



APLICAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL PARA SEPARAÇÃO DE METAIS EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE URÂNIO

Mariana de O. Reis¹, Helena E. L. Palmieri², Wagner de Souza², Ricardo Geraldo de Sousa³, Adriana de S. M. Batista^{1,4}

¹Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

⁴Departamento de Anatomia e Imagem, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil
mor_reis@hotmail.com; help@cdtn.br; wagner@cdtn.br; sousarg@deq.ufmg.br;
adriananuclear@yahoo.com.br

Palavras-Chave: Adsorvente vulcânico, Radionuclídeo, Remediação de ambientes

RESUMO

A adsorção é um método largamente utilizado para descontaminação de ambientes e separação seletiva de elementos químicos. Para esse fim, deve-se buscar por materiais que estejam de acordo com os objetivos da aplicação que se almeja. Para tratamento de efluentes líquidos contendo radionuclídeos este é um método particularmente interessante, e rochas vulcânicas tem demonstrado potencial na adsorção de urânio. Desse modo, estudou-se o uso de um adsorvente rochoso proveniente de região vulcânica no Japão, denominado HR, para adsorção de metais presentes em água de drenagem ácida de mina (DAM) da Unidade de Descomissionamento de Caldas (UDC). O objetivo desse trabalho foi correlacionar a variação na concentração de HR adicionado a águas de DAM (BIA e BNF) com os resultados de concentração pós teste de diversos metais pré-selecionados (alumínio, cálcio, manganês, estrôncio, zinco, magnésio, lantânio, cério, tório, cobalto e urânio) presentes nessas soluções, determinados via ICP-AES e ICP-MS. Assim, o adsorvente foi colocado em contato com as soluções de DAM (utilizou-se 3 concentrações diferentes de HR: 0,0020 g.mL⁻¹; 0,0035 g.mL⁻¹ e 0,0050 g.mL⁻¹) por 24h, e depois as amostras foram filtradas para realizar as medições de concentração resultantes. Os testes mostraram que o material adsorvente apresenta alta capacidade higroscópica, e pela análise por ICP foi observado elevado potencial de adsorção para diferentes elementos, inclusive para urânio, variando o teor de remoção de acordo com as concentrações de HR utilizadas neste trabalho. Propôs-se 0,0035 g.mL⁻¹ como concentração ótima de adsorvente para a máxima retirada de metais nos casos analisados, atingindo acima de 65% para Al, Mn e Zn e quase 100% para La, Ce, Th, Co e U. Portanto, foi possível verificar que o material utilizado é uma excelente alternativa a ser aplicada na remoção de radionuclídeos, podendo ser viável a associação a um material complementar para limpeza prévia da solução, de forma a não saturar HR com os altos teores de elementos de interesse secundário presentes na solução.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo de tratamento de água largamente utilizado devido às suas vantagens em relação a outras técnicas, como baixo custo, disponibilidade, fácil operação, eficiência e efetividade, sendo adequada para a remoção de baixas concentrações de poluentes [1]. Dentre esses poluentes, os metais são uma classe especialmente preocupante devido às crescentes atividades industriais, e podem ser tóxicos a depender de sua concentração, sendo importante o tratamento adequado de efluentes para garantir o descarte da água em níveis permitidos pela legislação [2]. Para tanto, o método de adsorção pode ser um aliado, e envolve a separação desse contaminante de uma fase e sua acumulação em outra superfície [1].



Diferentes materiais podem ser usados como adsorventes, e os minerais como argilas e zeólitas naturais são uma excelente opção devido ao baixo custo associado à elevada disponibilidade, com composição química diferente a depender do seu local de obtenção [2]. Além disso, pesquisas vem demonstrando que esses materiais apresentam alta capacidade adsorvente, possibilitando a remoção de metais pesados contidos em drenagem ácida de mina [3].

