

TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE CARVÃO ATIVADO, SATURADO COM MERCÚRIO, DE UMA PLANTA DE LIMPEZA DE GASES

Igor Leonardo Guimarães Simões
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Luiz Gonzaga Santos Sobral
Orientador, Engº. Químico, Ph.D.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as condições para o tratamento eletrolítico do carvão ativado, usado para remover mercúrio elementar dos gases oriundos da prospecção em poços profundos, por eletro-oxidação do mercúrio adsorvido utilizando-se um sistema reacional onde o carvão carregado com tal elemento é utilizado como anodo da célula eletrolítica,

cujo eletrólito constitui-se de uma solução de cloreto de sódio 1M. Durante o processo eletrolítico, o mercúrio elementar, Hg^0 , é oxidado à $Hg(II)$ e as espécies solúveis de mercúrio ($HgCl_4^{2-}$) geradas, são reduzidas na superfície do catodo, com formação de mercúrio elementar, que é, periodicamente, extraído do sistema reacional.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e as mudanças nos processos de produção têm sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade de descargas na atmosfera. Entre muitos agentes poluentes de rios e solos podemos mencionar o mercúrio que apresenta alta toxicidade para o homem e outras espécies vivas sob qualquer um de seus meios de ocorrência na natureza.

O mercúrio elementar, altamente volátil, pode provocar contaminação do homem através da inalação de 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, além de poder causar a morte mesmo em concentrações muito baixas(1,2). Como exemplo, podem ser citados os limites internacionalmente admissíveis de mercúrio na atmosfera ($0.05mg$ de Hg/m^3 de ar)(3) e em água ($0.144\mu g$ de Hg/L)(4).

Uma vez que haja a emissão de vapor de Hg⁰ para a atmosfera, esse mercúrio é oxidado a Hg(II), por reações mediadas pelo ozônio (O₃), energia solar e vapor d'água(5,6). Durante o período chuvoso, o Hg retorna ao meio hídrico e aos solos por deposição. A forma iônica Hg(II), por sua vez, é passível de sofrer metilação, formando a espécie CH₃Hg⁺ (metilmercúrio), sendo esta, a forma mais tóxica do Hg, estável em meio ácido, altamente solúvel em gorduras, podendo ser facilmente incorporada pela biota aquática e, conseqüentemente, acumular-se na cadeia alimentar.

Em alguns países do leste europeu, onde se produz energia com a queima de gás natural, foram descobertas altas concentrações de mercúrio (Hg⁰) no gás de prospecção. A fim de eliminar a presença de mercúrio nesse gás, um tratamento de adsorção desse elemento, pela passagem do gás através de colunas contendo carvão ativado, tem sido praticado. A remoção do mercúrio contido no carvão ativado se faz necessária, visando não somente a remoção do mercúrio contido, evitando-se posterior contaminação, como também a reutilização do carvão ativado no processo de adsorção em questão, sem mencionar a utilização do mercúrio elementar como matéria prima em outros processos industriais.

2. OBJETIVO

Este trabalho faz parte das atividades de pesquisa do acordo entre o CETEM e o "Institut Jozef Stefan-Ljubljana/Slovenija", cujo objetivo é tratar carvões ativados contendo da ordem de 10% p/p de mercúrio elementar (Hg⁰), a partir de testes de eletrolixiviação com amostras provenientes de plantas de limpeza de gases da Croácia. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, utilizando-se um sistema reacional específico sendo o eletrólito da célula eletrolítica uma solução de NaCl 1M, gerando espécies suficientemente oxidantes para promoverem a dissolução do Hg⁰ a Hg(II). Simultaneamente, as espécies solúveis de mercúrio (HgCl₄²⁻), resultantes dos processos oxidativos, são reduzidas na superfície do catodo, com formação de mercúrio elementar, que é, periodicamente, extraído da célula eletrolítica. O estudo foi efetuado com a variação dos seguintes parâmetros: vazão de eletrólito através do sistema reacional, altura do leito de carvão e intensidade de corrente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra, com cerca de 10 Kg de carvão ativado, saturado com mercúrio, chegou ao CETEM proveniente de uma planta de limpeza de gases da Croácia. Esse material foi homogeneizado, retirando-se amostras representativas (densidades, teor, distribuição granulométrica, constituintes minerais etc.) de 1,0 Kg. Essa parte representativa é chamada de amostra primária ou global. Dessa amostra global foram retiradas frações destinadas à análise química, além de servirem para execução dos experimentos visando avaliar a eficiência do processo de remoção eletrolítica de mercúrio. O carvão utilizado neste estudo contém cerca de 10% p/p de Hg⁰.

