



João Pedro Lavinias Queiroz

**Remoção de Manganês de Águas e Efluentes por
Precipitação**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro

Abril de 2013



João Pedro Lavinas Queiroz

Remoção de Manganês de Águas e Efluentes por Precipitação

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Profa. Lídia Yokoyama

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

COPPE - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de abril de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

João Pedro Lavinas Queiroz

Graduou-se em Química industrial na USS (Universidade Severino Sombra) em 2010, desenvolvendo o projeto sobre a análise do teor de fluoretos na água de abastecimento público do município de Vassouras – RJ, estudando e analisando o impacto do teor de fluoretos na saúde bucal da população.

Ficha Catalográfica

João Pedro Lavinas Queiroz

Remoção de manganês de águas e efluentes industriais por precipitação / João Pedro Lavinas Queiroz ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira

108 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Incluí referências bibliográficas.

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Manganês. 3. Processos oxidativos. 4. Remoção de manganês. 5. Precipitação. 6. Precipitação de manganês. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD:620.11

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais Jorge
e Rita.

“Vocês deixaram seus sonhos para que eu sonhasse.
Derramaram lágrimas para que eu fosse feliz.
Perderam noites de sono para que eu dormisse tranquilo.
Acreditaram em mim apesar dos meus erros.
Ser educador é ser um poeta do amor.
Jamais esqueçam que eu levarei para sempre
Um pedaço do seu ser dentro do meu próprio ser.”

Augusto Cury

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Professor Luiz Alberto Cesar Teixeira pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais, pela educação, amor, carinho e dedicação em todas as horas.

A minha Tia Ana Angélica e prima Mariana pelo apoio, paciência e dedicação nesses dois anos.

Aos meus avós que sempre acreditaram e me deram motivação em todos os momentos.

A minha família pelo apoio e conselho em todos os momentos.

Ao amigo Antônio pela paciência e sua amizade, em todos os momentos.

Aos amigos Jean, Jerson, Jose, Rafaela, Rosana e Meryelen, pela amizade e ajuda em todos os momentos.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos que de uma forma ou outra me estimularam ou me ajudaram.

Resumo

Queiroz, João Pedro Lavinas; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Remoção de Manganês de Águas e Efluentes por Precipitação**. Rio de Janeiro, 2013. 108p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Metais quando presentes em concentrações elevadas podem causar danos não só a saúde do homem como também ao meio ambiente, o metal na condição de contaminante abordado neste estudo foi o manganês sendo este importante à vida, mas ao mesmo tempo considerado um contaminante. Sua presença em águas não se dá somente pela ação do homem, podendo este ser encontrado naturalmente em concentrações de até 10 mg/L, embora raramente essa concentração exceda 1 mg/L. Os agentes responsáveis por essa concentração natural de manganês são minerais provenientes do solo e subsolo contendo manganês em sua estrutura. O trabalho desenvolvido estudou a remoção de manganês (II) em sua forma precipitada utilizando-se da adição de determinadas substâncias: Oxigênio, Peróxido de Hidrogênio, Hipoclorito de Sódio, Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio, SO₂ e Oxigênio, SO₂ e Peróxido de Hidrogênio, Carbonato de Sódio e por fim Ácido de Caro, para identificar dentre estes processos um com maior eficiência na remoção de águas e efluentes na sua forma precipitada. Os resultados foram obtidos a partir do tratamento de uma solução sintética com concentração inicial de 10 mg/L de manganês (II), cujo objetivo foi desenvolver caminhos para que este pudesse ser removido na sua forma precipitada e também para enquadramento deste efluente na legislação brasileira (CONAMA nº 430/2011), que estabelece concentração máxima de 1,0 mg/L de manganês (II) em águas de Classes 1 e 2. Os ensaios foram realizados em pH 6, 7, 8, 9 e 10 e com utilização dos oxidantes em dosagens com excesso de 100% e 300%. Dentre os testes realizados, os testes com a utilização de Hipoclorito de Sódio, Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio, SO₂ e Ar, SO₂ e Peróxido de Hidrogênio, Carbonato de Sódio e Ácido de Caro apresentaram eficiência na remoção de Manganês (II), atingindo-se concentrações finais de manganês inferiores à 0,01 mg/L em alguns casos. Verificou-se também grande dependência do pH para precipitação, essa ocorrendo em grande parte somente em valores de pH superiores a 7.

Palavras-chave

Manganês; processos oxidativos; remoção de manganês; precipitação; precipitação de manganês.

Abstract

Queiroz, João Pedro Lavinias; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor). **Manganese Removal of Water and Wastewater by Precipitation**. Rio de Janeiro, 2013. 108p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Dissolved metals when present in elevated concentrations can cause damage not only to man's health but also to the environment. The metal in the condition of contaminant to be addressed in this study is the manganese which, although being important to life, is also considered a contaminant. Its presence in the water is not only a consequence of man's actions, it being able to be found naturally in concentrations of up to 10 mg/L, although this concentration rarely exceeds 1 mg/L. The agents responsible for this natural concentration of manganese are minerals from the soil and the underground containing manganese in its structure. The work developed studied the removal of manganese (II) in its precipitated form using the addition of determined substances, such as: Oxygen, Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, Sodium Hypochlorite and Hydrogen Peroxide, SO₂ and Air, SO₂ and Hydrogen Peroxide, Sodium Carbonate and finally Caro's Acid, to identify among these processes one with more efficiency in the removal of manganese from waters and effluents in its precipitated form. The results discussed were obtained from the treatment of a synthetic solution with initial concentration of 10 mg/L of manganese (II), whose objective was to develop paths so it could be removed in its precipitated form and also for the framework of the effluent in the Brazilian legislation (CONAMA nº 430/2011), that establishes maximum concentration of 1 mg/L of manganese (II). The experiments were performed in pH 6, 7, 8, 9 and 10 and with utilization of the oxidants in stoichiometric dosages with excess of 100% and 300%. Among the tests performed, the tests with the use of Sodium Hypochlorite, Sodium Hypochlorite and Hydrogen Peroxide, SO₂ e Air, SO₂ and Hydrogen Peroxide, Sodium Carbonate and Caro's Acid presented efficiency in the removal of Manganese (II), reaching final concentrations of manganese inferior to 0,01 mg/L in some cases. Great dependency on the pH to precipitation was verified, this happening in great part only in elevated values of pH, these values being superior to 7. It can also be verified in some cases that the concentration of the chemical reagent utilized can

have influence over the precipitation of Manganese.

Keywords

Manganese; oxidative processes; manganese removal; precipitation;
manganese precipitation.

Sumário

1 Introdução	20
2 Objetivos	23
3 Revisão Bibliográfica	24
3.1. Metais	24
3.1.1. Toxicologia Dos Metais	24
3.1.2. Processos Utilizados Para Remoção de Metais de Águas	25
3.1.2.1. Precipitação de Hidróxidos	25
3.1.2.2. Troca Iônica	26
3.1.2.3. Redução Eletrolítica	26
3.1.2.4. Precipitação de Carbonatos	27
3.1.2.5. Precipitação de Sulfetos	27
3.2. Manganês	28
3.2.1. Propriedades Físicas e Químicas do Manganês	28
3.2.2. Fontes Naturais de Manganês	30
3.2.3. Possível Geração de Efluentes Contendo Manganês	31
3.2.4. Toxicologia do Manganês	32
3.3. Legislação Vigente Sobre a Qualidade de Águas e Efluentes Industriais	33
3.4. Processos Utilizados Para Remoção de Manganês de Águas	34
3.4.1. Precipitação (Convencional) Hidrolítica do $Mn(OH)_2$	34
3.4.2. Precipitação Oxidante do Manganês (com H_2O_2 , H_2SO_5 , O_2 , O_3 , $NaClO$ e SO_2/O_2)	36
3.4.2.1. Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	36
3.4.2.2. Ácido de Caro (H_2SO_5)	39
3.4.2.3. Oxigênio (O_2)	40
3.4.2.4. Ozônio (O_3)	41
3.4.2.5. Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	41
3.4.2.6. Dióxido de Enxofre e Oxigênio (SO_2/O_2)	42

3.4.2.7. Precipitação de Carbonato	43
3.4.2.8. Precipitação de Sulfeto	43
4 Materiais e Métodos	45
4.1. Procedimento Experimental e Equipamentos	45
4.1.1. Testes Com a Adição de Oxigênio	46
4.1.2. Testes Com a Adição de Peróxido de Hidrogênio	46
4.1.3. Testes Com a Adição de Hipoclorito de Sódio	47
4.1.4. Testes Com Oxigênio Singlete Gerado Pela Adição de Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	48
4.1.5. Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Oxigênio	48
4.1.6. Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	49
4.1.7. Testes Com a Adição de Carbonato de Sódio	50
4.1.8. Testes Com a Adição de Ácido de Caro	50
4.2. Caracterização das Amostras	51
4.2.1. Determinação de Manganês Por Espectrofotometria	51
4.2.2. Difração de Raios X	51
5 Resultados	52
5.1. Testes Com a Injeção de Oxigênio	52
5.2. Testes Com a Adição de Peróxido de Hidrogênio	54
5.3. Testes Com a Adição de Hipoclorito de Sódio	58
5.4. Testes Com Oxigênio Singlete Gerado Pela Adição de Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	64
5.5. Testes com a adição de Metabissulfito de Sódio e Oxigênio	70
5.6. Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	77
5.7. Testes Com a Adição de Carbonato de Sódio	82
5.8. Testes Com a Adição de Ácido de Caro	88
5.9. Erro Experimental	95
5.10. Difração de raios-X	96
6 Discussão de Resultados	97

6.1. Testes Com a Adição de Oxidante	98
6.1.1. Efeito do Excesso de Oxidante	99
6.1.2. Efeito do pH	100
6.2. Teste Com a Adição de Carbonato de Sódio	100
6.2.1. Efeito do Excesso de Carbonato de Sódio	100
6.2.2. Efeito do pH	101
7 Conclusões	102
8 Referências Bibliográficas	104
9 Apêndices	107
9.1. Apêndice A: Difratoograma de Precipitado Hipoclorito de Sódio	107
9.2. Apêndice B: Difratoograma de Precipitado Ácido de Caro	107
9.3. Apêndice C: Difratoograma de Precipitado Carbonato de Sódio	108

Lista de figuras

Figura 1- Diagrama de predominância do manganês a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[Mn^{2+}] = 0,1$ molar.	35
Figura 2- Diagrama eH pH de predominância do manganês em água a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ molar.	36
Figura 3- Solução sintética contendo manganês (II) com concentração de 10 mg/L.	46
Figura 4- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de oxigênio, $T = 25^{\circ}C$, $t = 60$ minutos.	53
Figura 5- Precipitação de manganês (II) por oxigênio em pH 10.	54
Figura 6- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), $T = 25^{\circ}C$, $t = 60$ minutos.	56
Figura 7- Precipitação de manganês (II) por peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.	57
Figura 8- Precipitação de manganês (II) por peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.	57
Figura 9- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 100%), $T = 25^{\circ}C$, $t = 60$ minutos.	59
Figura 10- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 6.	60
Figura 11- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 7.	60
Figura 12- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 8.	61
Figura 13- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 9.	61
Figura 14- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 10.	62
Figura 15- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 300%), $T = 25^{\circ}C$, $t = 60$ minutos.	63

Figura 16- Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	64
Figura 17- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	66
Figura 18- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.	67
Figura 19- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.	67
Figura 20- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	69
Figura 21- Efeito da concentração de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	70
Figura 22- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	72
Figura 23- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 7.	73
Figura 24- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 8.	73
Figura 25- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 9.	74
Figura 26- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 10.	74
Figura 27- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	75
Figura 28- Efeito da concentração de metabissulfito de sódio e oxigênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	76
Figura 29- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%),	

T = 25°C, t = 60 minutos.	78
Figura 30- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.	79
Figura 31- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.	79
Figura 32- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	81
Figura 33- Efeito da concentração de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	82
Figura 34- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	84
Figura 35- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 8.	85
Figura 36- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 9.	85
Figura 37- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 10.	86
Figura 38- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	87
Figura 39- Efeito da concentração carbonato de sódio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	88
Figura 40- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	90
Figura 41- Precipitação de manganês (II) por ácido de Caro (excesso de 100%) em pH 9.	91
Figura 42- Precipitação de manganês (II) por ácido de Caro (excesso de 100%) em pH 10.	91
Figura 43- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de caro (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	92
Figura 44- Efeito da concentração ácido de caro na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.	93

Figura 45- Diagrama de predominância do manganês a 25°C.
Calculado com o programa HSC para $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ molar e $[C] = 1 \times 10^{-2}$ molar.

98

Lista de tabelas

Tabela 1 - Solubilidade do $\text{Mn}(\text{OH})_2$.	26
Tabela 2 - Estados Oxidativos do Manganês.	29
Tabela 3 - Minerais de Manganês mais Comuns.	31
Tabela 4- Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado excitado singlete ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$) e no estado fundamental triplete ($^3\Sigma_g^-$).	42
Tabela 5- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com oxigênio.	52
Tabela 6- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de oxigênio, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos.	53
Tabela 7- Dados termodinâmicos para a remoção de manganês (II) com peróxido de hidrogênio.	55
Tabela 8- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos.	55
Tabela 9- Dados termodinâmicos para a remoção de manganês (II) com hipoclorito de sódio.	58
Tabela 10- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 100%), $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos.	59
Tabela 11- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 300%), $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos.	62
Tabela 12- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com oxigênio singlet.	65
Tabela 13- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos.	65
Tabela 14- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de	

hidrogênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	68
Tabela 15- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com metabissulfito de sódio e oxigênio.	71
Tabela 16- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	71
Tabela 17- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	75
Tabela 18- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio.	77
Tabela 19- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	78
Tabela 20- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	80
Tabela 21- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com carbonato de sódio.	83
Tabela 22- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	83
Tabela 23- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	86
Tabela 24- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com ácido de Caro.	89
Tabela 25- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.	89
Tabela 26- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.	92

Tabela 27- Resultados dos experimentos realizados para remoção de manganês (II) através de sua precipitação. 93

Tabela 28- Resultados de triplicatas obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização hipoclorito de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos. 95

1

Introdução

Nos últimos anos tem-se visto uma crescente preocupação com o meio ambiente, sendo a escassez de água em regiões e sua contaminação pelo homem um tema de grande importância.

Durante o processo de uma indústria como se sabe, além de produtos que são gerados e que possuem aplicações e mercado, há também a geração de subprodutos que não possuem aplicações e são tratados como resíduos. Em particular os efluentes líquidos se não forem recirculados no processo tem de ser descartados em corpos hídricos. Porém tais corpos d'água são de fundamental importância para os usos múltiplos da água, sem mencionar também sua importância ambiental. Por isso, se faz necessário um tratamento do efluente oriundo da indústria antes do mesmo ser despejado, de forma que este efluente atenda aos requisitos legais impostos pelos órgãos de controle ambiental.

Podemos também mencionar que devido a imposições dos órgãos de controle ambiental, em alguns estados, toda indústria tem de realizar seu descarte a montante do seu ponto de coleta de água. Assim, caso haja o despejo de efluente contaminado, a indústria não somente estaria causando impactos ao rio e a todos que o utilizam, mas também prejudicando o seu próprio processo, uma vez que para a grande maioria dos processos faz-se necessária a utilização de água com qualidade elevada.

Dentre os contaminantes comumente presentes em efluentes industriais pode-se citar os metais. Alguns elementos são importantes na dieta do ser humano; sua deficiência no organismo pode acarretar em uma série de complicações; e a presença destes é de vital importância para animais e para o crescimento de vegetais. Porém, quando ingeridos em quantidades acima do

recomendado, seja instantaneamente ou por determinado período de tempo, um dos efeitos pode ser a deposição destes metais no tecido ósseo e gorduroso.

O metal na condição de contaminante de efluentes e águas a ser abordado no presente estudo é o manganês, sendo este considerado um elemento essencial e ao mesmo tempo um micro-contaminante. Segundo Aziz e Smith (1992), a presença de manganês em águas não se deve somente pela ação do homem, podendo ser este encontrado naturalmente em águas em concentrações de até 10 mg/L, embora raramente exceda 1 mg/L. Os agentes responsáveis por essa concentração natural de manganês encontrada em rios são minerais provenientes do solo e subsolo contendo esse metal na sua estrutura.

A principal forma na qual o manganês se encontra é como o mineral pirolusita, que tem situação importante no Brasil, não só pelas reservas existentes como também pela sua importância na produção de compostos e ferroligas. O espectro de consumo ainda abrange a produção de pilhas eletrônicas, cerâmica, ligas especiais, produtos químicos e outros (Costa e Figueiredo, 2001).

O manganês é um metal distribuído nos ambientes geológicos na forma de óxido, hidróxido, silicatos e carbonatos. Porém, os óxidos constituem as mais importantes fontes comerciais, tais como: pirolusita (MnO_2) e uma forma coloidal, psilomelana, manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e hausmannita (Mn_3O_4) (Costa e Figueiredo, 2001).

A presença, natural ou por contaminações, de manganês nos mananciais que são utilizados para potabilização é uma questão que merece atenção para aperfeiçoamento de sua remoção dentro das estações de tratamento (ETAs). O motivo principal reside nos processos convencionais de tratamento, onde se utiliza apenas o cloro (Cl_2) para a pré-oxidação de íons de ferro e manganês com vistas à precipitação desses metais no tratamento, além de matéria orgânica dissolvida. Atualmente a tendência da tecnologia não é mais utilizar o cloro nessa etapa face ao risco de reação com substâncias orgânicas dissolvidas e formação de compostos organoclorados (de elevada toxicidade). Há que se buscar outros sistemas oxidantes, alternativos ao cloro, que além de cumprir os objetivos de

oxidar matéria orgânica dissolvida e o ferro, possam também oxidar e precipitar adequadamente o manganês.

2 Objetivos

O presente trabalho teve como principal objetivo investigar a remoção de manganês de águas e efluentes industriais mediante sua oxidação e precipitação como óxido de manganês (MnO_2) ou carbonato de manganês (MnCO_3), realizando uma comparação entre a eficiência dos processos oxidativos empregados para a sua remoção o enquadrando dentro dos limites de água para consumo humano exigidos pelos órgãos ambientais e legislação em vigor no País de 0,1 mg/L.

Em particular, avaliar e determinar para concentração inicial fixada de manganês de 10 mg/L, os parâmetros ótimos para remoção de metal de águas e efluentes industriais: pH, razão molar entre o oxidante e o metal, em tempos de reação de até uma hora.

3

Revisão Bibliográfica

3.1.

Metais

3.1.1.

Toxicologia Dos Metais

Existem em uso no mundo vários metais ou mesmo elementos que atuam como estes que são considerados tóxicos para o homem, incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Dentre estes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial, e por isto, são os mais estudados sob o ponto de vista toxicológico. Estes elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas lhes conferindo propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos. Bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies e para o homem. A persistência garante efeitos a longo prazo, mesmo sendo interrompida a emissão destes (Tavares e Carvalho, 1992).

Muitos metais são essenciais à vida na Terra, estando concentrações naturais destes dentro da faixa de parte por milhão (ppm) ou até mesmo parte por bilhão (ppb). Outros metais não possuem ou exercem função alguma no ciclo vital dos seres vivos (Tavares e Carvalho, 1992).

A toxicidade de metais é uma questão de dose e tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/absorção. O caráter tóxico de uma dada forma química específica de um elemento numa determinada forma física depende da interação com o organismo humano que ocorre em três estágios: 1º) estágio de entrada e absorção; 2º) estágio no organismo onde

transporte, distribuição, acumulação, biotransformação e efeito ocorrem; e 3º) estágio de saída do organismo. Em cada um desses estágios se encontra o elemento em diferentes formas físicas e químicas, apropriadas para interagir com as características anatômicas e propriedade fisiológicas dos órgãos ou sistemas (Tavares e Carvalho, 1992).

A absorção tanto qualitativa quanto quantitativa, difere no trato gastrointestinal (exposição através de bebidas e alimentos), nos pulmões (exposição a ar contaminado) e na pele (exposição por contato externo) (Tavares e Carvalho, 1992).

3.1.2. Processos Utilizados Para Remoção de Metais de Águas

Nos processos convencionais para a remoção de metais de águas e efluentes estão incluídos processos como Precipitação Química, Troca Iônica e Redução Eletroquímica (Barakat, M. A., 2011). Os mais relevantes dos métodos citados anteriormente serão abordados nos tópicos seguintes, nos quais será possível dar foco maior a cada processo separadamente.

3.1.2.1. Precipitação de Hidróxidos

A Precipitação Hidrolítica ou Precipitação de Hidróxidos é dentre os processos existentes a mais utilizada para remoção de metais de águas e efluentes. A técnica pela qual funciona a reação se dá pela adição de uma base ao efluente ácido ou neutro, sendo esta base normalmente hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), ocasionando assim a formação e precipitação do hidróxido do metal desejado que se encontrava dissolvido no efluente.



O fator que merece atenção especial na realização deste processo é o pH, sendo este de extrema importância tendo grande influencia na solubilidade dos

metais presentes no efluente. Na Tabela 1 pode-se observar, por exemplo, a influencia do pH na solubilidade de manganês.

Tabela 1 - Solubilidade do $Mn(OH)_2$.

Precipitação de $Mn(OH)_2$ $K_{SO} = 1,5 \times 10E-13$			
pH	[OH⁻]	[Mn²⁺] Molar	[Mn²⁺] mg/L
7	1,00E-07	1,50E+01	8,25E+05
8	1,00E-06	1,50E-01	8,25E+03
9	1,00E-05	1,50E-03	8,25E+01
10	1,00E-04	1,50E-05	8,25E-01

Fonte: dos Santos, J. S., 2004.

3.1.2.2. Troca Iônica

A troca iônica é outro processo utilizado com sucesso na remoção de metais presentes em águas e efluentes. A troca iônica consiste basicamente na troca de íons presentes em uma solução (contaminantes) por outros íons, estes presentes em uma resina (Barakat, M. A., 2011).

O trocador iônico é uma membrana sólida podendo esta ser orgânica, que possui a capacidade de trocar cátion ou ânions com a solução ou efluente do qual se deseja remover metais. A desvantagem que pode ser encontrada neste método é que soluções com concentrações elevadas podem saturar de forma muito rápida esse trocador, fazendo com que o processo perca eficiência (Barakat, M. A., 2011).

