

Remoção de Mercúrio de Gás Natural por Utilização de Carvão Ativado Impregnado com Enxofre

Fábio Henrique Silva dos Santos

Bolsista do Programa de Capacitação Interna, Químico, Dr.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, PhD.

Resumo

A lei que estabeleceu as diretrizes para a utilização do gás natural foi sancionada em 06 de agosto de 1997 pelo então presidente Fernando Henrique Cardoso. Em virtude de seu custo competitivo em relação aos demais combustíveis veiculares, o gás natural alcançou considerável popularização junto à população Brasileira e a sua comercialização expandiu-se em um curto espaço de tempo. Entretanto, algumas substâncias tóxicas são encontradas na composição desse produto, dentre as quais, algumas como elementos traços (< 0,01%), tais como o mercúrio e o arsênio.

Este trabalho propõe, portanto, efetuar uma avaliação da presença de mercúrio no gás natural. Neste sentido, propõe-se, em um primeiro momento, atualizar o estado da arte acerca das tecnologias e dos procedimentos de retirada do mercúrio durante a prospecção e/ou produção de gás natural. Posteriormente, prevê-se a projeção e instalação de uma unidade, em escala de laboratório para possibilitar a realização de testes que propiciem definir as condições experimentais para a remoção de mercúrio do gás natural, visando limitar a emissão antrópica de mercúrio. Nesse sentido, esse trabalho experimental focará na definição da melhor forma de contato gás natural-leito de carvão ativado, com características adsorptivas próprias, para a remoção eficiente desse elemento da corrente de gás natural.

1. Introdução

Desde tempos imemoriais o mercúrio fascina o ser humano, muito provavelmente, devido ao fato de ser líquido à temperatura ambiente e ao seu brilho peculiar. O nome desse elemento é uma homenagem ao planeta mercúrio. Entretanto, na mitologia romana, o nome mercúrio é associado ao mensageiro dos deuses, filho do deus Júpiter e de Maia. Com o intuito de evitar confusões com nomes idênticos (metal, planeta, ou outros) os gregos chamaram o metal de *Hidrgiro*, palavra introduzida por Aristóteles ou por Teofrasto [AZEVEDO, 2003].

Em virtude de a humanidade conhecer este elemento há milênios ela não se poupou de manipulá-lo e utilizá-lo para diversos fins, um dos quais, sob a forma de sulfeto (HgS), cuja coloração vermelha característica propiciou sua utilização para fins de pigmentação (pintura, corante etc.). A primeira utilização para fins de amalgamação é atribuída a Vitruvius [AZEVEDO, 2003], arquiteto e engenheiro militar romano que serviu na África sob o comando de Júlio César, e cujos estudos em vários campos alcançaram o período da Renascença [ASIMOV, 1972].

Entretanto, o mercúrio é objeto de muitos estudos devido ao seu elevado potencial toxicológico. Os seres vivos são profundamente prejudicados devido à ação nociva do mercúrio, independente da espécie química em que se encontrar. Por exemplo, uma das doenças profissionais mais antigas que se tem conhecimento é o hidrargirismo [AZEVEDO, 2003], mercurialismo ou eretismo; que continua, na modernidade, acometendo indivíduos que passam a apresentar sintomas neuropsíquicos de ansiedade e mudanças de humor; além de desânimo, depressão, tremores etc. [FARIA, 2003]. O mercúrio é capaz de atravessar a placenta sendo, assim, seu potencial tóxico, com relação aos fetos, continuamente abordado [RICHARDSON *et al.*, 2008]; de atuar sobre a capacidade auditiva de pássaros, o que estaria alterando o canto de algumas aves da região de South River, na Virgínia — EUA [RODRIGUES, 2010]. Em resumo, a literatura está repleta de casos e estudos com relação aos efeitos toxicológicos do mercúrio em suas diversas formas, seja elementar, ou combinada, sob a forma de compostos orgânicos ou inorgânicos. Enfim, a especiação química de traços de mercúrio é importante, tendo em vista a incessante necessidade de informações e soluções para os problemas relacionados ao mercúrio e sua emissão para o ambiente e os danos relacionados à sua elevada toxicidade.

