vivos sob qualquer uma de suas formas de ocorrência na natureza. O mercúrio elementar, altamente volátil, pode provocar contaminação do homem através da inalação do seu vapor ou, ainda, através da água ou dos alimentos, nos casos de mercúrio associado às estruturas orgânicas. O mercúrio atinge principalmente os sistemas nervoso, respiratório e digestivo e pode causar a morte mesmo em concentrações muito baixas(1, 2, 3).

O Brasil, bem como outros países, enfrenta problemas ambientais de contaminação, de solos e rios, pelo mercúrio. Por exemplo, a indústria de mineração de ouro, que utiliza mercúrio elementar,

no processo de amalgamação desse metal, a partir de concentrados gravíticos, gera resíduos contendo mercúrio elemental, constituindo-se numa das fontes de contaminação ambiental. Como concorrente para essa contaminação, podemos citar a indústria soda-cloro, que produz cloro, hidrogênio, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio. Nesse seguimento industrial, mercúrio elemental é utilizado como catodo, formando, durante o processo produtivo, amálgama de sódio, como mostra a Figura 1.

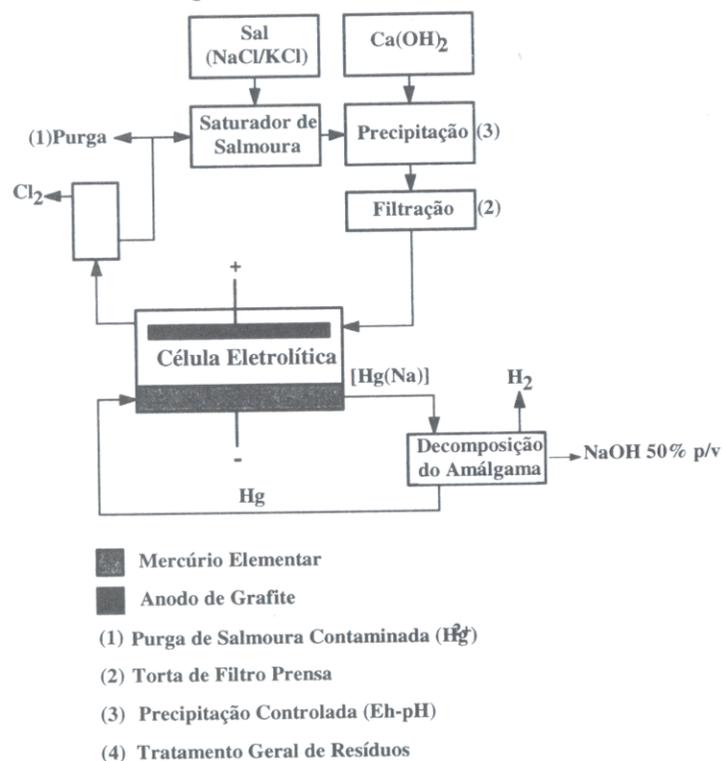


Figura 1 - Processo convencional de produção de cloro, identificados os pontos de emissão de mercúrio para o meio ambiente

De acordo com visitas realizadas a plantas soda-cloro, na Alemanha e no Brasil, foram identificadas algumas fontes de emissão de mercúrio para o meio ambiente. Dentre elas podemos citar as espécies solúveis de mercúrio (Hg^{2+}) nos efluentes líquidos, produtos insolúveis gerados no tratamento de soluções (hidróxidos), bem como os resíduos das células eletrolíticas, restos de eletrodos de grafite etc, conforme mostrado na Figura 1(4).

Alguns países, no entanto, têm mostrado crescente preocupação quanto à utilização de mercúrio. Podemos citar como pertencentes a esse grupo os EUA, o Japão e alguns países da Europa Ocidental.

Nos EUA, o uso do mercúrio caiu em 80% em comparação a um pico verificado há trinta anos. Muito desse declínio é recente, desde 1989, devido à drástica redução de mercúrio em pilhas alcalinas, eliminação de mercúrio em tintas látex, além da recuperação de mercúrio proveniente da indústria química de produção de cloro elemental. O Japão, em 1986, completou a eliminação de 23 plantas que produziam cloro elemental através do processo convencional. Os EUA, por sua vez, também têm reduzido a quantidade de plantas soda-cloro, que proporcionavam a emissão de mercúrio para o meio ambiente. Na Europa, as nações do pacto do Mar do Norte se comprometeram a eliminar suas plantas de produção de cloro, pelo processo convencional, até o ano 2010 (5).

