



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0604111-6 B1

(22) Data do Depósito: 24/08/2006

(45) Data de Concessão: 10/05/2016
(RPI 2366)



(54) Título: PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE MERCÚRIO DE REJEITOS SÓLIDOS

(51) Int.Cl.: C22B 43/00; B09C 1/00; B09B 3/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

(72) Inventor(es): CLAUDIA CARVALHINHO WINDMOLLER, ROCHEL MONTERO LAGO, WALTER ALVES DURÃO JÚNIOR

“PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE MERCÚRIO DE REJEITOS SÓLIDOS”

A presente invenção caracteriza-se por um processo simples e limpo de eliminação de mercúrio presente em rejeitos sólidos em geral que contenham Hg^{2+} fortemente aderido, como solos, vidros, cerâmicas, madeiras, rejeitos industriais e especialmente resíduos de lâmpadas de vapor de mercúrio, utilizando de forma inovadora agentes químicos redutores. O processo se baseia na utilização de um redutor químico sólido, que quando em contato com o rejeito contaminado, resulta na rápida redução das diferentes espécies contaminantes de mercúrio para mercúrio metálico. Este mercúrio metálico pode então ser volatilizado e facilmente removido e coletado, levando à descontaminação do rejeito. O processo mostra as vantagens de ser simples, pois envolve apenas a mistura, trituração e aquecimento de rejeitos sólidos, limpo, não gerando qualquer efluente ou subproduto e ainda ser capaz de retirar de forma mais eficiente o mercúrio mais fortemente ligado a rejeitos sólidos comparado ao processo térmico convencional. Os principais setores que se beneficiarão desta tecnologia são indústrias responsáveis pelo tratamento de rejeitos sólidos contendo mercúrio, especialmente as várias empresas brasileiras que tratam lâmpadas fluorescentes queimadas.

O mercúrio tem uma vasta gama de aplicações industriais, com uma produção global de 6000 toneladas/ano, que triplicou desde 1900 [A. Andren and J. O. Nriagu, em “The Biogeochemistry of Hg in Environment”, Editor J. O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam, 1979, p.7] e é utilizado em termômetros, barômetros, chaves elétricas e lâmpadas de vapor de mercúrio, incluindo as fluorescentes, amálgamas, tintas, plantas industriais para a produção de soda/cloro, extração de ouro, e na forma orgânica como fungicidas, antissépticos, preservativos e reagentes químicos [Environmental Health Criteria, International Programme on Chemical Safety, WHO, Genva, 1993]. No entanto, o mercúrio é um metal pesado que representa uma séria ameaça ao ambiente e à saúde humana.

Relativo à contaminação por mercúrio, um dos problemas mais sérios atualmente é o descarte não-controlado de lâmpadas fluorescentes usadas. No Brasil, 48,5 milhões de unidades de lâmpadas de mercúrio são descartadas anualmente, representando aproximadamente 1000 kg de Hg que podem ser liberados no ambiente [C. Raposo, Contaminação ambiental provocada pela disposição não-controlada de

lâmpadas de mercúrio no Brasil, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, 2001]. Apenas uma pequena parcela desse volume é tratada pela atividade de reciclagem, atingindo 3% do volume descartado [Manejo e disposição de lâmpadas contendo mercúrio (INS). Custos de reciclagem. São Paulo, APLIQUIM 1999, www.apliquim.com.br acessado em 01/07/2006]

No estado da técnica para o tratamento de resíduos sólidos, três processos são os mais importantes: (i) processo térmico [Mercury Recovery Technology AB (MRT), Catalogues Information, Analysis and Price Quotation. Karlskrona, Sweden, 1998; W. Thomas, K. Casimir, Patente US5300137, 1994], (ii) químico por lixiviação em solução aquosa [M.J. Cogar, Lamp Reclamation Process, Patente US 5,106,598, 1992; APLIQUIM, Método para descontaminação e reciclagem de vidro de lâmpadas fluorescentes, Pedido de Patente BR 9.204.043, 1992] e (iii) estabilização [U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Non-hazardous and Solid Waste Programs, 1v (<http://www.epa.gov/osw>). Destes processos, o térmico e lixiviação são os mais importantes ambientalmente, pois permitem a recuperação do mercúrio.