2. Mercúrio em fontes de gás natural

Em comparação com outros combustíveis, o gás natural detém uma reputação excelente como fonte de energia obtida a baixo custo, transformando-se, no Brasil, em um grande concorrente frente à gasolina e ao álcool etílico veicular [JC, 2003]. Entretanto, o mercúrio é um dos elementos presentes, em baixas concentrações, em todos os combustíveis fósseis incluindo, entre outros, o gás natural e o óleo cru. O uso de hidrocarbonetos de origem fóssil constitui, desta forma, uma das principais fontes de emissão de mercúrio [EPA, 2001]. O mercúrio associado à produção de petróleo e gás natural é liberado para o ambiente, em um primeiro momento, através de atividades inerentes à exploração, ou seja, atividades de perfuração dos poços e pela geração dos rejeitos típicos de tais refinarias. Além disso, em um segundo momento, outra fonte de liberação de mercúrio irá ocorrer através da combustão veicular. Segundo relatório da Agência norte-americana de proteção ambiental (United States Environmental Protection Agency — EPA) a quantidade total de mercúrio liberado, somente nos Estados Unidos, pode exceder 10.000 kg/ano [EPA, 2001]. Entretanto, o próprio relatório afirma que tais estimativas podem apresentar incertezas, haja vista que o número de informações a respeito do assunto é limitado e carece de dados estatísticos mais acurados. O fato é que há poucas informações acerca do mercúrio presente no gás natural [EPA, 2001; RHYZOV *et al.*, 2003].

O mercúrio pode ser encontrado em todos os meios geológicos. Sua alta mobilidade é atribuída às elevadas temperaturas do manto terrestre, principalmente em zonas profundas que favorecem, de forma intensa, a ocorrência desses processos. Tais regiões são denominadas *cinturões* geoquímicos de mercúrio [AZEVEDO, 2003]. Esta alta mobilidade do mercúrio confere a esse elemento o título de poluente global, haja vista que seu transporte pode ocorrer, durante um longo período de tempo, por via atmosférica, ocasionando a sua deposição em ecossistemas situados em distâncias remotas com relação à sua origem e/ou geração [GUSTIN *et al.*, 2000, RHYZOV *et al.*, 2003]. Em virtude disso, durante a operação em depósitos de óleo cru ou gás natural, as

concentrações de componentes orgânicos e inorgânicos no gás extraído variam significativamente. Infelizmente, a limitação na quantidade de dados sobre o assunto, como descrito anteriormente, não permite conclusões sobre as irregularidades ou tendências de longo prazo sobre a variação na concentração de mercúrio em fontes de hidrocarbonetos. Entretanto é possível assumir que a variabilidade depende de muitos fatores, tais como região tectônica e características estruturais geológicas, além de atividades sísmicas em uma dada região. Porém, A variabilidade em curto prazo foi sistematicamente estudada por RHYZOV *et al.* [2003] em depósitos localizados em Oposhnya, na Ucrânia e em Mirnenskoye, na Rússia, como mostrado na Figura 1; ambos situam-se em regiões cujas posições geológicas são similares ou, especificamente, em áreas de falhas geológicas profundas.

