



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## REMOÇÃO DE CROMO VI EM BATELADA USANDO REJEITOS DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO COMO ADSORVENTE

Thaís B. Moreira, Paola Del Vecchio, Ivan R. Rosa, Liliana A. Féris\*

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Rua Ramiro Barcelos, 2777 – CEP: 90035-007 – Porto Alegre- RS – Brasil  
Telefone: (51) -3308-2150 – Email: liliana.feris@gmail.com

**Resumo:** Os processos de mineração e beneficiamento do carvão apresentam, como consequência, uma elevada produção de rejeitos. Esses sólidos retornam às minas e podem ocasionar efeitos negativos ao meio ambiente, como a drenagem ácida de minas. Os rejeitos têm potencial de aplicações diversas, dentre elas o emprego como sólidos sorventes no tratamento de efluentes. O cromo hexavalente, metal pesado reconhecidamente tóxico a organismos vivos, é uma das principais preocupações ambientais relacionadas à indústria química. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo utilizar o rejeito do beneficiamento do carvão da mina de Moatize (Moçambique) como sólido sorvente para a remoção de cromo hexavalente de águas contaminadas. O rejeito em questão foi utilizado na granulometria entre 0,15 e 0,25 mm. Ensaios experimentais foram realizados a fim de determinar as melhores condições para sorção de Cr(VI), com análise da influência do pH, do tempo de residência e da concentração de sorvente. As melhores condições encontradas para o processo foram: pH 2, 10 min de tempo de contato e concentração de sorvente de 15 g L<sup>-1</sup>, onde foi atingida a remoção de cromo hexavalente de 98%. Comparando as concentrações residuais atingidas com o limite previsto pela legislação brasileira CONAMA 430 para despejos industriais, as concentrações finais de Cr(VI) ficaram abaixo do valor máximo estabelecido (0,1 mg L<sup>-1</sup>). Os resultados indicam que o rejeito de carvão de Moatize pode ser utilizado com sucesso para o tratamento de águas contaminadas com cromo hexavalente, indicando que um rejeito sólido pode ser reutilizado para tratar um efluente líquido. Tal alternativa implica em vantagens econômicas e ambientais

**Palavras-chave:** Águas contaminadas. Cromo hexavalente. Adsorção. Rejeito de beneficiamento.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

## HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL BY ADSORPTION BATCH EXPERIMENTS USING COAL BENEFICIATION TAILINGS AS ADSORBENTS

**Abstract:** Mining and beneficiation processes produce large quantity of beneficiation tailings, as a consequence of its operation. These solids return to the mines and may cause negative effects to the environment, such as acid mine draining. The tailings could be used for many purposes. Among them, one applicability is the use as adsorbent solids in wastewater treatment. Hexavalent chromium is a heavy metal known for being toxic to living beings, and it is one of the biggest environmental concerns in chemical industry. In this context, this research aims to apply the coal beneficiation tailings from Moatize (Mozambique) as adsorbents to remove Cr(VI) from contaminated water. The particle size used was from 0,15 up to 0,25 mm. Experiments were carried out to determine the best sorption conditions for chromium (VI), analyzing the influence of pH, operation time and adsorbent concentration. The best results found were under pH 2, time equal to 10 minutes and adsorbent concentration as 15 g L<sup>-1</sup>, reaching the removal of 98%. The obtained results attended the upper limit predicted in Brazilian legislation (0,1 g L<sup>-1</sup>). These data suggest that the coal tailings from Moatize can be successfully applied in the removal of hexavalent chromium from contaminated water. These results also indicate that a solid waste can be reused to treat a liquid effluent, showing that such an alternative implies in economic and environmental advantages.

**Keywords:** Contaminated water. Hexavalent Chromium. Adsorption. Beneficiation tailings.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e tecnológico provoca, proporcionalmente, uma demanda energética significativa no mundo inteiro. O carvão mineral foi, e ainda é, atualmente, um dos principais combustíveis fósseis utilizados e apresenta grande importância como fonte energética. No ano de 2016, foi responsável pela geração de mais de 40% da energia elétrica mundial, valor que tende a atingir 46% até 2030 (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016).

