

REDUÇÃO DE CROMO VI POR LIXIVIAÇÃO EM REJEITO DE CARVÃO

Marina Paula SECCO¹; Aline SOARES²; Richard Thomas LERMEN³; Ivo André H. SCHNEIDER⁴; Rodrigo de Almeida SILVA⁵

¹IMED, marinapaula.secco@hotmail.com; ²IMED, alinesoares646@yahoo.com.br; ³IMED, richard.lermen@imed.edu.br; ⁴UFRGS, ivo.andre@ufrgs.br, ⁵IMED, rodrigo.silva@imed.edu.br;

RESUMO

O carvão mineral é um recurso natural abundante e de baixo custo, porém é um recurso muito poluidor quando utilizado para produção de energia. A sustentabilidade no setor carbonífero nacional torna-se de fundamental importância para o meio ambiente devido à perspectiva de expansão do parque termoeletrico a carvão no Brasil. Para utilizar o carvão mineral é necessário realizar seu beneficiamento, o qual consiste em subtrair os materiais conhecidos como rejeitos de carvão, por exemplo, os minerais sulfetados como a pirita. A disposição final destes rejeitos é feita em "módulos de rejeitos" representando um grande passivo ambiental para o setor carbonífero. A pirita em contato com o oxigênio do ar e a água, produz um efluente com elevada acidez e alta concentração de metais, além de sulfatos. Este efluente é conhecido com Drenagem Ácida de Mina (DAM), e se não controlado pode causar graves problemas ambientais. A geração da DAM, em última análise consiste na oxidação do enxofre pelo Oxigênio e Fe^{3+} , potencializada por bactérias, formando um sistema redutor com potencial Redox entre 290 a 700 mV. O objetivo deste trabalho foi testar o potencial redutor de um sistema de lixiviação em leito de pirita utilizando efluente de cromo hexavalente. Nesse processo foi realizada a conversão cromo hexavalente para cromo trivalente, que é cerca de 100 vezes menos tóxico e facilmente retirado dos efluentes industriais por precipitação alcalina. Existem várias fontes geradoras de efluentes contendo cromo hexavalente, este composto é mundialmente conhecido como tóxico, cancerígeno e mutagênico. Os resultados preliminares deste trabalho indicam que o sistema proposto apresentou a redução do Cr^{6+} à Cr^{3+} através da lixiviação da pirita, atingindo 100% de conversão de cromo Hexavalente para Trivalente.

Palavras-chave: Pirita. Cromo Hexavalente. Drenagem Ácida de Mina.

ABSTRACT

The coal is an abundant and cheap natural resource, but it is a very polluting when used for energy production. The sustainability in the national coal sector becomes of fundamental importance for the environment due the prospect of expansion of the thermoelectric coal park in Brazil. In order to use the mineral charcoal it is necessary to carry out its processing, which consists in subtract it from the materials known as coal tailings, for example, the sulfide minerals such as pyrite. The final disposal of these wastes is in "tailings modules" representing a large environmental liability for the coal sector. The pyrite in contact with the oxygen of the air and the water produces an effluent with high acidity and high concentration of metals, besides sulfates. This effluent is known as Mine Acid Drainage (DAM), and if uncontrolled it can cause serious environmental problems. The generation of DAM ultimately consists of the oxidation of sulfur by Oxygen and Iron III, potentiated by bacteria, forming a reducing system with potential Redox between 290 to 700 mV. The aim of this work was to test the reducing potential of a pyrite bed leaching system using chromium VI effluent. In this process, the conversion of the chromium VI to chromium III was carry out, which is about 100 times less toxic and easily withdrawn from industrial effluents by alkaline precipitation. There are several sources of effluents containing hexavalent chromium, this compound is known worldwide as toxic, carcinogenic and mutagenic. The preliminary results of this work indicate that the proposed system presents the reduction of chromium (VI) to chromium (III) through pyrite leaching, reaching 100% conversion of Hexavalent chromium to Trivalent.

