

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APLICAÇÃO DO REJEITO DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO DE MOATIZE  
(MOÇAMBIQUE) COMO SÓLIDO SORVENTE NA REMOÇÃO DE CROMO (VI)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DAFNE LANFERMANN BARBOSA

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APLICAÇÃO DO REJEITO DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO DE MOATIZE  
(MOÇAMBIQUE) COMO SÓLIDO SORVENTE NA REMOÇÃO DE CROMO (VI)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DAFNE LANFERMANN BARBOSA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e  
Operações Unitárias

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Aplicação do Rejeito do Beneficiamento do Carvão de Moatize (Moçambique) como Sólido Sorvente na Remoção de Cromo (VI), elaborada por Dafne Lanfermann Barbosa, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Carla Maria Nunes Azevedo

---

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

---

Prof Dr<sup>a</sup>. Fernanda Siqueira Souza

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Alexandre e Cristina, que me deram toda a educação, apoio, incentivo e amor sem os quais este trabalho não existiria.

Ao meu irmão Giovane que, apesar de ter me matado de saudade nesses dois anos, mesmo de longe sempre se importou e me apoiou.

Ao meu noivo Felipe, obrigada pela compreensão, pelo amor, pelo carinho, por sempre tentar me acalmar e acreditar sempre em mim.

À minha família por compreenderem as ausências e sempre torcerem por mim.

Aos meus amigos, Lívia, Eduarda, Fernando e Felipe, pelo carinho e pelos momentos de distração que foram essenciais.

À minha orientadora Liliana por toda ajuda e carinho, por ter confiado em mim e me ensinado muito.

Às colegas do LASOP pela ótima companhia, pela ajuda, pela parceria, pelos conselhos e por todas as ótimas ideias que facilitaram a minha vida.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, professores e funcionários pela infraestrutura e qualidade do serviço oferecido.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Ao LAPROM pelas amostras fornecidas.

## RESUMO

Uma das principais consequências dos processos de mineração e beneficiamento do carvão é a elevada produção de rejeitos. Esses materiais retornam às cavas de mineração ocasionando efeitos negativos ao meio ambiente, como a drenagem ácida de mina. Uma alternativa em potencial para esses rejeitos é aplicá-los no tratamento de efluentes líquidos como sólidos sorventes. Dentre os principais poluentes aquosos destacam-se os metais pesados e, entre eles, o cromo hexavalente, devido aos seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos, sendo altamente prejudicial aos organismos vivos. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo utilizar o rejeito do beneficiamento do carvão de Moatize (Moçambique) como sólido sorvente para a remoção de cromo hexavalente de águas contaminadas. O sólido foi utilizado em duas granulometrias diferentes: no intervalo entre 0,7 e 1,5 mm (R1) e menor que 0,074 mm (R2). As amostras foram caracterizadas segundo sua massa específica, densidade aparente, área superficial (BET), volume de poros e diâmetro de poros (BJH), ponto de carga zero, composição química (FRX) e mineralógica (DRX). Ensaio experimentais foram realizados a fim de determinar as melhores condições de sorção, onde foram avaliados o efeito do pH, do tempo de residência e da concentração de sorvente. As melhores condições encontradas para o sólido R1 foram: pH 2, 10 h de ensaio e concentração de sorvente de 8 g L<sup>-1</sup>, onde foi obtido 98,6% de remoção de Cr(VI). A maior remoção para o sólido R2 foi de 98,8%, obtida utilizando-se: pH 2, 50 min de ensaio e concentração de sorvente de 10 g L<sup>-1</sup>. Comparando com o limite previsto pela legislação brasileira CONAMA 430 para despejos industriais as concentrações finais de cromo hexavalente em solução ficaram abaixo do valor máximo estabelecido (0,1 mg L<sup>-1</sup>). A partir destas condições encontradas, foram construídas isotermas de equilíbrio e os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais. Para o sólido R1, os modelos de Langmuir e Sips demonstraram um bom ajuste, apresentando valores de R<sup>2</sup> de 0,897 e 0,907 respectivamente. Já para o sólido R2, o modelo de Sips foi o que melhor representou os dados experimentais, com um R<sup>2</sup> de 0,954. Os resultados encontrados indicam que o rejeito de carvão de Moatize pode ser utilizado para o tratamento de águas contaminadas com cromo hexavalente.

**Palavras-chave:** contaminação, cromo, rejeito, carvão, sorção, Moatize.

## ABSTRACT

One of the main consequences of coal mining and beneficiation process is the large production of waste and by-products. These materials return to the mines generating significant negative impacts to the environment. One of the possible applications for the coal wastes is in the wastewater treatments, where it can be used as a sorbent. Amongst the main water pollutants, heavy metals stand out, especially hexavalent chromium, due to its carcinogenic and mutagenic effects, being highly prejudicial to the living organisms. In this context, the objective of this study is to use coal beneficiation waste from Moatize (Mozambique) as a sorbent to remove hexavalent chromium from aqueous solution. Coal waste was utilized in two different particle sizes: between 0.7 and 1.5 mm and smaller than 0.074 mm. These solids were characterized for their specific weight, bulk density, superficial area (BET), pore volume and diameter (BJH), point of zero charge, chemical composition (XRF) and mineral composition (XRD). Experiments were conducted to determinate the best sorption conditions, where the operating parameters investigated were: solution pH, contact time and sorbent concentration. The best conditions for Cr(VI) sorption onto R1 were: pH 2, 10 h and 8 g L<sup>-1</sup> of sorbent concentration, where 98.6% removal was obtained. Cr(VI) maximum removal onto R2 of 98.8% was achieved at pH 2, 50 min and 10 g L<sup>-1</sup> of sorbent concentration. Comparing with the limit permitted by Brazilian legislation, CONAMA 430, for industrial wastewaters, the final Cr(VI) concentration in water were below the maximum established by law (0.1 mg L<sup>-1</sup>). From these results, equilibrium isotherms were build and the mathematical models of Langmuir, Freundlich and Sips were fitted to the experimental data. For the R1 sorbent, Langmuir and Sips models fitted better the experiments, with R<sup>2</sup> values of 0.897 and 0.907, respectively. Sips model described better the experimental data when the R2 sorbent was used, with a R<sup>2</sup> of 0.954. Results showed that Moatize's coal waste can be utilized for hexavalent chromium wastewater treatment.

**Keywords:** contamination, chromium, coal waste, sorption

## SUMÁRIO

LISTA DE IMAGENS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 OBJETIVOS.....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1 CARVÃO MINERAL.....	15
2.2 REJEITOS DE CARVÃO .....	18
2.2.1 Drenagem ácida de mina .....	20
2.4 APROVEITAMENTO DO REJEITO DO CARVÃO.....	22
2.5 SORÇÃO .....	26
2.5.1 Isotermas.....	29
<b>2.5.3.1 Isoterma de Langmuir .....</b>	<b>32</b>
<b>2.5.3.2 Isoterma de Freundlich .....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.3.3 Isoterma de Sips .....</b>	<b>34</b>
2.6 METAIS PESADOS .....	35
2.7 CROMO.....	37
2.7.1 Cromo hexavalente .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1 MATERIAIS .....	46
3.1.1 Sólido sorvente.....	46
3.1.2 Reagentes .....	46
3.1.3 Equipamentos .....	46
3.2 MÉTODOS.....	46
3.2.1 Caracterização do sólido sorvente .....	47
<b>3.2.1.1 Distribuição granulométrica .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1.2 Densidade aparente.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1.3 Massa específica .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.1.4 Área superficial, fluorescência de raios X, porosidade e diâmetro dos poros .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.1.5 Difração de raios X .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.1.6 Ponto de carga zero.....</b>	<b>49</b>

3.2.2	Preparação da solução sintética de cromo .....	49
3.2.3	Experimentos de sorção.....	49
<b>3.2.3.1</b>	<b>Estudo da influência do pH.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.3.2</b>	<b>Estudo da influência de tempo de residência .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.3.3</b>	<b>Estudo da influência da concentração de sorvente .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.3.4</b>	<b>Isotermas.....</b>	<b>50</b>
3.2.4	Determinação da concentração de cromo hexavalente .....	51
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO .....	53
4.1.1	Distribuição granulométrica .....	53
4.1.2	Densidade aparente e massa específica .....	54
4.1.3	Área superficial, porosidade e diâmetro dos poros .....	55
4.1.4	Ponto de carga zero .....	56
4.1.5	Fluorescência de raios X e Difração de raios X.....	57
4.2	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO.....	59
4.2.1	Determinação do pH .....	59
4.2.2	Determinação do tempo de residência.....	62
4.2.3	Determinação da concentração de sorvente .....	64
4.2.4	Isotermas de equilíbrio .....	66
4.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>



## LISTA DE IMAGENS

<b>Figura 2.1:</b> Projeção da geração de energia elétrica no mundo até 2030.....	16
<b>Figura 2.2:</b> Distribuição de reservas comprovadas de carvão mineral em 1996, 2006 e 2016.....	17
<b>Figura 2.3:</b> Consumo de carvão mineral por região ao longo dos anos.....	18
<b>Figura 2.4:</b> Processo de sorção (absorção e adsorção) e suas nomenclaturas.....	26
<b>Figura 2.5:</b> Classificação de isoterms segundo IUPAC (1985).....	30
<b>Figura 2.6:</b> Classificação de isoterms segundo Giles <i>et al.</i> (1960).....	32
<b>Figura 2.7:</b> Circulação de cromo em um ambiente poluído.....	39
<b>Figura 2.8:</b> Diagrama de especiação do Cr(VI) em função do pH e da concentração de cromo.....	41
<b>Figura 2.8:</b> Publicações de artigos sobre adsorção de Cr(VI) ao longo dos anos.....	44
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma das etapas da pesquisa.....	47
<b>Figura 3.2:</b> Curva de calibração para a quantificação de cromo hexavalente em solução aquosa por espectroscopia ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ).....	51
<b>Figura 4.1:</b> Distribuição granulométrica do sólido R1.....	53
<b>Figura 4.2:</b> Distribuição granulométrica do sólido R2.....	54
<b>Figura 4.3:</b> Diagrama $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus $\text{pH}_{\text{final}}$ para determinação do $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ do sólido R1.....	56
<b>Figura 4.4:</b> Diagrama $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus $\text{pH}_{\text{final}}$ para determinação do $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ do sólido R2.....	56
<b>Figura 4.5:</b> Análise de difração de raios X.....	58
<b>Figura 4.6:</b> Efeito da variação do pH na remoção percentual de Cr(VI) utilizando dois sólidos sorventes diferentes.....	60
<b>Figura 4.7:</b> Efeito da variação do tempo de ensaio na remoção percentual de Cr(VI) para o sólido R1.....	63
<b>Figura 4.8:</b> Efeito da variação do tempo de ensaio na remoção percentual de Cr(VI) para o sólido R2.....	63
<b>Figura 4.9:</b> Efeito da variação do tempo de ensaio na remoção percentual de Cr(VI) utilizando dois sólidos sorventes diferentes.....	65

<b>Figura 4.10:</b> Dados experimentais obtidos para as isotermas dos sorventes R1 e R2.....	67
<b>Figura 4.11:</b> Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips e os valores experimentais para a sorção de Cr(VI) no sólido R1.....	68
<b>Figura 4.12:</b> Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips e os valores experimentais para a sorção de Cr(VI) no sólido R2.....	69

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1:</b> Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.....	27
<b>Tabela 2.2:</b> Metais pesados em algumas indústrias importantes.....	35
<b>Tabela 2.3:</b> Efeitos à saúde gerados por diferentes metais pesados.....	36
<b>Tabela 2.4:</b> Limites permitidos de metais pesados na água potável por diferentes legislações.....	37
<b>Tabela 2.5:</b> Principais técnicas utilizadas para a remoção de cromo hexavalente da água.....	42
<b>Tabela 2.6:</b> Sólidos sorventes alternativos utilizados na remoção de Cr(VI).....	44
<b>Tabela 4.1:</b> Densidade aparente e massa específica dos sólidos R1 e R2.....	54
<b>Tabela 4.2:</b> Área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros dos sólidos R1 e R2 e de outros sólidos sorventes para comparação.....	55
<b>Tabela 4.3:</b> pH <sub>PCZ</sub> de outros sólidos sorventes alternativos encontrados na literatura.....	57
<b>Tabela 4.4:</b> Composição química dos sólidos R1 e R2 obtida por FRX.....	59
<b>Tabela 4.5:</b> pH de máxima adsorção de Cr(VI) utilizando sólidos sorventes alternativos.....	60
<b>Tabela 4.6:</b> Melhores condições para a adsorção de Cr(VI) em diferentes sólidos sorventes.....	66
<b>Tabela 4.7:</b> Parâmetros das isotermas analisadas para a sorção de Cr(VI) nos sólidos R1 e R2.....	69
<b>Tabela 4.8:</b> Modelos de isotermas que melhor representaram a sorção de Cr(VI) em diferentes sólidos sorventes e sua máxima capacidade de sorção ( $q_{máx}$ ).....	71

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr(III). Cromo trivalente

Cr(IV). Cromo hexavalente

DAM. Drenagem ácida de mina

IUPAC. *International Union of Pure and Applied Chemistry*

R1. Rejeito do carvão com maior granulometria (entre 0,7 e 1,5 mm)

R2. Rejeito do carvão com menor granulometria (menor que 0,074 mm)

ROM. *Run of mine*

WHO. *World Health Organization*

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional e tecnológico, a demanda energética mundial tem aumentado significativamente. O carvão mineral foi um dos primeiros combustíveis fósseis utilizados e ainda é considerado uma das fontes de energias mais importantes. Em 2016, foi responsável pela geração de mais de 40% da energia elétrica mundial e este número está projetado para crescer a 46% até 2030 (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016).

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

Apesar de essencial para diversas atividades humanas, o processo de mineração e beneficiamento do carvão causa impactos significativos nos ecossistemas terrestre e aquático. Um dos problemas mais relevantes envolvendo esses processos é a grande quantidade de subprodutos e rejeitos produzidos após a parte desejada do carvão ter sido extraída. Para cada tonelada de carvão bruto processado, cerca de 65% de rejeitos são produzidos, e, devido à evolução tecnológica dos processos de mineração e a busca por minerais de melhor qualidade, esse volume tende a aumentar (BELL e DONNELLY, 2006).

Os rejeitos do beneficiamento do carvão são frequentemente depositados de forma inadequada, próximo as áreas de mineração. Esses sólidos são compostos por diferentes espécies mineralógicas. Na presença de água e oxigênio, os minerais contendo enxofre, presentes nesses materiais, podem ser oxidados gerando a drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é caracterizada pelo seu baixo pH e alta concentração de metais dissolvidos, apresentando um sério risco de contaminação ao solo e às águas superficiais e subterrâneas. Devido a sua complexa e heterogênea composição e às grandes áreas envolvidas, o tratamento da DAM é complicado, tornando-se essencial a procura por meios de evitá-la ou minimizá-la.

Dentro deste contexto torna-se importante a busca por alternativas para o aproveitamento dos rejeitos do carvão. A reutilização destes materiais possibilita

encontrar uma finalidade para um sólido que seria descartado, diminuindo seus efeitos negativos no meio ambiente. Uma das possíveis aplicações para os rejeitos é no tratamento de águas contaminadas, onde podem ser utilizados como sólidos sorventes (LU e DO, 1994; FÉRIS, 2001; ILLI, 2016).

Um dos principais poluentes dos meios hídricos são os metais pesados devido a sua alta toxicidade, abundância e tendência a persistir e acumular. A liberação destes metais para o meio ambiente é causada, principalmente, através de efluentes industriais. Dentre os metais pesados destaca-se o cromo, por ser um dos mais tóxicos e amplamente utilizados em diversas indústrias, sendo 80% aplicado em metalúrgicas e processos de galvanoplastia (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016).

Diversas técnicas já foram propostas para solucionar o problema da contaminação do cromo em água. Entre elas destaca-se a sorção devido sua flexibilidade de dimensionamento e operação e por ser reconhecida como técnica eficiente e econômica para o tratamento de águas contaminadas com metais pesados (FU e WANG, 2011).

## 1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência de remoção de cromo hexavalente da água utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão de Moatize (Moçambique) como sólido sorvente em duas granulometrias diferentes. Os objetivos específicos do trabalho constituem-se em:

- i. avaliar as características do rejeito do beneficiamento do carvão para aplicação do mesmo como sólido sorvente;
- ii. estudar a influência dos parâmetros do processo de sorção (pH, tempo de residência e concentração de sorvente), determinando as condições mais favoráveis para o processo;
- iii. compreender a interação sorvato-sorvente através da construção de isotermas de equilíbrio, ajustando os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão apresentados os conceitos necessários para uma melhor compreensão do trabalho. Primeiramente será abordado um breve embasamento sobre carvão mineral, seguido de uma revisão sobre os rejeitos da mineração do carvão. Em seguida serão apresentadas algumas alternativas para a utilização desses rejeitos, focando na técnica de sorção e nos seus fundamentos. Por fim, será apresentada uma revisão sobre metais pesados com ênfase no cromo, os principais problemas ambientais decorrentes da contaminação de cromo hexavalente na água e as principais técnicas para sua remoção.

### 2.1 CARVÃO MINERAL

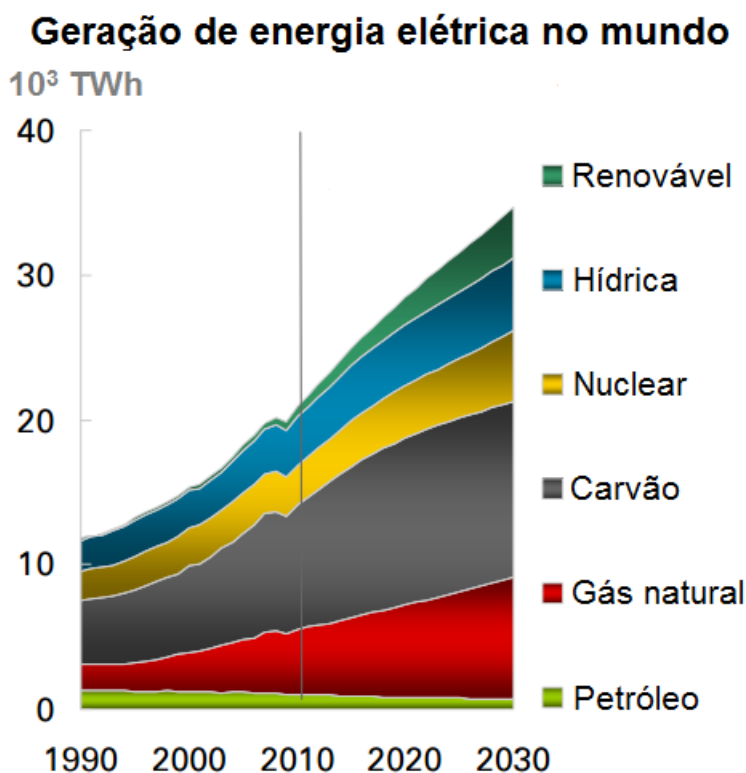
O carvão mineral é uma rocha sedimentar, formada de restos vegetais soterrados e sujeitos a alta temperatura e pressão. É predominantemente composto de carbono, com a presença de hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio e traços de outros elementos. É um material complexo composto de elementos orgânicos e inorgânicos e possui tipicamente de 85 a 95% de matéria orgânica em peso.

Carvão é o combustível fóssil com o histórico mais antigo, seu primeiro uso data de 3000 a.c. na China. Foi usado na geração de vapor para movimentar máquinas, tornando-se o combustível que lançou a primeira revolução industrial na Europa e nos Estados Unidos. As contínuas melhorias na tecnologia de mineração possibilitaram reduzir seu custo, tornar o processo mais seguro e mais produtivo. A mineração de carvão, entretanto, sempre foi uma ocupação perigosa, e é responsável por alguns dos piores desastres industriais (CLEVELAND e MORRIS, 2013).

Como fonte de matéria-prima, esse material tem um papel fundamental na geração de mais de 40% da eletricidade no mundo. O processo de combustão do carvão vem sendo continuamente melhorado, com novos projetos de plantas e novas tecnologias de combustão que permitem que mais eletricidade seja gerada com uma menor quantidade de carvão, melhorando a eficiência do processo e diminuindo as emissões de CO<sub>2</sub>. Aproximadamente 1% de melhora na eficiência de combustão, resulta em uma redução de 2 a 3% nas emissões de CO<sub>2</sub> (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016).

O carvão mineral é também muito utilizado para a geração de calor em processos industriais, sendo usado na produção de mais de 70% do aço mundial (WORLD COAL ASSOCIATION, 2016). Além de gerar energia e calor, diferentes tipos de carvão têm recebido outra aplicação, no controle e tratamento de poluição. Isso ocorre pois além de ser abundante e barato, o carvão possui características específicas que o tornam muito eficiente em processos de remoção de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos (SIMATE *et al.*, 2016).

Segundo a World Coal Association (2016), o carvão provavelmente continuará sendo, pelas próximas décadas, o combustível para geração de energia mais barato em muitos países em desenvolvimento e industrializados. Segundo a BP (2013), atualmente, as usinas termelétricas, fornecem 41% da eletricidade global e, até 2030, este número está projetado para crescer até 46% como mostra a Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Projeção da geração de energia elétrica no mundo até 2030.

Fonte: BP, 2013

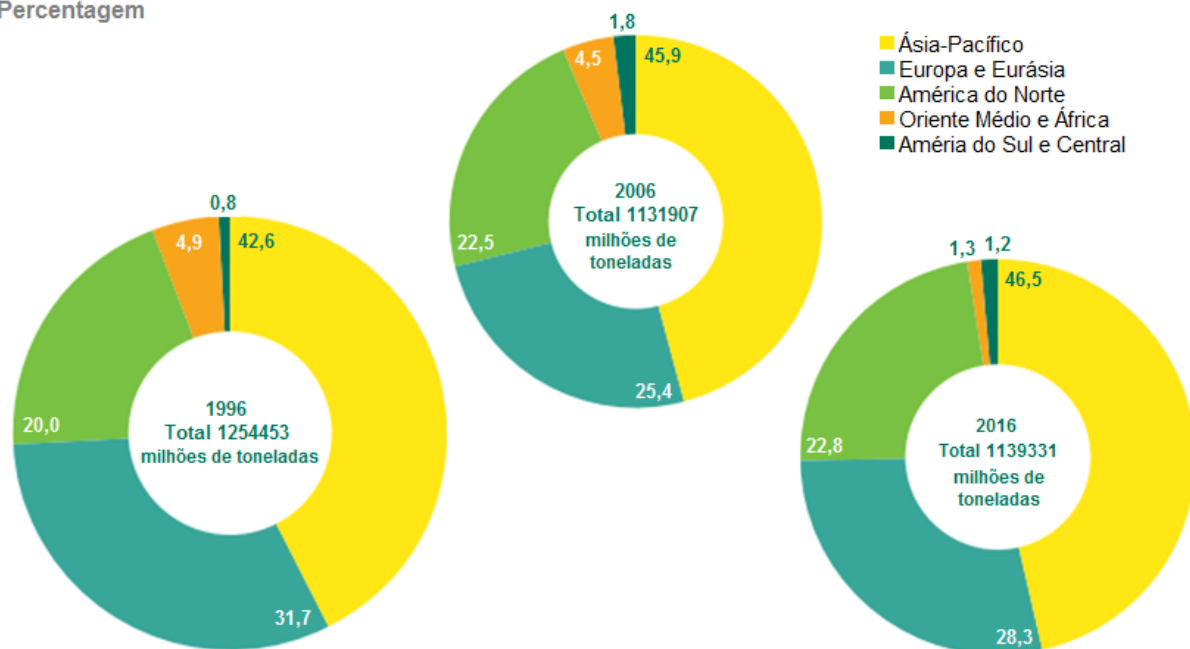
Apesar do consumo de carvão estar constantemente aumentando, as reservas de carvão têm se mantido constantes entre 2006 e 2016, como mostra a Figura 2.2. Isso é resultado da descoberta de novas minas e do aumento na tecnologia



de mineração que resulta em uma melhor eficiência de extração e no processamento de minas mais complexas.

