

REMOÇÃO DE MANGANÊS E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE MINA.

C.R.Gonçalves¹, A.C.Q. Ladeira¹

¹ – Tecnologia Mineral - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN

Rua Prof. Mario Werneck s/n – Campus da UFMG - Belo Horizonte/MG-Brazil

E-mail: ana.ladeira@cdtn.br; E-mail: crg@cdtn.br

RESUMO

O presente trabalho trata do estudo da adsorção de urânio e manganês em vários materiais adsorventes e trocadores iônicos. Para a seleção dos adsorventes mais adequados foi utilizado o efluente industrial da barragem de contenção de água ácida denominada Bia e pertencente ao Complexo Minerador Industrial do Planalto de Poços de Caldas - CIPC, das Indústrias Nucleares do Brasil. Foram realizados ensaios comparativos da porcentagem de remoção dos materiais, em batelada, onde o efluente Bia foi utilizado tal qual recebido (pH = 2,6) e em pH 3,9 e 5,9, ajustado com cal. Para valores de pH = 2,6 e 3,9, foi observado que a remoção do manganês foi relativamente baixa. Valores mais elevados favoreceram a remoção de manganês tanto para as resinas catiônicas como para o carvão de osso. Entretanto, os melhores resultados de extração ficaram entre 10 e 16%, considerados pouco atrativos. De forma contrária, o urânio foi fortemente removido pelas resinas aniônicas IRA901U e Dowex Marathon A. Comparando a eficiência de remoção de urânio das resinas foi possível verificar que os valores calculados de capacidade máxima de carregamento ($Q_{máx}$) tiveram uma diferença significativa. A Dowex carregou 65,4mg/g em pH 3,9, e a IRA910U 85,6mg/g, em pH =2,6. A Resina Dowex A se mostra mais eficiente em meio fortemente ácido (pH 2,6) indicando que esta resina é menos afetada pela presença dos íons competidores que a IRA910U. Além das resinas, os materiais apatita e carvão de osso ativado mostraram um desempenho satisfatório em pH 3,9 onde obtiveram-se extrações de 18% e 33%, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: urânio; manganês; adsorção, troca iônica, água ácida.

1. INTRODUÇÃO

Até por volta da segunda metade do século passado, devido a escassez de legislação ambiental específica, grande parte dos efluentes industriais ou foram descartados diretamente nos cursos d'água ou foram dispostos no solo sem levar em consideração os graves efeitos impactantes que poderiam causar. Com o decorrer dos anos, os problemas gerados deste descarte direto e da disposição aleatória foram surgindo de forma descontrolada e preocupante. Dentre os principais impactos ambientais, está a drenagem ácida de mina que, dada sua dinâmica e persistência, é considerado um dos problemas mais sérios da indústria de mineração.

A drenagem ácida ocorre quando os minerais sulfetados, dentre eles a pirita, se oxidam por exposição ao oxigênio e água, produzindo ácido sulfúrico e metais dissolvidos. Este ácido sulfúrico produzido cria um ambiente hostil, promovendo a solubilização dos metais que constituem os solos, inibindo o crescimento de plantas de cobertura, resultando na erosão do solo e a possível acidificação dos aquíferos adjacentes.

As principais fontes de drenagens ácidas são as minas a céu aberto ou subterrâneas, bacia de rejeitos, pilha do estéril e de estocagem do minério. Em vários países existem milhares de sítios já desativados ou temporariamente fechados, onde a drenagem de mina decorrente da disposição do rejeito e estéril apresenta características de acidez bastante pronunciada. No Brasil o problema de drenagem ácida de mina tem-se destacado na região carbonífera ao sul do país e no Complexo Minerador Industrial do Planalto de Poços de Caldas - CIPC, das Indústrias Nucleares do Brasil, INB. (Nascimento, 1998).