Como pode ser observado, aumenta a preocupação em se substituir as convencionais plantas de produção de cloro pelo uso de células de diafragma, nas quais se utiliza membranas trocadoras de íons em sistemas reacionais mais sofisticados (Figura 2). No entanto, com a continuidade do uso do processo convencional, uma grande quantidade de resíduos, contendo mercúrio elemental, vem sendo estocada. Esses resíduos, expostos às intempéries, sofrem com a ação de bactérias que proporcionam a pronta liberação de espécies solúveis de mercúrio e, conseqüentemente, a pronta contaminação de corpos receptores(1, 2, 3).

As rotas convencionais de recuperação de mercúrio, a partir de espécies solúveis, são: a precipitação química (pela utilização de sulfeto ou tiosulfato), troca iônica e cementação. Por outro lado, o tratamento de resíduos, contendo mercúrio elemental e outros

compostos insolúveis de mercúrio, é realizado pelo uso de hipoclorito de sódio com a geração de espécies Hg^{2+} . O hipoclorito pode ser adicionado ao meio reacional ou ser gerado eletroliticamente(3).

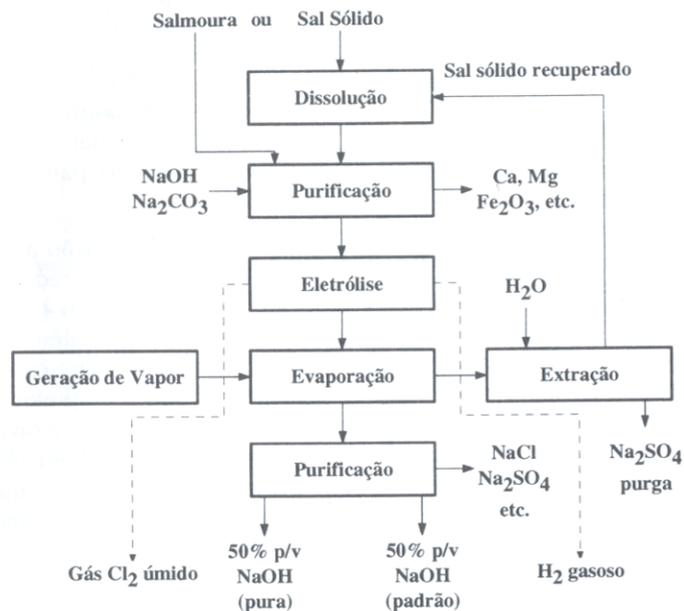


Figura 2 - Produção de cloro com a utilização de células de diafragma

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é viabilizar o tratamento de resíduos provenientes da indústria soda-cloro, com alto teor em mercúrio elementar ($\cong 6 \text{ g Hg}^0/\text{kg}$ de resíduo), pelo uso do processo conhecido por eletrolixiviação. Este processo proporciona a geração de íons hipoclorito, como resultado da reação química do cloro, produto da reação anódica de oxidação dos íons cloreto, presentes na suspensão do resíduo em solução de cloreto de sódio. Os íons hipoclorito, formados no seio da suspensão, são suficientemente oxidantes para dissolverem o mercúrio elementar contido, com geração de espécies solúveis, bastante estáveis

($HgCl_4^{2-}$), que simultaneamente se reduzem na superfície dos catodos.

3. METODOLOGIA

O resíduo utilizado no estudo em questão, contendo $6,1 \text{ g de Hg}^0/\text{kg}$ de resíduo, é proveniente da indústria soda-cloro. A cada meia hora, durante um período de quatro horas de teste, alíquotas da suspensão foram retiradas e, em seguida, filtradas e o resíduo retido lavado com solução de cloreto de potássio $0,5 \text{ M}$, para evitar a hidrólise de sais de mercúrio. Os resíduos assim obtidos foram secos em estufa, a 25° C , por 24 horas, para evitar volatilização do mercúrio remanescente, e, em seguida, digeridos adequadamente. A concentração de mercúrio nas soluções resultantes foi obtida por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio.(6). O espectrômetro utilizado foi da marca VARIAN modelo AA-6.

