

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Bruno dos Reis Gonçalves

**Estudos de Descontaminação de Resíduos de Lâmpadas
Fluorescentes Utilizando Soluções de Lixiviação**

Belo Horizonte, 2017

UFMG/ICEx/DQ.1213^a

D.669^a

BRUNO DOS REIS GONÇALVES

**Estudos de Descontaminação de Resíduos de Lâmpadas
Fluorescentes Utilizando Soluções de Lixiviação**

**Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química - Química Analítica**

Belo Horizonte, 2017

G635e Gonçaves, Bruno dos Reis
2017 Estudos de descontaminação de resíduos de lâmpadas
D fluorescentes utilizando soluções de lixiviação
[manuscrito] / Bruno dos Reis Gonçalves. 2017.
71 f. : il.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Resíduos de
mercúrio - Teses 3. Lâmpadas fluorescentes - Teses 4.
Mercúrio - Especificação química - Teses 5. Extração
(Química) - Teses 6. Lixiviação - Teses 7.
Descontaminação (de gases, produtos químicos, etc.) -
Teses I. Windmöller, Cláudia Carvalhinho, Orientadora
II. Título.

CDU 043

**"Estudos de Descontaminação de Resíduos de Lâmpadas Fluorescentes
Utilizando Soluções de Lixiviação"**

Bruno dos Reis Gonçalves

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Cláudia Carvalhinho Windmöller - Orientadora
UFMG



Prof. Walter Alves Durão Júnior
IFMG



Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 25 de abril de 2017.

Ao Deus criador de todas as
coisas e à minha família,
meu porto seguro.

Agradecimentos

À Deus por me prover da dádiva da vida, pela saúde e espírito de persistência que permitiram a conclusão deste trabalho.

À minha mãe Maria Reis de Cácia Gonçalves, pela formação moral e pelo exemplo de fé e perseverança.

À minha esposa Elenice pelo companheirismo e amizade.

À professora Cláudia Carvalhinho Windmöller pela acolhida em seu grupo e pela orientação paciente.

Aos professores Ângelo de Fátima, Clésia Cristina Nascentes, Dayse Carvalho da Silva Martins, Guilherme Dias Rodrigues, João Pedro Braga, Letícia Malta Costa e Adriana Ferreira Faria ministrantes e colaboradores das disciplinas que frequentei no programa.

Aos colegas dos laboratórios 157 e 249 por diversos esclarecimentos e informações, em especial Louise Mendes e Gama. À aluna de iniciação científica Raiane pelo auxílio em alguns procedimentos e análises.

Ao técnico Gustavo pelas análises no Laboratório de Absorção Atômica.

Ao técnico Marley Alisson pela análise elementar-CHN.

Resumo

O presente de trabalho teve como objetivo a procura de condições ótimas de extração de mercúrio (Hg) em resíduos de lâmpadas fluorescentes usadas em soluções aquosas ácidas e básicas. Procurou-se o emprego de menor quantidade de reagente em menores temperaturas e o estabelecimento de relações entre as taxas de extração em relação à concentração e à especiação de Hg.

As concentrações de Hg encontradas para as amostras I (pó de fosforo cedido por empresa de reciclagem), II (pó de fósforo obtido por raspagem manual da camada interna de lâmpadas usadas) e III (pó de vidro de lâmpadas usadas) foram de 116 ± 7 , 2057 ± 120 e 22 ± 1 mg.kg⁻¹ respectivamente. Nas amostras I e III, as espécies oxidadas, Hg₂⁺² e Hg⁺², representaram mais de 95% do Hg total. A amostra II apresentou maior porcentagem de Hg⁰, 35%.

A concentração de outros 13 metais nas amostras I e II foram na maioria das comparações semelhantes, sobretudo a de Ca.

Foi avaliada a eficiência de soluções de HNO₃, HCl e uma mistura 1:1 V/V de HNO₃/HCl na extração de Hg dos três sólidos. A mistura HNO₃/HCl mostrou ser a melhor solução extratora ácida de Hg: porcentagens de extração maiores que 80% foram obtidas nas condições de temperatura ambiente, tempo de agitação de 2 horas, e concentração ácida de 2 mol.L⁻¹, para as amostra I e III. A amostra II só apresentou tais índices na concentração ácida de 6 mol.L⁻¹.

As porcentagens de extração de Hg aumentaram com a elevação de temperatura em soluções de HNO₃/HCl 1:1 V/V em concentrações 1 e 2 mol.L⁻¹. Para a amostra III obteve-se taxas de extração maiores que 100% à temperatura 90 °C (concentração 1 mol.L⁻¹) e 50 °C (concentração 2 mol.L⁻¹). Para a amostra I obteve-se taxas próximas dos 100% para temperaturas iguais ou maiores do que 50 °C (concentração 2 mol.L⁻¹). Uma taxa de extração de apenas 47% foi encontrada para a amostra II em concentração ácida de 2 mol.L⁻¹ e temperatura de 90 °C.

Em soluções de NaClO/NaCl avaliou-se a variação da extração de Hg em relação à concentração de NaClO (0,41 a 1,62 mol.L⁻¹), à temperatura e ao tempo de

contato com o extrator. As taxas de extração aumentaram com elevação de concentração e temperatura. Para a amostra III obteve-se uma taxa de extração de $101 \pm 2\%$ na temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concentração de NaClO de $0,81\text{ mol.L}^{-1}$. Para a amostra I encontrou-se valores maiores que 100% nas concentrações 1,1 e $1,62\text{ mol.L}^{-1}$ à temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em solução de NaClO $0,41\text{ mol.L}^{-1}$, a extração aumentou até 55% para variação de tempo de contato de 2 para 96 horas.

Em geral os resultados desse trabalho mostram que a composição dos resíduos de lâmpadas fluorescentes pode ser bem diferente e que estas diferenças determinam a eficiência da lixiviação. Torna-se então importante um estudo prévio de especiação e concentração desses resíduos para otimizar processos de descontaminação utilizando menos energia e reagentes químicos. Nesse sentido, pode ainda ser estudada a influencia de outros fatores na extração, dentre os quais o uso de radiação micro-ondas e a exposição ao extrator e agitação em tempos maiores.

Palavras-chave: Mercúrio, lâmpadas fluorescentes, especiação, porcentagem de extração.

Abstract

The objective of the present work was to search for optimal mercury (Hg) extraction conditions in residues of fluorescent lamps using acid and basic aqueous solutions. The use of a lower amount of reagent at lower temperatures and the establishment of relations between the extraction rates in relation to the concentration and the speciation of Hg were sought.

The concentrations of Hg found for samples I (phosphorus powder obtained from a recycling company), II (phosphorus powder obtained by manual scraping of the inner layer of used lamps) and III (glass powder of used lamps) were 116 ± 7 , 2057 ± 120 and 22 ± 1 mg.kg⁻¹ respectively. In samples I and III, the oxidized species, Hg₂⁺² and Hg⁺², represented more than 95% of the total Hg. Sample II presented a higher percentage of Hg⁰, 35%.

The concentration of other metals in samples I and II were in most similar comparisons, especially that of Ca.

The efficiency of solutions of HNO₃, HCl and 1: 1 V / V mixture of HNO₃/HCl in the extraction of Hg from the three solids was evaluated. The HNO₃/ HCl mixture showed to be the best Hg extraction solution: extraction percentages greater than 80% were obtained at the ambient temperature conditions, agitation time of 2 hours, and acid concentration of 2 mol.L⁻¹, for the samples I and III. Sample II only presented such indices at the acid concentration of 6 mol.L⁻¹.

The percentages of Hg extraction increased with the elevation of temperature in 1:1 V/V HNO₃/HCl solutions at concentrations 1 and 2 mol.L⁻¹. For sample III, extraction rates higher than 100% were obtained at 90°C (concentration 1 mol.L⁻¹) and 50 °C (concentration 2 mol.L⁻¹). For the sample I, rates close to 100% were obtained for temperatures equal to or greater than 50°C (concentration 2 mol.L⁻¹). An extraction rate of only 47% was found for the sample II in acid concentration of 2 mol.L⁻¹ and temperature of 90°C.

In NaClO/NaCl solutions the extraction of Hg in relation to the concentration of NaClO (0.41 to 1.62 mol.L⁻¹) was evaluated, at the temperature and the time of contact with the extractor. Extraction rates increased with increasing concentration and temperature. For sample III, an extraction rate of $101 \pm 2\%$ at a temperature of

90 °C and a NaClO concentration of 0,81 mol.L⁻¹ was obtained. For the sample I was found index greater than 100% in the concentrations 1,1 and 1,62 mol.L⁻¹ at the temperature of 90 °C. In NaClO solution 0.41 mol.L⁻¹, extraction increased up to 55% for contact time variation from 2 to 96 hours.

In general the results of this work show that the composition of the residues of fluorescent lamps may be quite different and that these differences determine the efficiency of the leaching. A prior study of the speciation and concentration of these wastes is therefore important to optimize decontamination processes using less energy and chemical reagents. In this sense, the influence of other factors on the extraction, among which the use of microwave radiation and the exposure to the extractor and agitation in larger times, can still be studied.

Key words: Mercury, fluorescent lamps, speciation, extraction percentage.

SUMÁRIO

1- Introdução	15
2- Objetivos	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3- Revisão bibliográfica	20
4- Reagentes	24
5- Amostras	25
6- Esquema- resumo do trabalho	26
7- Instrumentação	26
8- Caracterização das amostras	27
8.1. Hg total e outros metais	27
8.2. Especificação de Hg	30
8.3. Determinação de CHN	31
9- Testes de extração de Hg	31
9.1. Procedimentos comuns a todos os testes.	31
9.2. Extração com variação de temperatura	32
9.3. Avaliação da influência do tempo de exposição nas porcentagens de extração.	32
9.4. Condições experimentais dos testes de extração de Hg	
10- Resultados e discussão	35
10.1. Caracterização das amostras	35
10.1.1. Determinação de Hg total	35
10.1.2. Determinação de Metais por Espectrometria de Absorção Atômica	36
10.1.3. Especificação de Hg	38
10.1.4. Determinação de CHN	44
10.2. Testes de extração de Hg	44

10.2.1 Testes de extração em meio ácido (temperatura ambiente)	44
10.2.1.1. Testes de extração em HCl	45
10.2.1.2. Testes de extração em HNO ₃	47
10.2.1.3. Testes de extração em mistura equimolar HCl/HNO ₃	48
10.2.1.4. Variação de taxas de extração em meio ácido em função da temperatura	50
10.2.2. Testes de extração em meio básico	54
10.2.2.1. Variação das taxas de extração de Hg em soluções NaClO/NaCl em função da concentração	54
10.2.2.2. Variação das taxas de extração em soluções de NaClO/NaCl em função da temperatura	56
10.2.2.3. Variação das taxas de extração em soluções NaClO/NaCl em função do tempo de exposição	61
11- Conclusões	64
12- Referências Bibliográficas	67

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções ácidas	33
Tabela 2: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções ácidas em função da temperatura	34
Tabela 3: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções de NaClO/NaCl em função da concentração.....	34
Tabela 4: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções básicas (NaClO) em função da temperatura.....	34
Tabela 5: Concentrações de Hg total nas amostras de resíduos de lâmpadas fluorescentes	35
Tabela 6: Concentrações em g.kg^{-1} de alguns metais nas amostras de resíduos de lâmpadas fluorescentes	37
Tabela 7: Temperaturas de termodessorção de espécies de Hg no DMA utilizando os programas de especificação.	39
Tabela 8: Percentual de espécies de Hg nas amostras	39
Tabela 9: Resultados de análise elementar em termos percentuais.....	44
Tabela 10: Variação das porcentagens de extração de Hg em HCl em concentrações de 2 a 12 mol.L^{-1}	45
Tabela 11: Variação das porcentagens de extração de Hg em função da concentração de HNO_3	47
Tabela 12: Variação de porcentagens de extração de Hg em mistura equimolar de HNO_3/HCl 1:1 V/V de concentração ácida.	49
Tabela 13: Variação de extração de Hg com a temperatura em solução HNO_3/HCl 1 mol.L^{-1}	51
Tabela 14: Variação de extração de Hg com a temperatura em solução HNO_3/HCl 2 mol.L^{-1}	52
Tabela 15: Variação de extração de Hg com a concentração de NaClO	54
Tabela 16: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO / NaCl 0,41 / 0,2 mol.L^{-1}	56
Tabela 17: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 0,81 / 0,2 mol.L^{-1}	57

Tabela 18: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 1,1 / 0,2 mol.L ⁻¹	57
Tabela 19: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 1,62 / 0,2 mol.L ⁻¹	58
Tabela 20: Comparação dos índices de extração de Hg em mistura NaClO 0,81 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹ e mistura HNO ₃ /HCl 1 mol.L ⁻¹ à temperatura de 90 °C	60
Tabela 21: Comparação dos índices de extração de Hg em mistura NaClO 1,62 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹ e mistura HNO ₃ /HCl 2 mol.L ⁻¹ à temperatura de 70 °C	61
Tabela 22: Variação da extração de Hg em NaClO 0,41 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹ em função do tempo.....	62
Tabela 23: Variação da extração de Hg em NaClO 0,81 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹ em função do tempo.....	62

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de lâmpada fluorescente tubular compacta . Fonte: SBQ	16
Figura 2: Esquema-resumo do trabalho	26
Figura 3: Representação esquemática do DMA (Analisador direto de Mercúrio).	29
Figura 4: Especificação: programas de aquecimento.	31
Figura 5 : Termodessorção de Hg em amostra de vidro de lâmpada fluorescente (Raposo et al., 2003).	41
Figura 6: Perfil de termodessorção de Hg^0 no DMA (Windmüller , 2016).....	41
Figura 7: Perfil de termodessorção de Hg_2Cl_2 no DMA (Windmüller , 2016).	41
Figura 8: Perfil de termodessorção de $HgCl_2$ no DMA (Windmüller , 2016).	42
Figura 9: Perfil de termodessorção de $HgSO_4$ no DMA (Windmüller , 2016).....	42
Figura 10: Perfil de termodessorção de HgS no DMA (Windmüller , 2016).....	42
Figura 11: Termogramas de especificação das amostras I, II e III obtidos utilizando o DMA.	43
Figura 12: Variação das taxas de extração de Hg em HCl em função da concentração de ácido.	46
Figura 13: Variação das porcentagens de extração de Hg em HNO_3 de 2 a 12 mol.L ⁻¹	47
Figura 14: Variação de extração e Hg em solução de HNO_3/HCl de concentração ácida	50
Figura 15: Variação com a temperatura da extração de Hg em solução HCl/HNO_3 1 mol.L ⁻¹	51
Figura 16: Variação com a temperatura da extração de Hg em solução HCl/HNO_3 2 mol.L ⁻¹	53
Figura 17: Variação das taxas de extração de Hg em função da concentração de NaClO	55
Figura 18: Variação em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução 0,41 mol.L ⁻¹ em NaClO e 0,2 mol.L ⁻¹ em NaCl	58
Figura 19: Variação, em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução 0,81 mol.L ⁻¹ em NaClO e 0,2 mol.L ⁻¹ em NaCl	59
Figura 20: Variação, em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução NaClO 1,1 mol.L ⁻¹ e NaCl 0,2 mol.L ⁻¹	59

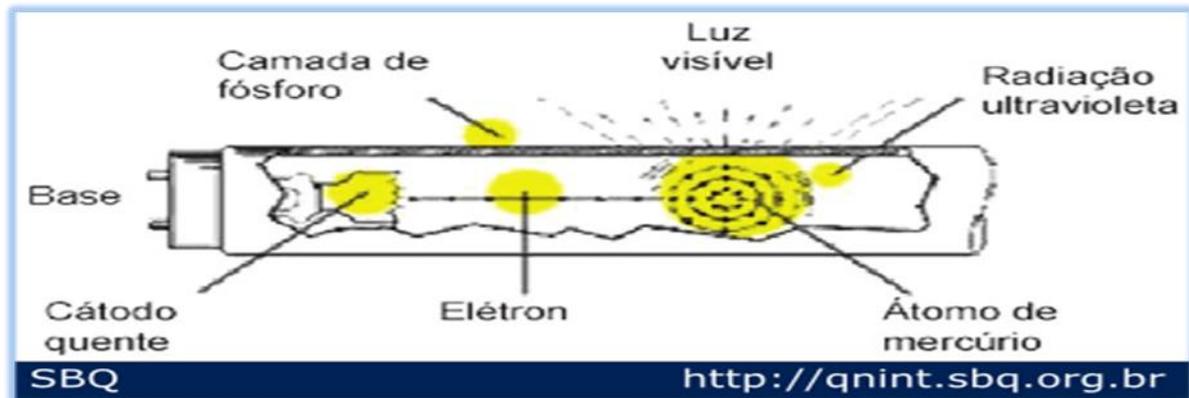
Figura 21: Variação, com a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução NaClO $1,62 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	60
Figura 22: Variação de extração de Hg com o tempo em solução NaClO $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ / NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	63
Figura 23: Variação de extração de Hg com o tempo em solução NaClO $0,81 \text{ mol.L}^{-1}$ / NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	64

1- Introdução

A invenção das lâmpadas incandescentes no século XIX significou um grande aumento de conforto para a civilização humana. Daquela época até os dias atuais vários outros tipos de lâmpadas foram inventados, dentre os quais as lâmpadas fluorescentes que contém Hg. No Brasil uso das lâmpadas incandescentes foi banido pela Portaria Interministerial 1.007 de 31 de dezembro de 2010, expedida pelo Ministério das Minas e Energias. Apesar da existência de tipos mais eficientes de lâmpadas no mercado, as lâmpadas fluorescentes a base de Hg (compactas, tubulares e outras) ainda são amplamente usadas. Estima-se que no Brasil cerca de 250 milhões de lâmpadas deste tipo ainda sejam comercializados por ano (Abilumi, 2017), o que é um grande problema quanto à destinação final dos resíduos gerados. Estas lâmpadas são constituídas, basicamente, por um tubo de vidro recoberto internamente por pó de fósforo (Figura 1), que é constituído por halofosfato de cálcio $[\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3:\text{Sb,Mn}]$, compostos como $(\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu})$, $[(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}]$ e $(\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu})$ (Júnior Durão e Windmöller, 2006). Entre o tubo de vidro e a camada luminescente de pó de fósforo há um pré-revestimento de alumina. O tubo é preenchido com gás inerte (argônio, neônio, criptônio e/ou xenônio) à baixa pressão (0,003 atm) e vapor de Hg à baixa pressão parcial. Nos extremos das lâmpadas, há os eletrodos, feitos de tungstênio ou aço inox. Quando a lâmpada é ligada, um dos eletrodos emite elétrons em direção ao oposto, caracterizando uma corrente elétrica. Este fluxo de elétrons ioniza os gases de enchimento. A colisão dos elétrons com átomos de Hg gasoso excita-os, causa emissão de radiação ultravioleta (UV). Quando os raios UV atingem a camada fosforosa que reveste a parede do tubo, ocorre a fluorescência, emitindo radiação eletromagnética na região do visível.

