

REMOÇÃO DE MANGANÊS PRESENTE EM EFLUENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA UTILIZANDO-SE CARVÃO DE OSSO BOVINO

Dalila Chaves Sicupira¹, Sônia Denise Ferreira Rocha², Adriana Silva França³, Ana Cláudia Queiroz Ladeira⁴ e Marcelo Borges Mansur¹

¹ Dept. Eng. Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, MG

² Dept. Eng. Minas, UFMG, Belo Horizonte, MG

³ Dept. Eng. Mecânica, UFMG, Belo Horizonte, MG

⁴ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN, Belo Horizonte, MG

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a potencialidade da utilização de carvão de osso no tratamento de efluentes de drenagem ácida de mina (DAM) contendo manganês como principal contaminante. Em Minas Gerais, efluentes contendo elevadas concentrações de manganês (em torno de 100mg/L), além de outros contaminantes como urânio, ferro, etc., são gerados no Complexo Industrial de Mineração de Poços de Caldas, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil, INB. O tratamento atual destas águas ácidas (pH em torno de 2,7) consiste na precipitação de metais com cal, entretanto, para garantir a total remoção do manganês é preciso que o pH do efluente seja elevado para aproximadamente 11. Isto faz com que o consumo de cal seja elevado (~350 ton/mês) e o volume de lama gerado significativo. O presente estudo envolveu a caracterização do carvão de osso, além da análise de variáveis operacionais importantes que influenciam a cinética e o equilíbrio da remoção de manganês contidos em efluentes de DAM. Com a utilização de carvão de osso foi possível remover até 70% do manganês presente no efluente de DAM estudado, sem a necessidade de elevar o pH para valores acima de 10. A remoção de manganês em pH próximo da neutralidade reduz em até 50% o volume de precipitado gerado no tratamento desse efluente. Ensaios visando a otimização das principais variáveis operacionais encontra-se em andamento, tanto em batelada quanto em colunas, com o propósito de se obter concentrações de manganês no efluente tratado que satisfaçam a legislação ambiental em vigor (1mg/L de manganês).

PALAVRAS-CHAVE: carvão de osso, manganês, drenagem ácida de mina.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais impactos ambientais da mineração, aquele associado com a contaminação das águas pela drenagem ácida de mina (DAM) é provavelmente um dos mais significativos. Em Minas Gerais, tal problema ocorre no Complexo Industrial de Mineração de Poços de Caldas (CIPC), pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil, INB. Essa área se tornou uma fonte de DAM que contém radionuclídeos (urânio) e elementos estáveis (manganês, ferro, etc) com elevados níveis de concentração. O tratamento atual destas águas ácidas (pH em torno de 2,7) consiste na precipitação dos metais com cal, entretanto, para garantir a total remoção do manganês é preciso que o pH do efluente seja elevado para aproximadamente 11, o que faz com que o consumo de cal seja elevado (~350 ton/mês) e o volume de lama gerado significativo (Gonçalves, 2006). Portanto, novas tecnologias são necessárias para minimizar os impactos ambientais da mineração que constituem desafios ao desenvolvimento sustentável. Dentre as tecnologias possíveis de serem empregadas, o processo de adsorção de metais tem sido bastante investigado, porém pouca atenção tem sido direcionada para a remoção de manganês (Soto *et al.*, 2005; Bosco *et al.*, 2005).