A drenagem ácida de mina (DAM) consiste em uma água residual fortemente ácida e rica em altas concentrações de sulfatos de metais ferrosos e não ferrosos dissolvidos, e sais, que se não tratada pode contaminar cursos de água prejudicando os seres vivos. Sua principal causa é a oxidação de minerais de sulfeto como resultado da exposição desses minerais ao oxigênio, água e microrganismos, que apesar de ser um processo natural é intensificado pelas atividades de mineração, principalmente após cessarem-se as operações na mina [3].

Neste trabalho objetivou-se estudar a influência da quantidade adicionada de um adsorvente natural de origem vulcânica (HR) na remoção de metais (Al, Ca, Mn, Sr, Zn, Mg, La, Ce, Th, Co e U) presentes em dois diferentes fluidos de drenagem ácida de mina, identificando a quantidade necessária de material para maximizar a retirada de contaminantes inorgânicos.

2. METODOLOGIA

O adsorvente natural utilizado neste experimento, denominado HR, consiste em um material rochoso proveniente de região vulcânica japonesa, e foi cedido pela IQR – Indústria Química.

A coleta das águas de drenagem ácida de mina (DAM) foi realizada na Unidade de Descomissionamento de Poços de Caldas (UDC), Minas Gerais/Brasil, em duas bacias de drenagem distintas – BIA e BNF - que percolam duas diferentes pilhas de estéril.

O adsorvente, usado tal como recebido, foi pesado em balança analítica, em quantidades de forma a preparar três concentrações de HR na água de teste:

A: 2,0 g.L⁻¹; B: 3,5 g.L⁻¹ e C: 5,0 g.L⁻¹, procedimento feito em duplicata para cada concentração, e para cada um dos dois fluidos de DAM.

Amostras em duplicata usando água destilada como fluido de referência também foram preparadas, na concentração D: 4,0 g.L⁻¹.

Os frascos *erlenmeyer* contendo o adsorvente e o fluido permaneceram sob agitação por um período de 24h em *shaker* de bancada (Banho *Dubnoff*, Nova Ética), à temperatura ambiente (25°C).

Em seguida, o material foi filtrado à vácuo em papel filtro e em filtro de membrana 0,45 µm para que o líquido remanescente pudesse ser analisado por espectroscopia, análise essa feita no Serviço de Análise e Meio Ambiente – SEAMA, CDTN. Determinou-se as concentrações de alumínio, cálcio, manganês, estrôncio, zinco e magnésio via ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica) em espectrômetro da SPECTRO Analytical Instruments, e lantânio, cério, tório, cobalto e urânio via ICP-MS (Espectrometria de Massa) em espectrômetro modelo ELAN DRC-e com amostrador automático AS – 10 –Perkin Elmer SCIEX.

Os valores de pH das soluções iniciais – BIA, BNF e H20 – foram medidos, bem como das soluções obtidas após filtração, utilizando pHmetro Micronal B474.



3. RESULTADOS

Os resultados de concentração obtidos por meio das análises via ICP-AES e ICP-MS para os elementos de interesse, conforme descrito na metodologia, estão apresentados nas tabelas Tab. 1 e Tab. 2, respectivamente.

Tab. 1. Resultados da média das concentrações de diversos elementos em amostras de água da UDC antes e após teste com adsorvente HR, e branco analítico, via ICP-AES.

Amostra	Concentração [mg.L ⁻¹]					
	Al	Ca	Mn	Sr	Zn	Mg
BIA	134 ± 13	119 ± 12	82 ± 8	2,8 ± 0,3	13 ± 1	6,9 ± 0,7
BNF	115 ± 12	78 ± 8	74 ± 7	1,7 ± 0,2	11 ± 1	6,1 ± 0,6
H₂O	< 0,10	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,10
HR BIA A	44 ± 6	126 ± 18	72 ± 10	2,3 ± 0,3	9 ± 1	9 ± 1
HR BIA B	22 ± 3	57 ± 8	28 ± 4	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	6,5 ± 0,9
HR BIA C	24 ± 3	31 ± 4	12 ± 1	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1	3,5 ± 0,5
HR BNF A	40 ± 6	59 ± 8	44 ± 6	1,2 ± 0,1	3,0 ± 0,4	6,7 ± 0,9
HR BNF B	32 ± 4	22 ± 3	11 ± 1	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	3,0 ± 0,4
HR BNF C	40 ± 6	27 ± 4	15 ± 3	0,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3	2,2 ± 0,3
HR H₂O D	0,5 ± 0,1	7 ± 1	< 0,10	< 0,10	< 0,20	0,9 ± 0,1

Tab. 2. Resultados da média das concentrações de diversos elementos em amostras de água da UDC antes e após teste com adsorvente HR, e branco analítico, via ICP-MS.