Os testes foram realizados no sistema reacional mostrado na figura 1.

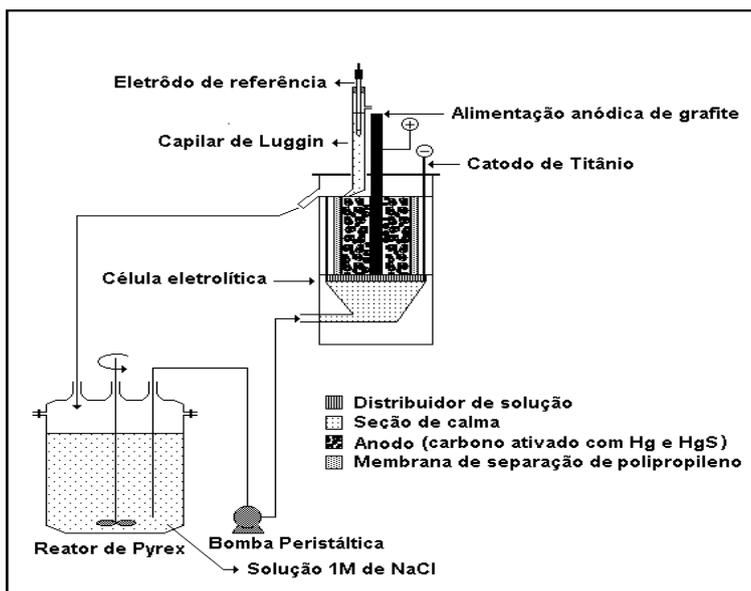


Figura 1 - Sistema reacional utilizado para remoção do mercúrio presente no carvão ativado

O sistema reacional é composto por um reator de vidro de Pyrex⁷ de 2 litros de capacidade, onde a solução de NaCl 1M é agitada, mecanicamente, e enviada

através do compartimento anódico da célula eletrolítica por uma bomba peristáltica, onde repousa o carvão ativado saturado com mercúrio elementar no interior de uma membrana porosa de polipropileno. O contato elétrico com esse carvão é feito com um bastão de grafita sendo o cátodo (titânio ou aço inox) posicionado externamente e circundando o compartimento anódico. Durante o processo eletrolítico, o mercúrio elementar é oxidado por dois meios distintos e simultâneos, sendo um deles a sua dissolução anódica propriamente dita e o outro pela dissolução química promovida pelas espécies oxidantes geradas (HClO e ClO^-), no seio da solução, durante a eletrólise da solução de cloreto de sódio, eletrólito do sistema eletrolítico. Simultaneamente, as espécies solúveis de mercúrio (HgCl_4^{2-}), resultantes dos processos oxidativos, são reduzidas na superfície do cátodo, com formação de mercúrio elementar, que é, periodicamente, extraído da célula eletrolítica.

O carvão, devidamente isento de mercúrio, pode ser reciclado ao processo de adsorção após sofrer uma operação de reativação térmica. Para cada teste de eletrolixiviação, conduzido galvanostaticamente, utilizou-se cerca de 0,15 kg de carvão ativado e 1,5 litros de solução de cloreto de sódio 1M como eletrólito.

A cada meia hora, durante um período de seis horas de teste, alíquotas da suspensão foram retiradas e, em seguida, filtradas e o resíduo retido lavado com solução de cloreto de sódio 0,5 M, para evitar a hidrólise dos sais de mercúrio. O carvão ativado, assim obtido, foi seco em estufa, a 30 °C, por 24 horas, para evitar a volatilização do Mercúrio remanescente, e, em seguida, digerido adequadamente. A concentração de mercúrio nas soluções resultantes foi obtida por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (7). O espectrofotômetro utilizado foi um Varian modelo AA-6.

