

**“ESTUDO DA REMOÇÃO DE MANGANÊS DE
EFLUENTES DE MINERAÇÃO UTILIZANDO CAL,
CALCÁRIO E DIÓXIDO DE MANGANÊS”**

Rute Almeida Duarte

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações,
Minerais e Materiais**

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO MANGANÊS DE EFLUENTES
DE MINERAÇÃO UTILIZANDO CAL, CALCÁRIO E
DIÓXIDO DE MANGANÊS**

Rute Almeida Duarte

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Minerais e Meio Ambiente

Orientadora: Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Belo Horizonte
2009



CENTRO DE DESENVOLVIMENTO
DA TECNOLOGIA NUCLEAR

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
das Radiações, Minerais e Materiais

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Estudo da remoção de manganês de efluentes de mineração utilizando cal, calcário e dióxido de manganês**”, de autoria de **Rute de Almeida Duarte**, foi defendida e aprovada em 19 de junho de 2009, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 19 de junho de 2009.

Profa. Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira
CDTN - Orientadora

Prof. Dr. Versiane Albis Leão
UFOP

Prof. Dr. Antônio Carlos de Moraes
CDTN

“A Deus, em quem sempre busquei forças, aos meus pais e irmãos pelas orações, aos meus amigos pelo apoio e às pessoas que surgiram de repente, e se tornaram peças-chaves para o andamento deste trabalho”.

AGRADECIMENTOS

A Deus

Meu apoio em todas as etapas deste trabalho.

À minha Orientadora

Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Pelo apoio, dedicação, experiência, assistência e, acima de tudo, paciência durante as etapas desse trabalho.

À CNEN e ao CDTN

Pela estrutura fornecida para a realização deste trabalho.

Às secretárias

Aparecida e Roseli,

Pelo boa convivência e informações prestadas.

Aos funcionários do CDTN

Pela colaboração no desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho. Especialmente:

Eugênio Miranda, grande colaborador e companheiro nas montagens de todas as etapas dos ensaios em laboratório.

Marcos Antônio, por ter me prestado auxílio sempre que precisei.

Liliane Pacheco Tavares, pela convivência amiga e por todas as análises realizadas com competência e dedicação.

Luiz Carlos da Silva, por todas as análises realizadas com competência e dedicação.

Ester Figueiredo, pelas informações transmitidas.

Carlos Antônio de Moraes, pelas autorizações concedidas para entradas em horários fora do expediente.

Aos meus colegas de Pós-Graduação

Pelo companheirismo nas etapas iniciais, em especial a Hélio Ribeiro e André Moreira.

À aluna/bolsista

Elisângela Augusta, pela amizade, solidariedade em momentos difíceis e por ter sido minha grande auxiliadora nos últimos meses de ensaios no laboratório.

Aos funcionários do Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO)

Eduardo Esteves, por flexibilidade nas negociações de horários em momentos que precisei para acelerar alguma etapa deste trabalho.

Flávia Coelho, por ter me auxiliado com informações importantes em algumas etapas da parte escrita deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos

Pelas orações que têm feito por mim em mais uma etapa da minha vida.

Aos amigos e colegas

Pela vibração em relação às minhas conquistas.

A todos

Que torceram por mim e aqueles que, sem saber, me ajudaram.

“ESTUDO DA REMOÇÃO DE MANGANÊS DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO UTILIZANDO CAL, CALCÁRIO E DIÓXIDO DE MANGANÊS”.

Rute Almeida Duarte

RESUMO

O manganês é um contaminante comum em drenagem ácida de mina (DAM). Sua alta solubilidade em uma grande faixa de pH torna difícil removê-lo de águas contaminadas. No Brasil, o problema de DAM se destaca no Complexo Mineiro Industrial de Poços de Caldas-CIPC, das Indústrias Nucleares do Brasil. A DAM gerada possui pH em torno de 2,8 e concentrações de manganês próxima de 144 mgL^{-1} , valor esse bem acima dos valores permitidos para descarte de 1 mgL^{-1} . O tratamento atual da água ácida é realizado com cal (CaO) e tem consumido grandes quantidades deste reagente com geração intensa de precipitado.

O presente trabalho apresenta os resultados de remoção do manganês do efluente ácido acima, através de ensaios contínuos em colunas e ensaios em batelada, com utilização de cal, calcário e dióxido de manganês. Nos experimentos em batelada foram investigadas as seguintes variáveis: Eh, pH, influência da aeração, tempo de reação, eficácia do agente precipitante, dentre eles cal, calcário e utilização do MnO_2 como sorvente de Mn solúvel. Ao comparar os ensaios realizados com cal e o calcário não se observou diferença entre os dois precipitantes, na faixa de pH entre 2,7 e 11. Tanto com cal quanto com calcário, a remoção de Mn ocorreu de maneira eficiente apenas em pH maior ou igual a 10, nos ensaios sem aeração. Na presença de aeração, a remoção foi efetiva em pH acima de 9,6, ou seja, a influência dessa variável não foi expressiva. Na ausência de aeração, a influência do Eh na remoção de Mn ocorreu apenas em valores abaixo de 200 mV para os ensaios com calcário e, menores que 100 mV para os ensaios com cal. No sistema aerado os resultados mais eficientes foram obtidos em valores de Eh menores que 100 mV para os dois reagentes. Com a utilização do MnO_2 , foi possível atingir o limite para descarte em uma faixa de pH entre 6,8 e 7,2, com 2 g de MnO_2 e tempo mínimo de 2 horas de reação.

Nos experimentos em colunas, foram avaliadas as seguintes variáveis: vazão, tempo de residência, volume de leito e eficácia do calcário e do óxido do manganês. A água de mina foi passada por uma coluna contendo calcário, MnO_2 ou mistura de calcário e MnO_2 . Os leitos

constituídos apenas por calcário, alimentados com água de mina em pH 2,8 por um tempo de residência de 5 horas não apresentaram resultados satisfatórios. De forma semelhante, quando se utilizou mistura de calcário/MnO₂, os resultados foram insatisfatórios não tendo atingido o padrão de lançamento de 1mgL⁻¹ em nenhuma das condições avaliadas. Finalmente, os melhores resultados em colunas foram referentes a um volume leito de 40 mL, em uma coluna de 35 cm de comprimento e 19,05 mm de diâmetro, constituído apenas por MnO₂, alimentado com solução neutralizada com calcário e tempo de residência de 3,3 h. O carregamento máximo de manganês obtido nesta condição foi de 13,9 mgg⁻¹.

“STUDY OF MANGANESE REMOVAL FROM MINING EFFLUENT USING LIME, LIMESTONE AND MANGANESE DIOXIDE”

Rute Almeida Duarte

ABSTRACT

Manganese is a common component of acid mine drainage (AMD). Due to its high solubility over a wide pH range, it is notoriously difficult to remove it from contaminated waters. The AMD that occurs in Mineral Industrial Complex of Poços de Caldas (CIPC) – which belongs to the Nuclear Industries of Brazil (INB), is due to the great amount of sulfite waste disposed of the surrounding areas near the mining region. The generated acid waters with pH around 2,7 contain manganese (140 mgL^{-1}) in concentration above the permissible level for discharging in the environment (1 mg L^{-1}). The current water treatment removes manganese by adding lime (CaO), which produces high quantity of precipitate.

This study shows the results of the removal of manganese present in acid waters of the CIPC through batch and continuous column experiments by using lime, limestone and manganese dioxide. Batch experiments evaluated the following parameters: Eh, pH, aeration, reaction time, efficiency of lime and limestone as precipitant agents, and manganese dioxide as sorbent of soluble Mn. The results show no difference between lime and limestone in manganese precipitation at pH range from 2,7 to 11. By using lime and limestone, under unaerated conditions, it was produced an effective manganese removal at $\text{pH} \geq 10$. Under aerated conditions, the efficient removal occurred when pH reached 9,6, i.e, the aeration was not very important in the conditions studied. Under no aeration, the effective removal was at $\text{Eh} < 200 \text{ mV}$ for limestone and 100 mV for lime. For the aerated system, the best results were obtained at Eh below 100 mV for both reagents. When manganese dioxide was used, the metal concentration meet the discharging limit in the pH range 6,8-7,2 with 2 g of MnO_2 and 2 h of reaction.

The parameters studied in the experiments with columns were: flow rate, residence time, bed volume and the efficiency of limestone and manganese dioxide. The mine water was used as feed solution in columns packed with limestone, MnO_2 or the mixture limestone/ MnO_2 . For columns packed with limestone, fed with mine water with pH 2,7 and 5 h of residence time, the manganese concentration did not meet the discharging limit of 1 mgL^{-1} , as

for columns containing the mixture limestone/MnO₂. Finally, the best results were obtained for columns consisted of 40 mL bed volume, packed with MnO₂, fed with mine water neutralized with limestone and a residence time of 3,3 h. The highest manganese loading capacity obtained in this condition was 13,9 mgg⁻¹

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Localização de Poços de Caldas	18
FIGURA 1.2	Cava da Mina Osami Utsumi.....	19
FIGURA 1.3	Bota-Fora (BF4)	19
FIGURA 3.1	Manganês metálico	23
FIGURA 3.2	Diagrama de Eh X pH das principais espécies do manganês	26
FIGURA 3.3	Pirolusita (MnO ₂).....	30
FIGURA 3.4	Processo de drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração	32
FIGURA 4.1	Esquema utilizado em laboratório para remoção de manganês através de ensaios em bateladas	42
FIGURA 4.2	Esquema para remoção de manganês através de ensaios em colunas	44
FIGURA 5.1	Influência do pH na remoção de Mn com adições de cal e calcário; granulometria 0,44 mm, ausência de aeração, ausência de MnO ₂ e temperatura de 25°C.....	47
FIGURA 5.2	Influência do pH na remoção de Mn, com adições de cal e calcário calcítico; granulometria de < 0,044 mm, presença de aeração ausência de MnO ₂ e temperatura de 25°C.....	48
FIGURA 5.3	Influência do pH na remoção de manganês com adições de calcário e cal de granulometria < 0,044 mm, presença e ausência de aeração; ausência de MnO ₂ e temperatura de 25°C.....	49
FIGURA 5.4	Influência do Eh na concentração de Mn, com adição de cal e calcário; granulometria <0,044 mm; ausência de aeração; ausência de MnO ₂ ; temperatura de 25°C.....	51
FIGURA 5.5	Influência do Eh na remoção de Mn, para ensaios com cal e calcário, presença de aeração, ausência de MnO ₂ ; temperatura de 25°C; granulometria < 0,044 mm.....	52
FIGURA 5.6	Variação do Eh com o pH para os ensaios com cal e calcário na presença de aeração e ausência de MnO ₂	53
FIGURA 5.7	Influência do MnO ₂ na remoção de manganês, com cal e calcário, presença de aeração e MnO ₂ , faixa de pH entre 6,8 e 7,2, temperatura de 25°C.	55
FIGURA 5.8	Influência do MnO ₂ na remoção de manganês com cal e calcário, ausência de aeração, faixa de pH entre 6,8 e 7,2 e temperatura de 25°C	56

FIGURA 5.9	Influência do MnO ₂ na remoção de manganês com cal e calcário, ausência de aeração, três diferentes faixas de pH e temperatura de 25°C	58
FIGURA 5.10	Remoção de manganês em coluna com 30 g de calcário de granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 17,0 g de MnO ₂ , vazão da alimentação de 0,6 mL/min, volume de leito de 30 mL e pH inicial da solução igual 2,8.....	60
FIGURA 5.11	Remoção de manganês em coluna com 28 g de calcário de granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 14,2g de MnO ₂ . Vazão de 0,2 mL/min; volume de leito de 30 mL, pH inicial de 2,8, e tempo de residência de 2,5 h.	61
FIGURA 5.12	Extração de manganês em coluna com 45 g de calcário; granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 16 g de MnO ₂ ; vazão da alimentação de 0,2 mL/min, volume de leito de 40 mL; tempo de residência de 3,3 h e pH inicial da solução igual 2,8.....	62
FIGURA 5.13	Extração de manganês em colunas com mistura de calcário e MnO ₂ na proporção de 4:1, com vazão da alimentação de 0,2 mL/min e volume de leito de 40 mL e 60 mL. O pH inicial da solução foi de 2,8 e os tempos de residências de 3,3 h e 5 h.....	64
FIGURA 5.14	Remoção de manganês em colunas com leitos de 60 mL e 40 mL constituído por apenas calcário; alimentados com solução de pH igual a 2,8; tempo de residência de 5 h para o leito de 60 mL e 3,3 h para o leito de 40 mL.....	66
FIGURA 5.15	Remoção de manganês em colunas com volumes de leitos de 40 mL, leito formado apenas por calcário e outro com mistura de calcário/MnO ₂ com proporção de massa de 2,8:1g. Solução de pH igual a 2,8, vazão de 0,2 mL/min e tempo de residência foi de 3,3 h.....	67
FIGURA 5.16	Remoção de manganês em colunas com 68 g de calcário e granulometria 0,044mm, adição de 25 g de MnO ₂ , vazão da alimentação de 0,2 mL/min, volume de leito de 60mL, tempo de residência de 5 h e pH inicial da solução igual a 2,8.....	68
FIGURA 5.17	Remoção de manganês em colunas de leito constituído por 40 mL de MnO ₂ , alimentado com água de mina neutralizada com cal para pH = 7,0, vazão de 0,4 mL/min, tempo de residência de 100 min e [Mn] inicial = 100mgL ⁻¹	69
FIGURA 5.18	Remoção de manganês em coluna de leito constituído por volume de 40 ml de MnO ₂ , alimentado com água de mina neutralizada com calcário para pH = 7,0, [Mn] inicial = 100mgL ⁻¹ , vazão de 0,4 mL/min e tempo de residência de 100 min.....	70
FIGURA 5.19	Remoção de manganês em colunas de leito constituído por volume de 40 ml de MnO ₂ , alimentado com água de mina neutralizada com cal para pH = 7,0, [Mn] inicial = 100mgL ⁻¹ , vazão de 0,2 mL/min e tempo	72

de residência de 3,3 h.....

FIGURA 5.20 Remoção de manganês em colunas de leito constituído por volume de 40 mL de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com calcário para $\text{pH} = 7,0$, vazão de mL/min e tempo de residência de 3,3 h.

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1	Caracterização dos principais constituintes da solução ácida de estudo	45
TABELA 5.2	Caracterização química das amostras de cal e calcário por EDX	45
TABELA 5.3	Superfícies específicas das amostras de cal, calcário e MnO_2	46
TABELA 5.4	Carregamento de manganês das principais colunas estudadas	73

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
SUMÁRIO	
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 A química do Manganês	23
3.2 Ocorrências e tipos de minérios de manganês	28
3.3 A Química do MnO ₂ e outros óxidos de manganês	29
3.4 Drenagem Ácida de Mina	32
3.5 Processos de remoção do manganês	34
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA	40
4.1 Amostras	40
4.1.1 Amostras líquidas	40
4.1.2 Amostras sólidas	41
4.2 Ensaios para remoção de manganês	42
4.2.1 Ensaios de precipitação de manganês em sistema batelada	42
4.2.2 Ensaios de remoção de manganês em ensaios em colunas	43
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Caracterização das amostras	45
5.1.1 Amostras líquidas	45
5.1.2 Amostras sólidas	45
5.2 Ensaios em batelada	46
5.2.1 Influência do pH	46
5.2.2 Influência da aeração	47
5.2.3 Influência do Eh	50
5.2.4 Variação do Eh com o pH	52
5.2.5 Influência da adição de MnO ₂ na presença de aeração	53
5.2.6 Influência da adição de MnO ₂ na ausência de aeração	55

5.2.7	Influência do pH na remoção do Mn utilizando MnO ₂	57
5.3	Ensaio em colunas	59
5.3.1	Ensaio com mistura de calcário/MnO ₂ 1,8:1 g e vazão de 0,6 mL/min	59
5.3.2	Ensaio com mistura de calcário/MnO ₂ 1,9:1 g e vazão de 0,2 mL/min	60
5.3.3	Ensaio com mistura de calcário/MnO ₂ 2,8:1 g e vazão de 0,2 mL/min	62
5.3.4	Ensaio com mistura de calcário/MnO ₂ na proporção de 4:1g, vazão de 0,2 mL/minuto e volumes de leitos de 60 mL e 40 mL.	63
5.3.5	Ensaio com volumes de leitos de 40 mL e 60 mL constituídos apenas por calcário com solução de pH igual a 2,8 e vazão de 0,2 mL/min.	64
5.3.6	Ensaio com utilização de volumes de leitos de 40 mL com calcário e calcário/MnO ₂ .	66
5.3.7	Ensaio com mistura de calcário e MnO ₂ na proporção de 2,8:1 g em volume de leito de 60mL, alimentado com solução, cujo pH, é de 2,8 e vazão de 0,2 mL/min	67
5.3.8	Ensaio com MnO ₂ em leito de 40 mL alimentado com solução neutralizada com cal, vazão da alimentação de 0,2 mL/minuto	68
5.3.9	Ensaio com volume 40 ml de óxido de manganês (MnO ₂), sendo alimentado com água de mina neutralizada com cal para pH igual a 7,0 e vazão de 0,4 mL/min	70
5.3.10	Ensaio com volume de leito de 40 mL, constituído apenas por MnO ₂ , solução de pH igual a 7,0 (neutralizada com calcário) e vazão de 0,4 mL/min..	71
5.3.11	Ensaio com volume de leito de 40 mL, constituído apenas por MnO ₂ , alimentado com solução de pH igual a 7,0 (neutralizada com cal) e vazão de 0,2 mL/min	72
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO		77
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		79
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		80
ANEXOS		84

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Dentre os metais pesados, o manganês tem sido considerado como um dos principais elementos contaminantes de efluentes provenientes da indústria mineradora e metalúrgica. A sua ocorrência tem aumentado expressivamente em efluentes industriais e, especificamente, em drenagem ácida de mina, está presente em níveis muito acima dos permitidos para descarte ao meio ambiente. Normalmente, o manganês existe em solução sob condições normais ambientais como o cátion Mn^{2+} . Em drenagem ácida de mina, prevalece o Mn^{2+} que é estável até pH próximo de 10. Aumentando-se o pH, uma grande quantidade de hidróxido é produzida. Quando o sistema se torna muito oxigenado, o Mn^{2+} é oxidado e convertido em várias formas sólidas estáveis como: Mn_3O_4 (Hausmanita), Mn_2O_3 (manganito), MnO_2 (pirolusita) e Mn_7O_{13} (Birnessita), sendo as duas últimas formas as mais comumente encontradas (LOVETT, 1997).

O fenômeno da drenagem ácida ocorre quando o mineral pirita (FeS_2) e outros minerais sulfetados, por exposição ao oxigênio e água, se oxidam produzindo ácido sulfúrico (CRAVOTTA; TRAHAN, 1999). O ácido sulfúrico promove a solubilização dos metais que constituem os solos e a acidificação dos aquíferos adjacentes. Uma drenagem ácida de mina pode conter tipicamente de 5 a 10mg/L de Mn, mas valores superiores a 50mg/L não são incomuns. No caso deste estudo, o efluente em questão contém aproximadamente 140 mg/L de Mn.

As principais fontes de drenagens ácidas de minas são as minas a céu aberto ou subterrâneas, bacia de rejeitos, pilha de estéril e de estocagem de minério. No Brasil, o problema de drenagem ácida de mina tem-se destacado na região carbonífera ao sul do país e no Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil, INB (GONÇALVES, 2006). O local da mineração em Poços de Caldas ocupa uma área de 15 Km². Os dois principais cursos de águas que recebem os resíduos de mineração e das operações de trituração são o Ribeirão do Antas que flui no sentido da cidade de Poços de Caldas e o Rio Soberbo que flui no sentido da cidade de Caldas. A mina cobre uma área de 2.0 Km² (FERNANDES, 2007). A FIG. 1.1 apresenta o mapa de localização de Poços de Caldas.



FIGURA 1.1 – Localização de poços de Caldas. Fonte: www.acessapocos.com

O Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas (CIPC) operou de 1982 a 1995 com atividades de lavra, beneficiamento e tratamento químico do minério de urânio provenientes da Mina Osamu Utsumi, constituindo o primeiro complexo mínero-industrial para a produção de concentrado de urânio no Brasil. Com a exaustão das reservas da jazida de Caldas e da descoberta das reservas de Lagoa Real, o CIPC encontra-se em fase de descomissionamento, terminologia utilizada para fechamento de instalações nucleares (NÓBREGA et al, 2008; MORALES et al, 2008).

As rochas portadoras de minério de urânio bem como aquelas encaixantes do minério contêm pirita, mineral sulfetado (FeS_2) que, em contato com águas pluviais e/ou do lençol freático, tornam-nas ácidas. As águas acumuladas na cava da mina e nos depósitos de estéreis são coletadas em bacias e bombeadas para uma estação de tratamento onde são neutralizadas e lançadas ao meio ambiente, em bacias de decantação, antes de atingirem as principais drenagens do Planalto de Poços de Caldas (MORALES et al, 2008).

No período que compreendeu a década de 1980 a 1990, foram geradas grandes quantidades de rejeitos constituídos de minerais sulfetados de baixo teor e do estéril propriamente dito (GONÇALVES, 2006). Esses materiais foram dispostos em grandes áreas circunvizinhas à região mineradora, denominadas de “botas foras”. Quando a mina foi desativada, o CIPC tinha gerado $45 \times 10^6 \text{ m}^3$ de estéreis. As FIG. 1.2 e 1.3 apresentam a cava da mina e do Bota-fora 4.



FIGURA 1.2 – Cava da Mina Osami Utsumi (Julho de 2006) (Nóbrega, 2007).



FIGURA 1.3 – Bota- fora – BF-4 (2006) (Nóbrega, 2007).

A remoção de metais pesados de efluentes, dentre eles a drenagem ácida, é uma etapa importante das atividades industriais. A presença e a concentração de metais tais como zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe) entre outros e, sobretudo o manganês (Mn), são regulamentadas pela resolução CONAMA nº 357 de 2005, a qual estabelece os limites máximos admissíveis dos elementos em efluentes de qualquer fonte poluidora. Para o manganês o limite máximo permitido é de 1 mgL^{-1} . A faixa de pH exigida pela resolução CONAMA para que efluentes

sejam lançados diretos ou indiretamente nos corpos d'água é de 5 a 9, porém o manganês na forma de Mn^{2+} apresenta uma elevada solubilidade em uma larga faixa de pH de 5 a 10. Isto exige um valor de pH mais elevado para a sua precipitação (DAYUBE; TRINDADE, 2003). Uma vez removido o manganês da solução, ainda assim, a solução não pode ser descartada, por possuir em geral pH acima de 9,0. Além disso, o processo de remoção do manganês exige vários estágios de reações de oxidação deste, o que torna o processo global muito lento. De fato, a taxa de oxidação do manganês depende da concentração de oxigênio e do quadrado da concentração de agentes oxidantes. Entretanto, a remoção de manganês pode ser catalisada por sólidos, incluindo óxidos de manganês, o que vem acelerar o processo. A presença de pequenas quantidades de sólidos, através de sedimentos recicláveis ou devido à turbidez, pode aumentar a taxa de oxidação (LOVETT, 1997).