### Distribuição de reservas comprovadas de carvão em 1996, 2006 e 2016

Porcentagem



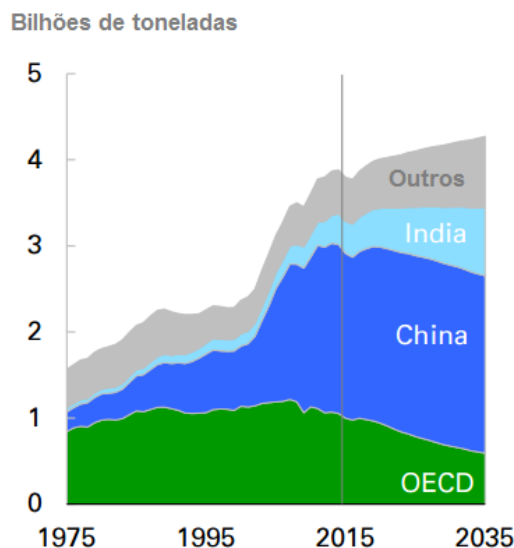
**Figura 2.2:** Distribuição de reservas comprovadas de carvão mineral em 1996, 2006 e 2016.

**Fonte:** BP, 2017.

Em 2010, Lior (2010) publicou um relatório sobre o desenvolvimento energético mundial. Nesse estudo é apresentada a razão reservas/produção para o carvão (120), para o petróleo (40) e para o gás natural (60). Segundo esses números, as reservas de petróleo e gás acabariam até o final desse século, e as de carvão até o final do próximo. Para o autor, o maior desafio será a crescente demanda por eletricidade, que nas próximas duas décadas irá requisitar a instalação de geradoras de eletricidade na mesma quantidade instalada durante todo o século 20.

Devido ao seu recente e acelerado desenvolvimento econômico, a China se tornou o maior consumidor e produtor de carvão no mundo, introduzindo uma nova termoelétrica de 1000MW por semana e ultrapassando os Estados Unidos como maior emissor de CO<sub>2</sub> (HAIBIN e ZHENLING, 2010). Na Figura 2.3 é possível perceber o crescimento acelerado do consumo de carvão na China nas últimas décadas.

## Consumo de carvão por região



**Figura 2.3:** Consumo de carvão mineral por região ao longo dos anos.  
**Fonte:** BP, 2016.

Apesar de essencial para diversas atividades humanas, os efeitos da produção de carvão são geralmente danosos. A atividade de mineração pode gerar impactos significativos e irreversíveis no meio ambiente, entre eles: mudanças no sistema hidro geológico, contaminação do solo e reservatórios de água, poluição da atmosfera e redução da biodiversidade. Por isso, estudos e análises desse processo são de extrema importância para avaliar e controlar seus impactos.

## 2.2 REJEITOS DE CARVÃO

Uma das principais consequências dos processos de mineração e beneficiamento do carvão é a elevada produção de rejeitos e subprodutos. O carvão bruto, extraído diretamente da mina é denominado *Run Of Mine* (ROM). Logo após sua extração, esse minério é submetido a um processo de tratamento chamado beneficiamento a fim de reduzir sua matéria inerte (incombustível) e suas impurezas. Esse processo de separação melhora a qualidade do carvão e seu rendimento na queima, entretanto, produz uma enorme quantidade de rejeitos sólidos.

Para cada tonelada de carvão *Run Of Mine* (ROM), processado, cerca de 65% de rejeitos são produzidos. De fato, os rejeitos de mineração representam a maior proporção de rejeitos gerados por processos industriais, bilhões de toneladas sendo

produzidas anualmente (BELL e DONNELLY, 2006). Além disso, devido à constante evolução tecnológica, ao aumento da demanda de energia, à procura de materiais com maior qualidade e à mineração de minas mais complexas, o volume de rejeitos produzidos tem aumentado ano a ano.

Esses rejeitos são frequentemente depositados de forma inadequada e sem tratamento próximo as áreas de mineração. Segundo Alekseenko *et al.* (2017), esses depósitos inapropriados desencadeiam diversos efeitos negativos ao meio ambiente, como:

- deterioração da qualidade de águas superficiais e subterrâneas;
- contaminação de solos e, conseqüentemente da vegetação nesses locais;
- alteração visual na paisagem e nas características da área em que se encontram;
- redução da biodiversidade;
- poluição do ar, gerando problemas a saúde.

Mesmo quando os rejeitos são encaminhados a locais apropriados para seu descarte, o número de acidentes e falhas nesses procedimentos são comuns (BIRD *et al.*, 2008). Nesses casos o impacto é ainda maior pois volumes muito grandes de sedimentos e águas contaminadas são liberados rapidamente para o meio ambiente.

Outro grande problema causado pelos rejeitos do carvão é a possibilidade de ocorrer sua combustão espontânea. Esse fenômeno é comum mesmo nos dias atuais, porém sua existência e seus efeitos não são de conhecimento geral (CIVEIRA *et al.*, 2016). Segundo Stracher e Taylor (2004), os incêndios nas minas de carvão podem ocorrer através de:

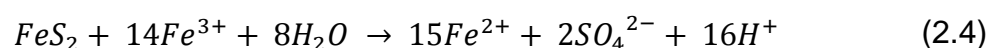
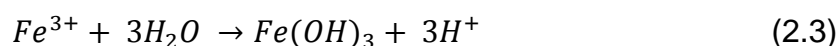
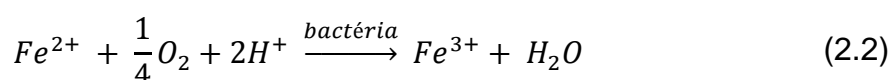
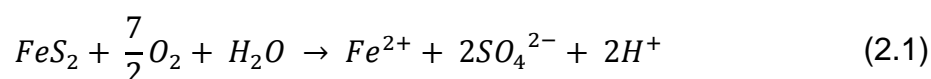
- (1) atividades relacionadas a mineração como corte, soldagem, utilização de explosivos, atividades envolvendo eletricidade e fumo;
- (2) ações da natureza como relâmpagos ou transmissão de outros incêndios provenientes de florestas ou queima de lixo;
- (3) combustão espontânea dos rejeitos do carvão através da reação de oxidação exotérmica catalisada por oxigênio.

Esses incêndios, além de destruírem recursos energéticos, poluem o ar e a água, podendo expor humanos e animais a gases tóxicos e material particulado (O'KEEFE *et al.*, 2010). Para Civeira *et al.* (2016), os incêndios causados por rejeitos de carvão cresceram em proporções que compelem governos, pesquisadores e indústrias a unir forças para desenvolver métodos, políticas e leis para um controle efetivo desse problema.

### 2.2.1 Drenagem ácida de mina

A drenagem ácida de mina (DAM) é o resultado da oxidação natural dos minerais contendo enxofre presentes nos rejeitos do carvão quando estes entram em contato com água e oxigênio. Nessa reação de oxidação, a drenagem possui um baixo pH e alta concentração de sulfatos, capaz de dissolver os metais pesados presentes nesses materiais. A drenagem ácida de mina pode iniciar sua formação a partir do início das operações de mineração e continuar após séculos depois da mina ter sido desativada.

Singer e Stumm (1970) descreverem o mecanismo de reação da DAM, como mostram as Equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 abaixo:



A DAM representa um risco ao meio ambiente, principalmente no que se refere à contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas, uma vez que sua influência pode se espalhar por grandes áreas e persistir por um longo período de tempo. A elevada concentração de metais pesados, como Fe, Hg, As, Pb, Zn, Cd, tem um efeito adverso para todos os seres vivos, uma vez que essas substâncias são

tóxicas e se acumulam nos organismos. Para humanos, a ingestão desses metais pode causar problemas alérgicos, uma vez que esses elementos entram no organismo e podem formar compostos complexos tóxicos gerando efeitos prejudiciais às funções biológicas

O aumento da concentração de metais em fontes de água pelo contato com rejeitos de carvão já foi reportado em diversos estudos (EVANS, 1991; HUDSON-EDWARDS *et al.*, 2001; MOUNIA *et al.*, 2013; VU *et al.*, 2017). Segundo Chon e Hwang (2000), as 41 minas de carvão presentes na Coréia são responsáveis pela formação de mais de 141.000 m<sup>3</sup> de drenagem ácida de mina por dia.

Qureshi, Maurice e Öhlander (2016) estudaram os rejeitos de uma mina de carvão no Paquistão e alertaram para o seu grande potencial de geração de DAM que seria capaz de contaminar correntes de água, as deixando fora dos padrões de água potável propostos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011). Alguns dos principais elementos e as máximas concentrações encontradas nas suas drenagens, comparadas ao permitido pela legislação, foram: 327 µg L<sup>-1</sup> de cádmio (WHO - 3 µg L<sup>-1</sup>), 26 mg L<sup>-1</sup> de cobre (WHO – 2 mg L<sup>-1</sup>), 57 mg L<sup>-1</sup> de níquel (WHO – 70 µg L<sup>-1</sup>), 130 µg L<sup>-1</sup> de chumbo (WHO – 10 µg L<sup>-1</sup>), 6,5 mg L<sup>-1</sup> de cromo (WHO – 50 µg L<sup>-1</sup>).

Em consequência da larga escala de impactos e seu severo efeito potencial, os processos envolvendo a geração de DAM, os problemas associados a ela e potenciais soluções tem sido intensamente estudadas. O tratamento da DAM é complicado devido a sua composição complexa e heterogênea, às grandes áreas envolvidas e às características geológicas dos terrenos de mineração (LEFTICARIU *et al.*, 2015).

Mesmo quando esses rejeitos são encaminhados a depósitos apropriados, a administração incorreta desses locais também pode ocasionar problemas ao meio ambiente. Em 2000, ocorreu um acidente na Romênia onde 100.000 km<sup>3</sup> de efluente líquido rico em metais vazaram para dois rios próximos. O acidente ocorreu devido à erosão dos depósitos de rejeitos de carvão e a falta de manutenção de sua estação de tratamento (PHILLIPS, 2012).

A maior parte das técnicas utilizadas para tratamento da DAM são inadequadas ou possuem um custo elevado. Métodos físicos como a colocação de uma cobertura sobre os depósitos possuem grandes limitações devido a sua baixa eficiência, alto custo e geração de contaminações secundárias (WANG *et al.*, 2017). Outra técnica muito comum é a utilização de calcário, porém essa técnica possui

algumas desvantagens: é um método menos efetivo em soluções contendo altas concentrações de ferro e seu efeito tampão dificulta a elevação do pH acima de 5 (DUTTA *et al.*, 2017).

A restauração das áreas de mineração utilizando fitoestabilização tem sido bastante estudada recentemente (GIL-LOAIZA *et al.*, 2016; CAO e LIU, 2015). Essa técnica utiliza plantas como agentes de purificação para áreas contaminadas, pois estas diminuem os processos de erosão. Entretanto, devido as condições ácidas do solo, é necessário o uso de aditivos como compósitos, fertilizantes ou calcário que encarecem e dificultam o processo. O transporte desses aditivos também se torna um empecilho, uma vez que as minas geralmente se encontram em lugares afastados.

Choudhury *et al.* (2017) estudaram o efeito da DAM, causada por uma grande mina na Índia. Foram avaliados os impactos nas propriedades dos solos de plantação de arroz e também na produtividade de arroz da região. Os resultados do estudo mostraram que nas regiões afetadas, a DAM acidificou o solo, o contaminou com metais pesados como ferro (aumentou de 84 para 260 mg kg<sup>-1</sup>), manganês (aumentou de 7,2 para 13,5 mg kg<sup>-1</sup>) e cobre (aumentou de 0,4 para 0,7 mg kg<sup>-1</sup>). A drenagem afetou negativamente as concentrações de potássio (reduziu de 210 para 77 kg ha<sup>-1</sup>) e zinco (reduziu de 0,54 para 0,19 mg kg<sup>-1</sup>), nutrientes essenciais para a agricultura. Essas mudanças causaram impacto diretamente na produção de arroz que passou de 3,2 t ha<sup>-1</sup> para 1,2 t ha<sup>-1</sup> nas terras afetadas pela drenagem.

Neste contexto, é de extrema importância estudar alternativas para o aproveitamento ou minimização desses rejeitos com o objetivo de reduzir seus impactos no meio ambiente.

## 2.4 APROVEITAMENTO DO REJEITO DO CARVÃO

No processo de mineração do carvão, o maior impacto está relacionado aos depósitos de rejeitos. A reciclagem desses materiais evitaria esses impactos negativos, tornando um material que seria descartado em uma matéria prima para outro processo. Dar uma finalidade para esses resíduos industriais é uma das prioridades quando o assunto é sustentabilidade, busca por tecnologias mais limpas e o cuidado com o meio ambiente. Esse pensamento está diretamente alinhado ao conceito de economia renovável, baseada no princípio dos 3Rs: reduzir, reutilizar e reciclar, atentando não só ao produto final, mas ao processo como um todo: tudo que

é utilizado e sub produzido (HAIBIN e ZHENLING, 2010). Apesar de poucos, existem estudos que buscam o aproveitamento dos rejeitos de carvão.

A utilização de rejeitos da mineração do carvão na produção de tijolos já é realizada em escala industrial na China (FAN, ZHANG e WANG, 2014) e na Polônia (STOLECKI, 2003), que produzem anualmente 160 e 20 milhões de tijolos respectivamente. Na produção desses materiais, a taxa de substituição da argila natural por rejeitos é um fator muito importante. Proporções muito altas de rejeitos, acima de 45%, podem aumentar a porosidade desses tijolos, aumentando sua taxa de absorção de água o que diminui sua durabilidade (LAFHAJ *et al.*, 2008). Por isso, Taha *et al.* (2017) estudaram o tratamento térmico (a 1020 °C) desses rejeitos, que modificou a estrutura cristalina dos sólidos, possibilitando um aumento na proporção de rejeitos nos tijolos, chegando a tijolos feitos 100% de rejeitos com qualidade até superior ao tijolo de referência.

Modarres e Rahmanzadeh (2014) utilizaram o rejeito de carvão em pó na mistura de asfalto. Foram testadas misturas com diferentes proporções rejeito/calcário. Após processados, foram realizados testes de estabilidade, resistência a tensão e resiliência e os resultados mostraram que o asfalto contendo 50% de rejeitos e 50% de calcário possuía a maior estabilidade e resiliência, melhor até do que o asfalto referência (mistura contendo somente calcário).

Zheng *et al.* (2017) estudaram o potencial do rejeito de carvão para a produção de metano. Para os autores, três características principais tornaram esses rejeitos atrativos: sua abundância, acessibilidade e grande área superficial que facilita o ataque dos micro-organismos para a produção do biometano. A eficiência do processo, entretanto, não foi satisfatória ( $\sim 0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{ton}^{-1}$  rejeito) e, segundo os autores, mais estudos devem ser realizados para melhorar sua viabilidade e tornar o processo comercialmente atrativo.

Vigânico *et al.* (2011) estudaram a produção de sulfato ferroso heptahidratado a partir da pirita presente nos rejeitos de carvão através de uma rota biohidrometalúrgica/UV. Sulfato ferroso é muito utilizado no controle de anemia tanto em humanos quanto em animais e também como reagente no tratamento de águas contaminadas, como no processo de Fenton. Ao final do estudo foi concluído que é possível produzir sulfato ferroso de nível comercial a partir de rejeitos do carvão, minimizando assim seus impactos ambientais.

O objetivo do estudo de Guo *et al.* (2016) foi analisar a influência da ativação do rejeito do carvão utilizado como alternativa à bauxita na produção de alumina. Como esses rejeitos possuem de 15 a 40% de alumina ( $Al_2O_3$ ), se tornaram uma fonte atraente para sua extração. A ativação física do rejeito por trituração modificou o tamanho das partículas, sua densidade e a área superficial do sólido. Essas mudanças resultaram em uma melhora significativa na extração de alumina, que passou de 17% para 70% após o processo.

O rejeito também já foi utilizado na produção de cimento quando misturado à água e um material ligante (WU *et al.*, 2017; WU, ZHANG e WANG, 2016). Essa mistura é geralmente utilizada nas áreas de mineração subterrâneas como preenchimento para dar suporte ao solo. Ercikdi *et al.* (2009) analisaram diferentes fatores que afetam a mistura do cimento: tipo de ligante utilizado, quantidade de ligante e a razão água/cimento utilizada na mistura. Para cada cimento produzido foi avaliada sua resistência e durabilidade. Cimentos com uma maior dosagem de ligante (>5 wt.%) e uma menor quantidade de água obtiveram os melhores resultados, uma vez que quanto mais compacta, mais estável é a mistura.

Os rejeitos da mineração do carvão também têm sido estudados como possíveis sólidos sorventes para tratamento de correntes, líquidas ou gasosas, contaminadas. Jabłońska *et al.* (2017) analisaram as propriedades do rejeito de carvão de uma mina na Polônia. Nesse estudo os autores constataram que devido a sua estrutura principalmente mesoporosa, esses sólidos têm potencial para serem utilizados como adsorventes alternativos.

#### 2.4.1 Rejeito do carvão como sólido sorvente

A possibilidade de utilizar o rejeito do carvão como sólido sorvente é muito interessante pois utiliza um material, que causaria uma séria de impactos ambientais, para auxiliar no tratamento de águas contaminadas. Essa alternativa atribui a esses rejeitos uma função importante, contribuindo no tratamento de correntes líquidas ou gasosas, preparando-as para seu uso ou para seu descarte adequado. Esses materiais por serem resíduos industriais existem em abundância e, dependendo dos custos de processamento, teriam um custo cessível.



Apesar de recente, quando comparado ao tempo em que o carvão é minerado, alguns trabalhos já avaliaram a aplicação dos rejeitos do carvão no processo de sorção. O detalhamento do processo de sorção será abordado no item 2.5.

Lu e Do (1994) utilizaram o rejeito de carvão para a produção de um sólido sorvente aplicando diferentes técnicas para sua ativação. A estrutura do material preparado foi analisada e o mesmo foi utilizado para adsorção de gases ácidos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ ) obtendo bons resultados. A eficiência de remoção foi de 1/4 a 1/3 da remoção geralmente obtida por carvões ativados comerciais.

Jabłońska e Siedlecka (2015) utilizaram rejeitos da mineração do carvão de duas minas diferentes para obter adsorventes mais acessíveis. Esses sólidos passaram por um processo de calcinação e posteriormente foram utilizados na adsorção de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  nas suas duas formas, calcinados e naturais. Para o níquel, a forma natural dos rejeitos obteve uma melhor remoção, já para o chumbo, foram as formas calcinadas que adsorveram melhor o metal. Para o cobre, um dos rejeitos adsorveu melhor na forma calcinada e o outro na forma natural. Em todos os casos foram obtidos bons resultados de remoção para esses metais (chegando a quase 100%), indicando que o rejeito do carvão possui boa capacidade de adsorção para metais.

Illi (2016) propôs o tratamento de águas contaminadas com íons nitrato pelo processo de adsorção empregando o rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente. O autor analisou a eficiência de remoção do nitrato utilizando o sólido em seu estado natural e o sólido modificado quimicamente. Também foi estudada a influência dos principais parâmetros no processo de sorção: pH, tempo de residência e concentração de sorvente. O rejeito modificado quimicamente obteve os melhores resultados, alcançando uma remoção de 90% nas melhores condições utilizadas.

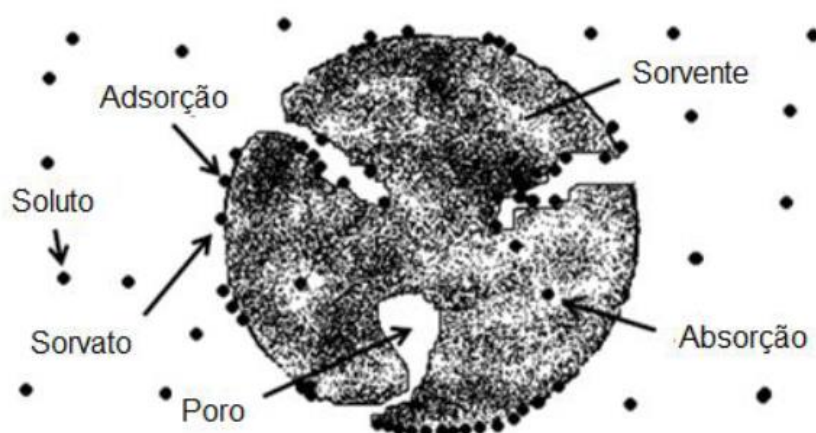
Féris (2001) caracterizou um subproduto do beneficiamento do carvão proveniente do Rio Grande do Sul e avaliou sua eficiência na remoção de poluentes metálicos ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  e  $\text{Ni}$ ) pelo processo de flotação por ar dissolvido de partículas sorventes. Esse processo envolve primeiramente a sorção do contaminante no sorvente e posteriormente a remoção desse sólido da água por flotação. O autor concluiu que os subprodutos do beneficiamento do carvão, devido a sua alta área superficial, disponibilidade e baixo custo, podem ser considerados uma ótima opção para a remoção dos contaminantes estudados. Esses, apresentam-se então, como bons sorventes, com um grande potencial de aplicação e vantagens econômicas.

A utilização do rejeito de carvão como sólido sorvente mostrou-se como uma opção para sua utilização abrindo diversas possibilidades para a remoção de outros contaminantes.