Visando-se determinar o comportamento do mercúrio elementar durante o processo de eletrolixiviação, um breve estudo voltamétrico foi realizado. Nesse estudo a técnica de varredura linear de potencial foi utilizada para se pesquisar o processo de eletrodeposição do mercúrio, utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de operação, a partir de uma solução 10^{-3} mol dm^{-3} em Hg^{2+} e 1M em NaCl como eletrólito suporte. A célula da Figura 2 foi utilizada nos estudos voltamétricos.

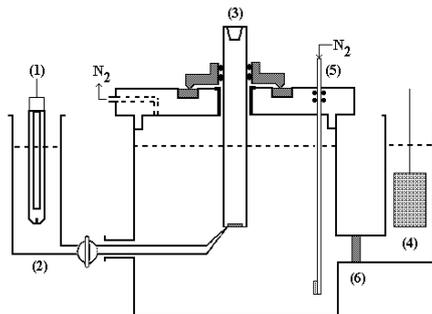
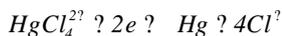


Figura 2 - Célula utilizada nos estudos voltamétricos. (1) eletrodo de referência, (2) Capilar de Luggin, (3) eletrodo de carbono vítreo/eletrodo de operação, (4) contra-eletrodo de platina, (5) borbulhador de nitrogênio, (6) placa de vidro sinterizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O voltamograma da Figura 3 mostra os seguintes aspectos que devem ser considerados durante o processo de eletrolixivação:

- i. Um pico em $-0,47 \text{ V(SCE)}$ resultante da redução dos íons HgCl_4^{2-} a mercúrio elementar e
- ii. Um pico em $0,060 \text{ V(SCE)}$ resultante da oxidação do mercúrio elementar com formação dos íons HgCl_4^{2-} , como mostra a seguinte reação:



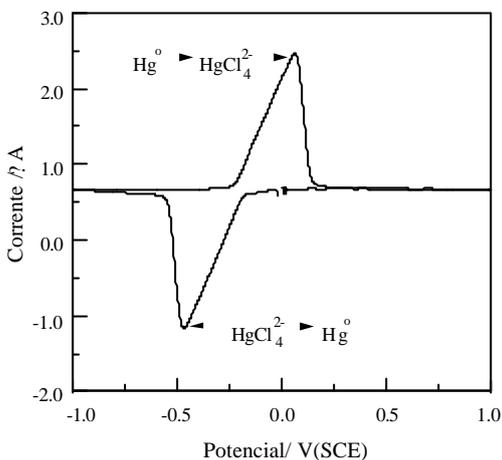
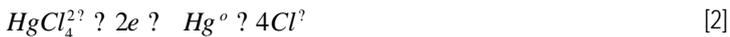
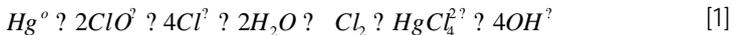


Figura 3- Perfil da varredura de potencial, em regime constante, de uma solução de HgCl_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ e como eletrólito suporte NaCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. A velocidade de varredura foi de 0.050 V s^{-1} .

A grande separação dos picos ($\approx 0,5\text{V}$) pode ser devido à irreversibilidade dos íons HgCl_4^{2-} , gerado durante a dissolução do HgCl_2 , em se dissociar antes da reação de redução acontecer. Isso significa que um processo lento de transferência de carga está acontecendo.

A reação que traduz a dissolução do mercúrio elementar pelos íons hipoclorito, e aquela da redução dos íons HgCl_4^{2-} , resultado dessa dissolução, podem ser representadas pelas equações (1) e (2), a seguir:



Acrescenta-se que os íons hipoclorito supracitados são gerados pela dissolução do cloro elementar proveniente da oxidação anódica dos íons cloreto do eletrólito da célula eletrolítica.