A maior parte dos sistemas que efetivamente removem o Mn promovem a sua oxidação em pH elevado, seguida da precipitação como hidróxidos ou sulfetos. Entretanto, a prática de precipitação através da formação de hidróxidos, apesar de largamente difundida, ainda necessita de estudos para que se possa obter uma remoção mais rápida, prática e efetiva. Torna-se então necessário um estudo que otimize a remoção desse metal, utilizando diferentes agentes precipitantes e que deixe a água de mina nas condições exigidas para o lançamento em cursos d'água. A escassez de informação disponível na literatura sobre a remoção deste metal em efluentes ácidos e as sua alta toxicidade geram desafios aos pesquisadores e estimula o desenvolvimento de pesquisas na área hidrometalúrgica.

A solução alvo deste estudo consiste em uma amostra de água ácida gerada no complexo de Poços de Caldas. Atualmente, esta água é tratada para descarte com adição de cal cujo consumo é da ordem de 600 toneladas por mês (NÓBREGA et al, 2008). Este procedimento tem sido bastante questionado devido ao elevado custo operacional e ambiental. O Mn é o principal contribuinte para a elevação do custo deste tratamento, pois sua presença requer uma quantidade extremamente elevada de cal para que se possa alcançar os níveis estabelecidos para descarte. A otimização do processo de precipitação acarretará em um menor volume de precipitado gerado, o que diminui o custo e o risco ambiental. Além disso, devido ao descomissionamento, este estudo visa estabelecer uma metodologia para tratamento da drenagem ácida.

Portanto, propõe-se um estudo para avaliação da precipitação química do Mn presente na água ácida do Complexo Industrial de Poços de Caldas - CIPC, através da utilização de

diferentes agentes precipitantes e um catalisador/oxidante não convencional, visando otimizar o processo atual e/ou a sua substituição por outro mais adequado a Poços de Caldas. De acordo com Aubé e Zinck (2000) a definição de um processo é específica para cada efluente e deve atender as peculiaridades deste e do local onde se situa a mina.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

Geral

Estudar a remoção do manganês presente em uma solução real, de forma a compreender o mecanismo de precipitação desta espécie, levando em conta a complexidade do processo sujeito à interferência de variáveis, tais como: pH, Eh, tempo, aeração, autocatálise e presença de íons interferentes no processo.

Específicos

- Estudar a influência do tempo de reação, do potencial redox (Eh), do pH e da aeração para precipitação do manganês em água ácida de mina, tanto em ensaios realizados com cal quanto com calcário, de forma a estabelecer as melhores condições para o tratamento de efluentes ácidos.
- Estudar a oxidação do Mn através da adição do dióxido de manganês (MnO_2) para que se possa acelerar o processo de oxidação e conseqüentemente favorecer a precipitação.
- Comparar os resultados da precipitação com cal e calcário calcítico avaliando a viabilidade de utilização desse último em Poços de Caldas para que se possa obter uma água em valores de pH e concentração de manganês que satisfaçam os limites estabelecidos pela resolução CONAMA n° 357 de 2005. O uso do calcário calcítico é justificável com base na fonte de alcalinidade, ampla disponibilidade no Brasil além de ser de baixo custo.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Química do Manganês

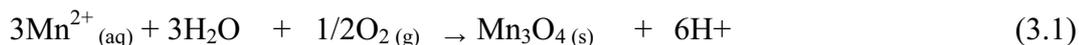
O manganês é um elemento de massa atômica 54,9 e número atômico 25, que não apresenta isótopo natural. É o metal de transição mais abundante depois do ferro e do titânio e apresenta coloração cinzenta semelhante a do ferro e temperaturas de fusão e ebulição de 1246°C e 2061°C., respectivamente. O íon Mn^{2+} é, em alguns aspectos, semelhante ao Mg^{2+} podendo substituí-lo em algumas moléculas biológicas (MARTINS et al, 2001). A FIG. 3.1 apresenta o manganês na forma metálica.



FIGURA 3.1 – Manganês metálico. Fonte: tabelaperiodicamp3.blogspot.com/.../mangans.html

Na natureza, o manganês não é encontrado em estado elementar, ocorrendo somente na forma de compostos com outros elementos, principalmente como óxidos, carbonatos e silicatos. O manganês possui forte afinidade pelo oxigênio. No estado sólido ou líquido, o ferro e o manganês são solúveis entre si, sem formar, no entanto, qualquer composto químico (BENIQUE et al, 2007).

No estado elementar este metal reage, em condições normais, com oxigênio, ácidos, nitrogênio e halogêneos. Exemplos de reações com oxigênio e ácido estão exemplificados abaixo:



Na reação (3.1) o manganês Mn (II) é oxidado pelo oxigênio a Mn (IV) enquanto que na reação (3.2) reage com ácido produzindo o cátion Mn (II). O manganês pode formar uma variedade de diferentes precipitados em sistemas naturais e seus estados de oxidação mais comuns são 2^+ , 3^+ , 4^+ , 6^+ e 7^+ . Os principais fatores que afetam a composição dos minerais de Mn são o pH e Eh. Em um ambiente oxigenado, óxidos de manganês são comumente formados, incluindo oxihidróxidos e filomanganatos, ou seja, takanelita $(\text{MnCa})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e rencietita $(\text{CaMn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Minerais carbonatados de manganês tais como rodocrosita (MnCO_3) e kutnarorita $(\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2)$ têm sido identificados em águas ambientalmente impactadas sugerindo que a formação de carbonatos de manganês pode ser um essencial mecanismo ao longo prazo para imobilização de metal (BAMFORTH et al, 2006). Porém, a precipitação preferencial de MnCO_3 em relação às formas de óxidos ocorre comumente apenas em meio em que a disponibilidade de oxigênio é baixa (HEM; LIND, 1983).

A oxidação do Mn (II) com oxigênio (O_2) ocorre naturalmente sendo que, na presença de água, ocorre de maneira mais rápida. O manganês possui potencial para armazenamento de oxigênio, porém óxidos de manganês podem também serem reduzidos na presença de outros compostos. Um sistema constituído de metano e ausência de oxigênio na fase gasosa é capaz de reduzir o manganês. Porém o manganês remanescente, após a oxidação do metano, é re-oxidado para formar o Mn_3O_4 (STOBBE et al, 1999).

O Mn(II) é extremamente sensível às variações de pH e de potencial de oxi-redução. A elevação de 1 unidade de pH causa a diminuição de 100 vezes na concentração de manganês total. Sua ocorrência em solos é cerca de 0,01 % a 0,4 % (NASCIMENTO et al, 2006).

Baseando-se em considerações termodinâmicas, Tournassat et al (2002) observaram que na precipitação do arsenato de manganês (II), o íon Mn (II) é oxidado na maioria das águas oxigenadas. Entretanto, a oxidação de Mn (II) para Mn (IV) pela aeração é um processo lento, a menos que o pH seja elevado para valores acima da neutralidade. Por outro lado, pode ser mais rápida quando localizada em superfícies minerais ou catalisada por microorganismos (AZIZ et al, 1995).

O manganês é um elemento muito importante para a fisiologia animal em processos de formação de ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios. Nos vegetais participa de processos relacionados à respiração. As exposições prolongadas ao manganês, por via oral, afetam diretamente o sistema nervoso central que se inicia com sintomas inespecíficos e sinais neurológicos (GONÇALVES, 2006). O valor de referência proposto pela World Health Organization (WHO), para a concentração do metal no ar, foi de $0,15 \text{ mg Mn/m}^3$. Esse valor foi obtido a partir de estudo comparativo entre o comportamento de trabalhadores expostos ao dióxido de manganês, em uma fábrica de bateria alcalina, e indivíduos não ocupacionalmente expostos ao Mn. Nas plantas, os sintomas de toxicidade causados pelo manganês são mais pronunciados nas folhas do que nas raízes, embora haja uma variação bastante acentuada entre as diferentes espécies (MARTINS; LIMA, 2001.) O manganês e seus compostos foram classificados pela “Agency for Research on Cancer” como pertencente ao grupo D (não carcinogêno humano). Vários trabalhos no entanto ressaltam seu efeito tóxico à saúde humana (NASCIMENTO et al, 2006).

Normalmente, o Mn está presente em águas superficiais com concentrações menores ou iguais a $0,2 \text{ mgL}^{-1}$. Sua presença é indesejável em mananciais de abastecimento público, porque quando exposto ao ar, o manganês (II) é oxidado ao manganês (IV) e esse precipitado pode manchar utensílios domésticos, tingir roupas e instalações sanitárias, além de conferir sabor metálico, amargo e adstringente à água além de causar acúmulos de depósitos em locais de distribuição (AZIZ; SMITH, 1995; MARTINS; LIMA, 2001).

Dos fatores que governam a mobilidade dos elementos em solução talvez o conjunto Eh e pH seja o mais importante. Assim a química de muitos elementos no ambiente superficial pode ser representada por um diagrama de Eh x pH. Um diagrama de Eh x pH é uma ferramenta que descreve as formas termodinamicamente estáveis de um elemento em função das variações de Eh e do pH, mas a cinética não é incorporada. Tais diagramas representam as formas que poderiam ser encontradas em equilíbrio químico. O estabelecimento do equilíbrio químico em um processo de remoção do manganês da água de mina exige que as várias reações aconteçam a uma razão observável. Entretanto, o emprego desses diagramas deve ser muito criterioso, pois em muitas situações naturais, o controle do potencial redox e das reações de dissolução/precipitação dependem muito mais da cinética que dos fatores de equilíbrio (LICHT, 2001; LOVETT, 1997).

A FIG. 3.2 mostra as formas de manganês existentes sob uma determinada condição ambiental. É possível verificar que os agentes oxidantes fortes como o permanganato (MnO_4^-) se encontra apenas no topo do diagrama mostrando que essa forma é predominante em ambientes oxidantes e em toda faixa de pH. Espécies e condições redutoras são encontradas na parte inferior do diagrama. As linhas tracejadas incluem a região prática da estabilidade da água à oxidação ou à redução. Todos os óxidos são metaestáveis (possuem grande energia) em soluções aeradas, e alteram por processos irreversíveis para a espécie mais altamente oxidada durante a reação, ou seja, a tendência dos óxidos de manganês é de se converterem na espécie cujo manganês possua maior número de oxidação (HEM; LIND, 1983). A FIG. 3.2 apresenta o diagrama de Eh x pH para o manganês.

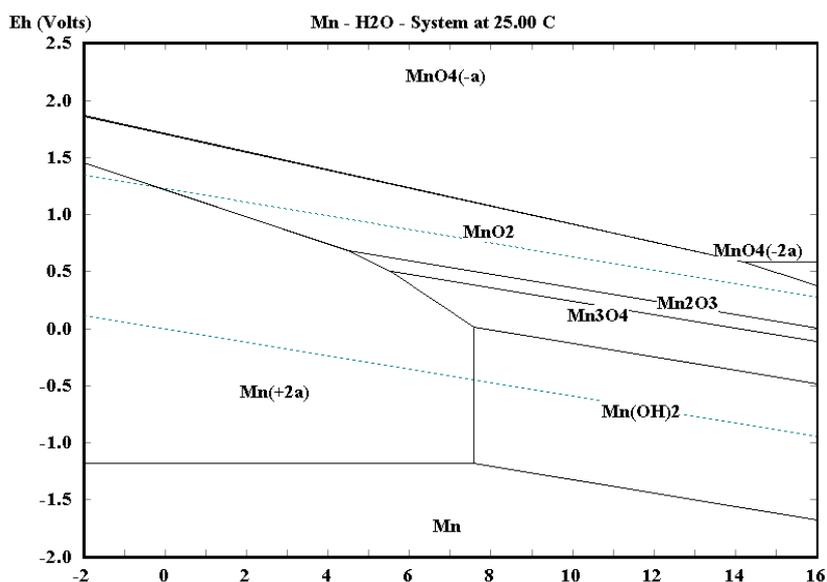


FIGURA 3.2 – Diagrama de Eh-pH das principais espécies do manganês, $[\text{Mn}] = 1$ Molar, pressão 1atm; construído com a utilização do software HSC Chemistry 4.1.

Durante o processo de oxidação do Mn^{2+} na natureza, é possível que haja formação de algum tipo de mineral, composto químico natural de manganês. Murray et al (1984), em um estudo sobre os estados de oxidação e mineralogia dos sólidos formados durante a oxidação do Mn (II) aquoso a 25° C em função do tempo, caracterizaram a fase sólida inicial formada e concluíram que era constituída por Mn_3O_4 (hausmanita) com conversão completa para γMnOOH (manganito) após 8 meses. O βMnOOH (feitknequita) apareceu como forma intermediária nesta transformação. O pH da solução e as concentrações de manganês

dissolvido foram consistentes com as reações de protonação e oxidação do manganês que favorecem a transformação do Mn_3O_4 para $\gamma MnOOH$, mas não para γMnO_2 .

Existem ainda vários estudos para caracterizar os produtos formados durante a oxidação do manganês em solução aquosa. Kessick et al (1975), estudando o mecanismo de autooxidação do manganês em solução aquosa, determinaram que o $MnOOH$, é o produto primário da autooxidação do manganês em solução. A remoção de Mn (II) de soluções aquosas pela oxidação com oxigênio dissolvido a pH próximo de 9.0 tem previamente sido mostrada de natureza autocatalítica. De acordo com Morgan (1967) sendo o produto da reação um sólido, a autocatálise é heterogênea e a análise cinética exata da reação é difícil. Entretanto, em pH constante e sob a pressão parcial do oxigênio constante, uma expressão da taxa de reação autocatalítica, como mostrada abaixo, foi determinada para explicar os estágios iniciais da oxidação.

$$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_0 [Mn(II)] + k_1[Mn(II) [MnO_x] \quad (3.3)$$

Onde os valores de x podem ser 1, 1,5 e 2 e corresponderia aos óxidos de Mn(II), Mn(III) e Mn(IV), respectivamente.

A razão de oxidação do manganês de solução aquosa pela autooxidação depende da pressão parcial do oxigênio e sugere então que a taxa de autooxidação para a remoção envolve transferência de um elétron para que o estado de transição seja formado.



Para analisar a morfologia, mineralogia, o estado de oxidação e a razão de O/Mn dos precipitados formados durante a oxidação do manganês, podem ser utilizadas as técnicas de transmissão eletrônica micrográfica, difração de raios-x, absorção de raios-x, XPS e o método iodométrico (MURRAY et al, 1984; HEM; LIND, 1983; BOONFUENG et al, 2005).

Espectroscopias de Dispersão Raman e Transformada de Fourier-Infravermelho podem ser aplicadas para caracterização dos dióxidos de manganês (JULIEN et al, 2003).

3.2. Ocorrências e tipos de minérios de manganês

A primeira utilização do manganês foi na forma de dióxido de manganês como pigmento para pintar as cavernas durante o período paleolítico, há 17000 anos atrás. O manganês foi somente conhecido como elemento em 1771, pelo químico sueco Scheele. Foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J.G. Gahn. Entretanto, os egípcios e os romanos já usavam minério de manganês para descolorir o vidro (POST, 1999).

Em meados do século XVII, o químico alemão Glauber obteve o permanganato, o primeiro passo para o uso do manganês. Um século depois, o óxido de manganês se converteu na base para a fabricação do cloro (BENIQUE et al, 2007).

Mais de 30 minerais do óxido do manganês ocorrem em uma grande variedade de formações geológicas. São componentes principais dos minerais de manganês que pavimentam áreas enormes em quase todas profundidades e latitudes do fundo dos oceanos e partes inferiores de muitos lagos de água doce (POST, 1999).

Nos processos de precipitação do manganês pode haver formação de oxihidróxidos ou óxidos dependendo do substrato utilizado e das condições do meio. Os oxidróxidos de manganês possuem estruturas amorfas enquanto os óxidos de manganês (pirolusita e birnessita) possuem estruturas cristalinas (BOONFUENG et al, 2005). Podem haver quatro compostos de manganês quando se combina com oxigênio: pirolusita (MnO_2), bixbyita (Mn_2O_3) hausmanita (Mn_3O_4) e monóxido de manganês (MnO). O MnO_2 (pirolusita) é um óxido anfótero de cor preta, o Mn_2O_3 é marron escuro, o Mn_3O_4 é vermelho escuro e o MnO é verde intenso, sendo este, o óxido mais estável (BENIQUE et al, 2007).

Atualmente cerca de 80-90% da produção mundial do manganês, na forma de minério, é consumido pela indústria de aço. Em média, os aços de grande resistência contêm aproximadamente 10% de manganês. Outros usos incluem a produção de ligas especiais do alumínio, produtos químicos do manganês, catalisadores, agentes purificadores de água, aditivos aos alimentos de rebanhos animais, os adubos vegetais, substância corante para

tijolos, e nas baterias. Nos últimos anos o óxido manganês eletrolítico sintético, muito utilizado em baterias alcalinas, tem dominado cada vez mais o mercado (POST, 1999).

Os óxidos de manganês exibem excelente troca catiônica, propriedades adsorptivas moleculares, magnéticas e íon-seletivas. Avançadas tecnologias de separação e detecção têm sido desenvolvidas pela aplicação das propriedades íon-seletivas desses óxidos. Estudos primários mostraram que os óxidos de manganês são promissores materiais catalíticos e têm altas atividades para reações de oxidação. Elucidações dessa relação entre a estrutura do cristal e a atividade catalítica é um importante objeto para a aplicação dos óxidos de manganês neste campo (FENG et al, 1998).

A presença do manganês e outros metais em águas pode ser resultado da lixiviação das rochas e solos ou de diversas atividades comerciais que podem gerar resíduos tóxicos, incluindo agricultura e indústrias que utilizam ou manuseiam minérios, metalúrgicos ou componentes eletrônicos (BOSCO et al, 2004).

3.3. A química do MnO_2 e outros óxidos de manganês

O óxido de manganês, MnO_2 , também conhecido como pirolusita, apresenta cor negra, mas em contato com o ar ou misturado a carbonatos alcalinos, essa cor desaparece dando lugar a um verde escuro. Isso se deve à oxidação do dióxido, que forma o íon MnO_4^{2-} , que é estável em solução alcalina, mas em meio ácido sofre uma mutação, gerando o íon permanganato (MnO_4^-) segundo a reação:



A FIG. 3.3 apresenta uma amostra do dióxido de manganês (pirolusita).



FIGURA 3.3 – Pirolusita (MnO_2).

Fonte: <http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoSilvopascicultura/edafologia/guia/Fichas/pirolusita.html>

Desde a antiguidade, o óxido de manganês é utilizado na fabricação de vidro apesar da forma elementar ter sido isolada somente em 1974 (MARTINS; LIMA, 2001). Os óxidos de manganês geralmente têm uma estrutura na forma de camadas (birnessita e vernadita) ou tunelada (tais como pirolusita e holandita), mas aqueles encontrados nos solos são tipicamente amorfos (ZOU et al, 2006). O MnO_2 exibe uma estrutura tunelada e, comumente, ocorre a baixas temperaturas nos depósitos hidrotermais. Muitos óxidos exercem um importante papel tanto na adsorção quanto na oxidação; por exemplo, birnessita e pirolusita têm sido observados como oxidantes para cromo (III) a cromo (VI), As (III) e As (VI). (BOONFUENG et al, 2005).

Os óxidos de manganês hidratados são de grande interesse em exploração geoquímica porque durante sua precipitação eles podem incorporar, por coprecipitação, outros íons que não são normalmente afetados por modificações de Eh e pH. Uma vez formados, eles podem incorporar ou adsorver outros elementos com os quais entrem em contato. A adsorção é definida como a atração de íons ou moléculas às superfícies dos corpos sólidos com os quais entram em contato (LICHT, 2001).

No campo do armazenamento de energia, as propriedades eletroquímicas e magnéticas das diversas fases dos óxidos de manganês estão atraindo muita atenção para materiais de eletrodo positivo das baterias de lítio e alcalinas. O MnO_2 foi originalmente desenvolvido como um eletrodo positivo para célula preliminar de Lítio (Li). Extensivas pesquisas foram realizadas durante as últimas décadas para melhorar a reversibilidade da inserção do lítio no

catodo de óxido de manganês para pilhas recarregáveis de Li/MnO₂ (FENG et al, 1998; JULIEN, 2004).

Óxidos de manganês são provavelmente os mais importantes removedores de traços metálicos em solos, sedimentos e rochas através ao seu comportamento sortivo dominante (ZOU et al, 2006). Quando o MnO₂, é adicionado a uma solução contendo o íon Mn²⁺, nota-se que ocorre uma remoção acentuada do metal. A explicação para o potencial removedor de Mn pelo MnO₂, já foi citada de maneiras variadas em diferentes trabalhos científicos. Hue et al (2003) investigaram a habilidade adsortiva do MnO₂ em água subterrânea pelo método adsortivo móvel e encontrou ótimos resultados de remoção de manganês pelo MnO₂. Isso pode ser explicado com base na capacidade oxidante do MnO₂ que sendo carregável negativamente, conseqüentemente, ele pode ser atraído pelo íon Mn²⁺ e produzindo Mn₂O₃. A pirolusita (MnO₂) já foi utilizada para remover outros metais além do manganês. A pirolusita pulverizada é um importante agente oxidante e extrator do rádio de efluente de indústria de urânio, uma vez que pode ser reciclado e voltar ao processo de extração (ZHANG et al, 2005). Os autores chamaram atenção para os tipos diferentes da pirolusita que têm propriedades significativamente diferentes de adsorção. Assim, a seleção de uma fonte apropriada do pirolusita é necessária.

Óxidos de manganês também são utilizados para modificar quimicamente a superfície de adsorventes naturais de metais pesados, com o objetivo de reforçar a capacidade de adsorção desses materiais (ZOU et al, 2006). Boonfueng et al (2005) estudaram as propriedades de argilas revestidas com óxidos de manganês e concluíram que tais óxidos são importantes revestimentos que dominam potencialmente as superfícies das argilas exercendo significativo impacto no seqüestro de metais.