A jazida de carvão de Moatize, em Moçambique, é considerada uma das maiores jazidas de carvão do mundo, com reservas estimadas em aproximadamente 2,5 bilhões de toneladas. Em 2007, a mineradora multinacional brasileira Vale assinou um contrato para a exploração da jazida, pelo tempo previsto de 35 anos e com uma produção média anual estimada em 11 milhões de toneladas de produtos de carvão (VALE, 2007).

Embora seja essencial para diversas atividades humanas, os processos de mineração e beneficiamento do carvão causam impactos negativos nos ecossistemas terrestre e aquático. Uma grande quantidade de subprodutos e rejeitos é produzida nesta atividade: de todo o carvão bruto processado, cerca de 65% do mesmo é convertido em rejeito. (BELL&DONNELLY, 2006). Frequentemente os rejeitos do beneficiamento são depositados inadequadamente, perto das próprias minas.

Os rejeitos são compostos por diferentes minerais, e na presença de água e/ou oxigênio, aqueles que contêm enxofre podem ser oxidados e formando ácidos. Como consequência, tem-se a ocorrência da drenagem ácida de minas (DAM). O fenômeno é caracterizado por pH baixo e grande concentração de metais dissolvidos, apresentando grande risco de contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas. A remediação da DAM é complexa, devido à variada composição de contaminantes e às grandes áreas comprometidas.

No presente contexto, é de suma importância a busca por alternativas para o aproveitamento dos rejeitos do beneficiamento do carvão. Alia-se a reutilização de um material normalmente descartado à diminuição dos impactos ambientais causados pela presença do mesmo nas minas. Lu e Do (1994) e Féris (2000), apontam que uma aplicação promissora para os rejeitos é na forma de sólidos adsorventes, com potencial para o tratamento de águas contaminadas.

Os metais pesados, por sua vez, são alguns dos principais poluentes de corpos hídricos, apresentando alta toxicidade, abundância e característica de bioacumulação. A origem dos metais pesados no meio ambiente é, principalmente, de efluentes industriais variados. Dentre os metais pesados, o cromo (VI) destaca-se pela alta periculosidade e toxicidade, bem como por sua presença em diversas áreas da indústria, desde o curtimento de couro até a galvanoplastia (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016). Muitas técnicas já foram estudadas para solucionar a contaminação com cromo, e a adsorção se destaca devido à alta eficiência, custo relativamente baixo e flexibilidade no dimensionamento e operação de equipamentos (FU & WANG, 2011).

Apresentado o contexto, o objetivo deste trabalho é estudar as melhores condições de pH, tempo e concentração de sólido na remoção do cromo (VI) pelo rejeito do beneficiamento de carvão das jazidas de Moatize, Moçambique.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Sólido sorvente

O sólido sorvente utilizado neste trabalho foi o rejeito proveniente do beneficiamento de carvão da bacia carbonífera de Moatize, localizada em Moçambique, na granulometria de 0,15 a 0,25 mm de diâmetro de partícula, com área superficial de  $6,077 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ . A determinação da área superficial dos sólidos foi obtida pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). O rejeito foi fornecido pelo Laboratório de Processamento Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde o sólido foi macerado e peneirado.

### 2.2. Reagentes

Em todos os ensaios experimentais foi utilizada água destilada no preparo das soluções. O efluente sintético de cromo (VI) foi feito com a dissolução de dicromato de potássio ( $\text{KCr}_2\text{O}_7$ , Dinâmica). Para o ajuste de pH foram utilizados ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Anidrol), ácido clorídrico (HCl, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, marca Neon). Como indicador para a análise de cromo foram utilizados os reagentes difenilcarbazida ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ , marca Vetec) e acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , marca Panreac). Para a descontaminação da vidraria utilizada nos experimentos com cromo foi utilizado ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Vetec).

### 2.3. Equipamentos

Para os ensaios de sorção foram utilizados balança semi-analítica (OHAUS, modelo Adventurer), agitador magnético (Fisaton), medidor de pH (OHAUS, modelo Starter3100), agitador de Wagner (Marconi, modelo MA160BP). Para análise de cromo utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, modelo Genesis 10S) no comprimento de onda de 540nm.

