

UTILIZAÇÃO DE MINERAIS INDUSTRIAIS NA RETENÇÃO DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO

Alex Pires Alvares dos Santos

Bolsista de Inic. Científica, Química, UFRJ

Ricardo Melamed

Orientador, Químico de Solos, Ph.D.

RESUMO

Esse trabalho consistiu no estudo da eficiência de minerais industriais, visando a imobilização e remoção de mercúrio presente em efluentes industriais, para seu possível descarte de acordo com a legislação ambiental vigente.

Os estudos envolveram testes de adsorção em batelada em dois sistemas eletrolíticos distintos: NaCl e NaNO₃. Dentre os minerais industriais estudados, a zeólita, a magnetita e a

vermiculita mostraram-se os mais promissores, com eficiência de aproximadamente 100% em soluções sintéticas com concentrações de 1000 ppm, no caso da magnetita e da zeólita.

Esses resultados indicam que esses materiais tem grande potencial no tratamento de efluentes com a possibilidade de agregar valor aos mesmos, visto sua alta eficiência na remoção de espécies mercuriais de efluentes industriais

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal pesado altamente tóxico que ainda hoje é utilizado na indústria soda-cloro, em lâmpadas fluorescentes e na recuperação de ouro primário nos garimpos. Está presente, com diferentes teores, no carvão, no gás natural e no petróleo.

O mercúrio é um metal pesado de bastante complexidade pois pode estar presente no meio ambiente sob vários estados de oxidação e formar diferentes espécies. A toxicidade do mercúrio está associada a seu caráter acumulativo nos vários compartimentos ambientais, na biota e na cadeia alimentar, e conseqüentemente atacando principalmente, o sistema nervoso central no ser humano. A maior parte do mercúrio presente na atmosfera consiste de mercúrio elementar (Hg⁰), que pode ser carregado por vários quilômetros pelos ventos e, disperso por uma grande região, afetando o solo e ambientes aquáticos de regiões distantes (Fitzgerald et al., 1998). Na

sua ciclagem, o mercúrio sofre uma série de transformações físico-químicas complexas, tais como a oxidação de Hg^0 a mercúrio iônico e a metilação, que pode aumentar a toxicidade e biodisponibilidade do metal (Gavis e Ferguson, 1972; Lindqvist et al., 1996). O mercúrio causa danos para o sistema nervoso central e cromossomos, deteriora as funções pulmonares e renais (Andren e Nriagu, 1996).

Assim, atenção crescente na remoção de mercúrio de efluentes industriais, para satisfazer as exigências da legislação tem sido sinalizado pelo setor industrial. Comumente, os processos de remoção de mercúrio de efluentes industriais, incluem precipitação, cimentação, troca de íons, adsorção e extração por solvente. Várias limitações são encontradas nesses métodos, tais como cinéticas lentas, baixa capacidade de retenção, devido a reações heterogêneas e de interface, além do alto custo dessas tecnologias. Novas técnicas para separação de mercúrio, estão sendo pesquisadas. Dentre estas o uso de minerais industriais de baixo valor, na retenção de metais pesados em geral.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar a eficiência de minerais industriais, de baixo custo, no tratamento de efluentes industriais contaminados com espécies de mercúrio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Ensaio de adsorção em batelada foram conduzidos em tubos centrífugos com 4,0 g de diferentes minerais industriais (-200#) e 40mL de solução contendo concentrações crescentes de mercúrio de 10ppb a 10ppm em sistemas eletrolíticos distintos: 0,1 M de NaCl e $NaNO_3$.

Os minerais industriais estudados foram:

1. Atapulgita SP Piauí (0,9)
2. Bentonita Bahia/CBPM/Fazenda Cotia (0,02)
3. Bentonita Paraíba/Mina Bravo/Campina Grande (0,27)
4. Caulim Cadam (0,014)
5. Magnetita catalão (0,019)
6. Vermiculita Santa Luzia (0,046)
7. Zeólita Bacia Parnaíba (0,048)

Os valores em parênteses referem-se aos teores de Hg total em ug/g.

Uma vez impostos os tratamentos, as unidades experimentais foram agitadas por 48 horas. Após este tempo de contato, os tubos foram centrifugados por 20 minutos a 3500 rpm e filtrado em papel de filtro Quantitativo Whatman 40, para separação das fases. Ambas as fases separadas foram preservadas.

Numa segunda etapa, os materiais que se mostraram mais eficientes foram submetidos aos testes de adsorção a níveis bem mais elevados: de 750 e 1000 ppm de mercúrio em soluções sintéticas, nos dois sistemas eletrolíticos acima mencionados.