A remoção de metais pela adsorção realizada por óxidos nanoestruturados é uma metodologia extremamente eficiente, altamente seletiva, reciclável e ambientalmente benéfica. Uma nova metodologia para extração de metais de águas naturais através da utilização de óxido de manganês nanoestruturado, como adsorvente, foi desenvolvida. Isso é possível através das propriedades de mudança catiônica e reações redox com íons metálicos carregados, o que torna possível a remoção de vários constituintes das soluções diluídas (LOONG et al, 2006).

3.4. Drenagem Ácida de Mina

Os resíduos de mineração, em geral, contêm minerais sulfetados que, em presença de oxigênio (O_2) e água, geram uma solução ácida definida como drenagem ácida de mina (DAM). A oxidação dos minerais sulfetados em presença de água produz ácido sulfúrico que promove a solubilização dos metais constituintes dos solos (DAYUBE; TRINDADE, 2003; GONÇALVES, 2006). A FIG. 3.4 apresenta o esquema do processo de formação de drenagem ácida de mina.

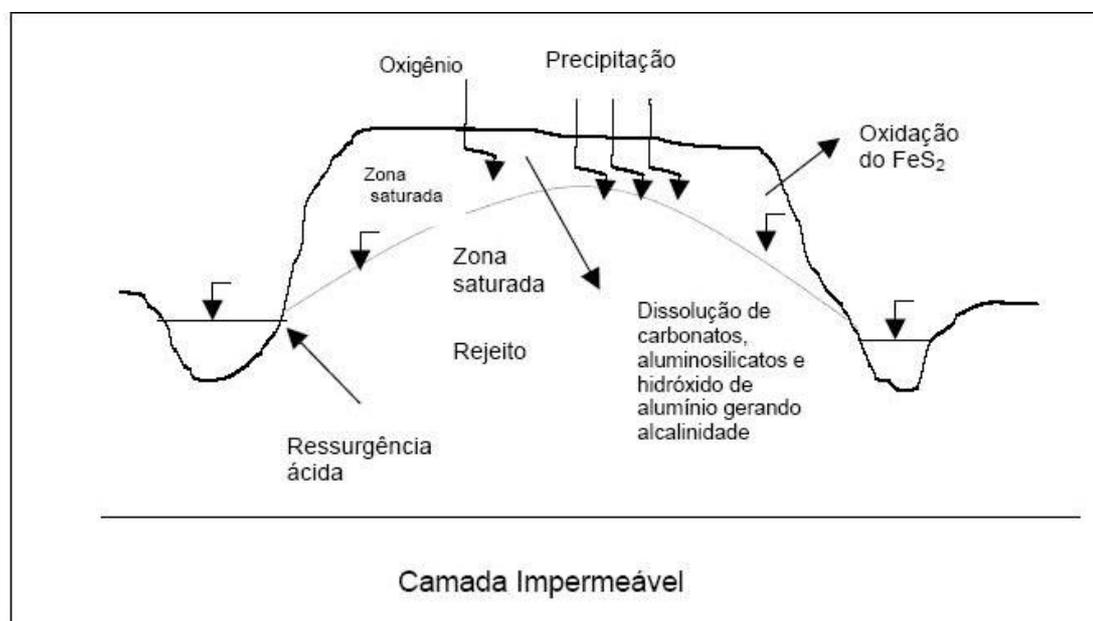


FIGURA 3.4 – Processo de drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração. (Maia, 2004).

A DAM é um efluente caracterizado por elevada acidez e altas concentrações de metais tais como Al, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn, ânions sulfatos e às vezes, compostos residuais orgânicos. A DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas influenciadas por fatores como: geração de ácido sulfúrico em função da oxidação de sulfetos, cuja taxa pode ser acelerada pela ação de microorganismos (MENEZES, 2002). A oxidação da pirita no material da rocha explica os valores baixos de pH dos pontos baixos na drenagem.

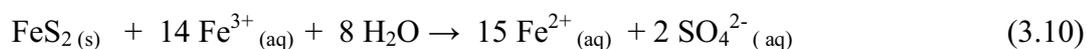
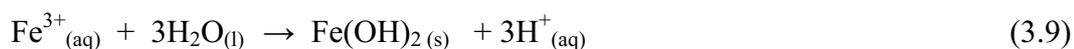
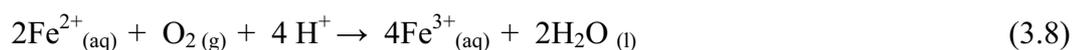
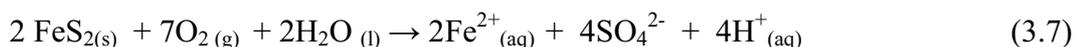
O principal passivo enfrentado pela INB-Caldas para o fechamento do CIPC é a drenagem ácida de mina (DAM) causada basicamente pela oxidação natural dos sulfetos metálicos (expostos na cava da mina, pilha de estérei e barragens de rejeitos) em presença de

água e oxigênio (NOBREGA et al, 2008). A liberação da drenagem ácida, das pilhas de rejeitos, diretamente no ambiente afetará a qualidade das águas. Além disso, pode haver contaminação de água subterrânea devido à infiltração de descargas contaminantes (FERNANDES et al, 2008)

Os problemas de drenagem ácida de mina decorrem do fluxo advectivo ou difusivo de O_2 através das jazidas naturais ou em rejeitos de mineração ricos em sulfetos. Zonas não saturadas e sujeitas à variação sazonal do nível d'água ficam preferencialmente expostas ao

fluxo difusivo de O_2 . Por serem extremamente lentas, o efeito de acidificação pode não ser observado nos estágios iniciais e até muito tempo após o início do processo de oxidação (BORMA et al, 1998).

A Drenagem ácida de mina desenvolve, comumente, onde os minerais carbonatos, calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), estão ausentes. A DAM contém, tipicamente, elevadas concentrações de metais dissolvidos e, particularmente, o ferro (Fe) e íons sulfatos (SO_4^{2-}), produzidos pela oxidação da pirita (FeS_2) como mostra a reações químicas seguintes (CRAVOTA; TRAHA, 1999):



A reação (3.7) apresenta a pirita sendo oxidada pelo oxigênio em presença de água. O cátion Fe^{2+} produzido na reação (3.7) é então oxidado na presença da bactéria *Acedithiobacillus ferrooxidans* de acordo com a reação (3.8) produzindo o íon Fe^{3+} que por sua vez é reduzido pela pirita na reação (3.10) elevando a acidez e a concentração de Fe^{2+} . Este entra no ciclo através da reação (3.8). O íon férrico (Fe^{3+}) provoca a oxidação da pirita em presença de água, formando íons SO_4^{2-} . Estes reagem com íons H^+ produzindo ácido sulfúrico que provoca a solubilização de metais e a acidificação de aquíferos adjacentes.

Uma desaceleração do processo de drenagem ácida de mina ocorre quando resíduos de mineração contendo matéria orgânica, que competem com os sulfetos pelo oxigênio, produz gás carbônico (CO₂) que expulsa o oxigênio dos poros do resíduo (CRAVOTTA; TRAHA, 1999; DAYUBE; TRINDADE, 2003). A DAM é considerada um dos aspectos ambientais mais graves associados à mineração. Logo, devido aos severos impactos ambientais causados por estes efluentes, técnicas viáveis de controle de drenagens ácidas devem ser aprimoradas.

3.5. Processos Remoção do manganês

Tratamentos de efluentes ácidos característicos de uma drenagem ácida envolvem a neutralização da acidez e, conseqüentemente, a precipitação e imobilização das espécies dissolvidas. Porém, para se obter uma eficiência no tratamento de drenagem ácida de mina, é necessário um conhecimento das principais propriedades físico-químicas da água, sendo uma delas a alcalinidade (TRINDADE; SOARES, 2004).

A alcalinidade é uma propriedade definida como:

$$[\text{Alcalinidade}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}^+] \quad (3.11)$$

Conhecendo-se a alcalinidade, é possível estabelecer melhor a técnica e os reagentes a serem utilizados.

Medidas para o tratamento e eliminação dos contaminantes de águas residuais têm sido desenvolvidas, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membranas e adsorção por carvão ativado. Entretanto, a maioria desses métodos pode sofrer de alguns inconvenientes tais como: serem caros, inefetivos, gerar poluição secundária e não serem eficientes para baixas concentrações de metais (ZOU et al, 2006). O método mais utilizado atualmente é a precipitação química seguida de filtração (AZIZ; SMITH, 1996).

Processos que removem efetivamente o manganês de água de mina têm envolvido a oxidação da espécie solúvel Mn (II) em pH elevado usando substratos tais como calcário, cal virgem ou hidratada (CaO ou Ca(OH)₂) e hidróxido de sódio (NaOH) (LOVETT, 1997). Em

todos os casos, os precipitados de manganês formados com o uso de cal formam mais lentamente que com o uso de NaOH. A diferença na taxa de precipitação de manganês com CaO versus NaOH sob as mesmas condições, não é facilmente explicada. Métodos correntes de remoção de manganês geralmente requerem o uso de oxidantes fortes tais como permanganato de potássio, cloro, hipoclorito ou ozônio. Mas essas substâncias apresentam desvantagens devido aos altos custos e necessidade de métodos corretos de manipulação (AZIZ; SMITH, 1996).

Diante dessas e outras limitações, há uma necessidade crucial do desenvolvimento de um método que não seja apenas economicamente viável, mas que seja também de fácil implementação. Alguns materiais naturais como argila, quitosano e zeólita podem ser considerados como alternativas de baixo custo para remoção de metais (ZOU et al, 2006). Porém, a utilização desses materiais como adsorventes é mais eficiente pela modificação química de sua superfície através da utilização de óxidos de manganês como revestimento (BOUFUENG et al, 2004; ZOU et al, 2006).

Além do tipo de produto químico utilizado na precipitação, torna-se necessário o controle das principais variáveis como pH, Eh, concentração, tipo de substância utilizada, tamanho da partícula, tempo de contato e fluxo. No que se refere ao tipo de substrato utilizado, o calcário pode ser uma boa alternativa para remoção do manganês através da dissolução da calcita $\text{CaCO}_3(\text{s})$, que é o principal componente do calcário podendo neutralizar a acidez, aumentar o pH e as concentrações da alcalinidade ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) e Ca^{2+} em água de mina, pelas seguintes reações (CRAVOTTA; TRAHA, 1999).



Na reação química (3.12) a calcita reage com o ácido presente na água de mina e produz o ácido carbônico (H_2CO_3) que também reage com a calcita de acordo com a reação (3.13)

produzindo o íon carbônico (HCO_3^-). A equação (3.14) apresenta a reação da calcita com a água liberando o íon hidróxido (OH^-) responsável pelo aumento do pH do meio.

A utilização de calcário, como substrato, requer algumas condições que favorecem a precipitação dos metais em águas ácidas. Valores maiores de pH juntamente com altos valores de potencial de oxidação-redução (redox) e temperatura entre 5 e 30°C, são condições que também favorecem a remoção de manganês. A faixa de pH entre 6,8 e 7,2 e valores de potencial redox maior que 500 mV são ideais para remoção de manganês, com utilização de calcário (SIKORA et al, 2000). Aziz e Smith (1996) observaram que um pH de entrada igual a 7,0 com concentração de manganês de 1mgL^{-1} , produz uma eficiente remoção de manganês com a utilização de calcário.

Existem alguns inconvenientes oriundos da utilização de calcário, pois este, apesar de ser um bom agente precipitante, possui baixa taxa de dissolução à pressão atmosférica e a precipitação do íon férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sobre o calcário, pode passivá-lo, impedindo que as drenagens ácidas de minas, contendo alto teor de ferro, sejam tratadas de forma eficiente pela simples elevação do pH. Sendo assim, para alcançar um bom resultado com a utilização do calcário é importante que a drenagem ácida de mina esteja nas seguintes condições: ausência do íon férrico, baixa concentração de oxigênio e ausência de alumínio, pois este também precipita com o aumento do pH (TRINDADE; SOARES, 2004). Além disso, deve-se evitar a presença de magnésio dos substratos minerais, pois esse metal pode ser um inibidor da formação de carbonato de manganês (BAMFORTH, 2006).

Apesar da passivação pelos hidróxidos de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, o calcário pode ser efetivo para remediação de drenagem ácida de mina, pois a remoção pode ser atingida sem exceder os padrões de dureza da água (AZIZ; SMITH, 1996; CRAVOTTA; TRAHAN, 1999). Onde a pedra calcária está disponível a baixos preços é apropriado incluí-la no tratamento de água contaminada com o objetivo de superar os problemas encontrados devido à presença do manganês (AZIZ; SMITH, 1996). Além disso, a acumulação de hidróxidos e elevado pH (>5) pode promover a sorção e coprecipitação de Mn, Cu, Co, Ni e Zn, levando a diminuição das concentrações destes no efluente.

De forma geral, a remoção de manganês é um processo lento (às vezes exige um dia de retenção), mas o processo pode ser favorecido pela utilização de pequenas partículas, baixas taxas de fluxos e adição lenta de produtos químicos (AZIZ; SMITH, 1996; LOVETT, 1997).

Em um trabalho sobre o processo de remoção de manganês por adsorção, utilizando concentrações variadas de algas e cinzas provenientes da queima de carvão de uma usina termoelétrica e tempos de residências também variados, Dayube e Trindade (2003) puderam concluir que as cinzas e algas podem ser uma boa alternativa para a remoção de metais de soluções diluídas. Eles conseguiram resultados de 50% de remoção dos metais de solução com baixa concentração.

Ao neutralizar a água de mina com a utilização do calcário pode haver formação de carbonato de manganês (MnCO_3) devido às taxas extremamente baixas de oxidação e à razoável insolubilidade desse carbonato em pH moderado. A concentração estabelecida para controle de carbonato de manganês em solução é de $2,0 \text{ mgL}^{-1}$ em pH de 8,5 (LOVETT, 1997). A formação de carbonatos tanto quanto de oxihidróxidos de manganês fornece uma informação adicional de que o manganês pode não ser tão sensível às mudanças nas condições químicas e redox das superfícies ambientais, dado o conhecimento da estabilidade dos carbonatos de manganês (BANFORTH et al, 2006).

A taxa de oxigênio dissolvido (OD) também é um fator importante para remoção de manganês. De acordo com Sikora et al (2006), através da investigação da química requerida para remoção do referido metal de drenagem ácida de mina, usando fluxo alagados, a taxa de oxigênio dissolvido (OD) é de $0,35 \text{ mgL}^{-1}$ para cada 1 mgL^{-1} de manganês removido.

A granulometria dos substratos utilizados na precipitação pode favorecer ou não a precipitação do manganês. Aziz e Smith (1996) estudando a remoção de manganês por técnica de filtração em diversos materiais e Sikora (2000) avaliando a química requerida para remoção do manganês, mostraram que a remoção do manganês era melhor no caso da partícula de calcário em comparação com o cascalho, que possui granulometria maior. Os mecanismos da remoção eram devido ao efeito rugoso de superfícies contínuas e a presença de carbonato na partícula de calcário (AZIZ; SMITH, 1996).

No que se refere à superfície, a remoção pode ser acelerada em um sistema que fornece uma maior superfície de contato e alto valor de pH para oxidação do manganês que pode ocorrer com mediações microbiológicas ou com adição de outras substâncias (SIKORA et al, 2000).

Em águas com baixas concentrações de Fe, a remediação microbiológica pode ser uma boa alternativa para remover o manganês. Thornton (1993) estudando a remoção de

manganês de águas com baixas concentrações de ferro, utilizou tanques de pedra calcária cheios, seguido por uma pilha de vegetação e conseguiu uma eficiência de 88% na remoção de manganês. A drenagem ácida tratada foi proveniente de uma lagoa de eliminação de cinza de carvão de uma instalação no Alabama, USA. A formação de uma película preta, que revestiu a rocha, foi uma evidência de que esse local foi o principal sítio de remoção de manganês via oxidação microbiana.

Além de adição de substratos alcalinos para a remoção do manganês, é possível também removê-lo pela complexação desse metal com um ligante formando uma substância insolúvel. Experimentos envolvendo a formação de complexos de manganês, tornaram possível a investigação da remoção de manganês de água através da utilização de polímeros quelantes tal como ácidos poliacrílicos (PAA) em combinação com ultrafiltração. Os efeitos do pH e dosagens do polímero na remoção do manganês foram avaliados, e a eficiência foi modelada considerando o equilíbrio químico. Na ausência do polímero, a remoção com ultrafiltração em membrana foi insignificante em pH ácido. A alteração pode ser atribuída à formação de quelatos Mn^{2+} -PAA que são rejeitados pela membrana (HAN et al, 2006).

No trabalho de Bamforth et al (2006) foi estudada a remoção de manganês de água de mina para investigar a ocorrência e importância de carbonatos de manganês e a relação entre o tipo de substrato, precipitação de manganês e a comunidade microbiana. A água ácida de mina ácida contaminada com manganês foi tratada em reatores contendo um dos materiais puros: dolomita, manganês, magnesita e quartzito. A química da água de mina e a razão de remoção de manganês foi monitorada por um período acima de 3 meses em reator de fluxo contínuo. Para todos os substratos, exceto quartzito, o Mn foi removido da água durante esse período, e minerais de Mn foram precipitados em todos os casos. O oxihidróxido de Manganês $MnO(OH)_2$ foi formado em todos os casos; entretanto, carbonatos de Manganês $MnCO_3$ foram identificados apenas nos reatores contendo quartzito e no reator plástico. A precipitação do manganês pode conduzir à formação de formas sólidas variadas que depende do tipo de produto químico utilizado e de outras condições como temperatura e pH. A remoção do manganês de altas concentrações, utilizando NaOH a 25°C e pH 9,0 produz a hausmanita (Mn_3O_4), mas o envelhecimento desta leva a feitknektita ($\beta MnOOH$). Este último composto tende a formar preferencialmente a 0° C e Mn_3O_4 é favorecido a 25° C. Na presença de sulfato, ($\delta MnOOH$) é produzido diretamente (HEM; LIND, 1983}. Com a utilização de NH_4OH em pH 9,0 e ausência de carbonatos, foi encontrado também a

hausmanita porém, com o tempo, esta se converteu ao manganito (δMnOOH). A utilização de cal produz tipicamente a feitknektita (MURRAY et al, 1985; LOVETT, 1997).

Outra alternativa para remoção de metais pesados, inclusive o manganês, de águas contaminadas pode ser a utilização da zeólita natural brasileira devido sua capacidade de troca catiônica. Bosco et al (2005) estudaram processo de sorção de cromo, manganês, cádmio e níquel pela zeólita, em soluções sintéticas constituídas de um único metal. Os experimentos foram feitos em batelada e foi avaliada a influência do pH no processo. Os resultados mostraram que a remoção de metais das soluções específicas é melhor descrita pela isoterma de Freundlich em que os valores obtidos para as constantes de formação Kf foi na seguinte ordem: $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ni}$. O carregamento da zeólita foi cerca de 90mgg^{-1} para uma concentração inicial de manganês de aproximadamente 50mgL^{-1} .

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

Para remoção do manganês foram utilizadas técnicas de precipitação em ensaios em batelada e remoção com ensaios em colunas. Nos ensaios em batelada, a remoção foi feita por precipitação e posterior filtração. Nos ensaios em colunas, a amostra foi passada por uma coluna com leito constituído pelo agente precipitante e/ou catalisador e foram recolhidas alíquotas em intervalos de tempos variados de acordo com a vazão e o volume de leito da coluna.

4.1 Amostras

4.1.1. Amostras líquidas

Em ambos os ensaios foram utilizadas amostras de água ácida da barragem de contenção denominada BIA do Complexo de Poços de Caldas mais especificamente, da drenagem da pilha de material estéril denominado W8. As amostras foram recebidas em pH igual a 2,8, filtradas e ajustadas o pH para valores dependentes do ensaio.

A caracterização das amostras líquidas foi realizada com utilização das seguintes técnicas e equipamentos:

Os valores de pH das amostras foram determinados com a utilização do peagômetro DIGIMED modelo DM22 acoplado a um eletrôdo de pH modelo DME-CV1 tipo Escoamento, também da DIGIMED. Os potenciais de oxi-redução (Eh) foram determinados com a utilização de um eletrodo de Ag/AgCl, modelo DMR-CP2 com cerâmica, da DIGIMED. As concentrações de tório foram determinadas por ativação neutrônica, onde alíquotas foram colocadas num porta-amostra e irradiadas por 8 h na mesa giratória do reator Triga IPR-R1 do CDTN, com potência prévia de 100 KW e com fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$.

Os demais constituintes metálicos: Fe, Ca, Mg, Mn e Si, foram determinados por espectrometria de absorção atômica no Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AA240 FS da Marca VARIAN. Nesta técnica, a solução é aspirada para dentro do combustor em forma de névoa. A energia térmica da chama excita alguns átomos que absorvem as radiações do elemento provindas da lâmpada do cátodo. A extensão da absorção é proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama.

A determinação dos íons fluoretos foi realizada por potenciometria, utilizando eletrodo de íons específicos. A determinação do sulfato (SO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}) foi obtida pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular. Os teores de (SO_4^{2-}) foram determinados pelo método colorimétrico usando sal de bário. A determinação do (PO_4^{3-}) foi realizada pelo método do fosfovanadomolibdato de amônio.

O desvio padrão aceito para todas as análises realizadas foi menor que 5%.

4.1.2 Amostras sólidas

Foram utilizadas como agentes precipitantes amostras de calcário calcítico e cal cedidas pela empresa ICAL. As amostras de cal e calcário foram peneiradas com utilização da série Tyler de peneiras para obtenção de material com granulometria menores que 0,044 mm para os ensaios em batelada e granulometria entre 1,19 e 1,68 mm para os ensaios em colunas. As amostras foram analisadas quimicamente, pela técnica analítica de Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva no equipamento de modelo EDX-720 da marca Shimadzu, para quantificação do magnésio (Mg); cálcio (Ca), carbonatos e óxidos.

Como agente catalisador/adsorvedor utilizou-se amostras de MnO_2 cedidas pela VOTORANTIM S/A. O MnO_2 foi pulverizado ou pelotizado com 5% de cimento e peneirado pela utilização da série *Tyler* de peneiras para obter a granulometria na faixa entre 1,19 e 1,68 mm. O teor de MnO_2 nas amostras foi determinado pela técnica analítica de Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva no equipamento de modelo EDX-720 da marca Shimadzu. A técnica EDX é rápida e não destrutiva e consiste na irradiação da amostra, ocorrendo fenômenos de interação da radiação com a matéria, dentre eles o efeito fotoelétrico, que é o sinal de interesse de interesse do analista.