Key-Words: Pyrite. Hexavalent chromium. Acid mine drainage.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral, de origem fóssil, foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem (ANEEL, 2008). Proveniente da fossilização da biomassa, como troncos, raízes, galhos e folhas de vegetais muito antigos, o carvão geralmente contém elevados teores de carbono, entre 50% e 95%, o que lhe confere o poder de queima (MONTEIRO, 2004). Suas significativas concentrações no Brasil estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina, porém as principais reservas estão localizadas no Rio Grande do Sul que detém mais de 90% das reservas naturais (ANEEL, 2002).

De acordo com dados da *International Energy Agency*, o carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, respondendo por 41% da produção total (IEA, 2017). Mesmo sendo uma fonte de energia não renovável, é um combustível fóssil abundante e econômico e, enquanto houver reservas disponíveis, será muito utilizado mundialmente. Porém, os recursos de origem mineral extraídos da natureza pelo homem nem sempre se encontram em condições apropriadas para serem utilizados diretamente na obtenção de bens de consumo e produção. Assim, para possibilitar a queima do carvão em termoelétricas, ele passa pelo processo chamado de beneficiamento, com o objetivo de retirar suas impurezas. Este método objetiva a concentração do mineral, ou seja, a separação do carvão do material inerte, de forma que o material esteja dentro das especificações de uso (WEILER, 2014).

Ainda de acordo com Weiler (2014), no estado de Santa Catarina, no processo de beneficiamento do carvão mineral, aproximadamente 65% do carvão ROM (*“Run-of-Mine”*) é descartado como resíduo sólido em depósitos de rejeitos, sem valor comercial. Estes resíduos podem ser responsáveis por significativos impactos ambientais, alterando a qualidade do solo, água e ar (WEILER, 2014). Os módulos de rejeitos ocupam grandes áreas e resultam no principal passivo ambiental dos empreendimentos mineiros. Dentre os rejeitos nele contido aproximadamente 6-8% possuem enxofre, predominantemente na forma do mineral pirita (FeS_2) (AMARAL FILHO, 2014).

A pirita é estável e insolúvel desde que não entre em contato com o ar e com a água, porém, segundo Evangelou (1997) quando em contato com

o oxigênio do ar e a água ela se oxidada gerando um efluente com elevada acidez e alta concentração de metais como Ferro (na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+}), além de sulfatos (SO_4^{2-}) (EVANGELOU, 1997). Este efluente é conhecido com Drenagem Ácida de Mina (DAM), que, consiste na oxidação do Enxofre pelo Oxigênio e Fe^{3+} , potencializada por bactérias, formando um sistema redutor com potencial Redox entre 290 a 700 mV.

A DAM é um dos principais problemas causados pela disposição final de rejeitos, dessa forma, é importante que estudos sejam realizados com o objetivo de reduzir seus impactos. Atualmente, o setor de mineração de carvão brasileiro a controla por meio do tratamento pelo método de neutralização/precipitação de metais, porém essa técnica consome substanciais quantidades de reagentes e gera um grande volume de lodo (WEILER, 2014).

O presente trabalho apresenta uma metodologia para o aproveitamento da pirita com o objetivo de testar seu potencial redutor num sistema de lixiviação em leito utilizando o efluente de Cromo hexavalente (Cr^{6+}) buscando sua redução para cromo trivalente (Cr^{3+}) que é cerca de 100 vezes menos tóxico e facilmente retirado dos efluentes industriais por precipitação alcalina.