O carvão de osso tem sido amplamente utilizado na descoloração de açúcar de cana e de beterraba e, em menor extensão, para o desfluoretação de água potável. Este material é produzido pela pirólise ou calcinação de ossos de animais esmagados, sob condições controladas. O carvão de osso é um adsorvente misto composto basicamente de fosfato tricálcico, carbono e carbonato de cálcio (Guedes *et al.*, 2007). Este material tem sido utilizado também na remoção de metais (Choy *et al.*, 2004; Pan *et al.*, 2009), no entanto estudos sobre o uso deste material na remoção de manganês não foram encontrados na literatura. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade do uso de carvão de osso no tratamento da DAM contendo manganês, a fim de atingir os níveis exigidos pela legislação brasileira para lançamento direto no meio ambiente (CONAMA, 2005), que limita o total de Mn dissolvido no efluente em 1mg/L.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e instrumentação

O carvão de osso foi fornecido pela Bonechar do Brasil Ltda e o efluente de DAM pelas Indústrias Nucleares do Brasil, INB. Espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - ICP/AES (Perkin Elmer OPTIMA 7300DV) foi utilizado para determinar a concentração de manganês. Microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM-6360LV) e Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (THERMO NORAN, modelo Quest) foram utilizados para analisar a morfologia superficial e a composição química do carvão de osso. Análises de difração de raios-X - DRX foram realizadas utilizando-se um difratômetro PANalytical X'Pert APD. Espectros de FTIR foram registrados utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000. A área superficial do carvão foi obtida utilizando-se um BET Quantachrome modelo Nova 1000.

2.2. Ensaios cinéticos para a adsorção de manganês

A cinética de adsorção do manganês foi estudada mediante ensaios em batelada realizados a temperatura constante (25°C) e com monitoramento da quantidade de manganês adsorvida com o tempo. Foram utilizados 400mL de efluente contendo 110mg/L de manganês. O pH do efluente foi inicialmente ajustado para 5,5 utilizando-se suspensão de Ca(OH)₂ a 30%p/p para promover a precipitação dos outros metais presentes e posteriormente o efluente foi filtrado. A massa de carvão de osso (2g) foi colocada em cada erlenmeyer. A mistura foi agitada magneticamente por 48 horas até atingir o equilíbrio, a uma velocidade de 150rpm. Amostras (1mL) coletadas em determinados tempos foram diluídas e filtradas antes de serem analisadas por ICP-AES. A influência da relação sólido-líquido foi estudada usando diferentes massas (1, 2 e 3g). Os estudos de adsorção também foram realizados com partículas de tamanho diferentes (20-35, 100-150 e <270 mesh) para determinar seu efeito na remoção de manganês.

2.2. Ensaios de equilíbrio para a adsorção de manganês

Os ensaios para a obtenção das isotermas de adsorção de manganês foram realizados em erlenmeyer de 250mL. Alíquotas de 100mL de efluente (concentrações iniciais de Mn variando entre 10-60mg/L) foram colocadas em contato com o carvão de osso (0,25g). As misturas foram agitadas a 150rpm e a temperatura ambiente (25°C), utilizando um shaker com controlador de temperatura. Após 48 horas de agitação, a solução foi filtrada e o filtrado foi analisado para determinar a concentração residual de metal, usando ICP-AES. O efeito do pH inicial foi estudado (pH 5,0 e 6,5) para determinar o pH inicial mais adequado ao tratamento do efluente. Ensaios a 10°C e 40°C foram realizados para determinar o efeito da temperatura.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do carvão de osso

O carvão de osso possui uma área superficial de 119m²/g e é composto principalmente de carbonato-hidroxiapatita (Ca₃(PO₄)₂(OH,CO₃)) como pode ser visto no difratograma mostrado na Figura 1.