No Complexo de Poços de Caldas -CIPC, no período que compreendeu as décadas de 70 a 90, foram geradas grandes quantidades de rejeitos constituídos de minério sulfetado de baixo teor (<200ppm) e o estéril propriamente dito. Estes materiais foram dispostos em grandes áreas circunvizinhas da região mineradora, denominadas de "bota-foras". (Nascimento, 1998). Essas áreas tornaram uma fonte de drenagem ácida, contendo radionuclídeos (urânio, tório, e rádio) e elementos estáveis (manganês, zinco, fluoreto, ferro, etc) em níveis de concentração acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento direto ao ambiente. Até julho de 1996 quando a mina foi desativada, o CIPC gerou de 44.560.000m³ de rejeitos de mineração. A geração de drenagem ácida no CIPC pode chegar, na estação chuvosa, a 300m³/hora de água com pH entre 2,0 e 3,0.

O atual tratamento desta água ácida consiste na utilização de cal para a precipitação de vários metais, dentre eles o urânio e manganês. O consumo de cal hidratada é da ordem de 2000 toneladas por ano (Cipriani, 2002), sendo agravado pela presença de manganês que exige pH próximo de 11 para sua completa precipitação. Estima-se que anualmente são depositadas na bacia de rejeitos do CIPC, além de outros precipitados metálicos, cerca de 20 a 30 toneladas de U₃O₈, na forma de diuranato de cálcio, resultantes deste tratamento das águas. Este procedimento tem causado sobrecarga de poluentes químicos e radioativos no repositório que não foi projetado para receber esse volume adicional de lama. A disposição deste precipitado, contendo urânio e outros metais tóxicos, se enquadra no enfoque de análise de riscos, visto que esse precipitado sofre intemperismo na bacia, podendo se redissolver com possibilidade de vazamento para o ambiente e/ou contaminação de aquíferos (Nascimento et al., 2004).

Atualmente, para minimizar os impactos ambientais da mineração e das operações de processamento mineral, as indústrias estão propondo novas tecnologias direcionadas para efluentes e rejeitos produzidos tanto no presente, como em operações passadas. Dentre estas tecnologias estão os processos de adsorção/troca iônica. Vários estudos foram apresentados relatando a adsorção de metais pesados em diferentes substratos. A eliminação de substâncias tóxicas pode ser obtida através do uso de substratos sintéticos ou substratos naturais (Fendorf et al., 1997; Foster et al., 1998; Manning et al., 1998; Diniz, et al., 2000). Alguns estudos com substratos naturais (Voigt e Brantley, 1996; Foster et al., 1998; Ladeira e Ciminelli, 1998) indicaram que determinados constituintes dos solos são os principais responsáveis pela retenção de metais em uma forma relativamente imóvel. A remoção de metais traços através da utilização de resinas é também uma opção comprovadamente eficaz. A aplicação da troca iônica em processos hidrometalúrgicos traz muitas vantagens na etapa de concentração de metais, uma vez que permite a recuperação de íons em soluções muito diluídas, onde operações de precipitação, extração com solventes ou evaporação seriam desfavoráveis (Ladeira e Moraes, 2005). Portanto, o estudo de recuperação de urânio e remoção de manganês pelo método de adsorção/troca iônica utilizando materiais adsorventes, dentre eles resina e carvão ativado, se justifica plenamente pois, reduzirá o impacto ambiental provocado na bacia de rejeitos do CIPC. Além da redução do impacto ambiental, outra vantagem é a recuperação do urânio, de significativo valor econômico, que poderá abater os gastos com o sistema de tratamento. No caso da remoção do manganês haveria também uma redução drástica no consumo de cal e, conseqüentemente, a geração de lama seria minimizada.

Desta forma, o objetivo inicial deste trabalho é recuperar o urânio e remover o manganês presente na água ácida do CIPC. Para tal foram realizados ensaios de adsorção com materiais diversos, adsorventes naturais, sintéticos e trocadores iônicos e selecionados aqueles de maior capacidade adsorptiva. Nesta etapa foram realizados ensaios em valores de pH que variaram de 2,6 a 5,9. Posteriormente, foram obtidas curvas de adsorção para os materiais selecionados, mais especificamente as resinas. O tratamento da água ácida visou também a adequação destas aos níveis máximos de contaminantes exigidos por lei.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Amostra

Inicialmente foram coletadas amostras líquidas em 4 pontos de drenagem ácida no CIPC e uma amostra do efluente após o tratamento por precipitação com cal. Estas amostras foram conduzidas ao laboratório de Tecnologia Mineral do CDTN/CNEN onde foram previamente caracterizadas quimicamente por análises via úmida e estocadas. A amostra utilizada nos ensaios de adsorção corresponde aquela de maior teor de urânio e manganês, selecionada entre as 4 primeiras, sendo proveniente da barragem de contenção denominada BIA.