Existem várias fontes geradoras de efluentes contendo cromo hexavalente, este composto é mundialmente conhecido como tóxico, cancerígeno e mutagênico e geralmente ocorre associado com oxigênio na forma de cromato (CrO_4^{2-}) ou Dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Já o cromo trivalente é a forma menos móvel, menos tóxica e é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica no solo e em ambiente aquáticos (SHANKER; VENKATESWARLU, 2011). A redução do cromo de Cr^{6+} para Cr^{3+} faz-se necessária a fim de limitar a concentração e mobilidade do cromo dissolvido e para o cumprimento da legislação vigente que estabelece limites máximos de emissão, que no caso do cromo trivalente é de 0,1mg/l para mananciais aquíferos segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430, 2011). Essa redução pode ocorrer sob condições levemente ácidas ou neutras, com produtos químicos como, por exemplo, SO_2 , FeSO_4 ou Metabissulfito (LIAO, 2004). Neste estado reduzido ele forma precipitados insolúveis e menos tóxicos.

Existem estudos sobre processos de redução do cromo com agentes redutores alternativos como, por exemplo, o uso de eletrodos de difusão de gás (NJAU; JANSSEN, 1999), a adsorção (HAN; SCHLAUTMAN; BATCHELOR, 2000). Neste trabalho foi avaliada a redução do cromo hexavalente pela oxidação da pirita em leito de lixiviação.

2 MATERIAIS E MÉTODO

O processo de redução do Cr^{6+} utilizou uma amostra de rejeito piritoso coletada no norte do Estado do Paraná, na Mina do Cambuí, material este da mesma jazida caracterizado e avaliado quanto a geração de soluções ácidas como coagulante por Menezes (2009). A caracterização completa do rejeito piritoso pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do rejeito piritoso do norte do Paraná - Mina da Cambuí.

Propriedades	Concentrado Piritico Cambuí
Cinzas (%)	37,4
Carbono Fixo (%)	8,1
Matéria Volátil (%)	54,5
Enxofre Total (%)	40,5
Enxofre Piritico (%)	34,9
Enxofre Sulfático (%)	2,5
Enxofre Orgânico (%)	3,1
Teor Pirita (%)	65

Fonte: MENEZES (2016)

Além das características apresentadas por Menezes (2009), a amostra (Figura 1) ainda foi analisada conforme massa específica dos grãos, área das partículas e perda de massa.

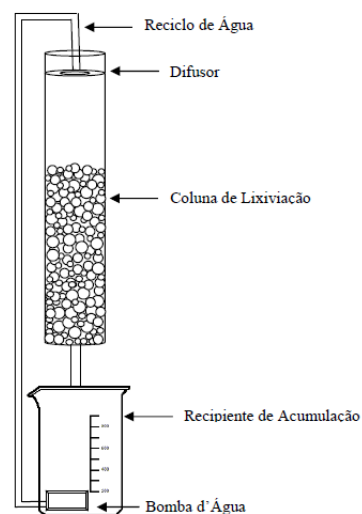
A massa específica foi determinada por picnometria, já para calcular a área das partículas utilizou-se o tratamento de uma imagem no programa ImageJ. Para avaliar a perda de massa realizaram-se medições da massa inicial e final em cada teste.

Figura 1 - Amostra do rejeito piritoso.



O ensaio de redução do cromo contou com uma coluna de lixiviação onde reproduziu o processo estabelecido por Menezes (2009) conforme a Figura 2.

Figura 2 - Coluna de lixiviação da pirita



O sistema de lixiviação consiste em um tubo de vidro com altura de 35cm e 16cm de diâmetro com um leito de pirita que compunha 35% do volume da coluna apresentando granulometria passante em 6,3mm e retido em 2,0mm e massa inicial de 796,90g. Os ensaios de redução do cromo foram realizados utilizando 1000ml de solução de Dicromato de Potássio, de grau analítico, na concentração de 0,1N, em pH 2,0 ajustado com ácido sulfúrico também de grau analítico, marca Dinâmica.