No processo térmico, o material deve ser aquecido a temperaturas na faixa de 500°C a 800°C, para que o mercúrio seja vaporizado, condensado e coletado em sistemas especiais. Este aquecimento propicia também que as diferentes espécies químicas de mercúrio oxidado presentes no material sofram decomposição térmica, sendo transformadas em mercúrio metálico, que será removido por aquecimento. A principal desvantagem deste processo é a necessidade de aquecimento a temperaturas elevadas, o que implica em utilização de materiais especiais resistentes a temperaturas altas para os recicladores e maior custo operacional devido ao gasto de energia.

O processo químico clássico por lixiviação em meio aquosos envolve etapas de trituração mecânica e peneiramento, seguidos de uma lavagem ácida. A água residual da lavagem, que contém mercúrio, passa por um processo de centrifugação, decantação, tratamento químico com sulfeto de sódio para precipitar mercúrio, filtração e troca iônica [M.J. Cogar, Lamp Reclamation Process, Patente US 5,106,598, 1992]. Outro método propõe a extração do mercúrio do pó de lâmpada fluorescente utilizando primeiramente um líquido neutralizante na forma de uma solução alcalina para obter um composto complexo o qual é submetido a tratamento térmico [Pogrebnaia, V. L.; Pronina, N. P.; Strizhov, N. K.; Tsymbal, E. P.; Poluljakhova, N. N., Method of

Mercury Recovery from Luminescent Lamps, Patente RU2116368]. Outra proposta envolve o contato da matriz contaminada por mercúrio com uma solução aquosa dispersante para liberá-lo da matriz e emulsificá-lo, colocando-o em contato com um metal amalgamente e removendo a amálgama que é posteriormente aquecida e o
5 mercúrio é vaporizado [Easterly, C. E.; Vass, A. A.; Tyndall, R. L., Method for the Removal and Recovery of Mercury, Patente US 5597729, 1997] Esses métodos têm como desvantagens a complexidade do processo, necessidade de diversas etapas, utilização de reagentes químicos e especialmente a geração de efluentes que demandam um tratamento adequado para serem descartados.

10 O processo de estabilização é menos atrativo, pois mantém o metal em reservatórios, o que representa um passivo ambiental perigoso como uma ameaça de contaminação.

No estado da técnica foram encontrados dois processos de recuperação de mercúrio em outros tipos de rejeito. O primeiro faz a recuperação de mercúrio em
15 soluções aquosas pelo uso de um agente redutor, especialmente sulfato ferroso ($\text{pH} > 5$), hidrazina, hidroxilamina, d-glucose ou boridreto de sódio em solução alcalina [M. Coulter e D. Bell, Patente US3847598, 1974]. O segundo processo é aplicado para o tratamento de solos contaminados por mercúrio, utilizando sulfetos de ferro ou peróxidos, que aceleram a decomposição térmica do mercúrio que pode ser volatilizado
20 por aquecimento e recolhido [M. Akito, I. Hiroe e U. Masato, Patente JP10286555, 1998]. Novamente esses processos são realizados em fase aquosa e mostram como principal desvantagem a geração de efluentes que devem ser tratados para o descarte.

A patente norte-americana US6,800,112, 2004 propôs, recentemente um processo que utiliza redutores orgânicos sólidos para a redução de mercúrio [K.
25 Fujiwara, K. Fujinami, Mercury Recovery Method, Patente US6, 800,112, 2004]. No entanto, devido à baixa reatividade destes redutores orgânicos, o processo demanda altas temperaturas da ordem de 600°C a 800°C.