O Hg é um elemento encontrado naturalmente no ambiente principalmente na forma de cinábrio, HgS. Este metal assume diversas formas químicas, que podem ser divididas nas seguintes categorias: mercúrio metálico ou elementar (Hg), mercúrio inorgânico, principalmente na forma de sais de Hg mercúricos (como HgCl_2

Figura 1: Esquema de lâmpada fluorescente tubular compacta . Fonte: SBQ



e HgS) e mercuriosos (Hg_2Cl_2), e Hg orgânico (ligado a grupos alquila) como o metilmercúrio e etilmercúrio (UNEP, 2013). O Hg metálico pode sofrer volatilização e ascender à atmosfera. Sais das espécies oxidadas (Hg_2^{+2} e Hg^{+2}) podem ser lixiviados e acessar lençóis freáticos rios, lagos, mares e oceanos. O ciclo biogeoquímico do Hg envolve consequentemente processos que ocorrem no solo, água e ar (Tinôco et al., 2009). O Hg metálico é um líquido a temperatura ambiente usado principalmente em termômetros, lâmpadas fluorescentes, interruptores elétricos, garimpos de ouro e em alguns processos industriais.

Existe uma preocupação especial em prever contaminação ambiental por Hg em relação aos demais metais devido à sua capacidade de sofrer biomagnificação ao longo da cadeia trófica e de se associar a radicais alquila formando compostos alquilmercúrio, dentre eles a formas mais perigosas, o metilmercúrio, em sistemas aquáticos (Siqueira et al., 2005). Os garimpeiros utilizam o Hg para extrair ouro. Além de se exporem diretamente ao Hg elementar, por muitas vezes respirando vapores do metal, é comum descartarem resíduos contendo o metal próximo ou mesmo diretamente nos cursos d'água, elevando as concentrações de metilmercúrio. O consumo de peixes contendo metilmercúrio pode elevar a níveis perigosos a quantidade de Hg acumulada nos tecidos de moradores de comunidades ribeirinhas (WHO, 2008).

As atividades antrópicas como a mineração de ouro e prata, a produção de Hg a partir do cinábrio, a queima de combustíveis fósseis e a fabricação de cimento são responsáveis pela quase totalidade de eventos de contaminação por Hg. Além

do mais, resíduos que contenham o metal como os eletrônicos e as próprias lâmpadas fluorescentes têm destinação na maior parte das vezes imprópria. Segundo o Instituto Brasileiro de Produção Sustentável e Direito Ambiental, 2006, apenas 6% destas lâmpadas têm como destino final as empresas de reciclagem. A ABILUMI (Associação Brasileira de Fabricantes e Importadores de Produtos de Iluminação) atesta que somente 10 empresas desta modalidade são licenciadas no Brasil:

- Apliquim, Tramppo e Naturalis Brasil em São Paulo;
- Recitec e Hg Descontaminação em Minas Gerais;
- Brasil Recycle em Santa Catarina;
- Bulbox e Mega Reciclagem no Paraná;
- Silex no Rio Grande do Sul.

São inúmeros os destinos prováveis dos resíduos de lâmpadas fluorescentes, dentre os quais aterros sanitários, aterros controlados, lixões, rios e solo. Nestes meios, onde há matéria orgânica em decomposição, umidade e microorganismos, o Hg presente no pó de fósforo que reveste a parte interna das lâmpadas, poderá (dependendo de outros fatores como pH, temperatura, disponibilidade de oxigênio e outros) ser oxidado e lixiviado e posteriormente associar-se a grupos alquila, principalmente o metil (Wasserman, 2001). O chorume de lixões (que não contam com camada impermeabilizante do solo) contaminados com Hg poderá contaminar lençóis freáticos, rios e lagos (Sissino & Moreira, 1996). Eventualmente, falhas na impermeabilização em aterros sanitários e aterros controlados poderão também ocasionar contaminação ambiental. Nos ambientes aquáticos atingidos, o metil-Hg poderá ser absorvido por peixes diretamente da água ou por ingestão de outros organismos, como as algas (Silva, 1988). Assim, populações humanas que consumirem estes peixes serão contaminadas.

Além dos riscos para o meio ambiente, as lâmpadas fluorescentes são manuseadas em várias atividades profissionais e isto tem implicações em relação aos cuidados com a saúde ocupacional. Há profissionais envolvidos na fabricação, estocagem, comercialização, transporte, instalação e reciclagem destes materiais.

Estes profissionais têm contato com as lâmpadas em diferentes estágios de uso, o que pode significar exposição ao Hg em diferentes estágios de oxidação (Raposo et al., 2003) e portanto diferentes cuidados com a exposição. Sabe-se que o Hg^0 , devido à sua volatilidade é facilmente levado às vias nasais e então conduzido para o interior dos pulmões. Devido à alta lipossolubilidade, cerca de 80% do Hg^0 inalado é absorvido pelos alvéolos pulmonares. Sais inorgânicos (contendo as Hg^{+2} e Hg^{2+2}) também podem ser absorvidos pelos pulmões, dependendo do tamanho das partículas inaladas (WHO, 1991). No entanto, estudos mostram que o Hg ligado a radicais orgânicos é potencialmente bioacumulado por organismos vivos e a contaminação por Hg inorgânico tem importância secundária. Rodriguez Martins Doimeadios et al. (2000), demonstraram que em Amaldén (Espanha), onde as concentrações de Hg inorgânico eram relativamente elevadas (cerca de $1\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$), a população não apresentava níveis perigosos de contaminação, devido às condições desfavoráveis à metilação que ocorre sobretudo em ambientes aquáticos, onde bactérias identificam o Hg orgânico como prejudicial à sua proliferação e o transformam em metilmercúrio, que por sua vez é bioacumulado por peixes carnívoros de níveis tróficos superiores. Portanto, evitar que o Hg seja liberado no ambiente é uma medida importante para evitar contaminações. Surge então a necessidade do emprego de técnicas de determinação, extração e reutilização deste metal em materiais diversos, incluindo-se das lâmpadas fluorescentes.

Os resíduos contendo Hg são objeto de preocupação de entidades governamentais e não governamentais de defesa do meio ambiente. Segundo a ABNT NBR 10.004 (1987) são classificados como tóxicos todos os resíduos cujas concentrações de Hg sejam maiores que $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Nos últimos 30 anos, a Comunidade Internacional tem acenado no sentido de reduzir a quantidade de Hg usado em lâmpadas fluorescentes. Na União Européia, a média que era em 1985 de 48,2 mg por lâmpada é atualmente é de 8,3 mg (Tunsun et al., 2011). No entanto, a abolição total do uso deste metal pesado parece ainda distante, visto que o uso do Hg nestes dispositivos está atribuído um maior tempo de uso (NEMA, 2005). Uma lâmpada fluorescente típica tem uma vida nominal média de 18.000 a 20.000 horas. As de longa vida lâmpadas têm entre 24.000 a 36.000 horas, dependendo do design da lâmpada, o ciclo operacional on-off e o lastro utilizado no sistema de iluminação. Portanto, uma quantidade significativa de

resíduos contaminados com Hg e outros metais ainda são gerados por todo mundo. O desenvolvimento de novas tecnologias de determinação, especiação, extração e recuperação de Hg contido em tais lâmpadas são sem dúvida relevante. Além disto, existe interesse em recuperar outros metais existentes nas lâmpadas, sobretudo os metais terras raras.

2- Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudar condições de extração de Hg de resíduos de lâmpadas fluorescentes usando soluções ácidas e básicas. Procurar condições que empreguem quantidades menores de reagentes em menores temperaturas. Avaliar e comparar a eficiência das soluções extratoras, fazendo associações com a composição química da amostra e a especiação de Hg.

2.2. Objetivos específicos

- I- Caracterizar as amostras quanto:
 - à concentração e especiação de Hg;
 - à concentração de outros metais;
 - à quantidade de matéria orgânica (MO).
- II- Comparar a eficiência de soluções extratoras ácidas e básicas;
- III- Avaliar a influencia da temperatura na extração;
- IV- Avaliar a influencia do tempo de exposição aos reagentes na extração.

3- Revisão bibliográfica

Os riscos ao meio ambiente e à saúde humana advindos do uso de materiais que contém Hg fomentaram nos últimos anos uma gama de estudos a respeito de métodos de determinação e extração e recuperação de Hg de diferentes matrizes, dentre elas a de pó de fósforo das lâmpadas fluorescentes. Dentre os estudos relatados em literatura, poucos apresentam testes que envolvem a especiação do metal como uma forma de avaliação da metodologia de extração empregada. Sabe-se que a forma de Hg utilizada na confecção das lâmpadas é o Hg elementar, mas pouco se sabe como esse Hg pode interagir e/ou sofrer transformações dentro das lâmpadas novas, com algum tempo de uso e ainda resíduos dessas lâmpadas usadas (Durão e Windmüller, 2008).

Uma das técnicas de especiação de Hg recentemente estudada é a termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS). Na termodesorção ou dessorção térmica, a energia térmica é usada para separar fisicamente compostos de Hg (Durão e Windmüller, 2008). A temperatura de dessorção é variada numa velocidade de 33 °C/min, da temperatura ambiente a 550 °C. Um fluxo contínuo de gás nitrogênio arrasta os materiais volatilizados para a cela de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica. Antes de alcançar o detector as espécies Hg_2^{+2} e Hg^{+2} são reduzidas a Hg^0 . As leituras são dadas em unidade de absorbância em relação à temperatura, assim obtêm-se termogramas que são comparados com os termogramas de amostras dopadas com padrões (Raposo, 2003). Os termogramas obtidos pelo pesquisador demonstraram que diferentes espécies do metal termodesorviam em diferentes faixas de temperatura. O processo pôde ser melhorado por adição de agentes redutores que reduziram a temperatura de eliminação do Hg do pó, possibilitando posterior recuperação do metal por resfriamento e condensação do vapor. Durão e Windmüller (2008) identificaram as espécies de Hg presentes em resíduos de lâmpadas fluorescentes de várias marcas novas e usadas. Nestes estudos, tanto o Hg^0 , que foi a espécie inicialmente adicionada à lâmpada, como as espécies Hg_2^{+2} e Hg^{2+} foram encontradas nos resíduos.

Shuvaeva (2008) validou um método de especiação por análise térmica acoplada a absorção atômica para especiação de Hg. O analisador de Hg RA-915 da Lumex Ltd (São Petersburgo, Rússia), com uma ligação pirolítica RP-91C, foi ligeiramente modificado para realizar esta especiação. A amostra em análise é colocada em uma unidade de dosagem e então movimentada ao longo de seções do instrumento. À medida que as amostras se movem dentro das seções são aquecidas continuamente e os compostos de Hg evaporam-se às velocidades de aquecimento de $(1-3) \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, transformando-se em outros compostos e parcialmente ou completamente dissociando e depois são transportados para o atomizador (a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) por um fluxo de ar de $(1-3) \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a atomização total dos compostos de Hg, os átomos de Hg são dirigidos com um fluxo de ar para a célula analítica onde a sua detecção é realizada utilizando o analisador de absorção atômica. As espécies de Hg em estudo podem se caracterizadas pela faixa de temperatura de liberação e pela posição máxima do pico de absorção. As diferenças nas características térmicas dos compostos de Hg obtidos sugeriram a possibilidade de distinção entre para HgCl_2 , CH_3HgCl e HgS .

A caracterização e especiação de Hg em resíduos de minas de cinábrio foi feita utilizando a espectroscopia de absorção de raios-X por Kim et al. (2000). Esta técnica envolve bombardear uma amostra com raios X de alta energia, gerando fotoelétrons a partir de determinado elemento. A interação dos fotoelétrons forneceram informações sobre distâncias interatômicas, estados de oxidação e número de coordenação. Assim, foi possível quantificar as porcentagens de HgS , HgSO_4 , $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ e HgCl_2 nas amostras. Foi também possível também obter dados sobre a estrutura, diferenciando HgS cúbico de HgS hexagonal.

Quanto à descontaminação do pó de fósforo, métodos físicos e métodos químicos de extração têm sido empregados na recuperação de Hg.

Os métodos físicos são muito empregados para recuperar o Hg em usinas de reciclagem de lâmpadas fluorescentes. Nelas, mediante processos como moagem, peneiração, filtração, ventilação e separação magnética, o pó de fosforo é separado do vidro, metais e outros componentes das lâmpadas. Então são empregados métodos de recuperação de Hg semelhantes ao desenvolvido pela empresa sueca MRT (Mercury Recovery Technology). Este processo é descrito na homepage da

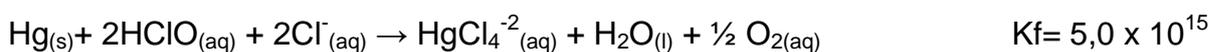
empresa, onde é informado que a média de Hg nos resíduos após o tratamento é de 0,001 mg.Kg⁻¹. No processo desenvolvido, o pó é aquecido em uma retorta, a temperaturas superiores a 357 °C (ponto de ebulição do Hg elementar). O Hg passa então para a fase gasosa, arrastado até o condensador onde é recolhido na fase líquida. Chang e colaboradores (2009) aplicaram outro método físico, a dessorção térmica para extrair Hg do pó de fosforo, obtendo rendimentos entre 69,37 e 93,39% a altas temperaturas. Ele relacionou a variação à complexidade dos compostos de Hg na matriz. Durão Jr. e colaboradores (2008) estudaram o uso de um agente redutor, o borohidreto de sódio, adicionado ao resíduo de pó de fósforo, como um facilitador do processo de redução/volatilização do Hg para descontaminação do pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes, conseguindo rendimentos de extração próximos de 94%. Park e colaboradores (2016) determinaram como condições ótimas de descontaminação de Hg do pó de fósforo por aquecimento em retorta. O tempo de submissão requerido foi de 6 h, a temperatura de 400 ° C e a velocidade de agitação 2,0 rpm.

Os métodos químicos geralmente envolvem uma etapa em que o Hg é levado para a fase aquosa, para em seguida ser recuperado. Nestes métodos é possível recuperar além do Hg outros elementos, como os metais terras raras, o que não é possível pelos processos físicos como o da MRT. Dentre os métodos químicos descritos em literatura, destacamos a lixiviação oxidativa ácida (Raap e Gallardo, 2013, Tunsun et al. 2014); a lixiviação oxidativa por solução de hipoclorito/cloreto de sódio (NaClO/NaCl) e iodeto de potássio/iodeto (KI/I₂) (Coskun e Civelekoglu, 2015) seguido da cimentação redutora (uso de agentes redutores fortes como Fe, Zn e Cu).

A lixiviação ácida é o método químico convencional. Neste método são usadas, geralmente, soluções de ácidos fortes (isto é, HCl, H₂SO₄, HNO₃) de pH muito baixo para extração de Hg como Hg(II) a partir de lâmpadas fluorescentes (Raap e Gallardo, 2013; Tunsun et al. 2014). A eficiência de extração de Hg da matriz de pó de fósforo nestas soluções é relativamente elevada (> 85%). Com estes extratores é possível também recuperar os metais terras raras presentes na matriz do pó de fósforo (Y, Tb, Gd, Ce, Eu). Kujawski & Pospiech (2014) usaram soluções ácidas para esta finalidade. Ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico foram usados na lixiviação de pós de fósforo e provaram que são agentes eficientes de

lixiviação, extraindo mais de 80% de metais terras raras. No processo de lixiviação com HCl seguido de precipitação com ácido oxálico/ amônia, as condições ótimas de lixiviação foram as seguintes: concentração de HCl 4 mol.L⁻¹, relação sólido/líquido de 100 g.L⁻¹, agitação a 600 rpm, temperatura de 60 °C. Aproximadamente 89,9% do total de metais de terras raras foram lixiviados. Em outro trabalho, Michelis et al. conseguiram recuperar ítrio com rendimento de 85% usando H₂SO₄, tendo como condições ótimas a razão sólido-líquido de 20% m/v, a temperatura de 90 °C e concentração de H₂SO₄ de 4 mol.L⁻¹.

Coskun e Civelekoglu empregaram métodos alternativos para recuperar o Hg com altos rendimentos. Estes processos têm em comum a primeira etapa, a lixiviação oxidativa. A segunda pode ser a recuperação por cimentação redutora (Coskun et al., 2015) ou eletrorecuperação (Civelekoglu et al., 2016). Duas soluções reativas diferentes (NaOCl / NaCl e KI / I₂) foram usadas na lixiviação oxidativa, ao passo que no processo de cimentação, materiais pulverizados de ferro (Fe), cobre (Cu), e zinco (Zn) foram utilizados como agentes redutores para capturar Hg em fase sólida. A etapa de lixiviação oxidativa com o uso de cloreto/hipoclorito de sódio (NaCl/NaClO) ou com iodeto de potássio e iodo (KI/I₂) baseia-se na formação dos complexos estáveis HgCl₄⁻² e HgI₄⁻², conforme as equações:



Os ensaios de lixiviação foram realizados em frascos de polipropileno de 250 mL colocados em água com temperatura controlada por banho termostático com agitação mecânica por 2 horas no caso da solução extratora NaClO/NaCl e 5 horas no caso da solução KI/I₂. A temperatura de lixiviação foi de 50 °C, a razão sólido/volume foi de 1/2 e a solução de lixiviação foi de NaOCl 0,5 mol.L⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L⁻¹. Durante os testes de lixiviação, o pH das soluções foi ajustado em 7,5. As soluções sobrenadantes foram filtradas, diluídas por um fator de 10 e analisados por AAS quanto ao seu teor de Hg para quantificar a eficiência de lixiviação. O Hg pôde ser transferido para a solução com uma eficiência de 96% das amostras de lâmpada através do reagente de NaClO/NaCl. As condições de lixiviação ótimas foram determinadas como 2 horas de tempo de contato, a 120 rpm, velocidade de agitação, com ajuste de pH em 7,5, e 50 °C de temperatura. O método pode ser

aplicado industrialmente, tendo rendimento entre 85% e 99% (Twisdwell e Thompson 2001).

