

REMOÇÃO DE MANGANÊS DE EFLUENTES COM UTILIZAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ⁽¹⁾

Juliana Santos dos Santos ⁽²⁾

Luiz Alberto Cesar Teixeira ⁽³⁾

Resumo

O trabalho investigou a remoção de manganês (II) de efluentes utilizando os oxidantes: oxigênio, reagente Fenton e peróxido de hidrogênio, para procurar dentre estes um processo que fosse mais eficiente do que o de simples precipitação do hidróxido de manganês. Ensaio de tratamento de soluções sintéticas de Mn (II) foram realizados em pH de 7 a 10, a temperatura ambiente e com um tempo de oxidação de 5,15 e 30 minutos seguido de um tempo de 15 minutos para neutralização. Foi utilizado peróxido de hidrogênio em dosagem com excesso de 100% e 200% sobre a estequiométrica, para a reação: $Mn^{2+} (aq) + H_2O_2 (aq) = MnO_2(s) + 2 H^+ (aq)$. Dentre os testes realizados, ambos o peróxido de hidrogênio e o reagente Fenton mostraram-se bastante eficientes na remoção de manganês, permitindo atingir concentrações finais desse metal inferiores a 0,3 mg/L, a temperatura ambiente em valores de pH inferiores aos necessários para a precipitação sem oxidante, ou com O_2 .

Palavras-chave: Tratamento de efluentes; Precipitação de manganês; Peróxido de hidrogênio

(1) 60 Congresso Anual da ABM, Julho 2005, Belo Horizonte

(2) Químico Industrial, M.Sc., PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia

(3) Eng. Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, PUC-Rio, Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia; Consultor Peróxidos do Brasil Ltda.

INTRODUÇÃO

Segundo a resolução do CONAMA nº 20 de 1986, o descarte de efluentes industriais contendo manganês deve obedecer aos limites $[Mn] \leq 1\text{mg/L}$ no efluente, e $[Mn] \leq 0,1\text{ mg/L}$ em águas de classe 1 e $[Mn] \leq 0,5\text{mg/L}$ em águas de classe 2 (D.O.U., 1986).

Na prática industrial, a remoção de manganês de efluentes por precipitação do seu hidróxido só é eficiente a valores de $\text{pH} > 11$. Diante disso, surge o interesse em pesquisar processos que possam assegurar remoção eficaz em faixas mais baixas de $\text{pH} (< 9)$, de modo a que o efluente tratado possa – após filtração, ser diretamente descartado em rios ou reutilizado como água de processo.

O objetivo do presente trabalho foi o de investigar a remoção de manganês (II) utilizando os oxidantes: oxigênio, peróxido de hidrogênio e reagente Fenton, para pesquisar dentre estes um processo que pudesse ser mais eficiente do que o de simples precipitação do hidróxido.