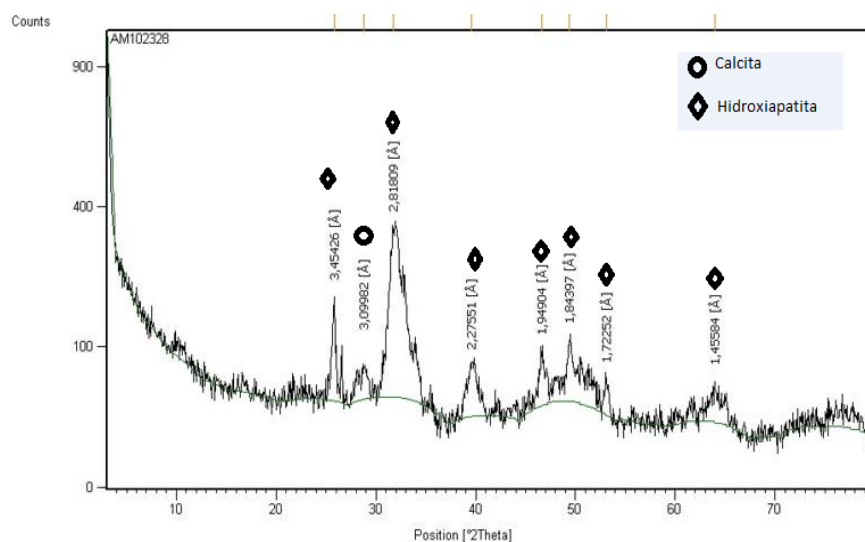


Figura 1: Difratograma de raios-X para o carvão de osso.

O espectro de FTIR para o carvão de osso (Figura 2) apresenta as bandas vibracionais características do grupo fosfato (1035cm⁻¹) e do grupo carbonato (1457cm⁻¹), evidenciando a presença desses grupos corroborando a análise de difração de raios-X.

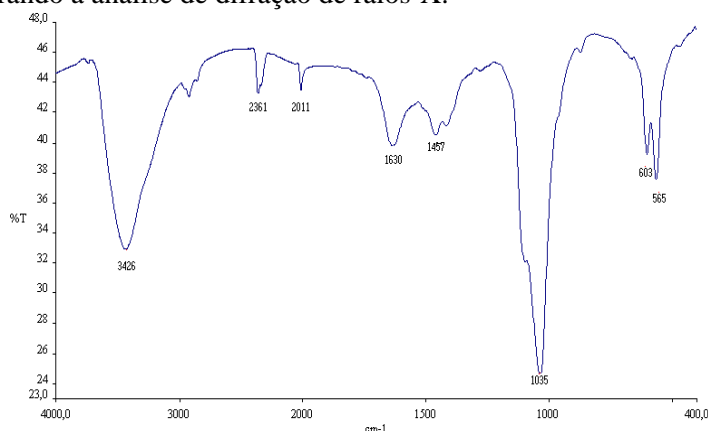


Figura 2: Espectro de FTIR para carvão de osso utilizando pastilhas de KBr.

A identificação das espécies químicas na superfície do carvão antes do carregamento (Figura 3a e 3b) evidencia a presença significativa de cálcio e fósforo, conforme esperado. Após o processo de adsorção (Figura 3c e 3d) pode-se verificar a presença de manganês além de outros metais sugerindo assim que tais metais estão presentes na superfície do carvão.