A eficiência do processo da etapa de lixiviação influi na etapa de recuperação. A cimentação redutora, que emprega o princípio de redução do Hg (II) a Hg elementar (Hg^0) para recupera-lo foi a etapa subsequente à extração com a mistura NaClO/NaCl já descrita. Este processo é vantajoso porque nele é obtido o Hg elementar, uma espécie com potencial de disseminação ambiental menor do que do Hg^{+2} . A cimentação tem potencial para aplicação industrial. No processo o Hg^{+2} é reduzido por metais de potenciais de redução menores. Coskun et al. empregaram como materiais redutores os pós de zinco (grau de pureza 95%), de cobre (pureza de 99,7%) e de ferro (pureza de 99,5%). A temperatura de operação foi de 25°C e a rotação de 150rpm. Nos ensaios realizados, o pH foi variado de 1,0 a 5,0 e concentração de redutor entre 0,1 e 5,0 g.L^{-1} . Os processos (a temperatura de 25°C) podem ser descritos pelas equações abaixo (Ku et al., 2002):



4- Reagentes

- HCl (grau de pureza 37% m/m) da MERCK;
- HNO_3 (grau de pureza 65% m/m), da MERCK;
- O reagente NaClO foi obtido de soluções de concentrações 2% (fabricante Santa Marina), 5% (fabricante Santa Marina) e 12% (fabricante Neon);
- O reagente NaCl empregado tem grau analítico (P.A), da marca Synth;
- Sulfato de Sódio anidro P.A, teor mínimo 99%, fabricante Vertec;
- Gás Oxigênio comercial - Air Products (São Paulo, Brasil). Este gás foi utilizado como gás de arraste no DMA (Direct Mercury Analyser);
- $\text{Hg}^0, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2, \text{HgS}$ e HgSO_4 fabricados por Riedel-de Haën / Fluka, 99,5% (Alemanha).

5- Amostras

Três amostras foram objeto de estudo deste trabalho:

- 1) A amostra I é um pó de fósforo obtido de uma empresa de reciclagem de lâmpadas fluorescentes. Foi requisitado à empresa que nos fornecesse amostra de pó de fósforo de lâmpadas usadas e já passadas pelo processo de quebra e separação das fases vidro, pó e metais.

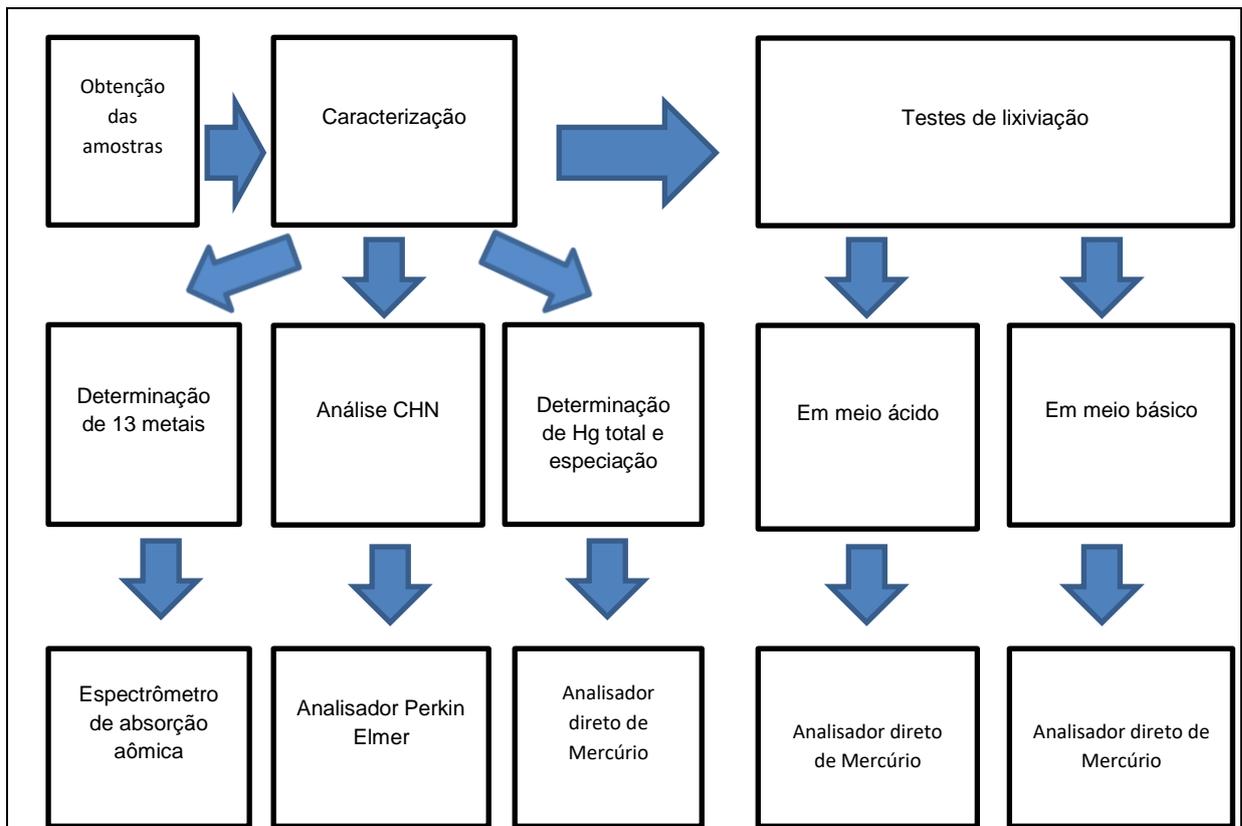
- 2) A amostra II é um pó de fosforo obtido por raspagem manual do revestimento interno de 75 lâmpadas fluorescentes tubulares queimadas de potência 40 W, escolhidas aleatoriamente, oriundas do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Inicialmente, um orifício foi feito nas tampas para despressurizar as lâmpadas, com auxílio de uma chave de fendas e com um alicate essas tampas foram retiradas. A raspagem da camada interna de pó de fósforo foi feita com auxílio de um bastão de vidro e de uma pequena escova. Usando-se um funil o pó era transferido para um béquer. Posteriormente o pó foi então transferido do béquer para um frasco com tampa e agitado manualmente por 30 minutos, para homogeneizar a amostra.

- 3) A amostra III foi obtida após a maceração em um pistilo do vidro das lâmpadas quebradas para obtenção da amostra II, seguida de sequenciais peneirações em um pano de algodão bastante poroso para obtenção de uma fração com grânulos menores e mais homogêneos. Esta amostra foi estudada devido a relatos de trabalhos anteriores da presença de vidro no pó de fósforo, decorrente da uma ineficiência na etapa mecânica de separação dos componentes das lâmpadas. Esses mesmos relatos mostram que o vidro das lâmpadas também é contaminado com Hg. A eficiência de descontaminação do pó de fósforo, portanto, depende também da eficiência de descontaminação do vidro.

6- Esquema- resumo do trabalho

As etapas de realização do presente trabalho podem ser verificadas na Figura 2:

Figura 2: Esquema-resumo do trabalho



7- Instrumentação

- 1) Analisador Direto de Hg (DMA-80), fabricante MILESTONE.
- 2) Espectrômetro de absorção atômica com chama, marca Varian, modelo, AA240FS;
- 3) Analisador CHN Perkin Elmer 2400 Série II;

- 4) Centrífuga AWEL s.a.s MF 20R, rotação máxima de 14000 rpm;
- 5) Agitador Multifuncional TS-2000A tipo VDRL, velocidade ajustável de 40-240 RPM;
- 6) Banho Ultratermostático Microprocessado com Circulador, fabricante QUIMIS, Modelo 214 D 2;
- 7) Balança eletrônica analítica Shimadzu;
- 8) Bloco digestor.

8- Caracterização das amostras

8.1. Hg total e outros metais

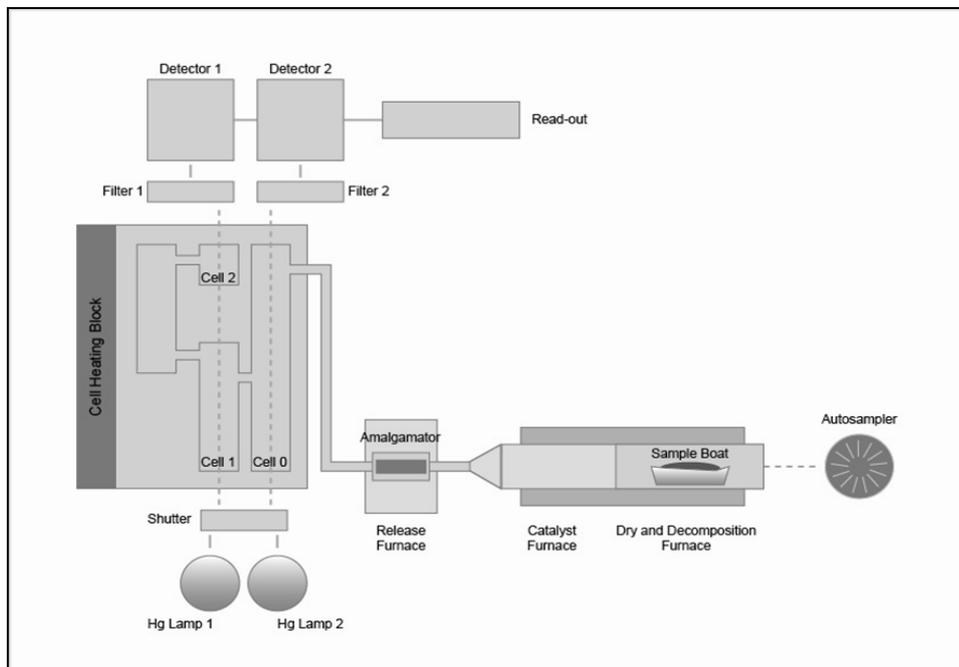
O Hg total não pôde ser determinado por inserção direta dos pós no DMA devido ao alto teor pré-estimado. Foram necessárias, portanto, etapas de digestão e diluição das amostras, realizadas da seguinte forma: pesou-se em triplicata, 0,2 g de cada amostra em tubos reacionais do bloco digestor (com sistema de refluxo) e em seguida adicionou-se 4,5 mL de HCl 37% e 1,5 mL de HNO₃ 65%. Os tubos digestores com as três replicatas foram submetidos então a aquecimento contínuo, durante 2 horas a uma temperatura de 80°C. Decorrido o tempo de aquecimento, as amostras foram quantitativamente transferidas para tubos Falcon de 50 mL e o volume completado para 25 mL. As amostras foram centrifugadas, a 10.000 rpm, durante 40 min. No caso das amostras I e II retirou-se 200µL das soluções sobrenadantes, transferiu-se para tubos Falcon de 15 e 50 mL respectivamente. Os volumes foram completados para 5 mL (amostra I) e 20 mL (amostra II). A leitura da concentração de Hg nas soluções foi feita após inserção de alíquotas de 50 µL nos “barcos” (recipientes de quartzo nos quais se coloca a fração de amostra a ser analisada) do DMA. As amostras foram analisadas em triplicata. A concentração de Hg no sólido foi calculada a partir das concentrações das soluções sobrenadantes.

A Figura 3 mostra um desenho esquemático do DMA-80. O equipamento baseia-se nos princípios da decomposição térmica da amostra, amalgamação do Hg e da detecção por absorção atômica. O equipamento consiste em um forno catalítico, um amalgamador e um espectrofotômetro. Para determinação de Hg total, a amostra é colocada em um recipiente de quartzo que é inserido, por um braço mecânico, em um forno dotado de um catalisador. Neste forno a amostra é primeiramente seca a 200 °C. Em seguida ela é decomposta por combustão a 750 °C em corrente de O₂ que funciona também como gás de arraste. Os produtos da decomposição passam pelo catalisador, onde interferentes como óxidos de nitrogênio e enxofre e halogênios são oxidados e arrastados para fora do equipamento. Os vapores de Hg⁰ são concentrados em um amalgamador, que é constituído por pequenos grânulos de sílica recobertos com ouro com grande área superficial. Após a amalgamação, a temperatura é elevada rapidamente para 850°C, liberando os vapores de Hg, que são arrastados às células de leitura de absorção atômica. O equipamento é dotado de três celas de detecção, com diferentes caminhos ópticos (Figura 3), e o próprio software do equipamento escolhe a célula de leitura a ser utilizada para quantificação dependendo da área do sinal de absorção, proporcional à quantidade Hg total da amostra inserida.

O programa de aquecimento do forno do equipamento, para determinação de Hg total, incluiu as etapas: 30 segundos para atingir 200 °C, 30 segundos de permanência em 200 °C para secagem, 60 segundos para atingir 750 °C, 90 segundos de permanência em 750 °C para decomposição da amostra.

A curva analítica do DMA foi construída da seguinte forma: injetou-se diferentes volumes de soluções de 10 µg L⁻¹, 100 µg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹ preparadas a partir de uma solução padrão 1000 mg L⁻¹ de HgCl₂ para obtenção de quantidades absolutas de Hg de 0 a 100 ng. O equipamento faz o ajuste de três curvas analíticas em três faixas: cela 0 de 0 a 2,0 ng; a cela 1 de 0 a 20 ng e cela 2 de 40 a 100 ng de

Figura 3: Representação esquemática do DMA (Analisador direto de Mercúrio).



Hg. O material certificado de referência GBW 08301 *sediment river*, cujo valor de HgT é de $220 \pm 40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ foi analisado para avaliar a exatidão do método. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir das concentrações analíticas de 10 brancos utilizando a equação abaixo:

- $LD = x \pm 3.s$

- $LQ = x \pm 10.s$

Onde:

- x é a média dos brancos;

- S é o desvio padrão da média dos brancos.

O limite de detecção e limite de quantificação calculado para o DMA foi 4,96 e 9,35 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ respectivamente.

Após a determinação de Hg total, as soluções provenientes da digestão das amostras foram encaminhadas ao laboratório de Espectrometria de Absorção

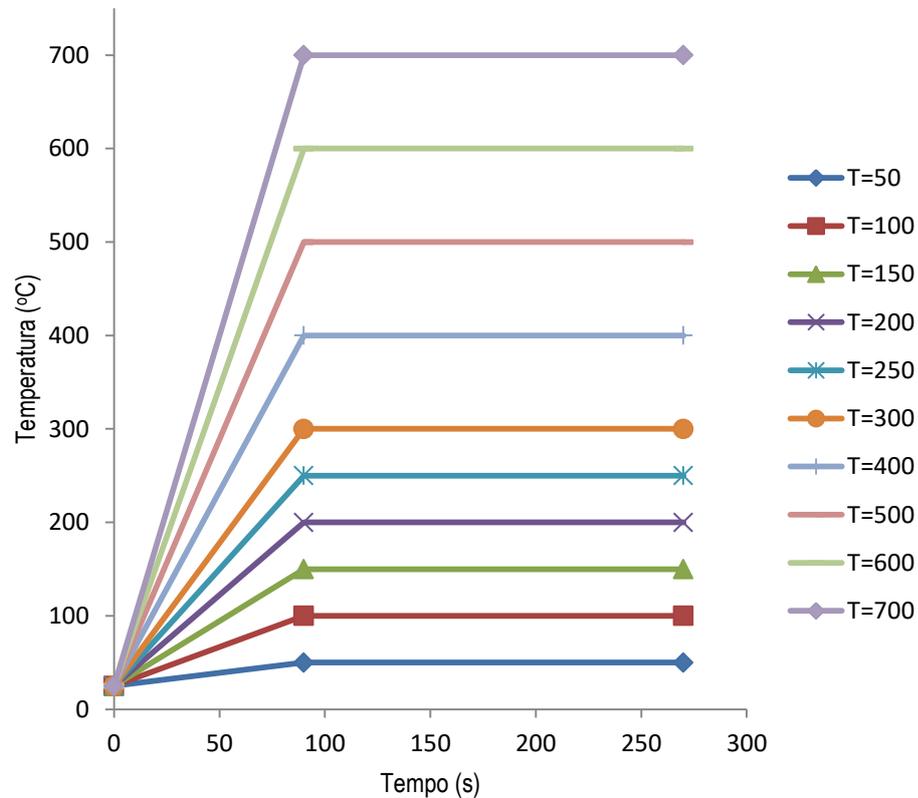
Atômica do DQ da UFMG. As concentrações dos metais Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb, Ca, Mg, Ni, Pb, Ca, Mg, Al, Sr Cr, Ba e Cd foram determinadas por espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

8.2. Especificação de Hg

Para a especificação de Hg, foram realizadas diluições dos pós de fósforo (das amostras I e II) em Sulfato de Sódio Anidro. O sulfato de sódio foi macerado, usando-se um pistilo, para redução dos cristais e obtenção de uma mistura mais homogênea. Esse sal foi escolhido porque testes preliminares com outros sais mostraram ser esse o que apresentava menor valor de branco de Hg total no DMA. Pesou-se então, em tubos Falcon de 50 mL, 0,1g de amostra. À amostra I adicionou-se sulfato de sódio até obter-se 10 g de mistura sólida. À amostra II adicionou-se sulfato de sódio até obter-se 40 g de mistura sólida. Ambas as misturas foram agitadas manualmente por 30 minutos para obter distribuição homogênea de partículas. A amostra III não foi diluída. Para a especificação, três replicatas de massa de cerca de 75 mg das amostras I e II foram pesadas nos barquinhos do DMA. Para especificação da amostra III a massa usada foi de cerca de 35 mg.

Para cada replicata, determinou-se o Hg termodesorvido à 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C em programas de aquecimento em duas etapas: 90 segundos para atingir a temperatura desejada e 3 minutos nessa temperatura (Windmüller, 2016)

A quantificação do Hg foi realizada pelo equipamento no término de cada programa, como mostrado na Figura 4. A quantidade de Hg⁰ foi calculada pela soma das concentrações de Hg obtidas nas temperaturas de 50 e 100 °C, Hg₂²⁺ pela concentração em 150 °C e Hg²⁺ pela soma das concentrações obtidas em todas as temperaturas maiores ou igual a 200°C. Padrões de Hg foram analisados da mesma forma por Windmüller et al. (2016), como mostrado nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 na seção 10.1.3. Os registros das amostras aqui obtidos comparados com esses padrões.

Figura 4: Especificação: programas de aquecimento.

8.3. Determinação de CHN

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (análise elementar) nas amostras foi feita no analisador Perkin-Elmer 2400 série II. Uma massa próxima de 2 mg de cada amostra foi queimada em atmosfera com excesso de O_2 . Na câmara de combustão também havia outros reagentes que auxiliam na combustão. Os produtos da combustão, CO_2 , H_2O e N_2 foram separados por cromatografia frontal em coluna contendo CuO/Ag e vanadato. A detecção foi feita pela medida da condutividade térmica de cada gás.

9- Testes de extração de Hg

9.1. Procedimentos comuns a todos os testes.

Testou-se a eficiência de extratores ácidos e básicos em diferentes concentrações e submetidos a diferentes temperaturas.

Inicialmente, massas de 0,5 g de cada amostra foram pesadas em triplicata em tubos Falcon de 50 mL. Em seguida, pipetou-se volumes de 4,5 mL das soluções extratoras e transferiu-se para os tubos Falcon. Os tubos foram então agitados por 120 min a 240 rpm. Posteriormente todas as replicatas foram centrifugadas por um período de 15 min a 10000 rpm. As soluções sobrenadantes foram então diluídas para a determinação de Hg extraído no DMA, para que o sinal estivesse dentro da faixa de trabalho da curva de calibração do aparelho. As diluições para a AMOSTRA I variaram entre 20 e 100 vezes, da AMOSTRA II entre 100 e 600 vezes e da AMOSTRA III entre 5 e 10 vezes. Após a diluição, alíquotas de 50µL foram injetadas nos barcos do DMA. A porcentagem de extração foi determinada considerando a massa total de Hg dissolvido na solução sobrenadante em relação à massa inicial de Hg no sólido.