## 2.5 SORÇÃO

A demanda por uma água tratada de maior qualidade leva à busca por técnicas mais avançadas e eficazes na remoção de contaminantes mesmo em baixas concentrações. As técnicas envolvendo o fenômeno de sorção, devido a vantagens como facilidade de operação, baixo custo e capacidade de remover poluentes orgânicos e inorgânicos, tem sido muito estudada e utilizada (SIZMUR *et al.*, 2017; KARUNANITHI *et al.*, 2017; STARON, CHWASTOWSKI e BANACH, 2017; KAH *et al.*, 2017).

No processo de sorção ocorre a transferência de massa, de um ou mais componentes, de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida. Sorção é o termo genérico que abrange os fenômenos de absorção e de adsorção. Na absorção o componente que estava em fase fluida penetra no sólido, já na adsorção, esse componente adere na superfície do sólido. Na sorção, o sólido é chamado de sorvente, o componente que está na fase fluida é chamado de soluto e quando é sorvido na fase sólida passa a se chamar sorvato, como ilustra a Figura 2.4 abaixo.



**Figura 2.4:** Processo de sorção (absorção e adsorção) e suas nomenclaturas.  
**Fonte:** adaptada de MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG, 2007.

As moléculas de soluto podem ser atraídas para os sítios ativos na superfície do sorvente de duas formas: por ligações físicas caracterizando fisissorção e por ligações químicas, caracterizando a quimissorção. Na Tabela 2.1 podem ser observadas as principais diferenças entre esses dois mecanismos.

**Tabela 2.1:** Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>ADSORÇÃO QUÍMICA</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das espécies envolvidas
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma larga faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons embora a polarização do sorvato possa acontecer	A transferência de elétrons leva a formação de ligações entre o sorvato e a superfície do sorvente

**Fonte:** Adaptada de Ruthven, 1984.

A adsorção física envolve forças de van der Waals e interações eletrostáticas como polarização, dipolo e interação quadruplo (RUTHVEN, 1984). As moléculas de sorvato não ficam ligadas a um sítio específico na superfície do sorvente, as ligações formadas são de longo alcance, assim as moléculas podem se mover livremente e formar camadas sobrepostas. Como esse tipo de ligação também não ocorre a transferência de elétrons e o processo de adsorção é reversível.

Na quimissorção ocorre a formação de ligações químicas entre a superfície do sorvente e o sorvato. Nesse caso ocorre a transferência de elétrons e geralmente a adsorção é irreversível. Como o processo envolve altas energias de sorção, as ligações formadas são mais fortes e ocorrem em sítios específicos na superfície do sorvente, impossibilitando a formação de multicamada (RUTHVEN, 1984).

Mungasavalli, Viraraghavan e Jin (2007) estudaram a sorção de cromo em uma biomassa do fungo *Aspergillus niger*. Segundo os autores, a grande variação nos

valores de entalpia na sorção de cromo mostram que o processo é altamente influenciado pela temperatura, caracterizando a ocorrência de quimissorção.

Lingamdinne *et al.* (2015) utilizaram a flor da *Lonicera japonica* como sólido sorvente para a adsorção de chumbo, cobre e cobalto. As isotermas obtidas através dos ensaios experimentais foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Langmuir obteve o melhor ajuste, sugerindo que o mecanismo predominante é a quimissorção, onde as ligações com o soluto ocorrem em sítios específicos e homoganeamente distribuídos na superfície do sólido.

Qi *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de cádmio em biochar proveniente de resíduos de madeira após passarem por um processo de combustão a 375°C. Os estudos de isoterma mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), comparando a Langmuir e Freundlich. Através do modelo de D-R obtém-se o parâmetro E (energia livre de adsorção  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), cuja magnitude indica o mecanismo de adsorção. No caso da adsorção de cádmio em biochar, o valor de E obtido foi de 17,6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indicando que o processo é governado pela quimissorção.

Existem diversos fatores que influenciam o processo de sorção, relacionados as características do sólido sorvente, do sorvato e também do sistema e da solução, e que afetam diretamente a eficiência do processo. Segundo Moreno-Castilla (2004), as principais características que influenciam o processo de sorção, são:

(1) Características do sorvato: tamanho da molécula, solubilidade e natureza dos grupos funcionais. O tamanho da molécula de sorvato determina a que poros do sorvente ela conseguirá ter acesso. A solubilidade do sorvato é importante pois determina as interações hidrofóbicas. A natureza dos grupos funcionais que determinam as interações do soluto no sistema, ou seja, sua afinidade com o solvente e o sorvente.

(2) Características da solução e do sistema: temperatura, pH e tempo de contato. A temperatura do sistema afeta principalmente a velocidade de adsorção. O pH influencia a carga superficial do sorvente e o grau de ionização do soluto, características que determinam as interações eletrostáticas entre sorvente-sorvato e soluto-soluto. Com o aumento do tempo de contato entre soluto e sorvente, diminui-se a disponibilidade de sítios ativos, reduzindo a taxa de sorção até alcançar o equilíbrio.

(3) Características do sorvente: área superficial, estrutura dos poros, química da superfície, tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Os sorventes com maior área superficial possuem maior área disponível para reações entre os sítios ativos e o sorvato, conseqüentemente, apresentam maiores índices de sorção. A estrutura dos poros também é um fator muito importante, pois somente poros com diâmetro maior do que o da molécula a ser adsorvida são acessíveis a essas moléculas para haver a sorção. A química da superfície está relacionada a presença de grupos funcionais específicos, assim como os do sorvato discutidos no item anterior, que determinam a afinidade com o sorvato e o tipo de interações entre sorvente e sorvato. O tamanho das partículas e a distribuição granulométrica estão diretamente ligados à área superficial e são fatores importantes a se levar em conta em termos de viabilidade técnica e econômica.

Na escolha de um sólido sorvente, as principais características desejadas em são: alta seletividade em relação ao contaminante a ser removido, baixo grau de processamento requerido, alta capacidade de sorção, abundância e baixo custo. Esses sólidos podem ser utilizados apenas uma vez ou podem ser regenerados e utilizados em vários ciclos, tornando o processo mais atrativo economicamente e ambientalmente (FÉRIS, 2001).

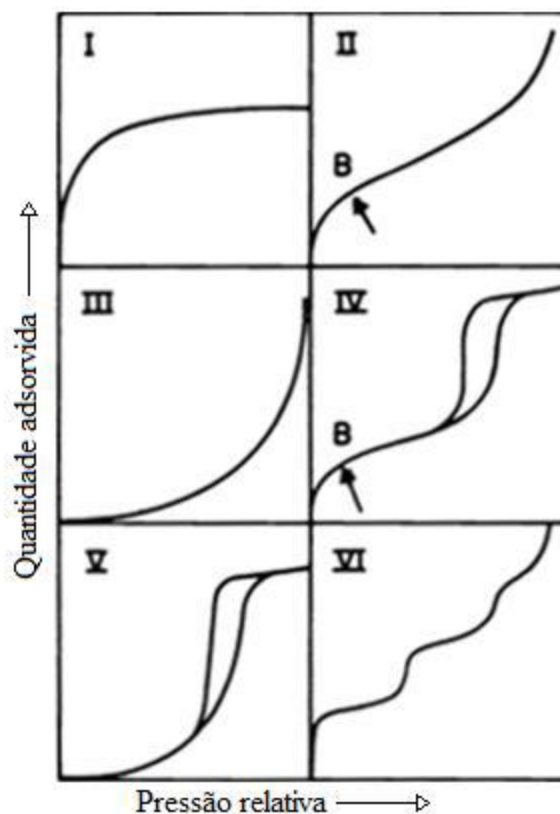
Os sólidos sorventes podem ser de origem natural ou sintética. Os sorventes comerciais mais utilizados são: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada. A busca por sólidos sorventes alternativos e acessíveis, entretanto, tem recebido muita atenção. Esses materiais são geralmente provenientes de resíduos e rejeitos industriais como, por exemplo, o rejeito do carvão.

### 2.5.1 Isotermas

O estudo das isotermas de sorção é muito importante pois descreve a interação sorvato-sorvente e permite avaliar a capacidade adsorção do sorvente estudado para determinada molécula. As isotermas representam graficamente a relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido ( $Q_e$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ]) e a sua concentração na fase fluida ( $C_e$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) a uma temperatura constante.

O formato das isotermas é um parâmetro importante pois pode fornecer informações essenciais do processo de sorção.

Segundo a IUPAC (1985) as isotermas de sorção podem ser divididas em seis grupos, como mostra a Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Classificação de isotermas segundo IUPAC (1985).  
**Fonte:** Adaptado de IUPAC (1985).

O tipo I é o mais encontrado e representa a isoterma de Langmuir. Essas isotermas apresentam um aumento rápido na quantidade adsorvida conforme aumenta-se a pressão, até que um patamar é alcançado quando a pressão tende a 1. É característica de sólidos que apresentam microporos e uma superfície externa relativamente pequena. É a isoterma obtida quando a adsorção é em monocamada, uma vez que a quantidade adsorvida é limitada pelo volume de microporos disponível, atingindo um valor constante quando todos foram preenchidos.

A isoterma do tipo II é característica de sorventes não porosos ou macroporosos. O ponto B, indicado no gráfico, marca o estágio onde a monocamada está completa e inicia-se a formação de multicamadas.

O tipo III indica uma sorção não favorável. Essas isotermas são esperadas quando a interação entre as moléculas de soluto é mais forte que a interação soluto-sorvente.

Na isoterma tipo IV é observado o fenômeno de histerese, no qual as curvas de sorção e dessorção não coincidem. A histerese está associada a condensação capilar nos mesoporos, em que há formação de um menisco côncavo. Essa isoterma apresenta, assim como o grupo II, o ponto B, que marca o estágio onde começa a formação das multicamadas.

O tipo V é semelhante ao tipo III, indicando uma sorção não favorável onde as interações entre o sorvente e o soluto são muito fracas. Essas isotermas, porém, são características de materiais porosos, apresentando também o fenômeno de histerese.

As isotermas do tipo VI são características de materiais não porosos com superfície uniforme. Os degraus apresentados no gráfico indicam a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma nova camada completa.

Giles *et al.* (1960) classificaram as isotermas em 4 classes principais de acordo com a inclinação inicial de cada uma.

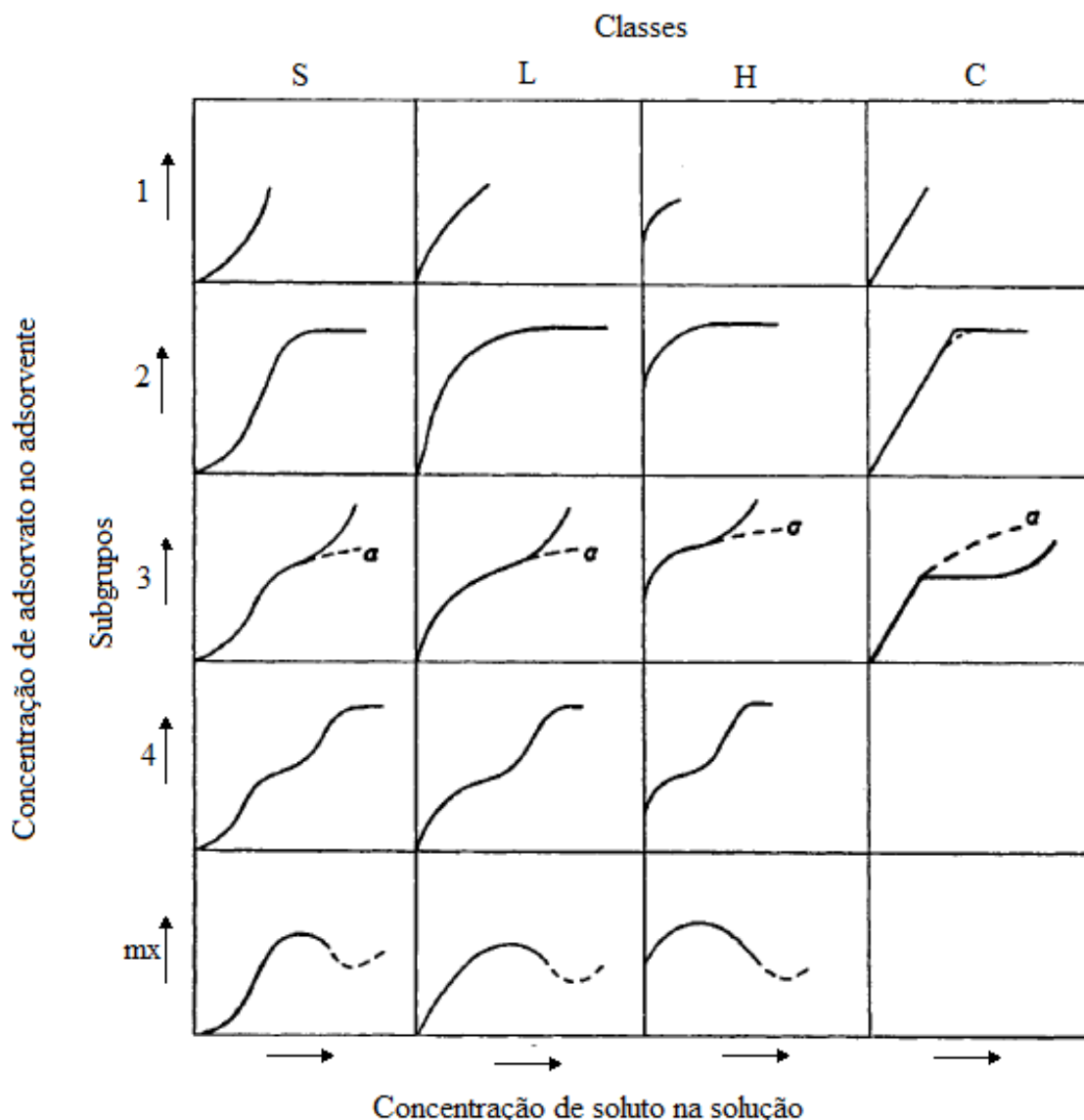
(1) Isoterma S (*Spherical*): indica que a adsorção inicial é baixa sugerindo que em baixas concentrações a interação entre soluto-solvente é mais forte que a interação sorvato-sorvente. A adsorção aumenta com o aumento das moléculas adsorvidas, ou seja, quanto mais sorvado adsorvido, mais fácil é a adsorção, caracterizando uma adsorção cooperativa (FURLAN, 2008).

(2) Isoterma L (*Langmuir*): indica que em baixas concentrações a interação entre soluto e sorvente é forte. Conforme a concentração de soluto em solução aumenta, diminui-se a disponibilidade de sítios ativos, diminuindo a adsorção até alcançar um valor constante.

(3) Isoterma H (*High affinity*): trata-se de um caso específico da isoterma L onde a superfície do sorvente possui uma alta afinidade pelo soluto que é quase completamente removido da solução.

(4) Isoterma C (*Constant partition*): são caracterizadas por uma inclinação constante até que um patamar horizontal é alcançado, indicando a máxima adsorção possível.

Dentro dessas classes, as isotermas foram ainda subdivididas em subgrupos pela forma da parte superior de suas curvas. As classes e subgrupos propostos por Giles *et al.* (1960) então apresentados na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Classificação de isotermas segundo Giles *et al.* (1960).

**Fonte:** Adaptado de Giles *et al.* (1960).

Diversos modelos são utilizados pra descrever matematicamente o processo de sorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são amplamente aceitos e facilmente linearizáveis.

### 2.5.3.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos teóricos mais simples e considera que a sorção é homogênea e ocorre em monocamada, onde:



- as moléculas de soluto são sorvidas por um número bem definido e finito de sítios ativos;
- todos os sítios ativos são energeticamente equivalentes;
- os sítios ativos são capazes de sorver apenas uma espécie por vez;
- não há interação entre as moléculas sorvidas em sítios vizinhos.

O modelo é representado pela Equação 2.5 e sua forma linearizada é representada pela Equação 2.6.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (2.6)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto sorvida no equilíbrio [mg g<sup>-1</sup>]

$q_{m\acute{a}x}$  = constante de capacidade máxima de sorção [mg g<sup>-1</sup>]

$K_L$  = constante de energia de sorção [L mg<sup>-1</sup>]

$C_e$  = concentração de soluto na solução no equilíbrio [mg L<sup>-1</sup>]

A isoterma de Langmuir, apesar de se ajustar bem a alguns dados experimentais, apresenta limitações principalmente em relação a heterogeneidade da superfície.

### 2.5.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi a primeira equação proposta conhecida para descrever casos não ideais. Esse modelo pode ser aplicado a superfícies heterogêneas, com sorção em múltiplas camadas e sítios com diferentes capacidades de sorção assumindo a existência de sítios ativos vizinhos, estando ocupados ou não. A isoterma de Freundlich, descrita pela Equação 2.8, supõe ainda que a sorção é um processo ilimitado, não havendo limite para a capacidade de sorção de um sólido, pois a quantidade de soluto sorvida tende ao infinito quando a sua concentração na solução aumenta (NOLL, 1992).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

Ao linearizarmos a Equação 2.8 obtemos a Equação 2.9.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.9)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto sorvida no equilíbrio [mg g<sup>-1</sup>]

$K_F$  = capacidade de sorção [(mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]

$n$  = parâmetro empírico adimensional

$C_e$  = concentração de soluto na solução no equilíbrio [mg L<sup>-1</sup>]

O expoente  $1/n$  é um parâmetro importante pois indica se a isoterma é favorável ( $0,1 < 1/n < 1$ ) ou desfavorável ( $1/n > 1$ ). Quando  $n=1$  a isoterma irá apresentar forma linear.

A isoterma de Freundlich, assim como a de Langmuir, apesar de essencial na compreensão do processo de sorção, possui limitações principalmente para concentrações muito altas por não prever a saturação do sorvente.

### 2.5.3.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips, representada pela Equação 2.10, é uma combinação dos modelos de Freundlich e de Langmuir. Em baixas concentrações de soluto a equação se reduz ao modelo de Freundlich e em altas concentrações se reduz ao modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^\gamma}{1 + K_S \cdot C_e^\gamma} \quad (2.10)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto sorvida no equilíbrio [mg g<sup>-1</sup>]

$q_{m\acute{a}x}$  = constante de capacidade máxima de sorção [mg g<sup>-1</sup>]

$K_S$  = constante de equilíbrio de Sips [(L mg<sup>-1</sup>)<sup>γ</sup>]

$\gamma$  = parâmetro empírico adimensional

$C_e$  = concentração de soluto na solução no equilíbrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

Por ser uma combinação de dois modelos, o modelo de Sips resolve algumas das limitações dos modelos anteriores. O parâmetro  $\gamma$  indica o grau de heterogeneidade da superfície do sólido sorvente, resolvendo a limitação de homogeneidade da isoterma de Langmuir. Quanto mais  $\gamma$  se aproxima da unidade, menos heterogênea é a superfície, ou seja, quando  $\gamma=1$  o modelo de Sips se reduz ao modelo de Langmuir.

Já a constante  $q_{\text{máx}}$  resolve a limitação do modelo de Freundlich ao indicar um limite máximo de sorção. Quando a concentração de soluto na solução ( $C_e$ ) ou a constante de equilíbrio de Sips ( $K_S$ ) se aproximam de 0, o termo  $K_S.C_e^\gamma$  se torna muito pequeno e o modelo de Sips se reduz ao modelo de Freundlich.

## 2.6 METAIS PESADOS

Os metais pesados são um dos mais importantes poluentes do sistema aquático pois apresentam alta toxicidade, abundância e tendência a persistir e acumular. A liberação desses metais para o meio ambiente, principalmente para o ecossistema aquático, é causada, em sua maioria, por efluentes industriais. As principais indústrias que utilizam metais pesados são apresentados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Metais pesados em algumas indústrias importantes.

Processo industrial	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Mn	Fe
Automobilístico	X	X	X		X			X		X
Refinamento de petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Papel	X	X	X	X		X		X		
Tecido								X		
Aço	X	X	X		X		X	X		X
Químicos orgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Químicos inorgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plástico										X
Couro								X		
Mineração		X		X	X	X	X		X	
Galvanoplastia			X	X	X			X		
Vidro							X			

**Fonte:** Adaptada de MOHAN e PITTMAN (2006).

Os metais pesados são o maior grupo de poluentes inorgânicos, capazes de contaminar grandes áreas devido sua presença em fertilizantes, pesticidas, efluentes industriais e domésticos. Por não serem biodegradáveis essas os metais pesados tendem a acumular nos tecidos dos organismos, aumentando sua concentração através da cadeia alimentar (BARRERA-DÍAZ, LUGO-LUGO e BILYEU, 2012). Embora alguns desses metais sejam essenciais a plantas e animais em baixas concentrações, em dosagens mais altas eles afetam negativamente a maioria dos seres vivos. A Tabela 2.3 apresenta os principais efeitos adversos a saúde humana causados por diferentes metais pesados.

**Tabela 2.3:** Efeitos à saúde gerados por diferentes metais pesados.

<b>Metal</b>	<b>Efeitos à saúde</b>
Níquel	Bronquite crônica, redução da função pulmonar, câncer de pulmão e de intestino
Chumbo	Carcinogênico, anemia, dores musculares e abdominais, problemas renais e aumento da pressão sanguínea
Zinco	Cólicas estomacais, irritação da pele, vômitos, náuseas, problemas respiratórios, anemia e febre
Cobre	Dores estomacais, dores de cabeça e irritação no nariz, boca e olhos
Cádmio	Carcinogênico, fibrose pulmonar, doenças pulmonares crônicas e dispneia
Mercúrio	Dores de cabeça, dores abdominais, diarreia, paralisia, inflamação da gengiva, perda dentária e perda de apetite
Arsênio	Carcinogênico, tumores no fígado, problemas gastrointestinais e diabetes
Cromo	Câncer nasal e de mama, danos ao fígado e aos rins, irritação nasal e da pele, ulceração, irritação e danos ao olhos
Manganês	Febre, fadiga muscular, impotência sexual e cegueira

**Fonte:** Adaptada de UDDIN (2017).

A preocupação com os efeitos da ingestão de água contaminada com metais pesados a saúde motivou a implementação de recomendações e leis limitando a concentração permitida desses metais em despejos industriais e em água potável. A Tabela 2.4 apresenta os limites permitidos para cada metal pesado na água potável em diferentes organizações de diversos países. No Brasil, os valores máximos permitidos para metais pesados foram estabelecidos pelo Ministério da Saúde através da portaria nº 2914 em 2011.