Os testes foram realizados no sistema reacional mostrado na Figura 3.

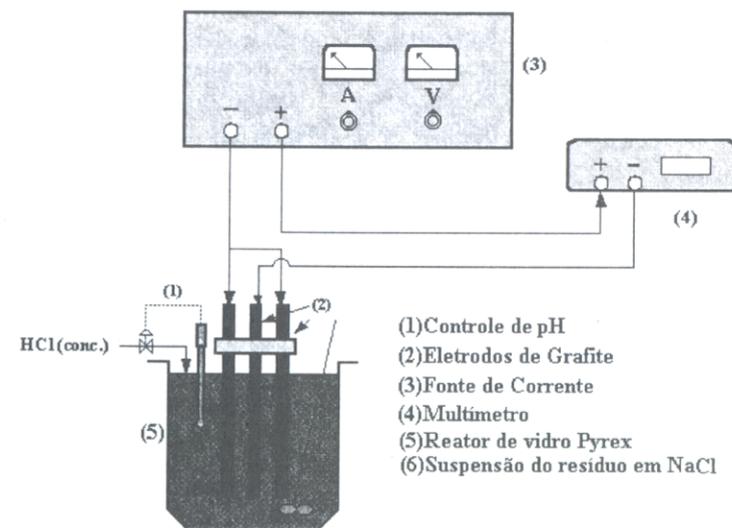


Figura 3 - Sistema reacional utilizado nos testes de eletrolixiviação

O sistema 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. Nesse sistema reacional, durante o processo de eletrolixiviação, ocorrem a eletrólise da solução de cloreto de sódio, com conseqüente geração de hipoclorito de sódio, que proporciona a dissolução do mercúrio elementar contido no resíduo, na forma de HgCl_4^{2-} , e por último a redução desses íons na superfície dos catodos.

Durante os testes, o controle de pH foi feito através da adição de ácido clorídrico concentrado. Para o estudo em questão, foram escolhidos dois valores de pH (5 e 7), cujos motivos serão abordados a seguir. O aparelho utilizado para o registro de pH foi o ANALION - IA 601. Os testes foram realizados galvanostaticamente com intensidade de corrente controlada em 0,4 A ($i_a = 0,83 \text{ A/dm}^2$ e $i_c = 0,60 \text{ A/dm}^2$). Nos testes de eletrolixiviação foram utilizados 0,15 kg de resíduo suspenso em 1,5 litros de solução de cloreto de sódio 1M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado em trabalhos anteriores (1, 2, 7), a reação que traduz a dissolução de mercúrio elementar pelos íons hipoclorito, e a de redução dos íons HgCl_4^{2-} , resultado dessa dissolução, podem ser representadas como segue:



Em estudo realizado anteriormente por Sobral *et al.* (1, 2) constatou-se que a faixa segura de pH para a geração dos íons HgCl_4^{2-} , gerado somente quando da utilização de uma concentração mínima de 1M em cloreto de sódio, fato também observado no mesmo estudo, se situava entre 4 e 9. Quando o pH desce abaixo de 4 acontece a geração de cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), e acima de 9 a geração de óxido mercúrico (HgO), ambos insolúveis no meio reacional, permanecendo, por conseguinte, no resíduo final.

A Figura 4 mostra, de forma otimizada, após diversos testes realizados em laboratório, os resultados das eletrolixiviações, do resíduo em estudo, em pH 5 e 7.

