

APLICAÇÃO DE OZÔNIO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA NA INB/CALDAS

João Paulo Barolli¹
Maurício de Almeida Ribeiro¹
Elídio Angiolleto²
Francisco Biazinil^{3,4,5}
Márcio Martins^{3,4,5}
Samy Menasce^{3,4,5}
Frederico de Almeida Lage Filho^{3,4,5}

Resumo

Ozônio, alótropo do oxigênio, é encontrado na estratosfera e possui alto poder oxidante. Sua decomposição é espontânea e os radicais livres gerados apresentam potencial de oxidação elevado. Seu uso no tratamento de drenagem ácida de mina é emergente no Brasil e encontra-se em fase piloto nas Indústrias Nucleares do Brasil S.A. em parceria com a empresa Brasil Ozônio, a Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências e Universidade do Extremo Sul Catarinense, financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Neste contexto, ozônio como agente oxidante trata eficazmente a drenagem ácida de mina nas águas captadas nos bota-foras, caracterizadas por pH ácido, alta concentração de manganês e ferro, entre outros metais. A aplicação de ozônio foi realizada em reatores acoplados a sistemas hidráulicos de recirculação por meio de bombas centrífugas em unidades projetadas em função da vazão de água de alimentação. O processo de otimização envolveu a variação da vazão de entrada de O₂, vazão de alimentação de água, concentração de O₃, recirculação da mistura água/O₃ e tempo de residência. Concentrações remanescentes de ferro, manganês, zinco, lantânio e cério foram monitoradas por ICP-OES após cada tratamento e comparadas com amostras de alimentação. A concentração inicial de manganês contida nas amostras variou de 20 até 89 mg/L. Após o tratamento com O₃, a concentração final de Mn total encontrada ficou abaixo de 1,0 mg/L, abaixo do limite permitido pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina; Manganês; Ozônio.

OZONE APPLICATION FOR MANGANESE REMOVAL FROM ACID MINE DRAINAGE INB / CALDAS

Abstract

Ozone, allotrope of oxygen is found in the stratosphere and has high oxidizing activity and disinfection action. Its reduction to molecular oxygen is spontaneous and has high potential. The use of ozone in the treatment of acid mine drainage is emerging in Brazil and is found under the pilot phase in the Nuclear Industries of Brazil in partnership with BrasilOzônio company, Foundation Park of High Technology Iperó Region and adjacencies and University of Extremo Sul Catarinense, funded by the National Bank of Economic and Social Development. In this context, ozone as an oxidizing agent treats effectively acid mine drainage from waste rock piles, characterized by acidic pH, high concentration of manganese and iron, among other metals. Ozone application was performed in reactors coupled with recirculation systems by means of centrifugal pumps in a treatment system designed according to the feed water flow. The optimization process involved the variation of the input O₂ flow, feed water flow rate O₃ concentration, recirculation of the mixture water/O₃ and residence

¹Unidade de Tratamento de Minérios – UTM, Indústrias Nucleares do Brasil S.A, Caldas, MG, Brasil.

E-mail: joabarolli@inb.gov.br

²Laboratório de Processos e Materiais Avançados, Instituto de Engenharia e Tecnologia, Universidade do Extremo Sul Catarinense – iParque/UNESC, Criciúma, SC, Brasil.

³BrasilOzônio Indústria e Comércio de Equipamento Ltda, Universidade de São Paulo – USP, Butantã, SP, Brasil.

⁴Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia – CIETEC, Butantã, SP, Brasil.

⁵Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo – USP, Butantã, SP, Brasil.



time. The remaining concentrations of iron, manganese, zinc, lanthanum and cerium were monitored by ICP-OES after each treatment and compared with control conditions. The initial concentration of manganese in the samples ranged from 20 to 89 mg/L. After ozone treatment the final total manganese concentration was below 1.0 mg/L, thus below the limit allowed by the CONAMA Resolution 430/2011, which establishes limits for effluent discharge standards and conditions.

Keywords: Acid mine drainage; Manganese; Ozone.

I INTRODUÇÃO

A Unidade de Tratamento de Minérios em Caldas - MG, pertencente ao Complexo Minerário-Industrial do Planalto de Poços de Caldas - CIPC, foi o primeiro empreendimento de lavra e processamento de minério de urânio a céu aberto no Brasil. A usina foi projetada para uma produção anual de DUA - $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (Diuranato de amônio) de 500 toneladas em equivalente de U_3O_8 . A lavra de minério de urânio teve início em 1977 e a operação da usina foi encerrada em 1995 por inviabilidade econômica. Neste período foram produzidos em torno de 1.200 toneladas de U_3O_8 .