### 2.4. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados a fim de se determinar as melhores condições de pH, tempo de residência (minutos) e concentração de rejeito (gramas por litro) na remoção de Cromo VI, segundo a metodologia seguida na Figura 1.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



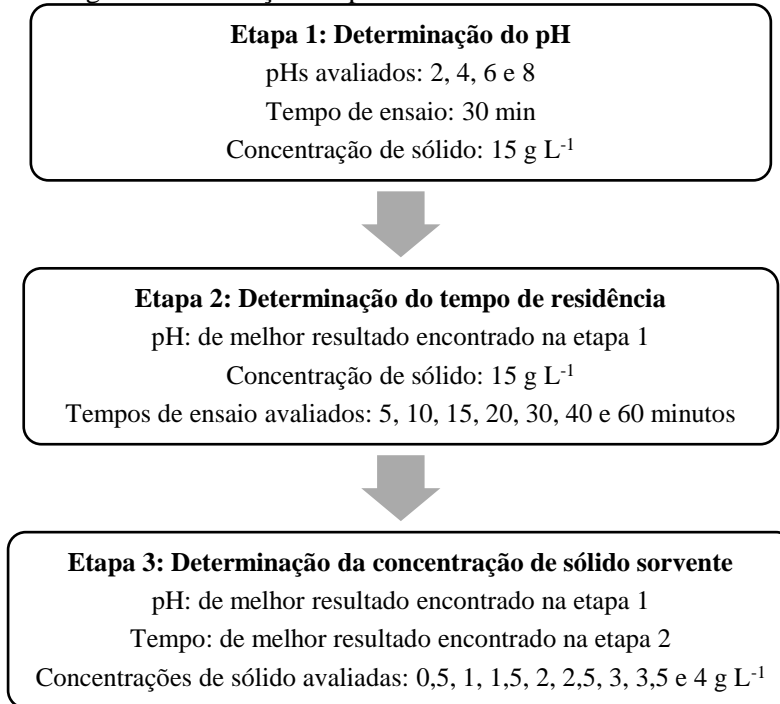
11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Figura 1 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na avaliação dos resultados e condições ótimas operacionais foi levada em consideração a concentração máxima para descarte de efluentes industriais permitida pela legislação brasileira (CONAMA, 2011), igual a 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

#### 3.1. Influência do pH

O efeito da variação do pH da solução na sorção de cromo (VI) para o rejeito empregado como sorvente é apresentado na Figura 2.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375





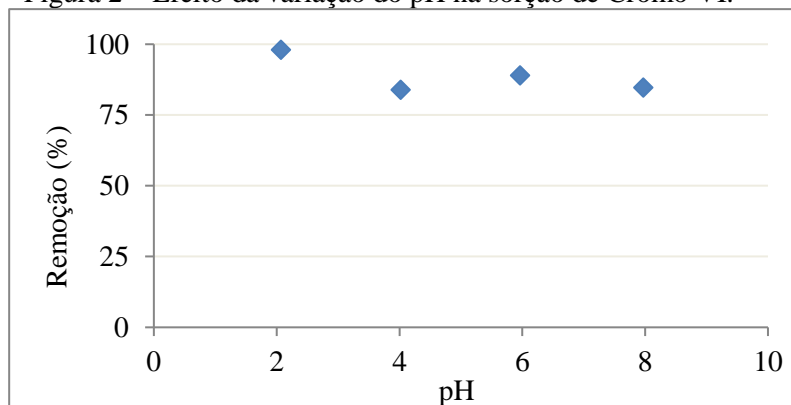
11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Figura 2 – Efeito da variação do pH na sorção de Cromo VI.



Através da Figura 2 é possível perceber que o pH foi importante na remoção de Cr(VI) por adsorção, e o melhor resultado ocorreu em pH 2, atingindo aproximadamente 98% de remoção. Em geral o pH é um parâmetro que influencia fortemente no processo de sorção do cromo pois afeta diretamente a carga superficial do sorvente e a forma iônica de Cr(VI) predominante em solução. Em pH 2 e concentração inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI), o cromo encontra-se na forma de íon hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ). Nestas mesmas condições a superfície do sólido sorvente encontra-se positivamente carregada, uma vez que o pH 2 é menor que o pH do ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,4$  (BARBOSA, 2017). Estes fatores contribuem com o aumento da atração eletrostática entre sorvente e soluto, favorecendo o processo de sorção.