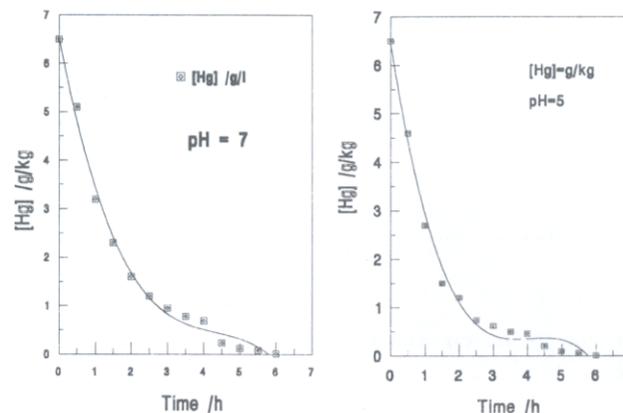


Figura 4 - Perfis da queda de concentração de mercúrio no resíduo com o tempo em função do pH da suspensão (5 e 7)

Observando-se os gráficos dessa figura, podemos verificar a influência do pH no processo de dissolução de mercúrio elementar. Considerando o gradiente de concentração, durante as duas primeiras horas de reação, observa-se que, para o teste realizado em pH=7, temos um gradiente de concentração de 2,40 g de Hg / h/kg de resíduo, ao passo que para o teste realizado em pH= 5, o gradiente verificado foi de 2,65 g de Hg/h/kg de resíduo. Esses resultados indicam que, para uma faixa de pH mais ácida, ocorre a predominância de um agente oxidante mais forte, ou seja, o ácido hipocloroso (HClO). Tal fato pode ser comprovado observando-se o diagrama de estabilidade termodinâmica das espécies de cloro, ilustrado na Figura 5.

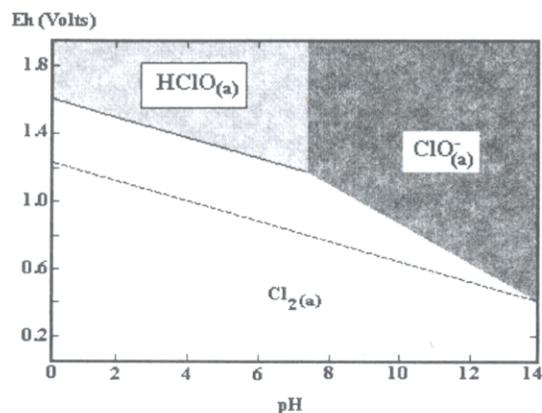


Figura 5 - Diagrama Eh-pH do sistema HClO/Cl₂ e ClO⁻/Cl₂

Conclui-se, portanto, que o ácido hipocloroso (HClO) é mais efetivo no processo de dissolução de mercúrio que os íons hipoclorito (ClO⁻).

Ao término de cada hora, durante os testes de eletrolixiviação, processou-se a raspagem do depósito na superfície dos catodos de grafite, não somente para uma análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), como também para evitar o contato do mercúrio elementar, que se acumula durante o processo de redução dos íons HgCl₄²⁻ com os íons Hg⁺² presentes, fato que proporcionaria a formação de Hg₂Cl₂, insolúvel no meio reacional, como mostra a reação a seguir:



O contato, a que nos referimos acima, diz respeito àquele do mercúrio, acumulado no decorrer dos processos eletrolíticos atuantes, que pode gotejar dos catodos ou ser arrastado pelas partículas em suspensão (fenômeno de abrasão), com os íons Hg⁺² gerados pela oxidação do mercúrio elementar pelos íons hipoclorito.

A Figura 6, gerada no MEV, mostra as esferas de mercúrio elementar espalhadas num fundo preto que se constitui de partículas de grafite.

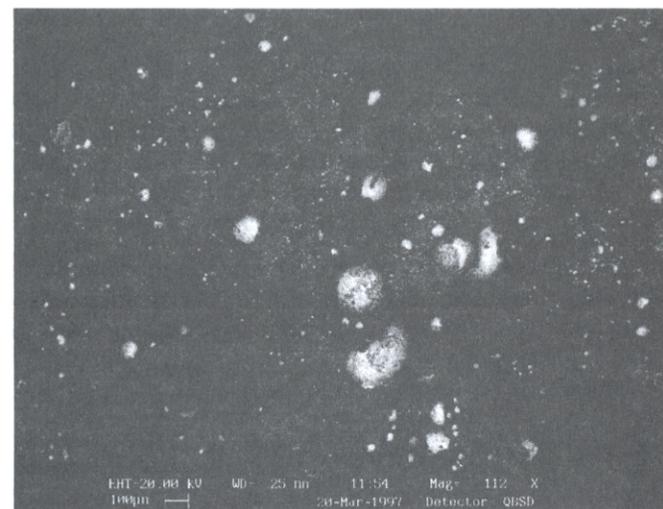


Figura 6 - Visão, via MEV, do depósito dos catodos mostrando uma infinidade de esferas de mercúrio elementar