Hoje, a INB está empenhada no descomissionamento da unidade e participa do desenvolvimento de um projeto para tal propósito, apoiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) com recursos do Fundo Tecnológico (Funtec), destinados à Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências (Fundação Pátria) e que tem como Instituição Tecnológica a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e como empresa interveniente a Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

Este projeto contempla atividades de pesquisa e desenvolvimento tecnológico e a construção e operação de uma planta piloto para descontaminar as águas superficiais oriundas de drenagem ácida de mina. A vazão a tratar é da ordem de 400 m³/h, na unidade de tratamento de minérios das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), em Caldas (MG). O tratamento será por meio da injeção de ozônio para oxidação dos metais pesados, que serão retirados para posterior reaproveitamento. No sítio internet do BNDES pode-se encontrar uma publicação resumo sobre o projeto [1].

O objetivo deste trabalho foi estudar e otimizar a injeção de ozônio em águas oriundas de drenagem ácida para remoção de ferro e manganês e entender os efeitos e influências de parâmetros de processo utilizados para determinação da eficiência de oxidação, dentro do contexto das necessidades de descontaminação das águas marginais provenientes da Barragem de Rejeitos da INB.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), as reservas de água potável no mundo tendem a diminuir até 40% nos próximos 50 anos. Além disso, a falta de chuvas na região sudeste do Brasil e as enchentes provocadas por excesso de chuvas localizadas nas regiões norte e sul potencializam o agravamento da qualidade das águas próprias para consumo [2].

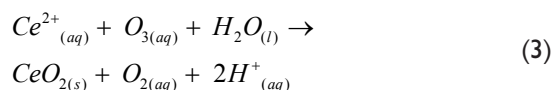
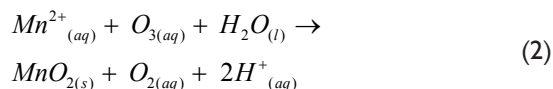
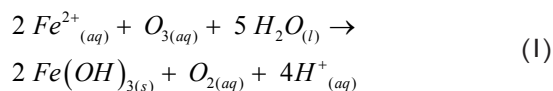
Compostos à base de cloro, de grande uso no tratamento da água, são utilizados objetivando o controle de microrganismos patogênicos e/ou a oxidação de espécies

químicas [3]. A presença de íons em baixos estados de oxidação, Fe^{2+} e Mn^{2+} por exemplo, implicam em potenciais impactos ambientais quando não há tratamento adequado, e em ambiente ácido o oxigênio molecular não é capaz de oxidá-los. O controle da formação de trihalometanos, subproduto indesejado gerado no processo de desinfecção quando o cloro é empregado, acrescenta riscos potenciais à saúde pública [4].

A presença de metais solúveis em águas oriundas de DAM na Unidade de Tratamento de Minérios, no Complexo Caldas e suas implicações impactantes no ambiente, é documentada por relatórios técnicos produzidos pela INB e por institutos de ensino e pesquisa em parceria com a INB. O sistema de tratamento para remoção de manganês dissolvido em águas ácidas oriundas de drenagem de mina envolve frequentemente métodos como precipitação na forma de hidróxidos, de alto custo operacional e implicando em adição de produto químico com toxicidade.

Ozônio, alótropo triatômico do oxigênio, é encontrado na estratosfera e possui alto poder oxidante e de desinfecção e não é uma fonte intrínseca de poluição. Sua redução para oxigênio molecular é espontânea e possui elevado potencial de oxidação: $E_0 \approx 2,1 \text{ V}$, sendo que o radical livre hidroxila, o melhor agente oxidante originado do ozônio molecular, apresenta potencial de 2,7 V [5, 6].

A remoção de íons ferro e manganês dos efluentes utilizando ozônio consiste na oxidação direta dos metais solúveis para estados de oxidação insolúveis em água. Por exemplo, íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ce^{2+} são facilmente oxidados, gerando sólidos inertes, de acordo com as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

A planta piloto foi composta por dois *containers*, sendo o primeiro responsável pela concentração e purificação de oxigênio em alto teor e o segundo responsável pela produção

de ozônio, contendo geradores BRO3 com capacidade total de produção de cerca de 1,5 kg/h de O_3 . O sistema de geração de ozônio utiliza o Efeito Corona.

As injeções de ozônio foram realizadas em reatores com auxílio de injetores Venturis e bombas de recirculação. A configuração inicial dos reatores pode ser observada na Figura 1. Para cada linha estão acoplados três reatores em série onde, em cada caso, é injetada quantidade controlada de ozônio.