**Tabela 2.4:** Limites permitidos de metais pesados na água potável por diferentes legislações.

Limite permitido na água potável (mg L <sup>-1</sup> )								
Metal	IS 10500	WHO	USEPA	EU Standard	MEP, China	CDW, Canadá	HMRC, Austrália	MS 2914, Brasil
Níquel	0,020	0,020	0,100	0,020	0,000	-	0,020	0,070
Chumbo	0,010	0,010	0,015	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Zinco	5,000	3,000	5,000	-	-	5,000	-	5,000
Cobre	0,050	2,000	1,300	2,000	1,000	1,000	2,000	2,000
Cádmio	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,005
Mercúrio	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
Arsênio	0,010	0,010	0,010	0,010	0,050	0,010	0,010	0,010
Cromo	0,050	0,050	0,100	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
Manganês	0,100	0,500	0,050	0,050	-	0,050	-	0,100
Ferro	0,300	0,200	0,300	0,200	-	0,300	-	0,300

**Fonte:** Adaptada de UDDIN (2017).

## 2.7 CROMO

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos e, como observou-se na Tabela 2.2, é amplamente utilizado em diversos processos industriais, por isso ele será o foco desse trabalho.

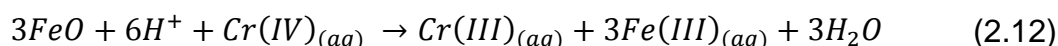
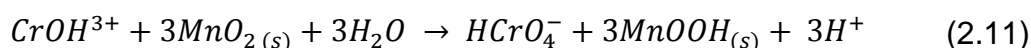
Cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, onde é encontrado associado a outros metais, principalmente ao ferro como chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e ao chumbo na forma de crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ). Sua descoberta e utilização, porém, são relativamente recentes (BARNHART, 1997). No final dos anos 1700, o mineral crocoíta foi descoberto na Sibéria e foi inicialmente usado como pigmento. Em 1797, o químico Louis Nicolas Vanquelin isolou o metal, aquecendo uma mistura de ácido crômico e carbono, que recebeu então o nome de cromo devido as diferentes cores de seus compostos (em grego “*chroma*” significa cor).

Aproximadamente 80% do cromo minerado mundialmente é aplicado na indústria metalúrgica, principalmente na produção de aço inoxidável. Segundo

Barnhart (1997), é o cromo que faz do aço inoxidável realmente inoxidável devido uma das suas propriedades mais importante: a resistência a corrosão. Esses processos industriais são a principal fonte de contaminação de cromo na água.

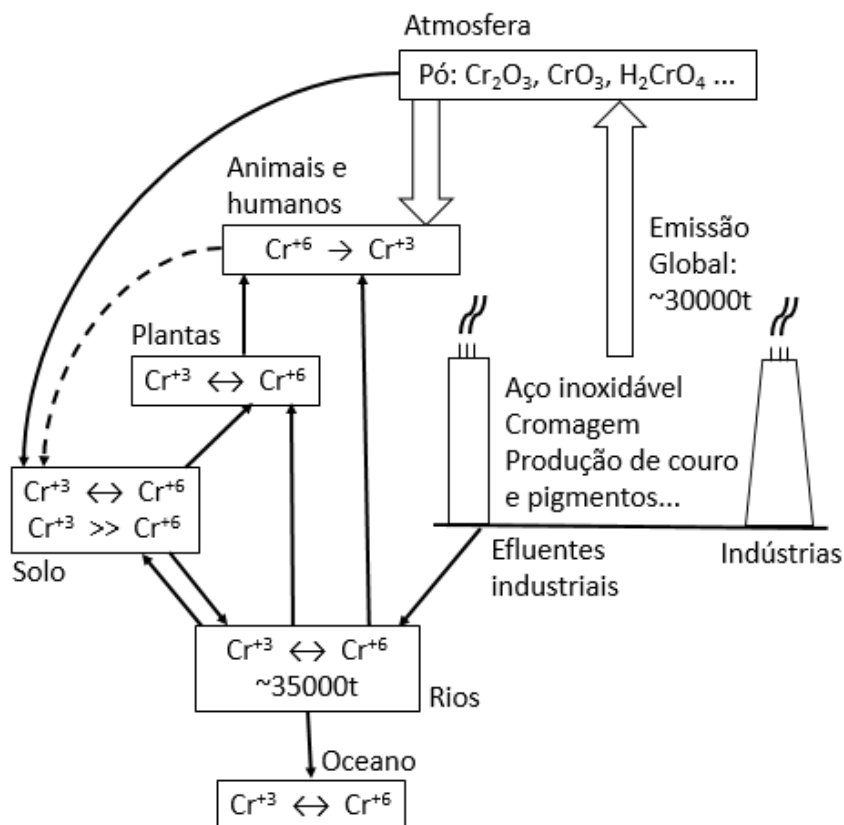
O cromo pode ser encontrado na natureza em diferentes estado de oxidação, sendo as formas trivalente (Cr(III)) e hexavalente (Cr(VI)) as mais estáveis termodinamicamente no meio ambiente e, conseqüentemente, as mais encontradas. Essas duas formas se diferem de forma significativa nas suas propriedades geoquímicas, toxicológicas e biológicas (RAI, EARLY e ZACHARA, 1989). Sua forma trivalente é um micronutriente essencial às plantas e animais, associado ao metabolismo da glicose, e é considerado tóxico somente em concentrações muito altas. Já a forma hexavalente, além de possuir maior solubilidade e mobilidade em água, é carcinogênica e mutagênica mesmo em baixas concentrações, sendo altamente prejudicial aos organismos vivos.

As espécies de cromo trivalente mais encontradas são  $\text{CrOH}^{2+}$  e  $\text{Cr(OH)}_3$  e as de cromo hexavalente são  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{HCrO}_4^{2-}$ . O cromo (III) pode ser oxidado a cromo (IV) na presença de óxidos de manganês, já o cromo (VI) é reduzido a cromo (III) por Fe(II) e matéria orgânica. Fendorf (1995) resumiu as reações de oxidação e redução das espécies de cromo, representadas pelas Equações 2.11 e 2.12 respectivamente.



É importante ressaltar que, apesar de naturalmente presente no meio ambiente, o cromo se encontra disponível em baixas concentrações. Em águas não poluídas, por exemplo, ele é encontrado em concentrações menores que  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (MORRISON e MURPHY, 2010; CESPON-ROMERO, YEBRA-BIURRUN e BERMEJO-BARRERA, 1996). Os processos industriais que utilizam cromo é que são responsáveis pelo seu descarte inadequado na natureza, afetando seu equilíbrio natural e tornando esse elemento um perigo ao meio ambiente e aos seres vivos. Os principais causadores da contaminação das águas naturais com cromo são os efluentes das indústrias de galvanoplastia, tingimento e corantes e a lixiviação dos

aterros sanitários e industriais. Nesse contexto, a Figura 2.7 apresenta um esquema resumido da circulação de cromo em ambientes poluídos.



**Figura 2.7:** Circulação de cromo em um ambiente poluído.  
**Fonte:** CIEŚLAK-GOLONKA (1996).

Diversos estudos já alertaram sobre as operações das indústrias que utilizam cromo, onde a falta de tratamento adequado dos seus efluentes levou a sérios problemas de contaminação do solo e da água (MATAMET E BONOTT, 2013; BALLESTEROS et al., 2017). A legislação brasileira (CONAMA, 2011) estabelece a concentração de cromo trivalente em efluentes industriais deve ser no máximo  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cromo hexavalente não deve ultrapassar a concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Loyaux-Lawniczac, Lecomte e Ehrhardt (2001) analisaram a concentração de cromo em um aquífero próximo a um aterro industrial na França. As amostras para análise foram retiradas ao longo do aquífero, em uma extensão de 375 m. A concentração de cromo IV variou de  $210 \text{ mg L}^{-1}$  no ponto mais próximo ao aterro à  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  (160 m depois), até  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  (a 375 m do primeiro ponto).

Erdem e Özverdi (2008) investigaram o potencial de contaminação por cromo através da lixiviação de resíduos sólidos de um curtume na Turquia. Os resíduos foram primeiramente analisados e continham 2,27% wt. de cromo total. Esses resíduos foram então testados por um procedimento que mede a possibilidade de lixiviação e as características do lixiviado. Os resultados mostraram que a concentração de cromo total da solução foi de 150 mg L<sup>-1</sup> e os autores concluíram que os resíduos do curtume podem vir a ser uma fonte de contaminação de cromo, apresentando um risco ao meio ambiente.

Ballesteros *et al.* (2017) estudaram o poder de contaminação com cromo de uma indústria pirometalúrgica no México. Essa indústria operou no mesmo local por três décadas e o impacto gerado foi significativo. Foram analisadas três amostras: uma amostra do solo da planta, um dos resíduos do depósito e uma amostra de fragmentos de concreto de prédios abandonados adjacentes a fábrica. Os autores realizaram testes de lixiviação nos três sólidos com água destilada e as concentrações de Cr(VI) encontradas foram: 263 mg L<sup>-1</sup> na amostra de solo, 332 mg L<sup>-1</sup> nos resíduos do depósito e 243 mg L<sup>-1</sup> nos prédios adjacentes.

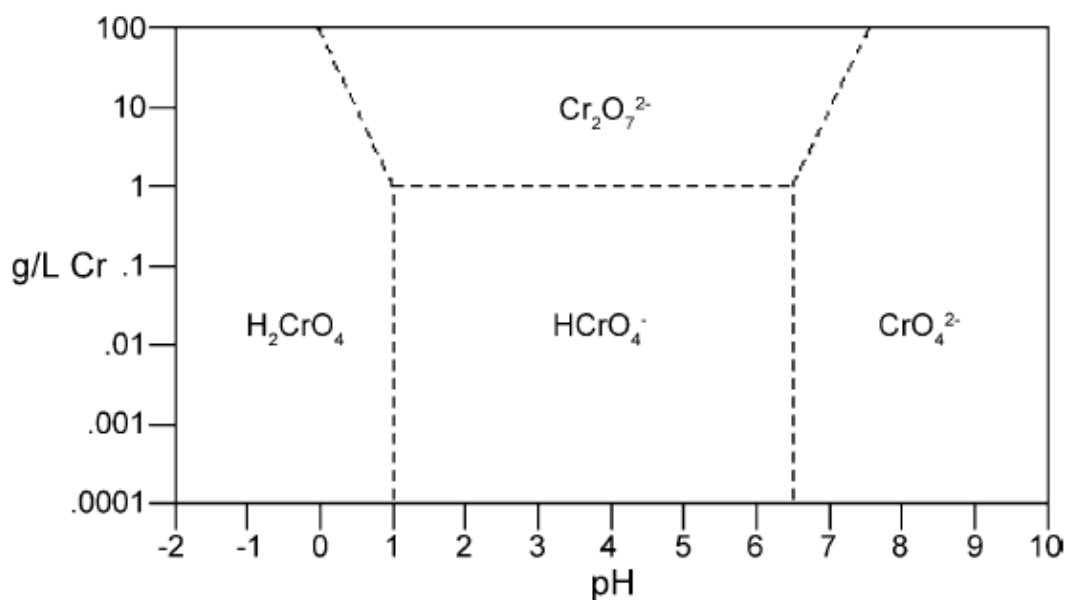
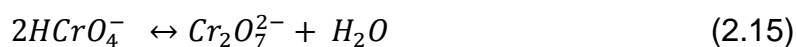
Matamet e Bonotto (2013) avaliaram a contaminação de cromo em um rio em São Paulo através de amostras de água e de seus sedimentos. As amostras foram coletadas próximo a uma área de despejo de efluentes de curtumes e o teor de cromo total foi analisado. Na amostra de água mais próxima aos despejos de efluentes a concentração de cromo foi de 0,154 mg L<sup>-1</sup>, isso mostra que os efluentes provavelmente não se encontravam dentro dos limites impostos pela legislação.

### 2.7.1 Cromo hexavalente

Cr(VI) existe predominantemente na forma de íons cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) e hidrogenocromato (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Em baixos valores de pH e altas concentrações de cromo, a forma de dicromato predomina, enquanto que em pHs maiores que 6.5 predomina a forma de cromato, como mostra a Figura 2.8. As reações de equilíbrio entre essas espécies são dadas pelas equações 2.13, 2.14 e 2.15 (CIEŚLAK-GOLONKA, 1996).







**Figura 2.8:** Diagrama de especiação do Cr(VI) em função do pH e da concentração de cromo.  
**Fonte:** DIONEX (1996).

De acordo com a Figura 2.8, o pH da solução possui um papel fundamental na determinação do cromo hexavalente em solução. Todas as espécies químicas de Cr(VI) são altamente solúveis, independente do pH da solução, não sendo possível remover o cromo hexavalente da água por precipitação direta (BARRERA-DÍAZ, LUGO-LUGO e BILYEU, 2012).

O cromo hexavalente é um oxidante forte e, devido sua rápida difusão no ambiente aquático, sua contaminação se espalha rapidamente, assim como seus efeitos negativos. Para os organismos aquáticos, o Cr(VI) é especialmente problemático pois compromete seus sistema imunológico e causa problemas nos seus sistemas respiratório e reprodutivo (ZANG et al., 2017). Já para os humanos, a exposição ao Cr(VI) pode causar náusea, diarreia, dermatite, hemorragia interna, ulcerações na pele e danos ao pulmões, rins e fígado. A capacidade do cromo de penetrar a membrana celular, se acumulando em plantas e animais, resulta em um dos problemas mais graves da contaminação com cromo: a biomagnificação nas cadeias tróficas (CIEŚLAK-GOLONKA, 1996).

Os primeiros casos de câncer de pulmão entre trabalhadores de indústrias que produziam cromato foram reportados por volta de 1930 na Alemanha. Diversos estudos epidemiológicos foram então realizados confirmando a existência de um maior risco de câncer de pulmão e do aparelho respiratório para esses trabalhadores (LÉONARD e LAUWERYS, 1980).

Segundo Léonard e Lauwerys (1980), a principal forma de contaminação com cromo é a exposição ocupacional. Para pessoas que não são diretamente expostas ao cromo a principal fonte de contaminação é por ingestão, de água e alimentos. A ingestão acidental de sais de cromo hexavalente causa severa inflamação no trato digestivo devido aos seus efeitos corrosivos, podendo causar necrose e até levar à morte por colapso cardiovascular.

A principal fonte de contaminação da água com cromo (VI) é através de efluente industriais provenientes de indústrias de galvanoplastia, tingimentos e curtumes. Devido sua alta solubilidade e mobilidade em água, o cromo hexavalente é de difícil remoção pelos métodos tradicionais de tratamento de água presentes na maior parte das estações de tratamento de água e efluentes. Diversas técnicas já foram propostas para solucionar o problema da contaminação do cromo em água, porém cada método tem suas vantagens e desvantagens, por isso deve-se analisar a eficiência e viabilidade econômica cada uma. A Tabela 2.5 apresenta um resumo das principais técnicas utilizadas, suas descrições e fontes de trabalhos que utilizam essas técnicas na remoção de cromo (VI).

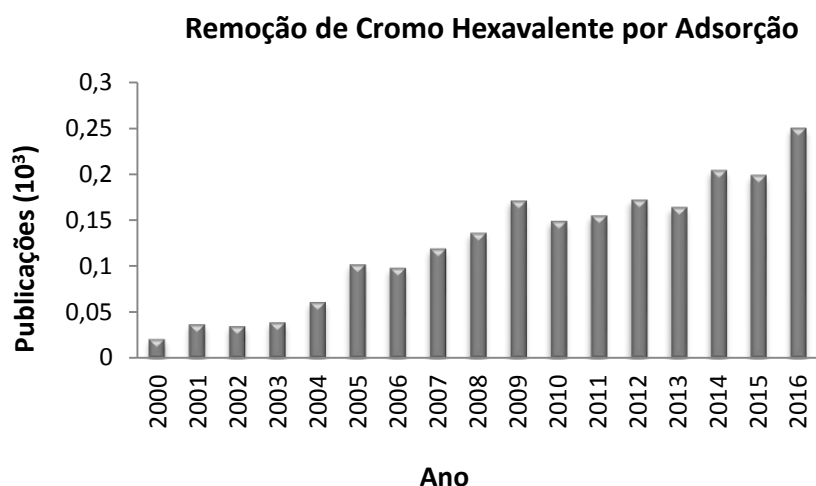
**Tabela 2.5:** Principais técnicas utilizadas para a remoção de cromo hexavalente da água.

<b>Técnica</b>	<b>Descrição</b>	<b>Fonte</b>
Troca iônica	A água contaminada entra em contato com uma resina de troca iônica onde ocorre a troca do ânion carbonato, bicarbonato ou ácido crômico pelo ânion presente no grupo funcional da resina.	KORAK, HUGGINS e ARIAS-PAIC, 2017

(continuação)

Técnica	Descrição	Fonte
Redução e precipitação	<p>Primeiramente ocorre a redução do Cr (IV) a Cr (III) e depois a precipitação do Cr(III) devido a menor toxicidade dessa espécie e a facilidade de precipitar o cromo nessa forma.</p> <p>Diferentes agentes redutores podem ser utilizados, como: dióxido de enxofre, bissulfito de sódio, sulfato de ferro ou sólidos que contenham Fe(II), como a magnetita e a pirita</p>	<p>CHENG <i>et al.</i>, 2015</p> <p>LU <i>et al.</i>, 2016</p> <p>GOLDER <i>et al.</i>, 2011</p>
Separação por membranas	<p>A água contaminada passa através de uma membrana que permite a passagem da água, mas retém os contaminantes a serem removidos.</p> <p>Pode envolver processos de ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise e osmose inversa, dependendo das características da membrana utilizada.</p>	<p>FU e WANG, 2011</p> <p>GHOSH e BHATTACHARYA, 2006</p>
Eletrodialise	<p>Membranas catiônicas e aniônicas são posicionadas em camadas alternadas entre dois eletrodos. Os íons em solução passam através das membranas se transferindo de uma solução menos para uma mais concentrada.</p>	<p>NATARAJ, HOSAMANI e AMINABHAVI, 2007</p>

Outra técnica importante é a sorção, reconhecida como método eficiente e econômico para o tratamento de águas contaminadas com metais pesados, entre eles o cromo VI, oferecendo flexibilidade de design e operação e produzindo um efluente tratado de alta qualidade (FU e WANG, 2011). A Figura 2.9 mostra a crescente publicação de artigos que utilizam a adsorção na remoção de cromo hexavalente.



**Figura 2.8:** Publicações de artigos sobre adsorção de Cr(VI) ao longo dos anos.

O processo de sorção já foi discutido com mais detalhes no item 2.5, portanto aqui serão apresentados os principais sólidos sorvente utilizados na remoção de cromo VI. A Tabela 2.6 tem como objetivo apresentar alguns dos estudos mais recentes de sorção de Cr(VI) envolvendo sólidos sorventes alternativos de diferentes processos da indústria e agricultura. Na tabela também são apresentados os valores de capacidade máxima de adsorção do Cr(VI) para cada sólido.

**Tabela 2.6:** Sólidos sorventes alternativos utilizados na remoção de Cr(VI).

Sólido sorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Carvão ativado preparado a partir de resíduos de chá	2,83	GAIKWAD e BALOMAJUMDER, 2017
Casca de lichia modificada	9,55	YI <i>et al.</i> , 2017
Casca de amendoim modificada	131	OWALUDE e TELLA, 2016
Resíduo de jornal tratado	59,88	DEHGHANI <i>et al.</i> , 2016
Casca da banana	10	SHARMA <i>et al.</i> , 2016
Resíduo da árvore <i>Populus alba</i> modificados	52,63	SHAHVERDI, KOUHGARDI E RAMAVANDI, 2016
Carvão ativado preparado do carço da manga	7,8	RAI <i>et al.</i> , 2016

(continuação)

<b>Sólido sorvente</b>	<b>q<sub>máx</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Caroço da tâmara	70	KHELAIFIA <i>et al.</i> , 2016
Fibras do coco	9,54	HENRYK, JAROSLAW e WITOLD, 2016
Caroço de abacate seco e triturado	10,08	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015
Casca de mamão seca e triturada	7,16	
Nanopartículas de quitosana obtida da casca do camarão	135,2	DIMA, SEQUEIROS e ZARITZKY, 2015
Compósito de quitosana, derivado da casca da lagosta, e cinzas de carvão	33,27	WEN <i>et al.</i> , 2011

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Sólido sorvente

Foi utilizado como sólido sorvente o rejeito proveniente do beneficiamento de carvão da bacia carbonífera de Moatize, localizada em Moçambique, em duas granulometrias diferentes, R1 (entre 0,7 e 1,5 mm) e R2 (menor que 0,074 mm). Os rejeitos foram fornecidos pelo laboratório de Processamento Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul onde o rejeito do carvão foi macerado e peneirado, gerando os sólidos nas duas granulometrias utilizadas.

##### 3.1.2 Reagentes

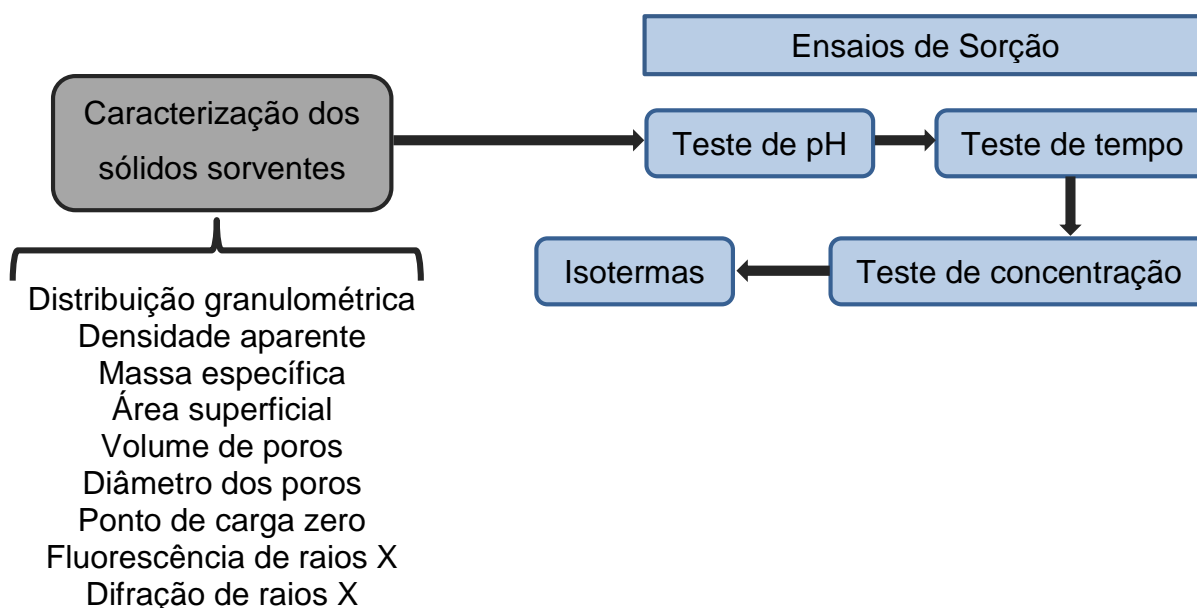
Para todos os ensaios experimentais foi utilizada água destilada na preparação das soluções. Na preparação do efluente sintético de cromo (VI) foi utilizado dicromato de potássio ( $\text{KCr}_2\text{O}_7$ , Dinâmica). Para o ajuste de pH foram utilizados ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , marca Anidrol), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , marca Vetec) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , marca Neon). Como indicador para a análise de cromo foi utilizada 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 limpeza de toda a vidraria utilizada nos experimentos com cromo foi utilizado ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , marca Vetec).