9.2. Extração com variação de temperatura

Para avaliar a variação das porcentagens de extração e as temperaturas, após agitação por 120 min a 120 rpm, as triplicatas das amostras I, II, III foram submetidas a banho termostático a temperatura constante de 50, 70 e 90 °C, por um período de 2 horas. Após resfriamento, as triplicatas foram então centrifugadas por 15 min a 120 rpm. O sobrenadante foi retirado e devidamente diluído para análises no DMA e as porcentagens de extração calculadas.

9.3. Avaliação da influência do tempo de exposição nas porcentagens de extração.

Para avaliar a variação das porcentagens de extração em relação ao tempo de exposição da amostra à solução extratora, as triplicatas das amostras I, II, II, após a agitação de 120 min a 120 rpm, as amostras ficaram em repouso e a concentração medida após um período de 48 h e 96 h. O sobrenadante foi retirado

e devidamente diluído para análises no DMA e as porcentagens de extração foram calculadas. Os volumes retirados para a realização de análises nos períodos de tempos anteriores foram considerados para os cálculos nos tempos 48h e 96 h.

9.4. Condições experimentais dos testes de extração de Hg

A Tabela 1 expõe as condições experimentais para os testes de extração nas soluções de HCl puro, HNO₃ puro e uma mistura equimolar dos dois ácidos (metade dos prótons vem de HCl e a outra metade HNO₃):

Tabela 1: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções ácidas

Concentração ácida (mol.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Agitação (horas/ rotação por minuto)	Razão volume de extrator / massa de amostra (mL.g ⁻¹)
2	25	2 h / 120rpm	9
4	25	2 h / 120rpm	9
6	25	2 h / 120rpm	9
8	25	2 h / 120rpm	9
12	25	2 h / 120rpm	9

Os patamares de concentração, e a relação entre volume de extrator e massa de amostra, assim como o tempo e a velocidade de agitação foram escolhidos com base em artigos publicados sobre o assunto.

A Tabela 2 expõe as condições experimentais para os testes de extração de Hg em soluções dos reagentes supracitados, em diferentes temperaturas.

Tabela 2: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções ácidas em função da temperatura

Concentração ácida (mol.L ⁻¹)	Agitação inicial a temperatura ambiente (tempo/rotação por minuto)	Tempo de aquecimento com agitações manuais de 5 em 5 minutos	Razão volume de extrator / massa de amostra (mL.g ⁻¹)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)
1	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90
2	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90

A Tabela 3 expõe as condições experimentais para os testes de extração de Hg em soluções de NaClO em diferentes concentrações. Estas concentrações correspondem às de soluções comerciais. Por outro lado, a Tabela 4 expõe as condições experimentais para os testes de extração de Hg nas soluções de hipoclorito em diferentes temperaturas.

Tabela 3: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções de NaClO/NaCl em função da concentração.

Concentração de NaClO (mol.L ⁻¹)	Concentração de NaCl (mol.L ⁻¹)	Temperatura	Agitação (horas/rotação por minuto)	Razão volume de extrator / massa de amostra (mL.g ⁻¹)
0,27 a 0,41	0,2	25	2 h / 120 rpm	9
0,67 a 0,81	0,2	25	2 h / 120 rpm	9
1,08	0,2	25	2 h / 120 rpm	9
1,35	0,2	25	2 h / 120 rpm	9

Tabela 4: Condições experimentais para avaliação das porcentagens de extração de Hg em soluções básicas (NaClO) em função da temperatura

Concentração de NaClO/NaCl (mol.L ⁻¹)	Agitação inicial a temperatura ambiente (tempo/rotação)	Tempo de aquecimento com agitações manuais de 5 em 5 minutos	Razão volume de extrator / massa de amostra (mL.g ⁻¹)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)
0,41 / 0,2	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90
0,81 / 0,2	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90
1,08 / 0,2	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90
1,35 / 0,2	2 h / 120 rpm	2 h	9	25	50	70	90

10- Resultados e discussão

10.1. Caracterização das amostras

10.1.1. Determinação de Hg total

Os resultados das concentrações de Hg total das amostras estão apresentados na Tabela 5. Observa-se uma concentração muito mais alta de Hg na amostra II ($2057 \pm 120 \text{ mg.kg}^{-1}$, cerca de 18 vezes) em relação à amostra I ($116 \pm 7 \text{ mg.kg}^{-1}$). Esta amostra pode ter sofrido perdas de algum Hg reduzido (Hg^0) em longo período de estocagem ou ainda uma diluição com algum outro resíduo, haja vista que ela apresenta uma coloração acinzentada um pouco diferente da amostra II. No caso da amostra II as lâmpadas foram quebradas e analisadas em curto intervalo de tempo e o pó não recebeu qualquer tratamento e por isso apresenta concentração total de Hg bem maior. Outras fontes da literatura reforçam esta hipótese. Park e Rhee (2016) encontraram as concentrações de 4031 mg.kg^{-1} , 3522 mg.kg^{-1} e 3172 mg.kg^{-1} para amostras de pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes de três fabricantes diferentes, posteriormente submetidas a tratamento térmico de descontaminação.

Tabela 5: Concentrações de Hg total nas amostras de resíduos de lâmpadas fluorescentes

AMOSTRA	[Hg] (mg.kg^{-1})
I (Recicladora)	116 ± 7
II (UFMG)	2057 ± 120
III (Vidro)	22 ± 1

Raposo et al.(2003) obtiveram concentrações de Hg total que variaram entre $300 \pm 30 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ e $13.300 \pm 1.300 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ no pó de lâmpadas usadas e novas.

No Guia de Gestão e Resíduos (Waste Management Guide) da GE (General Electric) há informação de que cada 0,3 m do revestimento interno de suas lâmpadas fluorescentes contém 0,5 g de poeira fosforosa. Informa também que cada lâmpada (de comprimento 1,21 m) contém 3 mg de Hg. Estes dados permitem calcular a

concentração aproximada de 1488 mg.kg^{-1} para o pó de fósforo das lâmpadas da GE.

Truesdale et al. (1993) constataram que a concentração total de Hg no pó de fósforo nas lâmpadas pode alcançar até 4700 mg.kg^{-1} .

A amostra III apresenta concentração de Hg total mais baixa que as duas anteriores, uma vez que sua composição é do vidro das lâmpadas. Optou-se por trabalhar com uma amostra com essas características porque se sabe que a etapa de separação do vidro dos demais componentes das lâmpadas não é totalmente eficiente, ou seja, o pó de fósforo obtido sempre contém um pouco de vidro e vice versa. O vidro também contém Hg, como descrito por Raposo et al. (2013) e Raap e Gallardo(2012). Este vidro pode ser adicionado a materiais como as cerâmicas argilosas, conferindo melhoria significativa na resistência à flexão da cerâmica cozida e uma diminuição na absorção de água (Morais, 2016). Existe, portanto, interesse na descontaminação desta material para destinação final.

Raap e Gallardo (2012) descreveram a descontaminação do pó de vidro cuja concentração inicial era $2,37 \mu\text{g. g}^{-1}$.

Raposo e colaboradores apontaram para uma concentração de Hg total no vidro de $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ e que este tem interação mais forte com a matriz do vidro do que com o pó.

As amostras I e II têm concentração de Hg maior do que 100 mg.kg^{-1} , concentração que a NBR 10.004 (norma que descreve os critérios de classificação de resíduos) sendo então classificados como resíduos perigosos.

10.1.2. Determinação de Metais por Espectrometria de Absorção Atômica

A Tabela 6 mostra os resultados das concentrações de alguns metais nas três amostras estudadas, determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. Em geral observa-se uma grande discrepância na composição da amostra III com relação às amostras I e II, já esperada porque essa amostra contém apenas o vidro das lâmpadas fluorescentes e eventualmente algum resquício de pó de fósforo.

Uma vez que a composição do vidro é principalmente Si e O os metais aqui determinados para a amostra III apresentaram concentrações muito baixas.

Os metais alcalinos terrosos Mg, Ca, Sr e Ba apresentaram concentrações maiores do que 1 g.kg^{-1} nas amostras I e II. Destes destacamos a presença de Ca em concentração de 234 g.kg^{-1} na amostra I e 295 g.kg^{-1} na amostra II. Esta alta concentração de Ca confirma dados da literatura que o cita como principal componente do pó de fósforo no halofosfato de cálcio ($[\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3\text{Sb,Mn}]$). As concentrações de Ca, Ba e Sr, são menores na amostra I. O magnésio foi o único metal alcalino que teve concentração maior na amostra I em relação à II. Os metais de transição que apresentaram concentrações maiores foram Fe, Al e Mn. A concentração de Al e Mn foram menores na amostra proveniente da empresa de reciclagem (amostra I). O Al é, segundo a literatura, constituinte de dois compostos

Tabela 6: Concentrações em g.kg^{-1} de alguns metais nas amostras de resíduos de lâmpadas fluorescentes

Concentração do metal (g.kg^{-1})	Amostra I (Recicladora)	Amostra II (UFMG)	Amostra III (Vidro)
Fe	$4,6 \pm 0,3$	$0,62 \pm 0,01$	$0,0217 \pm 0,0022$
Mn	$4,82 \pm 0,14$	$8,45 \pm 0,29$	$0,0342 \pm 0,0024$
Co	$0,006 \pm 0,0006$	$0,0099 \pm 0,0007$	< LD
Cu	$0,110 \pm 0,001$	$0,040 \pm 0,016$	< LD
Ni	$0,090 \pm 0,004$	$0,160 \pm 0,016$	$0,021 \pm 0,002$
Pb	$0,152 \pm 0,006$	$0,071 \pm 0,007$	< LD
Ca	234 ± 3	295 ± 6	$2,52 \pm 0,08$
Mg	$1,38 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,03$	$0,107 \pm 0,008$
Al	$3,10 \pm 0,05$	$3,57 \pm 0,25$	$0,154 \pm 0,004$
Sr	$1,48 \pm 0,05$	$4,65 \pm 0,13$	$0,061 \pm 0,003$
Cr	$0,0075 \pm 0,0009$	$0,0041 \pm 0,0005$	< LD
Ba	$1,36 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,05$	$0,017 \pm 0,007$
Cd	$0,0146 \pm 0,0006$	< LD	< LD

que fazem parte da matriz do pó de fósforo: [(Ce,Tb) Mg Al₁₁O₁₉] e [BaMgAl₁₀O₁₇:Eu]. O alumínio pode também ser proveniente da mistura de componentes das extremidades das lâmpadas que não são totalmente separados no momento da quebra e separação dos componentes.

Dos metais de transição supracitados, o Fe foi o que apresentou maior variação de massa na comparação entre as amostras: A amostra I apresentou teor de Fe 7,4 vezes maior do que a amostra II. Raposo et al. (2013), em estudos de especiação de Hg em lâmpadas fluorescentes, também determinaram a composição química dos principais elementos químicos em pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes e obtiveram para Fe o valor de 1,9 g.kg⁻¹, mais perto da amostra do valor aqui encontrado para a amostra II. O teor maior de Fe na amostra I pode ser devido ao contato da amostra com peças e recipientes de aço no processo de separação na usina de reciclagem. A concentração de Cu, Cr e Pb também foram maiores na amostra I, mas nestes casos a diferença foi menos acentuada. A possível causa é a mesma que sugerimos para Fe.

10.1.3. Especiação de Hg

O DMA foi usado para fazer a especiação quantitativa de Hg. O cálculo de porcentagem das espécies de Hg foi feita por comparação dos registros de termodesorção das amostras com os registros de termodesorção de padrões de Hg⁰, Hg₂⁺² e Hg⁺² no DMA apresentados nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 (Windmüller et al., 2016). Estes perfis mostram que as espécies de Hg são termodesorvidas no DMA conforme descrito na Tabela 8. A Figura 8 mostra os termogramas das amostras I, II e III obtidos nas mesmas condições operacionais dos padrões mostrados nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10. A % Hg⁰ foi calculada pela soma das concentrações obtidas no termograma das amostras nas temperaturas de 50 e 100 °C; a % Hg₂⁺² foi calculada pela concentração obtida na temperatura de 150 °C e a soma das concentrações obtidas nas temperaturas a partir de 200 °C foram utilizadas para o cálculo da % de Hg⁺² (Tabela 8).

Como mostrado nos termogramas da Figura 11, na amostra I (proveniente da reciclagem) temos dois picos de termodesorção mais altos de concentração de Hg, um em 200 e outro em 500 °C, indicando, preliminarmente alta concentração de Hg⁺². Os cálculos (envolvendo todos os picos de 200 a 700 °C) confirmaram esta análise preliminar: Observa-se que 95% de todo Hg está como Hg⁺² (Tabela 8). O registro obtido mostra semelhança com o padrão de HgSO₄, mas não é possível com os dados aqui mostrados afirmar que essa seja a espécie presente.

Tabela 7: Temperaturas de termodesorção de espécies de Hg no DMA utilizando os programas de especificação.

Espécie	Temperatura(s) de termodesorção (°C)
Hg ⁰	50 e 100
Hg ₂ ⁺²	150
Hg ⁺²	200, 250, 300, 400, 500, 600 e 700

A fonte de Hg nessas lâmpadas é na forma de Hg elementar e a baixa quantidade de Hg⁰ encontrado nessa amostra indica ser esse resíduo provavelmente mais antigo que a amostra II (estocado por mais tempo na recicladora), o que favoreceria uma oxidação do Hg uma vez que está geralmente em condições oxidantes. A MO (matéria orgânica) presente em maior quantidade (conforme item 8.1.4) nessa amostra também favorece a oxidação, por poder complexar Hg⁺² e deslocar o equilíbrio de oxidação do metal, como demonstrado em Valle et al.(2006) estudando solos. Outros trabalhos que demonstraram a possibilidade de oxidação de Hg⁰ pela MO foram os de Windmöller et al. (2015) e Catone et al. (2015).

Tabela 8: Percentual de espécies de Hg nas amostras

Amostra	Percentual de Hg ⁰	Percentual de Hg ₂ ⁺²	Percentual de Hg ⁺²
I	4 ± 1	2,0 ± 0,5	93 ± 2
II	35 ± 1	1,0 ± 0,5	63 ± 1
III	4 ± 1	0,45 ± 0,05	96 ± 1

Já na amostra II (de concentração de Hg 18 vezes maior do que amostra I) temos mais de 1/3 de Hg como Hg^0 (Figura 9B e Tabela 8). Esse resultado poderia ser esperado, uma vez que as lâmpadas das quais se obteve a amostra foram recentemente colocadas em desuso e por isso ainda contém certa quantidade de Hg na forma elementar.

Alguns trabalhos são encontrados em literatura mostrando a distribuição do Hg em componentes das lâmpadas fluorescentes (Jang et al., 2005), porém, muito raro são os que mostram especiação do metal em componentes das lâmpadas. Somente o trabalho de Raposo et al. (2003) descreve a especiação do Hg em estados de oxidação em pó de fósforo provenientes de lâmpadas usadas e lâmpadas novas, eles concluem que nas lâmpadas usadas podem ocorrer as três espécies, Hg^0 , Hg_2^{+2} e Hg^{+2} , mas que pode acontecer de todo Hg estar oxidado também. Nas lâmpadas novas estudadas pelos autores foram encontrados principalmente Hg^0 , Hg_2^{+2} . Os resultados aqui obtidos são, portanto, semelhantes aos de Raposo, embora tenhamos usado para a análise de especiação um equipamento que faz aquecimento em etapas, e não contínuo, como ele usou.

Na amostra III (vidro) a principal espécie é o Hg^{+2} , como mostrado no termograma da Figura 11 e na Tabela 8. O termograma apresenta um pico mais alto apenas em 500 °C, diferente da amostra I, que mostrou dois picos maiores, um em 200 e outro em 500 °C. Raposo (2003), também analisou vidro de lâmpadas fluorescentes, e o termograma obtido com aquecimento contínuo está mostrado na Figura 5. Ao passarmos uma linha suave nos picos dos patamares de temperatura do termograma da amostra III obtemos um registro muito parecido com o de Raposo, com a diferença apenas que no sistema utilizado para especiação da amostra III o máximo do pico se encontra em 500 °C e no de Raposo se encontra de 600 °C. Fato é que o Hg encontrado nessas amostras sai a temperaturas mais altas. Isto significa que a interação do Hg com a matriz de vidro é mais forte que os demais.

Figura 5 : Termodesorção de Hg em amostra de vidro de lâmpada fluorescente (Raposo et al., 2003).

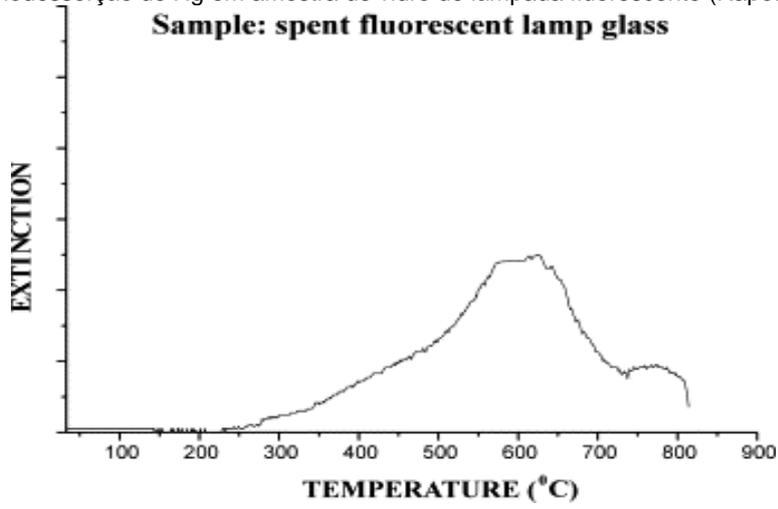


Figura 6: Perfil de termodesorção de Hg⁰ no DMA (Windmüller , 2016).

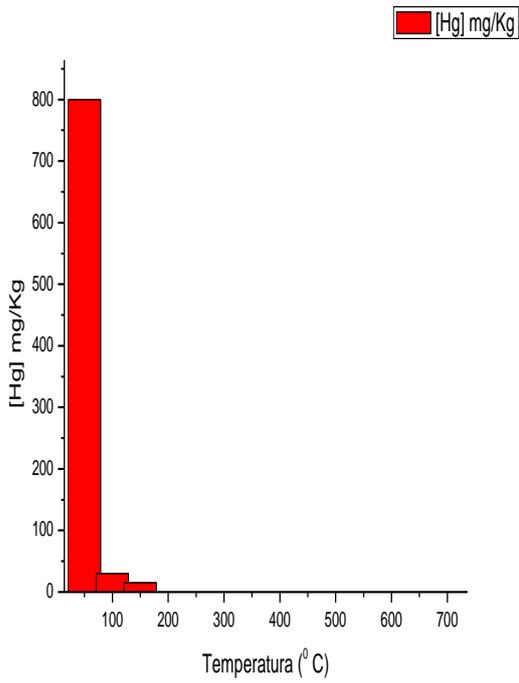


Figura 7: Perfil de termodesorção de Hg₂Cl₂ no DMA (Windmüller , 2016).