Os reatores são acoplados a sistemas hidráulicos de recirculação auxiliados por bombas centrífugas projetadas em função da vazão média de alimentação. Durante o estudo as vazões de alimentação dos reatores foram variadas entre 300 L/h e 3000 L/h. As variáveis de processo estudadas foram:

- vazão de oxigênio, $Q(O_2)$, (L/min);
- concentração de ozônio, $[O_3]$, (g/Nm³);
- vazão de alimentação da água ácida Q_{Al} , (L/h);
- produção em fluxo de massa de O_3 , g/h.

A matéria prima do processo de ozonização é o ar atmosférico que passa por um separador/concentrador de oxigênio, de modo a fornecê-lo na geração com uma pureza de cerca de 95%. Esse oxigênio concentrado passa por placas com elevada tensão, onde se aplica uma descarga elétrica que transforma o oxigênio em ozônio. O tempo de meia-vida do ozônio é de aproximadamente sete minutos. Além do

consumo nas reações, há ainda uma auto-decomposição do ozônio para oxigênio.

Amostras de água foram coletadas ao longo do desenvolvimento do processo de otimização e foram determinadas as concentrações de ferro, manganês, zinco, lantânio e cério, presentes na fração aquosa das amostras [7]. Amostras de água de alimentação (branco) também foram submetidas às mesmas análises e utilizadas como parâmetro para avaliar a eficiência do processo. Os métodos de análises utilizados são métodos de rotina, utilizando espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

O monitoramento das concentrações de ferro, manganês, zinco, lantânio e cério contidos nas fases solúvel foram realizados a partir da amostragem em cada reator, concomitantemente a simulações de diferentes condições operacionais para o propósito de otimização e posterior escalonamento e inserção desse novo processo na INB - Caldas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de injeção de ozônio foram realizados em reatores acoplados entre si a sistemas hidráulicos de recirculação, auxiliados por bombas centrífugas em unidades projetadas em função da vazão de água de alimentação. O processo de otimização foi desenvolvido a partir da variação da vazão de entrada de O_2 (L/min) na geração de ozônio, vazão de alimentação de água a ser tratada com

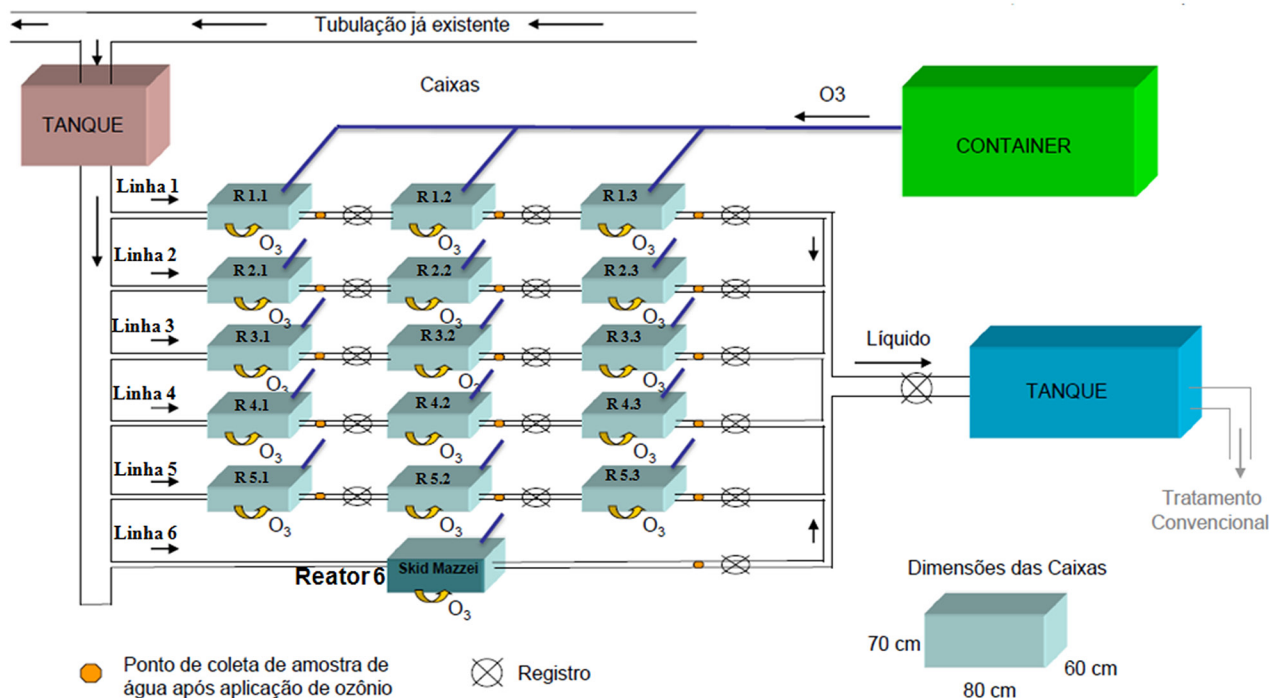


Figura 1. Esquema hidráulico de aplicação de ozônio em água ácida da INB.