2.2 Ensaios de adsorção

Para a escolha do melhor trocador iônico/adsorvente foram realizados ensaios em batelada para a retenção de U e Mn presente na solução BIA, utilizando vários materiais de acordo com a disponibilidade dos fornecedores, diversificação do tipo de estrutura e força básica do grupo funcional das resinas. Para estes ensaios a massa de material adsorvente variou de 0,075g a 0,300g e o volume de solução utilizado foi de 200mL para adsorção do Mn e 500mL para o urânio. Ensaios distintos foram realizados para a obtenção dos pontos das curvas de adsorção dos materiais selecionados. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers vedados, agitados em shaker a 140rpm, pH entre 2,6 e 5,9, temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) por 24 horas. Ao final de cada experimento as amostras foram imediatamente filtradas. Nos filtrados foram analisadas as concentrações das espécies de interesse a fim de determinar a capacidade de adsorção para U e Mn. As concentrações de urânio foram determinadas por ativação neutrônica no Reator Triga/CDTN e o teor de manganês no espectrômetro de absorção atômica GBC_932AA. A quantidade máxima de urânio e manganês removido pelos adsorventes ($Q_{\text{max}} = \text{mg/g}$ de adsorvente) foram calculadas a partir do ajuste da equação de Langmuir (Ladeira e Moraes, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos efluentes gerados na região.

As amostras das quatro fontes de águas ácidas de Poços de Caldas/MG foram caracterizadas quimicamente e os resultados estão apresentados na tabela I.

Tabela I. Análise química de amostras de águas ácidas do CIPC, Indústrias Nucleares do Brasil, INB.

Amostra	U mg/L	Th mg/L	Mn mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Al mg/L	F mg/L	Zn mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Fe mg/L	SiO ₂ mg/L	PO ₄ ³⁻ mg/L	pH
Bia	15	<1	173,0	158,0	8,90	170,4	110,0	41,0	2070	9,00	57,0	<10	2,65
BNF	11	<1	147,0	80,0	5,80	169,0	160,0	56,5	1350	1,20	42,0	<10	3,05
Mina	7	<1	130,0	295,0	13,3	72,0	150,0	40,0	1960	1,00	61,0	<10	3,09
Barra	<1	<1	38,0	196,0	6,73	5,2	10,0	20,5	230	<1	27,0	<10	3,84
Limite legal*	0,02	###	1,0	###	###	###	10,0	5,0	###	15	###	###	6 a 9

* Valores máximos permitidos segundo Resolução CONAMA 357/2005 para Emissão de Efluentes líquidos e águas doces – classe 3; ### significa que não existe limite máximo para descarte.

Como pode ser observado pela tabela I todos os elementos, os quais a norma prevê um limite de descarte, estão fora dos padrões de lançamento. A concentração de urânio nas diferentes amostras variou entre 1 a 15mg/L, e o teor de manganês variou na ordem de 38 a 173mg/L. O limite previsto para estes elementos é de 0,02mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente. No processo atual de precipitação do CIPC, o urânio é removido juntamente com os outros metais formando uma lama alcalina rica neste elemento. No caso deste estudo a sua recuperação é interessante por apresentar um desafio tecnológico com potencial de retorno financeiro. O teor de Mn se encontra muito acima do valor limite para emissão em corpos de água. Normalmente, o teor típico de Mn em águas ácidas varia de 5 a 10mg/L, mas valores como o dos efluentes gerados no CIPC não são incomuns (Trindade et. al, 2004). Há também

nestas águas alguns íons que competem pelos sítios dos adsorventes como é o caso do flúor e sulfato que competem com o urânio, e do zinco e cálcio que competem com o manganês. Pode-se notar que as soluções são comprovadamente diluídas, e o tratamento do efluente por troca iônica/adsorção torna-se bastante adequado.