Em estudos anteriores(1), foi verificado que a faixa de pH segura para a geração de íons $HgCl_4^{2-}$, somente gerados quando da utilização de uma solução de cloreto de sódio em concentração mínima de 1M, está entre 4 e 9. Quando o pH cai abaixo de 4 ocorre a geração de cloreto mercurioso, e acima de 9 ha geração de óxido de mercúrio (HgO), ambos insolúveis no sistema reacional, permanecendo, conseqüentemente, nas micro-porosidades do carvão ativado.

As condições experimentais e os resultados dos testes de eletro-oxidação estão mostrados na tabela abaixo :

Teste	Carvão (anodo) (gr)**	pH (Eletrólito)	Corrente (A)	Catodo	Extração de Hg (%)	[Hg]*** (ppm)
1	138,81	4	0,7	Titânio	70	2,95
2	139,71	4	0,7	Aço*	68	1,28
3	153,11	4	1,0	Titânio	88	3,76
4	152,19	4	1,5	Titânio	98	3,97

* Aço inox, ** 8 x16 ? (2.38 mm) carvão ativado, ***concentração de mercúrio remanescente no eletrólito após o processo de eletrolixiviação.

Durante os testes realizados, foi observado, após a remoção do mercúrio do carvão ativado contaminado e devidamente lavado, que a área superficial ativa do carvão era da ordem de grandeza de um carvão ativado virgem com o mesmo tamanho de partícula (8050 m^2). Um carvão ativado virgem possui uma área superficial ativa na faixa de 8000 a 12000 m^2 . No entanto, é necessário que o carvão, após tratamento eletrolítico, seja exaustivamente lavado para isenta-lo de solução de cloreto de sódio evitando, dessa forma, posterior cristalização na superfície do mesmo. Esse procedimento torna possível a reutilização desse carbono no processo de adsorção após ter sofrido uma reativação térmica.

CONCLUSÕES

A tecnologia eletroquímica tem feito um grande avanço na última década oferecendo alternativas hidrometalúrgicas no tratamento de resíduos contaminados com mercúrio.

Os resultados experimentais permitem concluir que:

- i. Pela escolha adequada das condições experimentais é possível reduzir bastante a concentração de mercúrio com alta eficiência de extração (>99%). Foi possível reduzir a concentração de mercúrio no carvão para menos que 3,0 ppm, concentração ainda não adequada para descarte, indicando a necessidade de se prolongar o tempo de eletrólise.
- ii. A solução lixiviante não deve ser descartada visto que possui não somente alta salinidade mas também concentrações de mercúrio em solução não apropriadas para o descarte. Recomenda-se, por conseguinte, a reutilização dessas soluções nos tratamentos de novas quantidades de resíduos.
- iii. Considerando os baixos níveis de densidades de corrente obtidas no estudo voltamétrico, recomenda-se o uso de catodos com áreas superficiais expandidas, intensificando-se o transporte de massa no sentido de melhorar o desempenho do reator.
- iv. Recomenda-se o uso do processo de eletrolixiviação na faixa de pH entre 4 e 6 no sentido de se intensificar a dissolução do mercúrio.

BIBLIOGRAFIA

1. SOBRAL, L.G. ET AL. THE ELECTROLEACHING 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. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNAMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. TLV TERESÉ OLD LIMIT VALUES FOR CHEMMICAL SUBSTANCES AND PHYSICAL AGENTS IN THE WORK ENVIRONMENTAL WITH INTENDED CHANGE FOR 1983-1984. CINCINNATI, OHIO: AAGIH,1983.
4. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. AMBIENT WATER QUALITY DOCUMENT: MERCURY, REPORT (EPA-600/1-77-022)
5. IVERFELDT, A. E LINDOVIST, O. IN: ATM. ENVIRON, V.20, N.8, P.1567, 1986.
6. MUNTHE, J. E MCELROY, W.J. V. 26^A, N.4, P.553,1992

7. SOBRAL, L.G. ET AL. SEQUENCIAL EXTRACTION: AN APPROACH FOR THE SPECIATION OF MERCURY COMPOUNDS IN SOIL SEDIMENTS. IN: MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, ALEMANHA: 1995, P. 59.