Possibilidades de Precipitação de Óxidos de Manganês de Efluentes

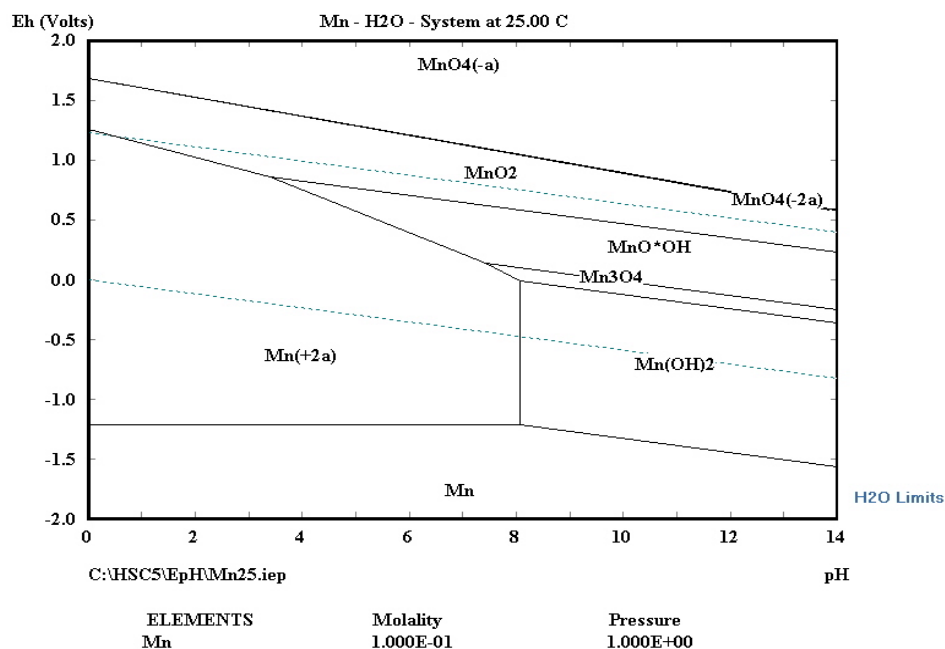


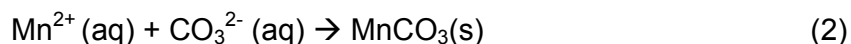
Figura 1. Diagrama de Pourbaix para espécies de manganês a 25°C. Calculado com o programa HSC para $[Mn]= 0,1\text{molar}$.

O diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 1, mostra a predominância das diversas espécies de manganês em estados de oxidação 2+, 3+, 4+ e 7+. Em sistemas aquosos o mesmo pode se apresentar dissolvido como íons Mn^{2+} e MnO_4^{4-} e precipitado como $Mn(OH)_2$, $MnO.OH$ e MnO_2 além de poder formar outros compostos.

Pode-se observar que por o simples ajuste de pH do efluente com uma base a valores de pH = 8, precipita-se Mn(OH)₂ deixando-se um residual de 0,1 molar (5,5 g/L) de manganês em solução, de acordo com a equação:



Uma outra forma do manganês (II) precipitar é como carbonato, adicionando-se CO₂ (g) ao meio ou Na₂CO₃. A reação abaixo mostra essa precipitação.

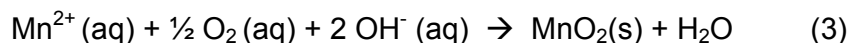


Entretanto, para se alcançar níveis muito baixos de manganês em solução, tais como 1×10^{-5} molar requerido pela legislação, a precipitação do hidróxido não é suficiente, já que o oxi-complexo solúvel MnO (aq) passa a predominar sobre o campo do Mn(OH)₂ (s) (SANTOS, J.S. 2004).

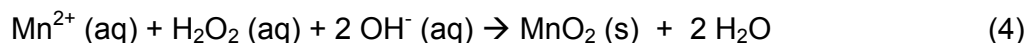
Alternativas de Precipitação Oxidante

O exame do diagrama de Pourbaix da Figura 1, mostra a possibilidade de se precipitar óxidos de manganês (III e IV) em faixas de pH convenientemente mais baixas do que a faixa necessária para a precipitação do hidróxido de manganês (II), além de se alcançar os baixos valores de [Mn] residual requeridos pela legislação.

Com o uso de oxigênio, o qual tem potencial redox padrão de 1,23 V, espera-se que possa ocorrer a seguinte reação:



Para a precipitação de manganês com o uso do peróxido de hidrogênio, espera-se a ocorrência da reação::



O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte com potencial redox padrão de 1.77 e 0.87 V em pH 0 e 14, respectivamente (Peróxidos do Brasil).

O peróxido de hidrogênio é bastante utilizado para o tratamento de vários poluentes inorgânicos e orgânicos tais como, na remoção de águas residuais de sulfeto, hipoclorito, nitrito, cianeto e etc... (Venkatadri and Peeters, 1993).