3.1.2.3. Redução Eletrolítica

A Redução Eletrolítica é um processo no qual se utiliza de energia elétrica, passando uma corrente elétrica por uma solução de metais através de um catodo e um anodo insolúvel. Íons metálicos carregados positivamente são atraídos a catodos carregados negativamente deixando para trás um depósito de metal que pode ser removido e recuperado (Barakat, M. A., 2011).

Uma desvantagem conhecida desse processo é a corrosão, que passa a ser um fator limitante do processo, fazendo com que os eletrodos tenham de ser trocados com certa frequência para que não se tenha perdas de eficiência no processo (Barakat, M. A., 2011).

3.1.2.4. Precipitação de Carbonatos

Neste processo utiliza-se do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) ou Dióxido de Carbono (CO_2), para que se de início a formação e precipitação de carbonatos dos metais. Esta reação, geralmente, ocorre em valores de pH inferiores aos da precipitação de hidróxidos (Peters, R. W., et al, 1985).



Neste caso, a solubilidade do metal depende diretamente da concentração de gás carbônico em solução e indiretamente do valor do pH, uma vez que o CO_2 em fase líquida se distribui em H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} (Peters, R. W., et al, 1985).

3.1.2.5. Precipitação de Sulfetos

Neste caso utiliza-se de sulfeto de sódio (Na_2S), para que se inicie a formação e precipitação de sulfetos dos metais. Esta precipitação é mais eficiente que a precipitação de metais utilizando-se hidróxidos, porém possui desvantagens, como a geração de odores ofensivos, estes oriundos do excesso de gás sulfídrico e também devido à alta toxicidade do ácido sulfídrico, sendo este contra-indicado para uso industrial (Peters, R. W., et al, 1985).



3.2. Manganês

3.2.1. Propriedades Físicas e Químicas do Manganês

Segundo Walhroos e Ferreira (1999), havendo na água concentração de oxigênio suficiente o manganês permanecerá com valência +4 sendo insolúvel na forma de dióxido de manganês, porém, em situações em que a concentração de oxigênio se encontrar baixa, o manganês mantém-se reduzido, apresentando valência +2. Como neste estado o manganês é altamente solúvel pode ser encontrado tanto em águas subterrâneas quanto em águas superficiais.

Como resultado, para a remoção de manganês pode-se utilizar da oxidação do manganês de sua forma solúvel Mn II para sua forma Mn IV, formando então o dióxido de manganês (MnO_2), insolúvel.

Em sistemas aquosos a solubilidade do manganês aumenta em pH baixos, tornando a velocidade de reação para a sua remoção fortemente dependente do pH. Em valores de pH neutros (pH 7-8) a velocidade de reação será baixa, sendo necessário um forte oxidante para a oxidação do manganês. Em valores de pH superiores a 8,5 a velocidade de reação é elevada, podendo-se obter a oxidação do manganês mesmo utilizando-se de oxidantes mais fracos (Walhroos e Ferreira, 1999).

Segundo Hans G. Seiler et al (1994), o manganês é o terceiro metal de transição mais abundante na crosta terrestre, atrás apenas do ferro e titânio. Como ocorre normalmente nos metais de transição compostos de manganês são conhecidos por ocorrer em uma grande variedade de estados de oxidação, desde o Mn (VII) até Mn (-I). Na Tabela 2 podem ser observados os diferentes estados de oxidação do manganês.

Tabela 2 - Estados Oxidativos do Manganês.

Estados de Oxidação	Compostos Típicos
VII	KMnO ₄ ; [MnO ₃ Cl]
VI	K ₂ MnO ₄ ; [MnO ₂ Cl ₂]
V	K ₃ MnO ₄ ; [MnOCl ₃]
IV	MnO ₂ ; MnF ₄
III	Mn ₂ O ₃ ; MnF ₃
II	MnO; MnF ₂
I	[Mn(CO) ₅ Cl]
0	[Mn ₂ (CO) ₁₀]
-I	Na[Mn(CO) ₅]

Fonte: Hans G. Seiler et al, 1994.

Apesar de apresentar vários estados de oxidação, mais comumente encontrados na natureza são os estados 2+, 3+ e 4+. Estados oxidativos como 5+, 6+ e 7+ são fortemente oxidados para serem encontrado naturalmente, enquanto compostos com estados de 1+ e menores são usualmente estabilizados por uma complexação organometálica (Hans G. Seiler, 1994).

O Mn é um elemento muito reativo, podendo ser esta característica observada através de algumas reações que este realiza. Reage lentamente com H₂O, liberando H₂, e se dissolve prontamente em ácidos diluídos. Quando este se encontra finamente dividido é pirofórico quando exposto ao ar, mas o metal maciço não reage a não ser quando aquecido. Este metal quando fortemente aquecido pode reagir com muitos não metais, como por exemplo: O₂, N₂, Cl₂ e F₂, vindo a formar Mn₃O₄, Mn₃N₂, MnCl₂ e uma mistura de MnF₂ e MnF₃. O ponto de fusão do metal (1244 °C) é bem menor que dos elementos mais leves da primeira série de transição Ti, V e Cr (Lee, 1999).

Quanto às suas propriedades físicas, e químicas o manganês se assemelha muito ao ferro, porém, o metal é mais duro e mais quebradiço que o ferro, mas funde a uma temperatura inferior (Mn = 1244 °C, Fe = 1535 °C). Geralmente obtido na forma de pó acinzentado, mas na forma maciça se parecendo muito com a platina (Lee, 1999).

Quanto à sua coloração, quase todos os compostos de manganês são coloridos. O íon Mn^{2+} é rosa pálido e o MnO_2 é preto. No estado de oxidação Mn^{7+} são intensamente coloridos, muitos com uma cor púrpura (Lee, 1999).

O manganês é bastante eletropositivo e se dissolve em ácidos não oxidantes diluídos a frio. À temperatura ambiente, não é muito reativo frente a não metais, mas reage rapidamente quando aquecido (Lee, 1999).

3.2.2. Fontes Naturais de Manganês

Sendo o décimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, o manganês pode ser encontrado na forma de 250 minerais diferentes, onde destes somente de 10 a 15 possuem importância comercial. Em depósitos hidrotermais o metal ocorre principalmente na forma de silicatos, porém como é prontamente esgotada em rocha ígnea e metamórfica pelo intemperismo, particularmente em condições ácidas, é normalmente encontrada em minérios comercialmente úteis como óxidos e carbonatos, depositados, bem como ferro e alumínio (Hans G. Seiler, et al, 1994).

Uma disposição extensiva de manganês como nódulos de ferromanganês em águas profundas de oceanos é um fenômeno em curso, como a ocorrência de sedimentos ricos em manganês de revestimento da crosta em águas mais rasas (Hans G. Seiler, et al, 1994), porém este tipo de ocorrência não afeta as águas de mananciais.

Os tipos comerciais de minérios contendo manganês mais encontrados em minas por todo o mundo sejam na África, Austrália, Brasil, China, Índia e Rússia são Pirolusita (MnO_2), Hausmanita (Mn_3O_4) e Rodocrosita (MnCO_3) (Hans G. Seiler, et al, 1994). Outros minérios com manganês em sua composição podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 - Minerais de Manganês mais Comuns.

Minério	Composição Química Principal	Teor de Mn (% típica)
Hausmanita	Mn_3O_4	72
Pirolusita	MnO_2	60,0 – 63,0
Criptomelano	KMn_8O_{16}	Varia com o teor de K
Psilomelano	$BaMn_8O_{16}(OH)_4$	45,0 – 60,0
Bixbyita	Mn_2O_3	30,0 – 40,0
Jacobsita	$MnFe_2O_4$	23,8
Manganita	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62
Litioforita	$(Li,Al)MnO_2(OH)$	Varia com água de hidratação
Tefroíta	$_2 MnOSiO_2$	54,3
Espessartita	$_3 MnOAl_2O_3SiO_2$	33,3
Rodocrosita	$MnCO_3$	47
Rodonita	$MnSiO_3$	42
Braunita	$3Mn_2O_3MnSiO_3 // (Mn_2O_3)_3 \cdot MnO \cdot SiO_2$	62
Pirocroíta	$Mn(OH)_2$	Varia com água de hidratação
Bementita	$(Mn,Mg,Fe)_6SiO_4(O,OH)_{16}$	Varia com água de hidratação

Fonte: James D. Dana, 1974.

Mesmo estando presente em vários tipos de minérios, o principal minério utilizado para a obtenção do Manganês é a pirolusita. A pirolusita é o minério de manganês mais comum, sendo este de ocorrência muito disseminada (James D. Dana, 1974).

3.2.3.

Possível Geração de Efluentes Contendo Manganês

Quase todo o minério de manganês é utilizado para a produção de ferromanganês. Este produto é obtido pela redução de MnO_2 e Fe_2O_3 com coque, contendo entre 75% e 80% de manganês e é usado para remoção do oxigênio e enxofre durante a produção do aço, transmitindo dureza também para o aço (Hans G. Seiler, et al, 1994).

A utilização de manganês na forma de metal puro tem uma pequena demanda tecnológica. Muitos compostos de manganês são largamente utilizados

em fertilizantes, rações animais, produtos farmacêuticos, corantes, secadores de pinturas, catalisadores, conservadores de madeira e na produção de vidro e cerâmica (Hans G. Seiler, et al, 1994).

3.2.4. Toxicologia do Manganês

O manganês é um elemento essencial para humanos e animais, porém alguns estudos epidemiológicos reportam efeitos neurocomportamentais adversos após longos períodos de exposição a níveis elevados de manganês presente na água utilizada para consumo.

Dados obtidos através de experimentos realizados em animais não são apropriados para avaliação de risco em seres humanos, principalmente porque as necessidades fisiológicas de cada espécie para manganês são muito diferentes, sendo estes considerados apenas estudos preliminares (WHO, 2011).

Estudos de vários pesquisadores tem mostrado que a exposição a níveis médios de manganês na faixa de 5 mg/m³ causou efeitos neurocomportamentais, efeitos reprodutivos e respiratórios (WHO, 2001).

Estes efeitos neurocomportamentais geralmente se apresentam em distúrbios como o controle das mãos, como por exemplo, tremores e firmeza reduzida, podendo afetar também na velocidade dos movimentos, causando maior tempo de reação, e velocidade mais lenta na movimentação dos dedos (WHO, 2001).

Quanto aos problemas relacionados à reprodução, estudos têm mostrado um menor índice de natalidade em trabalhadores expostos ao manganês quando comparado a trabalhadores que não possuem contato, tendo também havido relatos de disfunção sexual nestes trabalhadores que possuem contato contínuo com o manganês. Estudos também têm examinado o relato de que essa exposição apresente efeitos respiratórios causando sintomas e doenças no trato respiratório (WHO, 2001).

Em termos neuroquímicos da toxicidade do manganês, estudos têm mostrado que os níveis de dopamina têm sido afetados com a exposição ao manganês em humanos, em macacos e roedores, tem-se obtido dados com um considerável aumento de dopamina seguido de sua redução a longo prazo. Outros estudos também têm estudado a interferência do manganês em disfunções mitocondriais, resultando em vários estresses oxidativos para o mecanismo de defesa, e secundariamente, um dano causado ao DNA mitocondrial por radicais livres (WHO, 2001).

Algumas evidências experimentais sugerem que o mecanismo para a toxicidade do manganês depende de seu estado de oxidação. No entanto as formas de Mn^{2+} e Mn^{3+} têm apresentado poder neurotóxico. Além disso, ambas as formas podem atravessar a barreira hematoencefálica, embora pesquisas tenham mostrado que a forma Mn^{3+} é transportada juntamente com proteínas em, enquanto o Mn^{2+} consegue penetrar no cérebro independente ao mecanismo de transporte. Atualmente ainda não se sabe de forma clara que papel outras formas do manganês podem vir a interferir na sua neurotoxicidade (WHO, 2001).

3.3. Legislação Vigente Sobre a Qualidade de Águas e Efluentes Industriais

A Resolução CONAMA n° 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e a Resolução CONAMA n° 430/2011 que altera e complementa as Resoluções n° 357/2005 e n° 397/2008, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Nas resoluções acima encontram-se as restrições para o teor de manganês em águas e efluentes. Para águas doces de classe 1 o valor máximo de manganês permitido é de 0,1 mg/L, sendo este o limite máximo permitido também para águas doces de classe 2. Para águas doces de classe 3 o limite passa a ser de 0,5 mg/L. Em águas salinas de classe 1 a concentração máxima é de 0,1 mg/L, sendo este o mesmo limite para águas salinas de classe 2, sendo este o mesmo limite também para a concentração de manganês em águas salobras de classe 1 e classe 2.

Quanto ao lançamento de efluentes, estes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na respectiva resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA n° 357/2005). Esta parte da resolução referente à padronização do lançamento de efluentes foi revogada pela Resolução CONAMA n° 397, de 03 de abril de 2008, sendo esta também alterada pela Resolução CONAMA n° 410, de 13 de maio de 2011, porém a concentração máxima permitida de manganês no lançamento de efluentes permaneceu a mesma em todas as resoluções com concentração máxima de manganês permitida de 1,0 mg/L.

A Portaria n° 2914 de 2011 do Ministério da Saúde e Fundação Nacional da Saúde, estabelece o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estipulando parâmetro de aceitação em águas para consumo humano valor máximo de 0,1mg/L de Manganês.

3.4.

Processos Utilizados Para Remoção de Manganês de Águas

3.4.1.

Precipitação (Convencional) Hidrolítica do $Mn(OH)_2$

Um dos meios de se realizar a remoção do manganês é a sua precipitação na forma de $Mn(OH)_2$ a partir de um efluente ácido ou neutro, realizando a adição de uma base a pH 9, podendo esta base ser o hidróxido de sódio, NaOH, como nas equações 4 e 5.



O hidróxido precipitado tem solubilidade sensível à mudança de pH, podendo a alteração deste ocasionar sua redissolução.

A forma predominante de manganês encontrada dissolvida em águas e efluentes é a que apresenta número de oxidação +2, podendo está formar

complexos, porém, estes complexos são considerados fracos, fazendo com que o manganês seja encontrado basicamente como Mn^{+2} sendo este hidratado, ou mesmo como MnCl^+ .

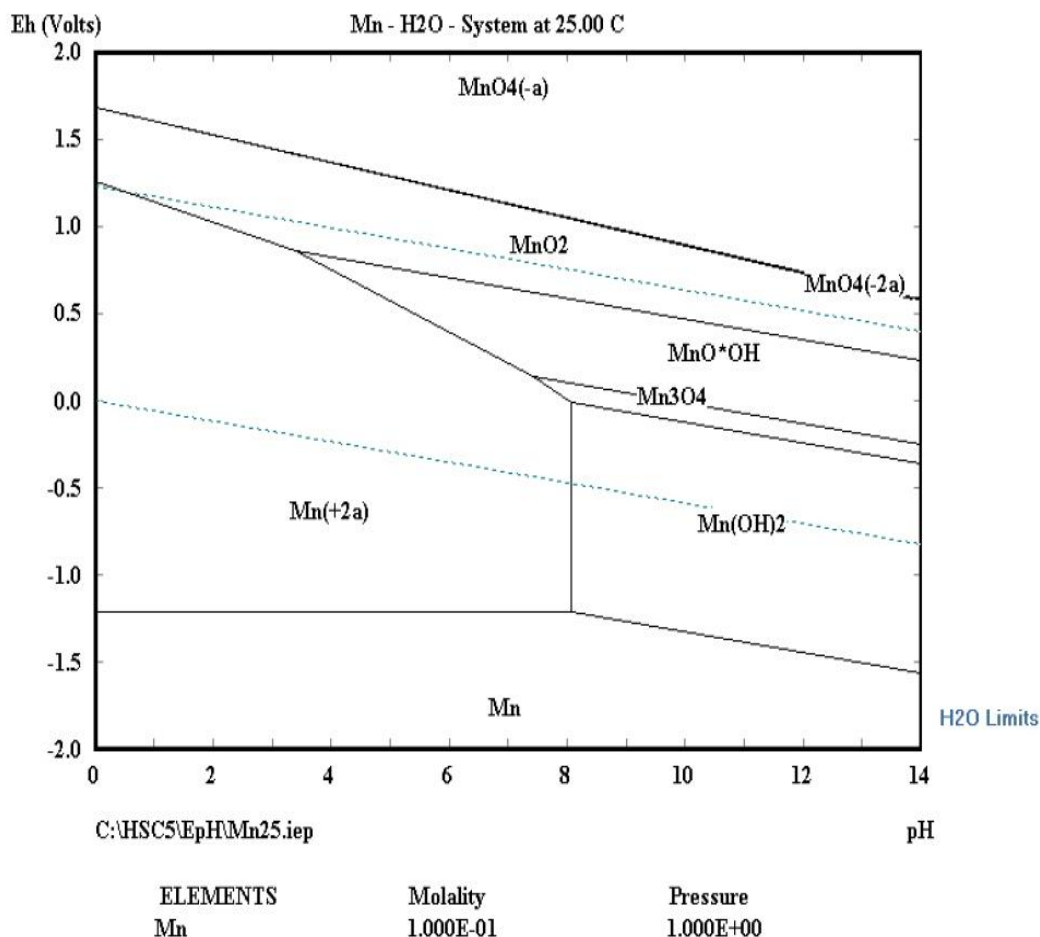


Figura 1- Diagrama de predominância do manganês a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1$ molar.

O diagrama de Pourbaix, representado pela Figura 1, mostra a predominância do manganês em estados de oxidação como 2+, 3+, 4+ e 7+ e que em sistemas aquosos pode se apresentar dissolvido como os íons Mn^{2+} e MnO_4^{4-} , podendo este também ser encontrado na sua forma precipitada como Mn(OH)_2 , MnO.OH e MnO_2 . Vale lembrar que o manganês também pode formar outros compostos como carbonatos, fosfatos, sulfetos, e outros (dos Santos, J. S., 2004).

Cabe notar que nos casos em que seja necessário a concentração de manganês residual (após precipitação) ser muito baixa, a simples tentativa de precipitação na forma de hidróxido não se torna possível, sendo neste caso

necessário o emprego de outros métodos (Teixeira et al, 2010). Tal situação pode ser vista na Figura 2.

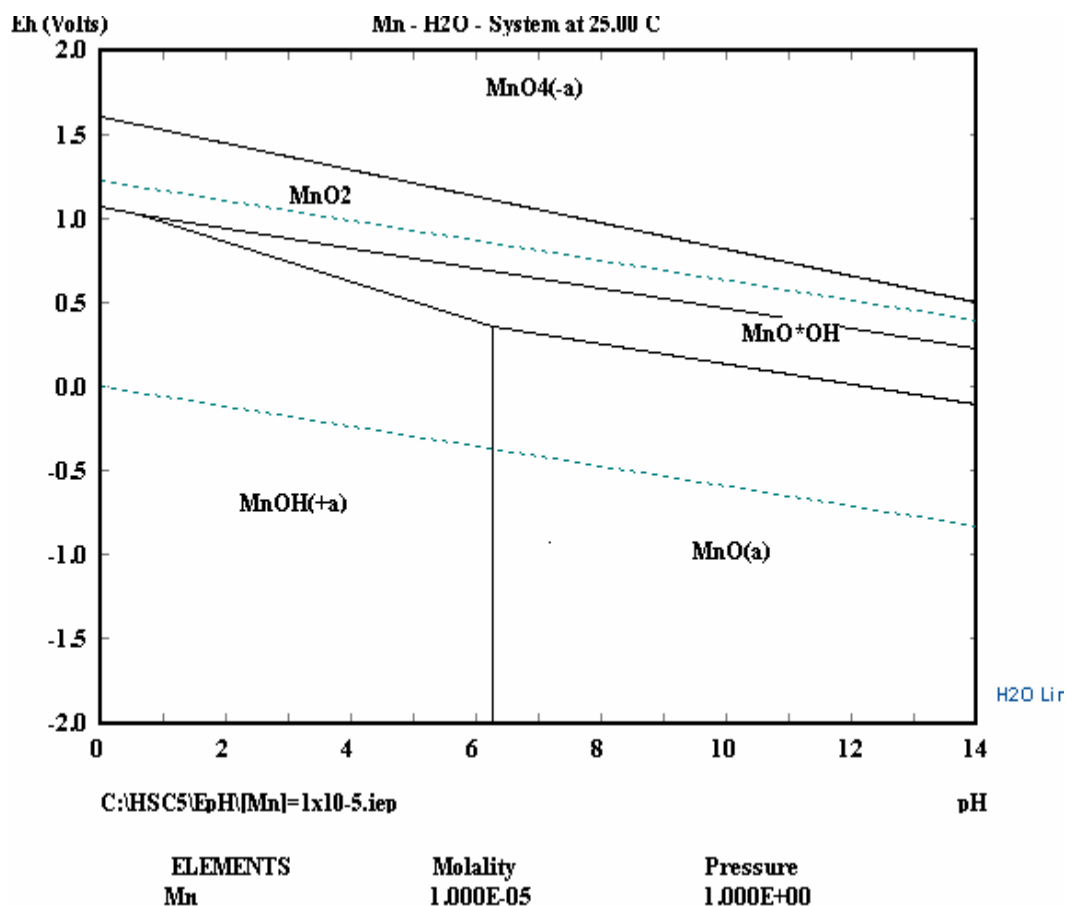


Figura 2- Diagrama eh pH de predominância do manganês em água a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ molar.

3.4.2.

Precipitação Oxidante do Manganês (com H₂O₂, H₂SO₅, O₂, O₃, NaClO e SO₂/O₂)

3.4.2.1.

Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, tendo poder oxidativo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através de reação catalítica, o peróxido de hidrogênio pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet OH$) com reatividade inferior apenas ao flúor (de Mattos, I. L.; et al, 2003).

Os processos mais eficazes no tratamento oxidativo de águas e efluentes são aqueles denominados como Processos Oxidativos Avançados (POA), sendo estes baseados na formação do radical hidroxila que devido ao seu alto poder oxidante consegue degradar inúmeros compostos poluentes em um curto espaço de tempo. Dentre os POA, destacam-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, a mistura de ambos (O_3/H_2O_2 ou $O_3/H_2O_2/UV$), fotocatalise e o reagente de Fenton (mistura de peróxido com sais ferrosos) (de Mattos, I. L.; et al, 2003).

O peróxido de hidrogênio, à temperatura ambiente, é líquido incolor, possui aparência de água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as porções e produzido industrialmente como solução aquosa com concentração que varia entre 27 e 70% (m/m). Sob temperatura ambiente se apresenta estável, podendo apresentar no máximo perdas de 1% ao ano se armazenado em condições ambiente normais. Sua decomposição libera oxigênio molecular e calor (de Mattos, I. L.; et al, 2003).