Amostra	Concentração [µg.L ⁻¹]				
	La (139)	Ce (140)	Th (232)	Co (59)	U(238)
BIA	40800 ± 4080	32258 ± 3226	80 ± 8	5502 ± 550	3172 ± 317
BNF	35210 ± 3521	26759 ± 2676	71 ± 7	5477 ± 548	3311 ± 331
H₂O	4,3 ± 0,4	0,69 ± 0,07	0,57 ± 0,06	0,55 ± 0,06	< 0,2
HR BIA A	629 ± 89	313 ± 44	1,4 ± 0,2	67 ± 9	3,1 ± 0,5
HR BIA B	263 ± 45	243 ± 42	6 ± 1	85 ± 12	75 ± 15
HR BIA C	3374 ± 477	3034 ± 429	40 ± 6	72 ± 10	784 ± 111
HR BNF A	32 ± 5	20 ± 3	1 ± 1	52 ± 7	10 ± 1
HR BNF B	3431 ± 497	2788 ± 403	38 ± 5	40 ± 6	757 ± 107
HR BNF C	12294 ± 1741	9617 ± 1362	64 ± 9	46 ± 7	1352 ± 191
HR H₂O D	7 ± 1	6,0 ± 0,8	0,7 ± 0,1	3,3 ± 0,5	2,5 ± 0,3

A partir dos valores de concentração expostos em Tab. 1 e Tab. 2, os fluidos de DAM apresentam concentrações medidas próximas para a maioria dos elementos analisados, sendo a principal diferença observada para o teor de cálcio, superior em BIA (119 ± 12) do que em BNF (78 ± 8).

Conforme pode ser analisado a partir dos dados na Tab. 1, os valores de concentração dos elementos nas águas de drenagem ácida diminuem após os testes. Esse comportamento indica que houve adsorção de Al, Ca, Mn, Sr, Zn e Mg por HR durante o experimento, com as maiores diferenças observadas no percentual adsorvido para os elementos Al, Mn, Zn e Sr, que puderam ser removidos em proporção superior a 70 %. Para ambos os fluidos de DAM – BIA e BNF -,



nota-se que a concentração ótima de adsorvente adicionado dentre os testes realizados está em torno de $3,5 \text{ g.L}^{-1}$, considerando a retirada de todos os elementos. Isso porque ocorre uma diferença considerável do percentual adsorvido comparando-se as concentrações A e B, o mesmo não ocorrendo ao se comparar B com C, que apresentam valores mais próximos de concentração dos elementos ao final do teste, o que pode ser melhor visualizado ao observar a Fig. 1.