Os ions dos metais de transição como, por exemplo, os sais de ferro, o ozônio e a radiação UV podem ativar o peróxido de hidrogênio para formar o radical hidroxil que é um oxidante dos mais potentes ($e^0_{\text{H}} = 2.8 \text{ V}$):

O sistema de oxidação que se processa com a ativação de H₂O₂ por sais de ferro, é chamado de reagente de Fenton. A mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferro gera radicais hidroxil de acordo com a reação (Neyens and Baeyens, 2002)



Também ocorre da seguinte maneira:



1

2 Procedimento Experimental

3

Para cada experimento preparava-se 1 litro de solução sintética de manganês (II) em pH = 5, contendo 1000 mg/L de manganês. Os testes eram conduzidos em becher de um litro, com um agitador mecânico. O pH da solução era ajustado pela adição de uma solução de NaOH a 50%. A temperatura do processo era mantida fixa durante a reação. O primeiro estágio da reação consistia da adição do oxidante (lenta no caso do oxigênio (ar) alimentado por compressor e rápida no caso do peróxido de hidrogênio), em tempos de reação limitados a 5, 15 ou 30 minutos, seguida de ajuste do pH com hidróxido de sódio, quando então se observava a formação dos precipitados em um tempo de mais 15 minutos. Ao final de cada experimento, a solução era filtrada para a separação do precipitado. O filtrado era preservado a pH < 2 com adição de gotas de HNO₃ concentrado. (Ultrex, J.T., 1993). Nos testes com reagente Fenton, dissolvia-se inicialmente 10,13g de (FeSO₄. 7H₂O) para 1 L de efluente a tratar. O pH baixava para 3, em seguida adicionava-se o peróxido de hidrogênio a 50%. Após o tempo estipulado para oxidação procedia-se ao ajuste de pH no valor desejado com a adição do hidróxido de sódio durante mais 15 minutos, obtendo-se então a formação de precipitados.

RESULTADOS

Tabela 1. Resultados de experimentos realizados a 25 °C, com efluente sintético de [Mn] inicial = 1000 mg/L e 15 minutos de oxidação (O₂ saturado ou H₂O₂ dosado a 2 mL H₂O₂ 50% por Litro de efluente).

[Mn] mg/L				
pH	s/ox	c/O2	c/H2O2	c/Fenton
3,5				863
6				306
7	969	995	688	131
8	894	163	80	48
9	590	145	42	0,71
10	48	22	0,27	0,34

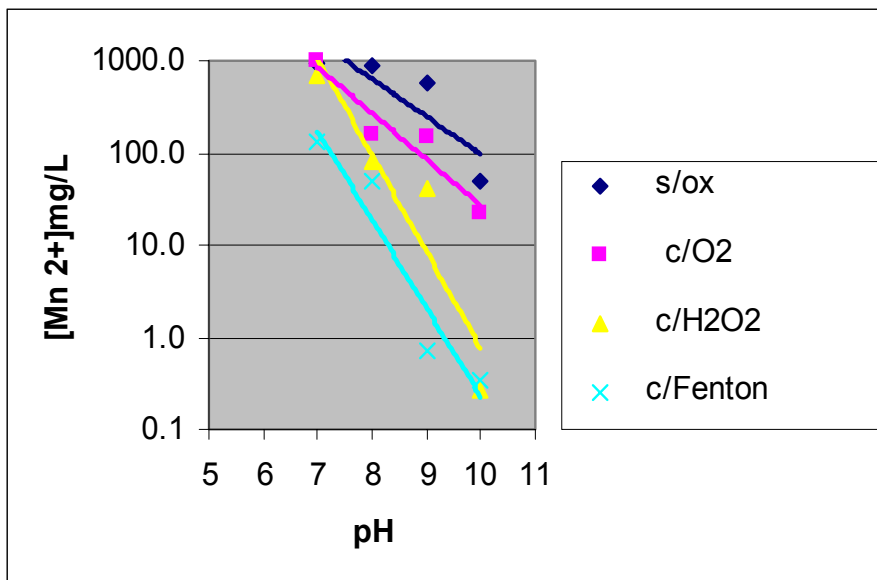


Figura 2. Concentração final de manganês com relação ao pH, utilizando diferentes condições de oxidação a $T = 25^\circ$, t (oxidação) = 15 minutos e $[Mn^{2+}]_i = 1000$ mg/L e excesso de $H_2O_2 = 100\%$.