3.2 Seleção dos adsorventes

Para a seleção dos adsorventes foram utilizados os efluentes industriais da barragem de contenção Bia tal qual recebido (pH = 2,6) e este mesmo efluente em pH 3,9 e 5,9 ajustado com cal. Os teores de urânio, manganês e sulfato para as soluções após ajuste do pH estão apresentados na tabela II.

Tabela II: Teores de U, Mn e SO_4^{2-} dos efluentes utilizados.

Amostra	U (mg/L)	Mn (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Efluente Bia pH=2,6	12	170	2070
Efluente Bia pH=3,9	12	170	1900
Efluente Bia pH=5,9	<1	155	1740

No efluente BIA em pH 2,6 o urânio está na forma do complexo aniônico denominado sulfato de uranila $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{+}$. A medida que se eleva o pH com hidróxido de cálcio este precipita na forma de diuranato de cálcio juntamente com outros hidróxidos metálicos. Como pode ser observado pela tabela II em pH 5,9 já não existe mais urânio em solução. De acordo com Nascimento (1998), que avaliou a precipitação do ferro e urânio neste mesmo efluente através da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, até o pH = 3,9, o ferro é precipitado e o urânio permanece em solução. Entretanto, acima deste pH o urânio começa a precipitar sendo que em pH = 4,6 aproximadamente 50% do mesmo estará precipitado. A recuperação de urânio, portanto, deverá ser realizada em pH < 4,0. Após a precipitação o sulfato decresce ligeiramente, passando de 2070mg/L para 1740mg/L. Como o sulfato é uma espécie aniônica este pode ser adsorvido pela resina, competindo com o urânio e diminuindo a carga de urânio removida do efluente. A redução do teor de sulfato de 2070g/L para 1900g/L, ainda que tenha sido baixa, poderá ser significativa no carregamento de urânio pelas resinas.

Até o presente momento foram testados os seguintes materiais adsorventes: Catalisador de craqueamento da indústria Petrolífera; Gibbsita calcinada; Carvão ativado de osso; Carvão ativado vegetal; Vermiculita; Apatita. Resíduo de forno elétrico e Resinas de troca iônica. Os resultados obtidos para a remoção de urânio e manganês dos testes realizados encontram-se na tabela III.

Tabela III: Ensaio em batelada para remoção de Urânio e Manganês.

Amostra	Efluente em pH = 2,6		Efluente em pH = 3,9		Efluente em pH = 5,9
	Remoção U (%)	Remoção Mn (%)	Remoção U (%)	Remoção Mn (%)	Remoção Mn (%)
Catalisador de craqueamento da indústria Petrolífera	12	05	12	05	05
Gibbsita calcinada granulada	10	05	00	00	05
Carvão ativado de osso	-----	-----	33	00	11
Carvão ativado vegetal	20	05	00	00	00
Vermiculita	00	00	00	00	00
Apatita	10	00	18	07	00
Resíduo de forno elétrico	00	00	00	10	05
Resina IRA910U	99	00	99	00	00
Resina IR120	15	07	15	14	16
Resina Marathon Dowex A	99	00	99	00	00
Resina Marathon Dowex C	00	00	00	05	13

Os resultados mostram que as resinas aniônicas de base forte, IRA910U e Marathon Dowex A, removeram com eficiência todo urânio presente no efluente Bia em pH 2,6 e pH 3,9. Valores de pH superiores a 3,9 não foram estudados pois este é o limite máximo de pH para precipitação do urânio. A porcentagem de remoção de urânio ficou em torno de 100%. Nos experimentos de adsorção com carvão de osso ativado as amostras apresentaram instabilidade química em soluções de pH=2,6. Notou-se uma leve decomposição do carvão perante o meio ácido provavelmente devido a solubilização do fosfato de cálcio presente na estrutura do carvão, o que elevou o pH e precipitou o urânio. Este fato inviabilizou por completo a utilização do carvão de osso em pH = 2,6. Entretanto ensaios com o carvão de osso em pH 3,9 mostrou uma significativa remoção de urânio (33%) seguida da apatita com 18% e do catalisador de craqueamento da indústria Petrolífera com 12% de extração. A gibbsita em pH 2,6 extraiu 10% do urânio e o carvão vegetal 20%. Portanto, pode-se dizer que com exceção das resinas catiônicas, da vermiculita e do resíduo de forno elétrico todos os outros materiais são potencialmente adsorventes de urânio., sendo as resinas comprovadamente os mais eficientes.