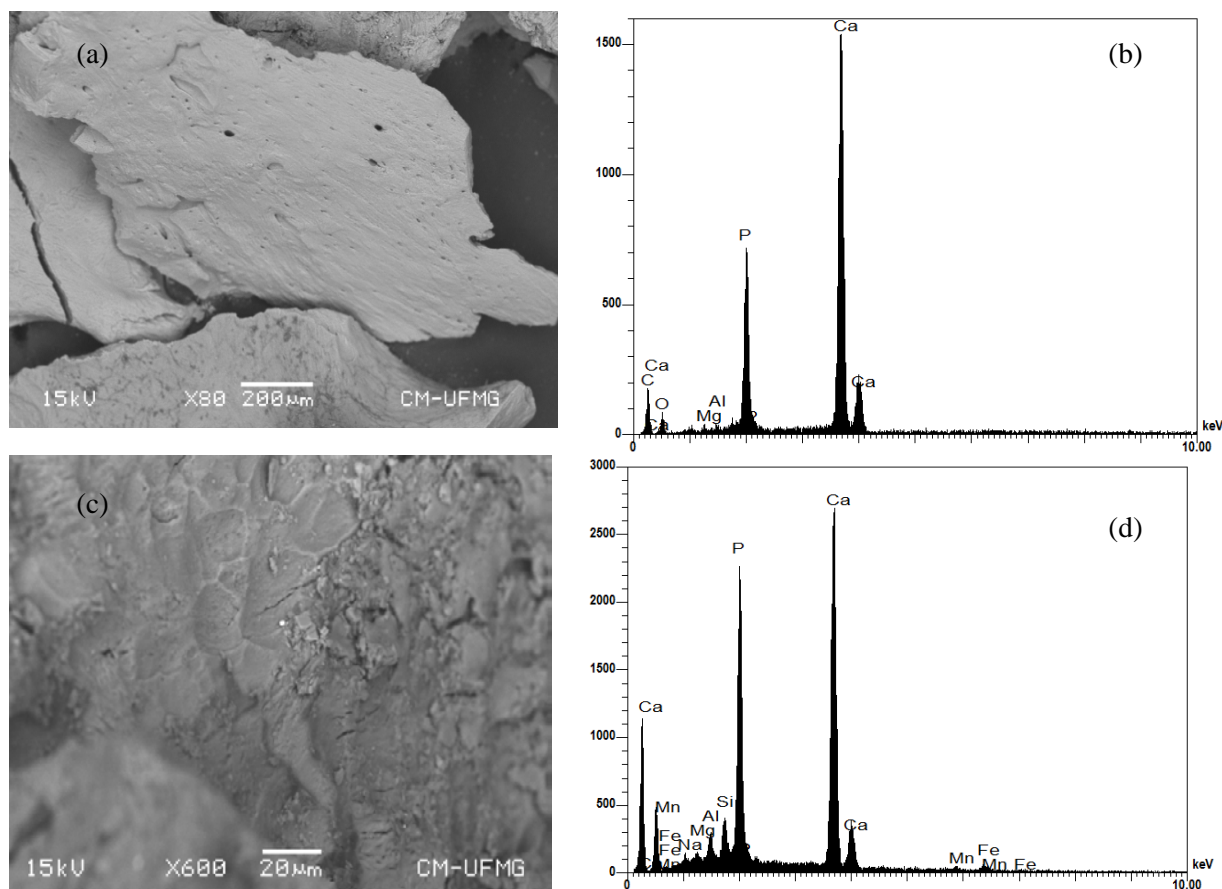


Figura 3: Carvão de osso antes (a e b) e após contato com licor de DAM (c e d): Microscopia eletrônica de varredura (a e c); composição por EDS (b e d).

3.2. Cinética de remoção de manganês presente em DAM em carvão de osso

Os dados experimentais obtidos neste trabalho referentes à taxa de adsorção de manganês q_t foi ajustada à equação linearizada da cinética de pseudo-segunda-ordem dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (1)$$

em que k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem. A capacidade de adsorção de equilíbrio, q_e , e a constante de segunda ordem, k_2 , foram determinadas experimentalmente a partir da inclinação e da interseção de t/q_t versus t (Ho, 2006). O modelo de pseudo-primeira ordem mostrou-se inadequado à reprodução dos dados obtidos.

Com relação ao efeito da massa de carvão na cinética de adsorção de manganês, os resultados mostrados na Figura 4 revelam que a porcentagem de remoção aumenta com o aumento da massa de

carvão, como esperado, porém o valor de q_{\max} é menor devido à relação líquido/sólido. O maior valor de q_{\max} foi obtido para a massa de 1g, como mostrado na Tabela I.