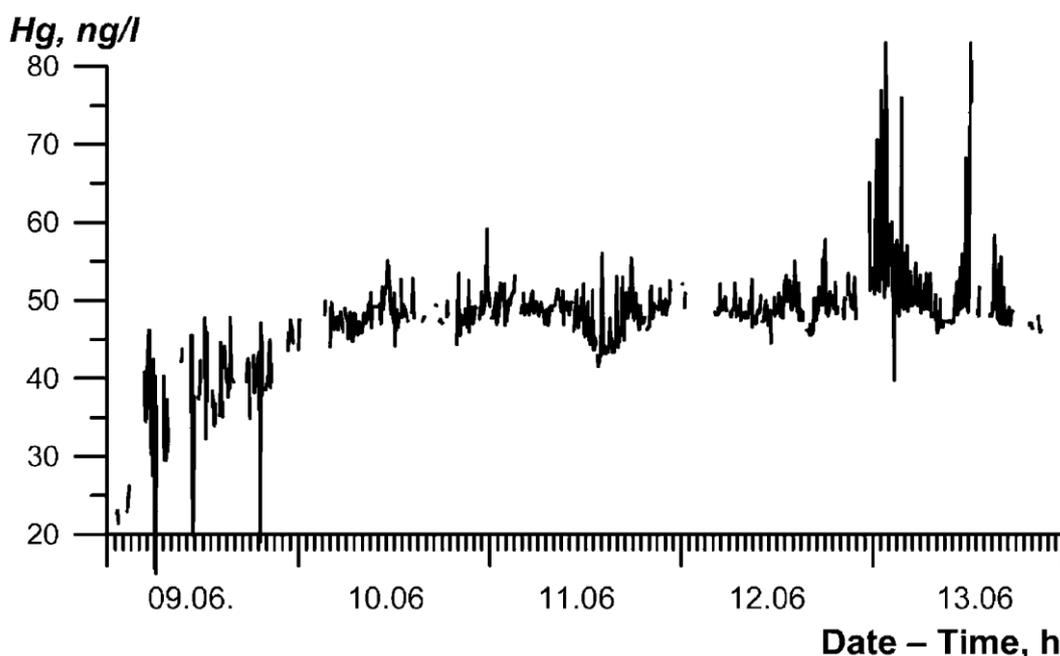


Figura 1. Variabilidade temporal da concentração de mercúrio RHYZOV *et al.* [2003].

3. Justificativa

A malha industrial Brasileira da exploração petrolífera inclui, dentre outras linhas, a produção de gás natural, através da prospecção em poços profundos. É fato conhecido que uma parcela considerável do gás proveniente da prospecção de petróleo é, por vezes, queimada em lugar de ser utilizado mais amplamente em outras finalidades. É de se esperar que essas perdas deverão ser minimizadas, num futuro muito próximo, sendo cada vez mais crescente a sua utilização como fonte de energia. Da mesma forma, é de se esperar que os danos ecológicos gerados pela emissão desse gás contribuam para o agravamento do efeito estufa, obrigando as indústrias de exploração de petróleo e gás, a buscarem práticas menos poluidoras. Portanto, justifica-se uma ação que tenha como objetivo a implantação, no Centro de Tecnologia Mineral — CETEM, de uma unidade

piloto de descontaminação de gás natural, utilizando um leito de carvão ativado impregnado com enxofre, visando adquirir conhecimento nesse segmento.

4. Procedimento Experimental

Para a execução das atividades de remoção do mercúrio presente nas amostras de gás natural, será realizado inicialmente, um levantamento das técnicas analíticas disponíveis para a determinação de baixas concentrações desse elemento; seguido do projeto, concepção e montagem de uma unidade piloto para tal tratamento. Nesta unidade piloto uma corrente típica de gás natural contendo mercúrio será submetida ao contato com o leito de carvão, cujos dados experimentais serão realizados em uma unidade de laboratório visando aferir a eficiência de remoção do mercúrio. As operações e processos unitários desta unidade piloto são delineados na Figura 2. Além dos dados experimentais mencionados será efetuada uma avaliação sobre toda a instrumentação de controle e do sistema de segurança que são necessários para a correta operação da unidade piloto, dentro dos atuais padrões de segurança ocupacional e ambiental.