##### 3.1.3 Equipamentos

Para os ensaios de sorção foram utilizados balança semi-analítica (marca OHAUS, modelo Adventurer), agitador magnético (marca Fisaton), medidor de pH (marca OHAUS, modelo Starter3100), agitador de Wagner (marca Marconi, modelo MA160BP) e Shaker de bancada (marca Cientec, modelo CT-12RN). Para análise de cromo foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis (marca Thermo Fisher Scientific, modelo Genesis 10S) no comprimento de onda de 540nm.

#### 3.2 MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das etapas seguidas para a realização deste trabalho.



**Figura 3.1:** Fluxograma das etapas da pesquisa.

### 3.2.1 Caracterização do sólido sorvente

O rejeito do beneficiamento de carvão foi caracterizado por diferentes análises. Como os sólidos R1 e R2 possuem a mesma composição química, para as análises de FRX e DRX somente o sólido R2 foi caracterizado. Devido à diferença de granulometria, os sólidos possuem características físicas diferentes, portanto as demais análises foram realizadas nos dois rejeitos.

#### 3.2.1.1 Distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica do sólido R1 (maior granulometria) foi realizada através de peneiramento, onde foram utilizadas peneiras de 12, 14, 16 e 25 mesh. Já a distribuição granulométrica do sólido R2 foi realizada na CIENTEC Fundação de Ciência e Tecnologia através de um granulômetro de difração a laser que mede a intensidade da luz espalhada quando um feixe de laser incide sobre as partículas do sólido.

#### 3.2.1.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente dos sólidos foi realizada com a metodologia descrita pela norma ASTM D2854-96. Nesse procedimento é

determinada a razão entre a massa do sólido sorvente e o volume que ele ocupa através da Equação 3.1.

$$d_a = \frac{\text{massa do sólido (g)}}{\text{volume ocupado pelo sólido (mL)}} \quad (3.1)$$

### 3.2.1.3 Massa específica

A massa específica dos sólidos sorventes foi determinada por meio do volume de água deslocado quando uma quantidade determinada de sólido foi adicionada a certo volume de água. Em uma proveta de 100 mL foram colocados 50 mL de água e 5 g de sólido. Verificou-se então o volume final de água, correspondente ao volume inicial (50 mL) mais o volume de água deslocado pela adição do sólido, permitindo-se calcular a massa específica através da Equação 3.2.

$$\rho = \frac{\text{massa do sólido (g)}}{\text{volume final (mL)} - \text{volume inicial (mL)}} \quad (3.2)$$

### 3.2.1.4 Área superficial, fluorescência de raios X, porosidade e diâmetro dos poros

A determinação da área superficial dos sólidos foi obtida pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A porosidade e diâmetro dos poros foram determinados pelo método BJH (BARRETT, JOYNER E HALENDA, 1951). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### 3.2.1.5 Difração de raios X

Para essa análise utilizou-se um difratômetro de Raios-X Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000 (radiação Cu K $\alpha$ , gerada a 30 kV e 15 mA) e o banco de dados de padrões de difração JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) foi utilizado para identificar as fases cristalinas com o auxílio do software Jade Plus 5.



### 3.2.1.6 Ponto de carga zero

Através do ponto de carga zero (PCZ) foi determinado o valor de pH no qual a superfície do sólido sorvente apresenta carga eletricamente nula. Essa análise foi realizada pelo método dos onze pontos onde 50 mg do sólido foram adicionados a 50 mL de água com o pH inicial ajustado em 11 valores diferentes (2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12). O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). A mistura foi então colocada em um agitador de Wagner a 125 rpm durante 24 h. Após esse tempo de equilíbrio o pH final da mistura foi medido. Traçando-se o gráfico de pH final versus pH inicial obtém-se o valor do ponto de carga zero onde a curva tende a um patamar.

### 3.2.2 Preparação da solução sintética de cromo

Primeiramente foi preparada uma solução estoque com concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) utilizando dicromato de potássio. A partir dessa solução foram obtidas as soluções para a realização dos ensaios de sorção através de diluições.

### 3.2.3 Experimentos de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos Schott de vidro de 250 mL com 100 mL de solução de dicromato de potássio nas concentrações determinadas para cada experimento. Os parâmetros de interesse estudados foram: pH da solução, tempo de residência e concentração de sólido sorvente. Todos os ensaios de sorção foram realizados em duplicatas calculando-se o desvio padrão para avaliar a dispersão entre os pontos experimentais.

#### 3.2.3.1 Estudo da influência do pH

Para os ensaios de pH foram utilizados 100 mL de solução com concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo (VI). Os pHs testados foram: 2, 4, 6, 8 e 10. Para cada experimento 1 g de rejeito de carvão foi adicionado à solução. A mistura foi colocada no agitador de Wagner a 30 rpm e o tempo de agitação foi de 1 h. A solução foi filtrada e preparada para determinação da concentração de Cr (VI).

### 3.2.3.2 Estudo da influência de tempo de residência

Para os ensaios de tempo foram utilizados 100 mL de solução com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> de cromo (VI). O pH foi ajustado utilizando o valor encontrado nos ensaios de pH e para cada ensaio foi adicionado 1 g de rejeito de carvão à solução. Os tempos de agitação testados foram: 0,17, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 16, 20 e 24 horas para o R1; 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 75 minutos para o R2. A solução foi então filtrada e analisada para a determinação de Cr (VI).

### 3.2.3.3 Estudo da influência da concentração de sorvente

Para estes experimentos foram utilizados 100 mL de solução com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> de cromo (VI). O pH foi ajustado para o melhor valor encontrado nos ensaios de pH. Para cada ensaio foram utilizadas diferentes concentrações de rejeito (2, 4, 6, 8, 10 e 15 g L<sup>-1</sup>) em solução. A mistura foi colocada no agitador de Wagner a 30 rpm durante o tempo determinado nos ensaios de tempo. A solução foi então filtrada e analisada para a determinação de Cr (VI).

### 3.2.3.4 Isotermas

Para os ensaios de isoterma foram preparadas soluções de 100 mL com diferentes concentrações de cromo (VI) (10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>). Os parâmetros pH e concentração de sólido sorvente foram utilizadas as condições experimentais nas quais foram encontrados os índices mais elevados de sorção. O tempo de residência foi definido a partir dos experimentos de sorção com o tempo, como o necessário para atingir o equilíbrio. Para o rejeito R1 os ensaios de isoterma foram realizados no agitador com temperatura constante de 25 °C, já para o R2 os ensaios foram realizados em agitador de Wagner a temperatura ambiente (~22 °C). Após concluído o tempo de ensaio, a solução foi filtrada e analisada para a determinação de Cr(VI).

Para a construção da isoterma, a concentração de soluto sorvido no sólido sorvente foi determinada através da Equação 3.3.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m_s} * V \quad (3.3)$$

Onde:

$Q_e$  = quantidade de soluto sorvida na fase sólida [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$C_i$  = concentração inicial do soluto na solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$C_e$  = concentração final de soluto na solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

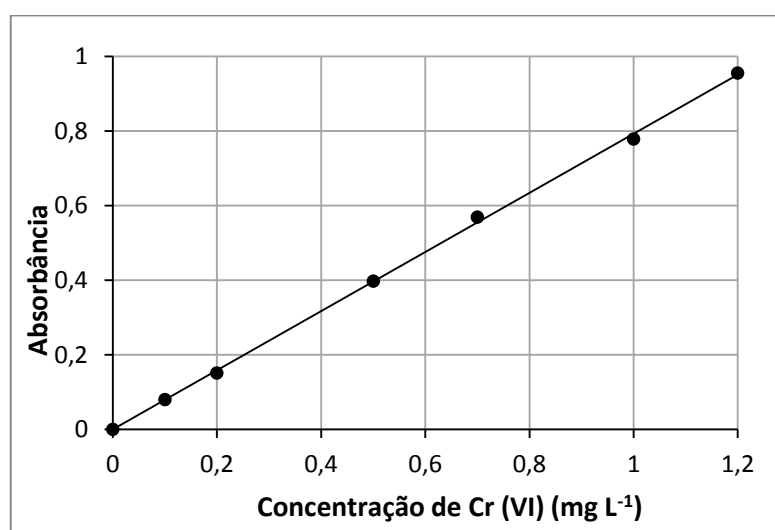
$m_s$  = massa de sólido sorvente [g]

$V$  = volume da solução [L]

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando-se o Microsoft Office Excel 2013. Os parâmetros de cada modelo foram determinados e a qualidade do ajuste aos dados experimentais foi obtida através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) usando do método dos mínimos quadrados para regressão linear.

#### 3.2.4 Determinação da concentração de cromo hexavalente

A concentração de cromo (VI) foi determinada por espectroscopia ultravioleta conforme o Standard Methods 3500 – Cr (APHA, 2000). A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções com diferentes concentrações de cromo (VI) e encontra-se apresentada na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Curva de calibração para a quantificação de cromo hexavalente em solução aquosa por espectroscopia ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ).

A partir da linearização dos dados experimentais apresentados na Figura 3.2, obtém-se a Equação 3.4 que apresenta um coeficiente de determinação  $R^2=0,999$ .

$$A = 0,7927 * C \quad (3.4)$$

Onde:

A = absorvância

C = concentração de Cr(VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )

A partir da equação obtida pela curva de calibração é possível converter os resultados de absorvância em concentração de cromo (VI) conforme a Equação 3.4.

$$C = \frac{A}{a} * FD \quad (3.4)$$

Onde:

C = Concentração de soluto na solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

A = absorvância em 540 nm

a = coeficiente linear da curva de calibração (= 0,7927)

FD = fator de diluição

A eficiência de remoção de Cr (VI) foi analisada através da diferença entre a concentração da solução inicial e da solução final, conforme a Equação 3.5.

$$Remoção (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} * 100 \quad (3.5)$$

Onde:

$C_i$  = concentração inicial do soluto na solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$C_e$  = concentração final de soluto na solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

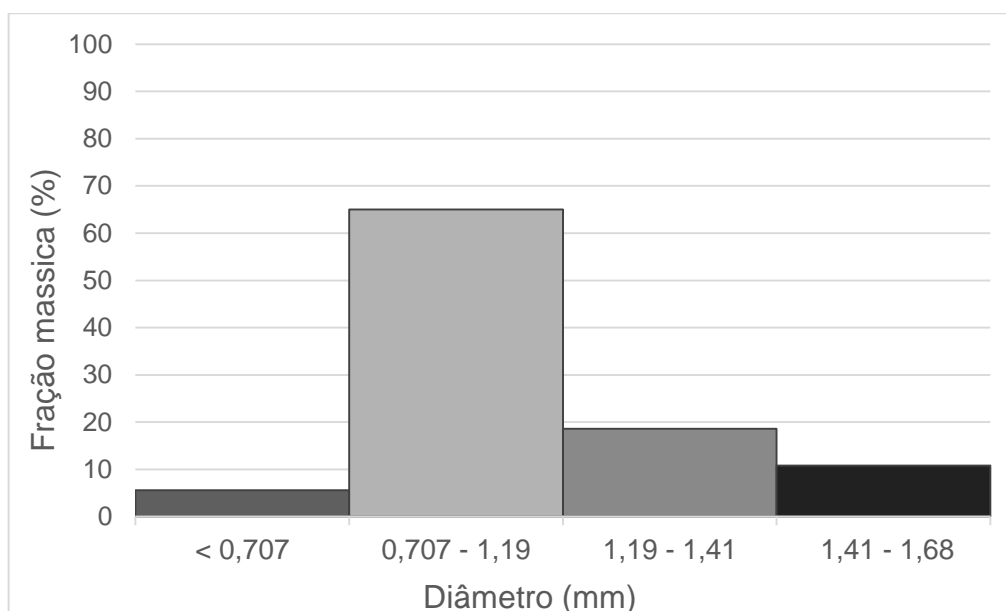
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta a caracterização dos sólidos sorventes estudados e, posteriormente, os resultados obtidos nos ensaios de sorção de Cr(VI) em batelada. Na sequência são apresentadas e discutidas as isotermas.

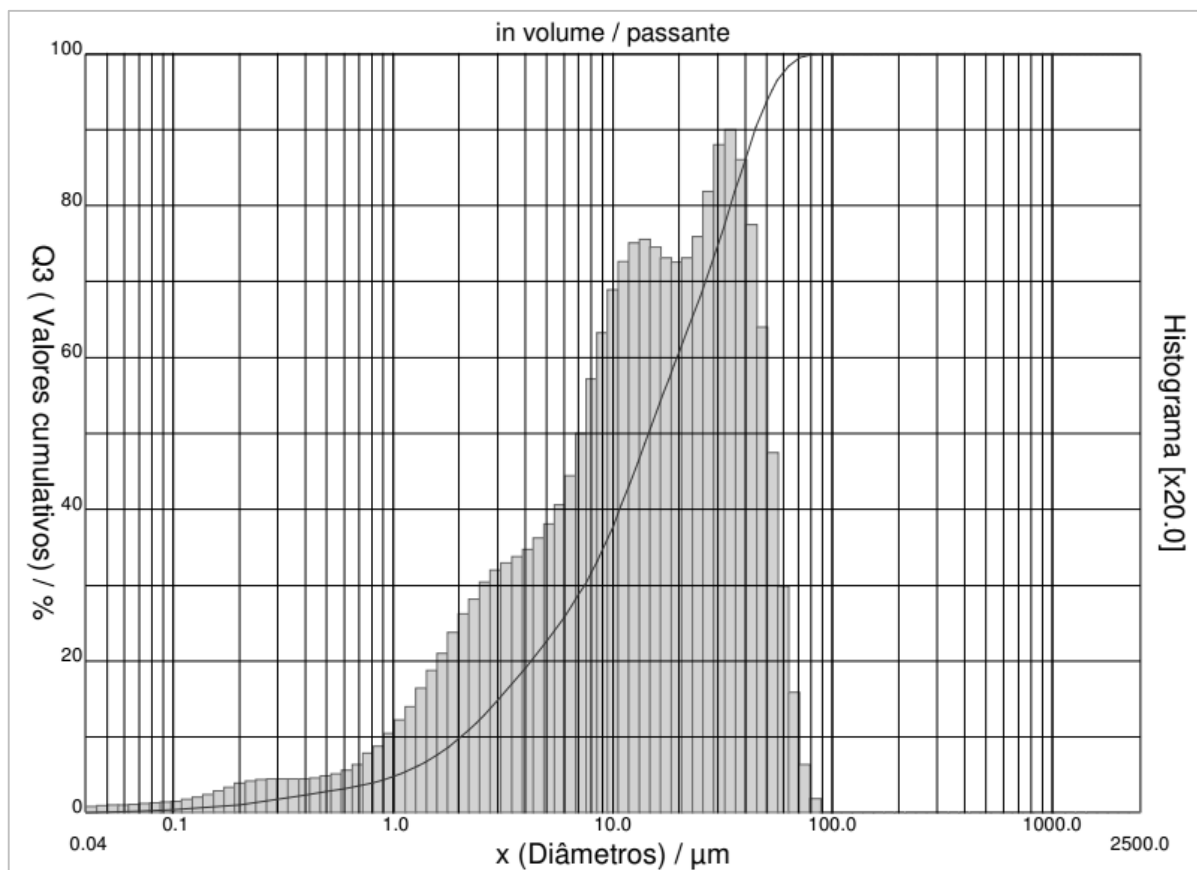
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO

#### 4.1.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica dos sólidos R1 e R2 está apresentada nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.



**Figura 4.1:** Distribuição granulométrica do sólido R1.



**Figura 4.2:** Distribuição granulométrica do sólido R2.

#### 4.1.2 Densidade aparente e massa específica

Os valores obtidos de densidade aparente e massa específica para os sólidos R1 e R2 são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Densidade aparente e massa específica dos sólidos R1 e R2.

Sólido	Densidade aparente (kg m <sup>3</sup> )	Massa específica (kg m <sup>3</sup> )
R1	978,2	1670
R2	776,6	830

Os valores de densidade aparente encontrados e apresentados na Tabela 4.1 estão de acordo com o valor de 900 kg m<sup>3</sup> encontrado por Féris (2001) que utilizou rejeito do beneficiamento do carvão proveniente do Rio Grande do Sul como sólido sorvente.

#### 4.1.3 Área superficial, porosidade e diâmetro dos poros

A área superficial, porosidade e diâmetro dos poros para os sólidos R1 e R2 encontram-se na Tabela 4.2, assim como de outros sólidos sorventes, 3 alternativos e dois comerciais, para comparação.

**Tabela 4.2:** Área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros dos sólidos R1 e R2 e de outros sólidos sorventes para comparação.

Sólido sorvente	Área superficial (m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	Volume de poros (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	Diâmetro dos poros (nm)	Referência
Rejeito do carvão (R1)	2.724	6*10 <sup>-6</sup>	3,32	Presente trabalho
Rejeito do carvão (R2)	6.077	7,4*10 <sup>-5</sup>	2,4	
Rejeito do carvão	4425	1,3*10 <sup>-5</sup>	3,08	ILLI, 2016
Caroço da tâmara	1.200	2*10 <sup>-5</sup>	-	KHELAIFIA <i>et al.</i> , 2016
Caroço de abacate seco e triturado	5.040	-	-	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015
Casca de mamão seca e triturada	6.250	-	-	
Carvão ativado comercial	937.000	4,9*10 <sup>-4</sup>	2,11	HU <i>et al.</i> , 2003
Carvão ativado comercial	1.260.000		2,45	AGGARWAL, GOYAL e BANSAL, 1999

Os valores de área superficial, porosidade e diâmetro dos poros, apresentados na Tabela 4.2, estão de acordo com os valores encontrados por Illi (2016) que estudou o rejeito do beneficiamento carvão proveniente da Carbonífera Criciúma S/A, Santa Catarina, como sólido sorvente. Em comparação com os outros sólidos alternativos, os sorventes estudados apresentam áreas superficiais na mesma faixa de grandeza. Entretanto, comparando-se com os carvões ativados comerciais,

os sólidos R1 e R2 possuem áreas superficiais muito menores, chegando a somente 0,3 e 0,6% das áreas superficiais destes sólidos.

#### 4.1.4 Ponto de carga zero

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os dados obtidos no experimento dos 11 pontos, utilizado para determinar o pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) dos sólidos R1 e R2.

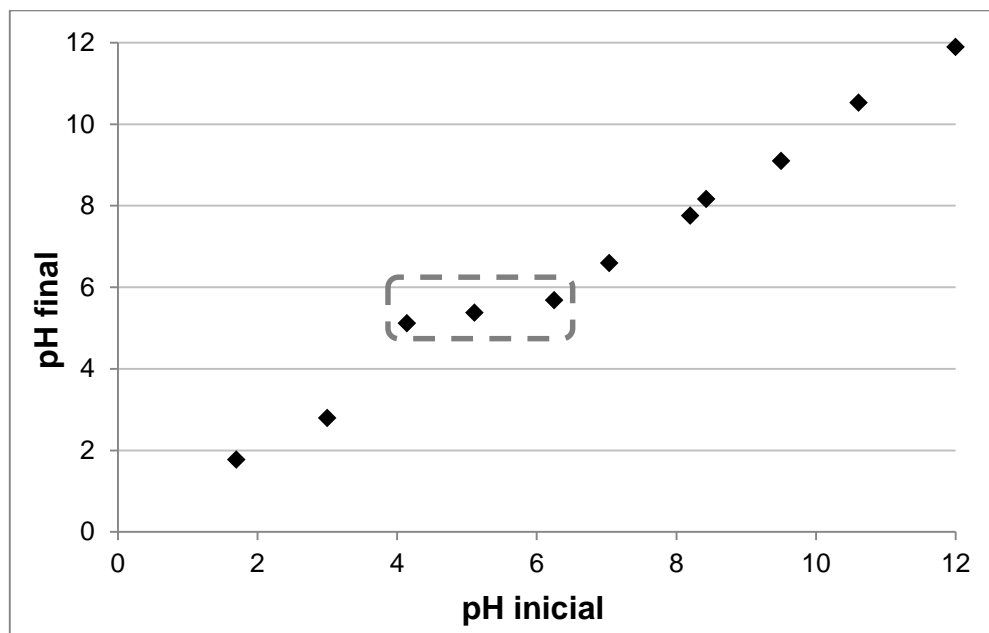


Figura 4.3: Diagrama  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{final}}$  para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do sólido R1.

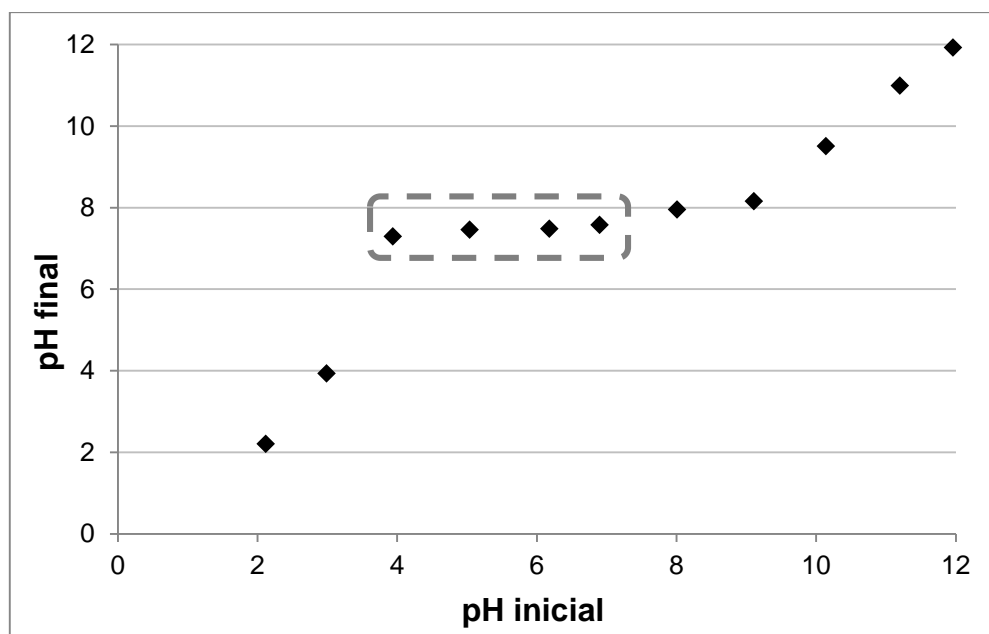


Figura 4.4: Diagrama  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{final}}$  para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do sólido R2.