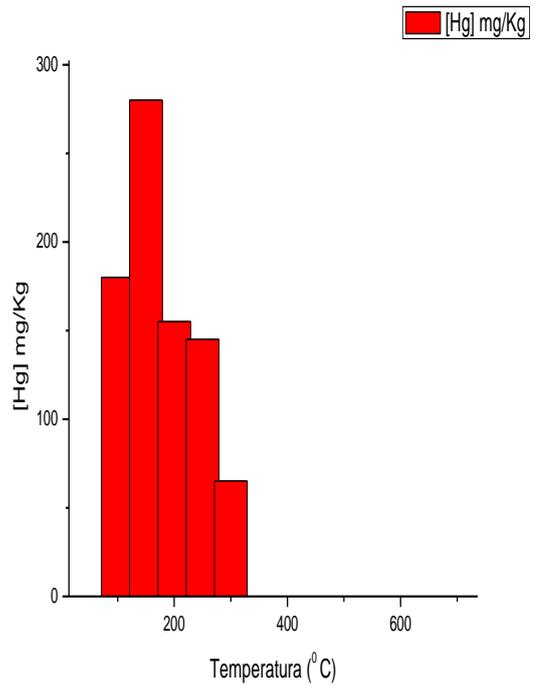


Figura 8: Perfil de termodessorção de HgCl₂ no DMA (Windmüller , 2016).

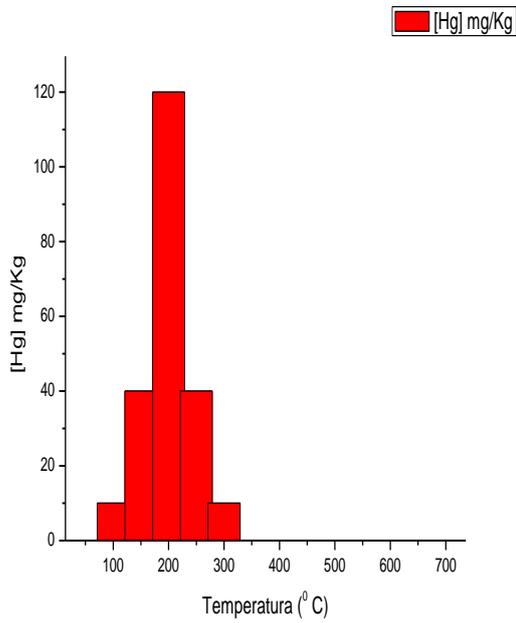


Figura 9: Perfil de termodessorção de HgSO₄ no DMA (Windmüller , 2016)..

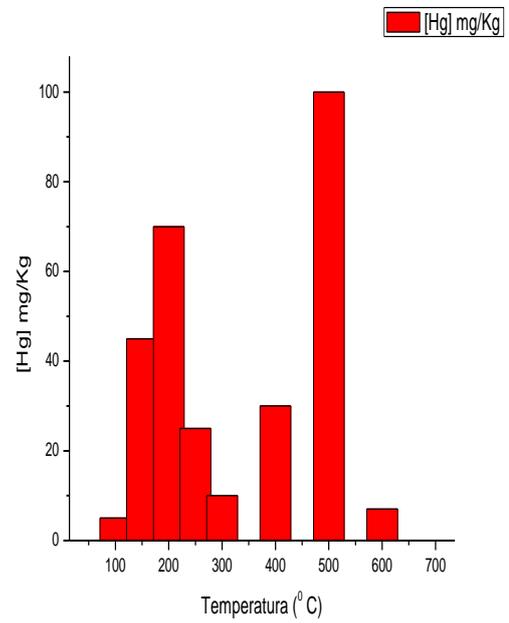


Figura 10: Perfil de termodessorção de HgS no DMA (Windmüller , 2016).

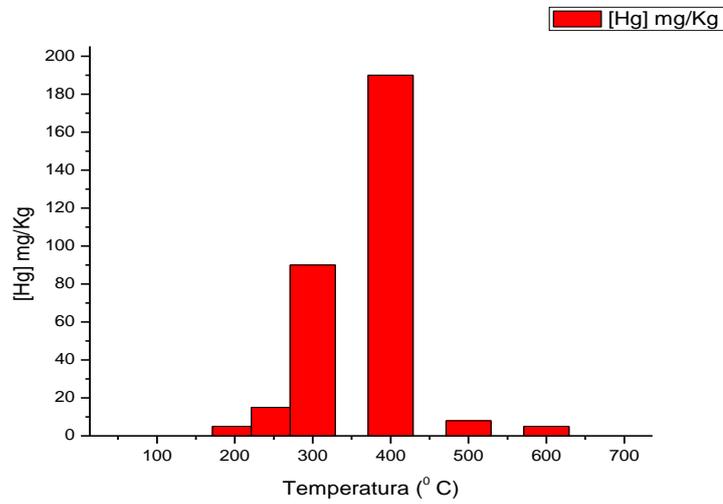
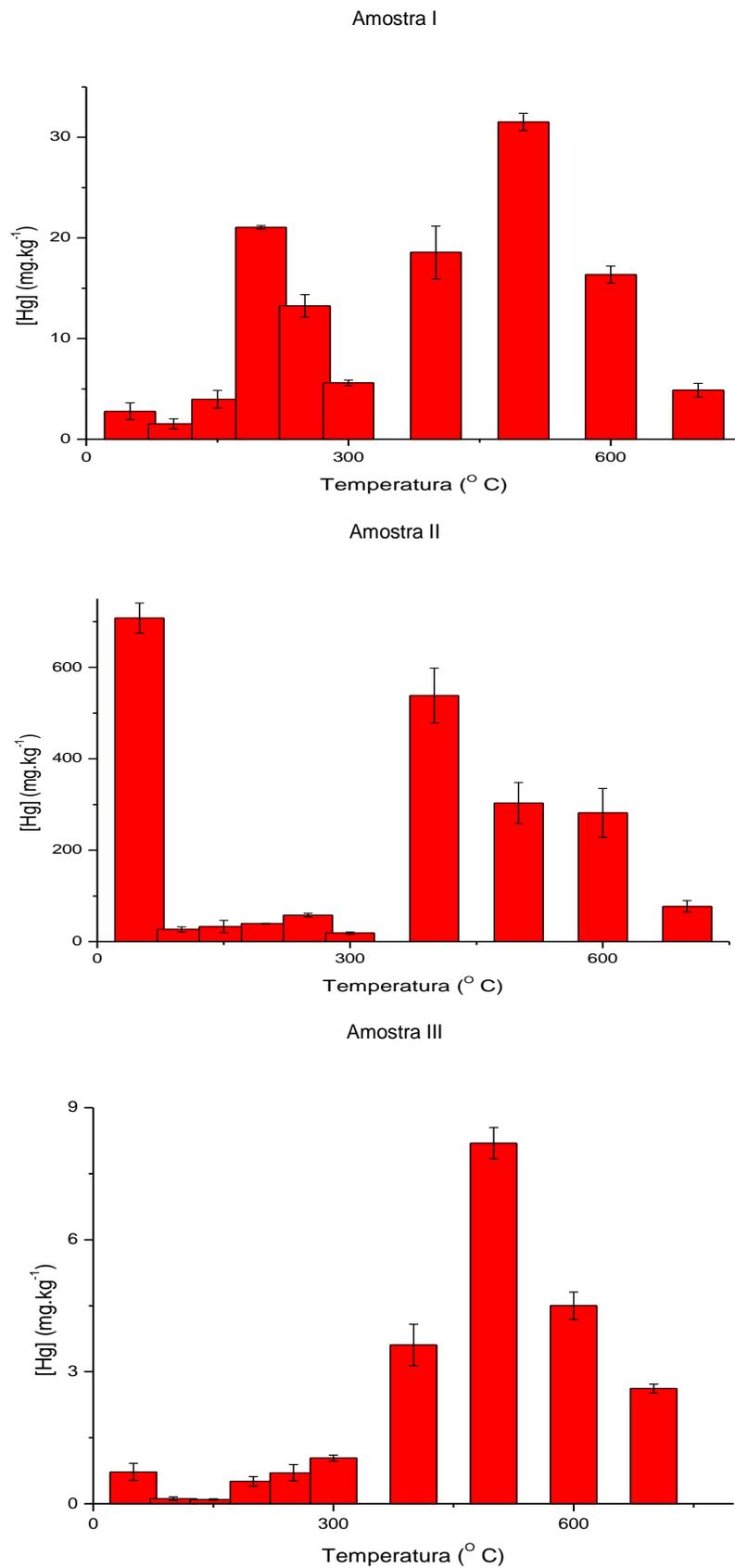


Figura 11: Termogramas de especiação das amostras I, II e III obtidos utilizando o DMA.



10.1.4. Determinação de CHN

Os resultados da análise elementar, CHN estão na Tabela 9. A porcentagem de matéria orgânica (%MO) foi calculada multiplicando a porcentagem de carbono orgânico (%CO) pelo fator de 1,724 (EMBRAPA 1997). Todas as amostras apresentaram teor de matéria orgânica (MO) total bem menor do que 10% e são classificadas como materiais minerais com matéria orgânica (Esteves, 2011). Estes teores variaram de 0,121 a 2,36%. Assim, a porcentagem de MO apresentada pela amostra I é comparável à de alguns solos minerais, que têm porcentagens de MO variando entre 2 e 20%. Segundo Alvarez et al.(1999), esta concentração de MO para solos é considerada média, enquanto as concentrações nas amostras II e III seria baixa. Entretanto, não há estudos que mostrem o quanto estas interpretações das análises CHN se aplicam a outras matrizes diferentes do solo, como as amostras estudadas neste trabalho. O teor de MO para a amostra I é 3,47 vezes maior daquele encontrado na amostra II e 19,5 vezes maior daquele determinado para a amostra III. Este teor maior pode indicar contaminação com materiais orgânicos na empresa de reciclagem ou ainda adição de algum sólido para diluição. Em solos já é bem conhecida a propriedade da MO de formar de complexos com Hg (Reis, 2010).

Tabela 9: Resultados de análise elementar em termos percentuais

Amostra	% C	%N	% MO
I	1,37 ± 0,11	0,21 ± 0,04	2,36 ± 0,07
II	0,4 ± 0,1	0,14 ± 0,03	0,68 ± 0,17
II	0,070	< LD	0,121

10.2. Testes de extração de Hg

10.2.1 Testes de extração em meio ácido (temperatura ambiente)

Foram realizados testes de extração de Hg em soluções de HNO₃ e HCl, bem como em uma mistura equimolar dos ácidos em concentrações de 2, 4, 6, 8 e 12

mol.L⁻¹ segundo os procedimentos citados na seção (9.4). Os resultados estão descritos nessa seção.

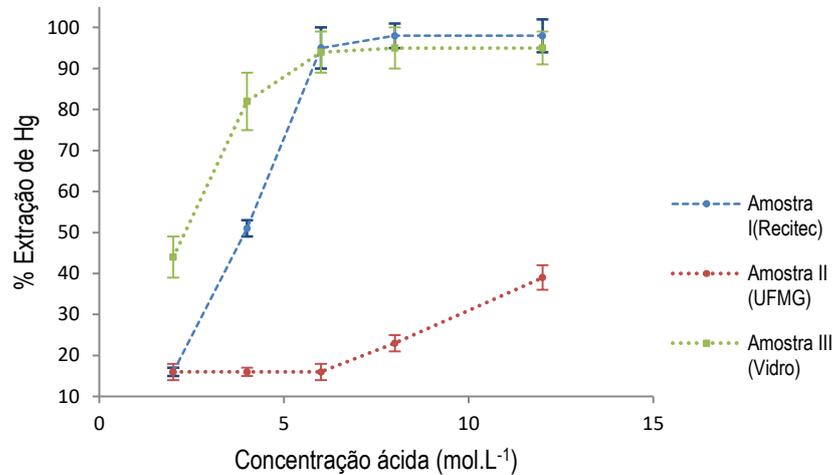
10.2.1.1. Testes de extração em HCl

A Tabela 10 mostra as taxas de extração em soluções de HCl. A Figura 12 expõe estes dados em gráfico cartesiano. A análise do gráfico nos permite afirmar que as amostras I e III apresentam variação de taxas de extração similares e diferentes da amostra II. Há grande semelhança entre estas amostras quanto à especiação de Hg. Mesmo para elas, as taxas de extração só se tornam significantes, na concentração de 4 mol/L, sendo que para a amostra III ela chega a 82%. No entanto, taxas de extração próximas de 95% ocorrem comente na concentração de 6 mol.L⁻¹. Apenas nestas elevadas concentrações foi possível o rompimento de interações da espécie predominante nestas duas amostras (Hg⁺²) com a matriz. Sabe-se que os íons cloreto promovem uma eficiente complexação com Hg⁺² podendo formar várias espécies (HgCl⁺, HgCl₂, HgCl₃⁻ e HgCl₄²⁻) mantendo-as em fase aquosa. Ainda comparando-se essas duas amostras (I e III), a Figura 10 mostra que a extração de Hg da amostra III é ainda mais fácil o que pode também ser atribuído à concentração mais baixa do metal que ela apresenta.

Tabela 10: Variação das porcentagens de extração de Hg em HCl em concentrações de 2 a 12 mol.L⁻¹

Concentração de ácido (mol.L ⁻¹)	% Extração Amostra I (Reciclagem)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
2	16 ± 1	16 ± 2	44 ± 5
4	51 ± 2	16 ± 1	82 ± 7
6	95 ± 5	16 ± 2	94 ± 5
8	98 ± 3	23 ± 2	95 ± 5
12	98 ± 4	39 ± 3	95 ± 4

Figura 12: Variação das taxas de extração de Hg em HCl em função da concentração de ácido.



No entanto, para a amostra II, uma taxa de extração foi de apenas $39 \pm 3 \%$, mesmo na maior concentração, de 12 mol.L^{-1} . Este fato pode estar relacionado à ausência de um oxidante, pois a amostra II contém aproximadamente 35% de Hg^0 . A literatura diz que o Hg^0 não é atacado pelo ácido clorídrico ou pelo ácido sulfúrico 2 mol.L^{-1} . Ademais, a solubilidade do Hg^0 é muito baixa em água, e ele não forma complexos com Cl^- .

Tunsun e colaboradores (2014) encontraram a eficiência para extração de Hg de $89,6 \pm 3,3\%$ quando se utilizou uma solução 4 M de HCl para uma amostra de 700 mg.kg^{-1} . No entanto, as condições de lixiviação foram bem diferentes: razão $v_{(\text{extrator})}/m_{(\text{sólido})}$ foi de 9 mL.g^{-1} , agitação magnética ($200 \pm 50 \text{ rpm}$), 168 h de tempo de lixiviação e temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores não fornecem informações sobre as espécies de Hg presentes na amostra. Nos experimentos realizados neste trabalho, apesar da razão $v_{(\text{extrator})}/m_{(\text{sólido})}$ ser também igual 9 mL.g^{-1} , a agitação foi realizada em agitador orbital a 120 rpm por um período de tempo bem inferior, 2 horas a temperatura ambiente.

Nesta solução extratora (HCl), para todas as concentrações houve redução da concentração de Hg da amostra I (Reciclagem) para valores inferiores a 100 mg.kg^{-1} (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso se de acordo com a NBR 10.004.

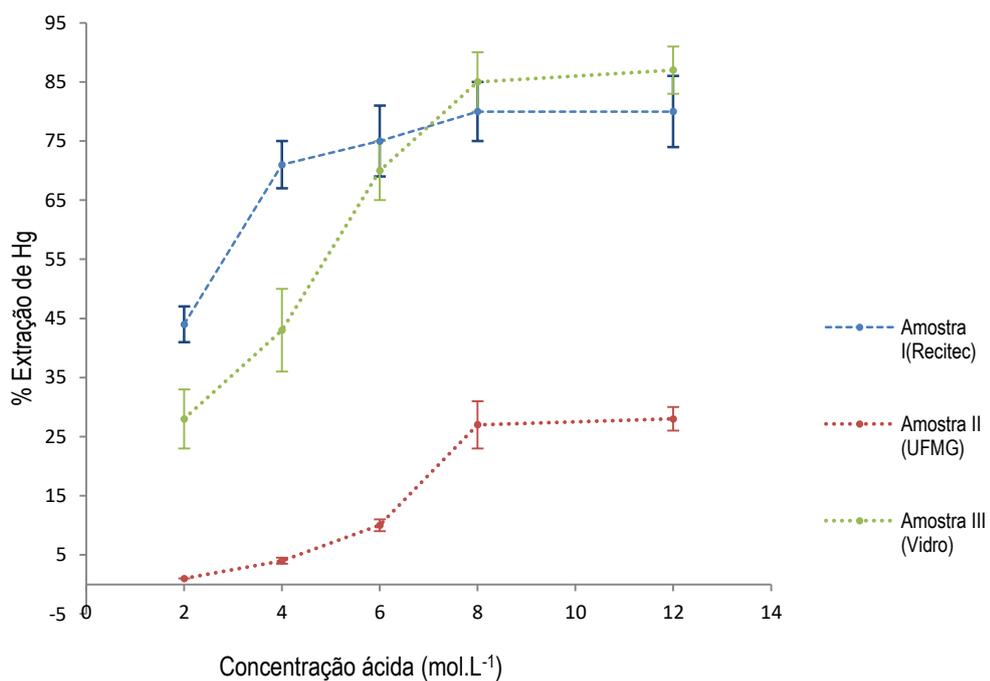
10.2.1.2. Testes de extração em HNO₃

Foram realizados testes de extração de Hg em soluções de HNO₃ em concentrações de 2, 4, 6, 8 e 12 mol.L⁻¹. Após os procedimentos citados na seção (9.4) as porcentagens de extração foram calculadas considerando a massa inicial de Hg no pó e a massa de Hg na solução sobrenadante.

Tabela 11: Variação das porcentagens de extração de Hg em função da concentração de HNO₃.

