

# DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO $\text{MnO}_2$ POR DOIS MÉTODOS DISTINTOS

Thomaz Antônio Godoy Perilli e Ana Cláudia Queiroz Ladeira  
Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN

## INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas advindos da atividade mineradora é a drenagem ácida de mina (DAM), resultante da oxidação de minerais sulfetados na presença de água e oxigênio, o que provoca a lixiviação de metais da matriz rochosa pela formação de ácido sulfúrico. Dentre estes metais, o manganês merece destaque, pois a técnica atualmente empregada para sua remoção apresenta custo elevado e necessidade de tratamento posterior para ajuste de pH. Sabe-se que sua remoção pode ser catalisada por sólidos, incluindo óxidos do próprio metal, provavelmente por adsorção. Um catalisador proposto em estudos já desenvolvidos é o  $\text{MnO}_2$ . Para analisar a viabilidade do seu uso, a avaliação de propriedades eletroquímicas relacionadas à carga superficial se faz necessária, especialmente do ponto de carga zero (PZC). Esta propriedade, definida quando a densidade de carga superficial de um material é nula, permite definir faixas de pH onde a carga superficial do material será positiva ou negativa e que, portanto, será capaz de interagir com íons positivos ou negativos, respectivamente. No caso do manganês, cuja principal forma encontrada é o  $\text{Mn}^{2+}$ , a faixa desejada é acima do PZC, para a qual a carga superficial é negativa.

A determinação do PZC foi realizada através de dois métodos. O primeiro, PT (potentiometric titration), é um método aceito e comumente empregado [2], e o segundo, PST (prolonged salt titration), é uma variação simples de ST (salt titration) aplicável para óxidos de manganês [1].

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi determinar o PZC do resíduo industrial contendo dióxido de manganês para avaliar a viabilidade do processo de remoção de manganês utilizando este catalisador.

## METODOLOGIA

No primeiro método foram preparadas 3 séries de soluções da amostra em tubos de centrífuga, cada série com uma concentração diferente de eletrólito. Em cada uma das séries foi estabelecida uma mesma faixa de pH pela adição de HCl ou KOH 0,1M aos tubos. As soluções foram equilibradas por 3 dias, sendo agitadas 1h/dia. No fim deste período, o pH final do sobrenadante foi medido. Também foram feitas titulações sem amostra (brancos), e a partir delas foi possível calcular a quantidade de  $\text{H}^+$  absorvida pelas amostras nos pH's finais. O gráfico de quantidade de  $\text{H}^+$  absorvida versus pH final indica o PZC como o ponto de interseção das 3 curvas de titulação.

No segundo método, uma única série de soluções da amostra sem eletrólito foi feita, sendo também estabelecida uma faixa de pH pela adição de HCl 0,1 e 1M. As soluções foram equilibradas por 3 dias e agitadas 1h/dia. Ao final deste período o pH do sobrenadante foi medido (pH inicial) e uma pequena quantidade de eletrólito foi adicionada aos tubos. As soluções foram agitadas por 4h ininterruptas, deixadas em repouso por 63h, e então tiveram o pH do sobrenadante medido (pH final). O gráfico de  $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{final}}$  (corrigido) –  $\text{pH}_{\text{inicial}}$

versus pH inicial indica o PZC como o intercepto da curva no eixo das abscissas.

## RESULTADOS

O método de PT foi realizado numa faixa de pH ácido (~2-6) pelo conhecimento de valores de PZC baixos para óxidos de manganês. Utilizou-se o KCl como eletrólito supondo que este seria um eletrólito indiferente à amostra. O gráfico obtido após todo o processo segue abaixo:

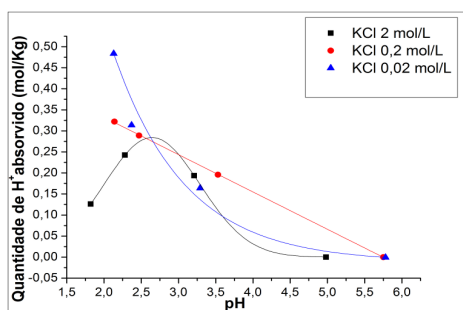


Figura 1. Gráfico PT (potentiometric titration)

O gráfico de PT mostra que o resultado deste método foi inconclusivo, pela presença de mais de uma interseção entre curvas. Isto pode ter ocorrido porque a amostra não era um mineral puro, e isto pode causar interferências no método, de acordo com seus princípios físico-químicos. Mesmo assim, foi possível observar que há uma tendência de que o PZC seja menor que 4, de tal forma que o método PST foi realizado em uma faixa mais ácida de pH (~0,5-4). O eletrólito usado também foi o KCl. O gráfico obtido segue abaixo:

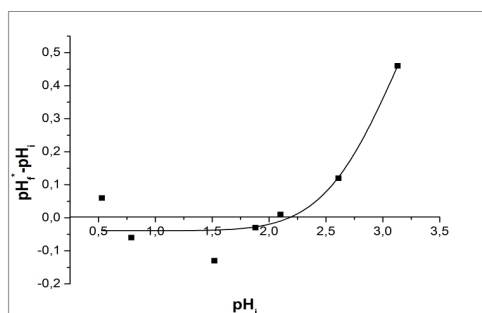


Figura 2. Gráfico PST (prolonged salt titration)

O gráfico de PST mostra que um ajuste estrito dos pontos resultaria em dois interceptos com o eixo das abscissas, o que iria contra o princípio teórico do método. No entanto, sabe-se que em pH's muito baixos podem ocorrer reações adversas, como a dissolução e reabsorção de metais, principalmente em testes de duração prolongada [1]. Esta é a provável causa do aparecimento dos dois pontos responsáveis pela mudança de inclinação e novo intercepto do eixo das abscissas. Assim, considerou-se que a curva ajustada mostrada no gráfico de PST é a que melhor representa o resultado do teste. Outra adversidade que pode resultar da dissolução de metais é o deslocamento do valor real de PZC.

## CONCLUSÕES

Apesar das dificuldades referentes à presença de impurezas e à acidez de teste, foi possível determinar uma faixa de pH estreita, mesmo que um pouco deslocada, que representa o PZC da amostra. Esta faixa é 2-2,5 e, neste sentido, o MnO<sub>2</sub> é viável para aplicação como catalisador na remoção de manganês, uma vez que o pH de tratamento do efluente deve estar preferencialmente entre 5 e 9 e nesta faixa a carga superficial do MnO<sub>2</sub> é negativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tan, W.F., Lu, S.J., Liu, F., Feng, X.H., He, J.Z., and Koopal, L.K., Soil Science, v.173, p.277-286, 2008
- [2] Sakurai, K., Ohdate, Y., and Kyuma, K., Soil Science Plant Nutrition, v.34, p.171-182, 1988

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq e FAPEMIG