Foi observado que a remoção de manganês em pH entre 2,6 é extremamente pequena para os materiais em estudo. A medida que o pH se eleva tem-se um aumento na remoção deste metal. As maiores porcentagens de extração em torno de 13 a 16% foram obtidas em pH 5,9 utilizando as resinas catiônicas DOWEX C e IR 120. A utilização do resíduo de forno elétrico e carvão de osso promoveu próximo de 10% de remoção do manganês. Estes são dados preliminares, utilizados apenas como indicativo da performance do adsorvente e necessitam de uma melhor avaliação através da definição da capacidade máxima de carregamento de cada material. Segundo resultados obtidos por Menezes et. al. (2004), a remoção eficiente do manganês ocorre após o pH 8,5-9 onde as espécies hidrolisadas predominam. Estas espécies são provavelmente as de maior capacidade de adsorção e remoção por troca iônica. Para o manganês apenas os adsorventes carvão de osso e resíduo de forno elétrico merecem uma avaliação mais detalhada. Novas resinas devem ser avaliadas.

3.3 Curvas de adsorção de urânio em resinas aniônicas de base forte.

Os dados obtidos nos ensaios com a Resina IRA 910U e Dowex Marathon A foram tratados matematicamente para obtenção dos gráficos de carregamento de urânio. Observando a Figura 1 é possível verificar que a Resina IRA 910U apresentou uma boa seletividade para o urânio e um carregamento significativo. O valor de Q_{max} , calculado a partir do ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, foi de 85,6mg de U/g em pH 2,6 e em pH 3,9 devido a não obtenção do patamar não foi possível calcular o $Q_{máx}$. A menor capacidade apresentada em pH=2,6 se deve provavelmente a presença de uma maior quantidade de ions competidores, dentre eles o sulfato, ferro e o flúor. Entretanto, a utilização do efluente em pH natural para a remoção de urânio é uma opção mais atrativa já que não haverá o risco da cooprecipitação deste juntamente com a lama formada com o ajuste de pH.

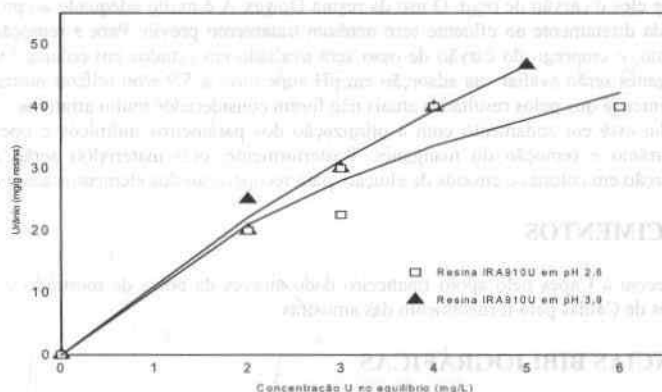


Figura 1 – Curva de adsorção para o urânio utilizando-se a Resina IRA910U e solução Bia em pH 2,6 e 3,9; Temperatura = 25°C.

A figura 2 mostra os dados obtidos com os ensaios com a Resina Dowex Marathon A. Esta resina também apresentou uma boa seletividade e carregamento elevado para o urânio. O valor de Q_{max} para o urânio foi de 65,4mg/g para experimento realizado em pH 3,9 e em pH 2,6 não foi possível obter o Q_{max} , pois não houve a formação do patamar.

Comparando a eficiência das duas resinas é possível verificar que os valores de Q_{max} destas, apesar de elevados, tiveram uma diferença relevante. Porém, ao contrário da IRA910, a resina Dowex A aparenta ser mais eficiente em meio fortemente ácido (pH 2,6). Nota-se pela figura 2, que o carregamento de urânio em pH 2,6 ainda é crescente o que indica que esta resina é menos afetada pela presença dos íons competidores que a IRA910U. Ensaios em coluna com as duas resinas estão sendo conduzidos para comprovação dos resultados.