O potencial de redução do cromo hexavalente no leito de pirita foi avaliado pela recirculação da solução padrão durante um tempo

de 6 horas dado com o auxílio de uma bomba submersa Sarlo Better. A vazão do sistema foi de 110l/h caracterizando 660 recírculos. Por esse período de tempo foram coletadas 5 amostras em intervalos de 90 minutos as quais foram analisadas quanto a concentração de cromo hexavalente, por titulometria, processo que consiste em determinar o volume de uma solução de concentração exatamente conhecida, requerido para reagir quantitativamente com a solução da substância sob determinação (VOGEL, 1989). A partir destes resultados foi possível avaliar a taxa de redução do cromo sob a superfície da pirita.

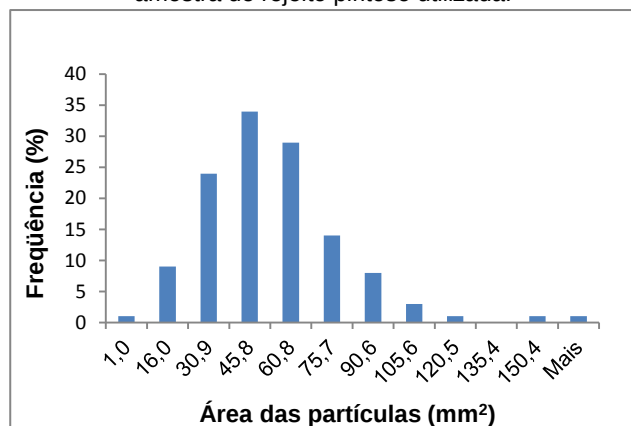
Após o processo de recirculação das amostras as mesmas foram neutralizadas com hidróxido de sódio em concentração 4N até atingirem pH 7, então realizou-se aeração da solução final por um período de 24h com ar comprimido. Para finalizar, os precipitados passaram por um processo de decantação e filtração. Complementarmente o lodo produzido foi analisado por difração de raio-X.

3 RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA PIRITA

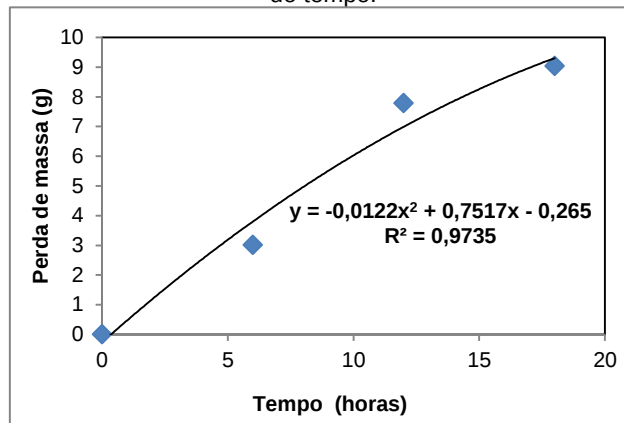
O rejeito piritoso apresentou massa específica real de 2,9 (g/cm³) e massa específica aparente de 1,65 (g/cm³), desta forma 1000g de rejeito compôs um volume de 0,39 litros. As partículas da amostra utilizada apresentaram diâmetro médio de 14mm. Na Figura 3 pode ser vista a distribuição da área destas partículas.

Figura 3 – Distribuição da área das partículas na amostra de rejeito piritoso utilizada.



Para cada rodada de testes o rejeito piritoso apresentou uma perda de massa que está demonstrada na Figura 4.

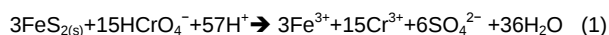
Figura 4 – Perda de massa do rejeito piritoso em função do tempo.



Pode-se observar que ocorre uma perda de massa média de 3,01g do rejeito de carvão durante a redução do Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Possivelmente isso se deva a composição do rejeito de carvão onde pode ser que a perda de material esteja também relacionada à liberação de outros compostos do rejeito, durante a dissolução da estrutura cristalina do sulfeto de ferro. Uma linha de tendência polinomial de grau 2 foi adicionada para descrever essa perda de massa, indicando uma boa correlação entre a perda de massa e o tempo de lixiviação.