O  $pH_{PCZ}$  é obtido através da média aritmética dos três pontos assinalados nas Figuras 4.3 e 4.4, onde a curva tende a um patamar. Para o sólido R1, o  $pH_{PCZ}$  calculado foi de 5,40 e para o R2 foi de 5,52.

A carga superficial do sólido sorvente é um dos parâmetros que mais influenciam o processo de sorção. Essa característica é dependente do pH da solução, adquirindo carga positiva em pHs inferiores ao pH do ponto de carga zero do sólido. Neste caso, para pHs superiores a 5,4 para o R1 e 5,52 para o R2, os sólidos apresentam a superfície negativamente carregada. Já para valores de pH inferiores a 5,4 para o R1 e 5,52 para o R2, os sólidos apresentam a superfície positivamente carregada, o que facilita a adsorção de ânions. A Tabela 4.3 apresenta o  $pH_{PCZ}$  de alguns sólidos sorventes alternativos.

**Tabela 4.3:** Valores de  $pH_{PCZ}$  de outros sólidos sorventes alternativos encontrados na literatura.

Sólido sorvente	$pH_{PCZ}$	Referência
Rejeito do carvão (R1)	5,40	Presente trabalho
Rejeito do carvão (R2)	5,52	
Caroço da tâmara	6,8	KHELAIFIA <i>et al.</i> , 2016
Fibras do coco	6,11	HENRYK, JAROSLAW e WITOLD, 2016
Casca de mamão seca e triturada	6,62	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015
Nanopartículas de quitosana obtida da casca do camarão	4,5	DIMA, SEQUEIROS e ZARITZKY, 2015
Rejeito do carvão da Carbonífera Criciúma S/A	7,2	ILLI, 2016

Os dados apresentados na Tabela 4.3 indicam que os valores de  $pH_{PCZ}$  encontrados no presente estudo encontram-se próximos aos encontrados na literatura.

#### 4.1.5 Fluorescência de raios X e Difração de raios X

A Figura 4.5 apresenta o difratograma obtido por difração de raios X e a Tabela 4.4 apresenta a composição química dos sólidos sorventes determinada por fluorescência de raios X. Estas análises foram realizadas somente no sólido R2, pois

ambos, R1 e R2, tem origem no mesmo rejeito, que é macerado e peneirado, possuindo, assim, somente características físicas diferentes.

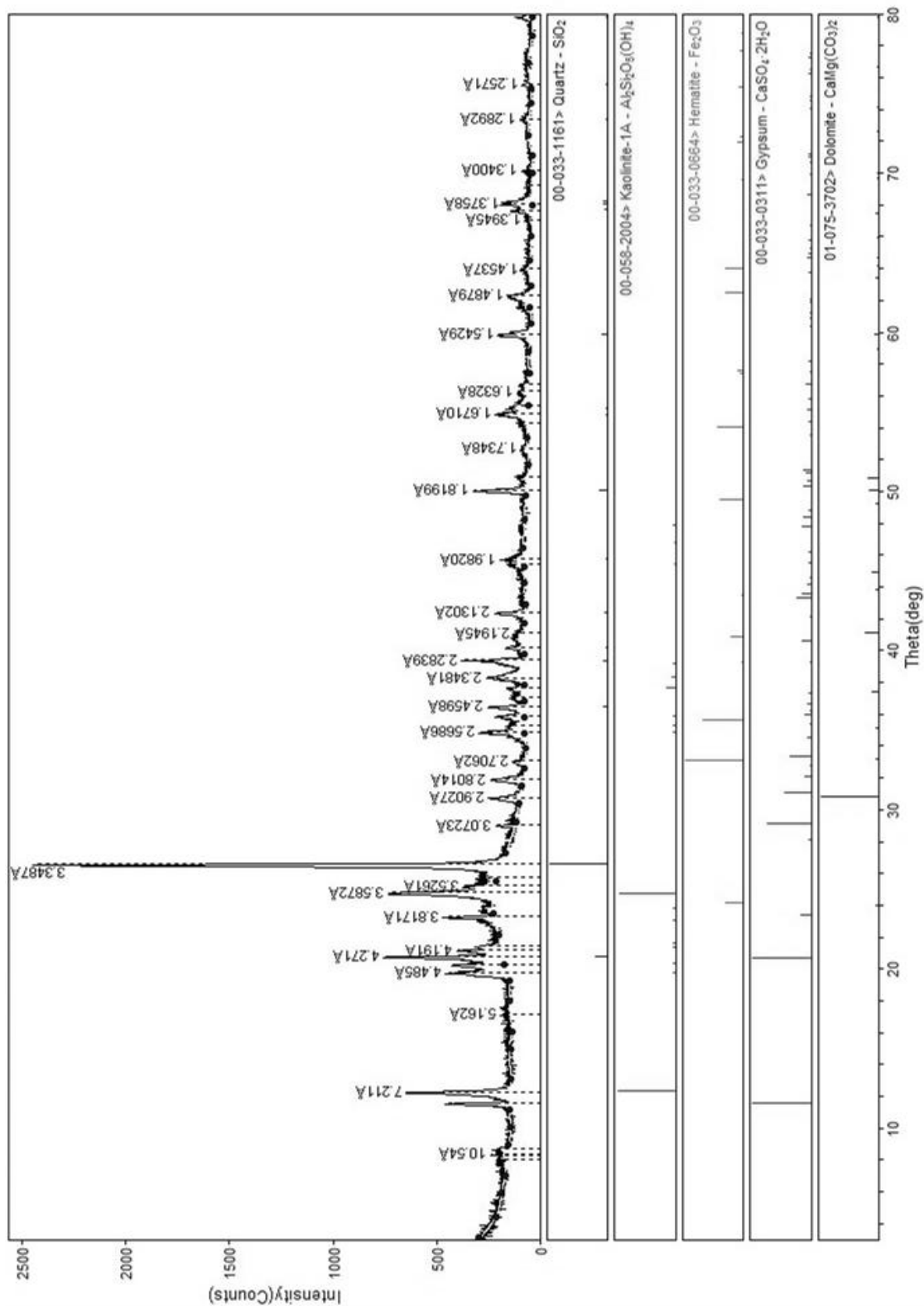


Figura 4.5: Análise de difração de raios X.

**Tabela 4.4:** Composição química dos sólidos R1 e R2 obtida por FRX.

Composição (%)					
SiO <sub>2</sub>	24,29	TiO <sub>2</sub>	0,68	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,98	K <sub>2</sub> O	0,58	SrO	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,16	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,36	ZrO <sub>2</sub>	0,01
SO <sub>3</sub>	2,83	MgO	0,24	Perda ao fogo (1000°C)	56,36
CaO	1,44	MnO	0,04		

O difratograma apresentado na Figura 4.5 mostra que os principais minerais encontrados no rejeito do carvão são quartzo, caulinita, hematita, gipsita e dolomita. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura. Cutruneo *et al.* (2014), que fizeram um estudo mineralógico de três rejeitos do beneficiamento do carvão de diferentes carboníferas brasileiras, também obtiveram quartzo, caulinita e hematita como sendo as principais formas mineralógicas encontradas nesses sólidos.

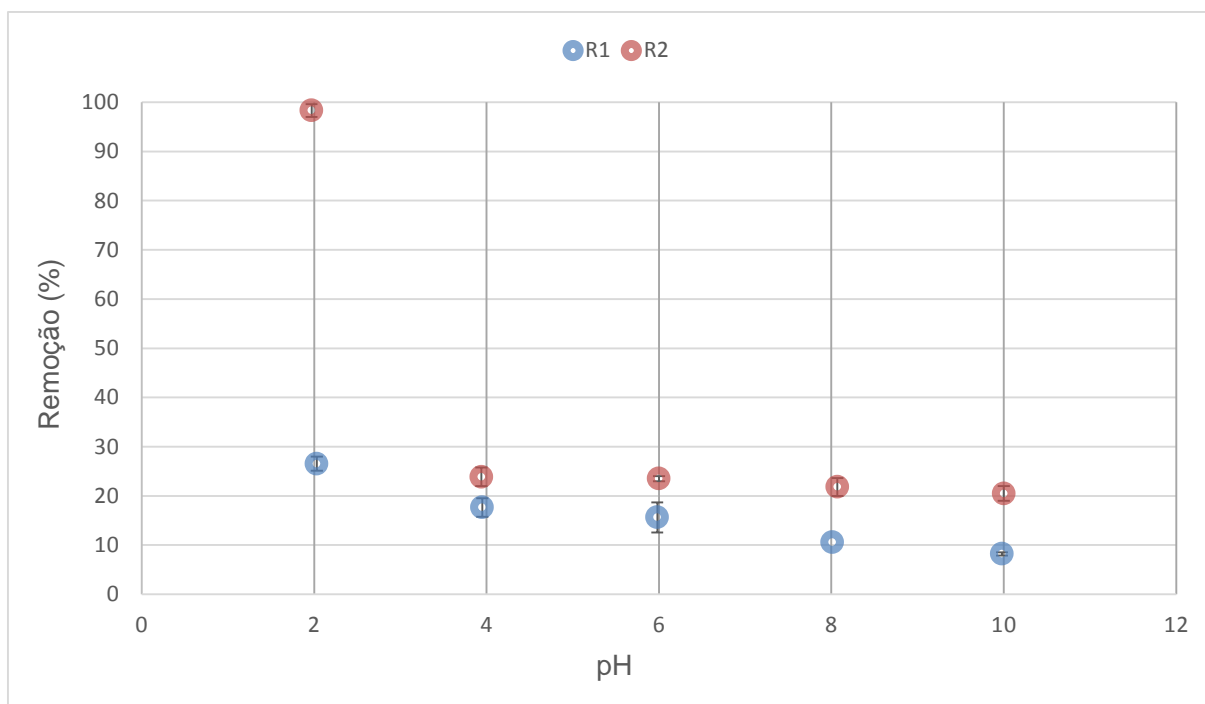
O difratograma na Figura 4.5 também corrobora com a análise de FRX, apresentada na Tabela 4.4, que mostra um alto teor de sílica referente ao quartzo, seguido pela alumina referente a caulinita e do óxido de ferro referente a hematita. Através da Tabela 4.4 também se observa que o sólido apresenta uma alta perda ao fogo (56,36%) indicando uma alta concentração de matéria orgânica, água ligada e dióxido de carbono. Estes resultados também estão de acordo com os valores obtidos por Illi (2016) que estudou o rejeito do beneficiamento carvão de Criciúma como sólido sorvente, o qual obteve as maiores composições de 25,9% de SiO<sub>2</sub> e 11,6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO

Experimentos de sorção foram realizados para avaliar a influência dos parâmetros pH, tempo de residência e concentração de sólido sorvente. Para a escolha das condições mais adequadas de processo, levou-se em consideração a concentração máxima para descarte de efluentes industriais permitida pela legislação brasileira (CONAMA, 2011) de 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.2.1 Determinação do pH

O efeito da variação do pH da solução na sorção de cromo (VI) para os dois sólidos sorventes estudados é apresentado na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Efeito da variação do pH na remoção percentual de Cr(VI) utilizando dois sólidos sorventes diferentes.

Condições experimentais: concentração inicial da solução: 5 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI); volume de solução: 100 mL; tempo de ensaio: 1 h; concentração de sólido: 10 g L<sup>-1</sup>.

Através da Figura 4.6 é possível perceber que o processo foi significativamente afetado pela variação do pH, onde a maior remoção de Cr(VI) ocorreu em pH 2, atingindo aproximadamente 98% (concentração residual = 0,09 mg L<sup>-1</sup>) para o R2 e 27% (concentração residual = 3,65 mg L<sup>-1</sup>) para o R1. Outros autores já relataram a remoção de cromo hexavalente sendo favorecida em pH ácido, como mostra a Tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** pH de máxima adsorção de Cr(VI) utilizando sólidos sorventes alternativos.

Sólido sorvente	pH	Referência
Casca de amendoim modificada	2	OWALUDE e TELLA, 2016
Resíduo de jornal tratado	3	DEGHANI <i>et al.</i> , 2016
Carvão ativado preparado do caroço da manga	2	RAI <i>et al.</i> , 2016
Caroço da tâmara	2	KHELAIPIA <i>et al.</i> , 2016

(continuação)

<b>Sólido sorvente</b>	<b>pH</b>	<b>Referência</b>
Fibras do coco	1,5	HENRYK, JAROSLAW e WITOLD, 2016
Caroço de abacate seco e triturado	1	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015
Casca de mamão seca e triturada	1	
Nanopartículas de quitosana obtida da casca do camarão	2	DIMA, SEQUEIROS e ZARITZKY, 2015
Casca de batata	1,5	MUTONGO, KUIPA e KUIPA, 2014

O pH da solução é um fator importante no processo de sorção do cromo pois afeta diretamente a carga superficial do sólido sorvente e a forma iônica de Cr(VI) predominante em solução (Figura 2.8). 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,  $\text{pH}_{\text{PCZ R1}} = 5,4$  e  $\text{pH}_{\text{PCZ R2}} = 5,52$  (Figuras 4.3 e 4.4). Estes dois fatores contribuem com o aumento da atração eletrostática entre sorvente e soluto, facilitando o processo de sorção.

Kavitha e Thambavani (2016) estudaram a adsorção de cromo (VI) em areia (mistura de quartzo, feldspato e wollastonita) onde a melhor porcentagem de remoção foi de 88,8% em pH 2. De acordo com os autores, em pH ácido, o cromo (VI) encontra-se predominantemente na forma de íon hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e a atração eletrostática entre a superfície protonada do sólido e os íons cromato facilitam a adsorção. Com o aumento do pH a superfície do sólido adquire carga negativa, causando uma repulsão eletrostática entre o sólido e os íons em solução. Segundo os autores, os processos altamente dependentes do pH podem indicar um mecanismo predominante de atração eletrostática.

Utilizando a casca da lichia como sólido sorvente, Arul Manikadan *et al.* (2016), avaliaram a remoção de cromo (VI) e observaram que o pH foi o parâmetro que mais influenciou no processo de sorção. Os autores caracterizaram o sólido sorvente utilizado, encontrando a presença de grupos carboxyl e carbonyl. Esses

grupos funcionais encontram-se geralmente carregados negativamente e, portanto, são protonados em pH ácido, aumentando a sorção dos ânions de cromo (VI). Além disto, com o aumento do pH, aumenta a concentração de íons  $\text{OH}^-$  em solução, que competem com o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ , forma do Cr(VI) predominante em  $\text{pH} > 6$ ) pelos sítios ativos do sólido sorvente.

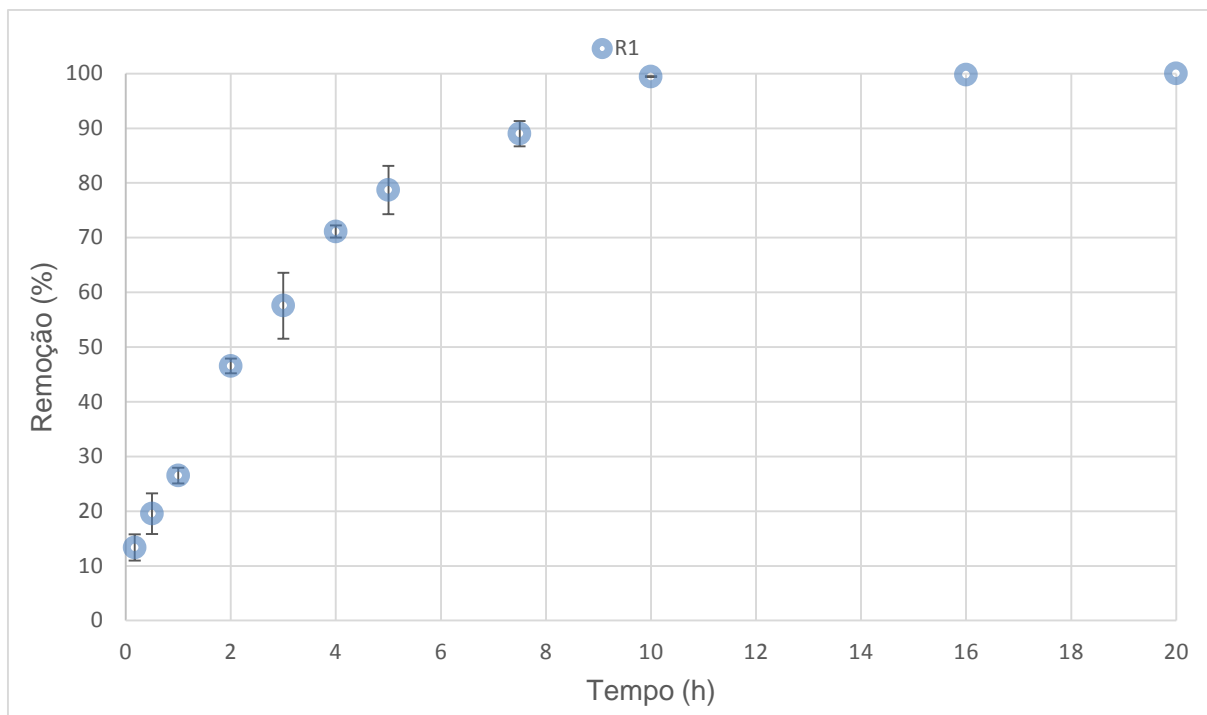
Resultados semelhantes foram encontrados por Moussavi e Barikbin (2010), que estudaram a sorção de cromo (VI) em biomassa de casca de pistache e observaram que a sua remoção diminuiu de 99,6% em pH 2 para 52% em pH 8. O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do sorvente estudado é 4,9, portanto os autores concluíram que para valores de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , onde a superfície do sólido encontra-se positivamente carregada, o cromo (VI) é provavelmente adsorvido através de atrações eletrostáticas.

Segundo Zimmermann *et al.* (2010), a diminuição na adsorção de cromo (VI) com o aumento do pH pode ser atribuída a alguns fatores: à maior concentração de íons  $\text{OH}^-$  presentes a solução, que competem pelos sítios de adsorção; à forma predominante de Cr(VI) em meio básico que é o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e que provavelmente possui um mecanismo diferente de adsorção; à carga superficial do sorvente que se torna menos positiva com o aumento do pH conforme este se aproxima do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do sólido e, quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$  a carga superficial é negativa, causando repulsão entre o sorvente e os íons de Cr(VI).

Uma das possíveis aplicações do rejeito de carvão seria na remoção de cromo (VI) de efluentes de indústrias de galvanoplastia. Como o pH destes efluentes tendem a ser baixos, perto de 2 (Kumar *et al.*, 2008; Moussavi e Barikbin, 2010; Suksabye, Thiravetyan e Nakbanpote, 2008), não seria necessário um ajuste de pH para um melhor remoção do Cr(VI). Por isso, com base nos resultados obtidos, apresentados na Figura 4.6, e na discussão apresentada neste item, o pH dos ensaios subsequentes foi fixado em 2.

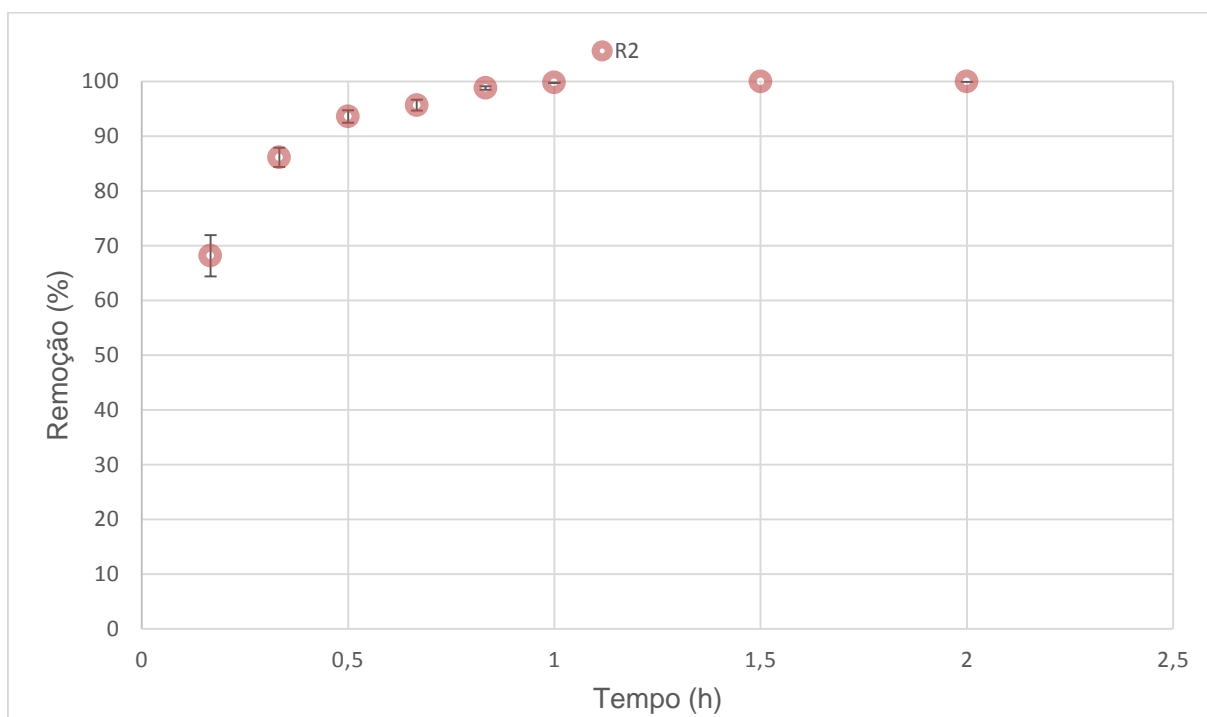
#### 4.2.2 Determinação do tempo de residência

Após a determinação do melhor pH (pH 2), o próximo parâmetro analisado foi o tempo de residência. As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os resultados.



**Figura 4.7:** Efeito da variação do tempo de residência na remoção percentual de Cr(VI) para o sólido R1.

Condições experimentais: concentração inicial da solução:  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI); volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; concentração de sólido:  $10 \text{ g L}^{-1}$ .



**Figura 4.8:** Efeito da variação do tempo de residência na remoção percentual de Cr(VI) para o sólido R2.

Condições experimentais: concentração inicial da solução:  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI); volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; concentração de sólido:  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

A Figura 4.8 mostra que com o aumento do tempo, a remoção de Cr(VI) pelos dois sólidos sorventes também aumenta até atingir um patamar, onde o equilíbrio é alcançado. Os dados indicam que, com o passar do tempo os sítios ativos na superfície do sorvente vão sendo ocupados até o ponto de saturação do sólido.