Concentração de ácido (mol.L ⁻¹)	% Extração Amostra I (da reciclagem)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (VIDRO)
2	44 ± 3	> 1%	28 ± 5
4	71 ± 4	4 ± 0,5	43 ± 3
6	75 ± 6	10 ± 1	70 ± 4
8	80 ± 5	27 ± 4	85 ± 6
12	80 ± 6	28 ± 2	87 ± 5

Figura 13: Variação das porcentagens de extração de Hg em HNO₃ de 2 a 12 mol.L⁻¹



A Tabela 11 mostra as taxas de extração obtidas. A Figura 13 expõe estes dados em um gráfico cartesiano. As taxas de extração para a amostra I se apresentam altas (71 ± 4) já na concentração 4 mol.L^{-1} . No entanto, o máximo de extração alcançado é $80 \pm 6 \%$ a 12 mol.L^{-1} . A amostra III apresenta taxa de extração semelhante, de $87 \pm 6 \%$, também a 12 mol.L^{-1} . A taxa de extração máxima para a amostra II foi de apenas $27 \pm 4 \%$. Um fator que poderia supostamente dificultar a extração de Hg desta amostra II em HNO_3 é a necessidade de oxidação da espécie Hg^0 presente em alta quantidade e também ausência de um complexante na solução extratora. Pela comparação entre os gráficos das Figuras 12 e 13, torna-se claro que HCl é um extrator mais eficiente do que HNO_3 para todas as amostras. Esta também foi a conclusão de Tunsun e colaboradores: HCl apresentou melhor eficiência para a extração de Hg, de $89,6 \pm 3,3\%$ e de $23,2 \pm 0,3\%$ em HNO_3 , quando se utilizou uma solução 4 mol.L^{-1} . Como já dissemos, a diferença nas taxas de extração em relação a este trabalho são decorrentes do maior tempo de processo (168 horas) e da maior velocidade de agitação (200 rpm) utilizados por Tunsun.

É muito importante salientar que para todas as concentrações dessa solução extratora (HNO_3), houve redução da concentração de Hg da amostra I (Reciclagem) para valores inferiores a 100 mg.kg^{-1} (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso de acordo com a NBR 10.004.

10.2.1.3. Testes de extração em mistura equimolar HCl/ HNO_3

As soluções HCl/ HNO_3 usadas nos experimentos tinham proporção 1:1 V/V. Quando se diz, por exemplo, que concentração ácida é 2 mol.L^{-1} , o significado é que esta solução foi obtida pela mistura de volumes iguais de uma solução de HCl 2 mol.L^{-1} e uma solução de HNO_3 2 mol.L^{-1} .

A Tabela 12 mostra as taxas de extração em soluções equimolares de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl). A Figura 14 expõe estes dados em um gráfico cartesiano. Para as amostras I e III as taxas de extração são altas já na concentração ácida 2 mol.L^{-1} e atingem níveis satisfatórios na concentração 4 mol.L^{-1}

. A amostra II apresenta índices de extração próximos de 90% na concentração ácida 6 mol.L^{-1} e atinge taxas próximos de 100% na concentração 12 mol.L^{-1} . Este alto índice de extração ainda não atingido antes para esta amostra com as soluções ácidas anteriores, está relacionada à combinação dos efeitos de oxidação do Hg^0 pelo HNO_3 combinada com a complexação dos íons formados em solução promovida pelo excesso de íons cloreto.

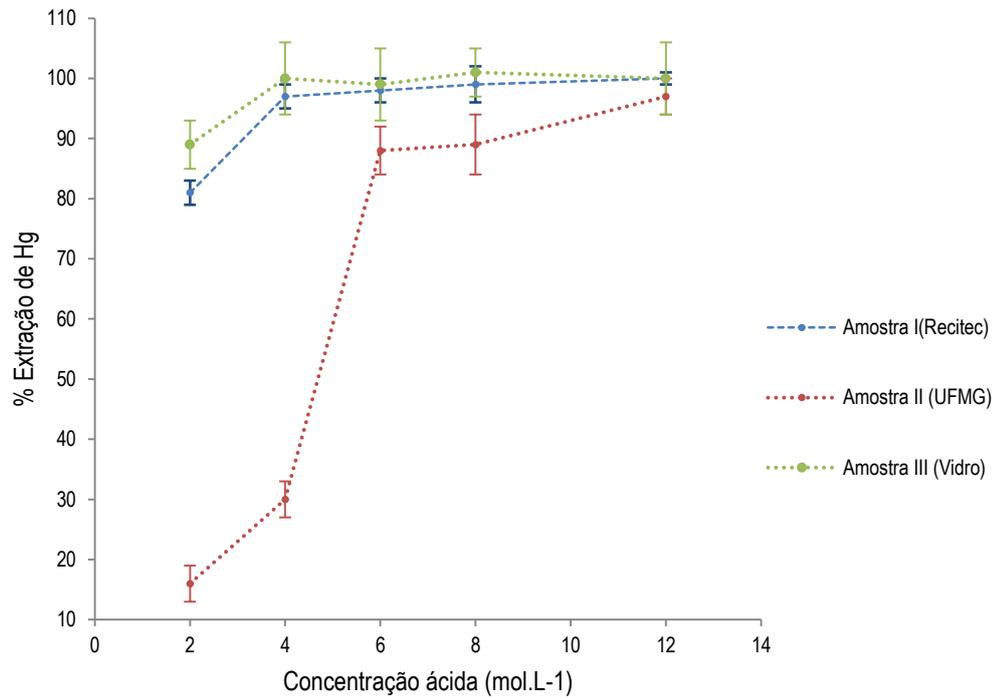
De forma geral, as extrações de Hg em meio ácido, na condição de temperatura ambiente, só foram satisfatórias em altas concentrações de ácido. Portanto há necessidade de manipulação de outras variáveis, como a temperatura, que possam permitir índices de extração melhores em concentrações mais baixas.

Raap e colaboradores (2013) descreveram a lixiviação de Hg de vidro em que a concentração inicial de Hg do vidro residual era $2,37 \pm 0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$ (aproximadamente cerca de 10% da concentração da amostra III). A percentagem máxima de extração foi de 68,4%. Entretanto, esta faixa foi obtida mediante agitação de 24 h. A razão $V_{(\text{liquido})}/\text{massa}_{(\text{vidro})}$ foram nos experimentos foram de 10 e 2. A solução de extração tinha, uma mistura ácida onde a concentração de HCl era aproximadamente $1,31 \text{ mol.L}^{-1}$ e HNO_3 $0,44 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentração ácida total próxima de $1,75 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 12: Variação de porcentagens de extração de Hg em mistura equimolar de HNO_3/HCl 1:1 V/V de concentração ácida.

Concentração ácida (mol.L^{-1})	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
2	81 ± 2	16 ± 3	89 ± 4
4	97 ± 2	30 ± 3	100 ± 6
6	98 ± 2	88 ± 4	99 ± 6
8	99 ± 3	89 ± 5	101 ± 4
12	100 ± 1	97 ± 3	100 ± 6

Figura 14: Variação de extração e Hg em solução de HNO₃/HCl de concentração ácida .



Nesta solução extratora (HCl/HNO₃), para todas as concentrações houve redução da concentração de Hg da amostra I (Recitec) para valores inferiores a 100 mg.kg⁻¹ (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso segundo a NBR 10.004. Para a amostra II (UFMG) a concentração de Hg só foi reduzida a valor inferior a 100 mg.kg⁻¹ (uma porcentagem de extração maior do que 95%) na concentração 12 mol.L⁻¹.

10.2.1.4. Variação de taxas de extração em meio ácido em função da temperatura

Em decorrência da melhor eficiência de extração de Hg apresentada pela mistura HCl/HNO₃, esta foi usada para estudar a extração de Hg em concentrações mais baixas de ácidos, variando se a temperatura.

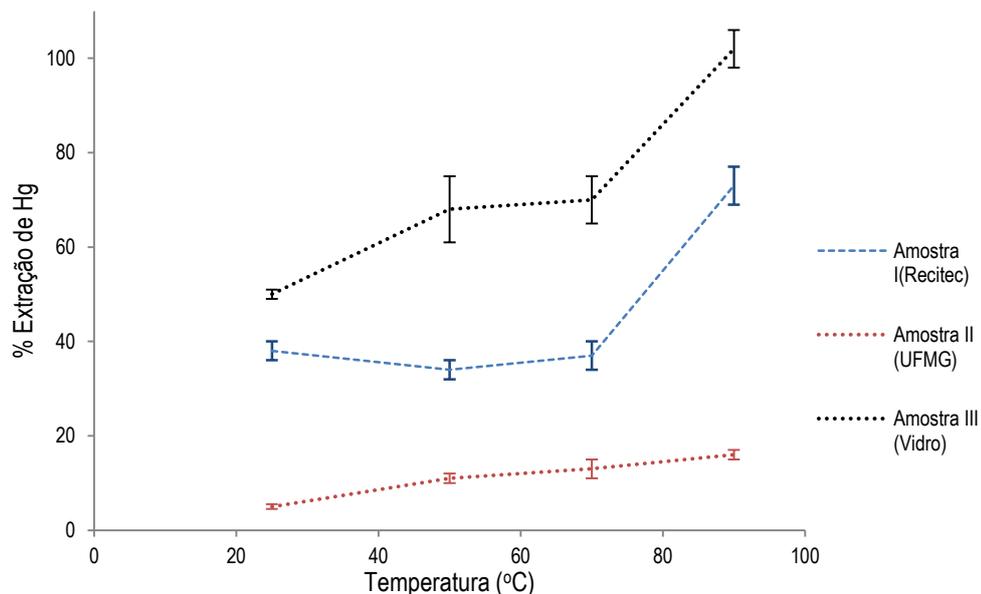
A Tabela 13 mostra as variações, em relação à temperatura, das porcentagens de extração de Hg na mistura em concentração de 1 mol.L⁻¹ total de

ácido. A Figura 15 é o gráfico cartesiano que expõe estes dados. As porcentagens de extração para a amostra III são altas, aparentemente devido à sua concentração ser mais baixa. A extração varia de 50% para 70% quando a temperatura é variada de 25 °C para 50 °C. Praticamente não há aumento de extração quando se varia a temperatura de 50 °C para 70 °C. No entanto, quando a temperatura é variada de 70 °C para 90 °C ocorre extração praticamente total.

Tabela 13: Variação de extração de Hg com a temperatura em solução HNO₃/HCl 1 mol.L⁻¹

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	38 ± 2	5,0 ± 0,5	50 ± 1
50	34 ± 2	11 ± 1	68 ± 7
70	37 ± 3	13 ± 2	70 ± 5
90	73 ± 4	16 ± 1	102 ± 4

Figura 15: Variação com a temperatura da extração de Hg em solução HCl/HNO₃ 1 mol.L⁻¹.



A amostra I não apresenta variações significativas de extração para as variações de temperatura entre 25 °C e 70 °C, mas como ocorrido com a amostra III,

variação de temperatura de 70 °C para 90 °C causa variações significativas, de taxas extração próximas a 40% para taxas próximas a 75%.

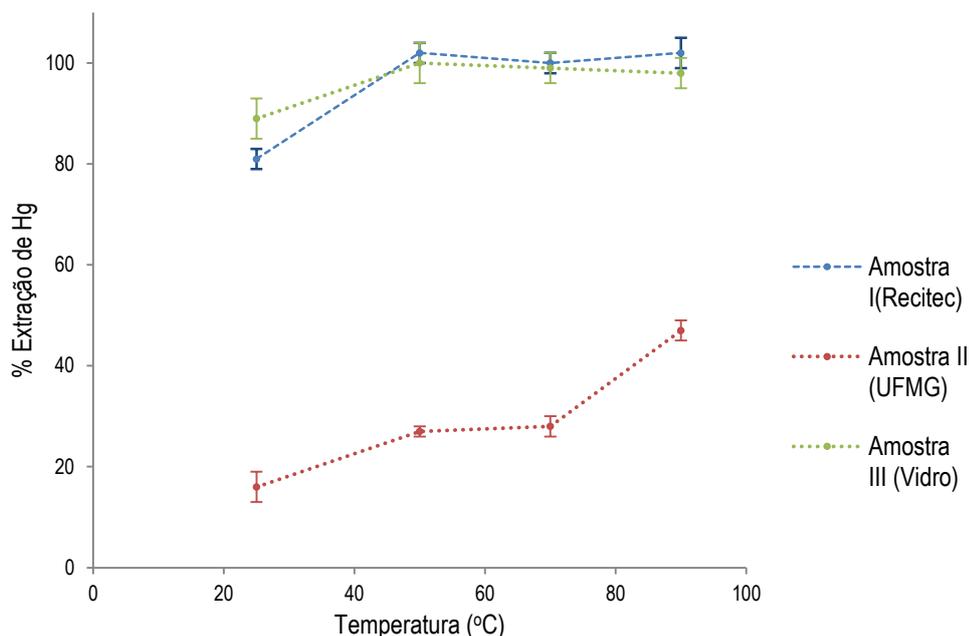
A amostra II, bem mais concentrada do que as outras, apresentou os piores resultados. A variação da taxa de extração foi de 5% para 16% para a variação de temperatura de 25 °C para 90 °C. A baixa eficiência demonstra que a extração em meio aquoso, nesta faixa de temperatura, depende muito da natureza da amostra (especificação), da concentração de Hg e da concentração de extrator. Uma possível explicação seria uma saturação da mistura com íons Hg^{+2} e Hg_2^{+2} . Entretanto, esta hipótese foi afastada, uma vez que os cálculos demonstram que caso 100% do Hg nos 0,5 g da amostra mais concentrada fossem levados para solução na forma de HgCl_2 , os 4,5 mL de solução ainda não estariam saturados. Ademais, ainda há possibilidade de formação dos complexos do Hg com Cl^- . O incremento de temperatura acelera as reações entre a solução extratora e os compostos de Hg na matriz.

A Tabela 14 mostra variação, em relação a temperatura, de porcentagens de extração de Hg em mistura HCl/ HNO_3 de concentração ácida de 2 mol.L⁻¹. A Figura 16 reproduz estes dados em plano cartesiano.

Tabela 14: Variação de extração de Hg com a temperatura em solução HNO_3/HCl 2 mol.L⁻¹.

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	81 ± 2	16 ± 3	89 ± 4
50	102 ± 2	27 ± 1	100 ± 4
70	100 ± 5	28 ± 2	99 ± 3
90	102 ± 3	47 ± 2	98 ± 3

Figura 16: Variação com a temperatura da extração de Hg em solução HCl/HNO₃ 2 mol.L⁻¹.



As taxas de extração para as amostras I e III, que já eram boas a 25 °C, alcançam eficiência próxima de 100% a temperatura de 50 °C. Novamente, a amostra II, muito mais concentrada e diferente quanto à especiação química, apresenta taxas de extração bem menores. A variação entre 25 °C e 50 °C provoca aumento de extração (de aproximadamente 16% a aproximadamente 27%). Novamente, como ocorrido para os experimentos na concentração 1 mol.L⁻¹, a variação da temperatura de 50 °C para 70 °C não causa variação prática do índice de extração. Entretanto, quando se eleva a temperatura de 70 °C para 90 °C, a extração é elevada de índices próximos de 28% para índices próximos a 47%. Este comportamento foi observado pela amostra II nos experimentos com concentração ácida de 1 mol.L⁻¹. O maiores índices de extração na concentração 2 mol.L⁻¹ parecem reafirmar que já foi aqui proposto, dependência em relação à quantidade de reagente disponível. O aquecimento disponibiliza energia para ativação de reações entre os compostos de Hg na matriz de pó de fósforo. Na concentração 1 mol.L⁻¹ encontramos uma condição ótima de extração para a amostra III (vidro) na temperatura 90 °C. Na concentração 2 mol.L⁻¹ encontramos condições ótimas de extração para as amostras I e III, na temperatura 50 °C.

Para ambas as concentrações (1 mol.L⁻¹ e 2 mol.L⁻¹) de HCl/HNO₃, em todas as temperaturas, houve redução da concentração de Hg da amostra I (Reciclagem)

para valores inferiores a 100 mg.kg^{-1} (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso de acordo com a NBR 10.004.

10.2.2. Testes de extração em meio básico

10.2.2.1. Variação das taxas de extração de Hg em soluções NaClO/NaCl em função da concentração

Foram realizados testes de extração de Hg em mistura NaClO/NaCl, uma solução alcalina. As concentrações de NaClO estudadas foram de $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,81 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,62 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de NaCl foi mantida constante em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. O NaClO é um oxidante poderoso. O NaCl fornece íons cloreto que podem complexar as espécies de Hg oxidadas, Hg_2^{+2} e Hg^{+2} .

A Tabela 15 expõe os dados de testes de lixiviação de Hg em soluções NaClO/NaCl, com a concentração de NaCl igual a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaClO variando de $0,41$ a $1,61 \text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 17 expõe estes dados em plano cartesiano. A variação de concentração neste intervalo provoca aumento de 40% (de 40 para 55%) de extração para a amostra I, 103% (de 33 para 64%) para a amostra II e 132% (de 25 para 63%) para a amostra III.

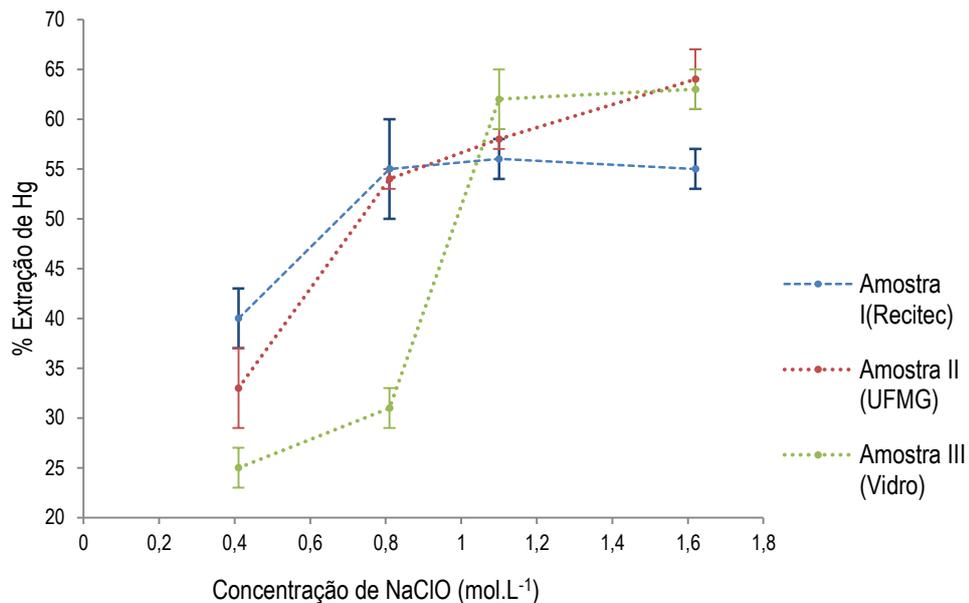
Tabela 15: Variação de extração de Hg com a concentração de NaClO

Concentração de NaClO (mol.L^{-1})	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
0,41	40 ± 3	33 ± 4	25 ± 2
0,81	55 ± 5	54 ± 1	31 ± 2
1,1	56 ± 2	58 ± 1	62 ± 3
1,62	55 ± 2	64 ± 3	63 ± 2

Diferente do que ocorreu em meio ácido, as amostras I e III não tiveram rendimentos de extração muito diferentes daqueles apresentados para a amostra II.