O peróxido de hidrogênio é um forte oxidante apresentando potencial padrão de 1,77 e 0,87 V, em pH 0 e 14, respectivamente. Porém, quando este se decompõe formando o radical hidroxila, o potencial deste radical apresenta valor de 2,80 V.

Devido à sua grande versatilidade, o peróxido de hidrogênio tem sido aplicado nos mais variados tipos de processos, porém, sendo usado de forma isolada no controle de odores, oxidação de sulfeto de hidrogênio, controle de corrosão, destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos, redução da demanda química e bioquímica de oxigênio, oxidação de poluentes orgânicos, oxidação de componentes inorgânicos, cianetos, NO_x/SO_x , nitritos, hidrazinas, oxidação de componentes orgânicos, hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados, destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, controle de bioprocessos, desinfecção, inibição de crescimento de bactérias, e muitos outros (de Mattos, I. L.; et al, 2003).

Como citado anteriormente, utiliza-se da adição de sais de ferro, ozônio e radiação UV de forma que estes atuem quimicamente o peróxido de hidrogênio e este então gere os radicais hidroxila, que como já dito é um agente oxidante muito forte, com potencial padrão elevado (2,8 V).

Reação do ozônio com o peróxido de hidrogênio



Reação de sais de ferro com o peróxido de hidrogênio (Reação de Fenton)



Há mais de um século a oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Quarenta anos após esta primeira observação do que posteriormente viria a se chamar Reação de Fenton, se propôs que o radical hidroxila é o agente oxidante neste sistema, sendo este capaz de oxidar vários compostos orgânicos em uma reação que ocorre na ausência de luz (Nogueira; et al. 2007).

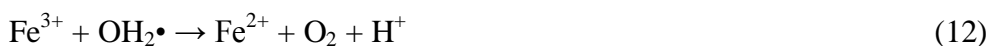
Quando esta reação ocorre na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} como na Equação 8.



As espécies de ferro que se encontram presentes são encontradas nas formas de aquo-complexos, sendo estas águas de hidratação omitidas apenas para simplificação nas reações (Nogueira; et al. 2007).

Os íons férricos que são formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes de pH, podendo também vir a formar íons ferrosos e radicais, como podem ser vistos nas Equações de 9 a 13.





Somente quase um século após seu primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta reação começou a ter aplicações na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solos. Desde então, uma grande número de trabalhos tem demonstrado a aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Embora tradicionalmente seja aceito que o radical hidroxila é a espécie oxidante que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, estudos recentes sugerem espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO_3^+ (Fe(V)), e o íon ferril, FeO^{2+} (Fe(IV)) (Nogueira; et al. 2007).

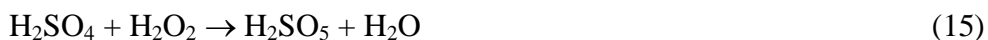
Ação da radiação UV sobre o peróxido de hidrogênio



3.4.2.2.

Ácido de Caro (H_2SO_5)

Outra forma de se usar o peróxido de hidrogênio para remoção do manganês presente em um efluente seria pela conversão deste peróxido de hidrogênio em Ácido de Caro (H_2SO_5). A formação deste se dá através da mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (> 95%) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 50-70% (Teixeira et al, 2010).



O Ácido de Caro pode ser gerado continuamente usando um misturador estático compacto. Comparado com outros oxidantes, incluindo o peróxido de hidrogênio, possui alta velocidade de oxidação, não requer adição de catalisadores, (Teixeira, et al, 2005).

Na Equação 16 pode-se ver a reação e remoção do manganês presente em um efluente se utilizando o Ácido de Caro com oxidante:

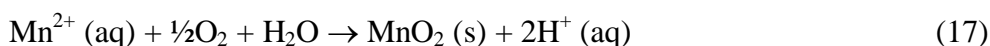


3.4.2.3. Oxigênio (O₂)

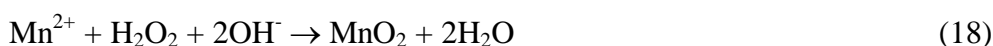
O oxigênio é um elemento largamente utilizado em tratamentos biológicos por lodo ativado, processo realizado por equipamentos de aeração por ar difuso e aeração por agitação mecânica, em que estes chamados de aeradores também promovem a agitação da água de forma a manter os sólidos em suspensão, evitando a sedimentação.

Neste processo mantém-se um contato estreito entre oxigênio, a matéria orgânica e os flocos biológicos de forma a garantir a homogeneização mais perfeita possível desta massa líquida. Em algum ponto do reator é introduzido o efluente contendo matéria orgânica e o lodo de retorno, micro-organismos, estes provenientes do decantador (dos Santos, J. S., 2004).

Sem levar em conta a atuação de microrganismos, a reação que ocorre no processo apresentada na Equação 17.

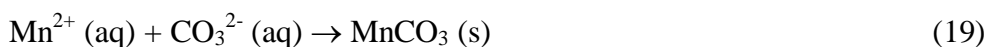


Alternativamente de forma a melhorar a estabilidade química do manganês precipitado para que este não volte a se dissolver na solução, é indicado que sua precipitação ocorra em seu estado oxidativo Mn IV como dióxido de manganês (MnO₂), sendo para isso possível a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para que sua formação ocorra como ilustrado na Equação 18.



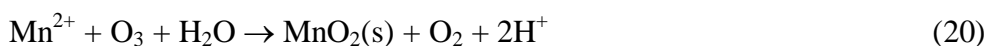
Outra forma na qual o manganês pode ser precipitado é na forma de carbonato, realizando a adição de CO₂ (g) sendo este borbulhado ao meio, ou

realizando a adição de Na_2CO_3 (dos Santos, J. S., 2004). Como mostra a Equação 19.

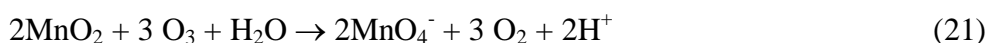


3.4.2.4. Ozônio (O_3)

Segundo Nishimura e Umetsu (2001) em uma solução de Manganês (Mn^{2+}) pode-se encontrar dois estágios ou mesmo duas reações que podem acontecer com a variação do tempo. A primeira reação ocorre com a adição de uma mistura de O_3 e O_2 onde o manganês presente em solução é oxidado, ocorrendo posteriormente a precipitação de MnO_2 segundo Equação 20.



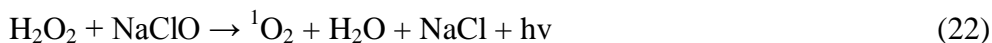
Durante a adição de ozônio no sistema a concentração de manganês presente em solução diminui a um ponto mínimo. Após este ponto a concentração de manganês em solução passa a aumentar rapidamente devido a dissolução oxidativa do MnO_2 em permanganato com uma coloração levemente roxa, segundo a equação a seguir:



3.4.2.5. Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio

A utilização do oxidante hipoclorito de sódio apresenta algumas vantagens em relação ao uso do cloro gasoso ou líquido, principalmente em relação à segurança de manuseio e armazenamento.

Em pesquisas recentes a combinação de hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio vem apresentando resultados satisfatórios, visto que a combinação destes produz oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), oxidante de elevado potencial de oxidação (Khan e Kasha, 1994).



O oxigênio singlete é uma forma mais reativa do oxigênio molecular, por estar em um estado eletronicamente excitado. O tempo de meia vida deste oxidante em solvente aquoso é de aproximadamente 10⁻⁶ segundos (Ronsein et al., 2006).

O oxigênio molecular em seu estado fundamental possui dois elétrons com spins paralelos, caracterizando um estado do triplete (³Σ_g⁻), assim, a redução direta do oxigênio por dois elétrons é proibida pela regra da conservação do spin. A formação do oxigênio singlete pode ser feita através da adição de energia, dessa forma, a regra de conservação do spin é removida. Dessa forma se obtém o oxigênio singlete, muito mais oxidante que o oxigênio molecular. O oxigênio singlete se apresenta em dois estados excitados: o primeiro estado, ¹Δ_g, tem dois elétrons com spins opostos no mesmo orbital e o segundo estado excitado, ¹Σ_g⁺, que possui um elétron em cada orbital com spins opostos (Ronsein et al., 2006). As diferentes distribuições eletrônicas do oxigênio podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4- Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π*) do oxigênio no estado excitado singlete (¹Δ_g, ¹Σ_g⁺) e no estado fundamental triplete (³Σ_g⁻).

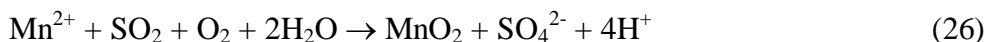
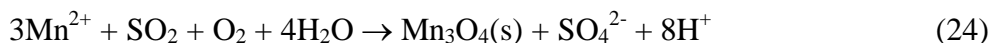
Estado	Orbitais	Energia (kcal/mol)	Tempo de vida (s)
¹ Σ _g ⁺	$\uparrow \quad \downarrow$	37,5	1x10 ⁻¹¹
¹ Δ _g	$\uparrow\downarrow$	22,5	1x10 ⁻⁶
³ Σ _g ⁻	$\uparrow \quad \uparrow$		

Fonte: Ronsein et al., 2006.

3.4.2.6. Dióxido de Enxofre e Oxigênio (SO₂/O₂)

Zhang et al. (2002) determinou que a oxidação do Manganês (Mn⁺²) com SO₂/O₂ é fortemente dependente do pH, sem oxidação do manganês em pH inferior à 3. Quando este valor de pH se encontra em valores acima de 4,5, a taxa de reação do Mn⁺² com SO₂/O₂ cresce.

Menard e Demopuolos (2007) propuseram que quando uma mistura de SO_2/O_2 é borbulhada em uma solução de Mn^{+2} pode ocorrer a precipitação de diferentes óxidos, produtos das Equações de 23 a 26.



3.4.2.7.

Precipitação de Carbonato

Neste processo, utiliza-se do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) ou Dióxido de Carbono (CO_2), para que se de início a formação e precipitação de carbonatos dos metais. Esta reação, geralmente, ocorre em valores de pH inferiores aos da precipitação de hidróxidos (Peters, R. W., et al, 1985).



Neste caso, a solubilidade do metal depende diretamente da concentração de gás carbônico em solução e indiretamente do valor do pH, uma vez que o CO_2 em fase líquida se distribui em H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} (Peters, R. W., et al, 1985).

A precipitação do Manganês ocorre com pH maior que 7,5 e com o pH em 8 pode alcançar 90% de eficiência, com cerca de 13% de Mn e 43% do Ca co-precipitado. Quando comparada com a precipitação do hidróxido, a por carbonato se mostra muito mais seletiva ao manganês (Wensheng Zhang, et al, 2010).

3.4.2.8.

Precipitação de Sulfeto

Neste caso utiliza-se de Sulfeto de Sódio (Na_2S) ou o Ácido Sulfídrico Gasoso (H_2S). Utiliza-se o sulfeto de sódio para que se inicie a formação e precipitação de Sulfetos dos metais. Esta precipitação é mais eficiente que a precipitação de metais utilizando-se hidróxidos, porém possui desvantagens, como

a geração de odores desagradáveis, estes oriundos do excesso de gás sulfídrico e também devido a alta toxicidade do Ácido Sulfídrico, sendo este contra-indicado para uso industrial (Peters, R. W., et al, 1985).



4 Materiais e Métodos

4.1. Procedimento Experimental e Equipamentos

Os testes realizados para a remoção de Manganês (II) em sua forma precipitada foram realizados com a adição dos seguintes reagentes: oxigênio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, combinação de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, combinação de metabissulfito de sódio e ar, combinação de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio, carbonato de sódio e ácido de Caro.

Para os testes utilizou-se um bequer de 500 mL com um agitador mecânico, pHmetro (Analyser, modelo pH300M) e termômetro de mercúrio para controle de temperatura. Para o ajuste do pH durante os testes, utilizou-se uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio e de uma solução 0,1 M de ácido sulfúrico, realizando em ambas a adição por meio de uma pipeta.

Para cada teste foi preparada 500 mL de solução sintética sulfato de manganês contendo manganês (II) a uma concentração inicial de 10 mg/L. A temperatura do processos foi mantida em 25 °C durante toda a reação e experimentos. O tempo de reação utilizado foi de 60 min para todos os experimentos, retirando-se amostras para análise da concentração de manganês nos tempos de 10, 20, 40 e 60 min.

Cada amostra retirada com seringa era filtrada através de membrana de poro 0,22 micron e em seguida imediatamente analisado para [Mn] utilizando o kit colorimétrico Merck referência 1.14770.0001, o qual corresponde à rotina descrita no manual “ Standard Methods of Analysis of Waters and Wastewaters”.

A Figura 3 mostra a solução de manganês (II) antes da adição dos reagentes.



Figura 3- Solução sintética contendo manganês (II) com concentração de 10 mg/L.

4.1.1. Testes Com a Adição de Oxigênio

Inicialmente preparou-se 500 mL de solução sintética de manganês (II) adicionando-se 0,015 g de sulfato de manganês (II) hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para concentração igual a 10 mg/L de manganês (II). Esta solução foi mantida sobre agitação, apresentando pH de valor igual a 5,6. Posteriormente, utilizou-se da adição de hidróxido de sódio para elevação do pH até o valor desejado para os testes. Para introdução de oxigênio no sistema utilizou-se uma bomba de ar para aquário e dispersor, a fim de obter a saturação da solução com oxigênio. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição controlada de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas de concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise da concentração de manganês nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.2. Testes Com a Adição de Peróxido de Hidrogênio

O preparo de soluções sintéticas para todos os ensaios seguiu o mesmo procedimento para o teste com a adição de oxigênio. Para os testes com a adição de peróxido de hidrogênio preparou-se uma solução com a adição de 1,67 mL de

peróxido de hidrogênio a 50% completando seu volume em 1 L para obtenção final de uma solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L. Após preparadas ambas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 6,18 mL da solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L, obtendo-se assim um excesso de peróxido de hidrogênio de 100% a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.3. Testes Com a Adição de Hipoclorito de Sódio

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. Para o testes com a adição de hipoclorito de sódio preparou-se uma solução com a adição de 8,47 mL de hipoclorito de sódio a 10,5% completando seu volume em 1 L para obtenção final de uma solução de hipoclorito de sódio com concentração de 1 g/L. Após preparadas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 13,6 mL da solução de hipoclorito de sódio com concentração de 1 g/L, obtendo-se assim um excesso de hipoclorito de sódio de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram realizados testes com 300% de excesso na concentração de hipoclorito de sódio em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.4.

Testes Com Oxigênio Singlete Gerado Pela Adição de Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. O preparo de soluções de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L seguiram os mesmos procedimentos que nos testes com a adição de hipoclorito de sódio e adição de peróxido de hidrogênio respectivamente. Após preparadas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 13,6 mL da solução de hipoclorito de sódio com concentração de 1 g/L, juntamente com 6,18 mL da solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L visando a formação do oxigênio singlet, obtendo-se assim um excesso de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram realizados testes com 300% de excesso na concentração de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempos de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.5.

Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Oxigênio

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. Após preparada a solução, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, utilizou-se de uma bomba de ar para aquário e dispersor para introdução de ar no sistema, a fim de obter a saturação do mesmo com oxigênio sendo adicionado posteriormente 0,018 g de metabissulfito de sódio, obtendo-se assim um excesso de metabissulfito de sódio de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram

realizados testes com 300% de excesso na concentração de metabissulfito de sódio em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante todo o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.6.

Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. O preparo da solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L seguiu o mesmo procedimento que no teste com a adição de peróxido de hidrogênio. Após preparadas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 0,018 g de metabissulfito de sódio juntamente com 6,18 mL da solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 g/L, obtendo-se assim um excesso de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram realizados testes com 300% de excesso na concentração de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.7.

Testes Com a Adição de Carbonato de Sódio

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. Após preparadas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 0,038 g de carbonato de sódio, obtendo-se assim um excesso de carbonato de sódio de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram realizados testes com 300% de excesso na concentração de carbonato de sódio em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.1.8.

Testes Com a Adição de Ácido de Caro

O preparo de soluções sintéticas seguiu o mesmo procedimento de preparo que os procedimentos com a adição de oxigênio. Para o testes com a adição de ácido de caro preparou-se uma solução com a adição de 10 g de ácido de caro a 23% completando seu volume em 1 L para obtenção final de uma solução de ácido de caro com concentração de 0,23% de ácido de Caro. Após preparadas as soluções, manteve-se os 500 mL de solução de manganês (II) em agitação constante, sendo adicionado posteriormente 9 g, obtendo-se assim um excesso de ácido de caro de 100% a quantidade estequiométrica. Devido aos testes com excesso de 100% terem apresentado bons resultados também foram realizados testes com 300% de excesso na concentração de ácido de caro em relação a quantidade estequiométrica. Os testes foram realizados com valores de pH igual a 6, 7, 8, 9 e 10 com 100% de excesso e nos pHs 7, 8 e 9 com excesso de 300%, sendo o pH controlado durante toda o teste com a adição de soluções de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico ambas à concentração de 0,1M. O tempo total de

cada teste foi de 60 minutos com retirada de amostras para análise nos tempo de 0, 20, 40 e 60 min. Todos os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

4.2. Caracterização das Amostras

4.2.1. Determinação de Manganês Por Espectrofotometria

Para a determinação da concentração inicial de manganês (II) presente nas amostras foi utilizado um espectrofotômetro Merck, modelo Spectroquant NOVA 60 com limite mínimo de detecção de 0,01 mg/L de manganês.

4.2.2. Difração de Raios X

Para determinação e caracterização do precipitado obtido nos testes e suas estruturas utilizou-se da difração de raios-X para tentar determinar a estrutura dos compostos precipitados obtidos nos testes.

5 Resultados

5.1. Testes Com a Injeção de Oxigênio

Os testes foram realizados com a injeção de oxigênio visando à saturação da solução com o mesmo, tendo como principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização de oxigênio, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 17, utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de oxigênio:



A Tabela 5 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a limitada viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 5- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com oxigênio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log (K)
0,000	-0,934	3,507	-1,892	3,268E+001	1,514
25,000	-1,851	0,306	-1,942	2,653E+001	1,424
50,000	-2,973	-3,305	-1,905	1,942E+001	1,288
75,000	-4,168	-6,866	-1,777	1,306E+001	1,116
100,000	-5,391	-10,258	-1,563	8,230E+000	0,915

O principal objetivo foi realizar a maior remoção de manganês (II) possível para enquadramento deste efluente nos padrões estabelecidos pela Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde, que determina o nível máximo de manganês em água para consumo humano de 0,1 mg/L. A Tabela 6 e Figura 4 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, saturação da solução com oxigênio, temperatura de 25 °c e tempo de 60 minutos.

Tabela 6- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de oxigênio, T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn ²⁺] mg/L; 0 min	[Mn ²⁺] mg/L; 20 min	[Mn ²⁺] mg/L; 40 min	[Mn ²⁺] mg/L; 60 min
6	9,71	9,69	9,75	9,72
7	9,72	9,69	9,65	9,67
8	9,67	9,65	9,66	9,66
9	9,67	9,52	9,40	9,34
10*	9,35	6,36	5,51	4,93

* = Alteração na coloração da solução.

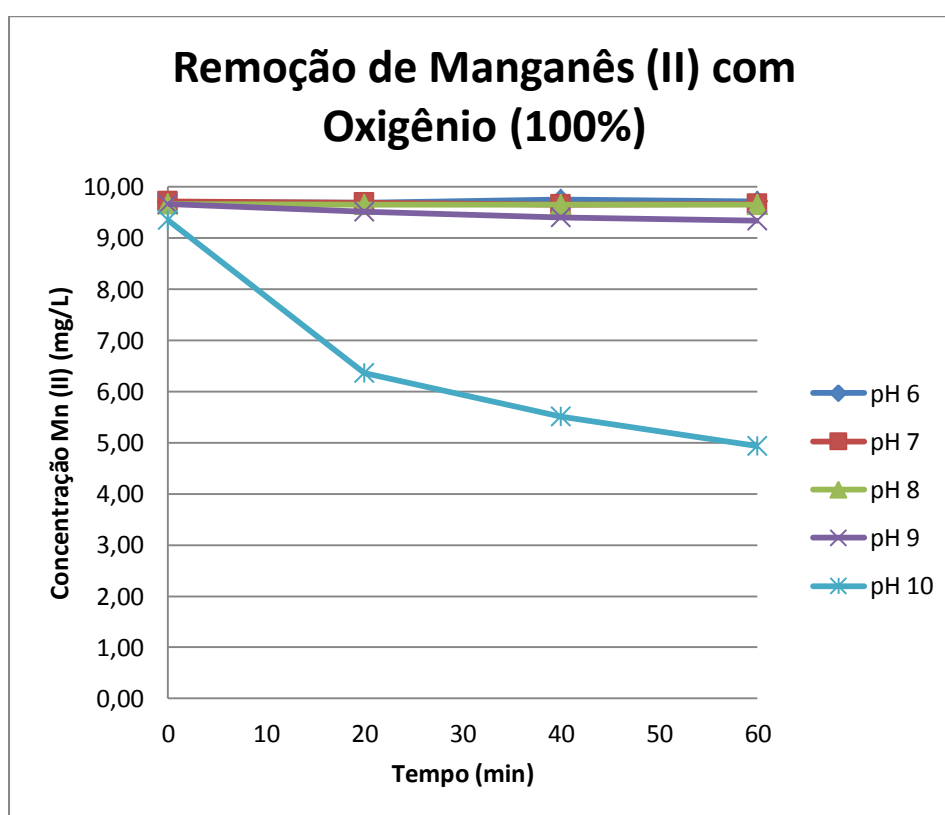


Figura 4- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de oxigênio, T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar a variação do valor de pH, como já esperado, apresenta grande influencia na precipitação de manganês (II) na forma de óxido de manganês. Em valores de pH 6, 7, 8 e 9 não houve alterações significativas na concentração de manganês não havendo a formação de precipitado. Uma vez em pH 10, a solução apresentou alteração em sua coloração e turbidez, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser observado na Figura 5,

apresentando concentração final de manganês (II) em solução igual a 4,93 mg/L, valor ainda muito superior ao estabelecido pela lei.



Figura 5- Precipitação de manganês (II) por oxigênio em pH 10.

5.2.