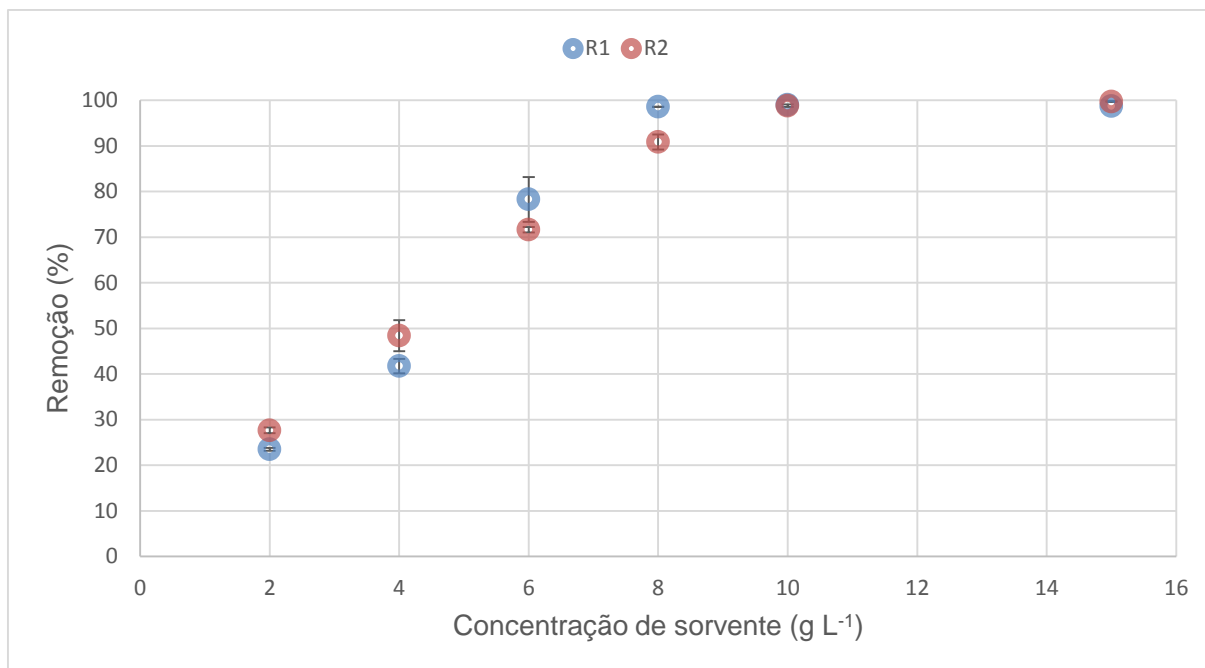
Observa-se, através das Figuras 4.7 e 4.8, que a remoção de Cr(VI) atinge praticamente 100% a partir de 10 h para o sólido R1 (99,5%) e 50 min para o sólido R2 (98,8 %). A concentração residual de cromo (VI) para esses tempos de ensaio foi de 0,03 mg L<sup>-1</sup> para o R1 e 0,06 mg L<sup>-1</sup> para o R2. Ambas as concentrações estão dentro do permitido pela legislação (0,1 mg L<sup>-1</sup>), portanto estes foram escolhidos como melhores tempos de ensaio: 10 h para o sólido R1 e 50 min para o R2.

A notável diferença entre os tempos de máxima remoção entre os dois sólidos indica que a sorção de Cr(VI) é um processo controlado pela superfície, ou seja, a área superficial específica do sólido sorvente é um parâmetro importante para o processo. Sólidos com um menor tamanho de partícula possuem uma maior área superficial. Como pode ser observado na Tabela 4.2, o sólido R2 possui uma área superficial mais do que o dobro da área superficial do sólido R1 e, portanto, dispõe de mais sítios disponíveis para adsorção.

#### 4.2.3 Determinação da concentração de sorvente

Após determinar o melhor pH (pH 2) e o melhor tempo de ensaio (10 h para o sólido R1 e 50 min para o sólido R2), a última condição analisada foi a concentração de sólido sorvente, como mostra a Figura 4.9.





**Figura 4.9:** Efeito da variação do tempo de ensaio na remoção percentual de Cr(VI) utilizando dois sólidos sorventes diferentes.

Condições experimentais: concentração inicial da solução: 5 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI); volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; tempo de ensaio: 10 h (R1) e 50 min (R2).

Pela Figura 4.9 percebe-se o aumento da remoção de Cr(VI) com a concentração de sólido sorvente. Este crescimento está relacionado ao aumento da área superficial e, conseqüentemente, dos sítios ativos disponíveis para a adsorção. A maior remoção foi atingida com 8 g L<sup>-1</sup> para o R1 e 10 g L<sup>-1</sup> para o sólido R2. Nestas condições, a remoção de Cr(VI) foi de 98,6% para o R1 e 98,8% para o R2. Já a concentração residual de cromo hexavalente foi de 0,07 mg L<sup>-1</sup> para o R1 e 0,06 mg L<sup>-1</sup> para o R2, ambas se enquadram no limite permitido pela legislação (0,1 mg L<sup>-1</sup>).

Através dos resultados apresentados, determinaram-se as melhores condições para a sorção de Cr(VI) para os dois sólidos sorventes estudados:

- R1: pH 2, tempo de 10 h e concentração de sorvente de 8 g L<sup>-1</sup>;
- R2: pH 2, tempo de 50 min e concentração de sorvente de 10 g L<sup>-1</sup>.

A Tabela 4.6 faz uma comparação entre as melhores condições para a sorção de cromo hexavalente para diferentes sólidos sorventes.

**Tabela 4.6:** Melhores condições para a adsorção de Cr(VI) em diferentes sólidos sorventes.

Sólido	Área superficial (m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	pH <sub>PCZ</sub>	pH solução	Concentração de sólido (g L <sup>-1</sup> )	Concentração inicial de Cr(VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de residência (min)	Remoção	Referência
Rejeito do carvão (R1)	2724	5,4	2	8	5	600	99%	presente trabalho
Rejeito do carvão (R2)	6077	5,52	2	10	5	50	99%	
Caroço de abacate seco e triturado	5040	6,62	1	17	5	160	96%	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015
Casca de mamão seca e triturada	3670	4,5	1	17	5	160	94%	
Carvão ativado comercial	26310	7,53	2	10	20	50	100%	OLIVEIRA, 2013

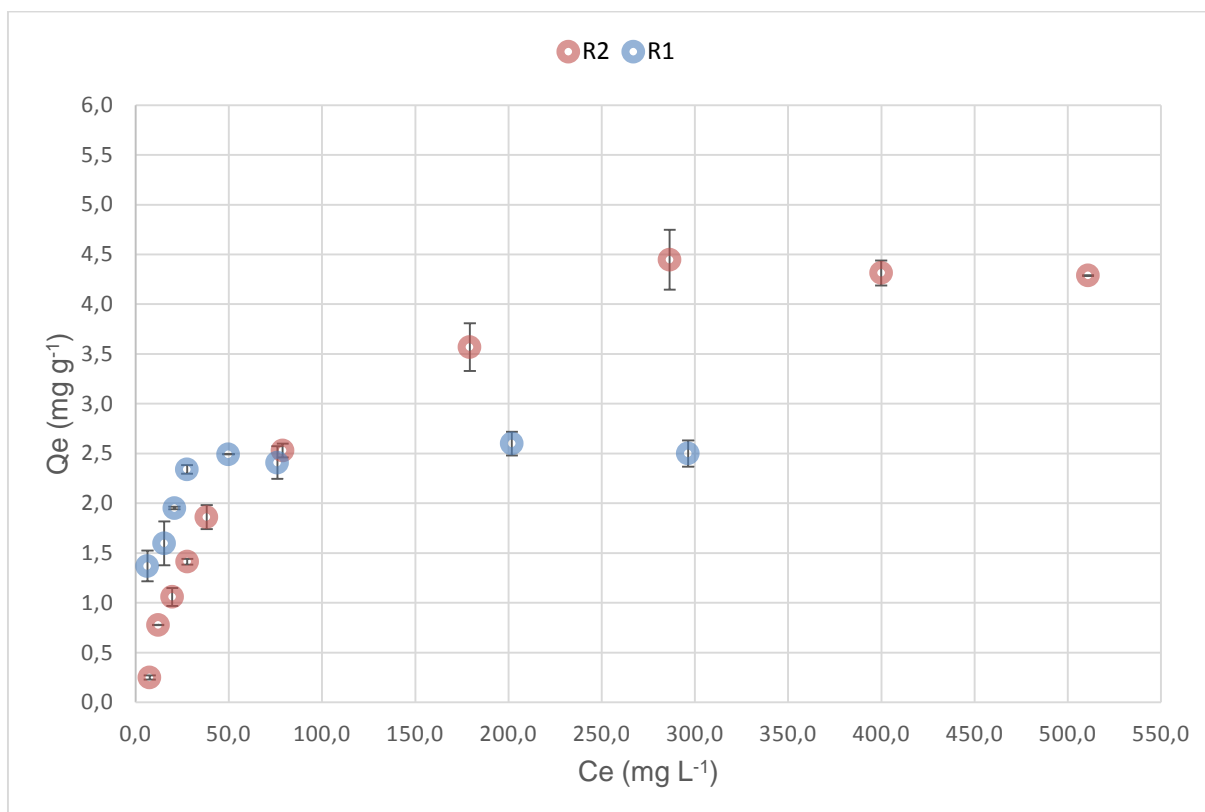
Na Tabela 4.6 pode-se observar que o carvão ativado comercial apresenta a melhor remoção de cromo e isso se deve, em grande parte, a sua maior área superficial. Quando se compara o carvão comercial ao rejeito R2, por exemplo, a sua área superficial é aproximadamente 4 vezes maior e a quantidade de Cr(VI) removida também é 4 vezes maior em condições semelhantes. Apesar desse fator ser apenas um dos vários que influenciam no processo de sorção e, apenas com os dados apresentados não ser possível determinar relações diretas entre as características dos sólidos e sua eficiência de remoção, é interessante observar essas comparações.

É fato que o carvão ativado comercial apresenta os melhores resultados, entretanto deve-se considerar as vantagens do uso de sorventes alternativos. O uso de resíduos industriais como os rejeitos estudados na presente pesquisa para o tratamento de efluentes líquidos industriais é uma forma de minimização do impacto causado pelos rejeitos de mineração e de redução os custos no tratamento de efluentes, Entretanto, maiores avaliações da sua utilização devem ser realizadas, em relação a disponibilidade, custos, eficiência e disposição final.

#### 4.2.4 Isotermas de equilíbrio

A isoterma de sorção representa a relação de equilíbrio entre o soluto em solução ( $C_e$ ) e o sorvado retido no sólido sorvente ( $Q_e$ ) como mostra a Figura 4.10. Os tempos de ensaio utilizados foram maiores do que os determinados nas melhores

condições de sorção para garantir o equilíbrio e facilitar a operação (24 h para o sólido R1 e 90 min para o R2).



**Figura 4.10:** Dados experimentais obtidos para as isoterma dos sorventes R1 e R2. Condições experimentais: volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; tempo de ensaio: 24 h (R1) e 90 min (R2); concentração de sorvente: 10 g L<sup>-1</sup>.

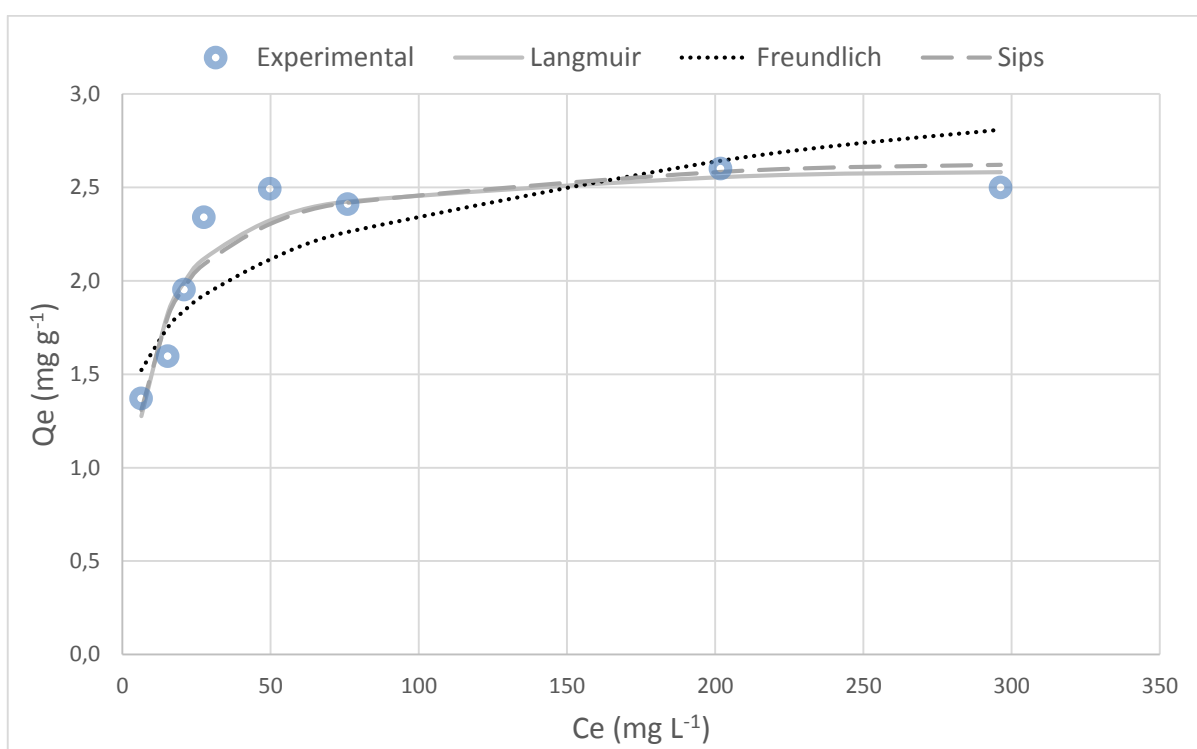
Através das isotermas de adsorção obtêm-se informações importantes a respeito dos mecanismos envolvidos no processo e as interações existentes entre sorvente e sorvato. Observa-se, pela Figura 4.10, que a concentração de Cr(VI) sorvido pelos sólidos aumenta com a concentração de Cr(VI) na solução, até que é atingido um patamar.

Ambas as isotermas apresentam uma forma côncava em relação ao eixo x, assim, segundo a IUPAC (1985), são classificadas como tipo 1 e indicam uma sorção favorável. Essa classificação sugere que o sólido sorvente apresenta microporos e superfície externa relativamente pequena. Sugere também que a adsorção ocorre em monocamada, sendo limitada pelo número de sítios ativos disponíveis, atingindo um patamar quando todos estes foram preenchidos.

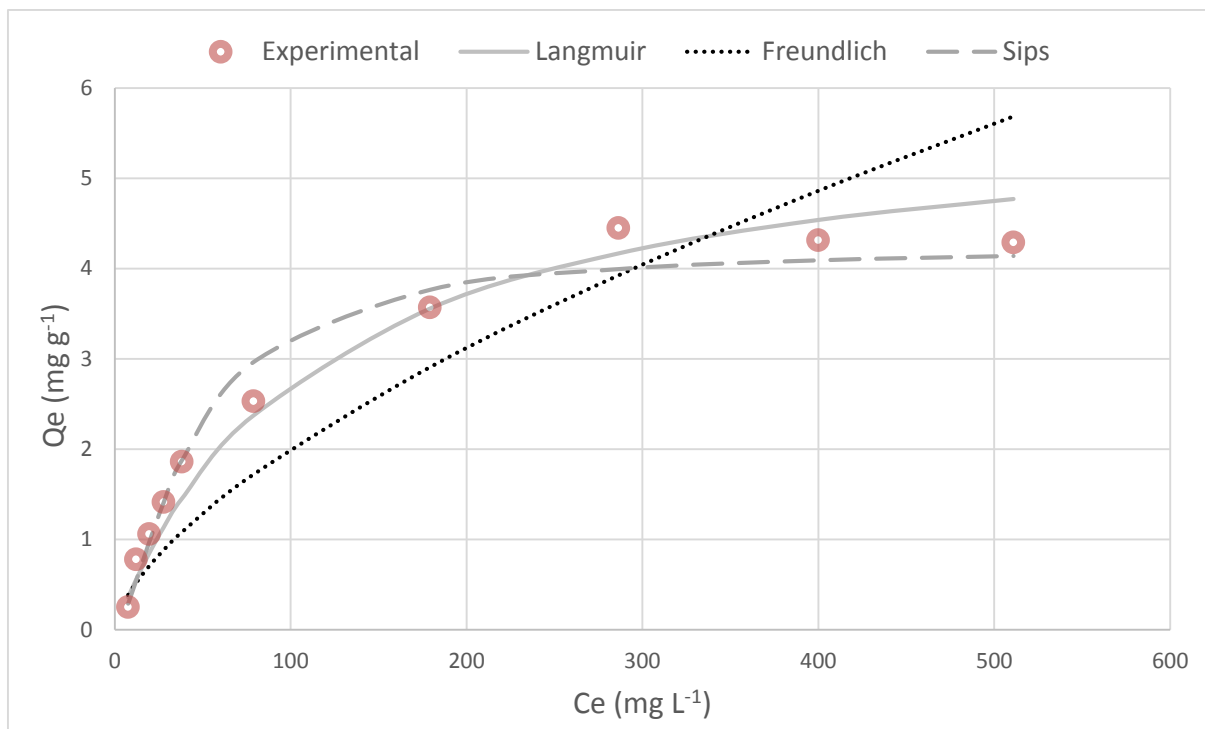
Pela classificação de Giles *et al.* (1960), essas isotermas pertencem ao grupo L, indicando que em baixas concentrações a interação entre soluto e sorvente é forte

e a taxa de adsorção é alta. Conforme a concentração de soluto em solução aumenta, o número de sítios ativos disponíveis diminui, diminuindo a adsorção até alcançar um valor constante onde todos os sítios estão ocupados e o sólido sorvente encontra-se saturado.

Para uma análise quantitativa do processo de sorção, são utilizados modelos matemáticos para descrever o sistema. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips.



**Figura 4.11:** Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips e os valores experimentais para a sorção de Cr(VI) no sólido R1. Condições experimentais: volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; tempo de ensaio: 24h; concentração de sorvente: 10  $\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 4.12:** Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips e os valores experimentais para a sorção de Cr(VI) no sólido R2. Condições experimentais: volume de solução: 100 mL; pH da solução: 2; tempo de ensaio: 90 min; concentração de sorvente: 10 g L<sup>-1</sup>.

Observando-se o ajuste das curvas aos dados experimentais mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12, percebe-se que, para o sólido R1, Langmuir e Sips se ajustam melhor visualmente. Já para o sólido R2, o modelo de Sips é o que mais se aproxima dos resultados experimentais. Para obter uma melhor avaliação do processo de sorção, avaliaram-se os parâmetros estimados dos três modelos estudados juntamente com os coeficientes de determinação R<sup>2</sup>, apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Parâmetros das isothermas analisadas para a sorção de Cr(VI) nos sólidos R1 e R2.

	Langmuir		Freundlich		Sips	
R1	Q <sub>máx</sub>	2,641	K <sub>F</sub>	1,134	Q <sub>máx</sub>	2,723
	K <sub>L</sub>	0,147	1/n	0,159	K <sub>S</sub>	0,187
			n	6,273	γ	0,866
	R <sup>2</sup>	0,897	R <sup>2</sup>	0,739	R <sup>2</sup>	0,907
R2	Q <sub>máx</sub>	5,850	K <sub>F</sub>	0,105	Q <sub>máx</sub>	4,257
	K <sub>L</sub>	0,009	1/n	0,640	K <sub>S</sub>	0,004
			n	1,562	γ	1,470
	R <sup>2</sup>	0,886	R <sup>2</sup>	0,878	R <sup>2</sup>	0,954

Além da análise visual, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é uma das formas de avaliar a qualidade do ajuste do modelo, indicando o quanto o modelo foi capaz de explicar os dados experimentais. Quanto mais  $R^2$  se aproxima da unidade, melhor é o ajuste do modelo.

Pela análise visual das curvas e do  $R^2$ , verifica-se que, entre o modelo de Freundlich e de Langmuir, o de Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais. Esse resultado já era esperado, uma vez que o modelo de Langmuir prevê que a sorção é homogênea e ocorre em monocamada, comportamento que pode ser observado no formato das isotermas, quando estas apresentam um patamar. Este patamar corresponde à saturação da monocamada. Este comportamento pode ser visualizado nas isotermas de ambos os sólidos estudados. Pelo modelo de Freundlich, que pressupõe uma sorção infinita, esse patamar não existiria e a curva da isoterma tenderia ao infinito com o aumento da concentração de Cr(VI) na solução.

Apesar de não apresentar um bom ajuste, o modelo de Freundlich fornece uma informação importante, através do seu parâmetro  $n$  que representa a intensidade da interação entre sorvato e sorvente. Valores de  $n > 1$  indicam uma adsorção favorável, como  $n=6,273$  para o sólido R1 e  $n=1,562$  para o R2, ambos os processos de sorção do Cr(VI) são considerados favoráveis.

Para o sólido R1, pode-se observar que Sips e Langmuir apresentam os melhores ajustes aos dados, tanto visualmente quanto em relação aos coeficientes de determinação, que apresentam valores bem próximos: 0,897 para Langmuir e 0,907 para Sips. Esse fenômeno pode ser explicado pelo parâmetro  $\gamma$  do modelo de Sips, que indica o grau de heterogeneidade da superfície do sólido sorvente. Quando mais  $\gamma$  se aproxima da unidade, menos heterogênea é a superfície e, quando  $\gamma=1$ , o modelo de Sips se reduz ao modelo de Langmuir. Neste caso,  $\gamma=0,866$ , tornando o modelo Sips mais próximo do modelo de Langmuir, por isso os valores de  $R^2$  para os dois modelos são semelhantes. Pelo modelo de Sips o sólido R1 apresenta uma capacidade máxima de sorção de  $2,723 \text{ mg g}^{-1}$ .

Para o sólido R2, a determinação do modelo com o melhor ajuste é facilitada uma vez que o modelo de Sips se ajusta melhor a curva visualmente e apresenta o maior valor para o coeficiente de determinação,  $R^2=0,954$ . O parâmetro  $\gamma=1,47$  deste modelo indica que a superfície do sólido R2 é mais homogênea, apresentando uma capacidade máxima de sorção de  $4,257 \text{ mg g}^{-1}$ .

A Tabela 4.8 mostra um resumo de outros sólidos sorventes já estudados para a sorção de Cr(VI) e os modelos que melhor descreveram seus dados experimentais, bem como suas capacidades máximas de adsorção. Ressalta-se que mais da metade (69%) dos estudos apresentados na Tabela 4.8 comparam somente os modelos de Langmuir e Freundlich para obter um melhor ajuste.