A superfície específica das amostras foram determinadas pela técnica de adsorção de nitrogênio através das isotermas B.E.T (Brunauer, Ememett e Teller) no equipamento de modelo NOVA-2200 de marca Quanta Chrome Corporation.

4.2 Ensaios para remoção de Mn

4.2.1 Ensaios de precipitação de manganês em sistema batelada

Nos ensaios em batelada foram investigadas as seguintes variáveis: pH, potencial de oxidação-redução (Eh), tempo de reação, influência da aeração, tipo de substrato e quantidade de MnO_2 utilizada.

Os primeiros ensaios de remoção de manganês tanto na ausência de MnO_2 como de aeração foram realizados à uma temperatura de $25^{\circ}C$, em béqueres de 250 mL com agitação magnética e utilizando 100 mL da solução de concentração entre 130 e $145mgL^{-1}$ de manganês.

Nos ensaios com aeração o procedimento adotado foi o mesmo descrito no parágrafo anterior no que refere aos volumes de amostras, temperatura, agitação e faixa de pH. A aeração foi obtida com utilização de uma bomba de vácuo da marca QUIMIS modelo Q - 355B. A FIG. 4.1 apresenta o esquema montado para os ensaios realizados em batelada para extração de manganês.



FIGURA 4.1 – Esquema utilizado em laboratório para remoção de manganês através de ensaios em batelada.

A precipitação foi estudada em valores de pH entre 2,7 e 11, sendo cada ensaio com um valor de pH distinto ajustado com cal ou calcário. Após a estabilização do pH, as amostras foram filtradas e a solução foi submetida à análise por espectroscopia de absorção atômica no Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AA240 FS da Marca VARIAN.

Os ensaios com adição de MnO_2 foram realizados com utilização de 200 mL de água ácida de mina em béqueres de 400 mL, com aeração, agitação magnética e temperatura de 25°C e foram conduzidos de duas maneiras diferentes:

Nos primeiros ensaios, foi estabelecida uma faixa de pH entre 6,8 e 7,2. Foram consideradas adições de 1 a 2 g de MnO_2 variadas de 0,5 em 0,5 g. Para cada massa de MnO_2 utilizada, foi realizado um ensaio com cal e outro com calcário para fixar a faixa de pH. As alíquotas foram recolhidas de 2 em 2 h, filtradas e determinado o teor de Mn, por espectroscopia de absorção atômica e posterior avaliação do tempo na precipitação do metal.

Houve também ensaios nos quais foi avaliada a melhor faixa de pH para a remoção de MnO_2 . Nesses ensaios, a massa de MnO_2 foi fixada em 2 g e as faixas de pH estudadas foram variadas entre 5,8 e 6,2; 6,8 e 7,2 e 7,8 e 8,2. Para cada faixa de pH estudada, foi realizado um ensaio com cal e outro com calcário. As alíquotas foram recolhidas de 2 em 2 h, filtradas e determinado o teor de Mn, por espectroscopia de absorção atômica e posterior avaliação do tempo na precipitação do metal.

4.2.2 Ensaios de remoção de manganês em colunas

Nos ensaios de remoção de manganês em colunas foram estudadas as seguintes variáveis: pH, tempo de residência, volume de leito, vazão da solução de alimentação e influência do MnO_2 ou calcário na precipitação do manganês. Em tais ensaios, não foi utilizada a cal devido à impossibilidade de se obter um leito permeável com esse reagente. Para a realização dos ensaios utilizou-se uma coluna de vidro de 19 mm de diâmetro e 35 cm de comprimento, volumes de leitos que variaram de 30 mL a 60 mL e valores de vazão de 0,2, 0,4 e 0,6 mL/min. A vazão foi controlada por bombas peristálticas MASTER FLEX L/S modelo 7519-20.

A Solução de alimentação foi utilizada com pH inicial igual a 2,8 e concentração de manganês [Mn] de aproximadamente 145mgL^{-1} . Quando se trabalhou em pH acima de 7, a

solução foi neutralizada com cal ou calcário apresentando uma [Mn] final de 100 mg/L. O recolhimento das alíquotas durante a noite foi possível através da utilização de um amostrador SPECTRA/CHROM de modelo CF-1 FRACTION COLLECTOR, acoplado a um timer para controle do tempo. A FIG 4.2 apresenta o esquema montado para os ensaios em colunas.



FIGURA 4.2 – Esquema utilizado em laboratório para os ensaios em colunas.

CAPITULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das amostras

5.1.1 Amostras líquidas

A amostra de água ácida foi coletada na barragem de contenção de efluentes do Complexo Industrial de Poços de Caldas, denominada BIA, e submetida à caracterização química no laboratório de Tecnologia Mineral do CDTN/CNEN em Belo Horizonte. A caracterização química desta solução está apresentada na TAB.5.1.

TABELA 5.1 – Caracterização química dos principais constituintes solução ácida de estudo.

Amostra	U mg/L	Th mg/L	Mn mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Al mg/L	F ⁻ mg/L	Zn mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Fe mg/L	SiO ₂ mg/L	PO ₄ ³⁻ mg/L	pH
Água de mina	15	<1	140	182	8,90	170,4	52,0	21,5	1440	1,5	57	<3	2,7

5.1.2 Amostras sólidas

Os constituintes principais das amostras de cal e calcário foram analisados quimicamente, pela técnica analítica de espectrometria de raios-X de energia dispersiva (EDX) e estão apresentados na TAB 5.2. O teor de MnO₂ na amostra de catalisador, analisado por via úmida, é de 85%, sendo o restante da amostra constituída por enxofre, chumbo, cálcio e zinco.

TABELA 5.2 – Caracterização química das amostras de cal e calcário por EDX.

Amostras	CaCO ₃ % m/m	CaO % m/m	Al ₂ O ₃ % m/m	SiO ₂ % m/m	SrO % m/m	SO ₃ % m/m	Fe ₂ O ₃ %m/m
Calcário	91,81	< 0,01	1,92	3,10	0,248	1,296	0,697
Cal	< 0,01	98,4	< 0,01	0,684	0,366	0,249	0,224

A superfície específica das amostras, incluindo o MnO_2 , determinadas pela técnica de B.E.T, estão apresentados na TAB 5.3. Nota-se que a superfície específica do MnO_2 é maior que as superfícies do calcário e cal, o que pode implicar em maior potencial de adsorção do MnO_2 .

TABELA. 5.3 – Superfícies específicas da cal, calcário e MnO_2

Amostras	Superfície Específica (m^2/g)
Calcário calcítico	3,78
Cal	6,45
MnO_2	46,0

5.2. Ensaios em batelada

5.2.1. Influência do pH

O pH é um dos principais fatores que tem influência na precipitação de metais. Baixos valores de pH correspondem a maior concentração de íons H^+ livres em solução. Quanto mais ácida a solução, maior a concentração de íons H^+ e maior é a competição deles com os metais de transição para reagirem, ou seja, menos favorável é a reação do manganês com os íons presentes em solução para formar precipitados. Conforme é aumentado o pH, a concentração dos íons H^+ decresce e aumenta a formação de complexos nos quais as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos como o OH^- . Além disso, a elevação do pH provoca aumento da densidade das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico.

A FIG 5.1 apresenta o efeito do pH na remoção do manganês com calcário e cal na ausência de aeração. Observa-se que, nos ensaios com calcário, o decréscimo da concentração de manganês com o aumento do pH foi bastante lento inicialmente, sendo, entretanto, mais acentuada para valores de pH maiores que 8,5. Os ensaios realizados com cal mostram uma remoção de Mn menos eficiente que os ensaios realizados com calcário, na faixa de pH entre 5,5 e 8,0. Entretanto, para pH acima de 8,0, nota-se pouca diferença de valores na remoção para ambos os precipitantes. Observa-se ainda que tanto para a cal quanto para o calcário, a concentração de Mn menor que 1mgL^{-1} , estabelecida pela resolução CONAMA nº 20 para lançamento de Mn em cursos d'água, foi obtida apenas para valores de pH igual ou maior que 10.

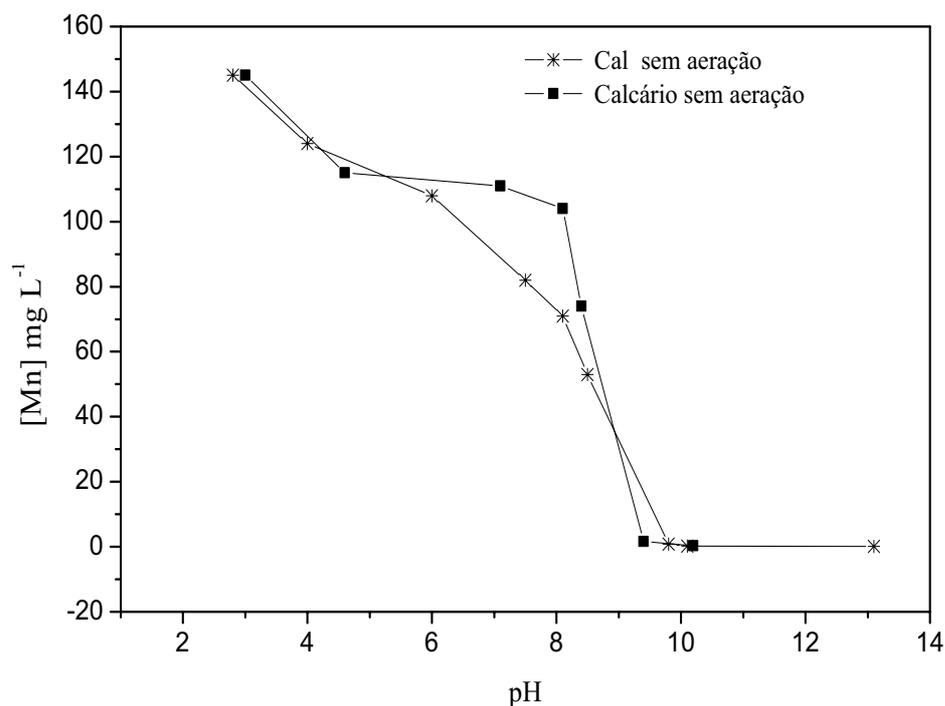


FIGURA 5.1 – Influência do pH na remoção de Mn com adições de cal e calcário; granulometria 0,44 mm, ausência de aeração, ausência de MnO₂ e temperatura de 25°C.

5.2.2 Influência da Aeração

De acordo com Licht (2001) e Lovett (1997), a precipitação do manganês é governada não apenas pelo aumento do pH, como também por outras condições do meio, sendo uma delas o potencial de oxi-redução. Assim, a presença de oxigênio pode ser um fator que acelera a precipitação de manganês, uma vez que oxida a espécie Mn (II) aos estados de oxidação Mn (III) e Mn (IV) para formar espécies insolúveis no meio, tais como as várias formas sólidas, Mn₃O₄, Mn₂O₃ e MnO₂.

Sikora et al (2000), estudando os critérios e a química exigida para remoção de manganês em drenagem ácida de mina, determinaram que uma boa remoção de manganês pode acontecer com a utilização de calcário, em pH maior que 6,8 em água com baixas concentrações de íons ferro e bem oxigenada para facilitar a precipitação do manganês como oxihidróxidos. Zhang et al (2000) num estudo sobre adsorção de rádio, concluíram que o Mn²⁺ é oxidado a Mn⁴⁺ na presença de aeração que precipita na forma de MnO(OH)₂. Ensaios

em bateladas foram realizados com calcário na presença de aeração para estudar a influência dessas duas variáveis no processo de extração do manganês.

Observando a FIG. 5.2 é possível notar que tanto com cal quanto calcário, a concentração de manganês em solução não foi muito alterada até valores de pH próximos de 6. A partir desse ponto, ocorreu uma queda mais acentuada da concentração de Mn, de forma semelhante para cal e para calcário. Com o incremento da alcalinidade, a remoção de Mn aumenta expressivamente, mas apresenta um comportamento semelhante para ambos os precipitantes, ou seja, as curvas são coincidentes na faixa de pH entre 8 e 10,5. Na presença de aeração foi observado que o limite de 1mgL^{-1} (estabelecido pelo CONAMA) apenas foi atingido em pH próximo de 9,6, o qual foi ligeiramente inferior ao valor obtido nos ensaios realizados na ausência de aeração cujo valor (de 1mg L^{-1}) só foi atingido em pH próximo de 10.

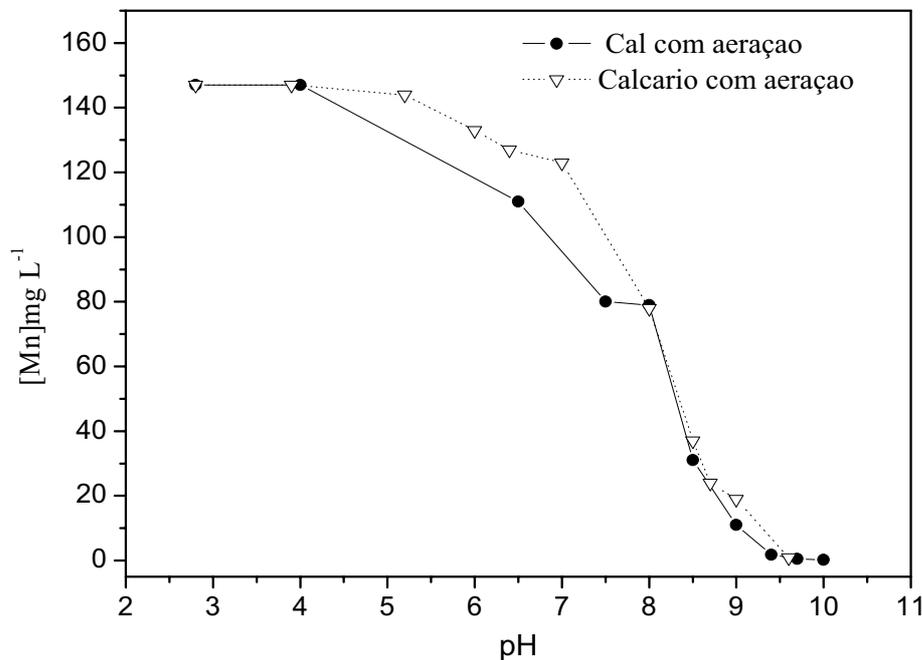


FIGURA 5.2 – Influência do pH na remoção de Mn, com adições de cal e calcário calcítico; granulometria de < 0,044 mm, presença de aeração ausência de MnO_2 e temperatura de 25°C

Ao comparar os ensaios realizados na ausência e presença de aeração da FIG. 5.3, nota-se que a influência dessa variável sobre a remoção do metal, não aconteceu de forma significativa tanto para a cal quanto para o calcário, embora não tenha sido quantificado o teor de oxigênio dissolvido. Verifica-se também que na faixa de pH entre 3,0 e 7,0 os ensaios realizados na ausência da aeração apresentaram um decaimento ligeiramente maior da concentração do manganês em comparação aos ensaios realizados em presença da mesma, tanto no que se refere à utilização da cal quanto com a utilização do calcário.

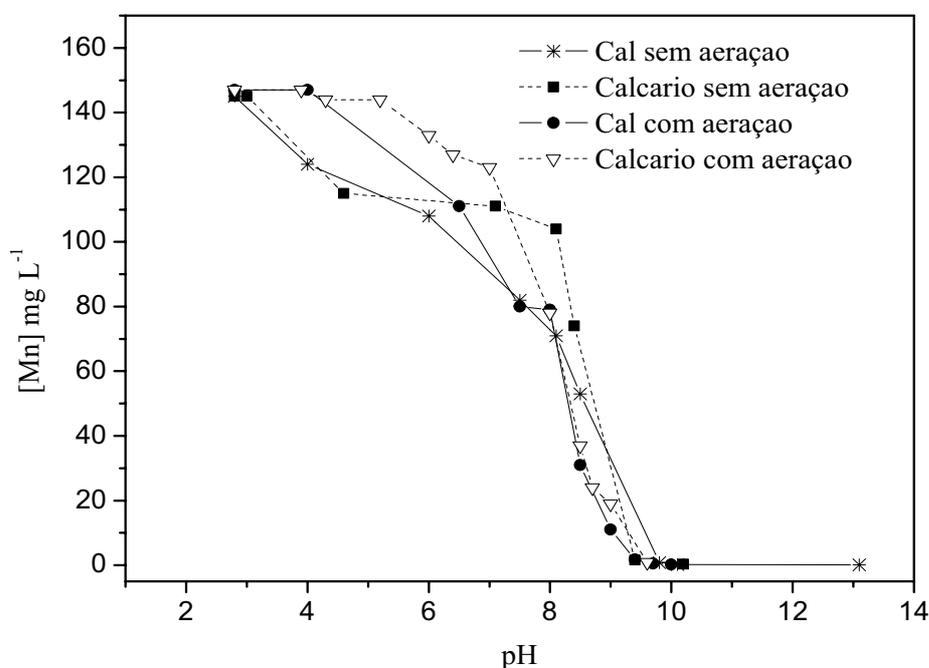


FIGURA 5.3 – Influência do pH na remoção de manganês com adições de calcário e cal de granulometria < 0,044 mm, presença e ausência de aeração; ausência de MnO_2 e temperatura de 25°C

Com relação à faixa de pH superior a 7, a aeração não produziu nenhuma influência no processo, contrariando o esperado por ser esta uma faixa ótima de oxidação da espécie Mn (LOVETT, 1996). Concluindo pode-se dizer que a aeração não produziu, nesses ensaios, o efeito esperado de proporcionar uma precipitação de Mn satisfatória em pH inferior a 9,6 – 10. Deve-se ressaltar que estes dados são específicos para a amostra em estudo.

5.2.3 Influência do Eh

O potencial de oxidação-redução, ou potencial redox (Eh), é produzido pela transferência de elétrons entre vários átomos e moléculas na solução. A leitura do potencial, realizado com a utilização do eletrodo de Ag/AgCl 3M, somado ao valor do potencial tabelado desse eletrodo, fornece o valor do potencial redox da solução. A temperatura, o pH, e a concentração de O₂ no sistema são fatores que interferem no potencial redox. Até um certo valor, o Eh varia com a temperatura, mas esse fator pode ser desprezado para a temperatura fixa em 25°C. Em relação ao pH, a situação muda bastante. Quanto mais alto o pH, mais baixo o Eh, e vice-versa. Teoricamente, a diferença por unidade de pH é de 57,7 mV, mas há exceções. No sistema em estudo, o pH foi aumentado para promover a precipitação do manganês, o que produziu um decréscimo do Eh. Já em relação à quantidade de oxigênio, quanto maior concentração dessa substância no sistema, maiores são os valores de Eh. No caso de baixa concentração de oxigênio ou em sua ausência, processos redutivos são dominantes (MIOZZO, 2008).

De acordo com Sikora et.al (2000) a faixa de pH entre 6,8 a 7,2, aliada a um Eh maior que 500mV são condições ideais para a remoção do manganês. Essas condições são propícias para a precipitação do manganês na forma de manganito (Mn₂O₃). De acordo com a equação 5.1, que descreve a variação do Eh com pH, o Eh tende a diminuir com o aumento do pH.

$$Eh = Eh_0 - npH \quad (5.1)$$

onde Eh_0 = potencial padrão de oxi-redução e n = coeficiente de nernst =0,0591 para a temperatura de 25°C.

Ao analisar a FIG. 5.4, é possível observar que nos ensaios realizados na ausência de aeração, à medida que o pH aumenta, ocorre um decréscimo do potencial redox e da concentração de manganês. Ainda na FIG. 5.4, verifica-se que o sistema cal apresenta valores de Eh menores que o calcário em toda a sua extensão. Ao atingir a [Mn] menor ou igual a 1mgL^{-1} , o sistema cal apresentou valores de Eh inferiores a 300 mV e valores correspondentes

de pH maiores ou igual a 10. Comparativamente, esta mesma concentração de Mn foi alcançada para o sistema calcário em valores de Eh abaixo de 440 mV e pH também superiores a 10.

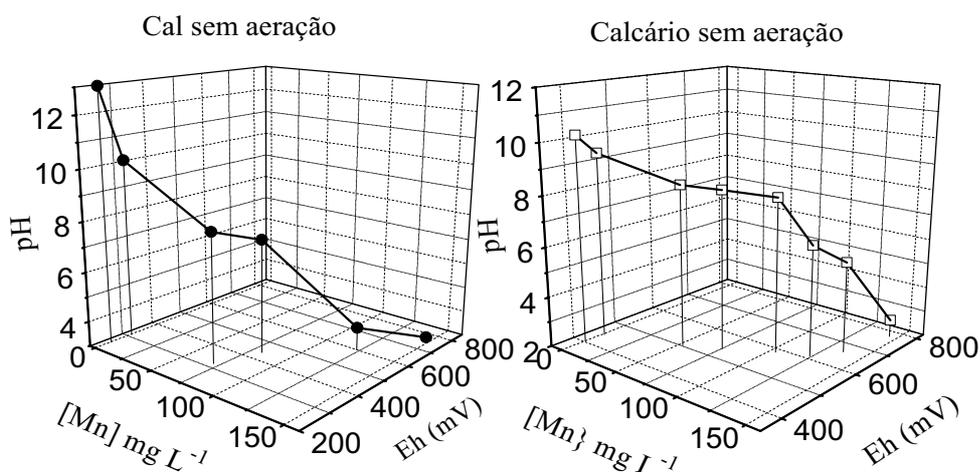


FIGURA 5.4 – Influência do Eh na concentração de Mn, com adição de cal e calcário; granulometria <0,044 mm; ausência de aeração; ausência de MnO₂; temperatura de 25°C.

Com o objetivo de aumentar o Eh dos sistemas em estudo, foram realizados ensaios em presença de aeração. Através da FIG. 5.5, é possível comparar os ensaios com cal e calcário em presença aeração no que se refere à variação do potencial redox (Eh) em função do pH e, conseqüentemente, da concentração final de Mn. Nota-se na FIG. 5.5, que o sistema em que foi utilizada a cal apresentou valores de [Mn] menores que 1mgL⁻¹ quando os valores de Eh estiveram inferiores a 300 mV e pH igual ou superior a 10, ou seja, o mesmo valor de Eh do sistema cal em ausência de aeração (FIG. 5.4). Comparando o sistema cal com o sistema calcário da FIG. 5.5, verifica-se que as duas curvas apresentam comportamentos semelhantes para todo o processo de precipitação do manganês no início e final da curva. De forma geral, experimentos de precipitação do Mn com a utilização de cal e calcário, não apresentaram

diferenças significativas quando se compara a presença ou ausência de aeração, embora não tenha sido quantificada a taxa de oxigênio dissolvido.