Testes Com a Adição de Peróxido de Hidrogênio

Os testes realizados com a adição de peróxido de hidrogênio com excesso de 100% da quantidade estequiométrica, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 27 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de peróxido de hidrogênio:



A Tabela 7 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 7- Dados termodinâmicos para a remoção de manganês (II) com peróxido de hidrogênio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-26,177	-5,182	-24,761	6,504E+019	19,813
25,000	-25,876	-4,121	-24,647	1,171E+018	18,068
50,000	-25,737	-3,673	-24,550	4,027E+016	16,605
75,000	-25,607	-3,285	-24,463	2,280E+015	15,358
100,000	-25,434	-2,806	-24,387	1,924E+014	14,284

A Tabela 8 e Figura 6 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 8- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6	9,84	9,85	9,81	9,81
7	9,38	9,41	9,42	9,44
8	9,68	9,62	9,65	9,57
9*	9,59	9,23	9,23	9,17
10*	9,32	9,13	9,09	9,06

* = Alteração na coloração da solução.

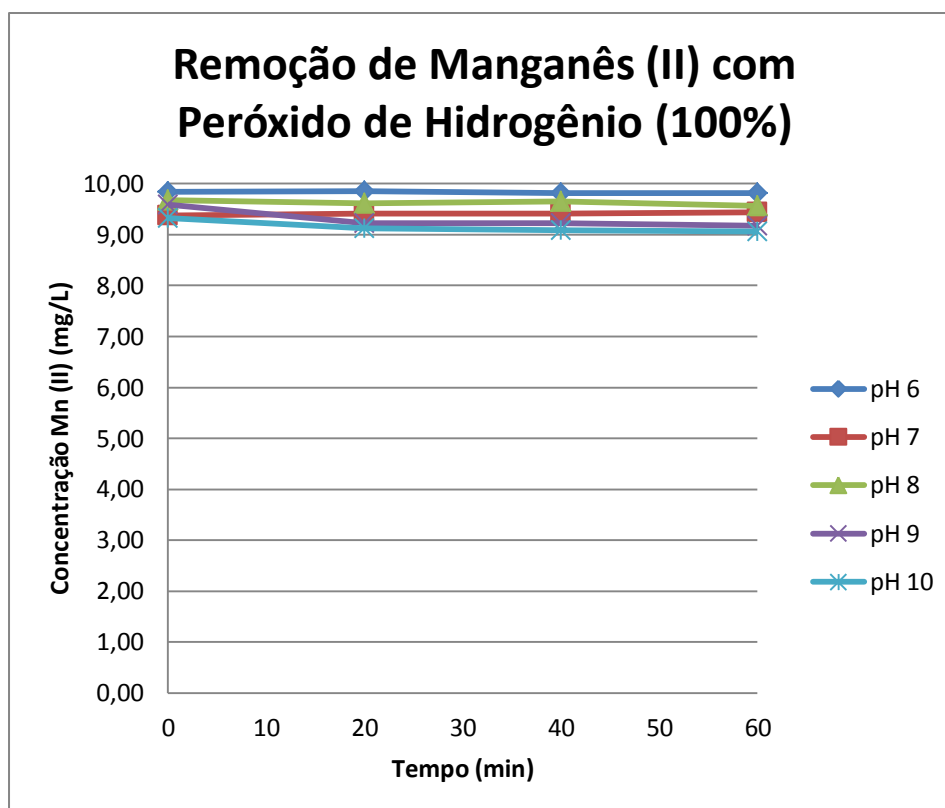


Figura 6- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar não houve alterações significativas na concentração de manganês em nenhuma faixa de pH mesmo apresentando valor de ΔG negativo para a temperatura de 25°C e apresentando alteração em sua coloração nos valores de pH de 9 e 10, o que indica a formação do óxido de manganês como pode ser observado na Figura 7 e Figura 8, porém, mesmo apresentando alteração na coloração a menor concentração final de manganês (II) encontrada foi em pH 10, com valor de 9,06 mg/L.



Figura 7- Precipitação de manganês (II) por peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.

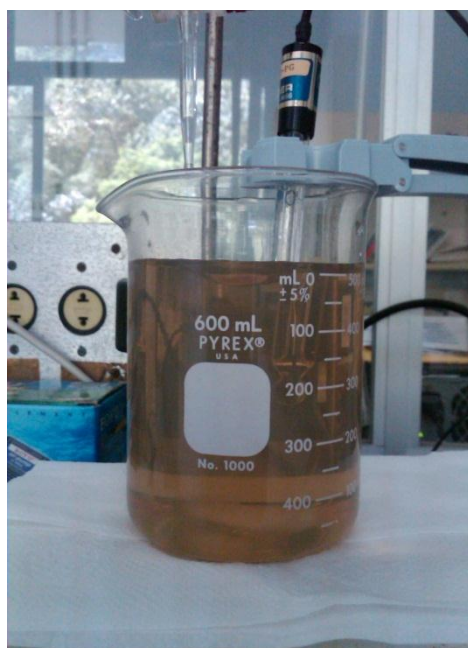
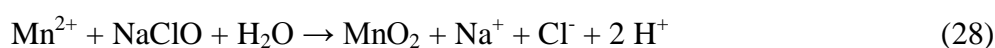


Figura 8- Precipitação de manganês (II) por peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.

5.3.

Testes Com a Adição de Hipoclorito de Sódio

Os testes foram realizados com a adição de hipoclorito de sódio com excesso de 100% da quantidade estequiométrica e posteriormente realizados novos testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere em na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 28 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de hipoclorito de sódio:



A Tabela 9 obtida por cálculos com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 9- Dados termodinâmicos para a remoção de manganês (II) com hipoclorito de sódio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-17,701	16,698	-22,262	6,512E+017	17,814
25,000	-17,584	17,121	-22,688	4,290E+016	16,632
50,000	-17,710	16,718	-23,112	4,287E+015	15,632
75,000	-17,867	16,248	-23,524	5,865E+014	14,768
100,000	-17,987	15,914	-23,925	1,033E+014	14,014

A Tabela 10 e Figura 9 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, hipoclorito de sódio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 10- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6*	9,02	6,94	6,81	7,27
7*	9,02	5,68	3,74	3,25
8*	9,02	0,10	0,08	0,06
9*	9,67	0,09	0,08	0,05
10*	9,66	0,07	0,03	0,00

* = Alteração na coloração da solução.

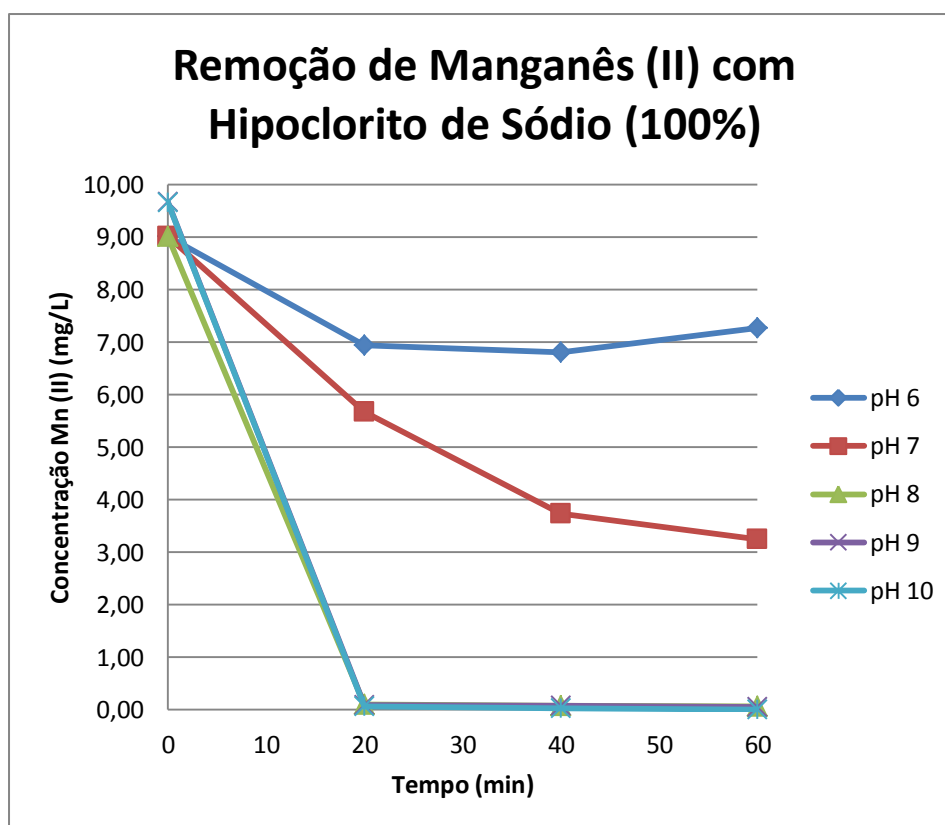


Figura 9- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado, com o uso do hipoclorito de sódio obteve-se precipitação de óxido de manganês em todos os valores de pH, apresentando em todos os valores de pH alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figuras Figura 10, Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14. Apesar de sua alteração na coloração em pH 6 e 7 a concentração de manganês mínima encontrada foi de 3,25 mg/L, valor ainda elevado para água de consumo humano. Em valores mais elevados de pH como 8, 9 e 10, a concentração de manganês apresentou valores inferiores à 0,1 mg/L.

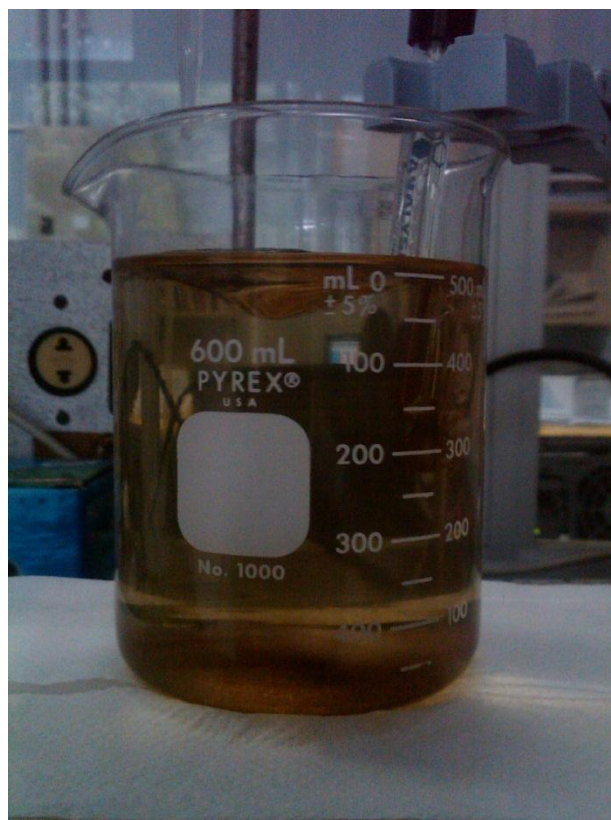


Figura 10- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 6.



Figura 11- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 7.



Figura 12- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 8.

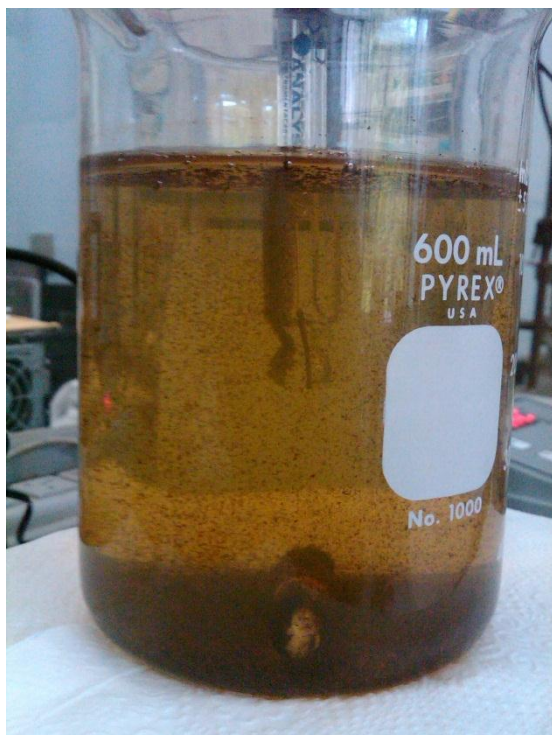


Figura 13- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 9.

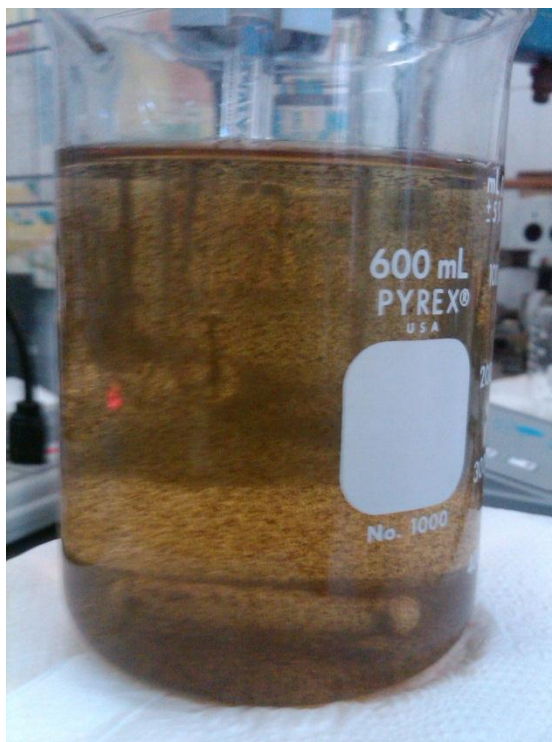


Figura 14- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio (excesso de 100%) em pH 10.

Após realizados os testes com hipoclorito de sódio em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% afim de observar se a alteração na concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 11 e Figura 15 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, hipoclorito de sódio (excesso de 300%), temperatura de 25 °c e tempo de 60 minutos.

Tabela 11- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn ²⁺] mg/L; 0 min	[Mn ²⁺] mg/L; 10 min	[Mn ²⁺] mg/L; 20 min	[Mn ²⁺] mg/L; 40 min	[Mn ²⁺] mg/L; 60 min
7*	9,50	5,98	3,00	2,97	2,97
8*	9,50	0,13	0,15	0,11	0,07
9*	9,50	0,09	0,09	0,06	0,03

* = Alteração na coloração da solução.

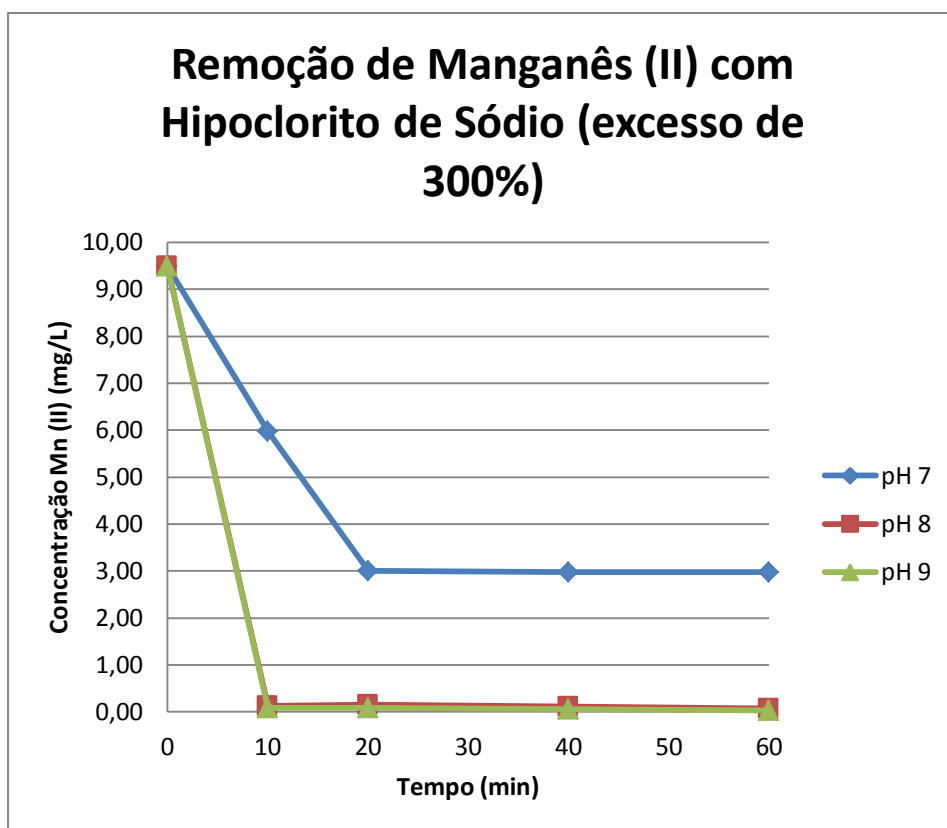


Figura 15- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado o aumento do excesso na dose do reagente não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução, mantendo a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de hipoclorito de sódio nos diferentes valores de pH analisados, apresentando a mesma alteração também em sua coloração, porém, o aumento na concentração apresenta efeito na velocidade de reação, obtendo-se uma diminuição na concentração de manganês (II) em tempos menores de reação. Como nos testes realizados com 100% de excesso, somente nos valores de pH 8 e 9 houve remoção de manganês (II) para valores inferiores a 0,1 mg/L.

Na Figura 16 pode-se observar o efeito da concentração de hipoclorito de sódio na remoção de manganês (II).

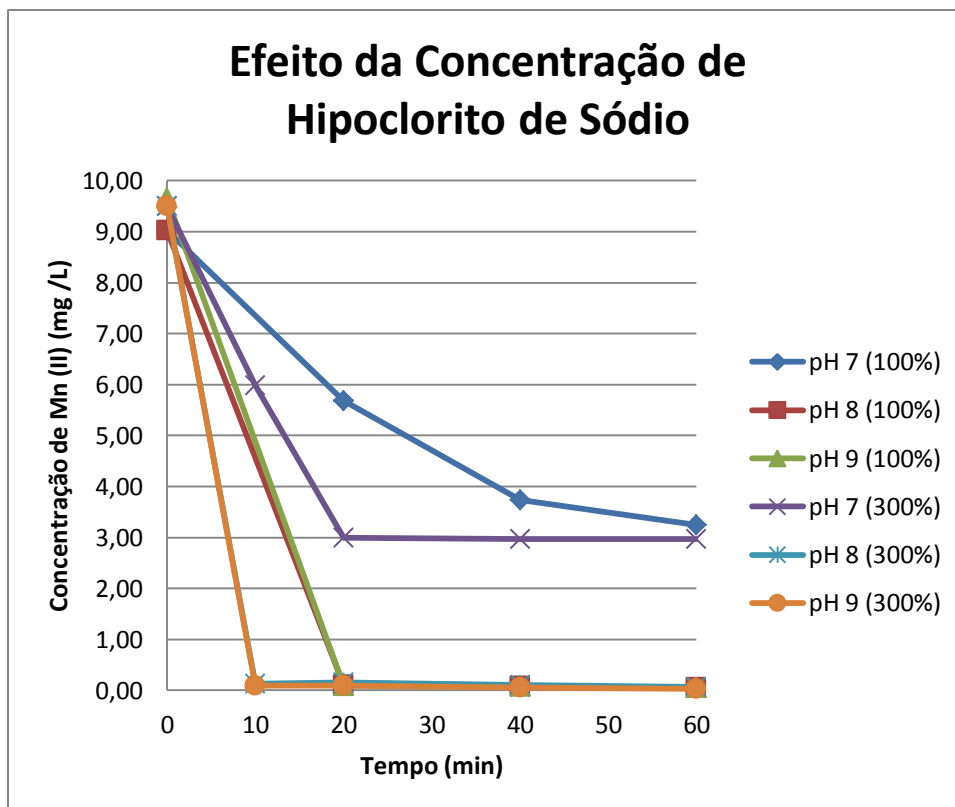
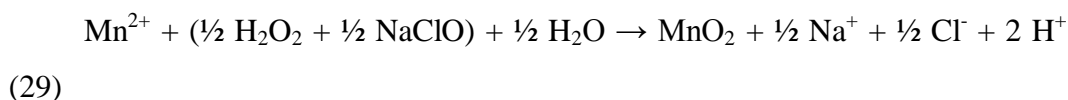


Figura 16- Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

5.4.

Testes Com Oxigênio Singlete Gerado Pela Adição de Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio

Os testes foram realizados com a adição de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio ambos com excesso de 100% da quantidade estequiométrica e posteriormente realizados novos testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere em na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 29 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio:



A Tabela 12 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a limitada velocidade termodinâmica da reação.

Tabela 12- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com oxigênio singlet.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-6,473	-21,824	-0,512	2,569E+000	0,410
25,000	-6,502	-21,911	0,031	9,495E-001	-0,022
50,000	-6,768	-22,768	0,589	3,995E-001	-0,398
75,000	-7,009	-23,486	1,168	1,849E-001	-0,733
100,000	-7,133	-23,834	1,760	9,310E-002	-1,031

A Tabela 13 e Figura 17 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 13- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6	9,60	9,64	9,64	9,65
7	9,59	9,68	9,67	9,68
8	10,00	9,94	9,89	9,80
9*	9,02	2,10	1,14	0,77
10*	9,02	0,03	0,21	0,09

* = Alteração na coloração da solução.