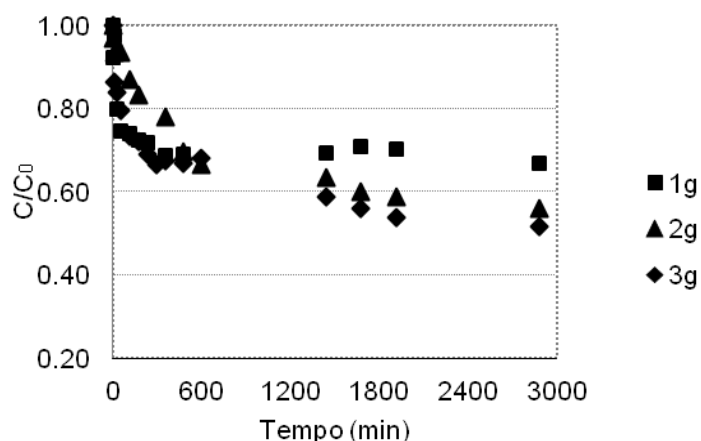


Figura 4: Efeito da relação sólido-líquido na cinética de adsorção de manganês de DAM.

Tabela I- Parâmetros do modelo de pseudo-segunda-ordem para efeito da relação sólido-líquido.

Massa (g)	q_{\max} (mg/g)	$K \times 10^3$ ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
1	14	1,6	0,99
2	10	0,4	0,98
3	7,1	0,1	0,99

Para o efeito da granulometria, os resultados obtidos (vide Figura 5) mostram que para a faixa granulométrica <270 mesh a remoção de manganês é mais efetiva, com remoções de aproximadamente 60% de manganês. O valor de q_{\max} é maior provavelmente devido a uma maior área superficial para esta faixa granulométrica.

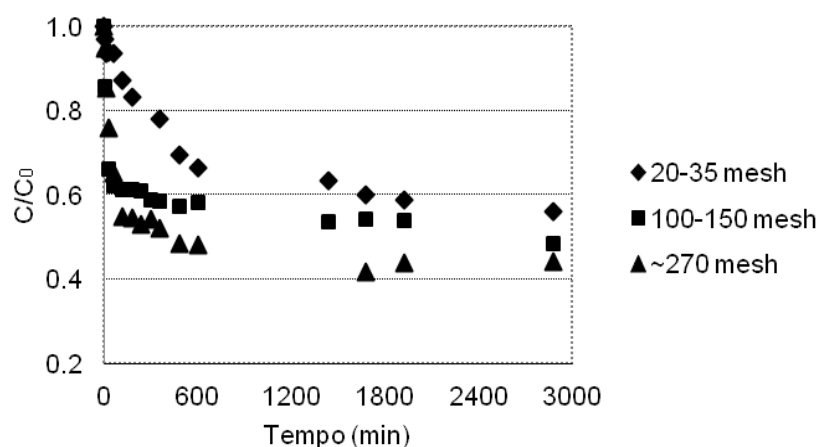


Figura 5: Efeito da granulometria na cinética de adsorção.

Tabela II- Parâmetros do modelo de pseudo-segunda-ordem para efeito da granulometria.

Granulometria (mesh)	q_{\max} (mg/g)	$K \times 10^3$ (mg g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
20-35	10	0,4	0,98
100-150	10	0,2	0,99
~270	13	0,2	0,99

3.3. Equilíbrio de adsorção de manganês presente em DAM em carvão de osso

A isoterma de adsorção de Langmuir, baseada na equação de Gibbs e que assume a adsorção em monocamadas na superfície do adsorvente, mostrou-se adequada à reprodução dos dados experimentais de adsorção de manganês contidos em efluentes de DAM. Basicamente, a equação da isoterma de Langmuir tem a seguinte forma hiperbólica:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

em que q_e (mg.g⁻¹) é a capacidade de adsorção, em equilíbrio, q_m (mg.g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção teórica, b (L.mg⁻¹) representa a constante de Langmuir, e C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do adsorvato em equilíbrio (Annadurai *et al.*, 2008).