Para comprovar tal observação, submeteu-se uma das esferas a uma análise pontual por Fluorescência de raio-x, utilizando-se o aparelho para microanálise por dispersão de energia (EDS) da marca OXFORD modelo ISIS L300, tendo sido constatado como sendo constituída, quase que totalmente, de mercúrio elementar, como mostra o espectro da Figura 7.

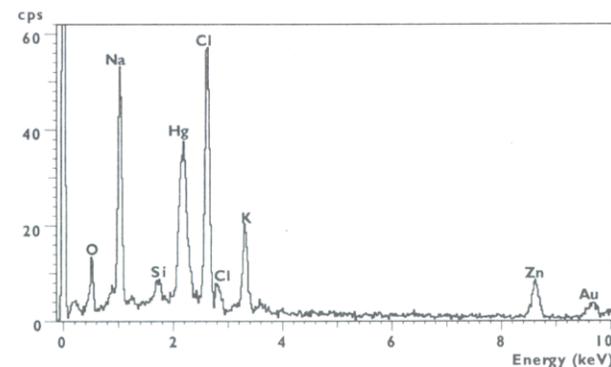


Figura 7 - Espectro da análise pontual de uma das esferas de mercúrio elementar mostrada pelo MEV

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento indicam quão promissor é o processo de eletrolixiviação para a remediação de resíduos contendo alta concentração em mercúrio elementar, e, pela escolha das condições experimentais apropriadas, é possível reduzir, quase que totalmente, a concentração de mercúrio (>99%) De posse de tais resultados podemos concluir que:

A solução lixiviante final não deve ser descartada, visto que contém não somente alta salinidade (NaCl), mas também mercúrio solúvel em concentrações não apropriadas para descarte. Recomenda-se o reciclo dessas soluções ao processamento de novas quantidades de resíduo.

Durante o processo de eletrolixiviação, é recomendado o uso de catodos com alta área superficial e, simultaneamente, intensificar o transporte das espécies de interesse (HgCl_4^{2-}) para a superfície catódica para melhorar o desempenho do sistema reacional.

No caso de resíduos com alta concentração de mercúrio, a exemplo do utilizado neste estudo, lembramos que, além do aspecto da preocupação com a agressão ao meio ambiente, e com isso a aplicação de processos de remediação, objeto desse trabalho de pesquisa, existe o lado econômico a ser considerado, visto que o mercúrio contido pode ser reciclado ao processo produtivo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.SOBRAL, L.G. et al. The eletroleaching of residues containing mercury. In: Contaminated soil, Chile, 1995, p.175-178.
- 2.SOBRAL, L. G. et al. Electroleaching process for remediation of mercury contaminated soils. In: Conference on Contaminated soil, Holanda: 1995, p.1337-1339.
- 3.MITRA, S. Mercury in the ecosysytem. Suíça: Aedermannsdoef, 1996. C.1 e 8.
- 4.RUBIN, R. Ion contamination monitoring in chlor-alkali production. In: Chlorine plant operations seminar proceedings, Estados Unidos, 1996. p 10-1, 10-21.

- 5.ANSCOMB, F.R. Surplus mercury scientific questions facing policymakers. In: Mercury as a global pollutant, Alemanha: 1995. p.221.
- 6.SOBRAL, L. G. et al. Sequential extraction: an approach for the speciation of mercury compounds in soils and sediments. In: Mercury as a global pollutant, Alemanha: 1995. p 59.
- 7.SOBRAL, L.G. et al. Remediation of mercury contaminated soil by electroleaching. In: Mercury as a global pollutant, Alemanha: 1995. p.161.