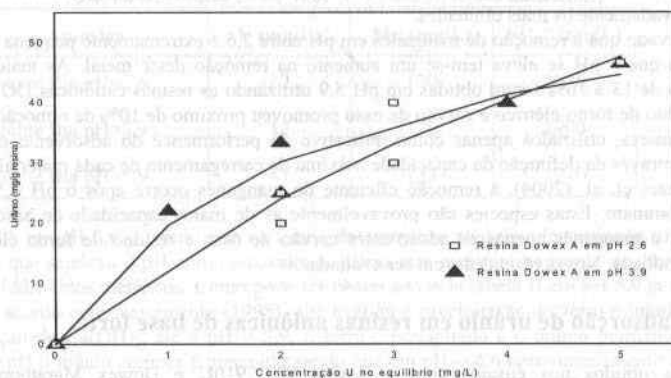


Figura 2 – Curva de adsorção para o Urânio utilizando-se a Resina Dowex A e solução Bia em pH 2,6 e 3,9; Temperatura = 25°C.

4. CONCLUSÕES

O estudo revelou a possibilidade de recuperar o urânio pelo processo de troca iônica e utilização de outros adsorventes dentre eles o carvão de osso. O uso da resina Dowex A é muito adequado ao processo já que a mesma poderá ser aplicada diretamente ao efluente sem nenhum tratamento prévio. Para a remoção de manganês, assim como para o urânio, o emprego do carvão de osso será avaliado em estudos em coluna. Outras alternativas para remoção do manganês serão avaliadas em pH superiores a 5,9 e/ou utilizar outros adsorventes e outras resinas de troca iônica já que pelos resultados atuais não foram considerados muito atrativos.

O trabalho está em andamento com a otimização dos parâmetros químicos e operacionais para melhor recuperação do urânio e remoção do manganês. Posteriormente, o(s) material(s) serão avaliados em ensaios contínuos de adsorção em colunas e ensaios de eluição, para recuperação dos elementos adsorvidos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes pelo apoio financeiro dado através da bolsa de mestrado e ao Complexo Mineral Industrial de Poços de Caldas pelo fornecimento das amostras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cipriani, M. (2002). Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio. Tese de doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.
- Diniz, C.V.; Doyle, F.M.; Martins, A.H. (2000). Uptake of Heavy Metals by Chelating Resins from Acidic Manganese Chloride Solutions, *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 17, No. 4, pp. 217-222.
- Fendorf, S.; Eick, M.J.; Grossl, P.; Sparks, D.L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 315-320.

- Foster, A.L.; Brown, G.E.; Parks, G.A. (1998). X-ray absorption fine-structure spectroscopy study of photocatalyzed, heterogeneous As(III) oxidation on kaolin and anatase. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1444-1452.
- Ladeira A.C.Q.; Morais C.A. (2005). Effect of ammonium, carbonate and fluoride concentration on the uranium recovery by resins. *Radichimica Acta*, Vol. 93 p.1-3.
- Ladeira, A. C.; Ciminelli, V.S.T. (1998). Arsenic Immobilization by Adsorption on Clay Minerals. In: Meunier F. (ed.), *Fundamentals of Adsorption*, 6, France, Elsevier, 515-520.
- Manning B. A.; Fendorf S. E.; Goldberg S. (1998). Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopy evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2383-2387.
- Menezes, C.T.B.; Leal, L.S. F^o; Santo, E.L.; Rubio, J. (2004). Tratamento de drenagem ácida de mina: experiência da Carbonífera Metropolitana. Florianópolis, SC, XXENTMME p. 599-607.
- Nascimento, M. R..L. (1998). Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica. Dissertação de Mestrado, DQ/UFSC p.08-12.
- Nascimento, M.R.L.; Fatibello; O. F^o; Teixeira, L.A. (2004). Recovery of uranium form acid mine drainage waters by ion exchange. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.* 25 p.129-142.
- Trindade, R. B. E.; Soares, P. S. M.; Rizzo; A. C. L. (2004). Remoção de manganês residual contido em efluentes aquosos de mineração. Florianópolis, SC, XXENTMME p. 617-623.
- Voigt, D.E.; Brantley, S.L. (1996). Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Applied Geo.*, 11, 633-643.