Para o ensaio executado tem-se 517,9g de pirita oxidando 4,9g de Cr⁶⁺ durante 6h, assim, cada grama de pirita é capaz de reduzir aproximadamente 1,6g de cromo. Desse modo a amostra de rejeito piritoso em questão terá a pirita exaurida em aproximadamente 172 recírculos de 6h totalizando uma massa de cromo reduzida de 843,1g.

Acredita-se que com uma maior pureza do rejeito piritoso é possível manter a estequiometria da reação (1) descrita por (LIN; HUANG, 2008).



3.1 REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE

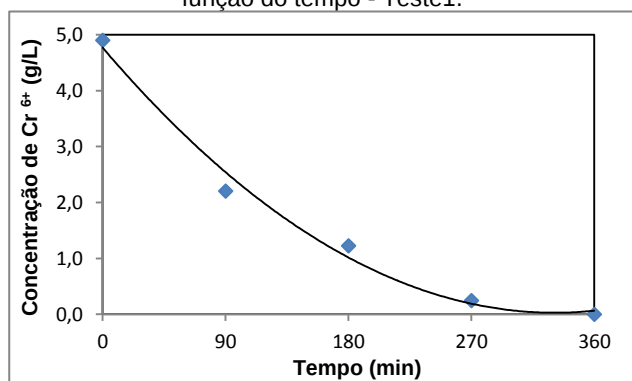
Nos testes de redução foram avaliadas as concentrações de cromo hexavalente em função do tempo de lixiviação. O ensaio foi realizado em triplicata, as análises estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Análises de redução do cromo hexavalente.

Tempo (min)	Teste 1 Concentração de Cr^{6+} (g/l)	Teste 2 Concentração de Cr^{6+} (g/l)	Teste 3 Concentração de Cr^{6+} (g/l)
0	4,9035	4,9035	4,9035
90	2,2065	2,4517	2,4517
180	1,2258	0,9807	1,2258
270	0,2451	0	0
360	0	0	0

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam a curva de redução onde ocorre a transformação de Cr^{6+} para Cr^{3+} .

Figura 5 - Curva de redução do cromo hexavalente em função do tempo - Teste1.



A solução testada partiu de uma concentração de 0,1N com 4,90g/L de cromo. Na Figura 5, após 90 min a concentração de cromo hexavalente é de 2,20 (g/L), em 180min a concentração caiu para 1,22 (g/L) cada, e a última para 0,24 (g/L) chegando ao tempo de 360min com o Cr^{6+} totalmente reduzido.

Figura 6 - Curva de redução do cromo hexavalente em função do tempo – Teste 2.

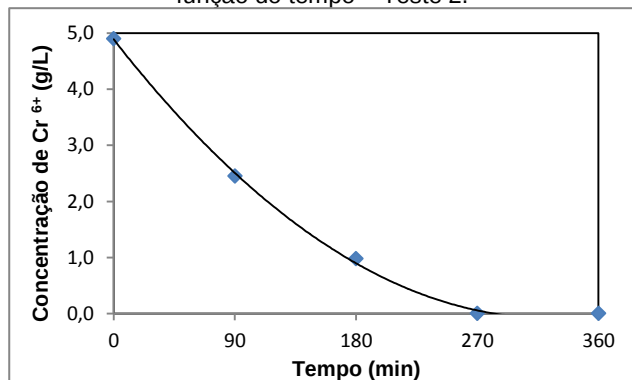
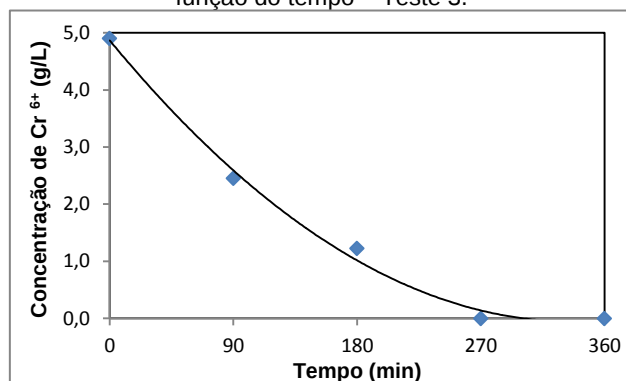


Figura 7 - Curva de redução do cromo hexavalente em função do tempo – Teste 3.