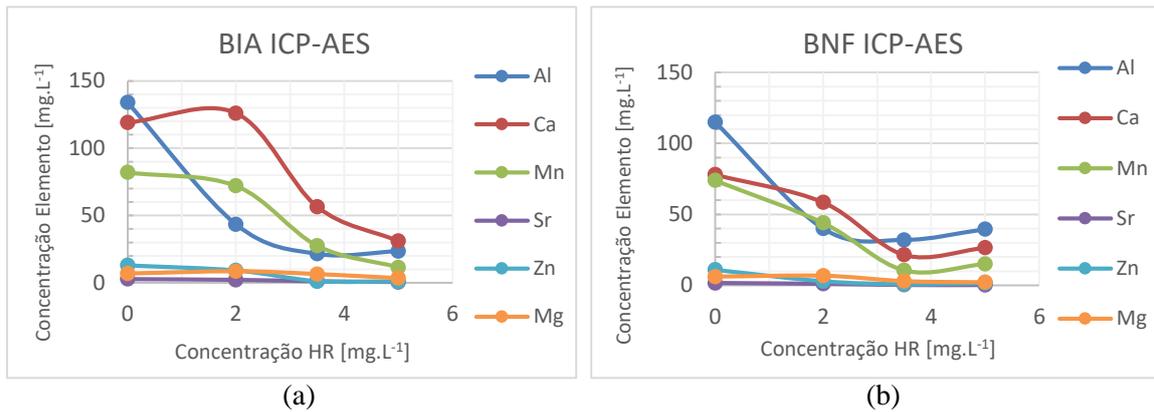


Fig. 1. Concentração dos elementos determinada por ICP-AES para teste em (a) BIA e (b) BNF.

Para a concentração B de HR ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$) foi observado que acima de 65 % da concentração inicial dos elementos Al, Mn e Zn já havia sido removida para ambos os fluidos, como pode ser acompanhado na Fig. 2.

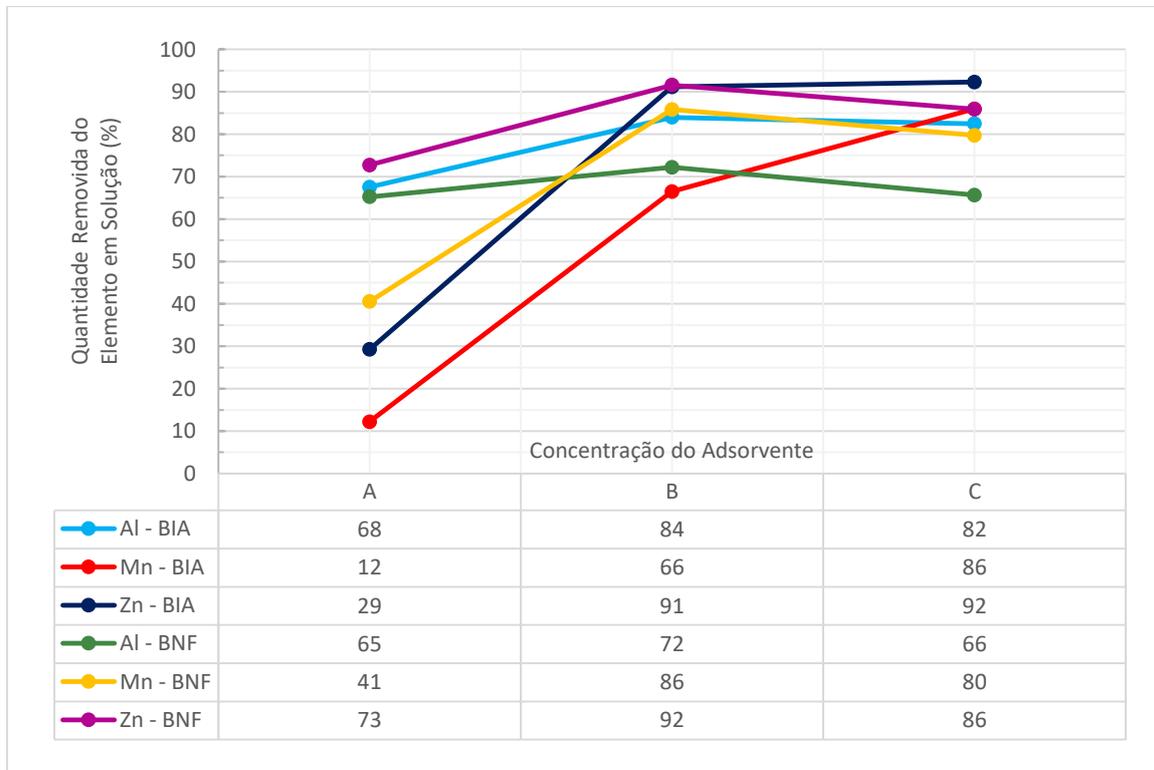


Fig. 2. Percentual dos elementos Al, Mn e Zn removidos das soluções BIA e BNF para as três concentrações de HR testadas.