ozônio (L/h), concentração de O_3 (g/Nm^3) gerada “*in situ*”, recirculação da mistura água/ $O_{3(aq)}$ e tempo de contato.

As vazões de O_2 utilizadas variaram de 8 até 32 L/min, que resultaram na variação exponencial da concentração e produção mássica de ozônio (vide Figura 2). O ponto de inflexão encontrado em 16 L/min pode ser considerado como ponto ótimo de geração e transferência de O_3 para os sistemas testados.

As concentrações remanescentes de ferro, manganês, zinco, lantânio e cério foram monitoradas por ICP-OES após cada tratamento e comparadas com as amostras obtidas na alimentação do sistema de tratamento. A concentração inicial de manganês variou de 20 até 89 mg/L nos ensaios realizados e a eficiência de remoção atingiu 99%. A concentração total de manganês sob condições otimizadas ficou abaixo de 1,0 mg/L, respeitando-se o limite permitido pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes [8].

Os comportamentos do ferro, manganês, zinco, lantânio e cério na presença de ozônio foram estudados variando-se a concentração de ozônio. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. A concentração de manganês variou proporcionalmente à injeção de ozônio, conforme ilustrado na Figura 3, em cada linha de reatores sequenciais.

As vazões foram escolhidas com base em avaliações preliminares, que delimitavam a produção de ozônio. Os dados representados foram obtidos a partir da média de três ensaios realizados para cada vazão de O_2 na alimentação do gerador de ozônio.

Na Figura 3 pode-se observar concentrações de manganês total encontradas ao longo do processo de injeção de ozônio em diferentes vazões e concentrações de ozônio aplicadas durante a etapa de otimização.

A Tabela 1 mostra, para cada metal de interesse, o valor médio na entrada e saída do tratamento durante a etapa de otimização. A concentração de ozônio aplicada variou de 55,8 a 109,4 g/h, a vazão de alimentação variou de 300 a 3000 L/h e a produção de ozônio variou de 56 a 78 g/Nm^3 .

No processo de ozonização os metais solúveis em seus estados de oxidação mais baixos, Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ce^{2+} , são oxidados em espécies insolúveis em água sob a forma de óxidos e hidróxidos contendo Fe^{3+} , Mn^{4+} e Ce^{4+} . Além disso, outros íons monitorados (Zn^{2+} , La^{3+}) também precipitam, em menor proporção, devido à formação de complexos metálicos de baixa solubilidade em água e/ou por co-precipitação. O resíduo sólido gerado teve sua composição percentual identificada para a matriz estudada e pode-se constatar que cerca de 70% do material sólido gerado são óxidos de manganês (IV), provavelmente o mais estável pirolusita (MnO_2). O pH do efluente após o processo de ozonização, cerca de aproximadamente 3,0, é corrigido para atender a resolução CONAMA 430/2011 (5,0-9,0) usando quantidades inferiores às utilizadas sem o processo de ozonização em estudo [8].

Pelo fato das amostras estudadas conterem baixo teor de ferro, não foi possível demonstrar a eficiência da oxidação deste elemento (Equação 1) quando presente em

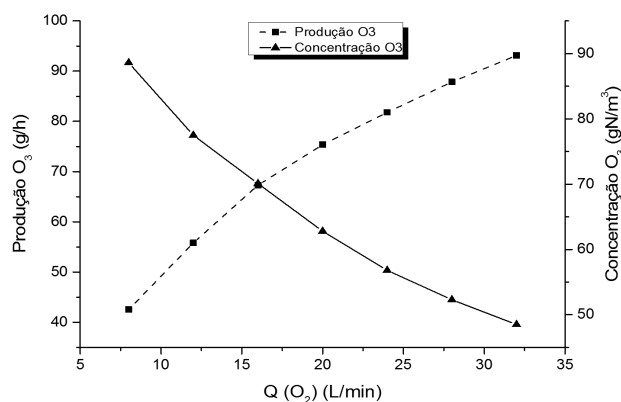


Figura 2. Geração de ozônio a partir da tecnologia BrasilOzônio. Variação de vazão de O_2 (L/min) e concentração (g/Nm^3) e produção mássica (g/h) de O_3 (Reatores BRO3®).