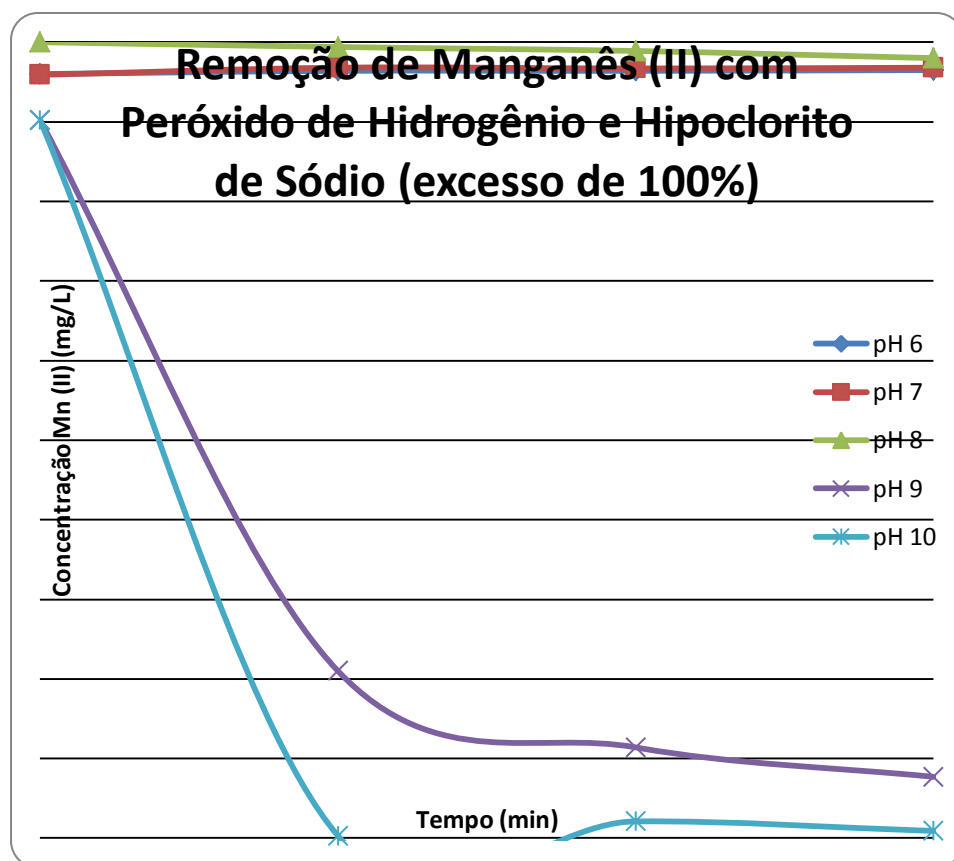


Figura 17- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar a variação do valor de pH, como já esperado, apresenta grande influência na precipitação de manganês (II) na forma de óxido de manganês, com o uso do hipoclorito de sódio juntamente com peróxido de hidrogênio obtendo-se a formação do oxigênio singlet, apresentou-se precipitação de óxido de manganês somente nos valores de pH 9 e 10 havendo também alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figuras Figura 18 e Figura 19. A concentração de manganês apresentou em pH 9 e 10, valores inferiores à 0,1 mg/L, em pH 10 apresentando valor final de 0,09 mg/L.

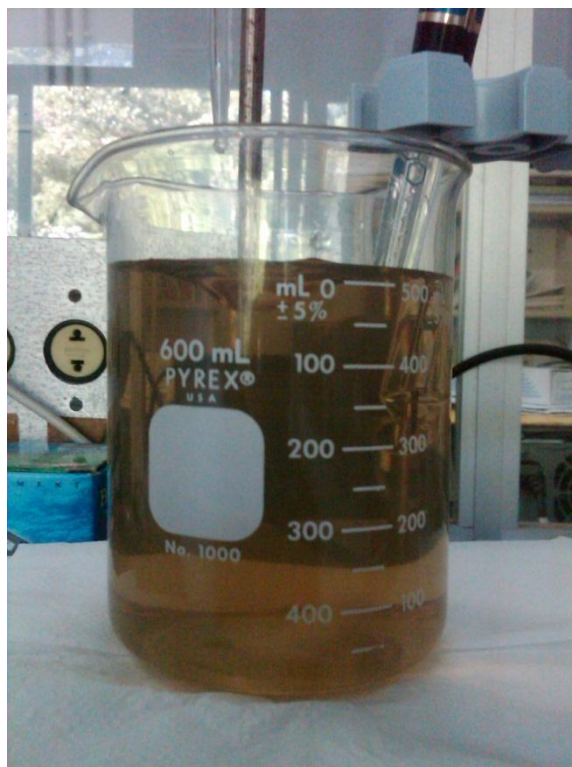


Figura 18- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.

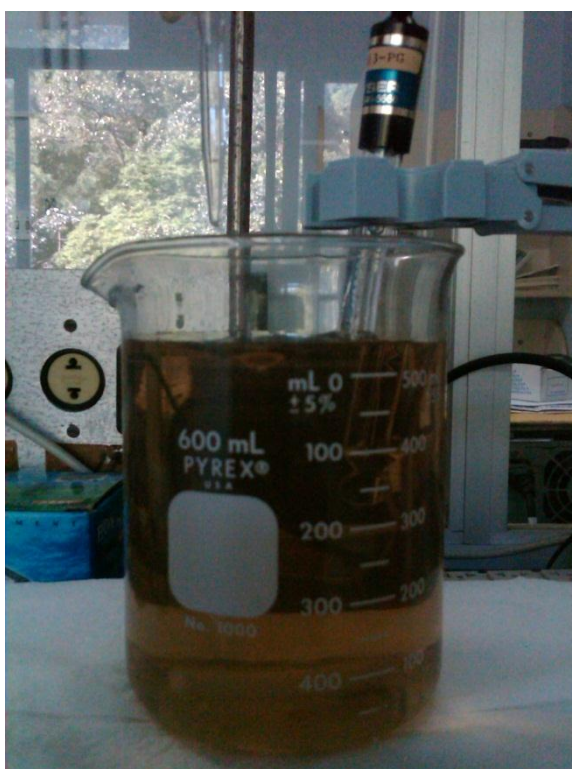


Figura 19- Precipitação de manganês (II) por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.

Após realizados os testes com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% afim de observar se a alteração na concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 14 e Figura 20 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 14- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 10 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
7	9,50	8,96	8,99	8,96	8,94
8*	9,50	3,75	3,75	3,77	3,76
9*	9,50	0,00	0,00	0,00	0,00

* = Alteração na coloração da solução.

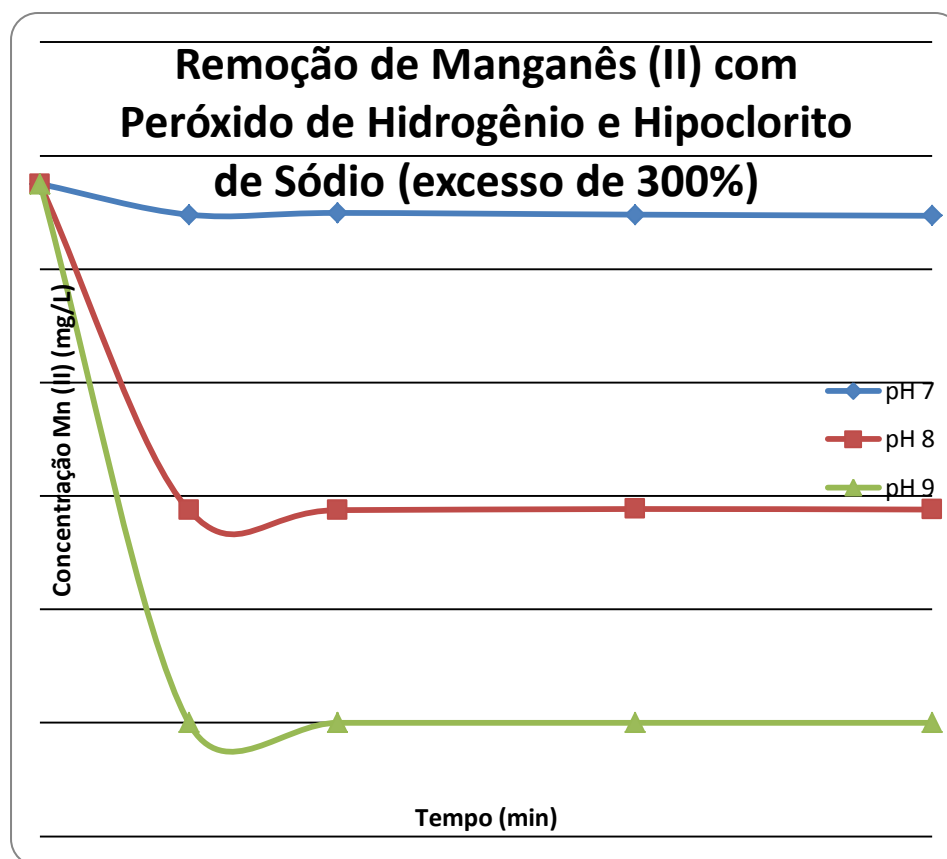


Figura 20- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), $T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ minutos.

Como pode ser observado o aumento no excesso do reagente não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução, mantendo a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio nos valores de pH igual a 7 e 9, apresentando a mesma alteração também em sua coloração, porém, quando observado o tempo de reação necessário para a precipitação do óxido de manganês pode-se observar um grande aumento na velocidade, obtendo-se precipitado com tempo de reação de 10 minutos e concentração de manganês inferior também nos outros tempos de reação, indicando um considerável aumento na velocidade de reação. Em pH de valor 8, pode-se observar significativa alteração na concentração final de manganês (II) em solução, apresentando concentração final de 9,8 mg/L com excesso de 100% e apresentando considerável queda em sua concentração para o valor de 3,76 mg/L com 300% de excesso, havendo também alteração em sua coloração. Porém mesmo apresentando uma melhora significativa na eficiência ainda apresentou valor superior ao limite de 0,1 mg/L de manganês.

Na Figura 21 pode-se observar o efeito da concentração de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio na remoção de manganês (II).

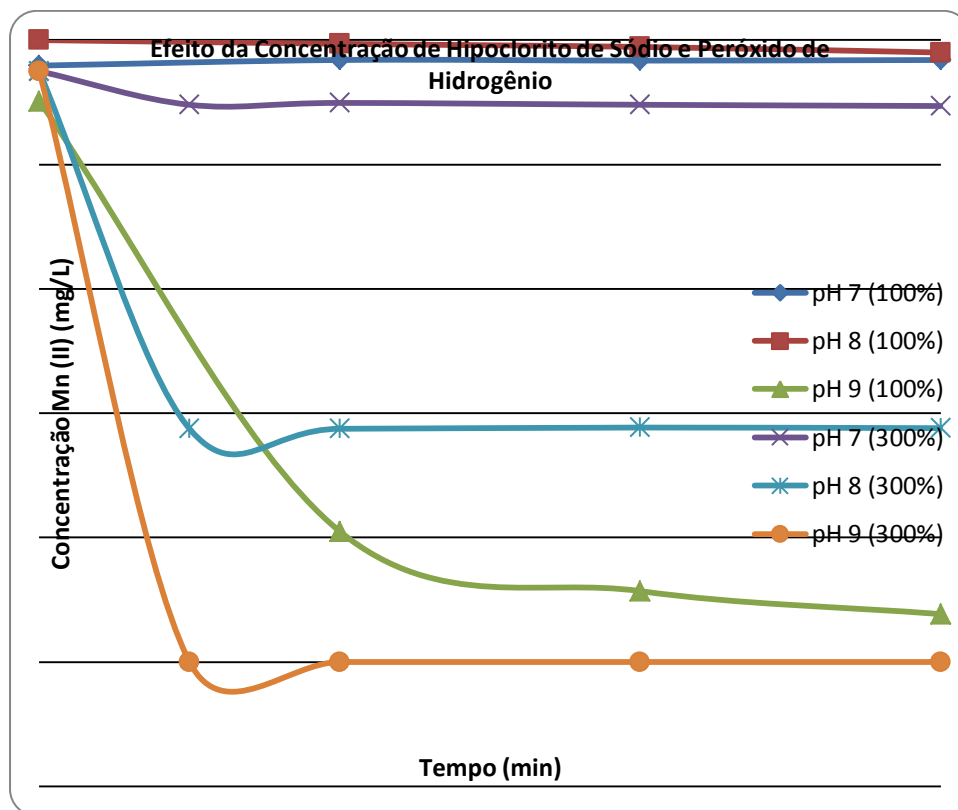
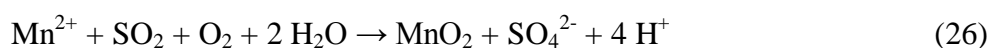


Figura 21- Efeito da concentração de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

5.5.

Testes com a adição de Metabissulfito de Sódio e Oxigênio

Os testes foram realizados com a adição de metabissulfito de sódio 100% da quantidade estequiométrica e saturação da solução por oxigênio, sendo posteriormente realizados novos testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a reação utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de metabissulfito de sódio e ar:



A Tabela 15 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 15- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com metabissulfito de sódio e oxigênio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-66,097	-41,997	-54,626	5,135E+043	43,711
25,000	-72,336	-63,868	-53,294	1,171E+039	39,069
50,000	-78,328	-83,165	-51,453	6,327E+034	34,801
75,000	-84,490	-101,527	-49,143	7,112E+030	30,852
100,000	-90,960	-119,468	-46,380	1,468E+027	27,167

A Tabela 16 e Figura 22 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 16- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6	9,02	6,56	6,41	6,29
7*	9,00	6,08	5,83	5,37
8*	9,10	0,13	0,12	0,10
9*	9,02	0,11	0,09	0,05
10*	9,04	0,08	0,00	0,01

* = Alteração na coloração da solução.

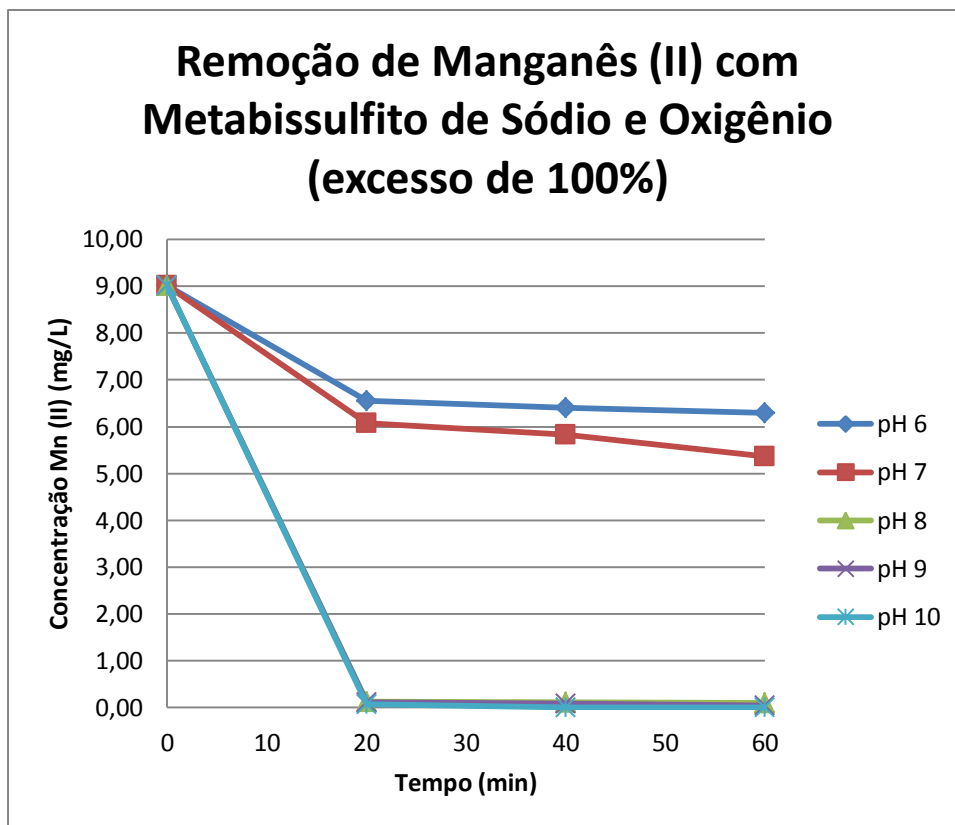


Figura 22- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como observado a variação do valor de pH apresenta grande influência na precipitação de manganês (II) na forma de óxido de manganês. Com o uso do metabissulfito de sódio juntamente com oxigênio apresentou-se precipitação de óxido de manganês nos valores de pH 6, 7, 8, 9 e 10 apresentando alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figuras Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26 abaixo. Em valores de pH como 8, 9 e 10 a concentração de manganês apresentou em todos, valores inferiores à 0,1 mg/L, em pH 10 apresentando valor final de 0,01 mg/L.



Figura 23- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 7.

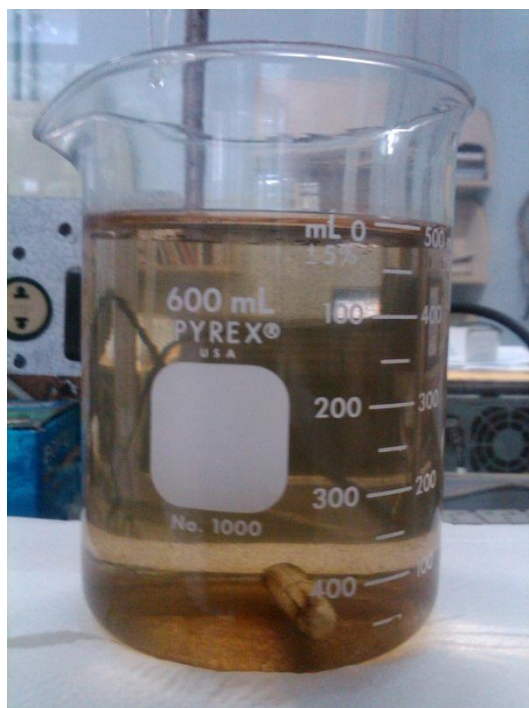


Figura 24- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 8.



Figura 25- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 9.

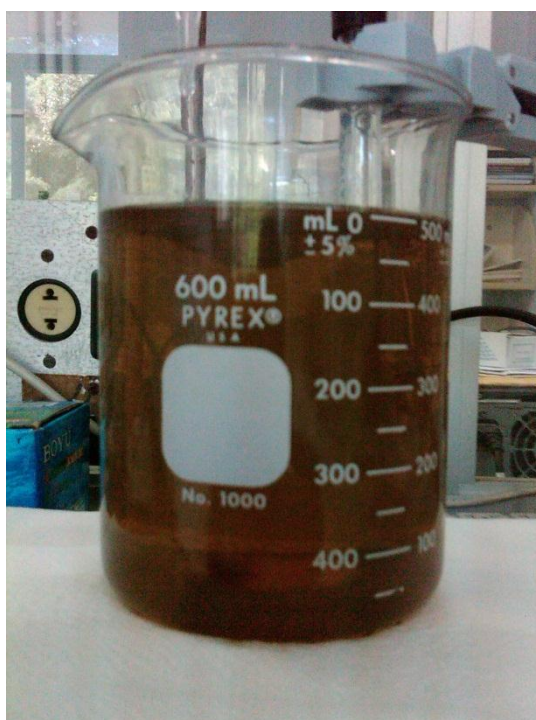


Figura 26- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 100%) em pH 10.

Após a realização dos testes com metabissulfito de sódio e oxigênio em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% a fim de

observar se a alteração na concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 17 e Figura 27 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 17- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 10 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
7*	9,55	6,50	6,57	6,08	5,97
8*	9,53	2,21	0,27	0,12	0,09
9*	9,54	0,60	0,29	0,12	0,06

* = Alteração na coloração da solução.

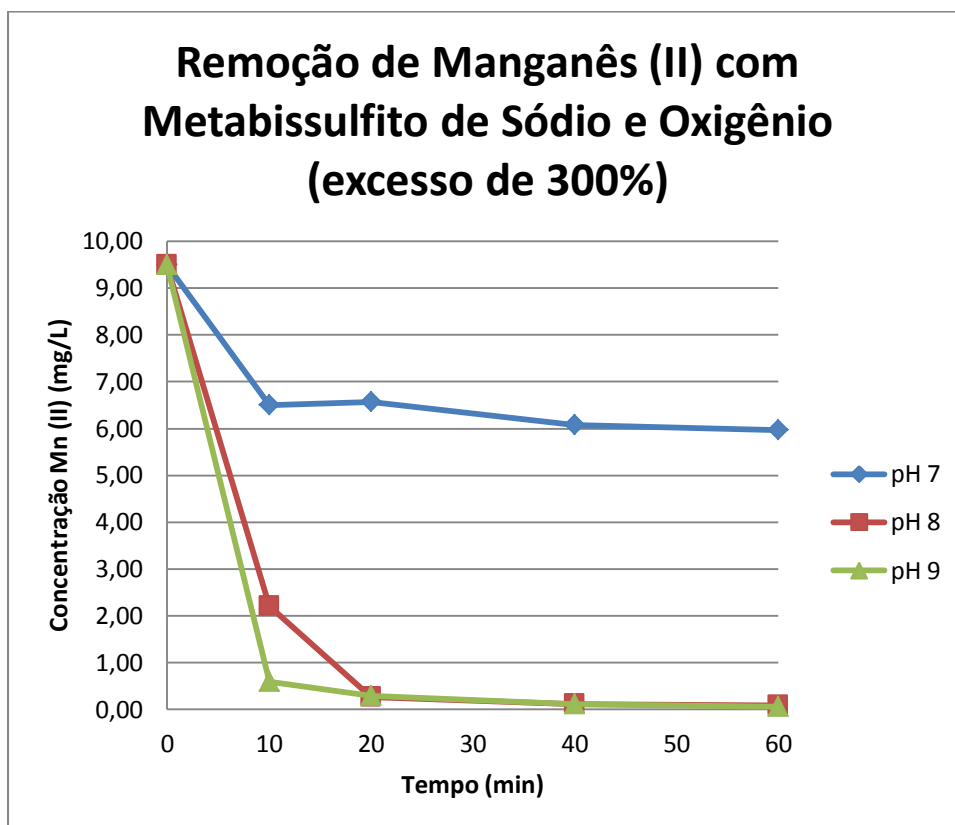


Figura 27- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado o aumento no excesso da dose do reagente não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução, mantendo aproximadamente a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de metabissulfito de sódio e oxigênio em todos os valores de pH, apresentando a mesma alteração também em sua coloração. Apesar de não apresentar variação na concentração final de manganês (II) o aumento da concentração do reagente teve efeito significativo no aumento da velocidade de reação, obtendo-se em tempos de reação menores uma maior eficiência na remoção de manganês. A concentração final de manganês (II) presente em solução apresentou em valores de pH 8 e 9 o valor mínimo de 0,05 mg/L.

Na Figura 28 pode-se observar o efeito da concentração de metabissulfito de sódio e oxigênio na remoção de manganês (II).