Esta última (amostra II) apresentou em geral melhores rendimentos na solução extratora NaClO/NaCl do que na melhor solução extratora ácida (HCl/HNO₃) quando comparamos soluções de concentrações próximas.

Figura 17: Variação das taxas de extração de Hg em função da concentração de NaClO



Coskun et al. (2015) e Ozgur et al. (2016) relataram porcentagens de extração de 96% do Hg de resíduos de lâmpadas fluorescentes utilizando esse mesmo tipo de extrator. As condições ótimas de extração encontradas foram: temperatura de 50 °C, a razão massa_(sólido) / volume_(extrator) de 1 g / 2 mL e a solução de lixiviação foi de NaOCl 0,5 mol.L⁻¹/NaCl 0,2 mol.L⁻¹. No entanto, estes autores não esclareceram dados sobre a concentração de Hg nestes resíduos, tampouco dados sobre a especiação química deste elemento. Como verificado neste trabalho, os índices de extração estão relacionados à concentração total de Hg e também da especiação. Portanto, não há como fazer comparação direta entre os resultados obtidos neste trabalho com o destes autores.

Nesta solução extratora (NaClO/HNO₃), para todas as concentrações houve redução da concentração de Hg da amostra I (Reciclagem) para valores inferiores a

100 mg.kg⁻¹ (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso segundo a NBR 10.004.

10.2.2.2. Variação das taxas de extração em soluções de NaClO/NaCl em função da temperatura

As Tabelas 16 a 19 e as Figuras 18 a 21 mostram os dados coletados no estudo das variações de taxas de extração de Hg em soluções NaClO/NaCl. A concentração de NaCl foi mantida constante em 0,2 mol.L⁻¹. As concentrações de NaClO foram de 0,41, 0,81, 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹. Para as faixas de concentração 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹ infelizmente não foi possível o estudo da extração na temperatura 90 °C.

Conforme a Figura 18 e a Tabela 16, para a concentração 0,41 mol.L⁻¹, a variação de temperatura de 25 °C a 90 °C provoca um aumento na taxa de extração de 55% (de 40 para 62%) para a amostra I, 75% (de 33 para 58 %) para amostra II e 204% (de 25 para 62%) para a amostra III. A amostra II apresenta comportamento menos desigual em relação às outras amostras do que aquele apresentado em extrações em meio ácido, apresentando à temperatura de 90 °C taxa de extração bem próxima à da amostra I. Este fato, reafirma o já argumentado neste trabalho que a extração na amostra I em mistura NaClO / NaCl é maior por causa do poder oxidante desta mistura, que favorece a oxidação dos 35% de Hg⁰ da amostra a espécies solúveis em água.

Tabela 16 : Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO / NaCl 0,41 / 0,2 mol.L⁻¹.

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Reciclagem)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	40 ± 3	33 ± 4	25 ± 2
50	43 ± 3	45 ± 3	48 ± 2
70	44 ± 4	51 ± 2	50 ± 5
90	62 ± 5	58 ± 3	76 ± 3

Tabela 17: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 0,81 / 0,2mol.L⁻¹.

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	55 ± 5	54 ± 1	31 ± 2
50	55 ± 2	58 ± 3	53 ± 3
70	57 ± 3	59 ± 5	53 ± 2
90	68 ± 3	72 ± 3	101 ± 2

Tabela 18: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 1,1 / 0,2mol.L⁻¹.

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	56 ± 2	58 ± 1	62 ± 3
50	58 ± 3	60 ± 2	63 ± 3
70	69 ± 1	95 ± 3	77 ± 4

De acordo com Figura 19 e Tabela 17, para a concentração 0,81 mol.L⁻¹, a variação de temperatura de 25 °C a 90 °C provoca um aumento na taxa de extração de 25%(de 55 para 68%) para a amostra I, 33%(de 54 para 72%) para amostra II e 325%(de 33 para 101%) para a amostra III. A amostra II apresenta, novamente, comportamento menos desigual em relação às outras amostras do que aquele apresentado em extrações em meio ácido. À temperatura de 90 °C, a taxa de extração de Hg para a amostra II ultrapassa a da amostra I e registramos uma condição ótima de extração para a amostra III.

As Tabelas 18 e 19 e as Figuras 20 e 21 mostram que o padrão de variação das taxas de extração de Hg, em função da temperatura, em soluções 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹ de NaClO é semelhante. Em ambas as faixas de concentração, o incremento de temperatura de 25 para 50 °C não altera significativamente as taxas de extração iniciais. Maiores variações de porcentagens de extração são observadas pela elevação da temperatura para 70 °C. Nesta temperatura, para a amostra II, encontramos taxas de extração de 95% e 98% nas concentrações de NaClO 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹ respectivamente. Coskun et al. (2015) e Ozgur et al.(2016) relataram extrair 96% de Hg em resíduo de pó de fósforo de lâmpadas mais vidro em

temperatura de 50 °C, pH = 7,5 e agitação de 120 rpm por 2 horas. Entretanto, comparar estes resultados com aqueles expostos com este trabalho torna-se difícil, uma vez que os autores não citam a concentração total de Hg e não caracterizaram a amostra.

Tabela 19: Variação com a temperatura de extração de Hg em solução NaClO/NaCl 1,62 / 0,2 mol.L⁻¹.

Temperatura (°C)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
25	55 ± 2	64 ± 3	63 ± 2
50	61 ± 3	70 ± 1	65 ± 2
70	71 ± 3	98 ± 5	83 ± 3

Figura 18: Variação em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução 0,41 mol.L⁻¹ em NaClO e 0,2 mol.L⁻¹ em NaCl

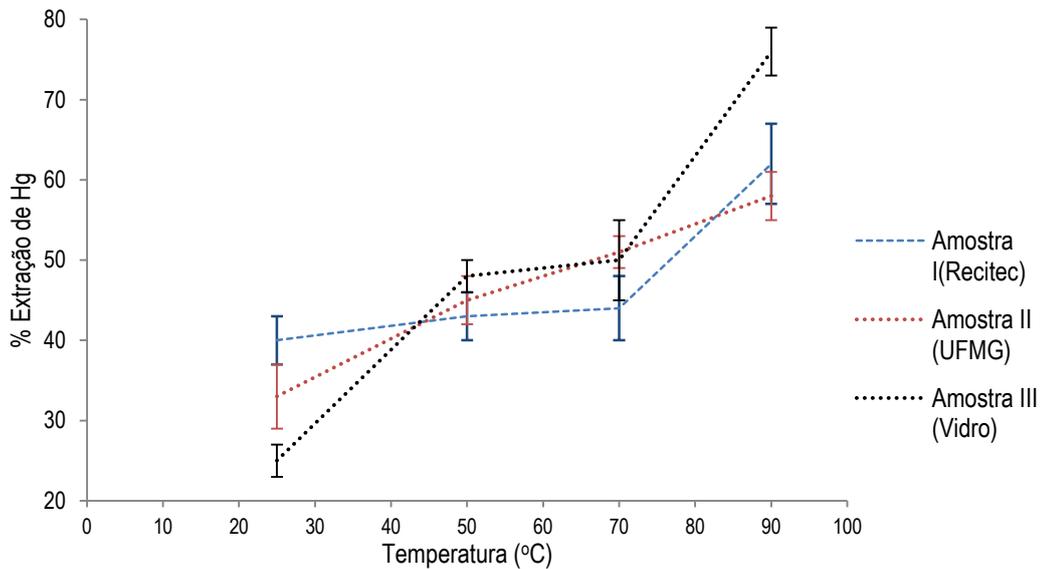


Figura 19: Variação, em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução 0,81 mol.L⁻¹ em NaClO e 0,2 mol.L⁻¹ em NaCl

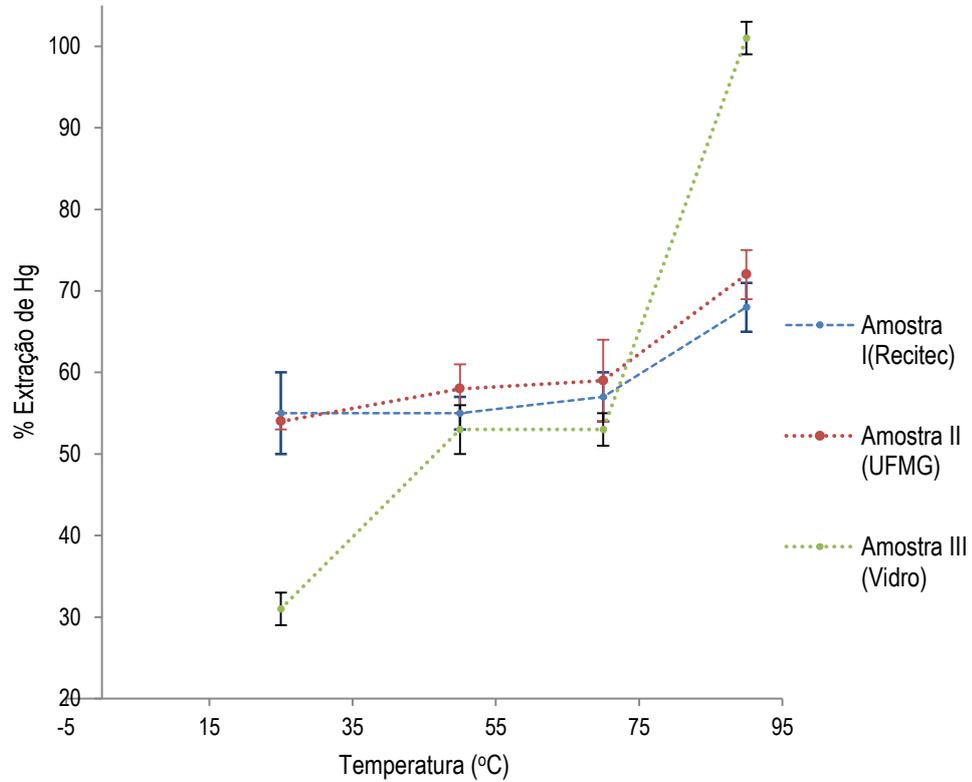


Figura 20: Variação, em relação a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução NaClO 1,1 mol.L⁻¹ e NaCl 0,2 mol.L⁻¹.

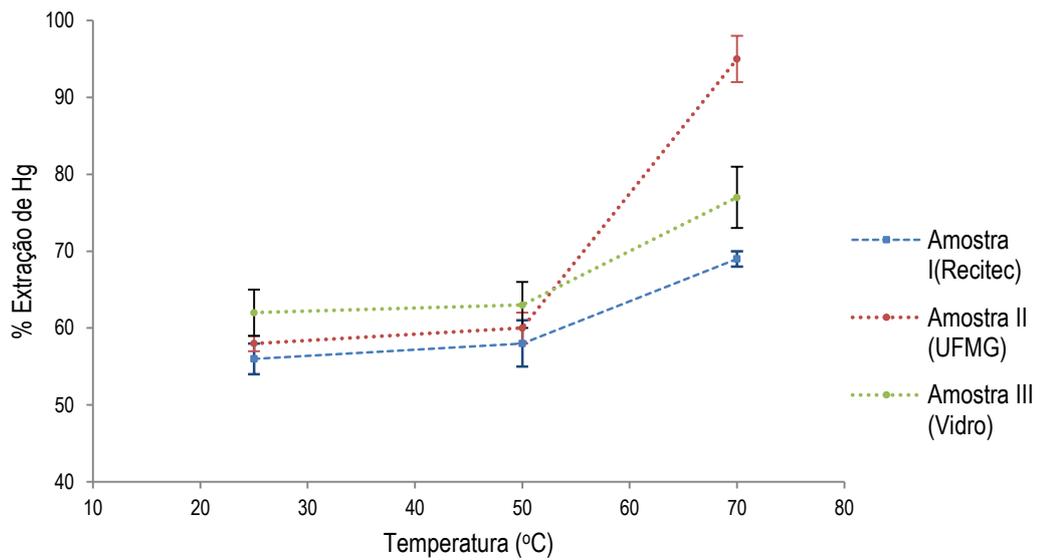
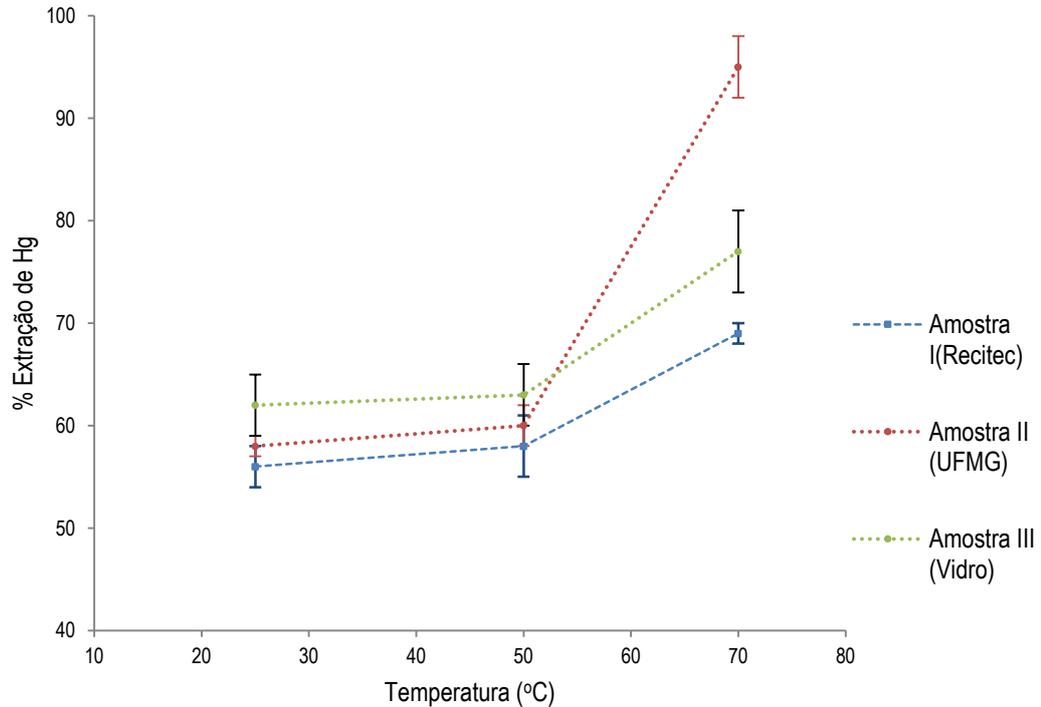


Figura 21: Variação, com a temperatura, das porcentagens de extração de Hg em solução NaClO 1,62 mol.L⁻¹ e NaCl 0,2 mol.L⁻¹.



Para todas as concentrações (0,41 a 1,62 mol.L⁻¹) de NaClO, em todas as temperaturas, houve redução da concentração de Hg da amostra I (Reciclagem) para valores inferiores a 100 mg.kg⁻¹ (as porcentagens de extração foram maiores do que 15%), o que permite sua reclassificação como resíduo não perigoso de acordo com a NBR 10.004. Para a amostra II (UFMG) a concentração de Hg só foi reduzida a valor inferior a 100 mg.kg⁻¹ (uma porcentagem de extração maior do que 95%) nas concentrações de NaClO 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹ e temperatura de 70 °C.

Tabela 20: Comparação dos índices de extração de Hg em mistura NaClO 0,81 mol.L⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L⁻¹ e mistura HNO₃/HCl 1 mol.L⁻¹ à temperatura de 90 °C

Extrator/Concentração	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
NaClO 0,81 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹	68 ± 3	72 ± 3	101 ± 2
HCl/HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹	73 ± 4	16 ± 1	102 ± 4

Tabela 21: Comparação dos índices de extração de Hg em mistura NaClO 1,62 mol.L⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L⁻¹ e mistura HNO₃/HCl 2 mol.L⁻¹ à temperatura de 70 °C .

Extrator/Concentração	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
NaClO 1,62 mol.L ⁻¹ / NaCl 0,2 mol.L ⁻¹	71 ± 3	98 ± 6	83 ± 3
HCl/HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹	100 ± 5	28 ± 2	99 ± 3,0

De forma geral, as amostras I e III, que têm a quase totalidade do Hg nas formas oxidadas (Hg₂⁺² e Hg⁺²), têm diferenças de extração menores em relação àquelas observadas em solução HNO₃/HCl cuja concentração molar de ácido tenham valores próximos aos de concentração de NaClO. Entretanto, a amostra II, apresentou melhores resultados na em soluções de NaClO. Isto pode ser verificado na Tabela 20 (que compara os índices de extração, à 90 °C, em soluções NaClO/NaCl 0,81 mol.L⁻¹ com aqueles encontrados para HNO₃/HCl 1 mol.L⁻¹) e na Tabela 21(que compara os índices de extração, à 70 °C, em soluções NaClO/NaCl 1,62 mol.L⁻¹ com aqueles encontrados para HNO₃/HCl 2 mol.L⁻¹. Os resultados sugerem que o extrator NaClO é mais efetivo em amostras que apresentem concentrações mais elevadas de Hg⁰ e a mistura ácida em amostras que tenham quase que exclusivamente espécies de Hg oxidadas.

10.2.2.3. Variação das taxas de extração em soluções NaClO/NaCl em função do tempo de exposição

As Tabelas 22 e 23 e as Figuras 22 e 23 expõem os dados adquiridos para avaliação da influência dos tempos de exposição contínua da amostra à mistura extratora NaClO/NaCl em duas concentrações. Na concentração inicial de NaClO igual a 0,41 mol.L⁻¹, o aumento no índice de extração foi de 32,5% (40 ± 3 para 53 ± 2) para a amostra I, de 30,3% (33 ± 4 para 43 ± 2) para a amostra II e 56% (25 ± 2

para 39 ± 1) para a amostra III quando o tempo de exposição variou de 2 horas para 96 horas. Observamos também que as diferenças nas taxas de extração entre 48 horas e 96 horas são pouco significantes para esta concentração. Para a concentração de NaClO $0,81 \text{ mol.L}^{-1}$ a variação em função do tempo, foi menor: aumento de 14,5% para a amostra I, menos de 2% para a amostra II e 41% para a amostra III. As pequenas diferenças para a amostra II, que é muito concentrada e mais diversificada quanto à especificação, parece indicar que o percentual máximo de Hg que pode ser extraído nestas condições de concentração e temperatura, sem variar outros fatores, fica em torno de 55%. A variação mais significativa para amostra III deve-se à alta disponibilidade de extrator em relação à concentração de Hg total desta amostra quando comparamos com as amostra I e II. Destacamos aqui que os resultados para a avaliação na concentração de NaClO de $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ sugerem que a variação de outros fatores como agitações periódicas dos sólidos, uso de ultrassom ou combinação de extratores poderiam alcançar melhores resultados.

Tabela 22: Variação da extração de Hg em NaClO $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ /NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em função do tempo.