Outros autores já relataram a remoção de cromo hexavalente sendo favorecida em pH ácido, com o emprego de diferentes sólidos adsorventes. Owalude e Tella (2016), Rai *et al.*, (2016) e Khelaifia *et al.* (2016) atingiram melhores remoções de Cr(VI) em pH 2, utilizando como sólidos sorventes casca de amendoim modificada, carvão ativado de caroço de manga e caroço de tâmara, respectivamente. Dehghani *et al.* (2016) encontraram melhor resultado em pH 3, ainda bastante próximo do encontrado, empregando resíduo de jornal tratado como sorvente.

Uma aplicação possível e interessante do rejeito de carvão seria na remoção de cromo (VI) de efluentes oriundos da galvanoplastia. Como o pH destes efluentes tendem a ser baixos, perto de 2 (KUMAR *et al.*, 2008; MOUSSAVI & BARIKBIN, 2010; SUKSABYE *et al.*, 2008), não seria necessário um ajuste de pH para um melhor remoção do Cr(VI). Por isso, com base nos resultados obtidos e na discussão apresentada, o pH dos ensaios subsequentes foi fixado em 2.

### 3.2. Influência do tempo de residência

O efeito do tempo no processo de sorção de cromo (VI) no rejeito estudado é apresentado na Figura 3. Os ensaios foram realizados com concentração inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e ajuste de pH 2 em todas as soluções, como determinado na etapa anterior.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



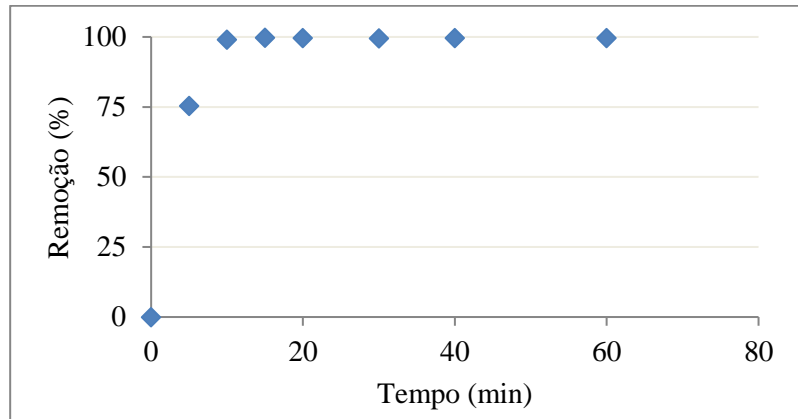
11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Figura 3 – Efeito do tempo de residência na sorção de Cromo VI



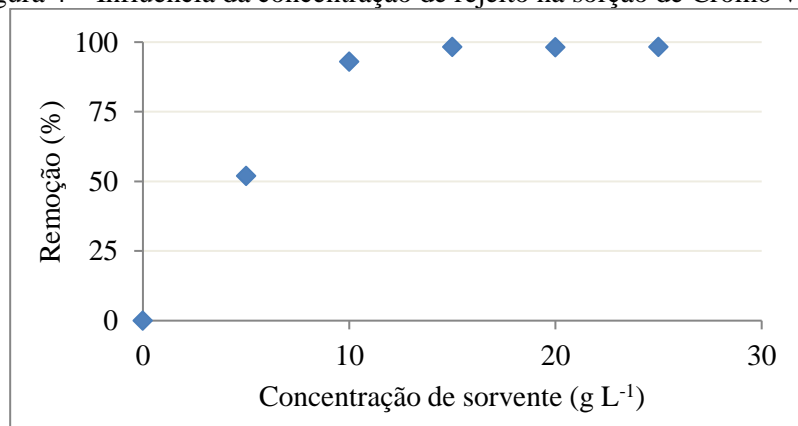
A Figura 3 indica que com o aumento do tempo, a remoção de Cr(VI) pelo rejeito de carvão também aumenta até atingir um patamar, onde o equilíbrio é alcançado. Os resultados sugerem que, com o passar do tempo, os sítios ativos presentes na superfície do sólido sorvente vão sendo ocupados até que seja atingido o ponto de saturação, ou seja, em que todos os sítios estejam ocupados.

Observa-se no gráfico, que a remoção de Cr(VI) alcança 99% a partir de 10 minutos, A concentração residual de Cr(VI) para esse tempo de ensaio foi de  $0,045 \text{ mg L}^{-1}$ , valor que está dentro do permitido pela legislação ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), e, portanto este foi o tempo escolhido como mais adequado para o processo de sorção proposto.