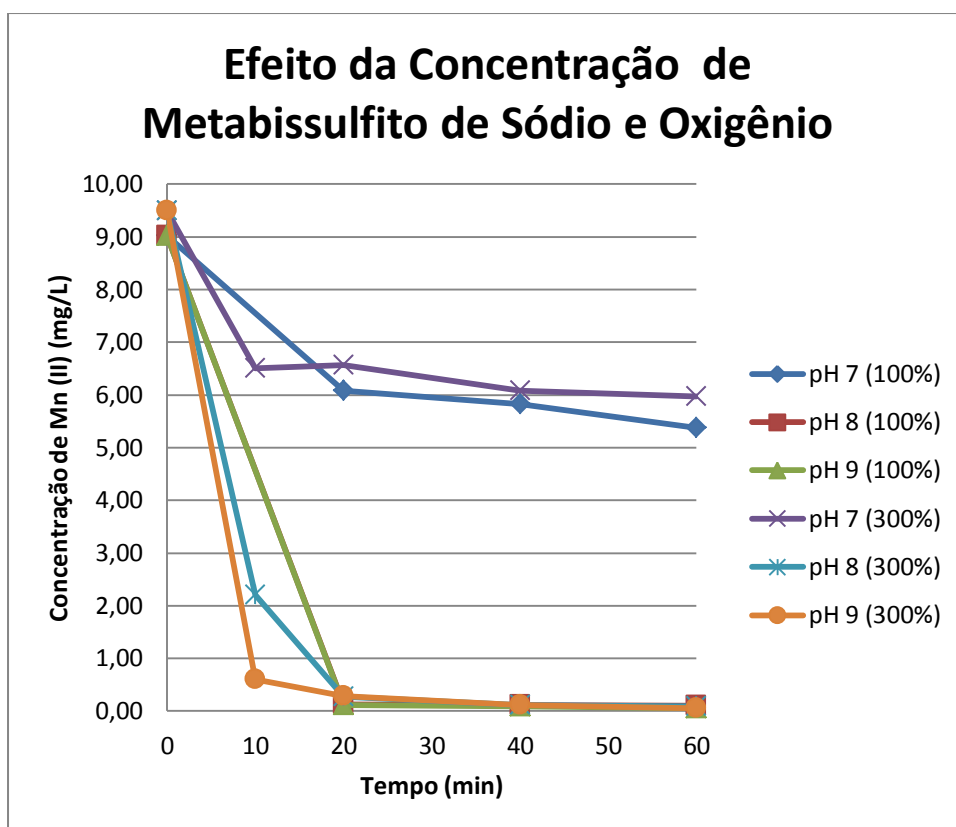
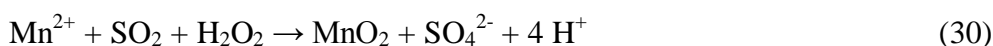


Figura 28- Efeito da concentração de metabissulfito de sódio e oxigênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

5.6.

Testes Com a Adição de Metabissulfito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio

Os testes foram realizados com a adição de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio ambos com excesso de 100% da quantidade estequiométrica e posteriormente realizados testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 30 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio:



A Tabela 18 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 18- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-116,582	-59,375	-100,363	2,033E+080	80,308
25,000	-120,386	-72,721	-98,704	2,281E+072	72,358
50,000	-123,857	-83,901	-96,744	2,720E+065	65,435
75,000	-127,368	-94,366	-94,515	2,169E+059	59,336
100,000	-131,046	-104,564	-92,028	8,023E+053	53,904

A Tabela 19 e Figura 29 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 19- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn ²⁺] mg/L; 0 min	[Mn ²⁺] mg/L; 20 min	[Mn ²⁺] mg/L; 40 min	[Mn ²⁺] mg/L; 60 min
6	9,72	9,70	9,68	9,69
7	9,72	9,64	9,64	9,64
8	9,85	8,23	8,25	8,21
9*	9,96	0,00	0,00	0,00
10*	9,94	0,00	0,00	0,00

* = Alteração na coloração da solução.

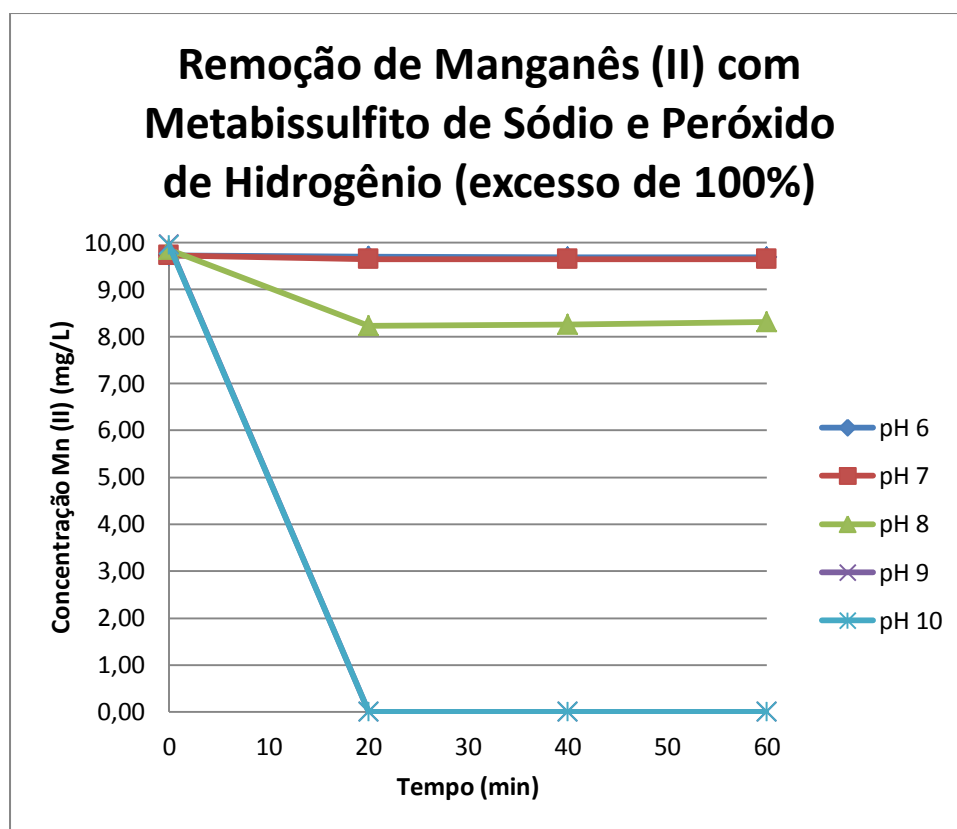


Figura 29- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar a variação do valor de pH, como já esperado, apresenta grande influência na precipitação de manganês (II) na forma de óxido de manganês. Como pode ser observado, com o uso do metabissulfito de sódio juntamente com peróxido de hidrogênio apresentou-se precipitação de óxido de manganês nos valores de pH 9 e 10 apresentando em ambos os valores alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figuras Figura 30 e Figura 31. Em valores de pH 9 e 10 a

concentração de manganês apresentou em todos, valores inferiores à 0,1 mg/L, apresentando em ambos valor inferior a 0,01 mg/L.



Figura 30- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 9.

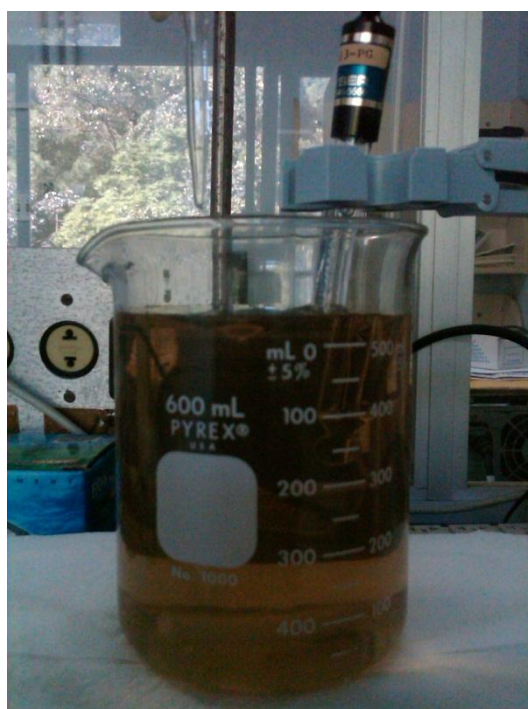


Figura 31- Precipitação de manganês (II) por metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 100%) em pH 10.

Após realizados os testes com metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% afim de observar se a alteração na concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 20 e Figura 32 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 20- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 10 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
7	9,50	9,02	9,04	9,00	8,99
8	9,50	8,57	8,48	8,50	8,50
9*	9,48	0,00	0,00	0,00	0,00

* = Alteração na coloração da solução.

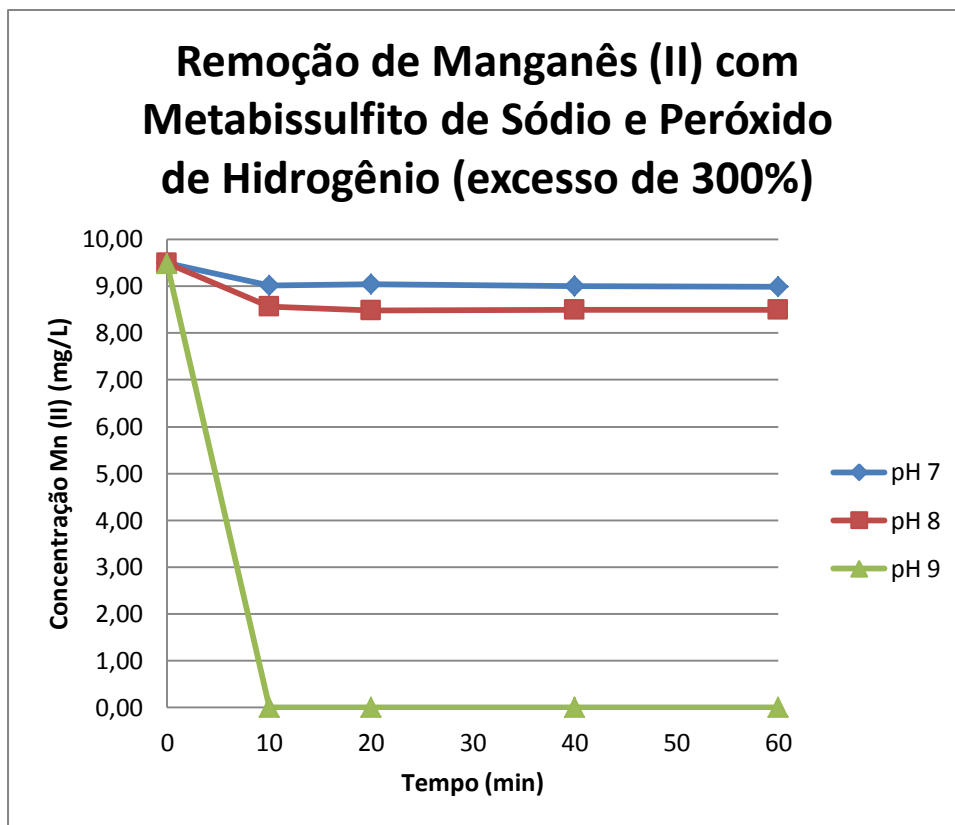


Figura 32- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado o aumento no excesso da dose do reagente não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução, mantendo aproximadamente a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio em todos os valores de pH, apresentando a mesma alteração também em sua coloração. A concentração final de manganês (II) presente em solução apresentou em valor de pH 9 o valor inferior a 0,01 mg/L.

Na Figura 33 pode-se observar o efeito da concentração de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio na remoção de manganês (II).

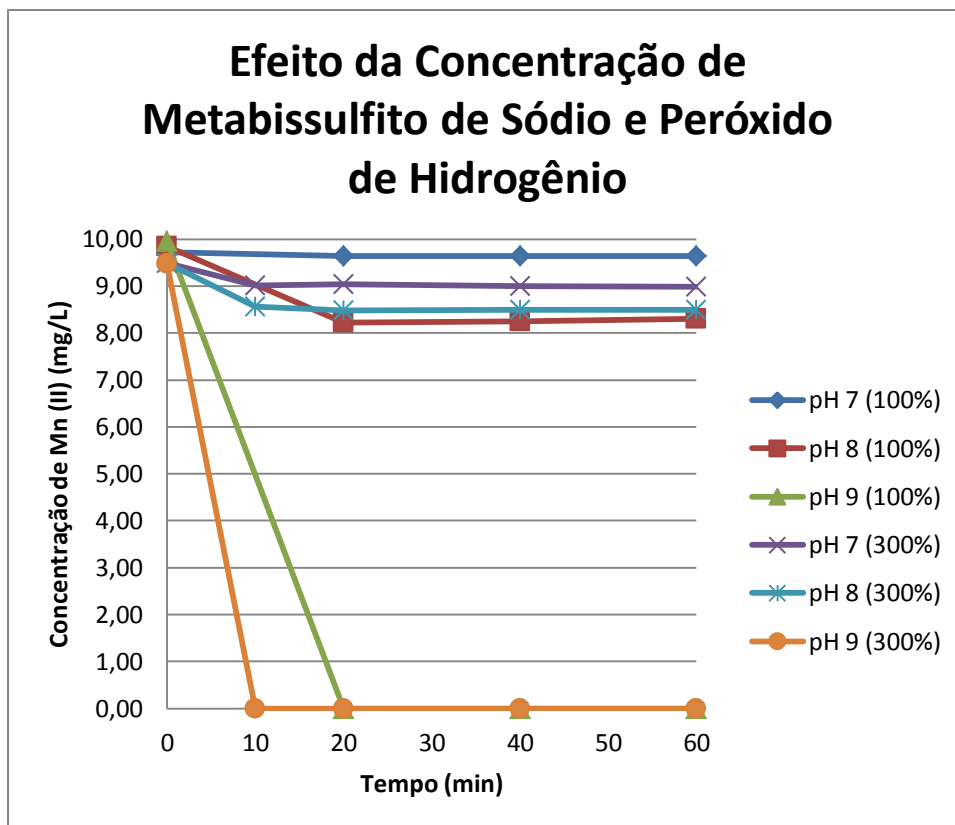
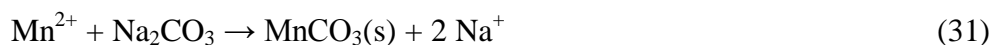


Figura 33- Efeito da concentração de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

5.7. Testes Com a Adição de Carbonato de Sódio

Os testes foram realizados com a adição de carbonato de sódio com excesso de 100% da quantidade estequiométrica e posteriormente realizados novos testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 31 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização de carbonato de sódio:



A Tabela 21 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 21- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com carbonato de sódio.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-2,482	39,873	-13,374	5,027E+010	10,701
25,000	0,414	50,057	-14,511	4,339E+010	10,637
50,000	2,544	56,921	-15,851	5,258E+010	10,721
75,000	4,570	62,962	-17,350	7,803E+010	10,892
100,000	6,719	68,920	-18,998	1,343E+011	11,128

A Tabela 22 e Figura 34 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, carbonato de sódio (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 22- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6	9,98	8,20	7,96	7,92
7	9,93	7,65	7,68	8,15
8*	9,95	4,69	4,20	4,15
9*	9,96	2,42	0,34	0,13
10*	9,94	0,00	0,00	0,00

* = Alteração na coloração da solução.

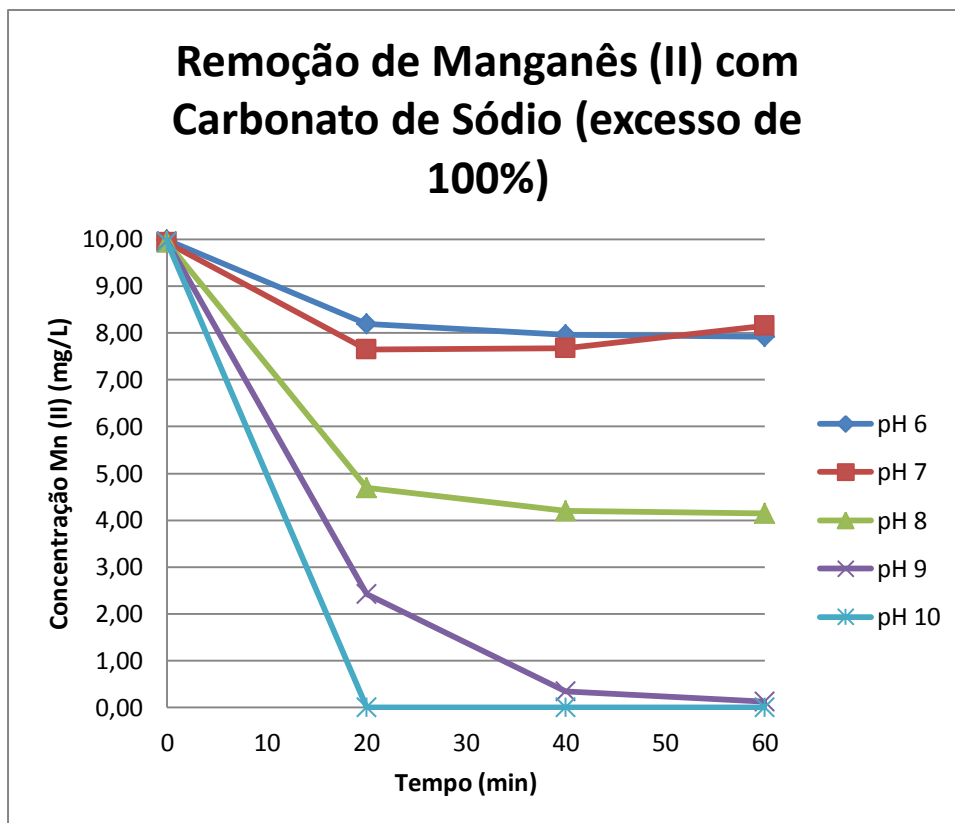


Figura 34- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar a variação do valor de pH, como já esperado, apresenta grande influência na precipitação de manganês (II) na forma de carbonato de manganês, com o uso do carbonato de sódio apresentou-se precipitação de óxido de manganês nos valores de pH 8, 9 e 10 apresentando em ambos nesses valores alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figuras Figura 35, Figura 36 e Figura 37 abaixo. Em valor de pH 10 a concentração de manganês apresentou em todas as alíquotas, valores inferiores à 0,1 mg/L, apresentando valor inferior a 0,01 mg/L.



Figura 35- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 8.

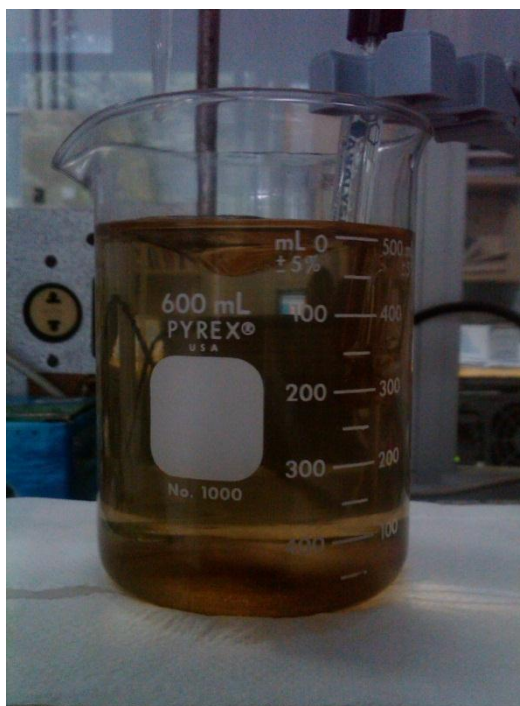


Figura 36- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 9.



Figura 37- Precipitação de manganês (II) por carbonato de sódio (excesso de 100%) em pH 10.

Após realizados os testes carbonato de sódio em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% afim de observar se a alteração na concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 23 e Figura 38 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, carbonato de sódio (excesso de 300%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 23- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn ²⁺] mg/L; 0 min	[Mn ²⁺] mg/L; 10 min	[Mn ²⁺] mg/L; 20 min	[Mn ²⁺] mg/L; 40 min	[Mn ²⁺] mg/L; 60 min
7	9,68	8,60	8,62	8,53	8,57
8*	9,56	5,82	4,23	3,34	3,30
9*	9,63	2,67	0,75	0,08	0,03

* = Alteração na coloração da solução.

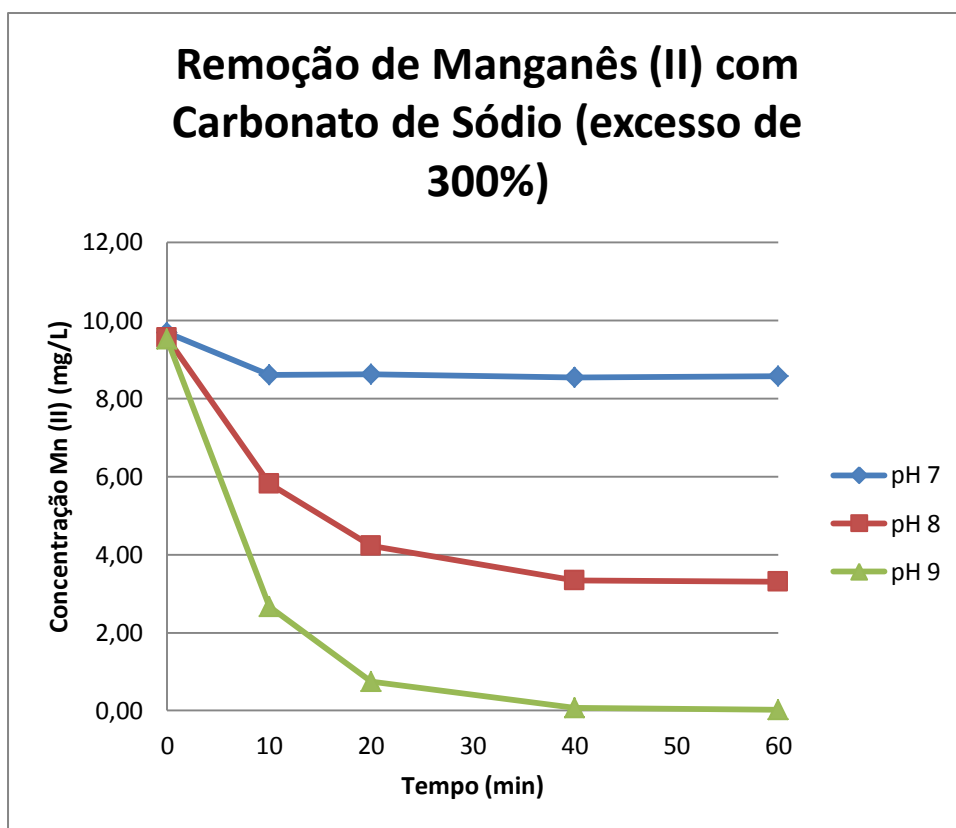


Figura 38- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de carbonato de sódio (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado o aumento no excesso da dose do reagente de 100% para 300% não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução, mantendo aproximadamente a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de carbonato de sódio em todos os valores de pH, apresentando a mesma alteração também em sua coloração, porém, pode-se observar um grande aumento na velocidade de reação, causada pelo excesso de reagente, obtendo-se em tempos menores de reação, concentração de manganês inferiores as obtidas com excesso de 100%. A concentração final de manganês (II) presente em solução apresentou em valor de pH 9 o valor inferior a 0,03 mg/L.