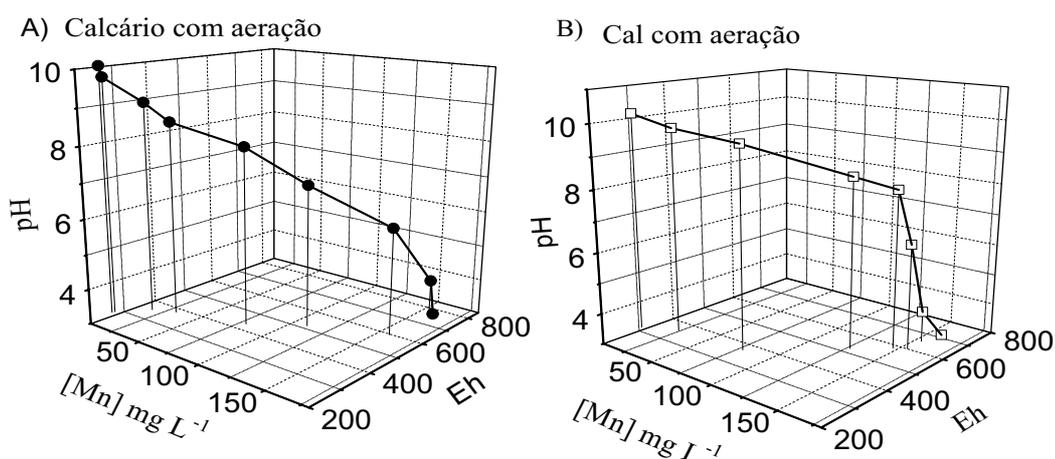


FIGURA 5.5 – Influência do Eh na remoção de Mn, para ensaios com cal e calcário, presença de aeração, ausência de MnO₂; temperatura de 25°C; granulometria < 0,044 mm

5.2.4 Variação do Eh com o pH

De acordo com Licht (2001) os fatores mais importantes que governam a remoção de manganês é o conjunto Eh e pH. A FIG. 5.6 apresenta a variação do potencial redox com o pH para os resultados dos ensaios realizados com cal e calcário na presença da aeração. Pode-se observar que o decréscimo do Eh em função da elevação do pH (coerente com a equação 5.1) causada pela adição de cal é semelhante à adição de calcário. De acordo com o proposto no trabalho de Sikora et al (2000), as condições ideais de precipitação de Mn seriam o potencial redox superior a 500 mV e pH acima de 6,8. Entretanto, tais condições não foram atingidas nestes ensaios, uma vez que os valores de pH acima de 7 equivalem a valores de potencial redox menores que 250 mV. Acreditava-se que a utilização da aeração promoveria um aumento de Eh, contudo, isto não foi observado. O não aumento do Eh explica em parte a não

influencia da aeração no processo, como observado no item 5.2.2. A quantidade de oxigênio dissolvido pode não ter sido suficiente, uma vez que não foi quantificada.

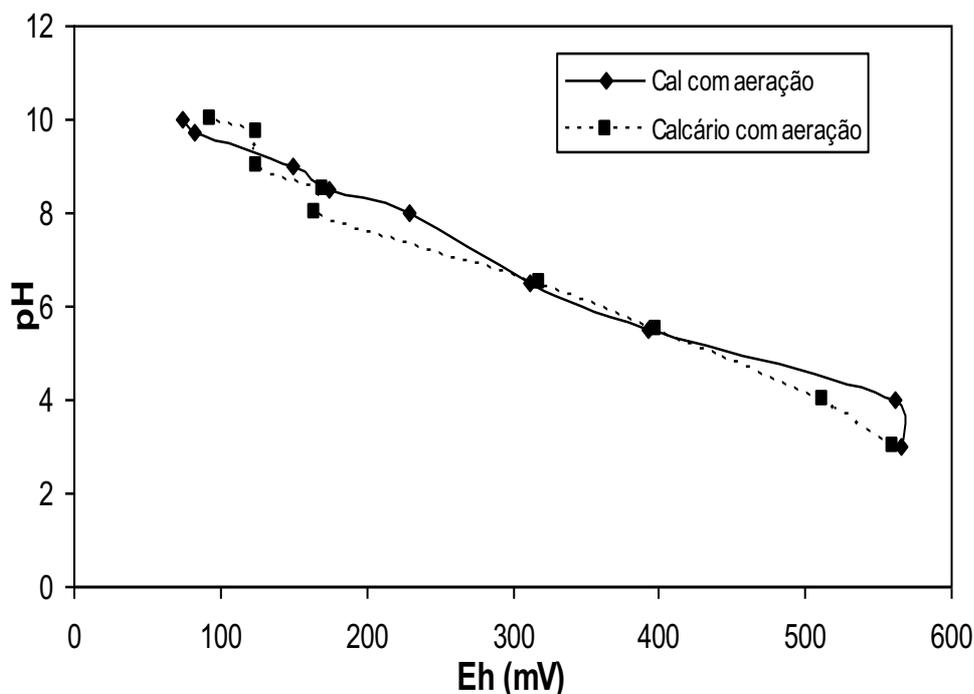


FIGURA 5.6 – Variação do Eh com o pH para os ensaios com cal e calcário na presença de aeração e ausência de MnO_2

5.2.5. Influência da adição de MnO_2 na presença de aeração

De acordo com Lovett (1997) a remoção de manganês pode ser catalisada por sólidos, incluindo óxidos de manganês (autocatálise). Além disso, a presença de pequenas quantidades de sólidos através de sedimentos, ou devido à turbidez, pode aumentar a razão da oxidação de $Mn(II)$ para $Mn(IV)$ e acelerar o processo de precipitação, pois esta é favorecida com a espécie mais oxidada. Para verificar o efeito da autocatálise na precipitação do Mn solúvel foram realizados ensaios onde se adicionou um resíduo de MnO_2 , proveniente da indústria de zinco, juntamente com a cal ou calcário nos sistemas contendo o efluente ácido. Os ensaios inicialmente foram realizados numa faixa de pH entre 6,8 e 7,2, pois esta é a faixa de pH ideal para a remoção do manganês como proposto por Sikora et al (2000).

A FIG. 5.7 apresenta os resultados dos ensaios realizados com adições de massas de MnO_2 entre 0,5 g e 2 g, assim como os ensaios em branco nos quais foram utilizados apenas cal e calcário. Pode-se observar que os ensaios não apresentaram diferença significativa entre os agentes precipitantes (cal e calcário) para a remoção do metal. Comparando as curvas dos ensaios em branco, com as outras curvas, nota-se que no tempo de 6 h, a concentração mínima de manganês obtida na ausência do óxido foi de 109 mgL^{-1} , enquanto que na presença de 0,5; 1,0; 1,5 e 2 g de MnO_2 os valores finais de concentração foram respectivamente 76; 20; 2 e $0,57 \text{ mgL}^{-1}$ para os ensaios realizados com calcário. Os resultados para as concentrações de Mn no ensaio com cal foram 84, 27, 29 e $8,9 \text{ mgL}^{-1}$. As concentrações finais de Mn já com 2 h de testes são bastante inferiores às obtidas na ausência de MnO_2 , ou seja, a presença do óxido aumentou nitidamente a eficiência da remoção do metal.

Ainda na FIG. 5.7, ao comparar os resultados obtidos dos ensaios realizados com 0,5, 1, 1,5 e 2 g de MnO_2 , nota-se que a remoção de manganês foi mais pronunciada nos ensaios em que foram utilizados 2 g do reagente. O aumento da remoção é diretamente proporcional a quantidade de MnO_2 utilizada. Para esta condição e utilizando o calcário o tempo de 2 horas é suficiente para se atingir o padrão de lançamento ($< 1 \text{ mgL}^{-1}$). Ao comparar o efeito da cal com o efeito do calcário (FIG. 5.7), nota-se que este último produziu uma remoção de manganês mais acentuada para todos os valores de massas de MnO_2 nos ensaios em presença de aeração.

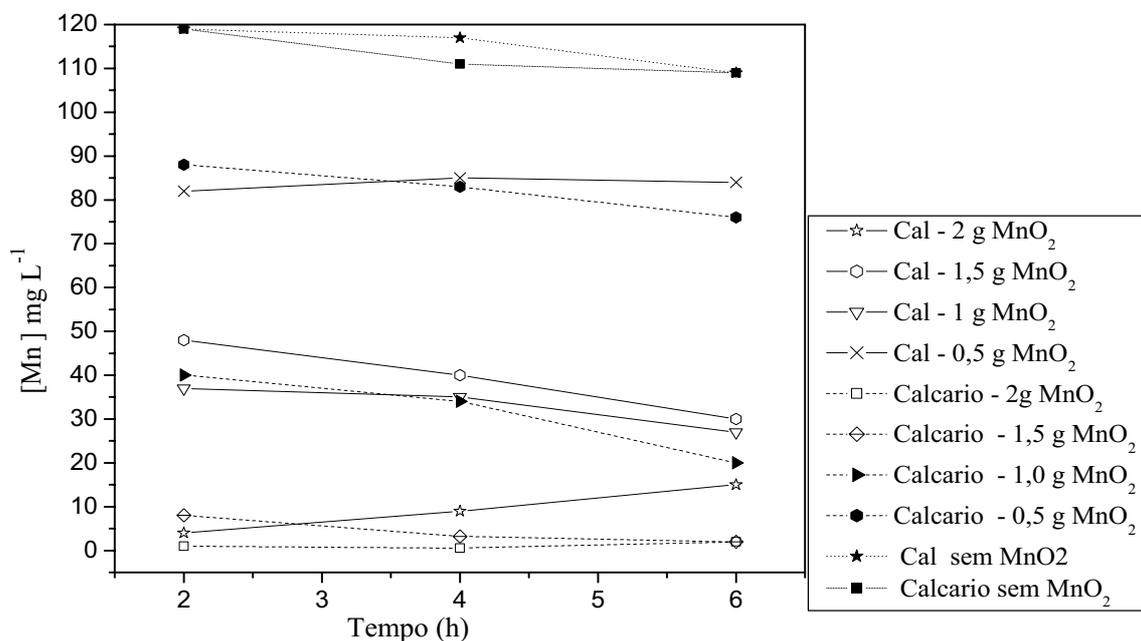


FIGURA 5.7 – Influência do MnO₂ na remoção de manganês, com cal e calcário, presença de aeração e MnO₂, faixa de pH entre 6,8 e 7,2, temperatura de 25°C.

A TAB. 5 do anexo 1 também comprova a maior eficiência do calcário em relação a cal na remoção do manganês na presença do óxido. Verifica-se que no tempo final de 6 h de reação e utilização de 0,5 g de MnO₂, o ensaio com cal apresentou um resultado de concentração de manganês de 84 mgL⁻¹ enquanto que, nas mesmas condições para o calcário, a concentração do metal é de 76 mgL⁻¹. Nos ensaios com 1,0; 1,5; e 2 g do óxido as concentrações de manganês para cal foram respectivamente de 27, 30 e 15 mgL⁻¹. Já nos ensaios com calcário para as mesmas massas de óxidos citadas, as concentrações de manganês foram de 20,0; 2,0; e 1,99 mgL⁻¹.

5.2.6 Influência da adição de MnO₂ na ausência de aeração

Para verificar a eficiência da aeração no processo de precipitação do manganês com adição do MnO₂, foram realizados ensaios também na ausência da mesma os quais produziram os resultados da FIG. 5.8. Ao comparar os valores obtidos dos ensaios realizados com aeração (FIG. 5.7) com aqueles realizados na ausência da mesma (FIG. 5.8), nas mesmas condições de massa de MnO₂ e faixa de pH, nota-se que nos ensaios em que foram utilizadas

0,5 g de cal ou de calcário na presença de aeração, a remoção foi menor que na ausência da mesma. Nos demais casos, os ensaios produziram resultados semelhantes, quando se compara a ausência ou presença da aeração tanto para cal quanto para calcário.

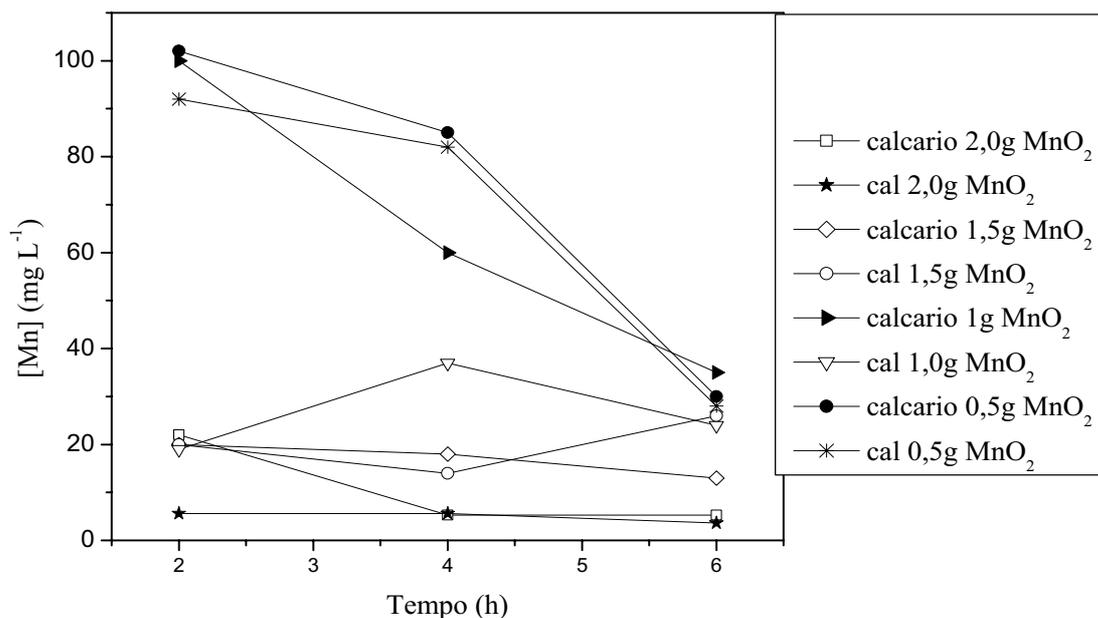


FIGURA 5.8 – Influência do MnO₂ na remoção de manganês com cal e calcário, ausência de aeração, faixa de pH entre 6,8 e 7,2 e temperatura de 25°C.

Nesse caso de variação de massa de MnO₂, a aeração (FIG. 5.7) não produziu efeito considerável em termos de remoção de Mn, uma vez que produziu resultados similares aos ensaios realizados na ausência da mesma (FIG. 5.8).

De forma de semelhante aos ensaios anteriores, a massa de 2 g de MnO₂ e o tempo de 2 horas de reação são condições que contribuiram para remover o manganês de forma mais efetiva, tanto nos ensaios com adição de cal quanto naqueles com calcário. Se compararmos a eficiência da cal com a do calcário nos ensaios sem aeração da FIG. 8, nota-se que para todos os valores de massa de MnO₂ adicionada, a cal produziu uma remoção de manganês semelhante ou melhor que o calcário.

5.2.7 Influencia do pH na remoção do Mn utilizando MnO₂

Baseado no diagrama de estabilidade do Mn, a faixa de pH ótimo para precipitação desta espécie é acima de 7,5. Entretanto, Sikora et al (1997) sugeriram uma faixa de pH de 6,8 a 7,2 juntamente com um potencial redox maior que 500 mV. Além dessas condições existem outros fatores que podem contribuir para a precipitação do manganês. Como dito anteriormente, a remoção de manganês pode ser catalisada por sólidos incluindo óxidos de manganês (autocatálise). A presença de pequena quantidade de sólidos através de sedimentos ou devido à turbidez, pode aumentar a razão de oxidação do Mn (Lovett, 1997). Diante do exposto, foram realizados ensaios em batelada, em três faixas de pH diferentes, para determinar a melhor faixa de pH para extração de manganês, aliando todas as condições possíveis para remoção do metal.

A FIG. 5.9 apresenta os resultados dos ensaios realizados com adição de cal e calcário em três diferentes faixas diferentes de pH: 5,8 a 6,2; 6,8 a 7,2 e 7,8 a 8,2. A massa de MnO₂ foi fixada em 2 g em todos os ensaios. Observando a FIG. 5.9, nota-se que realmente as faixas de pH de 6,8 a 7,2 e 7,8 a 8,2 apresentaram uma remoção de manganês bem mais acentuada, tanto nos ensaios realizados com cal quanto naqueles realizados com calcário. Como esperado, a remoção foi notavelmente menor, na faixa de pH de 5,8 a 6,2 a qual apresentou uma concentração final de manganês de aproximadamente 60 mgL⁻¹ em comparação com 2 mgL⁻¹ nas faixas de pH acima de 6. Comparando a influência dos dois reagentes nas diferentes faixas de pH, verifica-se que os resultados dos ensaios realizados com cal e com calcário são comparáveis em termos de remoção de manganês.

De qualquer forma, a utilização do MnO₂, faixa de pH maior que 7,0 e 2 g de MnO₂ foram as condições mais favoráveis para acelerar o processo de precipitação do manganês.

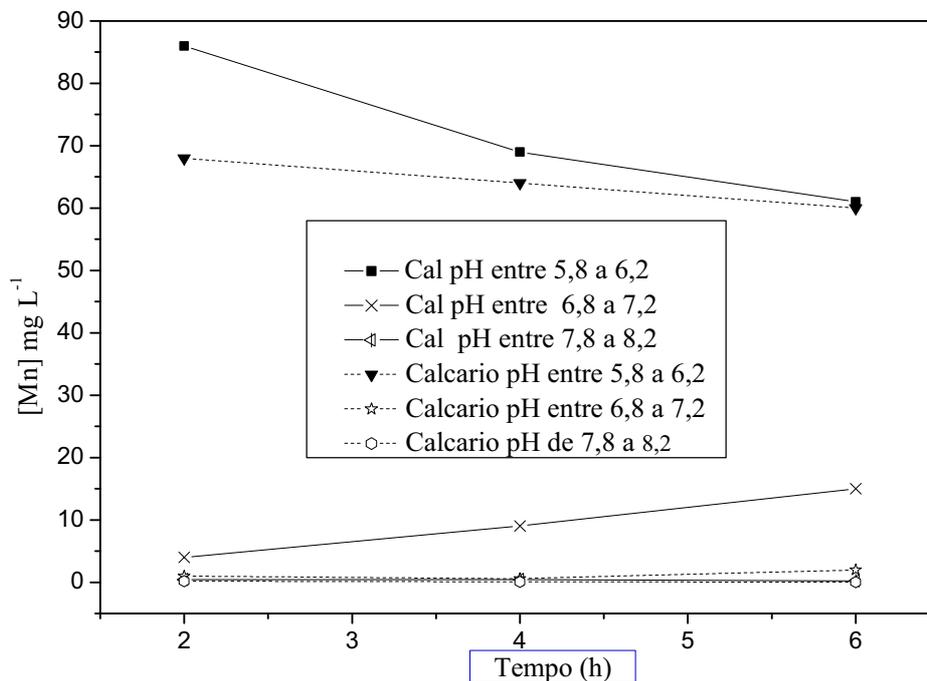


FIGURA 5.9 – Influência do MnO₂ na remoção de manganês com cal e calcário, ausência de aeração, três diferentes faixas de pH e temperatura de 25°C.

QUADRO 5.1 – Resumo das condições experimentais dos ensaios em bateladas.

Condições utilizadas nos experimentos em bateladas	
Influência do pH	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, valores pontuais de pH entre 2,7 e 11, adição de cal em ausência de aeração.
	Agitação magnética temperatura de 25 ° C, valores pontuais de pH, entre 2,7 e 11, adição de calcário em ausência de aeração.
	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, valores pontuais de pH inicial = 2,7, final = 11, com adição de cal em presença de aeração
	Agitação, temperatura de 25 ° C, valores pontuais de pH, pH inicial = 2,7 e final = 11, com adição de calcário em presença de aeração
Adição de MnO₂	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, adição de cal, pH entre 6,8 e 7,2, adição de massas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2 g de MnO ₂
	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, adição de calcário, faixa de pH entre 6,8 e 7,2, adição de massas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2 g de MnO ₂ .
Adição de MnO₂ e influência de pH	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, três faixas de pH: 5,8 a 6,2; 6,8 a 7,2; 7,8 a 8,2. pH controlado com cal, adição de massa fixa de 2 g de MnO ₂
	Agitação magnética, temperatura de 25 ° C, três faixas de pH: 5,8 a 6,2; 6,8 a 7,2; 7,8 a 8,2. Adição de calcário, adição de massa fixa de 2 g de MnO ₂ .

5.3. Ensaio em colunas

Nos ensaios de remoção de manganês em colunas foram estudadas as variáveis pH, tempo de residência, volume de leito, vazão da solução de alimentação e influência do MnO_2 ou calcário na remoção do manganês. O tempo de residência foi calculado com base no volume de leito e na vazão da solução de alimentação com a seguinte expressão:

$$\text{Tr} = \text{Volume de leito (mL)} \times \text{Vazão}^{-1} \quad (5.2)$$

Onde:

Tr = tempo gasto para que a solução percorra toda a coluna

Volume de leito = volume de substrato ou agente precipitante na coluna

Vazão = relação entre o volume de solução que percorre a coluna por unidade de tempo

Os ensaios em colunas foram realizados com o objetivo de determinar as condições ideais para remoção do Mn e de se determinar a viabilidade da utilização do MnO_2 . Em tais ensaios não foi utilizada a cal devido à impossibilidade de se obter um leito permeável com esse reagente.

5.3.1 Ensaio em coluna com mistura de calcário e MnO_2 (1,8:1) e vazão de 0,6 mL/min.

Sabendo-se que o tempo de contato, a quantidade e o tipo de reagente são importantes em uma reação química, a remoção de manganês foi estudada em várias condições nos ensaios em colunas. Nesse primeiro ensaio, houve tentativa de estabelecer uma condição de vazão, volume de leito e proporção de calcário/ MnO_2 razoável para remover o manganês da mesma amostra utilizada nos ensaios em batelada. O tempo de residência da solução na coluna foi de 50 minutos, calculado com base na vazão e no volume de leito utilizado de acordo com a expressão 5.2.