A Figura 6 e 7 apresentaram um comportamento muito similar onde, no tempo de 90 minutos o valor da concentração residual de cromo hexavalente foi igual para os dois ensaios (2,45g/L), porém no tempo de 180 min a Figura 6 mostra que a concentração foi de 0,98g/L enquanto a Figura 7 mostra concentração de 1,22g/L. Contudo para o tempo de 270 min a concentração de Cr^{6+} foi abaixo do limite de detecção do método indicando a redução total do cromo hexavalente.

Dessa forma percebe-se que as amostras 2 e 3 tiveram uma redução do Cr^{6+} em menor tempo do que a primeira onde no tempo de 270min ainda possuía cromo hexavalente em sua composição. Esta diferença pode estar relacionada a fatores não controlados que ainda precisam ser identificados e avaliados.

Em uma análise mais ampla as Figuras 5, 6 e 7 nos mostram que em 6 horas, 4,9g de íon cromato (Cr^{6+}) são convertidos a íon crômico (Cr^{3+}) com uma velocidade de redução de 0,227mg/s. Durante a recirculação das amostras ocorreu uma mudança na coloração da solução, passando de alaranjado, para castanho e, finalmente, para verde esmeralda, cor característica do íon cromato em solução. A Figura 8 ilustra a mudança de cor da solução durante o ensaio.

Figura 8 - Mudança de cor conforme tempo de recirculação da amostra.



Essa variação de coloração indica a mudança do número de oxidação do cromo que quando

apresenta nox 6+ sua solução é de cor laranja avermelhada e quando seu nox é 3+ sua solução é de cor verde.

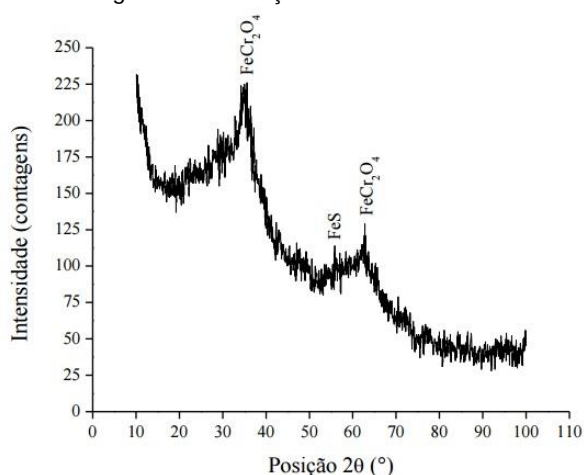
A Figura 9 mostra o lodo gerado pelas amostras, onde, o lodo da Amostra 01 foi de massa 6,74g, da Amostra 02 gerou 6,71g e a Amostra 03 gerou 6,93g de lodo.

Figura 9 - Lodo gerado pelas amostras.



Percebeu-se que é possível obter um lodo composto de ferro e cromo a partir da redução de cromo hexavalente por lixiviação da pirita. Este apresentou como fase majoritária um óxido FeCr_2O_4 caracterizado como cromita, (Figura 10). A cromita é um mineral amplamente utilizado na indústria siderúrgica para produção de aço-cromo.

Figura 10 – Difração de raio X do lodo.



Considerando que a solução de dicromato de potássio tem grande similaridade com as soluções empregadas nos processos industriais que utilizam cromo hexavalente (cromagens, cortumes, tintas, entre outros). O sistema de redução do cromo pode ser replicado para sistemas industriais de tratamento de efluentes que contenham Cr^{6+} substituindo o agente redutor metabissulfito. Dessa forma, em um processo com escala ampliada, uma coluna de lixiviação contendo 1kg de pirita pode ser capaz de

reduzir $0,33\text{m}^3$ de um efluente contendo $4,90\text{g/L}$ de cromo hexavalente.