Na Figura 39 pode-se observar o efeito da concentração de carbonato de sódio na remoção de manganês (II).

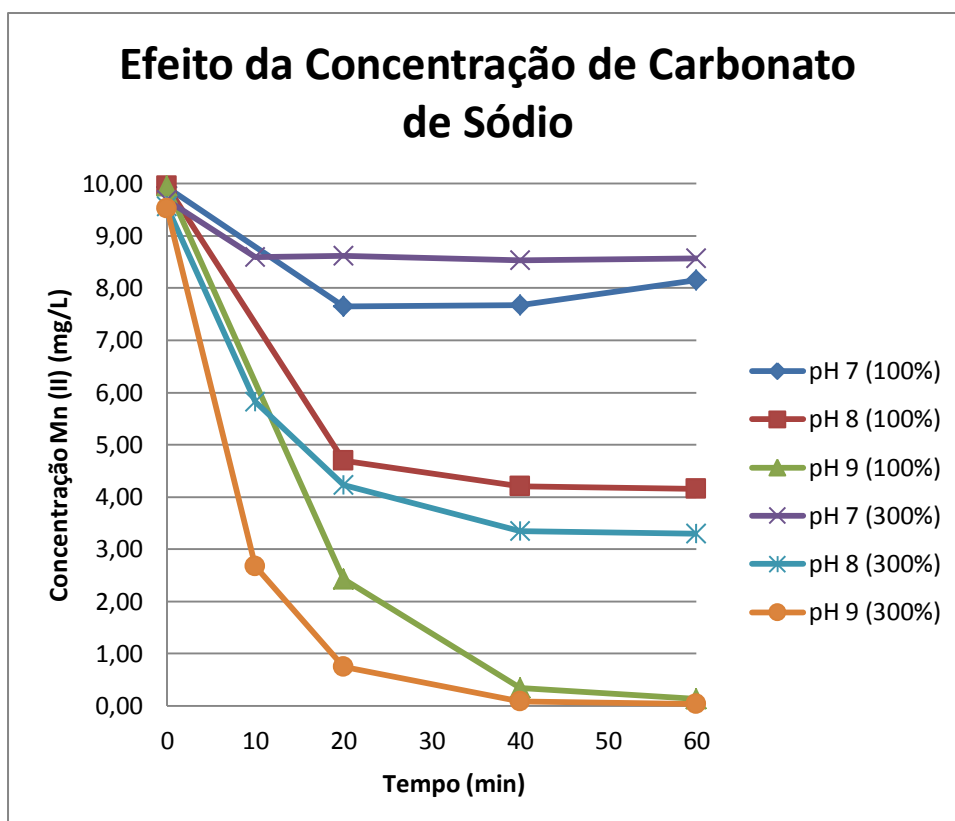
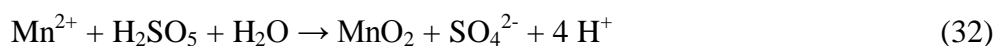


Figura 39- Efeito da concentração carbonato de sódio na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

5.8. Testes Com a Adição de Ácido de Caro

Os testes foram realizados com a adição de ácido de Caro com excesso de 100% da quantidade estequiométrica e posteriormente realizados novos testes com excesso de 300%, sendo o principal objetivo observar a eficiência na precipitação de manganês (II) com o intuito de determinar a melhor faixa de pH para sua remoção com a utilização e também determinar se o excesso de reagente interfere na precipitação, mantendo sua temperatura constante em 25°C. Abaixo a Equação 32 utilizada para a precipitação do manganês com a utilização ácido de caro:



A Tabela 24 obtida por cálculo com o programa HSC mostra a viabilidade termodinâmica da reação.

Tabela 24- Dados termodinâmicos para remoção de manganês (II) com ácido de Caro.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log(K)
0,000	-32,192	-21,820	-26,232	9,777E+020	20,990
25,000	-35,271	-32,639	-25,540	5,279E+018	18,723
50,000	-37,569	-40,050	-24,627	4,539E+016	16,657
75,000	-39,602	-46,113	-23,548	6,074E+014	14,783
100,000	-41,532	-51,466	-22,327	1,197E+013	13,078

A Tabela 25 e Figura 40 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, ácido de Caro (excesso de 100%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 25- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 10 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
6	9,96	9,84	9,84	9,85	9,82
7	9,94	9,81	9,79	9,69	9,62
8*	9,94	6,59	6,82	6,86	7,08
9*	9,89	0,07	0,10	0,16	0,05
10*	9,88	0,05	0,03	0,12	0,03

* = Alteração na coloração da solução.

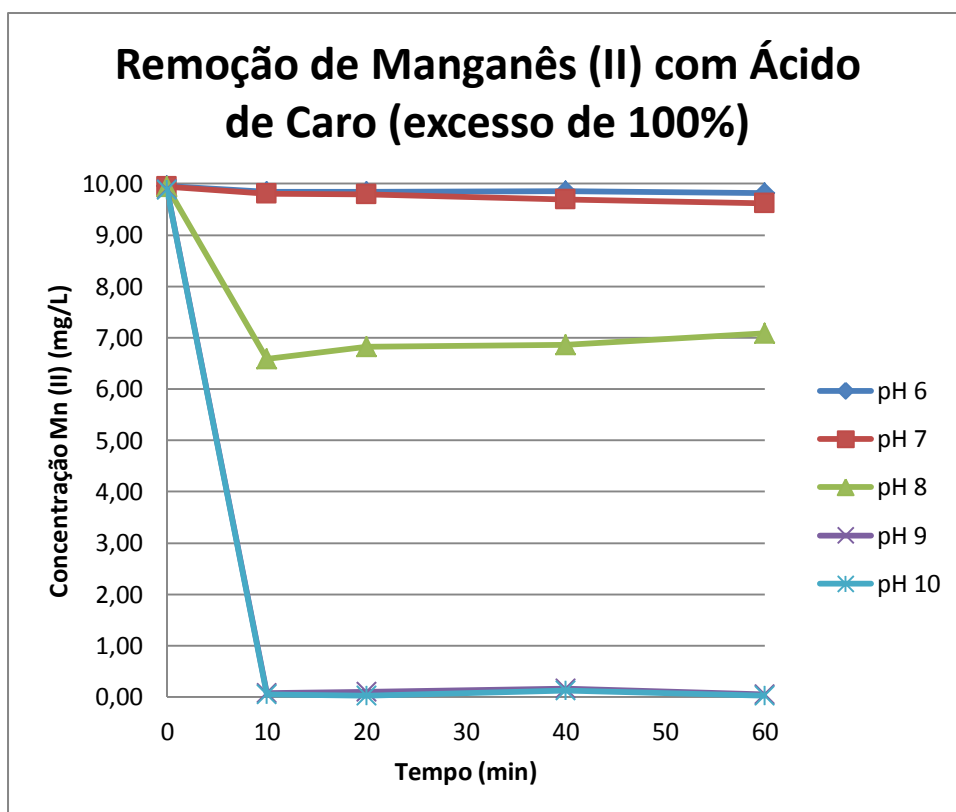


Figura 40- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode-se observar a variação do valor de pH, como já esperado, apresenta grande influência na precipitação de manganês (II) na forma de óxido de manganês, com o uso do ácido de Caro apresentou precipitação de óxido de manganês nos valores de pH 8, 9 e 10 apresentando em ambos nesses valores alteração na coloração da solução, indicando a formação do óxido de manganês como pode ser visto nas figura Figura 41 e Figura 42 abaixo. Em valor de pH 9 e 10 a concentração de manganês apresentou valores inferiores à 0,1 mg/L, apresentando valor mínimo de 0,03 mg/L.

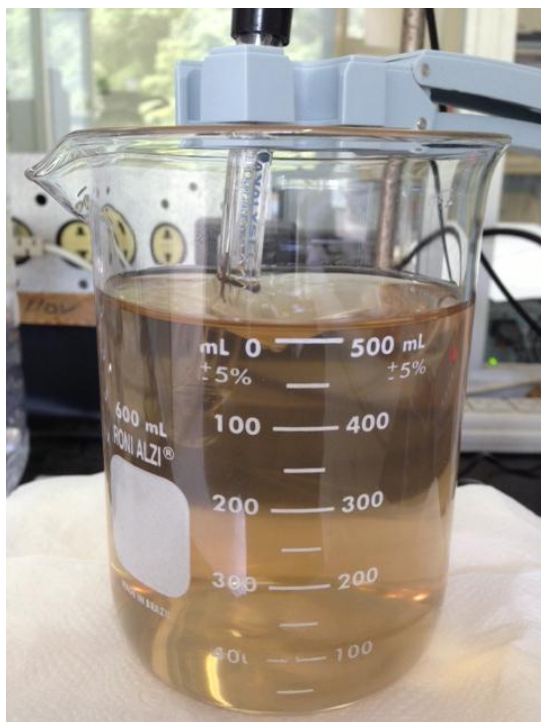


Figura 41- Precipitação de manganês (II) por ácido de Caro (excesso de 100%) em pH 9.

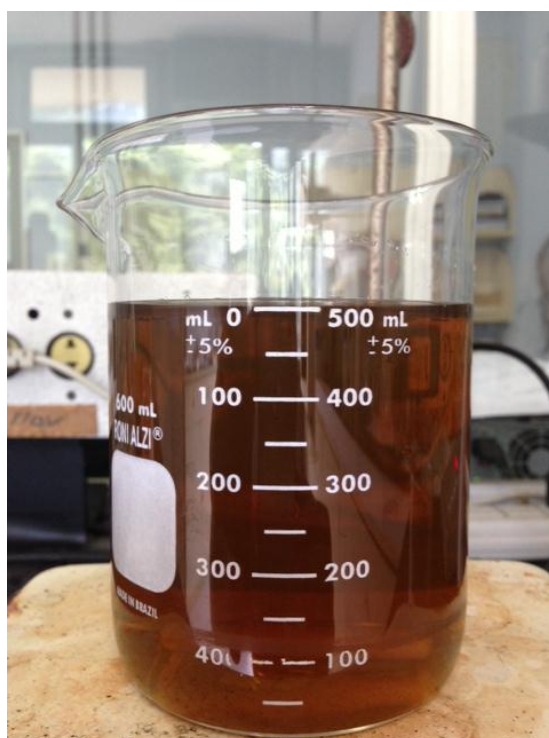


Figura 42- Precipitação de manganês (II) por ácido de Caro (excesso de 100%) em pH 10.

Após realizados os testes com ácido de Caro em excesso de 100% foram também realizados testes com excesso de 300% afim de observar se a alteração na

concentração do reagente teria algum resultado significativo na precipitação do manganês (II).

A Tabela 26 e Figura 43 mostram os resultados obtidos em testes com concentração inicial de manganês (II) de 10 mg/L, ácido de caro (excesso de 300%), temperatura de 25 °C e tempo de 60 minutos.

Tabela 26- Resultados obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de Caro (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 10 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
7	9,75	8,98	8,98	8,95	8,90
8*	9,69	6,97	7,02	7,04	7,01
9*	9,77	0,09	0,10	0,03	0,02

* = Alteração na coloração da solução.

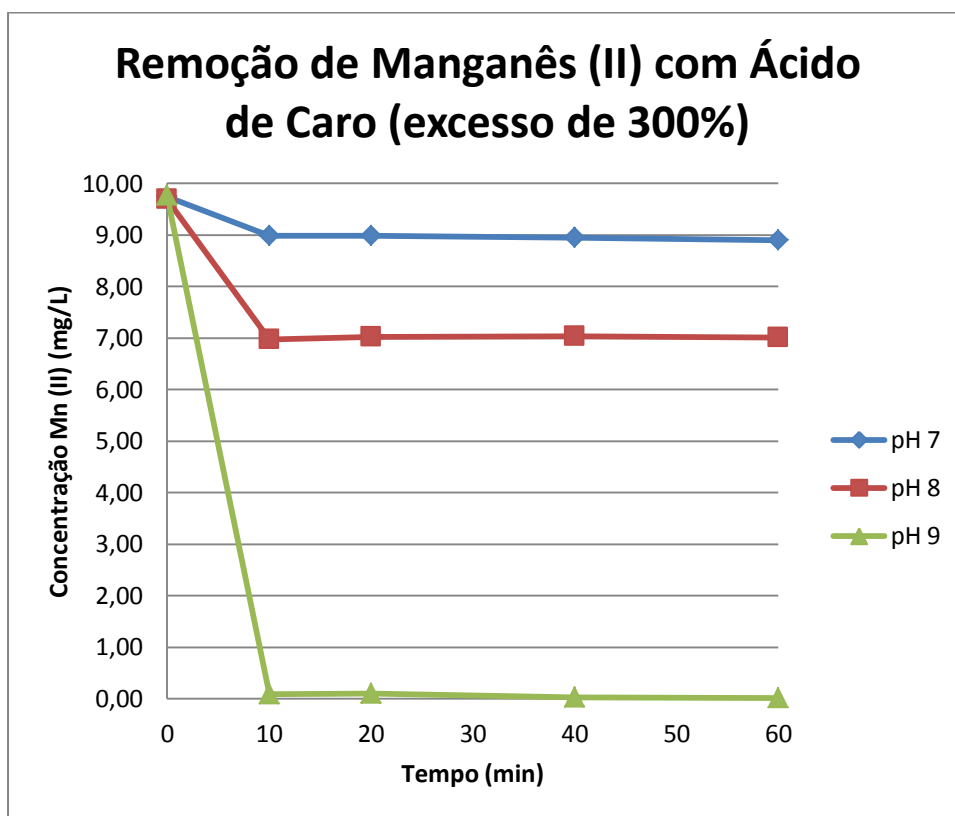


Figura 43- Precipitação de manganês (II) a partir da utilização de ácido de caro (excesso de 300%), T = 25°C, t = 60 minutos.

Como pode ser observado o aumento no excesso da dose do reagente não possui efeito significativo na concentração final de manganês (II) em solução,

mantendo aproximadamente a mesma concentração que com excesso de apenas 100% de ácido de Caro em todos os valores de pH, apresentando a mesma alteração também em sua coloração. A concentração final de manganês (II) presente em solução apresentou em valor de pH 9 o valor inferior a 0,02 mg/L.

Na Figura 44 pode-se observar o efeito da concentração de ácido de caro na remoção de manganês (II).

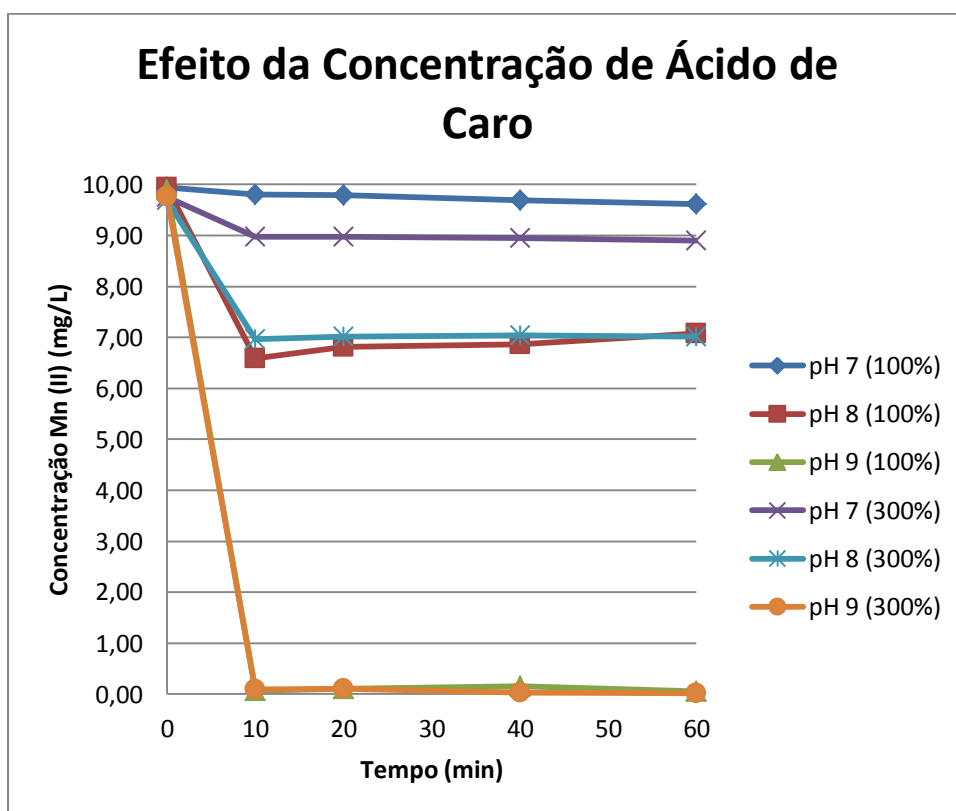


Figura 44- Efeito da concentração ácido de caro na precipitação de manganês (II), T = 25°C, t = 60 minutos.

Abaixo pode ser vista a Tabela 27 com os resultados de todos os experimentos realizados.

Tabela 27- Resultados dos experimentos realizados para remoção de manganês (II) através de sua precipitação.

Reagente	Excesso (reagente)	pH	[Mn ²⁺] mg/L; 0 min	[Mn ²⁺] mg/L; 10 min	[Mn ²⁺] mg/L; 20 min	[Mn ²⁺] mg/L; 40 min	[Mn ²⁺] mg/L; 60 min
O ₂	Saturado	6	9,71	---	9,69	9,75	9,72

O ₂	Saturado	7	9,72	---	9,69	9,65	9,67
O ₂	Saturado	8	9,67	---	9,65	9,66	9,66
O ₂	Saturado	9	9,67	---	9,52	9,4	9,34
O ₂	Saturado	10	9,35	---	6,36	5,51	4,93
H ₂ O ₂	100%	6	9,84	---	9,85	9,81	9,81
H ₂ O ₂	100%	7	9,38	---	9,41	9,42	9,44
H ₂ O ₂	100%	8	9,68	---	9,62	9,65	9,57
H ₂ O ₂	100%	9	9,59	---	9,23	9,23	9,17
H ₂ O ₂	100%	10	9,32	---	9,13	9,09	9,06
NaClO	100%	6	9,02	---	6,94	6,81	7,27
NaClO	100%	7	9,02	---	5,68	3,74	3,25
NaClO	100%	8	9,02	---	0,10	0,08	0,06
NaClO	100%	9	9,67	---	0,09	0,08	0,05
NaClO	100%	10	9,66	---	0,07	0,03	0,00
NaClO	300%	7	9,50	5,98	3,00	2,97	2,97
NaClO	300%	8	9,50	0,13	0,15	0,11	0,07
NaClO	300%	9	9,50	0,09	0,09	0,06	0,03
¹ O ₂	100%	6	9,60	---	9,64	9,64	9,65
¹ O ₂	100%	7	9,59	---	9,68	9,67	9,68
¹ O ₂	100%	8	10,00	---	9,94	9,89	9,80
¹ O ₂	100%	9	9,02	---	2,10	1,14	0,77
¹ O ₂	100%	10	9,02	---	0,03	0,21	0,09
¹ O ₂	300%	7	9,50	8,96	8,99	8,96	8,94
¹ O ₂	300%	8	9,50	3,75	3,75	3,77	3,76
¹ O ₂	300%	9	9,50	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₂ / O ₂	100%	6	9,02	---	6,56	6,41	6,29
SO ₂ / O ₂	100%	7	9,02	---	6,08	5,83	5,37
SO ₂ / O ₂	100%	8	9,02	---	0,13	0,12	0,10
SO ₂ / O ₂	100%	9	9,02	---	0,11	0,09	0,05
SO ₂ / O ₂	100%	10	9,02	---	0,08	0,00	0,01
SO ₂ / O ₂	300%	7	9,50	6,50	6,57	6,08	5,97
SO ₂ / O ₂	300%	8	9,50	2,21	0,27	0,12	0,09
SO ₂ / O ₂	300%	9	9,50	0,60	0,29	0,12	0,06
SO ₂ / H ₂ O ₂	100%	6	9,72	---	9,70	9,68	9,69
SO ₂ / H ₂ O ₂	100%	7	9,72	---	9,64	9,64	9,64
SO ₂ / H ₂ O ₂	100%	8	9,85	---	8,23	8,25	8,31
SO ₂ / H ₂ O ₂	100%	9	9,96	---	0,00	0,00	0,00
SO ₂ / H ₂ O ₂	100%	10	9,94	---	0,00	0,00	0,00

SO ₂ / H ₂ O ₂	300%	7	9,50	9,02	9,04	9,00	8,99
SO ₂ / H ₂ O ₂	300%	8	9,50	8,57	8,48	8,50	8,5
SO ₂ / H ₂ O ₂	300%	9	9,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ CO ₃	100%	6	9,98	---	8,20	7,96	7,92
Na ₂ CO ₃	100%	7	9,93	---	7,65	7,68	8,15
Na ₂ CO ₃	100%	8	9,95	---	4,69	4,20	4,15
Na ₂ CO ₃	100%	9	9,96	---	2,42	0,34	0,13
Na ₂ CO ₃	100%	10	9,94	---	0,00	0,00	0,00
Na ₂ CO ₃	300%	7	9,68	8,60	8,62	8,53	8,57
Na ₂ CO ₃	300%	8	9,56	5,82	4,23	3,34	3,30
Na ₂ CO ₃	300%	9	9,53	2,67	0,75	0,08	0,03
H ₂ SO ₅	100%	6	9,96	9,84	9,84	9,85	9,82
H ₂ SO ₅	100%	7	9,94	9,81	9,79	9,69	9,62
H ₂ SO ₅	100%	8	9,94	6,59	6,82	6,86	7,08
H ₂ SO ₅	100%	9	9,89	0,07	0,10	0,16	0,05
H ₂ SO ₅	100%	10	9,88	0,05	0,03	0,12	0,03
H ₂ SO ₅	300%	7	9,75	8,98	8,98	8,95	8,90
H ₂ SO ₅	300%	8	9,69	6,97	7,02	7,04	7,01
H ₂ SO ₅	300%	9	9,77	0,09	0,10	0,03	0,02

5.9. Erro Experimental

Para as reações acima foi determinado o cálculo de erro experimental, para isso, foram realizados experimentos em triplicata e mesmas condições experimentais, com a adição de hipoclorito de sódio em pH 7, obtendo-se desvio padrão médio de 0,0227 mg/L.