Observando a FIG. 5.10, que apresenta os resultados do 1º ensaio em coluna, nota-se que as condições usadas como a vazão da alimentação de 0.6 mL/min, volume de leito (BV) de 30 mL e, conseqüentemente, tempo de residência de 50 minutos, não produziram resultados satisfatórios em termos da remoção de manganês, sendo que as menores

concentrações obtidas foram de $2,3 \text{ mgL}^{-1}$ em pH de 7,4 (1BV) e 19 mgL^{-1} em pH igual a 6,6 (2BV). A partir do terceiro BV, o pH se manteve constante com valores em torno de 5,5 e obteve-se uma $[\text{Mn}]_{\text{final}}$ de aproximadamente 140 mgL^{-1} ; que corresponde ao valor da concentração inicial de manganês da solução em estudo. Notou-se que para valores de pH abaixo ou igual a 6,0 a remoção de manganês não ocorre de maneira considerável.

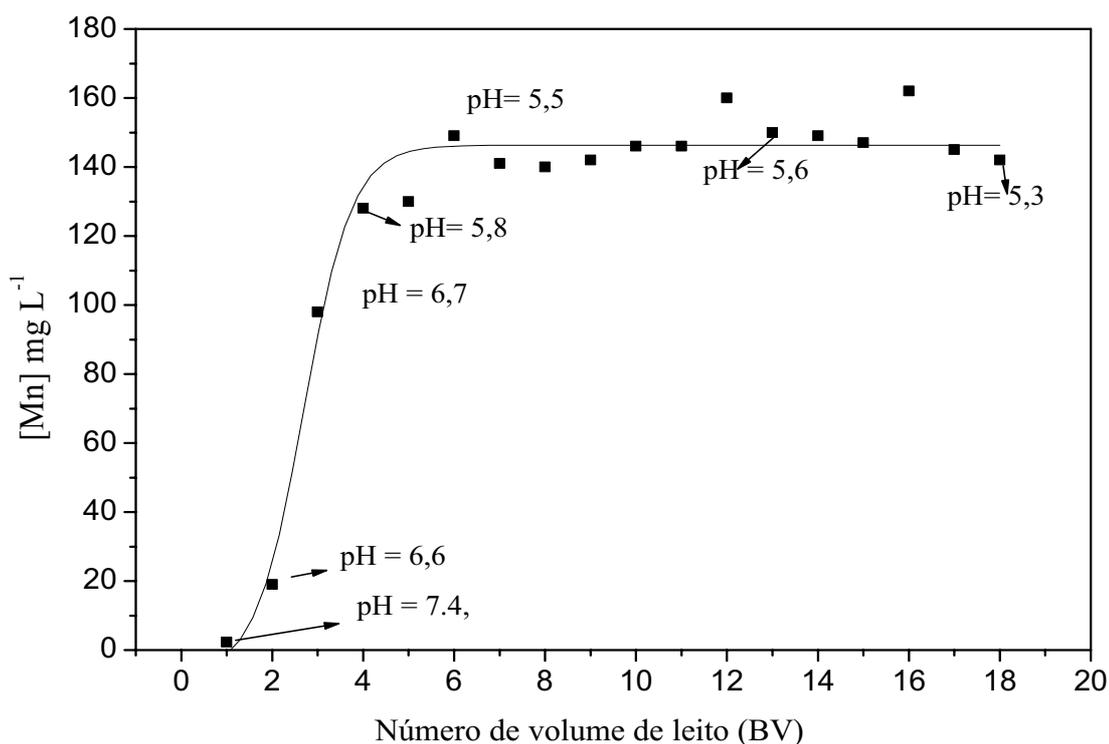


FIGURA 5.10 – Remoção de manganês em coluna com 30 g de calcário de granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 17,0 g de MnO_2 , vazão da alimentação de 0,6 mL/min, volume de leito de 30 mL e pH inicial da solução igual 2,8

5.3.2 Ensaios em coluna com mistura de calcário e MnO_2 na proporção 1,9:1g e vazão de 0,2 mL/min.

Nesse ensaio em coluna apresentado na FIG. 5.11, foram mudadas algumas condições em relação ao ensaio representado pela FIG. 5.10. A vazão foi diminuída de 0,6 mL/min para 0,2 mL/min e a proporção de calcário/ MnO_2 do primeiro ensaio foi praticamente mantida. Ao diminuir a vazão aumentou-se o tempo de residência da solução na coluna, que passou de 50 para 150 min.

Esperava-se que com o aumento do tempo de residência, os resultados fossem mais satisfatórios, porém na FIG. 5.11, é possível verificar uma remoção de manganês levemente maior que na FIG. 5.10. Se tomarmos como referência o 5º volume de leito, a concentração de manganês é de aproximadamente 65 mgL⁻¹ na figura 5.11, ao passo que na FIG. 5.10, nesse mesmo volume de leito, a concentração de manganês é maior que 120 mgL⁻¹, ou seja, um maior tempo de residência favoreceu, inicialmente, a remoção de Mn, apesar do pH ainda se manter próximo de 6,0. Embora o ensaio tenha sido levemente melhor que o primeiro ainda não foi possível atingir a concentração de manganês de 1 mgL⁻¹ para lançamento de efluentes de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

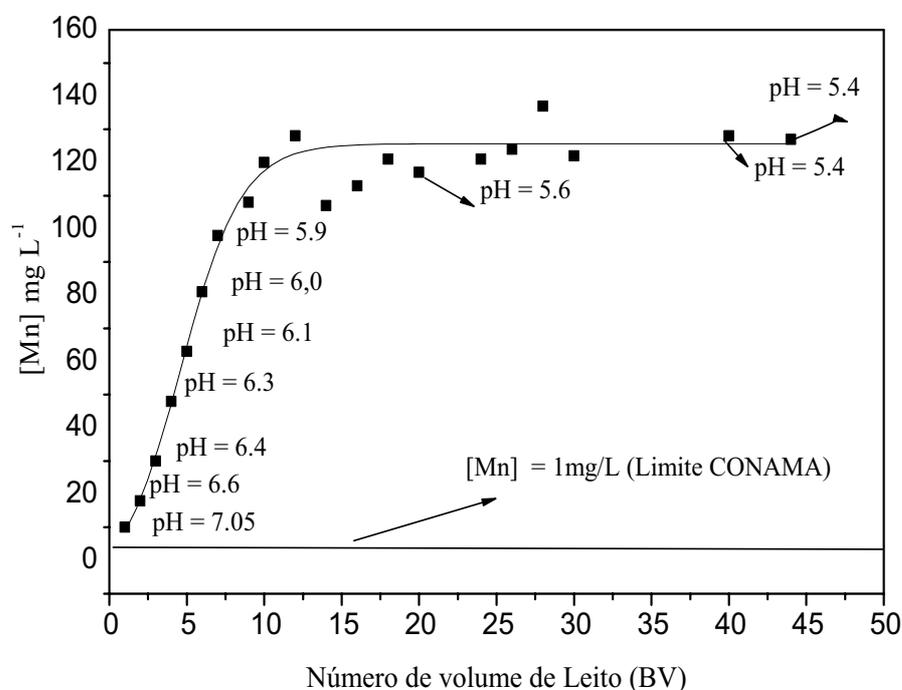


FIGURA 5.11 – Remoção de manganês em coluna com 28 g de calcário de granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 14,2g de MnO₂. Vazão de 0,2 mL/min; volume de leito de 30 mL, pH inicial de 2,8, e tempo de residência de 2,5 h.

5.3.3 Ensaio em coluna com mistura de calcário e MnO_2 na proporção 2,8:1, vazão da alimentação de 0,2 mL/min e volume de leito de 40 mL.

Na tentativa de aumentar o pH de saída da solução e favorecer a remoção de Mn, foi utilizada uma massa maior de calcário e a relação calcário/ MnO_2 foi aumentada para 2,8. O volume de leito também passou de 30 para 40 mL. A FIG. 5.12 apresenta os resultados deste ensaio e mostra que a concentração de manganês se manteve abaixo de 1mgL^{-1} até ao 9º volume de leito, o que não aconteceu em nenhum ensaio anterior. Os resultados da FIG. 5.12 também mostram que a remoção de manganês só é eficiente em valores de pH acima de 6,8 e que o volume de leito de 40 mL e vazão de 0,2 mL/min, correspondentes a um tempo de residência de 3 h e 20 min, produziram resultados relativamente melhores até então.

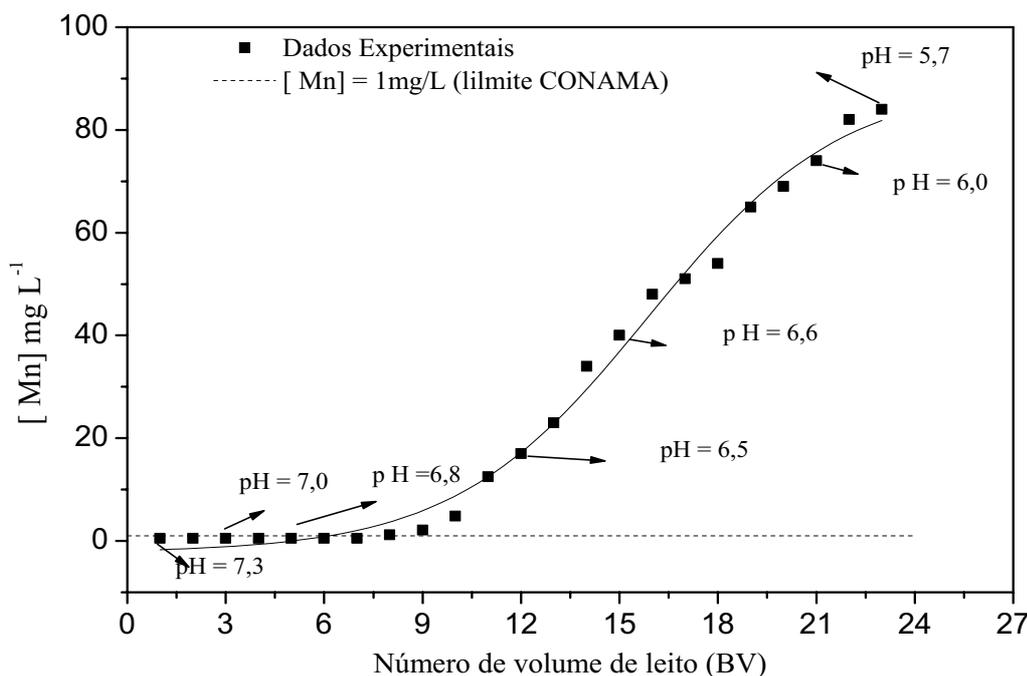


FIGURA 5.12 – Extração de manganês em coluna com 45 g de calcário; granulometria entre 1,19 e 1,68 mm, 16 g de MnO_2 ; vazão da alimentação de 0,2 mL/min, volume de leito de 40 mL; tempo de residência de 3,3 h e pH inicial da solução igual 2,8

5.3.4 Ensaios em colunas com mistura de calcário e MnO₂ na proporção de 4:1, com vazão da alimentação de 0,2 mL/minuto e volumes de leitos de 60 mL e 40 mL.

Tendo em vista que o ensaio anterior se mostrou promissor em relação ao aumento do pH de saída, nos dois ensaios representados pelas FIG 5.13A e 5.13B foram utilizados leitos constituídos por 40 mL e 60 mL de mistura de calcário/ MnO₂, e tempos de residência de 3,3 e 5 h, respectivamente. Nestes ensaios a proporção de calcário/ MnO₂ foi aumentada para 4:1. Observando a FIG. 5.13B nota-se que a remoção foi satisfatória até ao 40° volume de leito, ou seja, após 200 horas de alimentação, pois a partir de então a coluna iniciou um processo de saturação. A FIG. 5.13A apresenta os resultados de um ensaio semelhante à FIG. 5.13B, salvo pelo volume de leito que foi menor. Nota-se que a [Mn] chegou a valores inferiores a 1mgL⁻¹ até ao 9° volume de leito FIG. 5.13A, enquanto que na FIG. 5.13B essa mesma [Mn] permaneceu até ao 40° BV. Vale lembrar que no ensaio, cujos resultados, estão representados pela FIG. 5.13A, foram utilizadas 48 g de calcário para 12 g de MnO₂, enquanto no ensaio representado pela FIG. 5.13 B as massas de calcário e MnO₂ na coluna foram de 68 e 16g, respectivamente. Sendo assim, um volume de leito e, conseqüentemente, um tempo de residência maior, proporcionou resultados mais satisfatórios. O carregamento de manganês pela coluna de 40 mL (FIG. 5.13A) foi de aproximadamente 0,45mgg⁻¹, enquanto que na coluna de 60 mL (FIG. 5.13B) foi de 3,21 mgg⁻¹ da mistura.

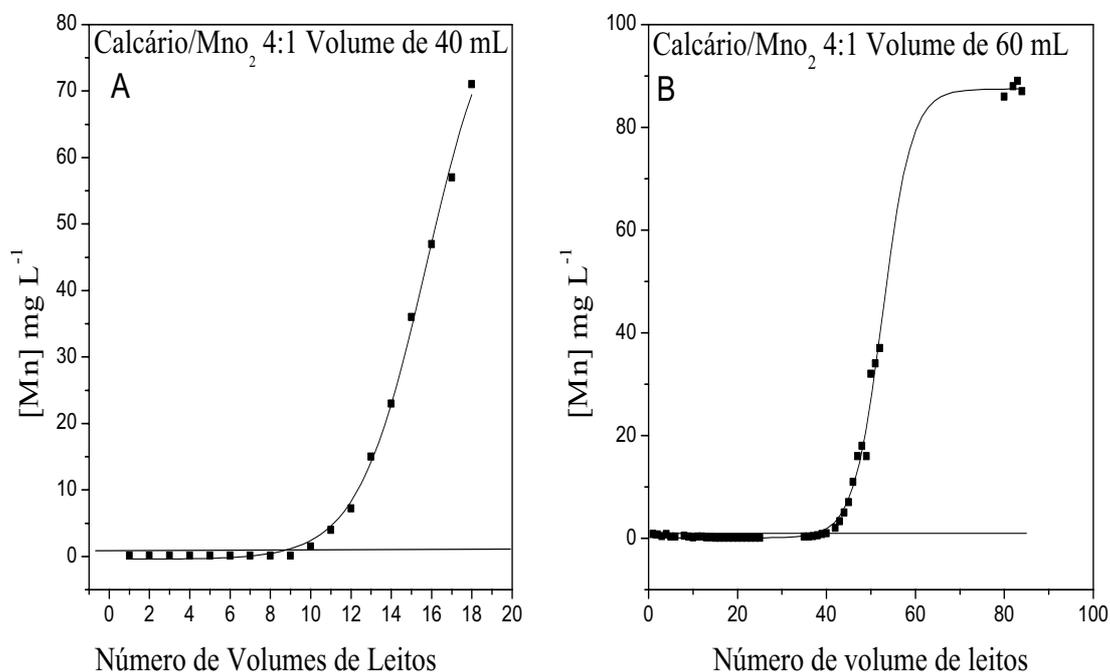


FIGURA 5.13 – Extração de manganês em colunas com mistura de calcário e MnO₂ na proporção de 4:1, com vazão da alimentação de 0,2 mL/min e volume de leito de 40 mL e 60 mL. O pH inicial da solução foi de 2,8 e os tempos de residências de 3,3 h e 5 h.

5.3.5 Ensaio em colunas com volumes de leitos de 40 mL e 60 mL constituídos apenas por calcário alimentado com solução ácida de pH 2,8 e vazão de 0,2 mL/min.

Nesse ensaio foi simulado um dreno com calcário e para isso, foram montadas duas colunas com leitos de 40 e 60 mL constituídos por apenas calcário. Cravotta e Mary (1997) estudando drenos de calcários para aumentar o pH e remover metais dissolvidos de drenagem ácida de mina determinaram que um tempo de residência menor que 3 h foi suficiente para aumentar o pH de 3,5 para 6,2, produzindo um leito alcalino. De acordo com Soares e Trindade (2003) o calcário aumenta a alcalinidade da água e para cada faixa de pH uma espécie é responsável pelo aumento da alcalinidade. Por exemplo, em valores de pH maiores que 8,3 prevalece a formação de carbonato (CO₃²⁻), já em pH próximo de 4,5 prevalece a formação de OH⁻. Gazea et al (1996) demonstrou que os drenos anóxicos de calcário (DAC) podem ser efetivamente empregados para o pré- tratamento de águas com pH igual a 2,6, contendo Fe²⁺, Zn²⁺ Mn²⁺ elevando o pH até a faixa neutra e removendo parcialmente os metais na forma de carbonatos.

A FIG. 5.14 apresenta os resultados dos ensaios realizados com 55 g (40 ml) e 80 g (60mL) de calcário na ausência de MnO_2 . Os tempos de residências foram de 3,3 e 5 h para as colunas de 40 e 60 mL, respectivamente. Comparando as duas curvas da FIG. 5.14 nota-se que, a utilização de 80 g de calcário produziu um abaixamento inicial da concentração de manganês $[\text{Mn}]$ de 140 mgL^{-1} para 70 mgL^{-1} . Por outro lado, com a utilização de 55 g o abaixamento da concentração foi de 140 mgL^{-1} para valor próximo de 100 mgL^{-1} . É possível verificar ainda que a partir do 3º volume de leito, a remoção de manganês foi cessada nos dois ensaios. De forma geral, os resultados da FIG. 5.14 mostram que a utilização de leito constituído apenas por calcário não produziram resultados tão satisfatórios em termos de remoção do metal, uma vez que nenhum dos leitos conseguiu remover o manganês até atingir a $[\text{Mn}]$ final de 1 mgL^{-1} (estabelecido pelo CONAMA). Não foi possível obter um pH de saída próximo de 7,0 como esperado, uma vez que este permaneceu em torno de 5,0. Tempos de residência maiores podem tornar o processo inviável operacionalmente devido às grandes vazões envolvidas no caso de Poços de Caldas.

Em condições atmosféricas, a solubilidade do calcário é baixa ($50 \text{ mgL}^{-1} \text{ CaCO}_3$). Quando a quantidade de CO_2 passa a 20%, a solubilidade do calcário pode aumentar a 500 mgL^{-1} de CaCO_3 . Sistemas isolados da atmosfera terão a pressão de CO_2 elevada, aumentando a dissolução do calcário e, conseqüentemente, a alcalinidade da solução (SOARES e TRINDADE, 2004). Além desse problema envolvendo sistemas com calcário, existe também outro complicador que é a formação de hidróxidos de ferro ou de alumínio que podem se incrustar sobre a superfície do calcário passivando-o, ou seja, diminuindo sua solubilidade no meio. Nesse caso, devido às baixas concentrações de ferro na solução, não há possibilidade da formação de quantidade significativa de hidróxido de ferro, logo o hidróxido de alumínio pode ter sido formado e depositado sobre a superfície do calcário, uma vez que o alumínio se precipita com aumento do pH independente da presença de oxigênio.

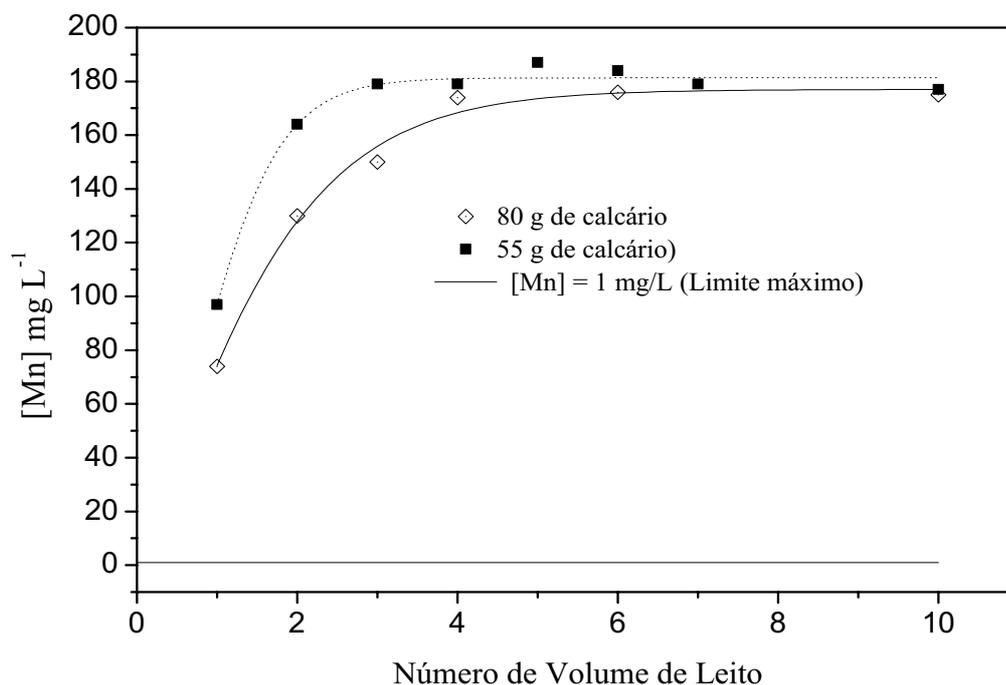


FIGURA 5.14 – Remoção de manganês em colunas com leitos de 60 mL e 40 mL constituído por apenas calcário; alimentados com solução de pH igual a 2,8; tempo de residência de 5 h para o leito de 60 mL e 3,3 h para o leito de 40 mL..

5.3.6 Comparação dos ensaios em colunas com utilização de volumes de leitos de 40 mL apenas com calcário e calcário/MnO₂.

É possível comparar também duas colunas com volumes de leitos iguais, mas de constituição diferentes. Essa comparação é melhor visualizada nos dois gráficos da FIG. 5.15. A FIG. 5.15A apresenta os resultados do ensaio realizado com um leito constituído apenas por calcário, enquanto a FIG. 5.15B apresenta um leito com uma proporção em massa de calcário/MnO₂ de 2,8:1. A seguir essas figuras estão mostradas juntas para facilidade de comparação.