Com relação ao efeito do pH inicial do efluente, observa-se, com base nos resultados mostrados na Tabela III, que para um pH inicial de 6,5 a remoção de manganês foi mais efetiva. Testes preliminares mostraram que pH de 7-7,5 seria a faixa de pH ideal para a adsorção de manganês. Para pH inicial 6,5 foi verificado um aumento de pH do efluente para 7,4 devido à dissolução de calcita (CaCO₃) presente no carvão de osso e para pH inicial 5,0 foi verificado um aumento de pH para 5,7. Com isso pode-se dizer que, para a relação sólido-líquido utilizada nesse experimento, pH inicial 6,5 apresenta um maior valor de q_{\max} para a adsorção de manganês.

Tabela III- Parâmetros da equação de Langmuir para efeito do pH.

pH inicial	q_{\max} (mg/g)	$b \times 10^3$ (L/mol)	R ²
5,0	14	43	0,98
6,5	22	47	0,99

Com relação ao efeito da temperatura, verifica-se, com base nos resultados mostrados na Tabela IV, que a temperatura de 25°C é a melhor temperatura de trabalho para a remoção de manganês. A temperatura de 40°C apresentou a menor porcentagem de remoção de manganês.

Tabela IV- Parâmetros da equação de Langmuir para efeito da temperatura.

Temperatura (°C)	q_{\max} (mg/g)	$b \times 10^3$ (L/mol)	R ²
10	20	59	0,99
25	22	47	0,99
40	19	96	0,99

4. CONCLUSÕES

Foi observado nos testes cinéticos que, quanto menor a granulometria, maior o valor de q_{\max} obtido. E para uma mesma faixa granulométrica, quanto maior a relação sólido-líquido, maior a porcentagem de manganês removida, porém o valor de q_{\max} obtido foi menor.

No caso das isotermas de adsorção, conclui-se que a temperatura de 25°C é a condição mais favorável de temperatura para a adsorção de manganês em carvão de osso. Os resultados obtidos para a remoção de manganês mostraram também a importância do pH nesse processo. No caso do pH inicial igual 6,5, remoções de até 70% foram alcançadas, enquanto que em pH inicial igual a 5,0 a porcentagem de remoção foi inferior a 50%.

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que com a utilização de carvão de osso foi possível remover até 70% do manganês presente no efluente de DAM, sem a necessidade de elevar o pH para valores acima de 10 como é o procedimento atualmente utilizado no Complexo Industrial de Mineração de Poços de Caldas, das Indústrias Nucleares do Brasil, INB. A remoção de manganês em pH próximo da neutralidade reduz em até 50% o volume de precipitado gerado no tratamento desse efluente. O estudo para a otimização das principais variáveis operacionais encontra-se em andamento, tanto em batelada quanto em colunas, com o propósito de se obter concentrações de manganês no efluente tratado que satisfaçam a legislação ambiental em vigor (CONAMA n.º 357/2005).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG, assim como do CNPq, CAPES e INCT Acqua: Instituto Nacional de Ciência e tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Annadurai, G.; Ling, L.Y.; Lee, J.F. Adsorption of reactive dye from solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 337-346, 2008.

Bosco, S.M.D.; Jimenez, R.S.; Carvalho, W.A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 424-431, 2005.

Choy, K.K.H.; Ko, D.C.K.; Cheung, C.W.; Porter, J.F.; Mckay, G. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 284-295, 2004.

Conselho nacional do meio ambiente. Resolução CONAMA n.º 357/2005: Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005.

Gonçalves, C. R. Remoção de manganês e recuperação de urânio presentes em águas ácidas de mina. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2006.

Guedes, T.S.; Mansur, M.B.; Rocha, S.D.F.R. A perspective of bone char use in the treatment of industrial liquid effluents containing heavy metals. In: XXI ENTMMME, Ouro Preto - MG, 2007.

Ho, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, p. 681-689, 2006.

Pan, X.; Wang, J.; Zhang, D. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, v. 249, p. 609-614, 2009.

Soto, O.A.J.; Torem, M.L.; Trindade, R.B.E. Palygorskite as a sorbent in the removal of manganese(II) from water mine effluents. In: XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rio de Janeiro - RJ, 2005.