Esses materiais mais eficientes foram submetidos também a análise por difração de raios X. O espectro de difração de raios X (DRX) da amostra foi coletado pelo método do pó, em um equipamento Bruker-AXS nas seguintes condições de operação: radiação Cu K α (40 kV/35 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 3 a 70° 2 θ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

Outrossim, foram realizados ensaios de desorção de Hg adsorvido por alguns materiais mais eficientes. Esses experimentos foram conduzidos nas mesmas unidades onde foram feitos os testes de adsorção com 100 ppm de Hg na solução sintética. Imediatamente após a separação das fases, foram adicionados aos tubos centrífugos contendo o material sólido empregado com Hg adsorvido, 10 mL do eletrólito suporte utilizado, livre de mercúrio. Os tubos foram agitados, as fases separadas e o sobrenadante coletado. Esse procedimento foi repetido 5 vezes e o volume final completado a 50 mL em balão volumétrico e o Hg total analisado para cálculo da porcentagem desorvida.

A análise química da fase líquida foi feita por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de adsorção de cada material foi medida e calculada em porcentagem a partir da concentração inicial no efluente e os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Porcentagem de mercúrio retida nos minerais industriais em dois sistemas eletrolíticos distintos com força iônica equivalente a 0,1 M.

Minerais	Concentração do Efluente							
	10 ppb		100 ppb		1 ppm		10 ppm	
	NaCl	NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃
1	100	100	100	100	100	100	74	100
2	100	100	100	95	0	78	0	41
3	100	100	100	100	59	96	44	60
4	100	100	61	99	0	92	0	67
5	99	99	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100	99	100
7	100	100	100	100	100	100	100	100

Como se pode observar na Tabela 1, os minerais industriais magnetita, vermiculita e zeólita apresentaram eficiências bastante superiores quando comparadas aos outros minerais, para concentrações no efluente de até 10 ppm nos dois sistemas eletrolíticos. Portanto, os estudos a seguir concentraram-se nesses minerais mais promissores. A caracterização mineralógica dessas amostras por DRX são mostradas nas Figuras 1, 2 e 3.

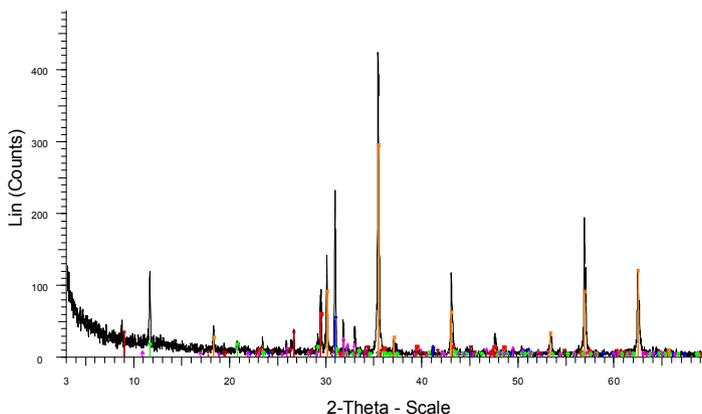


Figura 1 – Espectro de DRX da magnetita

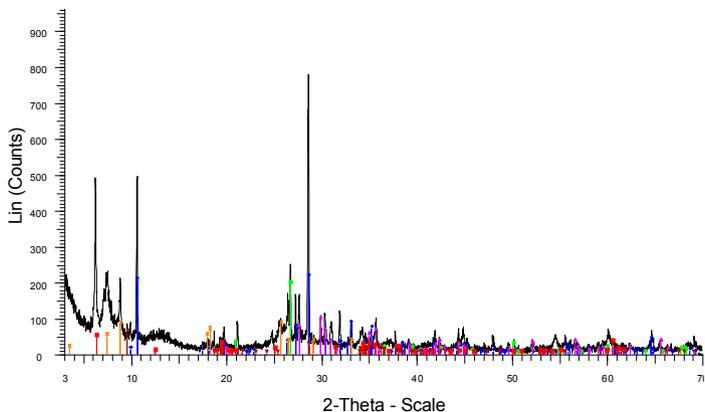


Figura 2 – Espectro de DRX da vermiculita

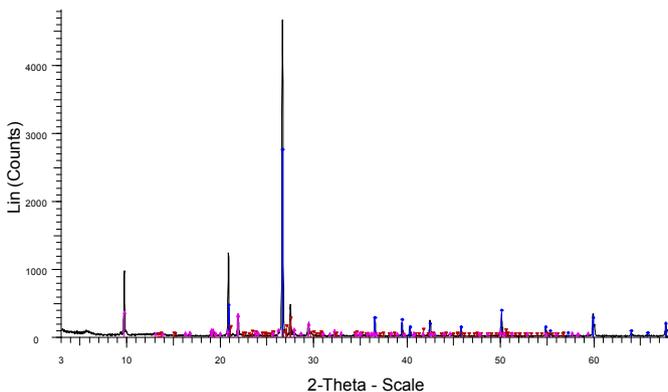


Figura 3 – Espectro de DRX da zeólita.