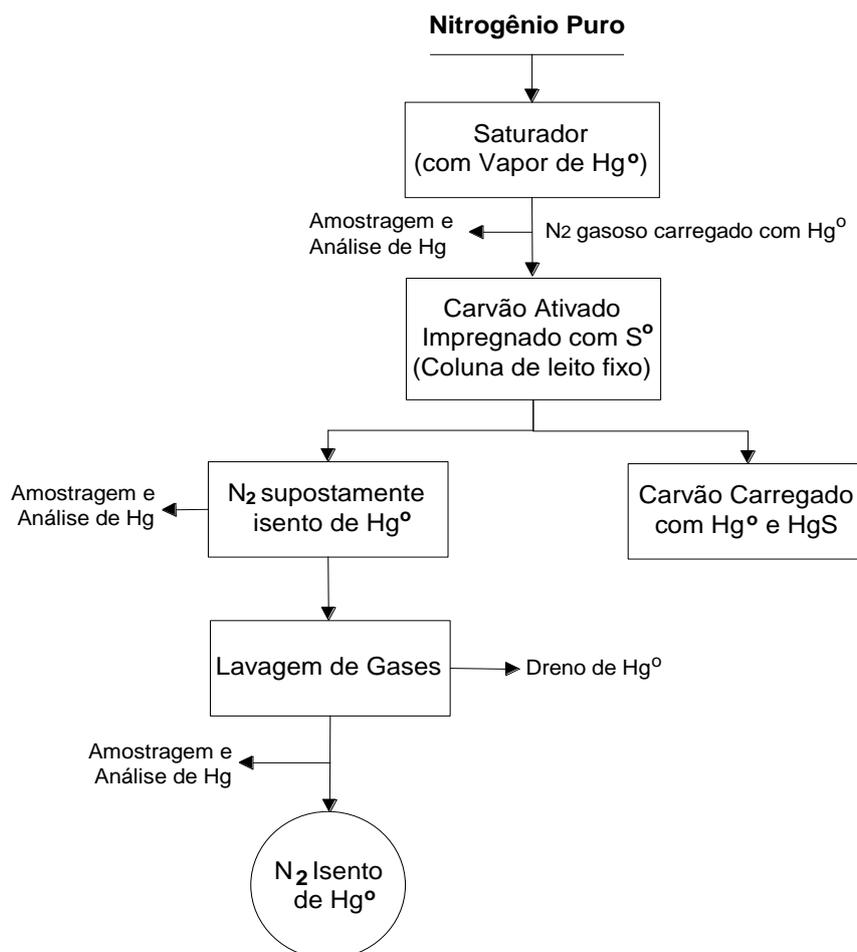


Figura 2. Diagrama de bloco do sistema experimental utilizado nos ensaios em laboratório para remoção de mercúrio de corrente gasosa.

Nessa etapa, prevê-se, ainda, a participação conjunta do CETEM e da empresa holandesa NORIT (Norit Netherland BV), as quais juntarão suas competências para executar o projeto, a instalação, o *start-up* e a operação da unidade piloto, segundo as normas CE e/ou ABNT.

Discussão dos Resultados e Conclusões

Segundo informações obtidas junto aos diferentes fornecedores de carvão ativado impregnado com enxofre, a exemplo da Calgon/USA, que produz um carvão ativado mineral impregnado com enxofre elementar; da Norit/Holanda, que produz um carvão com características semelhantes às do carvão da Calgon e da Carbomafra/Paraná, que produz um carvão ativado vegetal, a partir de casca de coco, também impregnado com enxofre elementar; tais produtos são bastante efetivos na remoção de mercúrio elementar de correntes gasosas. Entretanto, dependendo das especificidades das correntes gasosas empregadas no tratamento, estudos serão necessários visando efetuar ajustes de processo, tais como: a carga de carvão para um dado volume de gás a ser tratado, o caminho de leito de carvão em função da concentração de mercúrio na corrente gasosa a ser tratada etc.

A etapa seguinte à realização dos testes de tratamento da corrente do gás natural envolve a análise do desempenho do carvão ativado aplicado na unidade piloto, considerando variáveis, tais como: o volume de gás tratado, a capacidade de retenção, os teores dos elementos contaminantes, a temperatura e a umidade relativa da corrente gasosa.

As análises químicas dos elementos mercúrio e, possivelmente, arsênio, além de suas respectivas espécies orgânicas, tanto no carvão ativado quanto no fluxo de gás natural, serão efetuadas no CETEM.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. Referências Bibliográficas

ASIMOV, I. **Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology**. First British Edition. Pan Books Ltd. Cavaye Place, London SW 10 9PG, 1972.

AZEVEDO, A. A. **Toxicologia do Mercúrio**. São Carlos : RiMa, 2003. São Paulo : InterTox, 2003.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Mercury in petroleum and natural gás: estimation of emissions from production, processing, and combustion**, September 2001.

FARIA, M. A. M. **Mercurialismo metálico crônico ocupacional**. Rev. Saúde Pública 2003; 37 (1): 116-27.

GUSTIN, M. A., LINDBERG, S. E., AUSTIN, K., COOLBAUGH, M., VETTE, A. ZHANG, H. **Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets**. The Science of the Total Environmental 259 (2000) 61-71.

JC. O Jornal do Consumidor. **Saiba mais sobre o Gás Natural Veicular (GNV)**. Informativo Semanal da Cidade de São José dos Campos. Novembro de 2003.

RHYZOV, V. V., MASHYANOV, N. R., OZEROVA, N. A., POGAREV, S. E. **Regular variation of the mercury concentration in natural gas**. The Science of the Total Environmental 304 (2003) 145-152.

RICHARDSON, et al. **Mercury vapour (Hg⁰): continuing toxicological uncertainties, and establishing a Canadian reference exposure level**. Regulatory Toxicology and Pharmacology 53 (2009) 32-38.

RODRIGUES, L. A. **O chapeleiro louco e as aves desafinadas**. Disponível em: http://scienceblogs.com.br/cienciaaonatural/2010/03/o_chapeleiro_louco_e_as_aves_d.php.> Acesso em: 01/10/2010.