### 3.3. Influência da concentração de sólido sorvente

O efeito da concentração de rejeito empregado na sorção de cromo (VI) é apresentado na Figura 4. Os ensaios foram realizados com concentração inicial de Cr(VI) igual a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e pelo tempo de 20 minutos, para garantia de que o equilíbrio tenha sido atingido.

Figura 4 – Influência da concentração de rejeito na sorção de Cromo VI.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

Na Figura 4 observa-se que ocorre um aumento da remoção de Cr(VI) com o aumento da concentração de sólido sorvente. O resultado é explicado pelo acréscimo da área superficial disponível e, conseqüentemente, do número de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Nestes experimentos, a maior remoção atingida foi de 98%, a partir da concentração de 15 g L<sup>-1</sup> e estatisticamente igual aos resultados da etapa anterior. Um incremento na concentração de sólido não provocou aumento na remoção, pois em baixas concentrações é possível que as interações soluto-soluto sejam mais significativas que as interações soluto-sorvente (ZANELLA, 2012). A concentração residual resultante foi de 0,082 mg L<sup>-1</sup>, ainda dentro da legislação (0,1 mg L<sup>-1</sup>), e, portanto, a concentração de 15 g L<sup>-1</sup> é adequada para alcançar os melhores resultados.

#### 4. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados indicaram que a remoção de cromo hexavalente por adsorção em rejeito do beneficiamento de carvão oriundo de Moatize, Moçambique, é um processo viável e eficaz. Após a realização dos ensaios foi possível verificar que a adsorção do metal é favorecida em pH 2. Os ensaios de variação de tempo demonstraram que o equilíbrio de sorção foi atingido muito rapidamente, após o tempo de 10 minutos, indicando que o processo teve alta eficiência. Foram avaliadas diferentes concentrações do sorvente, e se verificou que com 15 g L<sup>-1</sup> de rejeito atinge-se um máximo de remoção de 98%, abaixo de 0,1 mg L<sup>-1</sup>, resultado que condiz com a legislação brasileira para resíduo de Cromo (VI) na água. Em suma, é um processo que tem grande potencialidade de aplicação.

#### *Agradecimentos*

As autoras agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

BARBOSA, Dafne Lanfermann. **Aplicação do rejeito do beneficiamento do carvão de Moatize (Moçambique) como sólido sorvente na remoção de Cromo (VI)**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017..

BELL, Fred G.; DONNELLY, Laurance J. Mining and its Impact on the Environment. CRC Press, 2006.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375





11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

CONAMA, Resolução. 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil, 2011.

DEHGHANI, Mohammad Hadi *et al.* Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. *Journal of molecular liquids*, v. 215, p. 671-679, 2016.

FÉRIS, L. A.; RUBIO, J. ; SCHNEIDER, I. ; FLORES, J. . Sorption of Heavy Metals on a Coal Beneficiation Tailing Material. I: Characterization and Mechanisms Involved. *Coal Preparation (New York, N.Y.)* EUA, v. 21, p. 477-495, 2000.

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

KHELAIPIA, Fatma Zohra *et al.* Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 114, p. 76-86, 2016.

KUMAR, Rajender *et al.* Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 135, n. 3, p. 202-208, 2008.

LU, G. Q.; DO, D. D. Development of carbonaceous adsorbents from coal reject for acidic gases removal. *Gas separation & purification*, v. 8, n. 1, p. 17-29, 1994

MOUSSAVI, Gholamreza; BARIKBIN, Behnam. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 3, p. 893-900, 2010.

OWALUDE, Samson O.; TELLA, Adedibu C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 5, n. 4, p. 377-388, 2016.

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *Science of the Total Environment*, v. 86, n. 1-2, p. 15-23, 1989.

SUKSABYE, Parinda; THIRAVETYAN, Paitip; NAKBANPOTE, Woranan. Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 1, p. 56-62, 2008.

VALE. CVRD assina contrato para exploração de Moatize, 2007. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/investors/information-market/press-releases/Paginas/cvrd-assina-contrato-para-exploracao-de-moatize.aspx>>. Acesso em: 03 de mai. 2018

WORLD COAL ASSOCIATION, disponível em <<https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/how-steel-produced>>, Acesso em: 02 de maio de 2018

Realização



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375



02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com  $\text{CaCl}_2$ : Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração.** 2012. 149 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375