O objetivo da presente invenção é a eliminação de mercúrio de rejeitos sólidos perigosos através de um processo mais simples tecnicamente, mais limpo e de menor
30 custo operacional. A presente invenção inova ao utilizar um agente redutor sólido inorgânico altamente reativo para transformar quimicamente todas as formas oxidadas de mercúrio em mercúrio metálico pela simples trituração com o rejeito sólido

contaminado. O mercúrio metálico formado pode então ser recuperado por processo de aquecimento brando. Portanto, as principais vantagens da presente invenção são a não geração de efluentes aquosos e a transformação das diferentes espécies de mercúrio em mercúrio metálico a temperaturas baixas, por simples trituração, em contraste com os processos térmicos descritos no estado da arte, que demandam temperaturas da ordem de 500 a 800°C. Além disso, todos os agentes redutores utilizados nos processos descritos na presente invenção, se decompõem rapidamente, formando compostos não tóxicos e estáveis.

A presente invenção pode ser adicionalmente compreendida por meio dos seguintes exemplos, não restritivos:

EXEMPLO 1. Solo contaminado com 30 ppm de mercúrio nas forma de óxido, sulfeto ou silicato foi misturado com LiAlH_4 em pó em quantidades de 3% em massa. Após 30 min de trituração a temperatura de 100-150°C todo o mercúrio foi reduzido a mercúrio metálico, que foi eliminado do solo por simples processo de destilação.

EXEMPLO 2. Solo contaminado com 0.3% de mercúrio nas forma de óxido, sulfeto ou silicato foi misturado com o hidreto CaH_2 em pó em quantidades de 9% em massa. Após 30 min de trituração a temperatura ambiente todo o mercúrio foi reduzido a mercúrio metálico, que foi eliminado do solo por simples processo de destilação.

EXEMPLO 3. Resíduo de lâmpadas fluorescentes queimadas contaminado com 0.03% de mercúrio misturado com o hidreto NaBH_4 em pó em quantidades de 10% em massa. Após 15 min de trituração e aquecimento a 400°C, 97% do mercúrio foi eliminado do material por simples processo de destilação.

EXEMPLO 4. Resíduo de lâmpadas fluorescente queimadas contaminado com 0.03% de mercúrio foi misturado com ferro em pó em quantidades de 10% em massa. Após 30 min de trituração e aquecimento a 400°C, o mercúrio foi reduzido a mercúrio metálico, eliminado do solo por simples processo de destilação.

REIVINDICAÇÃO

- 1- **PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE MERCÚRIO DE REJEITOS SÓLIDOS, caracterizado pela** utilização de agentes redutores inorgânicos, preferencialmente hidretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, hidretos de metais de transição, hidretos de boro e alumínio, metais alcalinos e alcalinos terrosos; em temperaturas entre 25 e 500 °C, preferencialmente entre 100 e 200 °C e em proporções redutores:rejeitos sólidos entre 1:1 a 1:100, preferencialmente na proporção 1:10.

5

RESUMO

“PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE MERCÚRIO DE REJEITOS SÓLIDOS”

A presente invenção caracteriza-se pelo processo de eliminação de mercúrio contaminante presente em rejeitos sólidos em geral que contenham Hg^{2+} fortemente aderido, como solos, vidros, cerâmicas, madeiras, rejeitos industriais e especialmente resíduos de lâmpadas de vapor de mercúrio, utilizando de forma inovadora agentes químicos redutores sólidos. O processo se baseia na utilização de um redutor químico inorgânico, que por simples trituração com o material sólido contaminado, resulta na rápida redução das diferentes espécies contaminantes de mercúrio para mercúrio metálico. Este mercúrio metálico pode então ser volatilizado e facilmente removido e coletado, levando à descontaminação do rejeito. O processo mostra as vantagens de ser simples, de menor custo, limpo, sem gerar qualquer outro tipo de efluente que necessite tratamento e ainda ser capaz de retirar de forma mais eficiente o mercúrio mais fortemente ligado a rejeitos sólidos comparado ao simples tratamento térmico.