A partir da Tab. 2 nota-se que a menor concentração testada de HR, 2,0 g.L⁻¹, já é o suficiente para a retirada de praticamente todos os elementos analisados por ICP-MS. Neste ponto é importante destacar que a concentração dos elementos analisados por ICP-AES e ICP-MS difere em grandeza de mg.L⁻¹ para µg.L⁻¹, nesta ordem; assim, a sensibilidade fornecida pela segunda técnica permite a identificação de pequenas quantidades dos elementos, da ordem de 1000 vezes menor, como observado.

Durante os testes de adsorção observou-se que o material HR é altamente higroscópico, o que é coerente com a origem do material, de região vulcânica, podendo conter elevada quantidade de sílica. Sabendo disso, o comportamento observado na Tab. 2 de aparente diminuição da eficiência de HR na retirada dos elementos conforme adição de maior concentração de adsorvente, pode ser justificada pelo impacto da retenção de água em HR, o que não é observado na Tab.1 devido à ordem de grandeza das concentrações analisadas, como mencionado.

Os valores de pH médio das soluções após passarem por filtração e retirada do adsorvente, bem como das soluções iniciais antes da adição de HR são apresentados na Tab. 3.

Tab. 3. Valores de pH determinados para as soluções analisadas.

Amostra	pH
BIA	3,43
BNF	3,85
H2O	6,09
HR BIA A	4,64
HR BIA B	5,37
HR BIA C	5,62
HR BNF A	5,35
HR BNF B	5,68
HR BNF C	5,97
HR H2O D	7,63

*A incerteza de medição associada aos valores de pH está em 0,001.

Em Tab. 3 pode ser observado que o pH aumenta após o experimento para todas as amostras, passando de 3,43 para 5,37 em BIA, e 3,85 para 5,68 em BNF, após teste com 2,0 g.L⁻¹ de HR. Esse é um resultado benéfico visto que a elevada acidez da solução de DAM inicial é um problema a ser tratado.

Com o intuito de realizar uma remoção seletiva de metais de difícil retirada da solução, utilizando adsorvente HR, pode ser proposto um tratamento combinado com outros materiais, o que justificaria a associação de tratamentos visando maior aproveitamento das propriedades do adsorvente. Por exemplo, a partir de uma retirada prévia parcial de alumínio poderia ser favorecida a adsorção de outros metais, aumentando a eficiência do processo.

4. CONCLUSÃO

O material adsorvente analisado, HR, apresentou resultados bastante favoráveis para a remoção de metais diversos em fluidos de drenagem ácida de mina. Com uma concentração de 2,0 g.L⁻¹ de HR (concentração A) foi possível remover quase completamente os elementos La(139), Ce(140), Th(232), Co(59) e U(238), evidenciando o potencial na separação inclusive de radionuclídeos.



Para elementos analisados via ICP-AES (Al, Ca, Mn, Sr, Zn, Mg) a concentração ótima de remoção ficou em torno de $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ (concentração B), visto que objetivando a remoção de todos os metais analisados não houve benefício considerável comparando-se ao teste com $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de HR (concentração C), que justifique sua adoção. Para esse caso alcançou-se remoção superior a 65 % para Al, Mn e Zn já na concentração B para ambos os fluidos. Por último, destaca-se que foi observado a partir dos experimentos que o material adsorvente é altamente higroscópico.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) pelo fornecimento das águas de DAM analisadas, e à IQR – Indústria Química pelo material adsorvente.

Aos órgãos de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 308, pp. 438-462 (2017).
- [2] L. Velarde *et al.*, Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review, *Chemosphere*, Vol. 328, pp. 138508 (2023).
- [3] E. Restiawaty *et al.*, Utilizing modified clinoptilolite for the adsorption of heavy metal ions in acid mine drainage, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Vol. 9, pp. 100706 (2024).