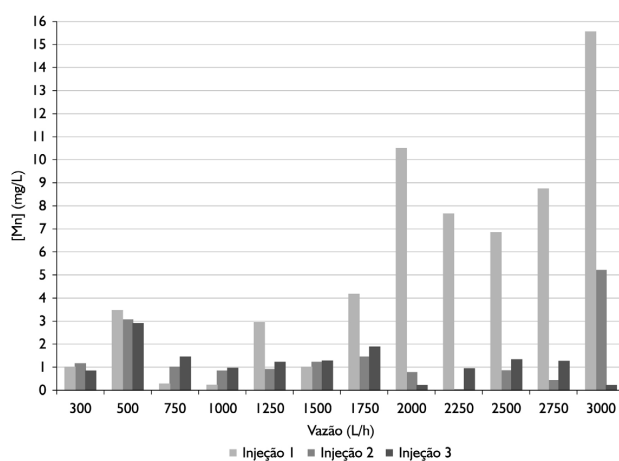


Figura 3. Concentração de manganês nas saídas dos reatores sequenciais em função da vazão.

Tabela 1. Resultados otimizados após tratamentos

Metal solúvel	Média na Alimentação (mg/L)	Média na Saída do tratamento (mg/L)
[Mn]	24,24	0,47
[Fe]	0,20	0,15
[Zn]	0,50	0,37
[La]	2,36	1,48
[Ce]	0,45	0,12

altas concentrações. Porém, estudos em escala de bancada comprovaram sua eficiência de oxidação e consequente precipitação no meio reacional e, consequentemente, a potencialidade de remoção de ferro do efluente.

4 CONCLUSÃO

Ozônio como agente oxidante aplicado de forma adequada, em reatores adequados e sob condições otimizadas de operação é eficiente para remoção de ferro

e manganês em suas formas iônicas solúveis e assim trata eficazmente a drenagem ácida de mina nas águas captadas dos bota-foras, caracterizadas por pH ácido, alta concentração de manganês e ferro, entre outros elementos terras raras. A concentração inicial de manganês contida nas amostras variou de 20 até 89 mg/L. Após o tratamento com O₃, a concentração final de Mn total encontrada ficou abaixo de 1,0 mg/L, abaixo do limite permitido pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes [8].

Agradecimentos

Às Indústrias Nucleares do Brasil pelo empenho demonstrado em todas as fases do Projeto e pela cessão da infraestrutura; à BrasilOzônio pelo apoio tecnológico fundamental para o Projeto; ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social pelo financiamento da Pesquisa; à Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências (Fundação Pátria) pelo gerenciamento do Projeto BNDES; e finalmente mas não menos importante, ao colaboradores do IPEN e UNESCO e consultores associados por toda a dedicação.

REFERÊNCIAS

- 1 Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico Social. BNDES apoia com R\$ 9,6 milhões projeto para tratar solos e água contaminados por metais pesados em MG. Rio de Janeiro: BNDS, 2014 [acesso em 5 fev. 2012]. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Sala_de_Imprensa/Noticias/2013/Todas/20130111_ozonio.html.
- 2 Organização das Nações Unidas – ONU. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos. Água para um Mundo Sustentável: sumário executivo. Perugia: ONU, 2015 [acesso em 5 fev. 2015]. Disponível em: http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf
- 3 Meyer ST. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. Caderno de Saúde Pública. 1994;10(1):99-110.
- 4 Bernardo L, Dantas ADB. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. 1565 p. 2v.
- 5 Tewalt SJ, Sato M, Dulang FT, Neuzil SG, Kolker A, Dennen KO. Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters. In: National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation; 2005 June 19-23. Breckinridge CO: ASMR, 2005.
- 6 Mahmoud A, Freire RS. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. Quimica Nova. 2007;30(1):198-205. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000100032>.
- 7 Methods S. Standard methods for the examination of water and wastewater. Canada: AWWA, 1998.
- 8 Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. 2011 Maio 16; 9 p. [acesso em 18 de julho de 2014]. Disponível em: http://www.legislacao.mutua.com.br/pdf/diversos_normativos/conama/2011_CONAMA_RES_430.pdf

Recebido em: 19 Ago. 2015

Aceito em: 29 Set. 2015