Tempo de exposição (horas)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
2	40 ± 3	33 ± 4 ,	25 ± 2
48	43 ± 1	42 ± 1 ,	39 ± 6 ,
96	53 ± 2	43 ± 2 ,	39 ± 1

Tabela 23: Variação da extração de Hg em NaClO $0,81 \text{ mol.L}^{-1}$ /NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em função do tempo.

Tempo de exposição (horas)	% Extração Amostra I (Recicladora)	% Extração Amostra II (UFMG)	% Extração Amostra III (Vidro)
2	55 ± 5	54 ± 1	31 ± 2
48	61 ± 5 ,	55 ± 5 ,	41 ± 2
96	63 ± 3	55 ± 2	53 ± 3

Não existem estudos na literatura estudos direcionados exclusivamente para avaliação do tempo de exposição ou processamento. Entretanto, dados colhidos neste trabalho e nos de Tunsun et al. (2014) nos permitem afirmar que o tempo maior de exposição determina maior extração. Tunsun obteve rendimento de 89,6% de extração de Hg de pó de fósforo de concentração 700 mg.kg^{-1} em solução de HCl 4 mol.L^{-1} , temperatura ambiente e tempo de agitação 168h. Neste trabalho, para uma amostra de concentração 2057 mg.Kg^{-1} , para a mesma concentração de HCl, mas com tempo de agitação de apenas 2h, conseguiu-se apenas 16%. Embora não haja dados sobre a especiação da amostra usada por Tunsun e a concentração de Hg dela seja 3 vezes menor, a diferença nas porcentagens de extração é grande suficiente para mostrar que o tempo de contato ou processamento também é um parâmetro importante.

Figura 22: Variação de extração de Hg com o tempo em solução NaClO $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ / NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

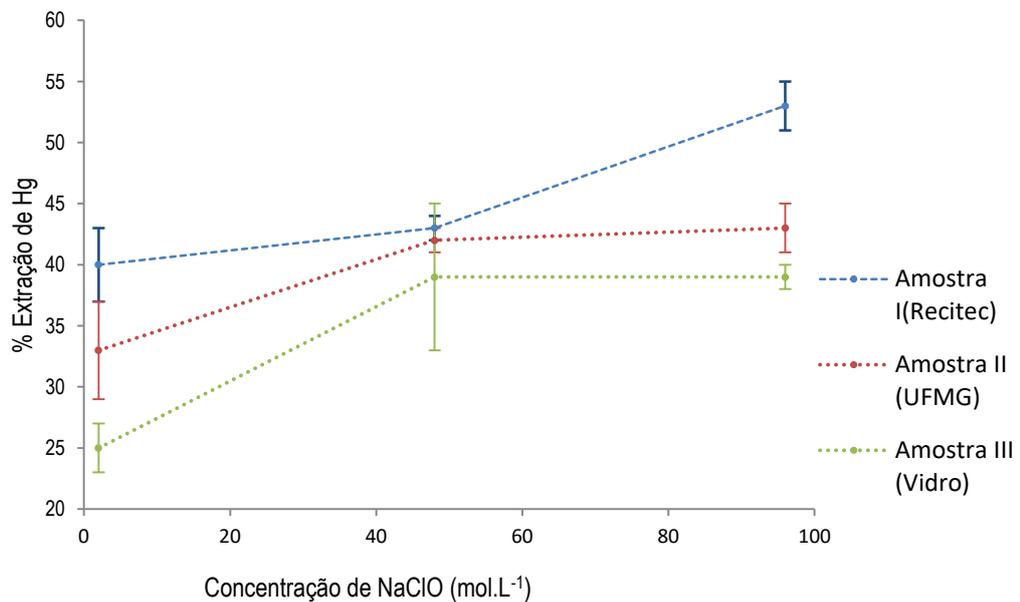
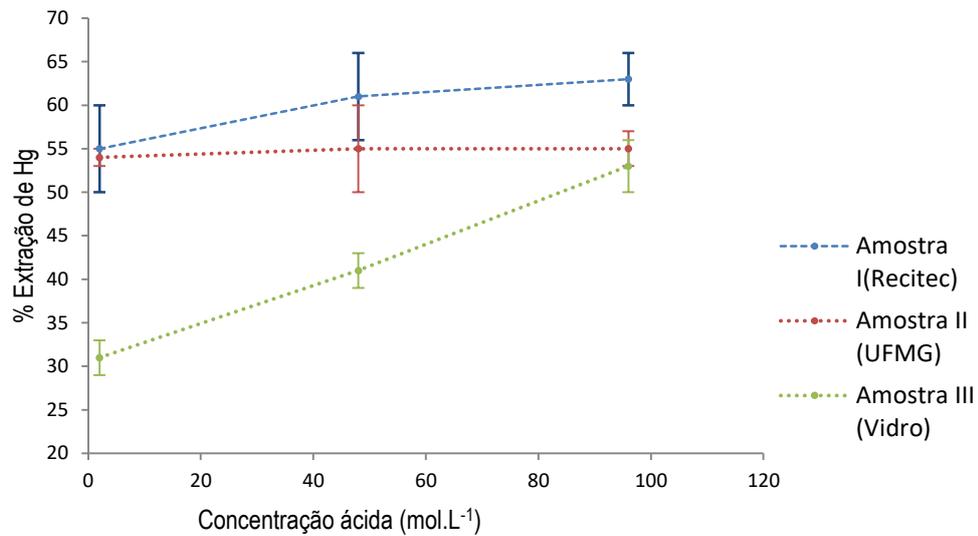


Figura 23: Variação de extração de Hg com o tempo em solução NaClO 0,81 mol.L⁻¹ / NaCl 0,2mol.L⁻¹.



11- Conclusões

Primeiramente, as amostras estudadas mostraram-se muito diferentes quanto à concentração total de Hg. A amostra II (obtida na UFMG) de concentração $2057 \pm 120 \text{ mg.kg}^{-1}$, é aproximadamente 18 vezes mais concentrada do que a amostra I (cedida pela recicladora) e 94 vezes mais concentrada do que a amostra III (vidro). A amostra II tem concentração próxima à de amostras de pó de fósforo de lâmpadas usadas estudadas por vários autores, alguns deles recentes. Quanto à classificação enquadramento na NBR 10004, as amostras I e II são consideradas resíduos perigosos, porque apresentam concentração total de Hg maiores do que 100 mg.kg^{-1} .

Quanto à especiação, a amostra II revelou-se mais diversificada, apresentando $63 \pm 1 \%$ de Hg^{+2} , $35 \pm 1\%$ de Hg^0 e $1,0 \pm 0,5\%$ de Hg_2^{+2} . A grande quantidade de Hg^0 é explicada pela origem recente da amostra, obtida por processo manual. Visto que esta amostra foi obtida por extração do pó de fósforo mais de 75 lâmpadas, de marcas diferentes, concluímos que é uma tendência que lâmpadas recentemente colocadas em desuso contenham quantidades expressivas de Hg^0 . A amostra III, embora tenha a mesma origem da amostra II, praticamente não apresenta Hg^0 , revelando que quase todo o Hg associado à matriz de vidro das

lâmpadas fluorescentes está na forma de Hg^{+2} . Isto nos permite afirmar que o processo de obtenção da amostra foi eficiente no que diz respeito à separação do vidro do pó, pois a especiação é bem diferente. A amostra I (cedida pela reciclagem) guarda grande semelhança com a amostra III quanto à espécie predominante (96% de Hg^{+2}), mas os termogramas deles são diferentes o suficiente para afirmarmos que os compostos dos quais Hg^{+2} faz parte não são necessariamente os mesmos. As origens da amostra I não estão bem claras, pois é bem diferente do pó da amostra II tanto quanto à concentração total de Hg e quanto à especiação. A concentração baixa em relação II poderia ser explicada pela perda de Hg^0 por volatilização devido a condições e tempo de estocagem. A oxidação do Hg remanescente explicaria a grande porcentagem quantidade de Hg^{+2} .

Os pós das amostras I e II não diferiram significativamente quanto à concentração do Ca, elemento que segundo a literatura é o principal metal constituinte do pó de fósforo. Outros elementos importantes na composição do pó de fósforo, como Al, Mg e Ba também apresentaram variações pequenas. Podemos então afirmar que a estrutura química principal das duas amostras é muito similar. Uma concentração de Fe bem maior na amostra I (reciclagem) sugere algum processamento no qual estaria em contato com partes metálicas.

Nos testes de extração com ácidos, HCl demonstrou ser melhor extrator do que HNO_3 para todas as amostras. A eficiência foi maior nas amostras I e III onde predomina a espécie Hg^{+2} que pode ser complexado pelos íons Cl^- em excesso na solução. Na amostra II a extração foi baixa, mesmo na concentração de HCl de 12 mol.L^{-1} , devido à baixa reatividade do Hg^0 (que representa 35% do Hg) e também à alta concentração total de Hg. A menor eficiência da solução de HNO_3 foi atribuída à ausência do cloreto na solução, revelando a importância da complexação no processo de arraste do Hg da fase sólida para a fase aquosa. Neste contexto, a mistura de HNO_3/HCl demonstrou ser, dentre as três, a melhor solução extratora por possuir capacidade de oxidar e complexar. Nas três soluções extradoras a concentração das amostras parece ter influenciado na taxa de extração. A elevação de concentração da solução de forma geral implicou em aumento da extração. Para as amostras I e III, a elevação de temperatura tornou possível a obtenção de taxas de extração, na mistura HNO_3/HCl (1 e 2 mol.L^{-1}) em torno dos 100%. Isto demonstra que interações importantes das espécies de Hg com as matrizes de pó e

vidro podem ser rompidas quando se varia a temperatura na faixa de 25 a 90 °C, promovendo maiores índices de extração usando menores quantidade de reagente.

Nos testes de extração de Hg em soluções-mistura NaClO/NaCl as relações das porcentagens de extração com a concentração do extrator e a temperatura foram em geral as mesmas observadas para as soluções ácidas, em maior ou menor intensidade. A amostra II demonstrou comportamento menos desigual de taxas de extração de Hg em relação às amostras I e III. O extrator mostrou-se capaz oxidar e de arrastar o Hg⁰ presente em grande proporção na amostra para a fase aquosa, tanto que nas soluções NaClO/NaCl de concentrações 1,1 e 1,62 mol.L⁻¹, à temperatura de 70 °C, índices de extração de Hg de 95% e 98% foram alcançados para a amostra II. O NaCl fornece íons Cl⁻ para complexação dos íons Hg⁺². Ainda nos estudos de extração em solução NaClO/NaCl, avaliamos a influência do tempo de exposição nas porcentagens de extração. Na concentração inicial de NaClO igual a 0,41 mol.L⁻¹, o aumento no índice de extração foi de 32,5% para a amostra I, de 30,3% para a amostra II e 56% para a amostra III quando o tempo de exposição variou de 2 horas para 96 horas, demonstrando que é possível melhorar a extração sem o emprego de mais reagente ou aquecimento (que demanda energia).

Conclui-se pelos resultados obtidos com as extrações da amostra de vidro que, embora os dados de literatura mostrem que a termodessorção do Hg ligado ao vidro ocorre a temperaturas mais altas que o Hg ligado ao pó de fósforo, mediante processos de lixiviação esse Hg não é difícil de ser extraído. Isso é uma vantagem dos processos de lixiviação com relação aos processos físicos, que demandariam mais energia (temperaturas mais altas) para descontaminar pós de fósforo eventualmente misturados com vidro.

Em geral os resultados desse trabalho mostram que a composição dos resíduos de lâmpadas fluorescentes pode ser bem diferente e por isso a importância de um estudo prévio de especiação desses resíduos para se otimizar processos de descontaminação utilizando menos energia e reagentes químicos. Nesse sentido, muitos parâmetros ainda precisam ser estudados. Dentre estes parâmetros, podemos citar o uso de radiação micro-ondas, tempos de exposição e agitação maiores na extração. Estes poderão promover melhores extrações em condições mais brandas.

12- Referências Bibliográficas

ABILUMI, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE IMPORTADORES DE PRODUTOS DE ILUMINAÇÃO, disponível em <http://www.abilumi.org.br>, consultado em 10/03/2017.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 - Classificação de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, Anexo I, Listagem n.9, 1987.

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTI, R.B. & LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais, v. 5, p. 25-32, 1999.

CATONE, L.; EGREJA F.; LINHARES, L. A.; WINDMÖLLER, C.C.; YOSHIDA, M. I. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere (Oxford)*, v. 134, p. 181-191, 2015.

CHANG, T.C.; YOU, S.J.; YU, B.S.; CHEN, C.M.; CHIU, Y.C. Treating high-mercury containing lamps using full-scale thermal desorption technology. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p.967-972, 2009.

COSKUN, S.; CIVELEKOGLU, G. Recovery of Mercury from Spent Fluorescent Lamps via Oxidative Leaching and Cementation. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.226, n.6, p1-13, 2015.

DOIMEADIOS, R.M.; WASSERMAN, J.C; BERMEJO, L.F.G.; AMAROUX, D.; NEVADO, J.J.B.; DONARD, R.C. Chemical availability of Mercury in stream sediments from Amálden, Spain. *Jornal Of Environmental Monitoring*, p. 360-366, 2000.

DURÃO, W.A.J.; DE CASTRO, C. A.; WINDMÖLLER, C.C. Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps. *New York: Waste Management* v.28 (11), p2311-2319, 2008.

DURÃO, W.A.J.; WINDMÖLLER, C.C. A Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes. *Química Nova na Escola*, v.28, p15-19, 2008.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2.ed, p.86, 1997.

ESTEVEES, A. & THOMAZ, S.M. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 3 ed, p.259-281, 2011.

ESTRADA, A.J.M. Estudos de Adsorção de Mercúrio Elementar Gasoso em Solos. 2016. 105f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

IBPS, INSTITUTO BRASILEIRO DE PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL E DIREITO AMBIENTAL. Disponível em <http://www.ibps.com.br>, consultado em 01/05/2016

JANG, M.; HONG, S.M.; PARK J.K. Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps, Waste Management, v.25 (1), p5–14, 2005.

KIM, S.C; GORDON, E.B.J.; RYTUBA, J.J. Characterization and speciation of mercury bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. Science of The Total Environment, v.261, p157-168, 2000.

KU, Y.; WU, M.H. & SHEN, Y.S. Mercury removal from aqueous solutions by zinc cementation. Waste Management, V.22, n.7, p.721–p726, 2002

KUJAWSKI, W.; POSPIECH B. Processes and technologies for the recycling of spent fluorescent lamps. Polish Journal of Chemical Technology, n.16, p.80-85, 2014.

LUMIÉRE. Disponível em <http://www.revistalumiere.com.br>, consultado em 01/05/2016

MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VARELLI, E.F. & VEGLIO, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. Waste Management, v.31, p.2559–2568, 2011.

MORAIS, A.S.C.; VIEIRA, C.M.F.; RODRIGUEZ, R.J.S.; MONTEIRO, S.N; CANDIDO, VS; FERREIRA, C.L. Fluorescent Lamp Glass Waste Incorporation into Clay Ceramic: A Perfect Solution. New york: Springer, v.68, 9ed, p.2425-2434.

NEMA, NATIONAL ELECTRICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION, disponível em <https://www.nema.org>, consultado em 01/05/2016.

OZGUR, C.; COSKUN, S.; AKCILC, A.; BEYHANA, M.; ÜNCÜD, S.; CIVELEKOGLU, G. Combined oxidative leaching and electrowinning process for mercury recovery from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, V.57, p215-219, 2016.

PARK H.S; RHEE S.W. Estimation of retorted phosphor powder from spent fluorescent lamps by thermal process. *Waste Management*, V.50, p.257-p263, 2016

RAAP, N.R e GALLARDO. A. Removal of mercury bonded in residual glass from spent fluorescent lamps. *Journal of Environmental Management*, v.115, p.175-178, 2013.

RAPOSO, C.; WINDMÖLLER C.C. & DURÃO JR., WA. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *New York: Waste Management*, v.23, n.10, p.879-886, 2003.

REIS, A.T.; RODRIGUES, S.M.; DAVIDSON, C.M.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.C.; Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surround industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere*, v.80, p.1369-1377.

SHUVAEVA, O.V; GUSTAYTIS, M.A; ANOSHIN, G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Publmed*, n 621(2), p.148-154, 2008.

SILVA, A.M. Toxicologia do mercúrio no meio ambiente. São Paulo: CERED, p.26, 1988.

SIQUEIRA, G.W.; LIMA, W.N.; MENDES, A.S.; APRILE, F.M.; BRAGA, E.S.; LIMA, E.A.R. Estudo geoquímico da ocorrência de metais selecionados em sedimentos de fundo da Plataforma Continental do Rio Amazonas – Norte do Brasil, p. 237-245, 2015.

SISSINO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro: v.12, n.4, p. 515-523, 1996.

TINÔCO, A.A.P.; AZEVEDO, I.C.A.D; NATALINO, R.; MARQUES, E.A.G. Avaliação de Contaminação por Mercúrio em Descoberto, MG. Eng Sanit Ambient, v.15, n.4, p.305-314, 2010.

TRUESDALE, R.S.; BEAULIEU, S.M.& PIERSON, T.K. Management of Used Fluorescent Lamps: Preliminary Risk Assessment. Research Triangle Institute, 1993.

TUNSUN, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. Hydrometallurgy, p 91-98 e p144–145, 2014.

TWISDELL, L.G.; THOMPSON, R.J. Recovery and recycling of Hg from wastewater sludge in chlorine and alkali plant. Journal of Metal Minerals and Materials Society, v.53, n.1, p.15-17, 2001.

UNEP, UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Global Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. Geneva: EDP Sciences, 2013.

VALE, C.M.; SANTANA, G.; WINDMOELLER, C. C. Mercury Conversion Processes in Amazon Soils Evaluated by Thermodesorption Analysis. Oxford: Chemosphere, v. 65, p. 1966-1975, 2006.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. Ciclo do mercúrio no meio ambiente amazônico. Niterói: Revista Mundo e Vida, v.2, n.2, p.46-53, 2001.

WASTE MANAGEMENT GUIDE GE, disponível em <http://www.gelighting.com>, consultado em 12/03/2017.

WINDMÖLLER, C.C; DURÃO JR., W. A.; OLIVEIRA, A.; VALLE, C. M. The redox processes in Hg-contaminated soils from Descoberto (Minas Gerais, Brazil): implications for the mercury cycle. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 112, p. 201-211, 2015.

WINDMÖLLER, C.C.; SILVA, N.C.; ANDRADE, P.H.M.; MENDES, L.A.; VALLE, C.M. Use of a direct mercury analyzer for mercury speciation in different matrices without sample preparation. Analytical Methods (Print), in press, 2017. DOI: 10.1039/C6AY03041F

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria For Inorganic MERCURY. Geneva: International Programm On Chemical Safety, p118-168, 1991.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental health criteria for methyl mercury. Geneva: International Programm On Chemical Safety, p144, 1999.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Mercury: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Geneva: WHO Environmental Burden of Disease Series, n.16, 2008.