4 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares indicam que o sistema proposto atingiu 100% de conversão do cromo hexavalente para trivalente, passando assim a atender a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430, 2011) a qual dispõe sobre condições para lançamentos de efluentes no meio ambiente e permite que efluentes com $0,1\text{mg/L}$ de Cr^{3+} possam ser dispostos diretamente no meio ambiente.

Dessa forma, a pirita mostrou ter um grande potencial redutor já que 1g de pirita foi capaz de reduzir aproximadamente 1,6g de cromo hexavalente durante um ciclo de 6h.

Corroborando com esse processo o sistema de redução possibilitou a conversão de um resíduo em um subproduto com valor agregado na forma de minério de cromita.

5 REFERÊNCIAS

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, DF, 2002. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf>. Acesso em 23 de março de 2017.

_____. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acesso em 23 de março de 2017.

AMARAL FILHO, J.R. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

AMARAL FILHO, J.R. **Avaliação Ambiental e do Potencial de Aproveitamento de um Módulo de Rejeitos de Carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do**

Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Dou nº92, 16 maio 2011.

EVANGELOU, V. P. **Pyrite oxidation and its control.** Editorial press CRC, New York, 1995.

HAN, I.; SCHLAUTMAN, M. A.; BATCHELOR, B. **Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon.** Water and Environment Research, Vol. 72, No. 1. 2000.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **About coal.** Disponível em: <<https://www.iea.org/topics/coal/>>. Acesso em 03 de março de 2017.

LIAO, A.A.; RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J.C. **Estudo comparativo da cinética de redução de Cr(VI) utilizando-se diferentes polímeros condutores.** Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, 2004. Disponível em: <[http://www.latea.deq.ufscar.br/publicacoes/art_com_p/Estudo%20comparativo%20da%20cin%C3%A9tica%20de%20redu%C3%A7%C3%A3o%20de%20Cr\(VI\)%20utilizando-se%20diferentes%20pol%C3%ADmeros%20condutores_IC_colorido.pdf](http://www.latea.deq.ufscar.br/publicacoes/art_com_p/Estudo%20comparativo%20da%20cin%C3%A9tica%20de%20redu%C3%A7%C3%A3o%20de%20Cr(VI)%20utilizando-se%20diferentes%20pol%C3%ADmeros%20condutores_IC_colorido.pdf)>. Acesso em 23 de março de 2017.

LIN, I. T.; HUANG C. P. **Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solutions.** Separation and Purification Technology 63, 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/229337301_Reduction_of_chromiumVI_by_pyrite_in_dilute_aqueous_solutions>. Acesso em 01 de março de 2017.

MENEZES, J.C.S.S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009.

MONTEIRO, K. V.; ORTIZ, L.; MARCUZZO, S. F.; FONSECA, J.; BARCELLOS, C.; SANTOS, T.; BACKES, P. **Carvão: o combustível de ontem.** Porto Alegre: Núcleo amigos da Terra Brasil, 2004.

NJAU, K. N.; JANSSEN, L. J. J. **Electrochemical reduction of chromate ions from dilute artificial solution in a GBC reactor.** J. of Applied Electrochemistry. Vol. 29. 1999.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. **Beneficiamento Gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e**

reciclagem de materiais por densidade. Editora da UFRGS, 2005.

SHANKER, A. K.; VENKATESWARLU, B. **Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action.** Encyclopedia of Environmental Health, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444522726003901>>. Acesso em 23 de março de 2017.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa.** 5. Ed. São Paulo: Editora Afiliada, 1989.

WEILER, J. **Tecnologias mais limpas na Mineração De Carvão: Prevenção da geração da drenagem ácida de minas pelo método de isolamento de sulfetos.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.