Tabela 28- Resultados de triplicatas obtidos através da precipitação de manganês (II) a partir da utilização hipoclorito de sódio (excesso de 100%), T = 25°C, t = 60 minutos.

pH	[Mn2+] mg/L; 0 min	[Mn2+] mg/L; 20 min	[Mn2+] mg/L; 40 min	[Mn2+] mg/L; 60 min
7	9,66	9,10	9,00	8,78
7	9,69	9,12	8,97	8,76
7	9,67	9,09	8,97	8,84

5.10.

Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X dos precipitados obtidos não indicou a presença de cristalinidade, apenas materiais amorfos. Levando em consideração os possíveis precipitados estáveis indicados pelos diagramas de Pourbaix apresentados supõe-se que esses precipitados sejam MnO_2 ou MnOOH .

6 Discussão de Resultados

Analisando-se o diagrama de Pourbaix na Figura 2, pode-se observar que mediante a adição de um oxidante em uma solução contendo Mn^{2+} , o potencial redox desta solução aumentará possibilitando a precipitação do manganês na forma de MnO_2 em todas as faixas de pH como pode ser observado abaixo.

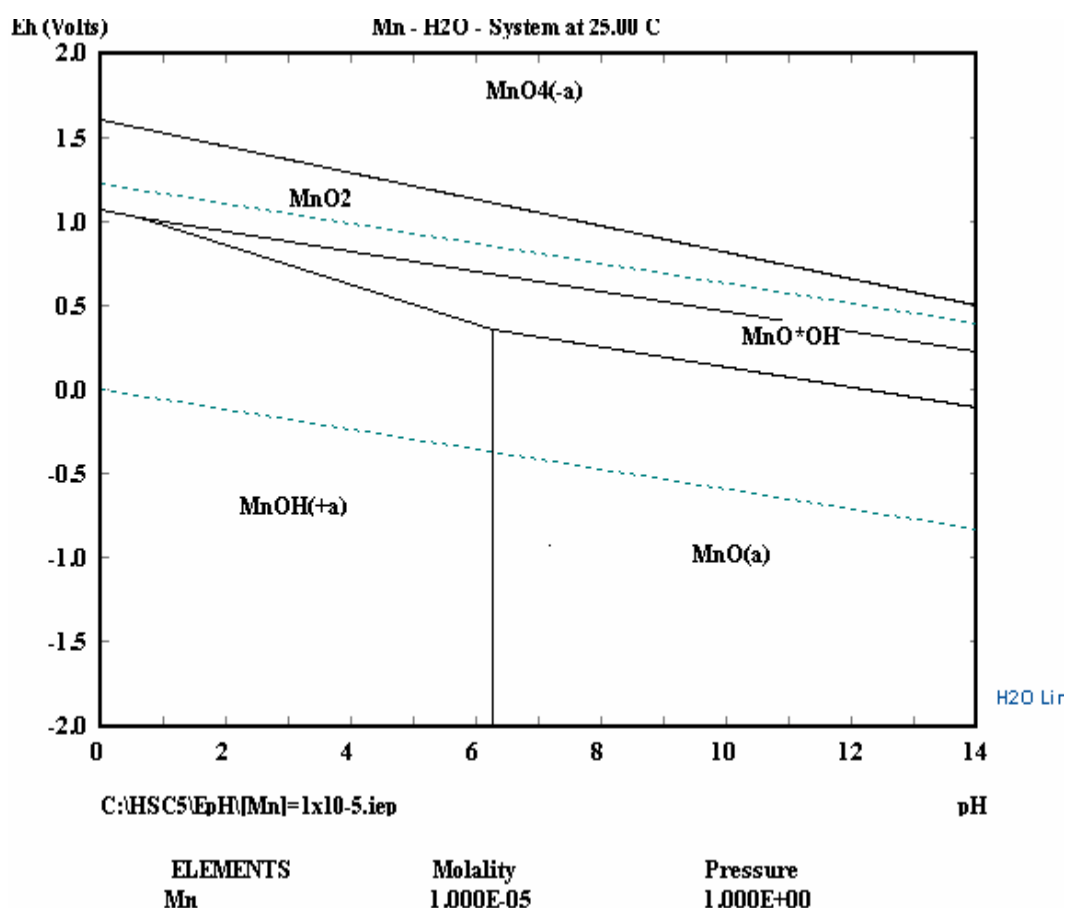


Figura 2- Diagrama de predominância do manganês a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ molar.

Pode-se também utilizar da precipitação química do manganês presente em solução realizando-se a adição de um agente precipitante, nos testes o agente precipitante utilizado foi o carbonato de sódio. Como pode ser visto no diagrama de Pourbaix abaixo (Figura 45), com a adição de carbonato de sódio, pode-se

realizar a remoção do manganês (II) na forma precipitada como carbonato de manganês na faixa de pH de 6 a 10.

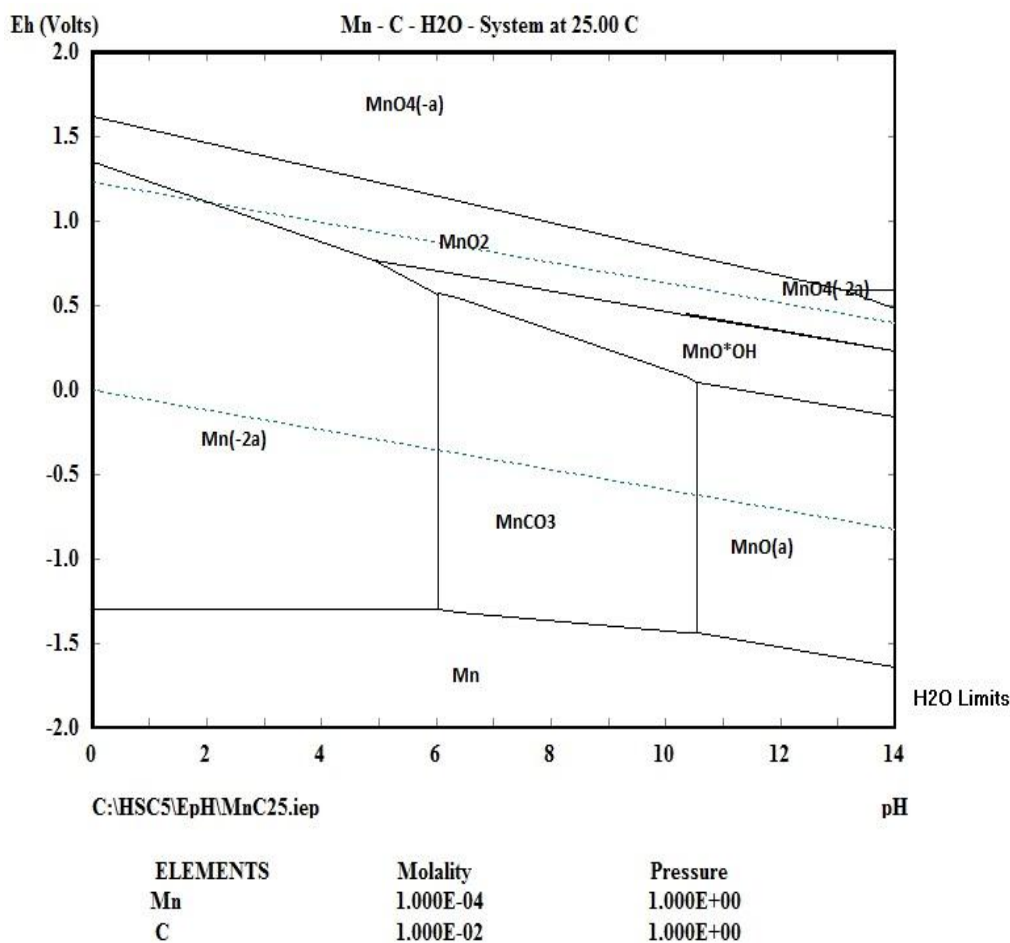


Figura 45- Diagrama de predominância do manganês a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ molar e $[C] = 1 \times 10^{-2}$ molar.

6.1. Testes Com a Adição de Oxidante

Os testes realizados com a adição dos sistemas oxidantes hipoclorito de sódio, hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio, metabissulfito de sódio e oxigênio, metabissulfito de sódio com peróxido de hidrogênio e ácido de Caro, apresentaram grande eficiência, apresentando em todos concentração final de manganês abaixo da meta estabelecida de 0,1 mg/L.

Outros dois agentes oxidantes utilizados para remoção de manganês (II) foram oxigênio e peróxido de hidrogênio, porém com a utilização de ambos não

se obteve a redução na concentração de manganês (II) para valores inferiores aos estabelecidos, obtendo-se concentração final de manganês (II) com a utilização de oxigênio de 4,93 mg/L e com a utilização de peróxido de hidrogênio concentração final de 9,06 mg/L, não sendo realizado com esses dois testes em concentração de agente oxidante superiores, no caso do oxigênio devido ao meio já estar saturado com o mesmo e no caso do peróxido de hidrogênio puro devido ter apresentado muito baixa eficiência com excesso de 100% o valor estequiométrico, optando-se por não realizar testes com excesso de 300%.

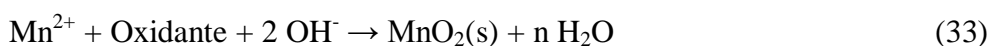
6.1.1.

Efeito do Excesso de Oxidante

Após realizados os testes com 100% de excesso sobre a dose estequiométrica de oxidantes, foram selecionados os testes nos quais se apresentou redução na concentração de manganês (II) em valores inferiores aos valores estabelecidos pela legislação e realizados novos testes com excesso de 300% destes reagentes em relação ao valor estequiométrico. Nos casos em que houve a utilização de hipoclorito de sódio, metabissulfito de sódio com oxigênio, metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio e ácido de Caro não foi observado ganho expressivo de eficiência. Visto que na maioria dos resultados, os valores já eram na ordem de 99%. Pode-se observar porém nos testes com a adição de hipoclorito de sódio juntamente com peróxido de hidrogênio uma significativa melhora nos resultados obtidos com concentração de 100%. No valor de pH 8 onde com 100% de excesso não havia ocorrido precipitação do mesmo, pode-se observar alteração na coloração da solução e formação de precipitado, com apenas 100% de excesso a concentração final de manganês (II) havia sido de 9,80 mg/L e com 300% de excesso concentração final de 3,77 mg/L. Ambos os valores estão acima dos estabelecidos pela legislação vigente, porém pode-se observar maior eficiência com o excesso de 300% do oxidante. Em pH 9 pode-se também observar que o excesso de oxidante possui interferência na concentração final de manganês (II), com 100% de excesso observou-se concentração final de manganês (II) de 0,77 mg/L valor superior ao estabelecido pela legislação vigente, com o excesso de 300% do oxidante obteve-se valor na concentração de manganês inferior a 0,01 mg/L com apenas 10 minutos de reação.

6.1.2. Efeito do pH

Em todos os testes realizados observou-se que o pH é uma variável de grande influência na precipitação do manganês (II). Pode-se observar que em valores de pH elevados essa precipitação ocorre com maior eficiência. Em valores mais baixos de pH como 6 e 7 em alguns casos, não pode ser observado a precipitação do manganês. Devido a essas observações e resultados, pode-se dizer que o pH é uma variável essencial a se considerar na remoção de manganês por precipitação com a utilização de oxidantes, de acordo com a reação esperada:



6.2. Teste Com a Adição de Carbonato de Sódio

Os testes realizados com a adição de carbonato de sódio com o intuito de realizar a remoção de manganês (II) de solução através de sua precipitação química como carbonato apresentaram grande eficiência em sua remoção, obtendo-se em alguns casos concentração final de manganês (II) de 0,01 mg/L.

6.2.1. Efeito do Excesso de Carbonato de Sódio

Após realizados testes com excesso de 100% sobre a concentração estequiométrica na concentração de carbonato de sódio foram realizados testes com concentração do mesmo em excesso de 300% afim de observar se o excesso do mesmo poderia ser uma variável que influísse no processo, obtendo-se com o excesso uma maior remoção de manganês (II).

Nos testes realizados pode-se observar uma pequena melhora na remoção de manganês (II) em relação aos testes utilizando 100% de excesso. Em valor de pH 8 obteve-se com 100% concentração final de manganês igual a 4,15 mg/L e com 300% de excesso uma concentração final de 3,34 mg/L, apresentando uma melhora na remoção de manganês. Em valor de pH 9 com 100% de excesso a concentração

final de manganês foi de 0,13 mg/L valor este superior um pouco superior ao estabelecido, já com 300% de excesso obteve-se uma concentração final de 0,08 mg/L valor este inferior ao estabelecido de 0,1 mg/L. A partir destes resultado pode-se evidenciar que o excesso de carbonato de sódio é um fator importante a ser considerado na remoção de manganês (II) através de sua precipitação química.

6.2.2. Efeito do pH

Em todos os testes realizados pode-se observar grande influencia do pH na remoção de manganês (II). Pode-se observar que em valores de pH elevados essa precipitação ocorre com maior eficiência. Em valores mais baixos de pH como 6 e 7, não pode ser observado a precipitação do manganês continuando este presentes em solução. Devido a essas observações e resultados, pode-se dizer que o pH é uma variável essencial a se considerar na remoção de manganês por meio de sua precipitação química com a utilização de carbonato de sódio.

7 Conclusões

Os processos de oxidação e precipitação química, nas condições operacionais estudadas no presente trabalho, mostraram-se em alguns casos viáveis na remoção de manganês (II) de águas e efluentes industriais a valores inferiores a 0,1 mg/L.

O peróxido de hidrogênio usado isoladamente não se mostrou eficiente na remoção de manganês (II), alcançando porém grande eficiência quando combinado com outros agentes formadores de espécies oxidantes radicalares.

A utilização de oxigênio usado isoladamente tampouco apresentou eficiência na remoção de manganês (II).

O hipoclorito de sódio usado isoladamente mostrou grande eficiência na remoção de manganês (II). Quando utilizado em excesso de 300% esse oxidante apresentou aumento correspondente na velocidade de reação.

O oxigênio singlete, obtido através do processo combinado de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio apresentou-se eficiente na remoção de manganês. Quando utilizado em excesso de 300% apresentou significativa melhora na remoção.

A utilização de metabissulfito de sódio e oxigênio apresentou-se eficiente na remoção de manganês (II). Quando utilizado excesso de 300% não foi observada nenhuma melhora na eficiência devido esse excesso na remoção.

O processo combinado com a utilização de metabissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio apresentou grande eficiência na remoção de manganês

(II). Quando utilizado em excesso de 300% não foi observada nenhuma melhora na eficiência devido esse excesso na remoção.

A utilização de carbonato de sódio apresentou eficiência na remoção de manganês (II). Em excesso de 300% foi observada melhora na velocidade de reação de remoção.

A utilização de ácido de Caro apresentou-se eficiente na remoção de manganês (II). Quando utilizado ácido de Caro em excesso de 300% não foi observado nenhuma melhora na eficiência na remoção.

Os testes realizados neste trabalho mostraram que a que a eficiência na oxidação do manganês é fortemente dependente do pH, sendo baixa em valores inferiores a 8. O pH é uma variável com efeito muito significativo na remoção do manganês (II).

8

Referências Bibliográficas

Barakat, M. A., 2011. **New Trends In Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater.** Arabian Journal of Chemistry (2011) 4, 361-377.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20/1986, estabelece a classificação de águas e os níveis de qualidade exigidos.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005, revoga a resolução nº 20/1986 e dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 397/2008, altera a resolução nº 357/2005 no que se refere à padronização para lançamento de efluentes.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 410/2011, altera e complementa a resolução nº 357/2005 e resolução nº 397/2008, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Costa Walhroos, Wanderlwy Ferreira, 1999. **Experiência na Remoção de Manganês Através da Coagulação com Sulfato Férrico.** 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, II – 002.

Costa M. do M. R.; Figueiredo, R. C., 2001. **Balanço Mineral Brasileiro.** Página Web: www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/balanco/pdf/manganesepdf/

De Mattos, I. L.; Shiraishi, K. A.; Braz, A. D.; Fernandes, J. R., 2003. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação.** Química Nova, Vol. 26, nº 3, 373-380, 2003.

Gabriela E. Ronsein; Sayuri Miyamoto; Etelvino Bechara; Paolo Di Mascio; Glaucia R. Martinez. **Oxidação de Proteínas por Oxigênio Singlete: Mecanismos de Dano, Estratégias para Detecção e implicações Biológicas.** Química Nova, Vol. 29, nº 3, 563-568, 2006.

Hamid A. Aziz; Paul G. Smith, 1992. **The Influence of pH and Coarse Media on Manganese Precipitation from Water.** Water Research, Vol. 26, Issue 6, June 1992, Pages 853-855.

Hans G. Seiler; Astrid Sigel; Helmut Sigel, 1994. **Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry.** Marcel Dekker, Inc.

James D. Dana, 1974. **Manual de Mineralogia.** Livros Técnicos e Científicos S.A.

Juliana Santos dos Santos, 2004. **Remoção de Manganês de Águas e Efluentes Industriais com a Utilização de Peróxido de Hidrogênio.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Khan, A. U.; Kasha, M., 1994. **Singlet molecular oxygen evolution upon simple acidification of aqueous hypochlorite: Application to studies on the deleterious health effects of chloronited drinking water.** Proc. Natl. Acad. Sci USA, Vol. 91, pp. 12362 – 12364, December 1994.

Lee, J. D., 1999. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** Editora Edgard Blucher, 1999.

Márcia Dezotti. **Processos e Técnicas Para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

Menard, V.; Demopuolos, G., 2007. **Gas Transfer Kinetics and Redox Potential Considerations in Oxidative Precipitation of Manganese from na Industrial Zinc Sulphate Solution With SO₂/O₂.** Hydrometallurgy 89 (2007), 357-368.

Nogueira R. F. P.; Trovó, A. G.; da Silva, M. R. A., Villa, R. D. **Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton.** Química Nova, Vol. 30, nº 2, 400-408, 2007.

Peróxidos do Brasil Ltda. **Segurança no Manuseio e Estocagem do Peróxido de Hidrogênio em Concentrações Comerciais.**

Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. Aiche Symposium Series, Vol. 81, nº 243, 165-203, 1985.

T. Nishimura; Y. Umetsu, 2001. **Oxidative Precipitation of Arsenic (III) With Manganese (II) and Iron (II) in Dilute Acidic Solution by Ozone.** Hydrometallurgy 62 (2001), 83-92.

Tavares, M. T.; Carvalho, F. M., 1992. **Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano.** Química Nova, 15(2), 1992.

Teixeira, L. A. C.; Andia, J. P. M.; Yokoyama, L., 2005. **Oxidation of Cyanide Solutions Using Caro's Acid.** 2nd Mercosur Congr on Chemical Engineering, Rio de Janeiro, ENPROMER.

Web: www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0229_enpromer2005.pdf

Teixeira, L. A. C.; dos Santos, J. S.; Costa, V. S. L.; Yokoyama, L.; Sarmiento, C. M., 2010. **Preliminary Studies on Precipitating Manganese Using Caro's Acid and Hydrogen Peroxide.** Mine Water Environ (2010), 29:154-157.

Wensheng Zhang; Chu Yong Cheng; Yoko Pranolo. **Investigation of Methods for Removal and Recovery of Manganese in Hydrometallurgical Processes.** Hydrometallurgy 62 (2010), 58-63. World Health Organization, 2001. **Air Quality Guidelines.** Second Edition.

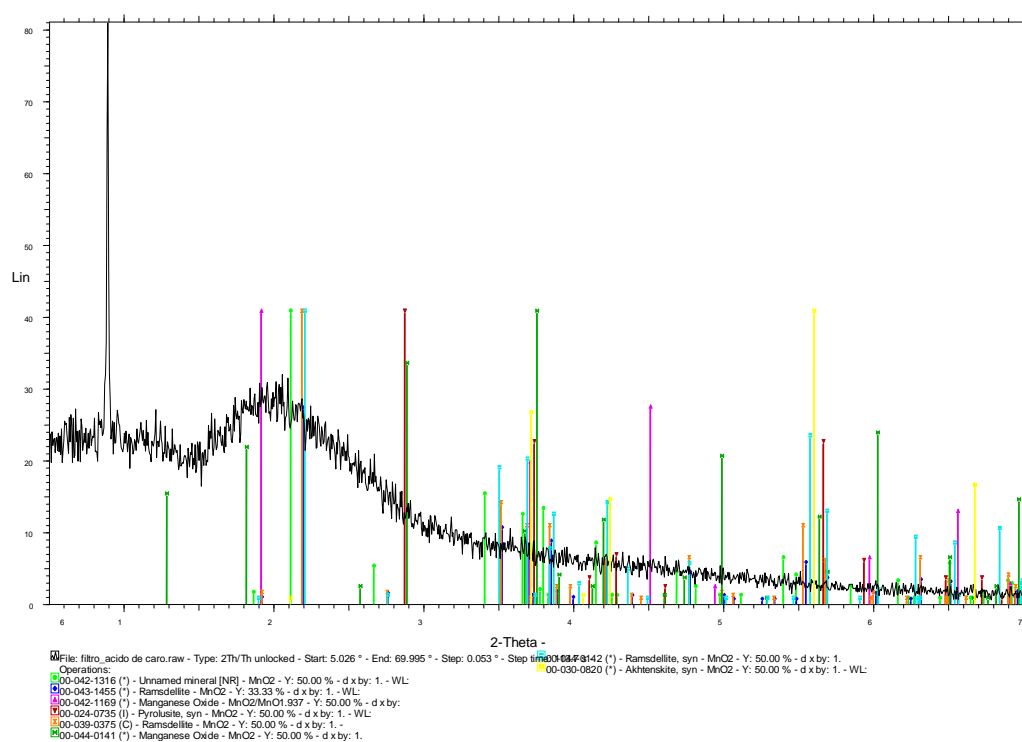
World Health Organization, 2011. **Chemical Fact Sheets, Manganese.**

Zhang, W.; Singh, P.; Muir, D., 2002. **Oxidative Precipitation of Manganese With SO₂/O₂ and Separation from Cobalt and Nickel.** Hydrometallurgy 63 (2002), 127-135.

9 Apêndices

9.1.

Apêndice A: Difratoograma de Precipitado Hipoclorito de Sódio



9.2.

Apêndice B: Difratoograma de Precipitado Ácido de Caro