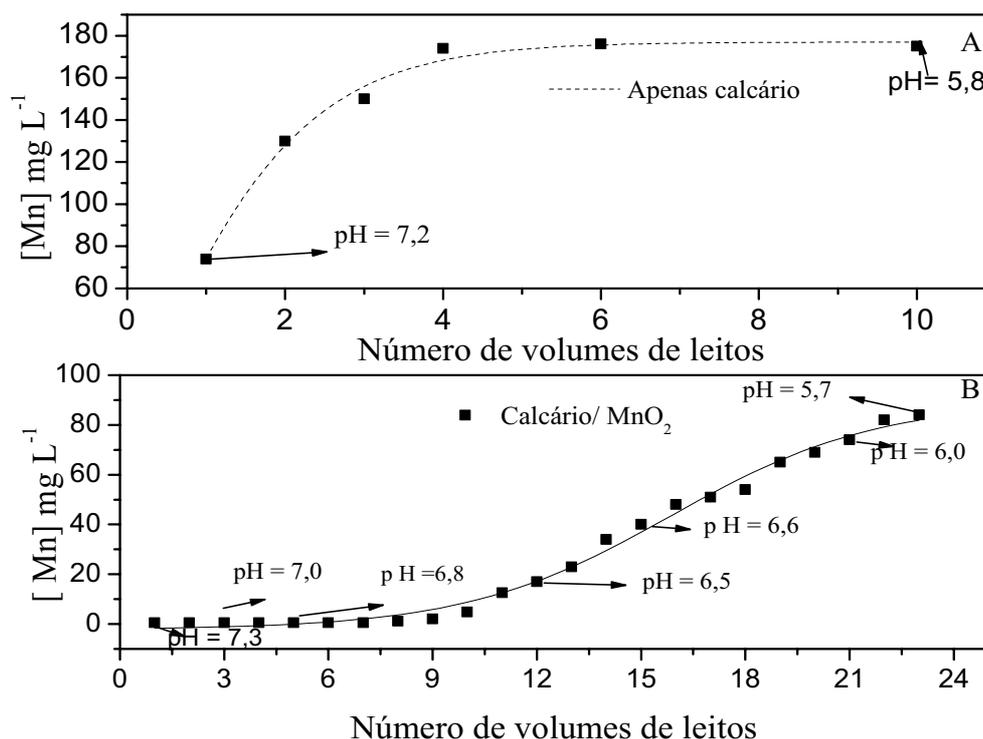


FIGURA 5.15 – Remoção de manganês em colunas com volumes de leitos de 40 mL, leito formado apenas por calcário e outro com mistura de calcário/MnO₂ com proporção de massa de 2,8:1g. Solução de pH igual a 2,8, vazão de 0,2 mL/min e tempo de residência foi de 3,3 h.

É nítida a diferença quando se compara as curvas da FIG. 5.15A e 5.15B, ou seja, um leito constituído apenas por calcário (FIG. 5.15A) produziu resultados menos satisfatórios que um leito formado por calcário/MnO₂ (FIG. 15B). Embora o MnO₂ tenha contribuído para produzir resultados melhores, ainda não satisfazem o limite máximo de 1 mgL⁻¹ estabelecido pela resolução CONAMA.

5.3.7. Ensaio em coluna com mistura de calcário e MnO₂ na proporção de 2,8:1, volume de leito de 60mL, alimentado com solução de pH igual a 2,8 e vazão de 0,2 mL/minuto.

Este ensaio foi feito com o objetivo de aumentar o tempo de residência da solução na coluna, uma vez que foi aumentado o volume de leito de 40 para 60 mL em relação ao ensaio anterior, representado pela FIG. 5.15B. A FIG. 5.16 apresenta os resultados da coluna constituída por uma mistura de calcário/MnO₂ em uma proporção de 2,8:1. Nota-se que a

remoção de manganês se manteve constante (com valores menores que 1 mgL^{-1}) até ao 16º volume de leito quando a coluna foi interrompida por motivos operacionais.

Na FIG. 5.15 B é mostrada a interrupção da remoção do metal a partir do 8º volume de leito enquanto na FIG. 5.16 a remoção persistiu até o 16º volume de leito. O pH de saída estava em torno de 7,2.

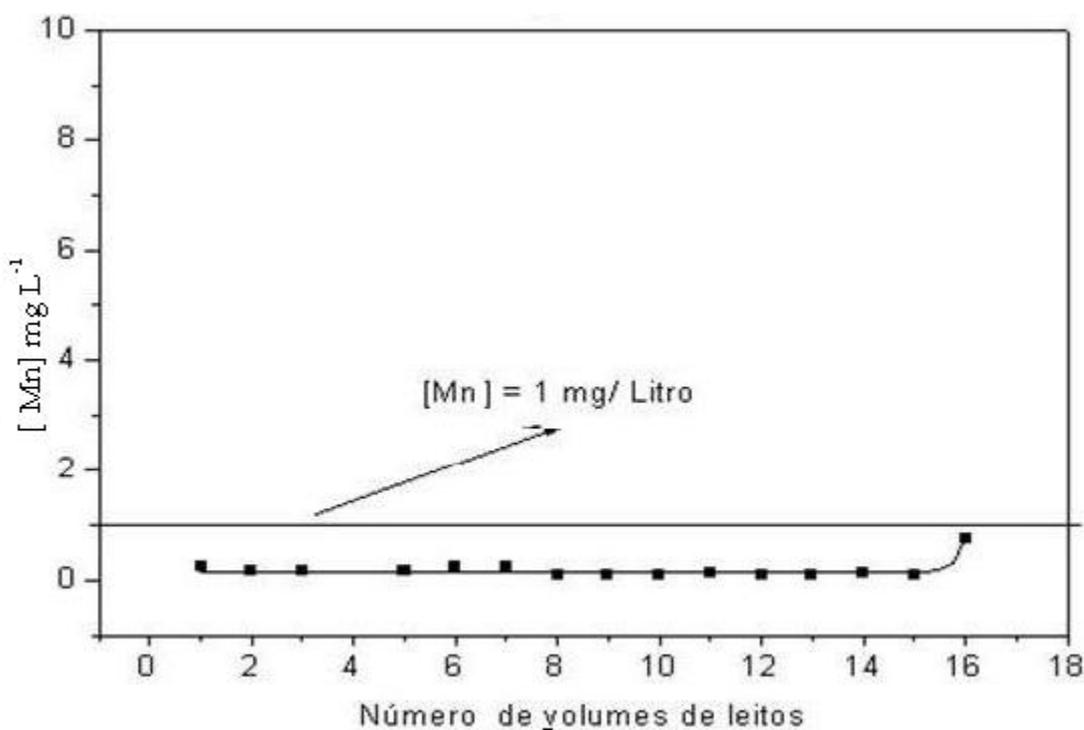


FIGURA 5.16 – Remoção de manganês em colunas com 68 g de calcário e granulometria 0,044mm, adição de 25 g de MnO_2 , vazão da alimentação de 0,2 mL/min, volume de leito de 60mL, tempo de residência de 5 h e pH inicial da solução igual a 2,8.

5.3.8. Ensaio em coluna com leito constituído por 40 mL de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com cal para pH = 7,0 e vazão de 0,4 mL/min.

Os óxidos de manganês são provavelmente os mais importantes removedores de traços metálicos em solos, sedimentos e rochas devido as suas propriedades adsorptivas moleculares (ZOU et al, 2006 e FENG et al, 1998).

Para investigar a influência do MnO_2 na extração do manganês, foi feito um ensaio em coluna utilizando um leito de 40 mL constituído de 35 g de MnO_2 pelletizado. A solução de alimentação foi neutralizada com cal para que o pH se mantivesse dentro da faixa ótima de operação que seria pH entre 6.8 e 7.2 (Lovett, 1997). A concentração de manganês na solução depois de neutralizada, atingiu 100 mgL^{-1} , enquanto que na solução inicial foi de 140 mgL^{-1} .

A FIG. 5.17 apresenta os resultados desse ensaio. O tempo de residência foi de 100 minutos e a solução percorreu a coluna durante 190 h (114 volumes de leitos). Através da FIG. 5.17, é possível verificar que até ao 42º volume de leito a concentração de manganês $[\text{Mn}^{2+}]$, apresentou-se com valores satisfatórios, ou seja, menores que 1 mgL^{-1} , valor limite estabelecido pela resolução CONAMA para o manganês em efluentes. A partir do 42º volume de leito a remoção do manganês foi cessando gradativamente até chegar 76 mgL^{-1} no 114º volume de leito. Embora a remoção do metal tenha diminuído após o 110º volume de leito, ainda ocorre uma redução de 30% do teor de Mn. O carregamento da coluna foi de $9,1 \text{ mgg}^{-1}$ de MnO_2 . Observa-se que o MnO_2 é um bom removedor de manganês em relação à mistura de Calcário/ MnO_2 e de Calcário apenas.

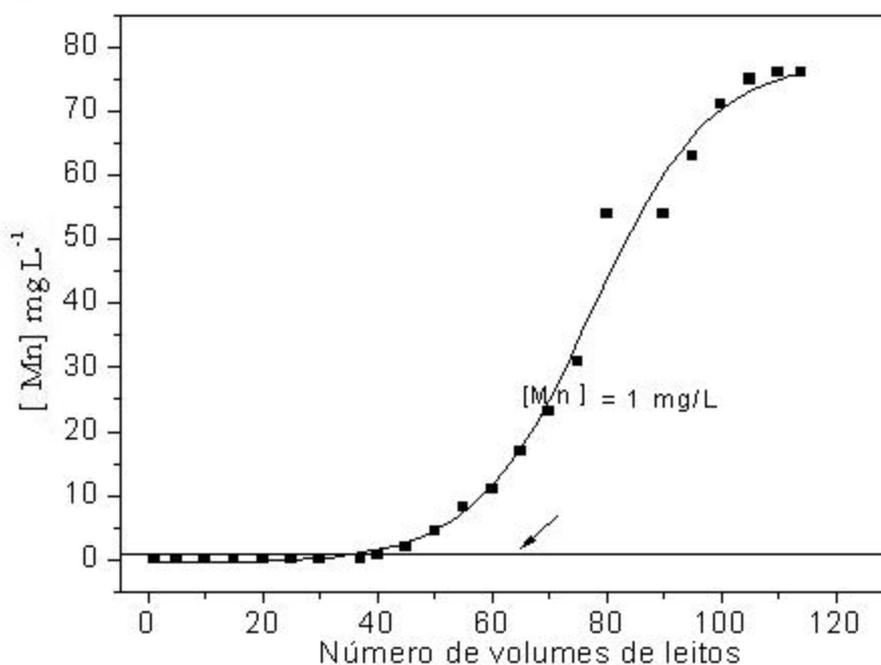


FIGURA 5.17 – Remoção de manganês em colunas com leito constituído por 40 mL de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com cal para $\text{pH} = 7,0$, vazão de $0,4 \text{ mL/min}$, tempo de residência de 100 min e $[\text{Mn}]$ inicial = 100 mgL^{-1} .

5.3.9. Ensaio em coluna com volume de leito de 40 mL, constituído apenas por MnO_2 alimentado com solução de pH inicial igual a 7,0 neutralizada com calcário e vazão de 0,4 mL/min.

Com o objetivo de avaliar a influência do calcário no processo de extração do manganês, foi realizado um ensaio com a utilização da solução de estudo neutralizada com calcário ao invés de cal. A FIG. 5.18 apresenta os resultados do ensaio em coluna, nas mesmas condições do ensaio representado pela FIG. 5.17., exceto pelo tempo de duração do ensaio que foi de aproximadamente 333 h. Observando a FIG. 5.19, verifica-se que a remoção Mn aconteceu de forma satisfatória até ao 70º volume de leito, uma vez que até nesse ponto a [Mn] permaneceu abaixo de 1 mgL^{-1} , valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA. Já no ensaio representado pela FIG. 5.17, nota-se que os resultados foram satisfatórios apenas até o 40º volume de leito, sendo que a partir de então, a remoção foi reduzindo até ao 110º volume de leito, quando a [Mn] atingiu valores próximos de 80 mgL^{-1} , ou seja, quase atingiu o valor da [Mn] na solução de alimentação que é igual a 100 mgL^{-1} . Nesse ensaio foi comprovada uma maior eficiência do calcário em relação à cal no processo de remoção de manganês. O carregamento da coluna foi de $9,8 \text{ mgg}^{-1}$ de MnO_2 .

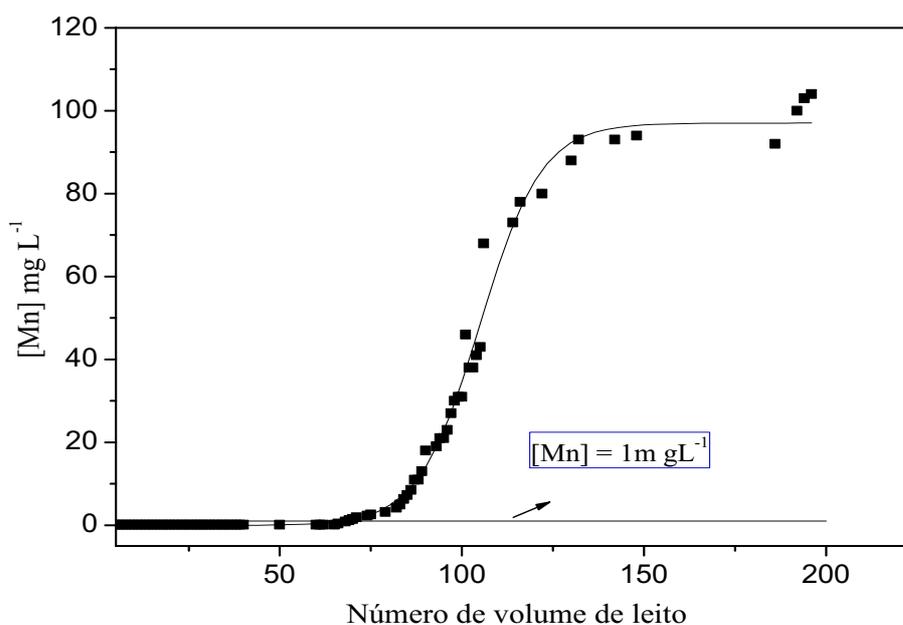


FIGURA 5.18 – Remoção de manganês em coluna de leito constituído por volume de 40 ml de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com calcário para pH = 7,0, [Mn] inicial = 100 mgL^{-1} , vazão de 0,4 mL/min e tempo de residência de 100 min.

5.3.10. Ensaio em coluna com volume de leito de 40 mL, constituído apenas por MnO₂ alimentado com solução de pH inicial igual a 7,0 neutralizada com cal e vazão de 0,2 mL/min.

Com o objetivo de melhorar os resultados no processo de remoção, nesse ensaio a vazão foi diminuída para 0,2 mL/min em relação aos dois ensaios anteriores, para aumentar o tempo de residência da solução na coluna. Com essa diminuição da vazão, o tempo de residência aumentou de 100 (vazão de 0,4 mL/min) para 200 min.

A FIG. 5.19 apresenta os resultados de um ensaio semelhante aquele apresentado pela figura 5.17. Observando a FIG 5.19 nota-se que até ao 116° volume de leito a remoção do manganês foi eficiente, ou seja, os valores de concentração estavam menores que 1 mgL⁻¹, ao passo que na FIG 5.17, isso aconteceu apenas até ao 40° volume de leito. É possível notar através da comparação das FIG 5.17 e 5.19 que o ensaio realizado com a vazão de 0,2 mL/min (FIG. 5. 19) gerou resultados melhores em comparação com a vazão de 0,4 mL/min (FIG 5.17). Isto pode ser atribuído ao maior tempo de residência que propiciou um maior contato do substrato (MnO₂) com a solução e, conseqüentemente, houve uma maior remoção, seja pela adsorção ou por uma reação química. O carregamento dessa coluna foi de 12,7 mgg⁻¹, ou seja, cerca de 30 % melhor que a coluna realizada com um tempo de residência 100 min (FIG. 17), cujo carregamento foi de 9,1 mgg⁻¹.

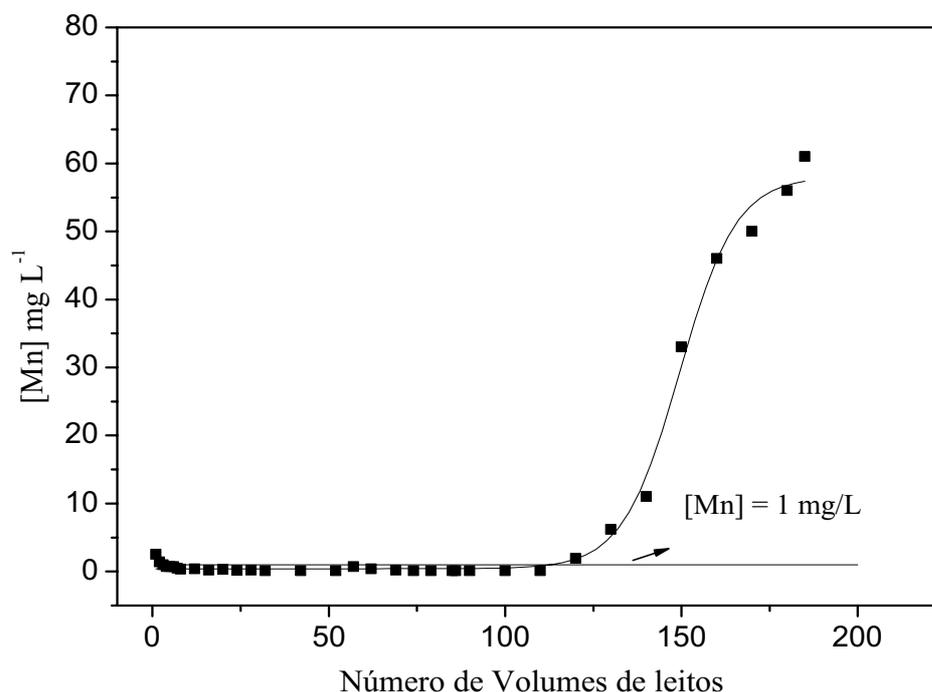


FIGURA 5.19 – Remoção de manganês em colunas de leito constituído por volume de 40 ml de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com cal para $\text{pH} = 7,0$, $[\text{Mn}]$ inicial = 100mgL^{-1} , vazão de $0,2\text{ mL/min}$ e tempo de residência de $3,3\text{ h}$.

5.3.11. Ensaio em coluna com volume de leito de 40 mL, constituído apenas por MnO_2 alimentado com solução de pH inicial igual a 7,0 neutralizada com calcário e vazão de $0,2\text{ mL/min}$.

Nesse ensaio foi utilizado um leito de 40 mL (35 g) de MnO_2 alimentado com água de mina neutralizada com calcário para pH igual a 7, vazão de $0,2\text{ mL/min}$ e concentração de manganês de 85 mgL^{-1} . O tempo de residência foi de $3,3\text{ h}$ e a solução percorreu a coluna por um tempo de 912 h .

A FIG. 5.20 pode ser comparada à FIG. 5.19, uma vez que todas as condições do ensaio foram as mesmas, exceto pela utilização de calcário ao invés de cal. Nota-se que o ensaio com calcário produziu resultados semelhantes ao ensaio com cal em termos de remoção do metal quando se utilizou a mesma vazão de $0,2\text{ mL/min}$. Entretanto quando se compara as duas curvas com calcário em ensaios realizados com vazões de $0,4\text{ mL/min}$ e $0,2\text{ mL/min}$ representadas pelas FIG. 5.18 e 5.20, respectivamente, nota-se que os resultados foram 30% melhores quando se utilizou uma vazão menor ou seja quando o tempo de residência foi o

dobro. O carregamento da coluna nesse ensaio foi de $13,9 \text{ mgg}^{-1}$, ou seja, um aumento de 2 vezes no tempo de residência produziu uma remoção de 30 % maior, num leito alimentado com água neutralizada com calcário.

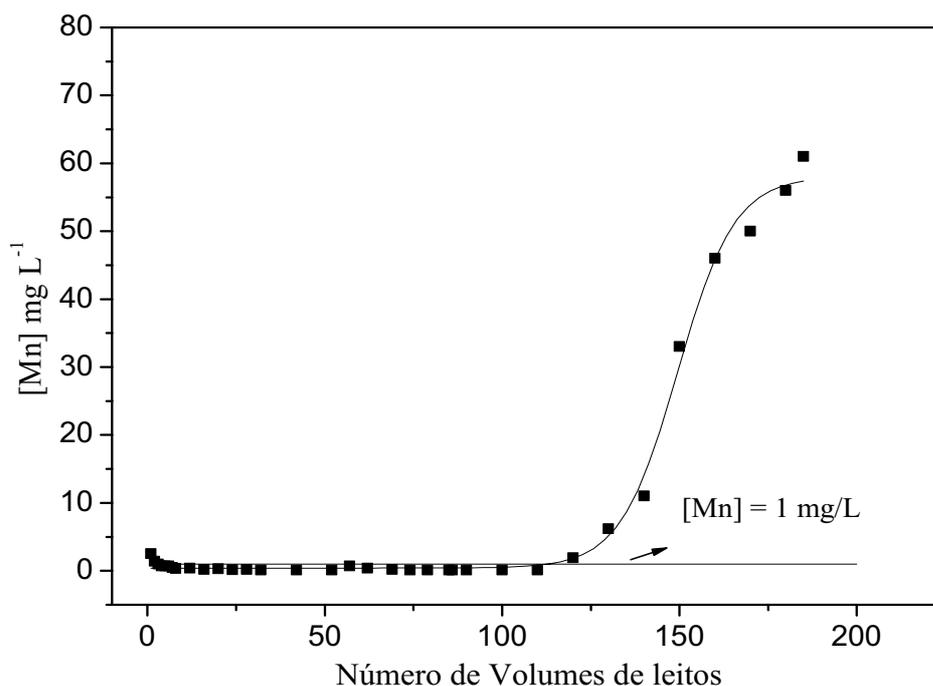


FIGURA 5.20 – Remoção de manganês em colunas de leito constituído por volume de 40 mL de MnO_2 , alimentado com água de mina neutralizada com calcário para $\text{pH} = 7,0$, vazão de mL/min e tempo de residência de 3,3 h..

Para efeito de comparação a TAB. 5.4 apresenta os resultados dos carregamentos para os ensaios em colunas.

TABELA 5.4 – Carregamento de manganês dos constituintes das colunas estudadas

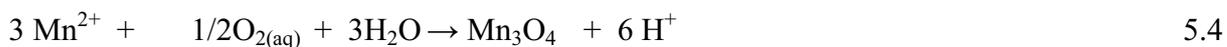
Constituição do leito.	Condição da solução	Vazão (mL/min)	Tempo de residência (min)	Carregamento (mgg^{-1})
MnO_2	Neutra com cal	0,2	100	12,7
		0,4	200	9,1
	Neutra com calcário	0,2	200	13,9
		0,4	100	9,8
Calcário/ MnO_2 4:1	Ácida	0,2	300	3,21
Calcário (60mL)	Ácida	0,2	300	< 1

Comparando os valores de carregamento apresentados na TAB. 5.4, nota-se que o melhor resultado foi de 13,9 mgg⁻¹, proveniente do leito constituído por apenas MnO₂, alimentado por uma solução neutralizada com calcário e tempo de residência de 200 min (3,3 h). Verifica-se ainda que quando se utilizou apenas MnO₂, tanto para a solução neutralizada com cal quanto para aquela neutralizada com calcário, o acréscimo de duas vezes no tempo de residência, produziu um aumento de 30% na remoção do metal. Apesar disso, o carregamento máximo obtido é considerado ainda muito baixo.