Os resultados apresentados na Tabela 1 e representados graficamente na Figura 2 mostram uma razoável relação linear entre $\log [Mn]$ versus pH, como seria de se esperar da relação de solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais em água.

Os mesmos resultados confirmam a possibilidade que se antecipou no início do trabalho, de se conseguir precipitar manganês de soluções de maneira mais eficiente a um fixado valor de pH, através da adição de um oxidante potente como o peróxido de hidrogênio. O efeito da adição do peróxido foi da ordem de 160 vezes mais eficiente do que o processo convencional de precipitação do hidróxido de manganês.

Utilizando o peróxido de hidrogênio ativado com íon Fe (II), o chamado reagente de Fenton, é possível chegar a valores finais de $[Mn]$, 1 mg/L em $pH = 9$, o que com o emprego da técnica convencional só seria alcançável em $pH > 12$.

A análise de difração de raios-X de precipitados obtidos indicou a presença de Mn_3O_4 , $MnO_2 \cdot 3H_2O$, $MnO(OH)$, $Mn(OH)_2$, além de material amorfo, confirmando a ação oxidante do peróxido de hidrogênio exercida sobre o Mn (II).

CONCLUSÕES

1- O processo de precipitação oxidante com peróxido de hidrogênio, nas condições operacionais estudadas, mostrou-se bem mais eficiente do que o processo convencional de precipitação de hidróxido, para a remoção de manganês de águas e efluentes industriais.

2 - A precipitação oxidante de soluções com conteúdo inicial de 1000 mg/L de manganês conduzida com Reagente Fenton é efetiva em $pH = 9$, $T = 25^\circ C$, t

(oxidação) = 15 minutos seguido de t (neutralização) = 15 minutos e 100% de excesso de peróxido de hidrogênio, levando a $[Mn] < 1$ mg/L. E em pH = 10, tanto com Peróxido de Hidrogênio quanto com reagente Fenton levando a $[Mn] = 0,3$ mg/L. Nesse mesmo valor de pH = 10, a precipitação (não-oxidante) do hidróxido leva $[Mn]$ a 48 mg/L.

Agradecimentos:

À CAPES pela concessão de Bolsa de Mestrado a JSS.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental. Informações ambientais. Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/informações_ambientais/infoambientais.htm.
- 2 CONAMA, 1986, **Resolução do N° 20**, de 18 de Junho de 1986, publicado no D.O.U. de 30/07/86, pp.85-87.
- 3 CONSISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSEMENT. **Document n° 12:** manganese and it compounds. Geneva, 1999.
- 4 Encyclopedia of Environmental Control Technology, Hazardous Waste
- 5 Containment and treatment- v. 4, cap.21, p.541-605,1990.
- 6 NEYENS, E.; J. BALLYERNS, J. **Review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. Heverlee, Belgienm, Department of Chemical Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, 2002.
- 7 HUHEEY, J.E. **Inorganic chemistry**. 2. ed. New York: Harper & Row, 1978. p. 40-42.
- 8 KAWAI, B.; URIAS, C.; LEONEL, L.; ALMADO, M. **Poluição ambiental por metais**. Disponível em:
<http://www.soaresoliveira.br/projetomeioambiente/polmet.html>. Acesso em 20 abr. 2005.
- 9 MENA, I. Manganese. In: WALDRON, H. A. (Ed). **Metals in the environment**. London: Academic Press, 1980. p. 199-220.
- 10 NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1996.
- 11 PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. Segurança no manuseio e estocagem do peróxido de hidrogênio em concentrações comerciais. São Paulo, 2003.
- 12 PETERS, R. W. Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from Industrial wastewaters. **Aiche Symposium Series**, v.81, n.243, p. 165-203, 1985.