**Tabela 4.8:** Modelos de isotermas que melhor representaram a sorção de Cr(VI) em diferentes sólidos sorventes e sua máxima capacidade de sorção ( $q_{\text{máx}}$ ).

Sólido sorvente	Modelo	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Referência	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ )
Rejeito do carvão (R1)	Langmuir / Sips	2,72	Presente trabalho	2.724
Rejeito do carvão (R2)	Sips	4,26		6.077
Carvão ativado preparado de resíduos de chá	Langmuir e Redlich Peterson	2,83	GAIKWAD e BALOMAJUMDER, 2017	-
Casca de lichia modificada	Langmuir	9,55	YI <i>et al.</i> , 2017	-
Casca de amendoim modificada	Langmuir	131	OWALUDE e TELLA, 2016	-
Resíduo de jornal tratado	Langmuir	59,88	DEHGHANI <i>et al.</i> , 2016	1.214.000
Resíduo da árvore <i>Populus alba</i> modificados	Langmuir	52,63	SHAHVERDI, KOUHGARDI E RAMAVANDI, 2016	-
Carvão ativado preparado do caroço da manga	Langmuir	7,8	RAI <i>et al.</i> , 2016	490.430
Caroço da tâmara	Langmuir	70	KHELAIFIA <i>et al.</i> , 2016	1.200
Fibras do coco	Langmuir	9,54	HENRYK, JAROSLAW e WITOLD, 2016	-

(continuação)

Sólido sorvente	Modelo	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Referência	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ )
Caroço de abacate seco e triturado	Freundlich	10,08	MEKONNEN, YITBAREK e SORETA, 2015	5.040
Casca de mamão seca e triturada	Freundlich	7,16		6.250
Nanopartículas de quitosana obtida da casca do camarão	Langmuir	135,2	DIMA, SEQUEIROS e ZARITZKY, 2015	-
Compósito de quitosana, derivado da casca da lagosta, e cinzas de carvão	Langmuir	33,27	WEN <i>et al.</i> , 2011	26.950
Carvão ativado comercial	Langmuir	69,3	HU <i>et al.</i> , 2003	937.000
Carvão ativado comercial	Langmuir	13,31	AGGARWAL, GOYAL e BANSAL, 1999	1.260.000

Os dados apresentados na Tabela 4.8 mostram que o modelo de Langmuir é o que melhor descreve a maioria dos processos envolvendo a adsorção de cromo. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas pelas nanopartículas de quitosana e pelo carvão ativado comercial. Estes sólidos, entretanto, necessitam de um alto grau de processamento, podendo não ser economicamente viável a sua utilização. Avaliações econômicas e ambientais devem ser realizadas para determinar o sólido sorvente que mais se adequa às necessidades, verba e localização do processo.

#### 4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido aos bons resultados encontrados nos experimentos de sorção, avaliou-se superficialmente a potencial aplicação do rejeito do beneficiamento do carvão de Moatize (Moçambique) para a remoção de Cr (VI). Duas das principais indústrias que possuem efluentes contendo cromo hexavalente são a de



galvanoplastia e de curtume. As concentrações deste metal nesses efluentes, entretanto, variam muito, por exemplo: 21,05 mg L<sup>-1</sup> (SANTOS, 2013), 57 mg L<sup>-1</sup> (ALVAREZ-AYUSO, GARCIA-SANCHEZ e QUEROL, 2007), 246 mg L<sup>-1</sup> (LIU *et al.*, 2016) e 625 mg L<sup>-1</sup> (AHMED *et al.*, 2016). A maioria das técnicas de tratamento de efluentes utilizadas nestas indústrias não é capaz de remover totalmente o Cr(VI) até atingir o limite permitido por legislação, sendo necessário repetir o processo ou utilizar uma etapa final para adequar o efluente para descarte.

A sugestão deste trabalho é utilizar o processo de sorção com o rejeito do beneficiamento do carvão como polimento final na estação de tratamento, em efluentes contendo concentrações mais baixas de cromo. O sólido R2 foi escolhido devido ao menor tempo de residência requerido para atingir sua máxima remoção. As condições operacionais adotadas foram: pH 2, tempo de residência de 50 min, concentração de sorvente de 10 g L<sup>-1</sup> e concentração inicial de Cr(VI) de 5 mg L<sup>-1</sup>. Nestas condições a remoção de Cr(VI) obtida foi de 98,8%, atingindo uma concentração residual de 0,06 mg L<sup>-1</sup>, que se enquadra no limite permitido pela legislação brasileira (0,1 mg L<sup>-1</sup>). Para tratar 1000 L de efluente nestas condições, por exemplo, seriam necessários 10 kg do rejeito R2.

Por se tratar de um rejeito abundante de um processo industrial, o sólido R2 apresenta quatro principais vantagens: baixo custo, alta disponibilidade para ser utilizado, aproveitamento de resíduos e diminuição de seus impactos no meio ambiente. Este sólido, entretanto, não possui uma alta capacidade de sorção, limitando sua utilização para soluções com altas concentrações de cromo. Além disto, mais estudos devem ser realizados para verificar se ocorre a liberação de componentes desse sólido quando em solução.

O destino final dado a este material após sua utilização também é um fator importante na análise de sua empregabilidade. Existem três opções possíveis: sua regeneração e reutilização, incineração ou sua disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). A regeneração de sólidos sorventes é uma alternativa que tem sido cada vez mais estudada devido a sua característica sustentável. Esses processos, entretanto, necessitam de estudos aprofundados de desempenho e viabilidade operacional e econômica. Mesmo sua regeneração sendo possível e viável, a diminuição da capacidade de sorção a cada ciclo é inevitável, uma vez que a eficiência dos processos de regeneração é limitada. Portanto, estes materiais, sendo

regenerados ou não, em algum ponto, deverão ser encaminhados para incineração ou disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

## 5. CONCLUSÕES

O presente estudo permitiu chegar às seguintes conclusões:

1. No que se refere à caracterização dos sólidos R1 e R2, observou-se que suas áreas superficiais específicas estão de acordo com os valores encontrados na literatura para sólidos sorventes alternativos. O difratograma, obtido por difração de raios X, mostra que os principais minerais encontrados nos rejeitos são quartzo, caulinita, hematita, gipsita e dolomita. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na análise de FRX, que apresentou como componentes majoritários sílica, alumina e óxido de ferro.

2. Os experimentos para determinação das melhores condições operacionais mostraram que o processo foi favorecido em meio ácido, onde a forma predominante do Cr(VI) é o íon hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e a superfície do sorvente encontra-se positivamente carregada. A melhor eficiência de remoção foi encontrada em pH 2 para ambos sorventes, atingindo aproximadamente 98% para o sólido R2 e 27% para o R1. O tempo de residência atingiu praticamente 100% a partir de 10 h para o sólido R1 (99,5%) e 50 min para o sólido R2 (98,8 %). Em relação à concentração de sorvente, a maior remoção foi atingida com  $8 \text{ g L}^{-1}$  para o R1 e  $10 \text{ g L}^{-1}$  para o sólido R2. Com estes resultados determinou-se as melhores condições para a sorção de Cr(VI) para os dois sólidos sorventes estudados:

\* R1: pH 2, tempo de 10 h e concentração de sorvente de  $8 \text{ g L}^{-1}$ ;

\* R2: pH 2, tempo de 50 min e concentração de sorvente de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

Nessas condições, a concentração residual de cromo hexavalente em solução foi de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  para o R1 e  $0,06 \text{ mg L}^{-1}$  para o R2, as quais se enquadram no limite permitido pela legislação brasileira ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) para efluentes industriais.

3. O estudo das isotermas de equilíbrio indicou que, para o sólido R1, os modelos matemáticos de Langmuir e Sips demonstram um bom ajuste, apresentando valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximos: 0,897 para Langmuir e 0,907 para Sips. Pelo modelo de Sips o sólido R1 apresentou uma capacidade máxima de sorção de  $2,723 \text{ mg g}^{-1}$ . Já para o sólido R2, o modelo de Sips foi o que melhor se

ajustou aos resultados experimentais, com um  $R^2=0,954$  e uma capacidade máxima de sorção de  $4,257 \text{ mg g}^{-1}$ .

Com base nestes resultados é possível afirmar que o rejeito do carvão proveniente de Moatize, Moçambique, apresenta-se como uma alternativa atrativa para a remoção de cromo hexavalente da água. Através desse processo, é realizado o aproveitamento de um resíduo industrial, diminuindo seus impactos no meio ambiente, aplicando-o em uma função importante, no tratamento de efluentes líquidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, Diksha; GOYAL, Meenakshi; BANSAL, R. C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*, v. 37, n. 12, p. 1989-1997, 1999.

AHMED, Engy et al. Remediation and recycling of chromium from tannery wastewater using combined chemical–biological treatment system. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 104, p. 1-10, 2016.

ALEKSEENKO, Vladimir A. *et al.* Environmental impact of disposal of coal mining wastes on soils and plants in the Rostov Region, Russia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017.

ALVAREZ-AYUSO, E.; GARCIA-SANCHEZ, A.; QUEROL, X. Adsorption of Cr (VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1, p. 191-198, 2007

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 20<sup>th</sup> Ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2000.

ARUL MANIKANDAN, N. *et al.* Waste litchi peels for cr (vi) removal from synthetic wastewater in batch and continuous systems: sorbent characterization, regeneration and reuse study. *Journal of Environmental Engineering*, v. 142, n. 9, p. C4016001, 2016.

BALLESTEROS, S. *et al.* Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 174, p. 132-139, 2017.

BARNHART, Joel. Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology*, v. 26, n. 1, p. S3-S7, 1997.

BARRERA-DÍAZ, Carlos E.; LUGO-LUGO, Violeta; BILYEU, Bryan. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of hazardous materials*, v. 223, p. 1-12, 2012.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

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

BIRD, Graham *et al.* River system recovery following the Novaț-Roșu tailings dam failure, Maramureș County, Romania. *Applied Geochemistry*, v. 23, n. 12, p. 3498-3518, 2008.

BP Global. *Energy Outlook 2030*. 2013

BP Global. *Energy Outlook 2016 edition*. 2016

BP Global. *Statistical Review of World Energy June 2017*. 2017

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.

CAO, Xiu Feng; LIU, Li Ping. Using Microorganisms to Facilitate Phytoremediation in Mine Tailings with Multi Heavy Metals. In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2015. p. 437-440

CESPON-ROMERO, R. M.; YEBRA-BIURRUN, M. C.; BERMEJO-BARRERA, M. P. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a

chelating ion-exchange flow injection system. *Analytica Chimica Acta*, v. 327, n. 1, p. 37-45, 1996.

CHENG, Qian *et al.* Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176, p. 740-748, 2015.

CIEŚLAK-GOLONKA, Maria. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review. *Polyhedron*, v. 15, n. 21, p. 3667-3689, 1996.

CIVEIRA, Matheus S. *et al.* The properties of the nano-minerals and hazardous elements: potential environmental impacts of Brazilian coal waste fire. *Science of the Total Environment*, v. 544, p. 892-900, 2016.

CHON, Hyo-Taek; HWANG, Ji-Ho. Geochemical characteristics of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the Dogye coal mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 22, n. 2, p. 155-172, 2000.

CHOUDHURY, Burhan U. *et al.* Acid drainage from coal mining: Effect on paddy soil and productivity of rice. *Science of The Total Environment*, v. 583, p. 344-351, 2017.

CLEVELAND, Cutler J.; MORRIS, Christopher G. *Handbook of energy: chronologies, top ten lists, and word clouds.* Elsevier, 2013.

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

CUTRUNEO, César MNL *et al.* A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: demonstration of electron beam applications. *International Journal of Coal Geology*, v. 130, p. 33-52, 2014.

DEGHANI, 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.

DIMA, Jimena Bernadette; SEQUEIROS, Cynthia; ZARITZKY, Noemi E. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. *Chemosphere*, v. 141, p. 100-111, 2015.

DIONEX, Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996. Disponível em: <[http://www.cromlab.es/Articulos/Columnas/HPLC/Thermo/Dionex/AS7/4428-TN26\\_LPN034398-02.pdf](http://www.cromlab.es/Articulos/Columnas/HPLC/Thermo/Dionex/AS7/4428-TN26_LPN034398-02.pdf)>, Acesso em: 05 de julho de 2017

DUTTA, Madhulika *et al.* Environmental assessment and nano-mineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage. *Geoscience Frontiers*, 2017.

ERCIKDI, Bayram *et al.* Cemented paste backfill of sulphide-rich tailings: importance of binder type and dosage. *Cement and Concrete Composites*, v. 31, n. 4, p. 268-274, 2009.

ERDEM, Mehmet; ÖZVERDI, Arzu. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. *Journal of hazardous materials*, v. 156, n. 1, p. 51-55, 2008.

EVANS, Dyfed. Chemical and physical partitioning in contaminated stream sediments in the River Ystwyth, mid-Wales. *Environmental geochemistry and health*, v. 13, n. 2, p. 84-92, 1991.

FAN, Gangwei; ZHANG, Dongsheng; WANG, Xufeng. Reduction and utilization of coal mine waste rock in China: a case study in Tiefa coalfield. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 83, p. 24-33, 2014.

FENDORF, Scott E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, v. 67, n. 1-2, p. 55-71, 1995.



FÉRIS, L. A., Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

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.

FURLAN, F. R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de mestrado, Engenharia Química – UFSC, Florianópolis, SC, 2008.

GAIKWAD, Mahendra S.; BALOMAJUMDER, Chandrajit. Tea waste biomass activated carbon electrode for simultaneous removal of Cr (VI) and fluoride by capacitive deionization. *Chemosphere*, 2017.

GIL-LOAIZA, Juliana *et al.* Phytostabilization of mine tailings using compost-assisted direct planting: translating greenhouse results to the field. *Science of the Total Environment*, v. 565, p. 451-461, 2016.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific areas of solids. *Journal of Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GOLDER, Animes K. *et al.* Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: investigation of process performance and reaction stoichiometry. *Separation and purification technology*, v. 76, n. 3, p. 345-350, 2011.

GHOSH, Gargi; BHATTACHARYA, Prashant K. Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, v. 119, n. 1, p. 45-53, 2006.

GUO, Yanxia *et al.* Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification. *Powder Technology*, v. 302, p. 33-41, 2016.

HAIBIN, Liu; ZHENLING, Liu. Recycling utilization patterns of coal mining waste in China. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, n. 12, p. 1331-1340, 2010.

HENRYK, Kołoczek; JAROSŁAW, Chwastowski; WITOLD, Żukowski. Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters. *Environmental science and pollution research international*, v. 23, p. 527, 2016.

HU, Zhonghua *et al.* Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v. 31, n. 1, p. 13-18, 2003.

HUDSON-EDWARDS, Karen A. *et al.* Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 72, n. 3, p. 229-250, 2001.

ILLI, J. C., Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HTDMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2016.

IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

JABŁOŃSKA, Beata *et al.* The structural and surface properties of natural and modified coal gangue. *Journal of environmental management*, v. 190, p. 80-90, 2017.

JABŁOŃSKA, Beata; SIEDLECKA, Ewa. Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds. *Journal of environmental management*, v. 155, p. 58-66, 2015.

KAH, Melanie *et al.* Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, 2017.

KARUNANITHI, Rajasekar *et al.* Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar. *Environmental Technology & Innovation*, 2017.

KAVITHA, B.; THAMBAVANI, D. Sarala. Kinetics, equilibrium isotherm and neural network modeling studies for the sorption of hexavalent chromium from aqueous solution by quartz/feldspar/wollastonite. *RSC Advances*, v. 6, n. 7, p. 5837-5847, 2016.

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.

KORAK, Julie A.; HUGGINS, Richard; ARIAS-PAIC, Miguel. Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal. *Water Research*, v. 118, p. 141-151, 2017.

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.

LAFHAJ, Zoubeir *et al.* Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building materials*, v. 22, n. 5, p. 755-762, 2008.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEFTICARIU, Liliana *et al.* Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: Field experiments. *Applied Geochemistry*, v. 63, p. 70-82, 2015.

LÉONARD, A.; LAUWERYS, R. R. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, v. 76, n. 3, p. 227-239, 1980.

LINGAMDINNE, Lakshmi Prasanna *et al.* Low-cost magnetized *Lonicera japonica* flower biomass for the sorption removal of heavy metals. *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 81-89, 2016.

LIOR, Noam. Sustainable energy development: the present (2009) situation and possible paths to the future. *Energy*, v. 35, n. 10, p. 3976-3994, 2010.

LIU, Junli *et al.* Flower-like ZnO hollow microspheres on ceramic mesh substrate for photocatalytic reduction of Cr (VI) in tannery wastewater. *Ceramics International*, v. 42, n. 14, p. 15968-15974, 2016.

LOYAUX-LAWNICZAK, Stéphanie; LECOMTE, Paul; EHRHARDT, Jean-Jacques. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils. *Environmental science & technology*, v. 35, n. 7, p. 1350-1357, 2001.

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.

LU, Jun *et al.* Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 104, p. 436-443, 2016.

MATAMET, F. R. M.; BONOTTO, D. M. Evaluation of the chromium contamination at Ribeirão dos Bagres, Franca (SP), Brazil, by the  $^{210}\text{Pb}$  method. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 82, p. 359-369, 2013.

MEKONNEN, Elsay; YITBAREK, Menberu; SORETA, Tesfaye Refera. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Cr (VI) onto some selected local adsorbents. *South African Journal of Chemistry*, v. 68, p. 45-52, 2015.

MODARRES, Amir; RAHMANZADEH, Morteza. Application of coal waste powder as filler in hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, v. 66, p. 476-483, 2014.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MONTANHER, Silvana F.; OLIVEIRA Elisângela A.; ROLLEMBERG, Maria C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, removal and Analysis*. Nova Science Publishers, 2007.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.

MORRISON, Robert D.; MURPHY, Brian L. *Environmental forensics: contaminant specific guide*. Academic Press, 2010.

MOUNIA, Battioui *et al.* Impact of mining wastes on groundwater quality in the province Jerada (eastern Morocco). *International Journal of Engineering Science and Technology*, v. 5, n. 8, p. 1601, 2013.

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.

MUNGASAVALLI, Deepa Prabhu; VIRARAGHAVAN, Thiruvengkatachari; JIN, Yee-Chung. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 301, n. 1, p. 214-223, 2007.

MUTONGO, Farai; KUIPA, Olga; KUIPA, Pardon K. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent. *Bioinorganic chemistry and applications*, v. 2014, 2014.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*, v. 217, n. 1-3, p. 181-190, 2007.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Inc. Lewis Publishers, Michigan, USA, 1992.

O'KEEFE, Jennifer MK *et al.* CO<sub>2</sub>, CO, and Hg emissions from the Truman Shepherd and Ruth Mullins coal fires, eastern Kentucky, USA. *Science of the total environment*, v. 408, n. 7, p. 1628-1633, 2010.

OLIVEIRA, Renata Farias. *Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do rio Grande do Sul, 2013.

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.

PHILLIPS, Jason. Applying a mathematical model of sustainability to the Rapid Impact Assessment Matrix evaluation of the coal mining tailings dumps in the Jiului Valley, Romania. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 63, p. 17-25, 2012.

QI, Fangjie *et al.* Thermal stability of biochar and its effects on cadmium sorption capacity. *Bioresource Technology*, 2017.

QURESHI, Asif; MAURICE, Christian; ÖHLANDER, Björn. Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 160, p. 44-54, 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.

RAI, M. K. *et al.* Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Resource-Efficient Technologies*, v. 2, p. S63-S70, 2016.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANTOS, Fernanda Abreu dos. *Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia*. 2013.

SHAHVERDI, Maryam; KOUHGARDI, Esmaeil; RAMAVANDI, Bahman. Characterization, kinetic, and isotherm data for Cr (VI) removal from aqueous solution by *Populus alba* biochar modified by a cationic surfactant. *Data in brief*, v. 9, p. 163-168, 2016.

SHARMA, Pushpendra Kumar; AYUB, Sohail; TRIPATHI, Chandra Nath. Isotherms describing physical adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using various agricultural wastes as adsorbents. *Cogent Engineering*, v. 3, n. 1, p. 1186857, 2016.

SIMATE, Geoffrey S. *et al.* Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 2291-2312, 2016.

SINGER, Philip C.; STUMM, Werner. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, v. 167, n. 3921, p. 1121-1123, 1970.

SIZMUR, Tom *et al.* Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 2017.

STAROŃ, Paweł; CHWASTOWSKI, Jarosław; BANACH, Marcin. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. *Journal of Cleaner Production*, v. 149, p. 290-301, 2017.

STOLECKI, J. The shale clays from Lublin Carbon Coal as a fundamental material to production of clinker (in Polish only). *Ceram. Mater.* v. 55, n. 4, p. 150–155, 2003.

STRACHER, Glenn B.; TAYLOR, Tammy P. Coal fires burning out of control around the world: thermodynamic recipe for environmental catastrophe. *International Journal of Coal Geology*, v. 59, n. 1, p. 7-17, 2004.

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.

TAHA, Yassine *et al.* Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. *Minerals Engineering*, v. 107, p. 123-138, 2017.

UDDIN, Mohammad Kashif. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438-462, 2017.

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: 26 de nov. 2017.

VIGÂNICO, Eunice M. *et al.* Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. *Minerals Engineering*, v. 24, n. 11, p. 1146-1148, 2011.

VU, Chi Thanh *et al.* Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, v. 82, p. 32-42, 2017

WANG, Li *et al.* A review on in situ phytoremediation of mine tailings. *Chemosphere*, 2017.



WEN, Yue *et al.* Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent. *Chemical engineering journal*, v. 175, p. 110-116, 2011.

WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed., World Health Organization Geneva, Switzerland, 2011.

WORLD COAL ASSOCIATION, disponível em < <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/how-steel-produced>>, Acesso em: 06 de julho de 2017.

WU, Di *et al.* Thermal, hydraulic and mechanical performances of cemented coal gangue-fly ash backfill. *International Journal of Mineral Processing*, v. 162, p. 12-18, 2017.

WU, Di; ZHANG, Yongliang; WANG, Charles. Modeling the thermal response of hydrating cemented gangue backfill with admixture of fly ash. *Thermochimica Acta*, v. 623, p. 86-94, 2016.

YI, Yunhong *et al.* Synthesis and application of modified Litchi peel for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 225, p. 28-33, 2017.

ZANG, Tingting *et al.* Removal of Cr (VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. *Ecological Engineering*, v. 99, p. 358-365, 2017.

ZHENG, Hang *et al.* Biogenic methane production from Bowen Basin coal waste materials. *International Journal of Coal Geology*, v. 169, p. 22-27, 2017.

ZIMMERMANN, Ana Claudia *et al.* Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1, p. 192-196, 2010.

**ANEXO A**