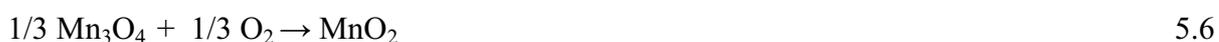
A remoção do manganês foi constatada, mas não foi possível identificar qual a espécie formada e nem o mecanismo de remoção ocorrido. Foram feitas tentativas de caracterização dos precipitados formados nos ensaios em colunas, através das técnicas espectroscópicas Raman e Infravermelho, entretanto, não foram identificadas as bandas referentes às formas sólidas de manganês, como óxidos, hidróxidos ou oxidróxidos. Através da utilização de outras técnicas, alguns autores propuseram, após a caracterização química, alguns mecanismos que podem prever as formas sólidas dos óxidos ou oxihidróxidos de manganês produzidos no decorrer dos processos. As evidências indicam a existência de reações de oxidação do manganês solúvel e posteriores conversões para as formas sólidas de maior estado de oxidação. Hem e Lind (1984) estudaram os óxidos de manganês formados durante a aeração da solução contendo Mn²⁺ em faixa de temperatura entre 0°C e 35°C. Eles exploraram a aplicação de um desequilíbrio termodinâmico que auxilie na compreensão dos processos envolvidos em sínteses de óxidos de manganês para prever o curso das reações que ocorrem em sistemas de laboratórios e sistemas reais. Os processos são constituídos de uma série de etapas de reações em que formas intermediárias metaestáveis são convertidas para o produto final mais estável. As formas mais oxidadas podem também sofrer reações químicas e serem revertidas para o MnO₂ (HEM e LIND, 1983). Algumas reações químicas a seguir, podem ter ocorrido durante os experimentos e a reversibilidade do processo que resulta em MnO₂ como produto final em sistema aberto pode ser resumido pela equação 5.3:



Este é a soma de dois estágios do processo cíclico de oxidação, mostrados nas equações 5.4 e 5.5.



Se o sistema é considerado fechado para entrada adicional de Mn^{2+} e H^+ , mas permanece em contato com o ar ou oxigênio, o resumo da reação pode ser escrito da seguinte forma:



que requer alteração da estequiometria da reação de oxidação



A Hausmanita (Mn_3O_4) pode alterar espontaneamente, durante o envelhecimento em solução, para formar cristais de γMnOOH . A alteração de Mn_3O_4 para γMnOOH , pode ser um processo de oxidação irreversível, resumido na equação 5.8:



Isto pode ser representado por um segundo passo do processo cíclico, a protonação da hausmanita, de acordo com a equação 5.9.



A oxidação do manganês que foi liberado reconstitui a hausmanita

Na faixa de pH entre 8,5 e 9,5 e temperatura de 25°C há predominância da hausmanita (Mn_3O_4) que após 8 horas, pode ser convertida completamente para manganito ($\gamma MnOOH$) (HEM e LIND, 1984; MURRAY et al 1983). O carbonato de manganês ($MnCO_3$) também é um produto que pode ser formado nos processos de precipitação do manganês, em sistemas com baixas concentrações de oxigênio, porém nesse estudo o oxigênio não foi quantificado e não se pode comprovar ou descartar a hipótese da existência desse carbonato, sem que haja uma caracterização dos precipitados.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÃO

As conclusões obtidas para os estudos de remoção de manganês de água ácida proveniente da barragem de contenção de efluentes do Complexo Industrial de Poços de Caldas, por meio de ensaios em batelada, com utilização de cal, calcário e dióxido de manganês, são apresentadas a seguir:

- Nas condições de temperatura de 25°C e faixa de pH entre 2,7 a 11, a utilização da cal produziu resultados menos eficientes que o calcário na remoção de manganês. Entretanto, para pH entre 5,5 e 8,0 nota-se pouca diferença de valores na remoção para ambos os precipitantes, sendo que nenhum desses removeram o manganês de forma que atingisse a $[\text{Mn}^{2+}]$ final menor que 1 mgL⁻¹. Nesses sistemas a remoção de manganês foi praticamente nula para valores de pH abaixo de 7.
- Na mesma faixa de pH entre 2,7 e 11, os valores de Eh variaram de 50 a 550 mV. Porém, para os sistemas com cal em que a aeração esteve ausente, a remoção foi efetiva apenas em valores de Eh menores que 100 mV. Quando se trabalhou com calcário, essa eficiência só ocorreu em valores de Eh entre 200 - 250 mV apesar da faixa de pH ser considerada ótima para extração do metal.
- Como se esperava, à medida que o manganês se precipita, ocorre a diminuição dos cátions em solução, diminuindo o potencial redox. Quando a aeração foi inserida no sistema tanto com cal quanto com calcário nota-se que a remoção efetiva só ocorreu em valores de Eh abaixo de 100 mV, aliados a valores de pH maiores que 10, para os dois precipitantes, . De qualquer forma, a aeração não exerceu influência expressiva nos ensaios de remoção de manganês por ensaios em batelada, embora não se tenha quantificado a taxa de oxigênio dissolvido.
- As condições de faixa de pH entre 6,8 e 7,2, utilização de MnO₂, temperatura de 25° C, massa de 2 g de MnO₂ e tempo de 2 horas de reação foram condições favoráveis para acelerar o processo de remoção de manganês. O calcário produziu uma remoção mais acentuada, em comparação com a cal, para todos os valores de massas de MnO₂ utilizadas nos ensaios de precipitação em batelada.

A partir do estudo de extração de manganês através de ensaios em colunas constituídas por calcário, mistura de MnO_2 ou apenas MnO_2 é possível concluir:

- As condições de temperatura de 25°C , tempos de residências maiores que 3,3 horas, leitos constituídos por volumes de 40 mL de apenas MnO_2 , correspondentes a uma massa de 35 g, granulometria entre 12 e 16 # e pH maiores que 6,8 foram condições favoráveis para a extração do manganês de maneira eficiente nos ensaios em colunas. O potencial de adsorção do MnO_2 é então confirmado nesses ensaios. O carregamento máximo de manganês obtido foi de $13,9 \text{ mgg}^{-1}$ de MnO_2 em um leito constituído por 40 mL de MnO_2 alimentado com água de mina, previamente neutralizada, com calcário. Os resultados dos carregamentos mostraram que as colunas alimentadas com água de mina neutralizada com calcário produziram melhor remoção de manganês em relação aquela em que foram utilizadas água de mina neutralizada com cal.
- Nos ensaios em colunas com leitos constituídos por mistura de calcário/ MnO_2 em proporções variadas, os melhores resultados obtidos foram provenientes da coluna constituída com volume de 60 mL da mistura de calcário/ MnO_2 na proporção de 2,8:1, alimentada por uma solução ácida de vazão $0,2 \text{ mL/min}$ e tempo de residência de 5 horas. O volume de leito de 60 mL aliado e, conseqüentemente, o maior tempo de residência permitiu maior contato da solução com o substrato, aumentando o pH de saída para valores entre 7 e 8 e proporcionando maior eficiência na remoção do metal. O carregamento de $3,21 \text{ mgg}^{-1}$ da mistura calcário/ MnO_2 , embora não seja tão satisfatório quanto ao MnO_2 , individualmente, foi o mais alto obtido.
- Nos ensaios em que se utilizaram apenas o calcário como agente extratante de manganês na coluna, os resultados não foram tão expressivos quanto aos outros citados. Embora tenha sido utilizado um leito de 60 mL e vazão de $0,2 \text{ mL/min}$, não foi possível, a obtenção de um leito eficaz de calcário para remoção de manganês. O pH de saída da solução esteve inicialmente em torno de 7, mas logo abaixou para valores menores de 6.

Finalizando, pode-se concluir que o MnO_2 foi o melhor extratante tanto nos ensaios de precipitação em batelada quanto nos ensaios em colunas. O calcário foi, de forma geral, mais expressivo que a cal para remover o manganês e em todos os ensaios um pH maior que 7 foi mais favorável na remoção do metal, nesse estudo específico.

CAPÍTULO 7

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar os resíduos provenientes dos ensaios em colunas e estudar as diversas formas de minerais de manganês que podem ter sido formadas durante o processo de remoção deste nesses ensaios com utilização de cal, calcário e MnO_2 , levando-se em consideração os mecanismos e fatores físico-químicos que favorecem a formação de hidróxidos, oxihidróxidos ou carbonatos de manganês.
- Aprimorar o estudo de remoção de manganês através de ensaios em colunas com a utilização de MnO_2 em outras condições de volume de leito e tempo de residência.
- Realizar ensaios contínuos em colunas com outros óxidos adsorventes e comparar a eficiência e viabilidade econômica dos processos.
- Explorar de forma mais intensa as propriedades do calcário na remoção de manganês nos ensaios em colunas, diminuindo a granulometria e estudando os fatores que podem ter dificultado o aumento do pH na coluna, como possíveis interferentes presentes na amostra do reagente que, supostamente, recobrem a superfície do calcário e impedem o contato com a solução.
- Realizar ensaios de manganês em batelada com utilização de calcário e tentar estabelecer, as condições que favorecem, simultaneamente um potencial redox (Eh) e pH, para que a remoção do manganês ocorra numa faixa de pH, ambientalmente favorável, e economicamente viável.

CAPÍTULO 8

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZIZ, H. A.; SMITH P. G. Removal of Manganese from water Using Crushed Dolomite Filtration Technique, **Water Research**, v.30, n. 2 p. 489-492, 1996.

BAMFORTH, S. M.; MANNING, D. A .C.; SINGETON I.; YOUNG , P. L., JOHNSON, K. L. Manganese removal from mine waters – investigating the occurrence and Importance of manganese carbonates, **Applied Geochemistry**, v. 21, ed. 8, p. 1274-1287, 2006.

BENIQUE, F.S.B. **Contribuição à auto-redução carbotérmica de aglomerados contendo óxidos de manganês**. 2007. 161.p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciências dos Materiais e Engenharia Metalúrgica, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

BOONFUENG, T.; AXE, L.; XU, Y. Properties and structure of manganese oxide-coated clay, **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 281, p.80 – 92, 2005.

BORMA, L.S.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M.C. Land Disposal of Dredged on-Sulfide Rich Sediments, **Environmental Geotechnics**, Sêco e Pinto (eds.), alkema, Rotterdam, p. 479-484, 1998.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian Natural scolecite, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 424-431, 2005.

CHEM, J. C. Iron and Manganese Reduction in Porewaters of the Bay of conception and Adjacent Continental Shelf During The “1997-98, **El Nino” Event Journal Of The Chilean Chemical Society**, .v.48 n.3, 2003.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente –Resolução nº 357**, 17/03/2005.

CRAVOTTA, C. A.; TRAHA, M. K. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage, **Applied Geochemistry** v. 14, ed. 5, p. 581-606, 1999.

DAYUBE, P. R C.; TRINDADE D. R. E. **Remoção de Metais Pesados em Baixa Concentração em Drenagem Ácida de Minas**. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2003. (UFF).

FENG, Q.; KNOH, H.; OOI, K. Manganese Oxide Porous Crystals, **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 319-333, 1999.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; GOMIERO, L. A. Critical analysis of the waste management performance of two uranium production units in Brazil- part I: Poços de Caldas production centre, **Journal of environment Management**, v.87, p. 59-72, 2008.

GÁZEA, B.; ADAM, K. E KONTOPOULOS, A.A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Mineral Engineering**, n.9, p. 23-42, 1996.

GONÇALVES, C. R. **Remoção de Manganês e Recuperação de Urânio Presentes em Águas Ácidas de Mina**. 2006 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências das Tecnologias dos Minerais – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2006.

HAN, S. C.; CHOO, K. H.; CHOI, S.J.; BENJAMIM, M. M. Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment, **Journal of Membrane Science**, v.290, p. 55-61, 2007.

HEM, J. D.; LIND, C.J. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47 p. 2037-2046, 1983.

HOI, S. J.; BENJAMIN, M. M. Modeling Manganese Removal in Chelating Polymer-assisted Membrana Separation Systems for Water Treatment, **Journal Of Membrane Science**, v. 290, p.55-61, 2006.

HUE, N.T.; CAM, B. D.; NAM, L. T. H. **Removal of Arsenic and Manganese in Underground Water by Manganese Dioxide and Diatomic Mineral Ores**, Institute of Environmental Technology, Vietnamense Academy of Science and Technology, Hoang Quoc Viet, 2003.

JULIEN, C.M.; MASSOT, M.; POISNSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures, **Spectrochimica Acta Part A**, v.60, p. 689-700, 2004.

LICHT, O.A.B. **A Geoquímica elementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil**. 2001. 194 p. Tese (Doutorado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2001.

LOONG, C. K.; KOLESNIKOV, A. I.; KOYANAACA, H. ; TAKEUCHI, K. FANG, C. Extraction of metals from natural waters: A neutron characterization of the nanostructured manganese-oxide –based adsorbents, **Physica B**, v. 385-386, p. 493-495, 2006.

LOVETT, R J. Removal of manganese from acid Mine Drainage, **J. Environ. Quality**, V. 26, ed. 4, p. 1017-1024, 1997.

MAIA, A.D. **Avaliação da Geração de Drenagem Ácida de Mina Em um Solo Fabricado Contendo Sulfeto de Ferro e Matéria orgânica**. 2004. 225 p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. Disponível em <:http://www.poc.ufrj.br> Acesso em 29 de abril de 2009.

MARTINS, S.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do Manganês e seus Compostos, **Série de Cadernos de Referência Ambiental**, v.7, 2001. Disponível na Web em: <<http://web.cena.usp.br/apostilas/Regina/Pg/CEN%205738%20Ecotoxicologia/Manganês.pdf>> acesso em 08 de maio de 2009.

MENEZES, C. T.B.; LEAL, L. S.; SANTO, E. L.; RUBIO, J.; ROSA, J. J.; GALATTO; IZIDORO, G. Tratamento de Drenagem Ácida Experiência da Carbonífera Metropolitana, 2002. Disponível em: < www.ufrjs.br> acesso em 30 de abril de 2009.

MIOZZO, R. Potencial Redox, 2008. Disponível em <<http://crisspassinato.wordpress.com/2008/06/10/potencial-de-oxirreducao-redox/>> acesso em 10 de setembro de 2009.

MORALES, D.A.; RUIZ, T.D.S.; ZAPATA, W.1; MANTOVANI, M.C.; ABREU, F.A.M1; JULIÃO, G.O1.; DE-ALMEIDA1, G.; CALOTO-OLIVEIRA1, A.; ANTUNES, I.M; REGANHAN-CONEGLIAN1, C.M. **Análise ecotoxicológica do sedimento das bacias da mina de urânio, no município de caldas, MG, mediante *chironomus xantus*: resultados preliminares.** Universidade Estadual de Campinas – Centro Superior de Educação Tecnológica, Indústrias Nucleares do Brasil, unidade Caldas MG/Brasil. Disponível em: <<http://cecemca.rc.unesp.br/ojs/index.php>> Acesso em 28 de abril de 2009.

MORGAN, J.J. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in Natural Waters, in principles and applications of Water Chemistry, New York, N.Y, 1967.

MURRAY, J. W.; DILLARD, J. G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H.; STUMM, W. Oxidation of Mn (II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing, **Cosmochemica Acta** v. 49, p. 463-470, 1984.

NASCIMENTO S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. **Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústrias siderúrgicas**, Nota Técnica, v.11, p.196-202, 2006.

NÓBREGA, F.A.; LIMA H. M.; LEITE A. L. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina, Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais, **Revista Escola de Minas**. v. 61 n. p. 197-202, 2008.

POST, J. E.; Manganese oxide Minerals: Cristal structures and economic and environmental significance, **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 96, p. 3447-3454, 1999.

PORTELA, C. Tabela periódica MP3. **Net**, Junho de 2007. Disponível em: tabelaperiodicamp3.blogspot.com/.../mangans.html

SIKORA FJ.; BEHREBDS LL.; BRODIE G.A.; TAYLOR HN. Design criteria and required chemistry for removing manganese in acid mine drainage using subsurface flow wetlands. **Water Environment Research**. V. 5, p. 536-544, setembro a outubro de 2006.

STOBBE E.R.; BOER, B. A.; GEUS, J. W. The redução e oxidação behavior of manganese oxides, **Catalysis Today**, v. 47, p. 161-167, 1999.

THORNTON, F. C. Manganese removal from water using limestone-filled tanks, **Ecological Engineering**, v. 4, p. 11-18, 1993.

TOURNASSAT, C.; CHARLET, L.; BOSBACH, D.; MANCEAU, ALAIN. Arsenic (III) oxidation by birnessite and Precipitation of Manganese (II) Arsenate . **Environ Science** v. 36, p. 493-500, 2002.

TRINDADE, R.B.E.; SOARES, P. S. M. **Tecnologia dos Sistemas Passivos Para o Tratamento de Drenagem Ácida de Mina** – p. 02-52. 2004.

ZHANG, J.; SHAOQING, C.; JING, Q. Research on the removal of radium uranium effluent By Aeration Hydrated Manganese Hydroxide Adsorption, Chinese National Nuclear Corporation, Beijing Research Institute of Chemical Engineering & Metallurgy [entre 1990 a 2005]. Disponível em: http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1419_web.pdf > acesso em 08 de maio de 2009.

ZINCK, J.M.; AUBE, B.C. Otimization of lime treatment processes. **Cim Bulletin** v.93, p.98-105, 2000.

ZOU, W.; HAN, R.; CHEN, Z. ; SHI, J.; HONGMIN, L. Characterization and Proprieties of Manganese Oxide Coated Zeolit as Adsorbent for Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Solution. **J. Chem. Eng.** v. 51, p.534-541, 2006.

ANEXOS

ANEXO A - Tabelas de resultados

TABELA 1 – Variação da [Mn] com o pH nos ensaios com calcário em ausência de aeração, sem MnO₂, granulometria < 0,044 mm e temperatura de 25°C.

	pH	[Mn] (mgL ⁻¹)
Calcário em ausência de aeração	2,8	145
	3,0	145
	4,6	115
	7,1	111
	8,1	104
	8,4	74
	9,4	1,6
	10,2	0,3

TABELA 2 – Variação da [Mn] com pH nos ensaios com cal em ausência de aeração, sem MnO₂, granulometria < 0,044 mm e temperatura de 25°C.

	pH	[Mn] (mgL ⁻¹)
Cal em ausência de aeração	2,8	145,0
	4,0	124,0
	6,0	108,0
	7,5	82,0
	8,1	71,0
	8,5	53,0
	9,8	0,8,
	10,1	0,2,
	13,1	0,1

TABELA 3 – Variação da [Mn] com o pH nos ensaios com calcário em presença de aeração, sem MnO₂, granulometria < 0,044 mm e temperatura de 25°C.

	pH	[Mn] (mgL ⁻¹)
Calcário em presença de aeração	2,8	157
	3,9	157
	4,3	154
	5,2	154
	6,4	127
	6,9	123
	8,0	78
	8,5	37
	8,7	24
	8,9	19
	9,6	0,9

TABELA 4 – Variação da [Mn] com o pH nos ensaios com cal em presença de aeração, sem MnO₂, granulometria , < 0,044mm e temperatura de 25°C.

	pH	[Mn] (MgL ⁻¹)
Cal com aeração	2,8	157
	4,0	147
	6,5	111
	7,5	80
	8,0	79
	8,5	31
	9,0	11
	9,4	1,8
	9,7	0,5
	10	0,2
	10,2	0,9

TABELA 5 – Variação da [Mn] de manganês com o Eh para os ensaios, com cal e calcário na ausência de aeração, em batelada e faixa de pH entre 2,7 a 11.

Substrato	[Mn] (mgL⁻¹)	Eh
Calcário	145	572
	16	460
	123	406
	104	382
	75	333
	52	300
	1,6	241
	0,3	199
Cal	145	572
	123	407
	82	236
	71	116
	0,3	107
	0,9	44

TABELA 6 – Variação da [Mn] de manganês com Eh nos ensaios com cal e calcário na presença de aeração, em batelada, em faixa de pH entre 2,7 a 11.

Sustrato	[Mn] (mg L ⁻¹)	Eh
Cal	159	566
	157	561
	158	493
	157	392
	110	312
	80	252
	79	229
	31	175
	16	150
	2	112
	0,5	82
	0,1	74
Calcário	158	512
	154	452
	154	398
	147	379
	127	319
	78	165
	37	170
	24	154
	18	171
	1	115
	1	125
	1	94
1	66	

TABELA 7 – Ensaio para a remoção de manganês, com cal e calcário granulometria < 0,044 mm, aeração, adição de 0,5; 1,0; 1,5; e 2 g de MnO₂ e temperatura de 25° C.

Substância	Tempo(h)	[Mn] mgL⁻¹
Cal sem MnO₂	2	118
	4	110
	6	109
Calcário sem MnO₂	2	119
	4	111
	6	109
Cal com 1g de MnO₂	2	37,2
	4	34,6
	6	26,6
Calcário com 1g de MnO₂	2	39,8
	4	34,1
	6	20,0
Cal com 2 g de MnO₂	2	4,0
	4	8,9
	6	15,1
Calcário com 2 g de MnO₂	2	1,0
	4	0,6
	6	2,0
Cal + 1,5 g de MnO₂	2	48,4
	4	40,0
	6	29,6
Calcário com 1,5 g de MnO₂	2	8,0
	4	3,2
	6	2,0
Cal com 0,5 g de MnO₂	2	82,2
	4	85,2
	6	84,2
Calcário com 0,5 g de MnO₂	2	88,2
	4	83,0
	6	76,2

TABELA 8 – Ensaio para a remoção de manganês, com cal e calcário granulometria < 0,044 mm, presença de aeração, 2 g de MnO₂, temperatura de 25°C, e três faixas de pH diferentes.

Substrato	pH entre 6,8 a 7,2		pH entre 5,8 a 6,2		pH entre 7,8 a 8,2	
	Tempo(h)	[Mn ²⁺] mg/L	Tempo(h)	[Mn ²⁺] (mg/L)	Tempo(h)	[Mn ²⁺] mg/L
Cal	2	4,0	2	86,2	2	0,49
	4	8,9	4	69,2	4	0,44
	6	15,1	6	60,5	6	0,29
Calcário	2	0,99	2	68,4	2	0,192
	4	0,57	4	63,5	4	0,080
	6	1,99	6	60,1	6	0,500

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)