Os resultados de difração de raios X (Figuras 1, 2 e 3) indicaram a seguinte composição dos materiais mais eficientes, refletindo a impureza na mineralogia dos mesmos:

Magnetita (5)–Magnetita, Calcita, Dolomita, Gypsita, Hydroxiapatita e Flogopita.

Vermiculita (6)–Vermiculita, Magnesiohornblenda ferruginosa, Quartzo, Talco, Hidrobiotita e Augita.

Zeólita (7)–Quartzo, Estilbita, Microclinio.

A esses 3 minerais foram impostos testes de retenção com concentrações sintéticas de até 1000 ppm. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagem de mercúrio retida nos minerais industriais em dois sistemas eletrolíticos distintos com força iônica equivalente a 0,1 M

Concentração do Efluente				
Minerais	750 ppm		1000 ppm	
	NaCl	NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃
5	99	100	99	99
6	47	76	45	67
7	92	98	97	99

Os resultados expostos na Tabela 2 mostram que tanto a magnetita como a zeólita mantiveram sua altíssima eficiência em reter as espécies de mercúrio mesmo em efluentes com concentrações iniciais de 1000 ppm, enquanto que a eficiência da vermiculita declinou.

Ensaio de desorção também foram conduzidos, mas somente para a magnetita e para a vermiculita. A desorção de Hg foi conduzida nas unidades experimentais logo após ensaios de adsorção com soluções sintéticas com teores de 100 ppm. Foram utilizados os próprios eletrólitos à força iônica de 0,1 M e os ácidos com suas ligas correspondentes a concentrações de 1 M. A Tabela 3 mostra os resultados dos mesmos.

Tabela 3 – Desorção de Hg na magnetita e na vermiculita após retenção de aproximadamente 100% de solução sintética de 100ppm

Minerais	% de Desorção			
	NaCl	NaNO ₃	HCl	HNO ₃
5	0	0	0	0,5
6	3,3	0.05	49,6	34,3

Os resultados acima mostram a mais proeminente lixiviação do Hg e recuperação do mesmo da vermiculita em comparação à magnetita.

Os resultados mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3 também indicam a importância da especiação de mercúrio na retenção. Observa-se que no sistema eletrolítico em NaCl prevalescem as espécies HgCl₄²⁻ que tem uma interação menor na interface sólido:líquido do que as espécies Hg(OH)₂⁵⁺ produzidas no sistema eletrolítico em HNO₃.

5. CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção de Hg em diferentes minerais industriais mostraram a grande eficiência da magnetita e da zeólita como substrato na retenção de Hg de efluentes industriais, podendo-se também fazer aplicação desses minerais como barreiras em sítios de disposição para imobilização de Hg.

Esses minerais foram capazes de reter diferentes espécies mercuriais de soluções sintéticas com concentrações de 1000ppm, correspondendo a uma sorção de 10.000 mg Hg/kg de material, ou seja 1%. Ressaltamos que o nível máximo de retenção não foi alcançado.

Os ensaios também mostraram a diversidade desses minerais na liberação do Hg retido, com diferentes possibilidades de recuperação de Hg e de reutilização desses minerais.

Outrossim, ficou evidenciada a importância da especiação do Hg na interface sólido:líquido, com consequências para aplicação dessa tecnologia no tratamento de efluentes

BIBLIOGRAFIA

- FITZGERALD WF, ENGSTROM DR., MASON RP, NATER., "The case of atmospheric mercury contamination in remote areas", *Environ Sci Technol* 1998;32/1:1-7.
- GAVIS L, FERGUSON J. "The cycling of mercury though the environment.", *Water res* 1972;6:989-1008.
- H.BIESTER G. MULLER, H.F.SCHOLER. "Estimating distribution and retention of mercury in three different soil contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I", *The Science of the Total Enviroment* 284(2002)177-189
- J. BARRON-ZAMBRANO,S.LABORIE,PH. VIER, M.RAKIB, G. DURAND . "Mercury removal fromaqueous solutions by complexation-ultrafiltration",*Desalination* 144(2002)201-206
- Luiz Drude Lacerda e Win Salomons" Mercúrio na Amazônia: Uma bomba Relógio Química ?" *Série tecnologia Ambiental (número 3)CETEM* , 1992.