- 13 TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P.S.M.; RIZZO, A.C.L. **Remoção de manganês residual contido em efluentes aquosos de mineração**. Relatório CETEM, 2003.
- 14 ROCHA, W. X. **Química 2000**. 1999.
- 15 ROBSON, P. L.; HESLOP, R. B. **Química inorgânica**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1967. p.833- 850.
- 16 VENKATADRI,R.; PETERS, R.W. **Chemical oxidation technologies**: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. Hazard. Waste Hazard. Mater,1993. p. 107–149.
- 17 SANTOS, J.S. **Remoção de manganês de águas e efluentes industriais com utilização do peróxido de hidrogênio**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- 18 Standard Methods for the examination of water and wastewater, 1995.
- 19 SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L. **Chemistry for environmental engineering**. 3.ed. New York: McGraw Hill, 1978.
- 20 STUETZ, R. M.; GREENE, A. C.; MADGWICH, J. C. The potencial use of manganese oxidation in treating metal effluents. **Miner. Eng.**, Oxford, v. 9, n 12, p. 1253-1261, 1996.
- 21 ULTREX, J. T..Aproved by Standard Methods Committee. 1993
- 22 WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accts of Chem. Research**, v. 8, p. 125-131, 1975.
- 23 WILLARD, H.H.; MERRITT, L.L.; DEAN, J. A. **Instrumental methods of analisis**. 4. ed. 1965.
- 24 REIS, M.X. **Tratamento de efluentes contendo Cromo**. Tese (Mestrado em de Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000

REMOVAL OF MANGANESE FROM EFFLUENTS USING HYDROGEN PEROXIDE ⁽¹⁾

Juliana Santos dos Santos ⁽²⁾
Luiz Alberto Cesar Teixeira ⁽³⁾

Abstract

In order to remove metals from waters and aqueous effluents, generally are employed traditional methods which involve neutralization, hydrolysis and precipitation of hydroxides using a base. Manganese must be removed from waters and aqueous effluents down to a concentration limited by Brazilian law which is of 0.1 mg/L for waters and 1.0 mg/L for aqueous effluents. The work carried out herein investigated the removal of manganese (II) using the following oxidants: oxygen, hydrogen peroxide, and Fenton reagent, with the aim to identify a process that could be more efficient than the simpler hydroxide precipitation. Results are discussed of experiments made with synthetic solutions of 1000 mg/L manganese (II) with the objective of developing a route that could favour the removal of that metal to the levels established by Brazilian environmental law (resolution CONAMA 20 / 1986). The experiments were conducted in pH 7 to 10, at temperature ambient and 80 °C, with reaction times of 5, 15 and 30 minutes. Hydrogen peroxide was used in excess levels of 100 and 200% for the reaction: $Mn^{2+} (aq) + H_2O_2 (aq) \rightarrow MnO_2 (s) + 2 H^+ (aq)$. Amongst the conducted experiments, both hydrogen peroxide and the Fenton reagent were shown to be most effective, allowing final concentrations of manganese less than 0.3 mg/L, at ambient temperature, in pH values lower than those required for precipitation without oxidation or with O₂ (air).

Key-words: Manganese; Hydrogen peroxide; Fenton's reagent; Chemical oxidation; Effluents; Waters

(1) 60 Congresso Anual da ABM, Julho 2005, Belo Horizonte

(2) Químico Industrial, M.Sc., PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia

(3) Eng. Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, PUC-Rio, Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia; Consultor Peróxidos do Brasil Ltda.